

THOMAS NICOLEIT

KONDITIONIERUNG VON BIOGENEN  
ENERGIETRÄGERN AUS DEN PRODUKTEN  
DER BIOLIQ<sup>®</sup>-SCHNELLPYROLYSE



Thomas Nicoleit

Konditionierung von biogenen Energieträgern  
aus den Produkten der bioliq<sup>®</sup>-Schnellpyrolyse



# Konditionierung von biogenen Energieträgern aus den Produkten der bioliq<sup>®</sup>-Schnellpyrolyse

von  
Thomas Nicoleit

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 8. April 2016

Referent: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

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

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe  
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0575-4

DOI 10.5445/KSP/1000058225







# **Konditionierung von biogenen Energieträgern aus den Produkten der bioliq<sup>®</sup>-Schnellpyrolyse**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**  
von

Dipl.-Ing. Thomas Nicoleit  
aus Straubenhardt

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Norbert Willenbacher
Tag der mündlichen Prüfung:	8. April 2016



Wissenschaft ohne Religion ist lahm,  
Religion ohne Wissenschaft ist blind.

*Albert Einstein*



# Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Anstellung als Doktorand am Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Ermöglicht wurde die Arbeit zudem durch die Promotionsförderung der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw).

Das Karlsruher bioliq<sup>®</sup>-Verfahren wird von mehreren Instituten des KIT entwickelt: Während das Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) unter anderem die dezentral anzusiedelnde Schnellpyrolyse optimiert, forscht das Institut für Technische Chemie (ITC) an der zentralen Vergasung von biogenen Suspensionen. Aus dem so gewonnenen Rohsynthesegas konnten unter Verantwortung des IKFT im November 2014 erstmalig einige 100 ml eines Kraftstoff-ähnlichen Kohlenwasserstoff-Gemisches synthetisiert werden, wobei durch den Einsatz von Buchenholzteer ein BtL-Kraftstoff hergestellt wurde.

Das Mischen und Rühren der Pyrolyseprodukte, sowie die Partikelsedimentation in der gemischten Suspension sind Schnittstellen-Themen zwischen den beteiligten Instituten. Mit dieser Dissertation sollen daher nun die mechanisch-verfahrenstechnischen Fragestellungen zu den genannten Schnittstellen-Themen angegangen werden. Die Eingrenzung des Themas basiert auf fruchtbaren Gesprächen mit unserem leider viel zu früh und abrupt verschiedenen Pyrolysegruppen-Abteilungsleiter Herrn Dr. Ralph Stahl.

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer und Herrn Dr. Klaus Raffelt für die Möglichkeit, in monatlichen Reportings den Fortschritt meiner Arbeiten vorzustellen, sowie für die Eliminierung dialektgefärbter Umgangssprache. Herrn Prof. Dr. Nicolaus Dahmen danke ich für den wissenschaftlichen Feinschliff von Einleitung und Zusammenfassung, sowie die Unterstützung bei diversen Veröffentlichungen.

Mein Dank gilt auch den Kollegen der Pyrolysegruppe, der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie den Studierenden, die mich im Rahmen ihrer stets hilfreichen Unterstützung sowie Abschlussarbeiten und studentischen Hilfwissenschaftler-Tätigkeiten begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorzuheben ist die enge Zusammenarbeit mit Herrn Andreas Niebel, über dessen Engagement Teile dieser Arbeit in das

EU-geförderte BioBoost-Projekt (Grant Agreement No. 282873) einfließen konnten.

Last but not least geht mein herzlichster Dank an Christina Ceccarelli, Till Henrich und meinem einzig wahren Büro-Mitbewohner Franz-Peter Girke, für euren Glauben an die Menschheit und euer immer offenes und kritisches Ohr.

Für Papa†

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Das Karlsruher bioliq <sup>®</sup> -Verfahren . . . . .	1
1.1.1 Schnellpyrolyse . . . . .	2
1.1.2 Hochdruck-Flugstromvergasung . . . . .	6
1.1.3 Gasreinigung und -konditionierung . . . . .	8
1.1.4 Kraftstoffsynthese . . . . .	8
1.1.5 Techno-ökonomische Gesamtbewertung und Definition eines industriellen Maßstabs . . . . .	8
1.2 Ziele und Umfang der Arbeit . . . . .	11
1.2.1 Planung der experimentellen Vorgehensweise . . . . .	11
1.2.2 Abgrenzung der Arbeit zu anderen Untersuchungen .	12
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>13</b>
2.1 Charakterisierung von Partikelschüttungen . . . . .	13
2.1.1 Partikelgeometrie und Partikelgrößenverteilungen . .	13
2.1.2 Grundlagen der Porosität von Partikelschüttungen . .	16
2.1.3 Messung poröser Eigenschaften durch Quecksilberporosimetrie . . . . .	18
2.2 Einführung in die Suspensionsrheologie . . . . .	20
2.3 Grundlagen der Misch- und Rührtechnik . . . . .	25
2.3.1 Beschreibung des Suspensiervorgangs und begriffliche Abgrenzung zu anderen Mischaufgaben . . . . .	25
2.3.2 Arten von Mischvorgängen und Mischapparaten . .	27

2.3.2.1	Pneumatische Mischer: Luftstrahl-, Luftstoßmischer . . . . .	29
2.3.2.2	Bewegte Mischbehälter: Trommelmischer	29
2.3.2.3	Feststehende Behälter mit rotierenden Mischwerkzeugen: Rührer . . . . .	30
2.3.2.4	Knet- und Extrudiersysteme . . . . .	30
2.3.3	Beschreibung der Mischgüte . . . . .	34
2.3.4	Energieeintrag bei rotierenden Mixchern . . . . .	37
2.3.4.1	Messung des Torsionsdrehmoments der Abtriebswelle . . . . .	38
2.3.4.2	Messung der Motorleistung . . . . .	38
2.3.5	Rührtechnik . . . . .	39
2.3.5.1	Leistungscharakteristik von Rührprozessen	39
2.3.5.2	Anfahrleistung zum Aufwirbeln abgesetzter Feststoffsedimente . . . . .	44
2.3.6	Skalierbarkeit von Mischprozessen . . . . .	45
2.4	Sedimentation in Suspensionen . . . . .	48
2.4.1	Sedimentation höher beladener Suspensionen ohne Flockung . . . . .	49
2.4.2	Absinken von geflockten Suspensionen . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Messmethoden und Vorstellung der untersuchten Apparate</b>	<b>53</b>
3.1	Messtechnik zur Charakterisierung von Pyrolysekoksen . . .	53
3.2	Messung von rheologischen Größen . . . . .	56
3.3	Brennwertbestimmung . . . . .	58
3.3.1	Brennwertmessung mit einem Bombenkalorimeter .	58
3.3.2	Rechnerische Brennwertbestimmung . . . . .	59
3.4	Bestimmung der Feststoffkonzentration von Suspensionen .	60



3.4.1	Bestimmung der Feststoffkonzentration durch Filtration . . . . .	60
3.4.2	Weitere untersuchte Methoden zur Feststoffbestimmung . . . . .	60
3.4.3	Umrechnung von Massen-% in Volumen-% . . . . .	61
3.5	Erfassung der Sedimentation in Suspensionen . . . . .	62
3.5.1	Sinkgeschwindigkeit der Phasengrenze . . . . .	62
3.5.2	Modular aufgebaute Sedimentationszylinder . . . . .	62
3.5.3	Sedimentationsmessturm . . . . .	64
3.5.4	Sedimentationsmessung in rüttelnder Umgebung . . . . .	64
3.6	Vorstellung der verschiedenen Mischapparate . . . . .	65
3.6.1	Kolloidmischer für fließfähige Suspensionen . . . . .	66
3.6.1.1	Aufbau und Funktionsprinzip des Kolloidmischers . . . . .	67
3.6.1.2	Vorstellung der verwendeten Mischer . . . . .	68
3.6.1.3	Experimentelle Vorgehensweise . . . . .	72
3.6.2	Mischen mit Extrudern . . . . .	80
3.6.2.1	Vorstellung des Einschneckenextruders . . . . .	81
3.6.2.2	Vorstellung des Doppelschneckenextruders . . . . .	81
3.6.3	Inline-Homogenisator nach dem Rotor-Stator-Prinzip . . . . .	83
3.7	Koksmahlung mit einer Exzentrerschwingmühle . . . . .	85
3.8	Vorstellung der untersuchten Rührapparate . . . . .	86
3.8.1	Eingesetzte Rührer . . . . .	86
3.8.2	Versuchsstand zum kontinuierlichen Rühren . . . . .	88
3.8.3	Versuchsaufbau zum Anfahren aus abgesetzten Suspensionen . . . . .	89
3.8.4	Zeitliche Abgrenzung der Aufrührversuche . . . . .	91
3.9	Umwälzen mittels einer Exzentrerschneckenpumpe . . . . .	93

<b>4</b>	<b>Einsatzstoffe und deren charakteristische Eigenschaften</b>	<b>95</b>
4.1	Beschreibung der Partikelform von Pyrolysekoks . . . . .	96
4.1.1	Beschreibung der Kokspartikel mittels ausgewählter Formfaktoren . . . . .	98
4.1.1.1	Zirkularität . . . . .	98
4.1.1.2	Elongationsfaktor . . . . .	99
4.1.1.3	Linienfaktor . . . . .	102
4.1.2	Einführung des Ellipsoids als alternatives Partikelmodell . . . . .	104
4.1.2.1	Analytische Überführung eines Kugelmodells zu einer ellipsoidbasierten Partikelgrößenverteilung	107
4.1.2.2	Vergleich verschiedener Partikelschüttungen	110
4.2	Porosität von Kokspartikelschüttungen . . . . .	111
4.2.1	Vergleich verschiedener Partikelschüttungen . . . . .	111
4.2.2	Einfluss des Anorganikgehalts auf die bioliq <sup>®</sup> -Strohkoks-Porosität . . . . .	113
4.2.3	Modellbasierte Unterscheidung von intrapartikulären Poren und Zwischenkornvolumen . . . . .	115
4.3	Eigenschaften der verwendeten flüssigen Phasen . . . . .	117
4.4	Rheologische Charakterisierung der untersuchten Suspensionen	120
4.4.1	Einfluss von Feststoffkonzentration und Partikelgrößenverteilung . . . . .	120
4.4.2	Einfluss der Suspensionstemperatur . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Mischen der Pyrolyseprodukte</b>	<b>123</b>
5.1	Kolloidales Mischen von fließfähigen Suspensionen . . . . .	123
5.1.1	Energieeinträge unter Variation verschiedener Einsatzstoffe im Laborkolloidmischer . . . . .	124

5.1.1.1	Einfluss der Partikelgrößenverteilung . . .	124
5.1.1.2	Einfluss der Partikelschüttgutporosität . .	126
5.1.1.3	Einfluss der verwendeten flüssigen Phase .	127
5.1.1.4	Einfluss der Suspensionsviskosität . . . .	128
5.1.2	Energieeinträge in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	130
5.1.3	Vollständiges Mischen aller Pyrolyseprodukte . . . .	133
5.1.4	Überlegungen zum Scale Up auf einen industriellen Maßstab . . . . .	135
5.2	Extrudieren von hochviskosen Suspensionen oder Pasten . .	136
5.2.1	Charakterisierung der Pasten-Extrusion mit dem Einschneckenextruder . . . . .	137
5.2.2	Charakterisierung der Pasten-Extrusion mit dem Doppelschneckenextruder . . . . .	140
5.2.3	Bewertung und Vergleich der beiden untersuchten Extruder . . . . .	141
5.2.4	Scale-Up Doppelschneckenextruder . . . . .	143
5.3	Vergleich der untersuchten Mischapparate und Bewertung .	144
5.3.1	Einfluss der Mischapparatur auf die Partikelzerkleinerung . . . . .	144
5.3.2	Einfluss der Mischapparatur auf den Mischenergieeintrag . . . . .	146
5.3.3	Einfluss der Mischapparatur auf die Temperaturentwicklung . . . . .	148
<b>6</b>	<b>Sedimentation in Kokssuspensionen</b>	<b>149</b>
6.1	Voruntersuchungen zur Sedimentation in biogenen Suspen- sionen . . . . .	149
6.1.1	Variation der flüssigen Phase . . . . .	150
6.1.2	Variation des Kokspulvers . . . . .	152

---

6.2	Absetzverhalten von Strohkokks in Schwelwasser . . . . .	153
6.2.1	Einfluss der Sedimentationszeit . . . . .	154
6.2.2	Einfluss der Sedimentationshöhe . . . . .	155
6.2.3	Einfluss der Feststoffbeladung . . . . .	156
6.2.4	Einfluss der Partikelgrößenverteilung bei konstanter Suspensionsviskosität . . . . .	158
6.2.5	Einfluss des Anorganikgehalts im Strohkokks . . . . .	159
6.2.6	Einfluss der Temperatur . . . . .	160
6.2.7	Einfluss von Schwingungen . . . . .	161
6.3	Diskussion und Modellierung der Sedimentation . . . . .	162
6.3.1	Phasengrenzwanderung zwischen Klarflüssigkeit und Suspension . . . . .	163
6.3.2	Beschreibung der Zonensedimentation von Strohkokks in Schwelwassersuspensionen . . . . .	165
<b>7</b>	<b>Vermeidung der Sedimentbildung</b>	<b>167</b>
7.1	Rühren . . . . .	167
7.1.1	Leistungseintrag zum kontinuierlichen Rühren . . . . .	168
7.1.1.1	Einfluss der Einsatzstoffe auf die Rührleistung . . . . .	168
7.1.1.2	Einfluss des verwendeten Rührorgans . . . . .	170
7.1.2	Leistungscharakteristik zum Aufwirbeln abgesetzter Suspensionen . . . . .	171
7.1.2.1	Einfluss der Sedimentationszeit auf die Aufrührleistung . . . . .	172
7.1.2.2	Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Aufrührleistung . . . . .	173
7.1.2.3	Einfluss der Partikelgröße auf die Aufrührleistung . . . . .	174

---

7.1.2.4	Einfluss der Standzeit auf die maximale Leistungsaufnahme . . . . .	175
7.1.2.5	Anfahren mit Anlaufschutz unter Variation des Rührorgans . . . . .	176
7.2	Leistungseintrag beim Umwälzen mit Exzentrerschneckenpumpen . . . . .	177
7.3	Bewertung und Scale-Up . . . . .	179
<b>8</b>	<b>Konsequenzen der Ergebnisse für die Produktstrategie</b>	<b>181</b>
8.1	Anwendungsszenarien für die Pyrolyseproduktstrategie . . .	181
8.1.1	All-In-One-Szenario: Vollständige Vermischung aller Pyrolyseprodukte . . . . .	183
8.1.2	Schmelwassersyncrude-Szenario: Transport einer fließfähigen Suspension aus Schmelzwasser und Koks . .	183
8.1.3	Einzelszenario: Separater Transport der Kondensate und des trockenen Kokspulvers . . . . .	185
8.2	Annahmen zur Abschätzung der Transportkosten . . . . .	185
8.2.1	LKW-Transport . . . . .	186
8.2.2	Bahntransport . . . . .	187
8.3	Produktstrategie im industriellen Maßstab . . . . .	190
8.3.1	Produktkonfiguration . . . . .	190
8.3.2	Einfluss der Transportdistanz auf die Gütertransportmittel-Wahl . . . . .	191
8.3.3	Einfluss der Biosyncrude-Zusammensetzung auf die Produktstrategie . . . . .	192
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>197</b>
9.1	Herstellung des Biosyncrudes . . . . .	198
9.2	Lagerung und Transport des Biosyncrudes . . . . .	199

---

<b>10 Summary</b>	<b>201</b>
10.1 Production of the Biosyncrude . . . . .	202
10.2 Storage and Transport of the Biosyncrude . . . . .	203
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>215</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>221</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>225</b>
<b>Anhang</b>	<b>239</b>
A.1 HTC-Kohle als alternativer Feststoff . . . . .	239
A.2 Weitere Untersuchungen zur Porosität . . . . .	240
A.3 Viskositätsmessungen . . . . .	241
A.3.1 Messungen mit der Helixspindel . . . . .	241
A.3.2 Oszillatorische Inline-Messung . . . . .	245
B.1 Mischversuche . . . . .	248
B.1.1 Ergänzende Grafiken zur Variation der Einsatzstoffe im Laborkolloidmischer . . . . .	249
B.1.2 Variation von geometrischen Parametern und von Betriebseinstellungen im Laborkolloidmischer . . . . .	250
B.1.2.1 Einfluss der Mischerdrehzahl . . . . .	250
B.1.2.2 Einfluss der Kokszugabegeschwindigkeit . . . . .	252
B.1.2.3 Einfluss der Füllhöhe . . . . .	252
B.1.2.4 Einfluss der Ringhöhe . . . . .	254
B.1.2.5 Einfluss der Paddellänge . . . . .	256
B.1.2.6 Einfluss der Partikelelongation . . . . .	257

B.1.3	Experimentelle Daten des Laborkolloidmischers bei manueller, prozess-angepasster Feststoffzugabe . . . . .	258
B.1.4	Experimentelle Daten des Laborkolloidmischers bei periodischer, regelmäßig getakteter Feststoffzugabe . . . . .	260
B.1.4.1	Variation der Einsatzstoffe . . . . .	260
B.1.4.2	Variation des Zugabetaktes . . . . .	265
B.1.4.3	Variation der Mischerdrehzahl . . . . .	266
B.2	Energieeinträge in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	267
B.3	Experimentelle Daten zum Mischen mit Extrudern . . . . .	270
B.4	Experimentelle Daten zum Inline-Homogenisator-Mischen . . . . .	271
C.1	Sedimentationswerte im Labormaßstab . . . . .	271
C.1.1	Absinkverhalten der HTC-Kohle im Vergleich mit Strohkoks . . . . .	272
C.1.2	Messwerte unter Variation der Einsatzstoffe . . . . .	272
C.1.3	Messwerte zum Einfluss des Anorganikanteils . . . . .	277
C.1.4	Messwerte zum Temperatureinfluss . . . . .	277
C.2	Sedimentationswerte des Strohkokes in Schwelwasser im Sedimentationsturm . . . . .	279
C.3	Sedimentationsmodellierung . . . . .	282
D.1	Homogenhalten von Suspensionen . . . . .	285
D.1.1	Langzeitversuch zum Leerlaufdrehmoment . . . . .	285
D.1.2	Leistungs-Charakteristik beim kontinuierlichen Rühren verschiedener Suspensionen . . . . .	286
D.2	Ergänzende Grafiken zu den Aufrührversuchen . . . . .	288
D.2.1	Variation von Feststoffkonzentration und Standzeit im heidolph-Rührwerk . . . . .	288
D.2.2	Variation des Rührorgans im IKA-Rührwerk . . . . .	292

D.3	Untersuchungen zum freien Fließverhalten aus Behälterauslässen . . . . .	293
D.3.1	Vorstellung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung . . . . .	294
D.3.2	Einfluss des Kugelventildurchmessers . . . . .	296
D.3.3	Variation des verwendeten Biosyncrudes . . . . .	300
E.1	Weitere Überlegungen zu Transport und Lagerung der Pyrolyseprodukte . . . . .	301







# 1 Einleitung

Verglichen mit anderen regenerativen Energien, ist die Energie aus Biomasse die einzige, die neben Strom und Wärme auch einen Kraft- bzw. Brennstoff liefern kann [Kal09]. Darüberhinaus ist Biomasse der einzige nachwachsende Kohlenstofflieferant und ermöglicht zumindest eine teilweise Substituierung fossiler Brennstoffe bei der Synthese chemischer Grundprodukte oder von Spezialchemikalien. Hierbei kommen bisher ungenutzten Restbiomassen wie Stroh eine besondere Bedeutung zu, da sie als Koppelprodukte der Agrarwirtschaft keine direkte Konkurrenzsituation zur Nahrungsmittelindustrie induzieren.

Für die Verwertung von Biomassen stehen eine Reihe von bio- oder thermochemischen Konversionsprozessen zur Verfügung, von denen die (Schnell-) Pyrolyse und die Vergasung zu Rohsynthesegas aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid nachfolgend genauer vorgestellt werden. Werden aus diesem Synthesegas über katalytische Reaktionen flüssigen Kohlenwasserstoffe synthetisiert, so werden diese als BtL-Kraftstoffe („Biomass-to-Liquid“) bezeichnet. Der Prozess lehnt sich an die Technologie „Coal-to-Liquid“ (CtL) an, mit der bereits während des zweiten Weltkrieges über die Vergasung von Braun- und Steinkohle Kraftstoff hergestellt wurde [Kar03].

Das nachfolgend vorgestellte bioliq<sup>®</sup>-Verfahren wurde speziell dazu entwickelt, verschiedene heterogene biogene Rest- und Abfallstoffe stofflich zu verwerten. Dies ermöglicht eine hohe jährliche Auslastung und damit eine hohe Versorgungssicherheit dank flexibler Einsatzstoffe.

## 1.1 Das Karlsruher bioliq<sup>®</sup>-Verfahren

Das am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelte bioliq<sup>®</sup>-Verfahren nutzt lignocellulosereiche Restbiomassen für die Herstellung von BtL-Kraftstoffen. Die dezentral weit verstreut anfallenden Restbiomassen haben mit  $\approx 2 \text{ GJ/m}^3$  (Ballenstroh nach [Dah07b]) eine zu geringe Energiedichte, um wirtschaftlich über große Entfernungen zu einer verwertenden Vergasungsanlage transportiert werden zu können. Je nach transportierter Biomasse

liegt der wirtschaftlich sinnvolle Einzugsradius bei nur  $r_{\text{Einzug}} = 25$  km bis  $r_{\text{Einzug}} = 60$  km [Lei07].

Die technologisch anspruchsvolle Vergasung von Biomassen erfordert nicht zuletzt aufgrund der hohen Investitionen ein gewisses Minimum hinsichtlich Anlagengröße und Durchsatz, was bei dem vergleichsweise kleinen Biomasse-Einzugsradius noch nicht wirtschaftlich erscheint. Dieses Problem soll durch die dezentral vorgelagerte Schnellpyrolyse behoben werden, wodurch ein energiereiches Kokspulver und Pyrolysekondensate gewonnen werden. Die so erhaltenen Pyrolyseprodukte können wirtschaftlich über mehrere hundert Kilometer transportiert werden [Lei07].

In einem Flugstromvergaser werden die Pyrolyseprodukte als gemischter bioliq<sup>®</sup>-Syncrude (Brennwert bis zu 24 MJ/kg) unter Drücken bis zu 80 bar zu einem Rohsynthesegas umgesetzt, welches mit dem Stand der Technik einen großtechnischen Zugang zu einer Vielzahl wichtiger chemischer Produkte ermöglicht. Nachfolgend werden die einzelnen Prozessschritte anhand der Karlsruher bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage näher vorgestellt.

### 1.1.1 Schnellpyrolyse

Die Pilotanlage zur Schnellpyrolyse wurde im Jahre 2010 in Betrieb genommen und wird derzeit mit luftgetrocknetem, auf ca. 5 mm gehäckseltem Weizenstroh betrieben. Innerhalb von einer Sekunde wird die Biomasse mit einem bis zu 10-fachen Überschuss an heißem Sand als Wärmeträger in einem Doppelschnecken-Mischreaktor (siehe Abbildung 1.1) auf etwa 500 °C aufgeheizt und unter Sauerstoffausschluss thermisch zersetzt [Hen03]. Die dabei entstehenden Kokspartikel werden durch Reibung an der Reaktorwand und am Wärmeträger zerkleinert und gemeinsam mit den ebenfalls entstehenden Pyrolysedämpfen abgezogen und in einem Staubzyklon abgeschieden [Dah12].

Um weitere chemische Reaktionen zu unterbinden, werden die nun weitestgehend koksreichen Pyrolysedämpfe in Quenchkühlern durch Einspritzung bereits gewonnener Flüssigkeit zu den Pyrolysekondensaten abgekühlt, welche durch Reaktionswasser und Gutfeuchte zu deutlich über 20 % aus Wasser bestehen. Diese Kondensate sind instabil und neigen zur spontanen

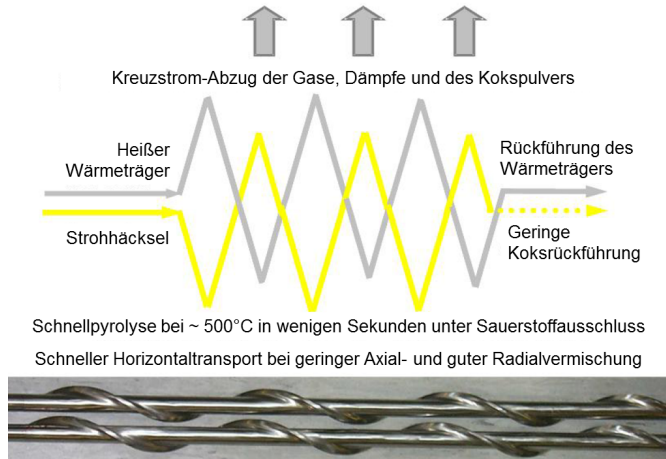


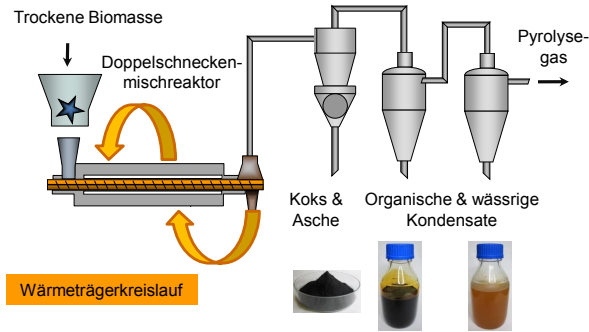
Abbildung 1.1 – Prinzip des Doppelschneckenmischreaktors [Dah12]

Abscheidung eines Brennwert-armen wässrigen Dekantats, welches in der nachfolgenden Flugstromvergasung (siehe Abschnitt 1.1.2) nicht zuverlässig umgesetzt werden kann.

Um diese unkontrollierbare Entmischung zu vermeiden, werden die Pyrolysedämpfe derzeit in zwei Stufen kondensiert: im ersten Quenchkühler werden bei ca. 80 bis 90°C vorwiegend die höher siedenden organischen Substanzen kondensiert. In dieser Kondensationsstufe wird als Zielgröße ein Wassergehalt von ca. 15 m.-% angestrebt, daher wird die Quenchttemperatur entsprechend nachgeregelt. Das so erhaltene zähviskose, ölartige Kondensat beinhaltet bis zu 15 m.-% Kokspulver, welches im Zyklon nicht mit abgetrennt wurde. Dieser sogenannte Schwelteeer hat einen Brennwert von über 20 MJ/kg und wird daher derzeit direkt im Flugstromvergaser umgesetzt. Im zweiten Quenchkühler wird bei Temperaturen von 30°C das wässrige Kondensat (auch Schwelwasser genannt) abgetrennt, welches wegen seines geringen Brennwertes (Brennwert von etwa 3 bis 7 MJ/kg) nicht direkt vergast werden kann.

Die nach dem zweiten Quenchkühler nicht kondensierten Pyrolysegase werden verbrannt und können durch Vorheizung und Trocknung der Edukte zur

Energiedeckung beitragen. Die Ausbeute der nicht kondensierbaren Pyrolysegase kann auf Kosten des Schwelwasser-Brennwerts erhöht werden, um bei optimaler Verfahrensführung den Energiebedarf des Schnellpyrolyseprozesses vollständig zu decken. Abbildung 1.2 zeigt ein vereinfachtes Schema der bioliq<sup>®</sup>-Schnellpyrolyse.

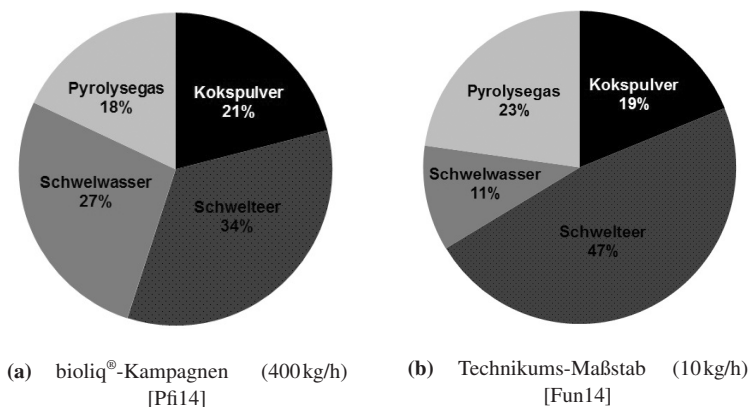


**Abbildung 1.2** – Vereinfachtes Fließbild der bioliq<sup>®</sup>-Schnellpyrolyse

Aus einer Mittelung der bioliq<sup>®</sup>-Pyrolysekampagnen im Zeitraum 2011 bis 2013 resultiert die in Abbildung 1.3(a) dargestellte Produktverteilung [Pfi14]. Während die bioliq<sup>®</sup>-Pyrolysekampagnen mit Durchsätzen von mehreren 100kg/h betrieben werden, wird im Technikumsmaßstab (10kg/h) die Pyrolyseproduktgewinnung optimiert [Fun14]. Hieraus resultiert eine vorteilhaftere Produktverteilung (Abbildung 1.3(b)), da der Anteil des brennwertreichen Schwelteers größer ist. Die so erhaltenen Produktausbeuten beinhalten 10m.-% Feuchte in der eingesetzten Biomasse sowie den Ascheanteil von etwa 6m.-% aus mineralischen Strohbestandteilen oder/und Materialabrieb.

Die im Technikumsmaßstab erzielten Verhältnisse zwischen Feststoff und Flüssigkeit sind nur bedingt auf den bioliq<sup>®</sup>-Maßstab übertragbar. Hier müssen noch Vorlageflüssigkeiten zum Quenchen, Sandabrieb, die teilweise stattfindende Verbrennung von Koks im Wärmeträgerkreislauf, sowie Koksrückstände im Schwelteer berücksichtigt werden.

Die Verwendung anderer Einsatzstoffe wirkt sich in der Pyrolyse auf das Verhältnis von Pyrolysekoks zu -kondensat aus, und beeinflusst auch über

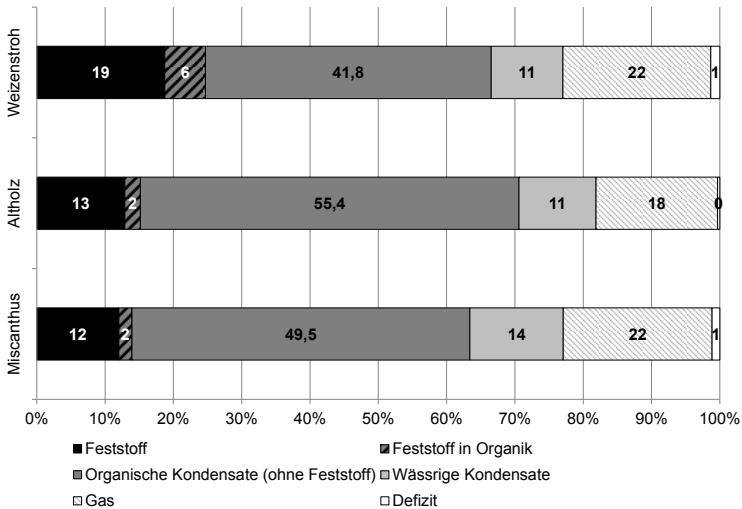


**Abbildung 1.3** – Gemittelte Produktausbeuten bei der Schnellpyrolyse von Weizenstroh

die Feuchte und den Aschegehalt in den nachfolgenden Prozessschritten die Gesamteffizienz. Aus Abbildung 1.4 wird ersichtlich, wie ein niedrigerer Ascheanteil eine höhere Flüssigkeitsausbeute begünstigt. Überdies lässt sich die Ausbeute an organischen Kondensaten leicht erhöhen, wenn die der Pyrolyse zugeführten Biomasse-Häcksel stärker zerkleinert sind [Mei13].

Die erhaltenen Pyrolyseprodukte werden vollständig oder teilweise zum sogenannten Biosyncrude vermischt und vergast. Die Beantwortung der Frage nach dem günstigsten Mischzeitpunkt (direkt nach der Pyrolyse oder direkt vor der Vergasung) ist eine Zielsetzung im Rahmen dieser Arbeit und wird im Abschnitt 1.2 diskutiert. Das Mischungsverhältnis im Biosyncrude hängt zum einen von den Produktausbeuten, aber auch von der technischen Machbarkeit bzw. dem verwendeten Mischapparat ab.

Für die im nachfolgenden Abschnitt 1.1.2 vorgestellte Flugstromvergasung wird ein pumpfähiger, frei fließfähiger und damit zerstäubbarer Einsatzstoff vorausgesetzt. Wenn die Bedingung der Zerstäubbarkeit nicht gegeben ist, können die Pyrolyseprodukte auch über (Hochdruck-) Feststoffeinspeisesysteme vergast werden [Cra13].



**Abbildung 1.4** – Schnelppyrolyse (10 kg/h) bei 500 °C: Produktausbeuten bei verschiedenen Biomassen [Fun16]

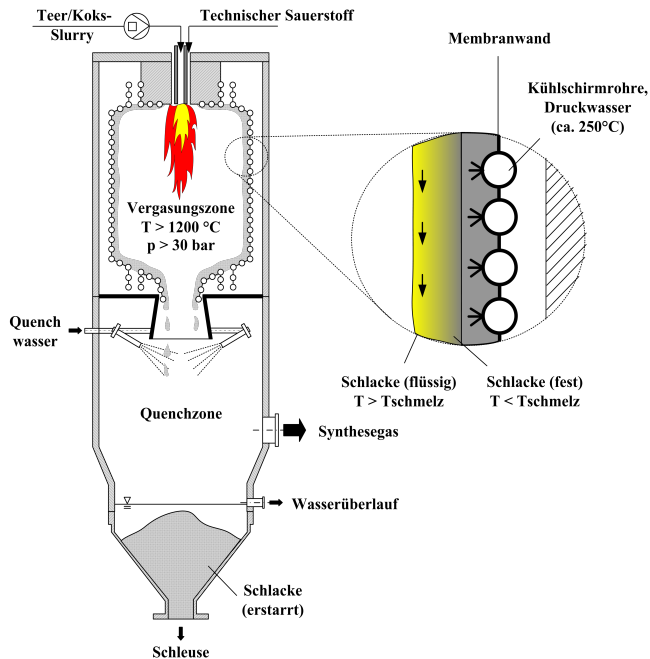
## 1.1.2 Hochdruck-Flugstromvergasung

Der Biosyncrude wird unter Zugabe von technischem Sauerstoff bei 1200 °C zerstäubt und reagiert in einem Flugstromvergaser bei hohen Drücken zu einem teerfreien und methanarmen Rohsynthesegas. Dieses besteht unter typischen Prozessbedingungen größtenteils aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von etwa 1:1. Die Reaktionsbedingungen können über eine zusätzliche Eindüsung von Wasserdampf moderiert werden.

Die Vergasungs-Spezifikation erfordert eine homogene Suspension mit einem Brennwert von  $HHV \geq 10 \text{ MJ/kg}$ , sowie einer Suspensionsviskosität von  $\eta \leq 1 \text{ Pas}$  bei 80 °C. Der Flugstromvergaser ist auf bis zu 80 bar ausgelegt. Dadurch entfällt eine aufwändige Zwischenkompression für die nachfolgenden Prozessschritte, welche in der Regel Hochdruckprozesse sind, die Drücke von 30 bar (Fischer-Tropsch) bis 80 bar (Methanol, DME) oder darüber hinaus



benötigen. Überdies wird dem hohen Aschegehalt der Einsatzstoffe über einen speziellen Kühlschirm Rechnung getragen, siehe Abbildung 1.5. Die Asche schlägt sich als schmelzflüssige Schlacke auf dem Kühlschirm nieder und schützt dank einer glasartigen Schicht zum Einen den Reaktor vor Korrosion und zum Anderen das Material vor Abtrag. Die überschüssige Schlacke läuft kontinuierlich nach unten ab und wird nach einer Wasserquenche über eine Schlackeschleuse ausgetragen.



**Abbildung 1.5** – Schematische Darstellung eines Flugstromvergasers mit Kühlschirm [Kor09]

Die bioliq<sup>®</sup>-Flugstromvergasung wurde im Januar 2013 mit Ethylenglykol in Betrieb genommen. Mit heutigem Stand wurden außerdem Ethylenglykolsuspensionen mit bis zu 30m.-% Holzkoks, ein zugekauftes Pyrolyseöl aus der Buchenholzpyrolyse, sowie die organischen Kondensate („Schwelteer“) aus der Strohschnellpyrolyse vergast. Überdies wurde zudem

das Zerstäubungsverhalten von Schwelteesuspensionen unter Beimischung von 20 % Kohlepulver erfolgreich untersucht [Fen15].

### 1.1.3 Gasreinigung und -konditionierung

Das noch ca. 800 °C heiße Rohsynthesegas wird zunächst mechanisch über keramische Filterkerzen von Partikeln (Asche, Koks, Ruß) gereinigt. Daraufhin werden bei 500 °C die Sauerstoffe HCl und H<sub>2</sub>S, sowie Alkali- und Schwermetalle in einem Festbettabsorber entfernt. Ein katalytischer Konverter beseitigt organische und stickstoffhaltige Katalysatorgifte wie beispielsweise HCN und NH<sub>3</sub>. Nach der geplanten Entfernung von CO<sub>2</sub> über eine Heißgasreinigung, wird abschließend das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis des Reinsynthesegases für die nachfolgende Kraftstoffsynthese konditioniert [Dah12].

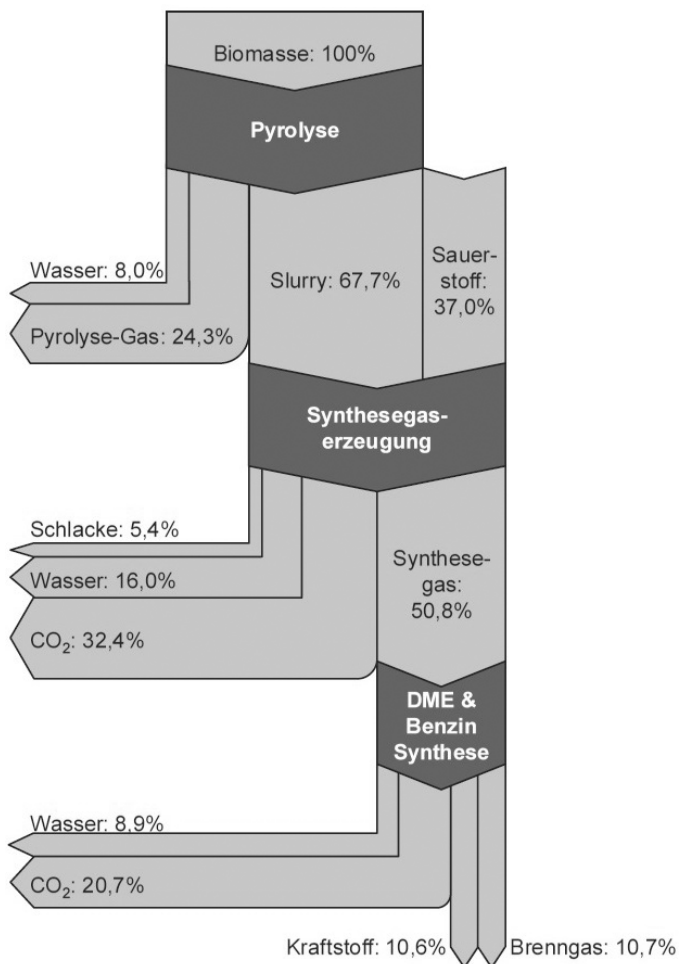
### 1.1.4 Kraftstoffsynthese

Die Kraftstoffsynthese aus Synthesegas ist Stand der Technik: Über die Fischer-Tropsch-Synthese, die Dimethylether-Synthese (DME-Synthese) bzw. die Methanol-Synthese existieren hierfür gleich mehrere Möglichkeiten. Je nach Syntheseart können praktisch alle Arten von Otto- und Dieselmotoren bzw. darüber liegende Qualitäten erzeugt werden [Dah07a].

Am KIT wird die DME-Synthese durchgeführt, da hierfür das 1:1-Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO nicht angepasst werden muss. Der bei einer Temperatur von etwa 250 °C synthetisierte DME wird unter Oligomerisierung und Isomerisierung bei Temperaturen von etwa 350 °C katalytisch zu hoch-oktanigem Motorenbenzin dehydratisiert. Nicht umgesetztes Synthesegas wird über eine Gasrückführung wieder in den Reaktor geleitet [Dah12].

### 1.1.5 Techno-ökonomische Gesamtbewertung und Definition eines industriellen Maßstabs

Mit 7 kg Biosyncrude lässt sich mit dem bioliq<sup>®</sup>-Verfahren etwas mehr als 1 kg Synthesekraftstoff produzieren. Abbildung 1.6 zeigt die Stoffbilanz des BtL-Gesamtsystems [Tri13]. Hierbei verbleibt etwa ein Drittel der ursprünglich



**Abbildung 1.6** – Massenbilanz des bioliq<sup>®</sup>-Prozesses [Tri13]

in der Biomasse enthaltenen Energie im Kraftstoff. Die Abwärme der Prozesse kann rückgeführt werden und den Energiebedarf theoretisch vollständig abdecken. Unter Berücksichtigung einer Verstromung überschüssiger Prozes-

senergie werden die möglichen Herstellkosten für den bioliq<sup>®</sup>-Kraftstoff zu etwa 1,30€/l berechnet [Tri13].

Der Erwerb und Transport von Biomasse ist in Mitteleuropa vergleichsweise kostenintensiv und hat mit etwa der Hälfte auch den größten Kostenanteil. Somit kann der BtL-Kraftstoff in Entwicklungsländern aufgrund preiswerterer Biomassebeschaffung vermutlich schneller mit erdölbasierten Kraftstoffen in den industriellen Wettbewerb treten [Hen08].

Zur Definition des industriellen Maßstabs wird in der Dissertation von Frederik Trippe zur techno-ökonomischen Evaluation des bioliq<sup>®</sup>-Verfahrens von einem Pyrolyseanlagen-Durchsatz von 25 t/h (bei einem 24h-Betrieb) an trockener Biomasse ausgegangen [Tri13]. Dieser Wert impliziert eine flächendeckende vollständige Nutzung des Reststrophentials in Deutschland. Als Brennstoffeingangsleistung des Vergasers wird 1000 MW<sub>thermisch</sub> angenommen, was je nach Biosyncrude-Brennwert ein Durchsatz von etwa 200 t/h bzw. 55 kg/s bedeutet.

Da eine vollständige Trocknung der eingesetzten Biomasse technisch und wirtschaftlich nicht sinnvoll erscheint, wird von einer Strohrestfeuchte von 8 % ausgegangen, wodurch sich der Pyrolyseanlagen-Durchsatz auf 27,17 t/h erhöht.

Mit den Produktausbeuten aus Abbildung 1.3(b) ergeben sich die folgenden in Tabelle 1.1 angeführten Produktströme:

**Tabelle 1.1** – Pyrolyseausbeuten im industriellen Maßstab in Anlehnung an [Tri13] und [Fun14]

<b>Pyrolyseprodukt</b>	<b>Massenstrom</b>
Strohkoks	5,16 t/h
Schwelteer	12,77 t/h
Schwelwasser	2,99 t/h
Pyrolysegas	6,25 t/h

Verglichen mit 1.3(a) [Pfi14] wird mit 1.3(b) [Fun14] die optimistischere Ausbeute gewählt, da die Verfahrensführung bereits verbessert wurde, und für zukünftige Ausbeuten wegen des höheren Schwelteer-Anteils auch das Prozess-Ziel darstellt.

## 1.2 Ziele und Umfang der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Konditionierung von Pyrolyseprodukten, und der Frage, in welcher Form die dezentral produzierten Pyrolyseprodukte im Kontext des bioliq<sup>®</sup>-Verfahrens zur zentralen Vergasungs- und Syntheseanlage transportiert werden sollen. Neben der Charakterisierung der Kokspartikel und der Pyrolysekondensate, ist die Herstellung und Lagerung des sogenannten Biosyncrudes als (teilweise) Mischung der Pyrolyseprodukte zentraler Bestandteil der Experimente.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher das Anmischen des Biosyncrudes untersucht, sowie die daraufhin einsetzende Partikelsedimentation bzw. Phasenabscheidung charakterisiert. Zur Vermeidung der Sedimentbildung wird das kontinuierliche Umwälzen mit dem Aufwirbeln von abgesetzten Suspensionen verglichen.

Ziel der Experimente sind Erkenntnisse, die im Labormaßstab (Durchsatz  $\dot{m} \leq 10 \text{ kg/h}$ ) gewonnen werden, um als Auslegungsgrundlage für das Hochskalieren von Misch- und Rührapparaten auf den Industriemaßstab dienen zu können.

### 1.2.1 Planung der experimentellen Vorgehensweise

Für den Mischvorgang werden Laborexperimente mit einem Kolloidmischer sowie zwei Extrudern durchgeführt. Der Mischprozess wird jeweils bewertet hinsichtlich Energieeintrag und Prozessrobustheit. Die Erkenntnisse werden mit dem Kolloidmischer der bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage (Durchsatz  $\dot{m} \approx 250 \text{ kg/h}$ ), sowie einem industriellen Inline-Homogenisator verglichen.

Die Sedimentation im Biosyncrude wird nur für eine maximale Standzeit von 14 Tagen untersucht, auch wenn der Sedimentationsprozess innerhalb dieses Zeitraums noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die Experimente werden unter Variation der Einsatzstoffe im Labormaßstab (Sedimentationshöhe  $h = 20 \text{ cm}$ ) und im Technikumsmaßstab (Sedimentationshöhe  $h = 140 \text{ cm}$ ) durchgeführt.

Für die Vermeidung von Partikelsedimentation bzw. Phasenabscheidungen gibt es zwei Möglichkeiten: Kontinuierliches Umwälzen oder die Separation

bewusst in Kauf nehmen, und die Suspension aus abgesetztem Zustand wieder aufwirbeln. Für beide Varianten werden Rührversuche im Labormaßstab durchgeführt, sowie Leistungsverbräuche von Pumpen erfasst.

## 1.2.2 Abgrenzung der Arbeit zu anderen Untersuchungen

Aus Sicht der bioliq<sup>®</sup>-Prozesskette knüpft diese Arbeit an die Dissertation von C. Kornmayer an, in welcher die Schnellpyrolyse von Lignocellulose im Doppelschnecken-Mischreaktor im Technikumsmaßstab eingehend erforscht und beschrieben wurde [Kor09]. Die Optimierung der Pyrolyseproduktgewinnung wird in [Bos12] und [Fun14] beschrieben. Aufgrund dieser Untersuchungen wird in der vorliegenden Arbeit von den kondensierten und abgekühlten Pyrolyseprodukten als Einsatzstoff ausgegangen, wie sie derzeit in der bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage hergestellt werden. Außerdem kommen mit zugekauftem Holzkoks und Ethylenglykol weitere Modellbrennstoffe zum Einsatz, welche als Referenzsubstanzen ebenfalls im Rahmen der bioliq<sup>®</sup>-Flugstromvergasung zum Einsatz kommen.

Die rheologischen Anforderungen aus Sicht der Vergasung sind aufgrund des stark nicht-Newton'schen Verhaltens ein komplexes Themengebiet. Da die Zerstäubbarkeit und das Vergasungsverhalten dem Umfang der Arbeit sprengen würden, wird hierzu auf die Forschung des Instituts für Technische Chemie (ITC) am KIT verwiesen [Ebe09], [Jak12], [Sae14].

Ebenfalls nicht Teil dieser Arbeit ist die Langzeitstabilität der Pyrolysekondensate und der angemischten Suspensionen, welche Umgebungsfeuchtigkeit aufnehmen und leichtflüchtige Bestandteile absondern können. Isomerisierungs- und Polymerisierungseffekte führen im Biosyncrunde nach einigen Monaten zu beträchtlichen aber noch nicht näher spezifizierten Änderungen der Suspensionskonsistenz, beispielsweise über Partikel(de)agglomerationen. Die chemische Produkt- und Phasenbeständigkeit kann prinzipiell durch Zugabe von Additiven stabilisiert werden [Koo11], wobei dank stark strukturviskosem Verhalten die Zerstäubbarkeit im Vergaser immer noch ermöglicht wird [Jam15].

## **2 Stand der Technik**

Die im Folgenden eingeführten Grundlagen der Partikelmorphologie und Suspensionsrheologie bilden die Basis für die apparatetechnische Auslegung zum Herstellen und Homogenhalten von Pyrolysekoksuspensionen. Hierfür werden auch die relevanten Aspekte der Misch- und Rührtechnik, sowie der Partikelsedimentation vorgestellt. Da die Produkteigenschaften der gemischten Pyrolysekoksuspensionen den Einsatzstoffen der Kohlevergasung sehr ähnlich sind, wird abschließend auch in einer kurzen Literaturübersicht auf die Besonderheiten von Kohlesuspensionen eingegangen.

### **2.1 Charakterisierung von Partikelschüttungen**

Zur Charakterisierung der Kokspartikelschüttungen werden nachfolgend die nötigen theoretischen Grundlagen der Partikeltechnik eingeführt. Zunächst wird auf die Beschreibung der Form eines einzelnen Partikels eingegangen, und anschließend werden die Grundlagen von Partikelgrößenverteilungen diskutiert. Abschließend wird die Berechnung und Messung von Hohlvolumen in Partikelschüttungen vorgestellt. Alle genannten Größen beeinflussen die in Abschnitt 2.2 vorgestellte Suspensionsviskosität und damit das Zerstäubungsverhalten der Pyrolysekoksuspensionen im Vergaser.

#### **2.1.1 Partikelgeometrie und Partikelgrößenverteilungen**

Unter dem Begriff Partikelgeometrie werden verschiedene Abmessungen, sowie Oberfläche, Volumen und Masse zusammengefasst [Sch01]. Mit abnehmender Partikelgröße vergrößert sich tendenziell die spezifische Oberfläche, was unter anderem zu

- steigender Neigung zur Agglomeration,
- sinkender Fließfähigkeit,
- steigender elektrostatischer Aufladbarkeit und
- langsamerer Sedimentationsgeschwindigkeit in ruhender Suspension

führt [Sti09]. Zur Beschreibung der Partikelgröße beschränkt man sich aus Gründen der Vergleichbarkeit meist auf eine einzelne Längenabmessung oder einen Äquivalenzdurchmesser einer fiktiven Kugel gleichen Volumens  $d_V$ , gleicher Oberfläche  $d_S$ , gleicher Sinkgeschwindigkeit  $d_{\text{sink}}$ , oder gleicher Streulichtintensität  $d_{\text{streu}}$ . Eine andere ebenfalls als Äquivalenzdurchmesser behandelte wählbare Längenabmessung ist der Max-Feret-Durchmesser  $d_{\text{MF}}$  zur Beschreibung der größten räumlichen Partikelausdehnung.

Besitzt man von einem Partikel mindestens zwei geometrische Größen, lassen sich hieraus Formfaktoren ableiten. Wird beispielsweise über ein abbildendes Messverfahren (siehe Abschnitt 3.1) der Projektionsumfang  $U_{\text{Proj}}$  und die Projektionsfläche  $A_{\text{Proj}}$  der zweidimensionalen Projektion eines Partikels gemessen, so kann mit der Gleichung

$$f = \frac{\text{Umfang des projektionsflächengleichen Kreises}}{\text{Projektionsumfang des Partikels}} = \frac{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot A_{\text{Proj}}}}{U_{\text{Proj}}} \quad (2.1)$$

die Ähnlichkeit der Partikelprojektion mit einem Kreis beschrieben werden. Für ein Partikel mit runder Projektionsfläche ergibt  $f = 1$ , und für von runder Form abweichende z.B. längliche Partikel tendiert der Wert zu  $f = 0$ .

Ein in diesem Kontext wichtiger Äquivalenzdurchmesser ist der Waddel-Durchmesser  $d_{\text{WD}}$  zur Beschreibung eines projektionsflächengleichen Kreises. Während der Waddel-Durchmesser  $d_{\text{WD}}$  das Partikelvolumen besser annähert, ist der Max-Feret-Durchmesser  $d_{\text{MF}}$  für die Beschreibung des maximalen Partikeldurchmessers geeignet. In Abschnitt 4.1.1 wird noch näher auf Formfaktoren eingegangen.

Da ein Partikelkollektiv in der Regel aus verschiedenen Partikelgrößen besteht, werden Partikelschüttungen durch eine Größenverteilung beschrieben. Hierzu wird das Gesamtspektrum vorhandener Partikelgrößen in  $n$  Fraktionen eingeteilt. Die Grenzen jeder einzelnen Partikelklasse  $i$  werden als  $x_{i-1} < x \leq x_i$  festgelegt, mit der jeweiligen Intervallgröße  $\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$ .

Die vermessenen Partikel werden in jeder Klasse gewichtet, wozu verschiedene Mengenarten möglich sind. Die einfachste Gewichtung ist die Anzahlgewichtung (Gewichtungs-Index  $r = 0$ ), bei der in jeder Partikelklasse  $i$  die Anzahl der Partikel gezählt wird. Bei der Längengewichtung ( $r = 1$ ) werden die Größen in jeder Partikelklasse gemittelt, analog für die Oberflächen- ( $r = 2$ )



und Volumengewichtung ( $r = 3$ ), welche bei konstanter Partikeldichte auch der Massenverteilung entspricht. Es wird zudem vereinfachend eine gleichmäßige Partikelverteilung um den Mittelwert  $\bar{x}_i$  innerhalb jeder Größenklasse  $i$  angenommen.

Die auf diese Weise Mengen-gewichteten Klassen können nun als Summen- oder als Dichteverteilung veranschaulicht werden. Die Summenverteilung  $Q_r(x_i)$  stellt den Anteil aller Partikel bis zur Größenklasse  $x \leq x_i$  an der Gesamtmenge aller Partikel mit  $x_0 < x \leq x_n$  dar [Sch01]:

$$Q_r(x_i) = \frac{\text{Teilmenge}\{x_0 < x \leq x_i\}}{\text{Gesamtmenge}\{x_0 < x \leq x_n\}} = \frac{\sum_{j=1}^i N_{j,r}}{\sum_{j=1}^n N_{j,r}} \quad (2.2)$$

Die dimensionslose Summenverteilung nimmt Werte zwischen null und eins an, ist eine Funktion der oberen Intervallgrenze der  $i$ -ten Klasse und beschreibt den prozentualen Anteil der Partikel, die kleiner als oder gleich groß wie diese obere Partikelgröße  $x_i$  sind.

Die Dichteverteilung  $q_r(\bar{x}_i)$  beschreibt die Partikelmenge einer Klasse  $i$  bezogen auf die Klassenbreite  $\Delta x_i$  der Fraktion  $i$  in Relation zur Gesamtmenge aller Partikel  $x_0 < x \leq x_n$  [Sch01].

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{\text{Teilmenge}\{x_{i-1} < x \leq x_i\}}{\text{Gesamtmenge}\{x_0 < x \leq x_n\} \cdot (\Delta x_i)} = \frac{1}{\sum_{j=1}^n N_{j,r}} \frac{N_{j,r}}{\Delta x_i} \quad \left[ \frac{1}{x} \right] \quad (2.3)$$

Die mit  $\left[ \frac{1}{x} \right]$  dimensionsbehaftete Dichteverteilung  $q_r(\bar{x}_i)$  wird als Funktion der mittleren Partikelgröße  $\bar{x}_i$  angegeben. Um punktweise gemessene, diskrete Häufigkeitsverteilungen wie die Partikelgrößenverteilung als eine kontinuierliche Funktion zu beschreiben, wird die Verteilungsdichte mit einer logarithmischen Normalverteilung über:

$$q_r(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_g x} \cdot e^{-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2 \cdot (\sigma_g)^2}} \quad (2.4)$$

dargestellt, mit  $\overline{\ln x} = \ln x_g$  für den geometrischen Mittelwert  $x_g$ , sowie  $\sigma_g$  für die geometrische Standardabweichung. Für die Fläche unter dieser Vertei-

lungsfunktion gilt immer  $\int_0^\infty q_r(x)dx = 1$ . Über

$$Q_r(x_i) = \sum_{j=1}^n q_r(\bar{x}_j)\Delta x_j. \quad (2.5)$$

wird der Zusammenhang zwischen Dichteverteilung und Summenverteilung hergestellt [Sch01].

## 2.1.2 Grundlagen der Porosität von Partikelschüttungen

Die dimensionslose Porosität  $\varepsilon$  einer Partikelschüttung ist definiert als

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_H + V_P} = \frac{V_H}{V_{\text{ges}}}, \quad (2.6)$$

mit dem Hohlraumvolumen  $V_H$  und dem Partikelvolumen  $V_P$ . Die analoge Größe zur Porosität ist der Feststoffvolumenanteil bzw. die Packungsdichte  $\alpha$ :

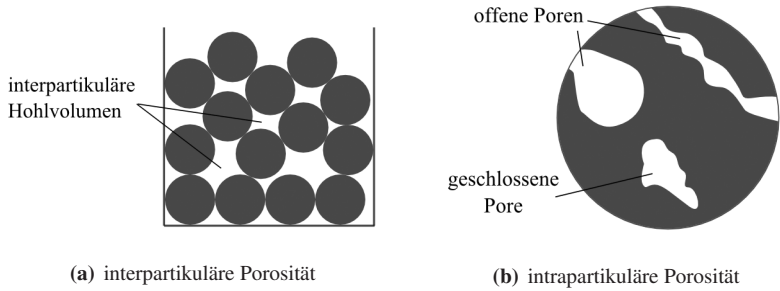
$$\alpha = 1 - \varepsilon. \quad (2.7)$$

Die Schüttdichte  $\rho_S$  der Partikelschüttung berechnet sich zu

$$\rho_S = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_P + \varepsilon \rho_H, \quad (2.8)$$

wobei die Dichte des Mediums im Hohlraum  $\rho_H$  für  $\rho_H \ll \rho_P$  gegenüber der Partikeldichte eines einzelnen Korn vernachlässigt werden kann [Sti09]. Allerdings weisen auch einzelne Partikel Porenstrukturen auf: In diesem Fall spricht man von intrapartikulären Poren, während die Zwischenkornvolumen der losen Partikelschüttung als interpartikuläres Hohlvolumen bezeichnet werden. Somit setzt sich die Schüttgutporosität  $\varepsilon_{\text{ges}}$  zusammen aus:

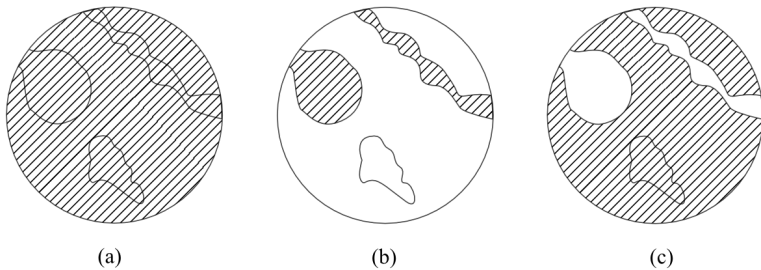
$$\varepsilon_{\text{ges}} = \underbrace{\frac{V_{\text{intrapartikuläre Poren}}}{V_{\text{ges}}}}_{\varepsilon_{\text{intra}}} + \underbrace{\frac{V_{\text{Zwischenkornvolumen}}}{V_{\text{ges}}}}_{\varepsilon_{\text{inter}}} \quad (2.9)$$



**Abbildung 2.1** – Definition der verschiedenen Hohlraumarten [Sti09]

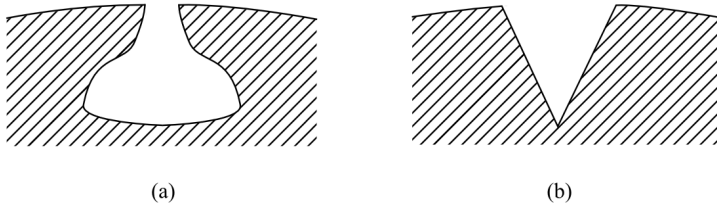
Der Unterschied wird in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Für das Suspendieren mit porösen Materialien sind insbesondere die intrapartikulären Poren von Interesse, da die dort immobilisierte Flüssigkeit nicht zur Fließfähigkeit der Suspension beiträgt. In diesem Kontext muss daher auch zwischen geschlossenen und offenen Poren unterschieden werden (siehe Abbildung 2.2), wobei Oberflächenrauheiten und Vertiefungen erst dann als offene Pore angesehen werden, wenn sie tiefer sind als breit [Gre82].



**Abbildung 2.2** – Unterscheidung zwischen (a) Partikelgesamtvolumen, (b) offenes Porenvolumen, (c) Skelettvolumen ([Sti09])

Die Öffnungsweite einer Pore ist ein weiterer wichtiger Faktor, da sie bei der kapillaren Befüllung einer Pore wie ein hydraulischer Durchmesser wirkt. Daher lassen sich flaschenhalsförmige Poren je nach Benetzungsverhalten schlechter mit einer Flüssigkeit befüllen/benzen als kegelförmige Poren, siehe Abbildung 2.3.



**Abbildung 2.3** – Beispielhafte Porenformen (a) flaschenhalsförmig; (b) kegelförmig

### 2.1.3 Messung poröser Eigenschaften durch Quecksilberporosimetrie

Unter einer Vielzahl an Messtechniken [Rou94] bietet die Quecksilberporosimetrie einen sehr breiten Messbereich: Mit der Messung von Poren zwischen 3 nm und 360  $\mu\text{m}$  wird mit dieser Methode das Spektrum der Mesoporen ( $2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ ) und Makroporen ( $d \geq 50 \text{ nm}$ ) umfasst.

Die Methode macht sich die nicht-benetzende Eigenschaft von Quecksilber zunutze, die auf eine hohe Oberflächenspannung der Substanz zurückzuführen ist, und damit zu einem großen Benetzungswinkel führt. In direktem Zusammenhang zum Benetzungswinkel steht die kapillare Steighöhe einer Flüssigkeit [Boe14]. Nimmt man alle Poren als Zylinder unterschiedlichen Durchmessers an, so ist es mit dem Benetzungswinkel  $\alpha$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$  über den Zusammenhang

$$d = \frac{-4\gamma \cos \alpha}{p} \quad (2.10)$$

möglich, den Kapillardurchmesser bzw. die Porenweite  $d$  zu berechnen, welche mit dem Druck  $p$  korreliert, der zum Befüllen einer Pore mit Porenweite

$d$  nötig ist. Hierbei wird angenommen, dass die Oberflächenflächenspannung ( $\gamma_{\text{Hg}} \approx 0,48 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ ) und der Benetzungswinkel (bei unbekanntem Benetzungswinkel zur Probe:  $\alpha \approx 130^\circ - 140^\circ$ ) von Druck und Temperatur unabhängig sind [Sti09].

Die Quecksilberporosimetrie wird als Messtechnik zur Porositätsbestimmung von Partikelschüttungen verwendet. Hierbei stellt das in Abbildung 2.4 skizzierte Penetrometer die wichtigste Komponente dar, da es sowohl als Probenbehälter, als auch als Teil des Systems zur Messung des eingedrungenen Quecksilbervolumens fungiert.

Nach dem Evakuieren der Probe wird der Druck sukzessiv auf bis zu 400 MPa erhöht. Über die Höhenänderung auf der Intrusionsskala (siehe Abbildung 2.4) bzw. das daraus resultierende eingedrungene Flüssigkeitsvolumen ( $\Delta V = \Delta h_{\text{Säule}} \cdot A_{\text{Säule}}$ ) kann gemäß Gleichung (2.10) das Porenintrusionsvolumen als Funktion des Porendurchmesser  $d$  berechnet werden. In Anlehnung an die Partikelgrößenverteilung (Abschnitt 2.1.1) wird daraus eine Porengrößenverteilung (siehe auch Abschnitt 4.2) erstellt, wobei man bei einem scharfen Knick im Kurvenverlauf zwischen inter- und intrapartikulären Poren unterscheiden kann.

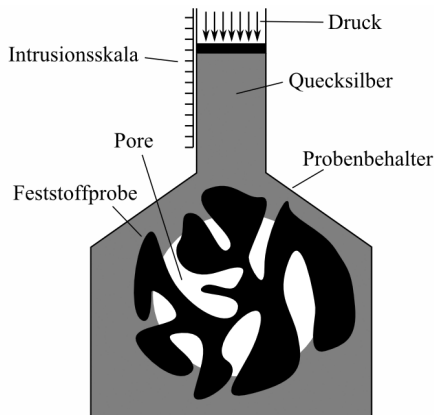


Abbildung 2.4 – Penetrometer zur Quecksilberporosimetrie

## 2.2 Einführung in die Suspensionsrheologie

Eine gute Umsetzung im Flugstromvergaser erfordert eine zuverlässige Zerstäubung, welche von Parametern wie der Dichte, der Oberflächenspannung und vor allem der Viskosität der Suspension bestimmt wird. Ziel der Zerstäubung ist die Erzeugung von möglichst feinen Tropfen, welche mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten umgesetzt werden können. Eine steigende Suspensionsviskosität (z.B. aufgrund steigender Feststoffkonzentration) führt beispielsweise zu größeren Tropfen, und somit zu einer langsameren Vergasungsreaktion. Den stärksten Einfluss auf die Tropfengröße bei der Zerstäubung hat die Partikelgröße: So bildet sich bei Teilchendurchmessern  $d > 50\mu\text{m}$  eine bimodale Tropfengrößenverteilung aus [Mul03].

Bevor auf die Besonderheiten des Fließverhaltens von Partikelsuspensionen eingegangen wird, werden nachfolgend zunächst einige rheologische Grundlagen eingeführt. Von den für die Zerstäubung relevanten Kennzahlen (siehe auch [Woz03]) spielt die Reynoldszahl  $Re$  eine wichtige Rolle, da hierüber das Turbulenzverhalten beschrieben wird. Für die Anströmung mit der Geschwindigkeit  $w$  eines kugelförmigen Teilchens mit Partikeldurchmesser  $d$  definiert sich das Verhältnis von Trägheitskräften zu Reibungskräften im Fluid zu:

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{w \cdot d}{\nu}. \quad (2.11)$$

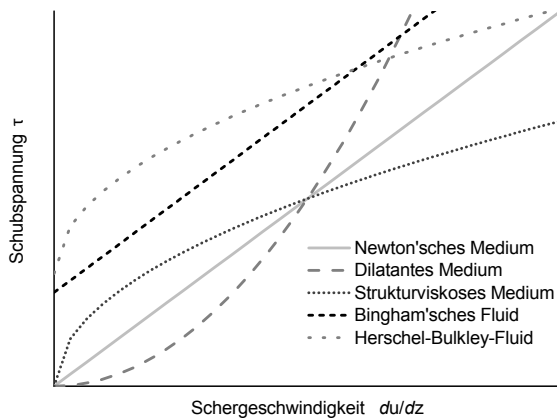
Hierbei ist  $\nu$  die kinematische Viskosität des Fluids, welche sich aus der Normierung der dynamischen Viskosität  $\eta$  auf die Dichte  $\rho$  ergibt:

$$\frac{\eta}{\rho} = \nu \quad (2.12)$$

Je fließfähiger („dünnflüssiger“) ein Fluid, desto kleiner ist seine Viskosität. In zähen („hochviskosen“) Flüssigkeiten weisen die Moleküle stärkere gegenseitige Wechselwirkungen auf, weswegen man beim Fließen auch von erhöhter innerer Reibung sprechen kann. Mit der Schubspannung  $\tau$  folgt das Newton'sche Reibungsgesetz:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du(z)}{dz} \quad (2.13)$$

Sind die Schubspannung  $\tau$  und der Geschwindigkeitsgradient  $\frac{du(z)}{dz}$ , wie in Abbildung 2.5 illustriert, proportional zueinander, so ist die dynamische Viskosität  $\eta$  eine lediglich temperaturabhängige Stoffkonstante und man spricht von einem Newton'schen Fluid. Bei nicht-Newton'schen Medien hingegen hängt die Viskosität neben der Temperatur auch vom Geschwindigkeitsgradienten  $\frac{du(z)}{dz}$  oder auch von der Belastungszeit  $t$  ab. In Abbildung 2.5 sind die gängigen nicht-linearen Schubspannungsverläufe  $\tau$  als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten  $\frac{du(z)}{dz}$  vorgestellt.



**Abbildung 2.5** – Schubspannung  $\tau$  für nicht-Newton'sche Fluide nach [Zog93]

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

Liegt neben dem viskosen Fließverhalten auch noch teilweise ein Festkörperähnliches elastisches Materialverhalten vor, so steigt basierend auf diesen viskoelastischen Effekten die Förderleistung beispielsweise zur Zerstäubung enorm an [Man95].

Befinden sich Feststoffpartikel in der fluiden Phase, so steigt die Viskosität meist überproportional an. Häufig wird hierbei die Viskosität der Suspensi-

on  $\eta_s$  auf die Viskosität der flüssigen Phase  $\eta_l$  bezogen, wodurch sich ein relativer Viskositätskoeffizient  $\eta_r$  ergibt [Pah95]:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_l} \quad (2.14)$$

Unter Vernachlässigung von Partikelform und -größenverteilung kann die relative Viskosität  $\eta_r$  nach Krieger-Dougherty als Funktion der Feststoffvolumenkonzentration  $c_v$  angegeben werden:

$$\eta_{r, \text{K.-D.}} = \left(1 - \frac{c_v}{c_{\max}}\right)^{-2,5 \cdot c_{\max}} \quad (2.15)$$

Gleichung (2.15) ist gültig für Feststoffvolumenkonzentration 10 vol.-%  $< c_v < c_{\max}$ , wobei  $c_{\max}$  für die maximale Packungsdichte steht [Kri59]. Weitere empirische Ansätze zur Näherung der relativen Suspensionsviskosität, sowie Hintergründe zu Wechselwirkungen kolloidaler Partikel werden beispielsweise in [Hoc97] und [Dör02] diskutiert.

Die maximale Packungsdichte für reale Suspensionen liegt, abhängig von den Dispersitätsgrößen des Feststoffes, zwischen 45 und 70 vol.-% [Win86], und kann über empirische Gleichungen berechnet werden. Eine breite Partikelgrößenverteilung erhöht hierbei die maximal einmischbare Feststoffkonzentration in einer Suspension [Dam01].

Bei einer Partikelzerkleinerung nimmt bei gleichem Feststoffanteil die Zähigkeit zu. In der Literatur lassen sich viele Beispiele für ein solches Verhalten finden, darunter auch Untersuchungen mit Kohle-Wasser-Suspensionen [Ric84] [Boy04]. Zusätzlich spielt die Form der eingemischten Partikel eine große Rolle: Faserförmige Füllstoffe zeichnen sich im Vergleich zu kugelförmigen Teilchen bei gleichem Feststoffanteil durch deutlich geringere freie Abstände und somit erheblich größere Partikel-Partikel-Wechselwirkungen aus [Hoc97]. Aus diesem Grund führen starke Abweichungen von der Kugelform bzw. erhöhte Partikel-Elongationsfaktoren (siehe Abschnitt 4.1.1.2) zu höheren Viskositäten [Egr05].

Auch die Feststoff-Porosität bzw. die über Kapillaren zugänglichen inneren Hohlräume haben einen großen Einfluss auf die Suspensionsviskosität: Unter der Voraussetzung der 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 [Leo87].

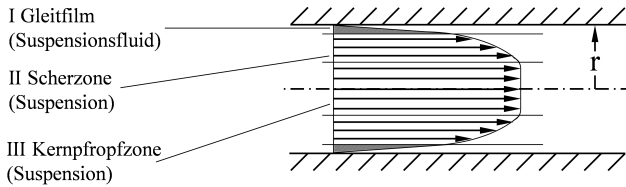
Rheologische Größen werden unter anderem über Torsionsrheometer gemessen, in welchen über eine Rotationsbewegung eine definierte Scherbelastung auf das zu messende Produkt aufgebracht wird. Bei stationärer Scherung wird prinzipiell unterschieden zwischen Messungen mit Schubspannungsvorgabe und Messungen mit Scherratenvorgabe. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rotationsrheometer wird in Abschnitt 3.2 vorgestellt.

Insbesondere bei der Messung von Suspensionen tritt häufig der sogenannte Wandgleiteffekt auf: Während bei reinem „Scherfließen“ das bewegte Medium an der begrenzenden Wand anhaftet, tritt beim „Gleitfließen“ ein Geschwindigkeitssprung an der begrenzenden Wand auf. Die Suspension erfährt keine innere Deformation und die Haftkräfte zwischen Suspension und Wand werden überwunden, bzw. auf die Haftkräfte zwischen Wand und der reinen Matrixflüssigkeit reduziert. Daher weisen Suspensionen in der Regel eine Fließgrenze gemäß eines Herschel-Bulkley-Fluids oder eines Bingham-Mediums (siehe Abbildung 2.5) auf.

Im allgemeinsten Fall sind in Suspensionen das Gleiten und Fließen überlagert, wobei mit steigender Feststoffkonzentration das Geschwindigkeitsprofil komplizierter wird: Hier bildet sich an der Wand eine dünne Schicht aus der Matrixflüssigkeit aus, deren Fließverhalten vom Verhalten der homogenen Suspension abweicht. Entsprechend der Größe des Anteils der flüssigen Phase bildet sich an der Wand ein mehr oder weniger durchgehender Flüssigkeitsfilm aus. Dieser verhindert die unmittelbare Berührung der Feststoffteilchen mit der Wand teilweise oder ganz [Sch82].

In Rohrleitungen kann das konzentrationsabhängige Gleitverhalten von Suspensionen modellhaft unterteilt werden: Hierbei wird das reine Suspensionsfluid im Gleitfilm als wandhaftend betrachtet. Der Gleitvorgang besteht demnach aus einer Scherströmung des Fluids im Wandgleitfilm. Die Suspension

bewegt sich in Abhängigkeit von der übertragenen Schubspannung in Form einer Scherströmung mit Kernpfropf, wie in Abbildung 2.6 illustriert.



**Abbildung 2.6** – Geschwindigkeitsprofil für das Gleitfilmmodell [Win86]

Für die rheologische Beurteilung des reinen Scherfließverhaltens (Fließkurve) sind die bekannten rheologischen Berechnungsgrundlagen, wie bei wandhaftenden Flüssigkeiten, anwendbar. Das Gleitverhalten muss als zusätzliche Materialgröße betrachtet werden, die sowohl von den Eigenschaften der Suspension, als auch von den Wandparametern abhängt [Win86].

## **2.3 Grundlagen der Misch- und Rührtechnik zur Herstellung von homogenen Suspensionen**

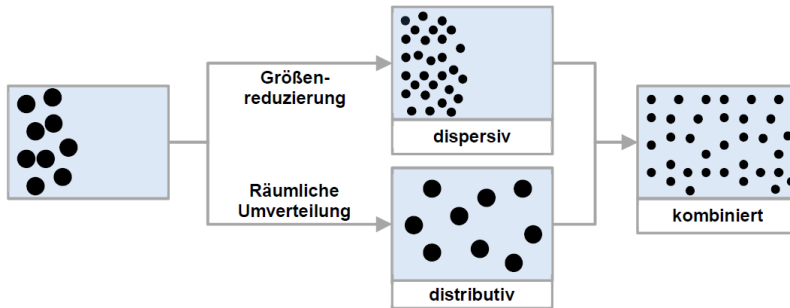
Beim Mischen werden Masseteilchen in einem vorgegeben Volumen verteilt, in dem zwischen den zu mischenden Komponenten eine Relativbewegung erzeugt wird, um eine möglichst einheitliche Verteilung dieser Komponenten zu erzielen.

Der Mischvorgang und die Auswahl der Mischanlage hängt sehr stark vom Aggregatzustand ab. Aus prozesstechnischer Sicht ist es ein entscheidender Unterschied, welche Phase beim Mischen überwiegt, weswegen die Stoffpaarungen aus einer Hauptphase und einer Zusatzphase bestehen. Die Hauptphase ist hierbei die Phase, in welche die Zusatzphase eingemischt wird, wobei die fertige Mischung den Aggregatzustand der Hauptphase behält [Kra03].

### **2.3.1 Beschreibung des Suspendiervorgangs und begriffliche Abgrenzung zu anderen Mischaufgaben**

Wenn in eine flüssige Phase (Hauptphase) ein Feststoff zugegeben wird, so wird die Mischaufgabe als Suspendieren bezeichnet. Die Mischaufgaben Begasen, Emulgieren und Suspendieren werden nach Kraume et al. unter dem Begriff Dispergieren zusammengefasst [Kra03]. Da die Eindeutigkeit der Mischaufgaben verloren geht, und zudem noch eine Verwechslungsgefahr mit dem Desagglomerieren besteht, sollte die Bezeichnung Dispergieren nur als Überbegriff verwendet werden.

Reichen geringe Scherkräfte nach ausreichend langer Mischzeit für eine ausreichende Mischgüte aus, spricht man vom distributiven Mischen. Wenn die Masseteilchen neben dem Verteilen mittels höherer Scherkräfte noch zerkleinert oder/und benetzt werden sollen, liegt ein dispersiver Mischvorgang vor. Zur Unterscheidung dieser beiden Vorgänge dient Abbildung 2.7. Darüberhinaus finden diffusive Platzwechsellvorgänge statt, die aber bei höheren Fluidviskositäten und damit entsprechenden niedrigen Diffusionskoeffizienten gegenüber den distributiven und dispersiven Mischvorgängen vernachlässigt werden können [Kra03].



**Abbildung 2.7** – Unterscheidung zwischen dispersivem und distributivem Mischen [Pau04]

Das homogene Gemisch zeichnet sich durch eine Mischung bis hin zur molekularen Ebene aus, wohingegen die Komponenten der heterogenen Gemische noch in Partikel- oder Tropfenform vorliegen und somit noch teilweise kumuliert sind [Ign13]. Wenn mit bloßem Auge keine Feinstruktur zu erkennen ist, spricht man von makroskopischer Homogenität [Zlo99].

Suspendiervorgänge erfordern meist einen großen Energieeintrag, weswegen ein hohes Erkenntnisinteresse an den Mechanismen dieser Mischvorgänge besteht. Die Eigenschaften der Feststoffpartikel (Dichte, Größe, Sphärizität, Benetzungsverhalten, Zerreibbarkeit, Porosität etc.) haben hierbei einen starken Einfluss auf den Mischvorgang [Alt01] [Ayr11].

Findet der Mischprozess in einer Rührmaschine (wie beispielsweise a1 in Abbildung 2.8) mit einem rotierenden Mischorgan statt, spricht man vom Rühren, welchem aufgrund des Umfangs der wissenschaftlichen und industriellen Arbeiten zu diesem Thema ein eigener Abschnitt 2.3.5 gewidmet wird. Zur strömungsmechanischen Charakterisierung von rotierenden Mischorganen soll jedoch bereits an dieser Stelle die Rührer-Reynoldszahl eingeführt werden, mit der Drehzahl  $n$ , dem Rührer-Durchmesser  $d$  und der kinematischen Viskosität  $\nu_f$ :

$$Re_R = \frac{n \cdot d^2}{\nu_f}. \quad (2.16)$$

Zur besseren Prozessbeschreibung wird häufig zwischen der Längs- und Quervermischung unterschieden. Dies wird beispielsweise deutlich beim laminaren Mischen zäher Flüssigkeiten: Hier fehlt die turbulente Quervermischung und der Mischprozess ist verglichen mit fließfähigeren Fluiden ineffizienter [Kra03].

Beim turbulenten Mischen werden instationäre, dreidimensionale Wirbelstrukturen zu kleineren Wirbeln abgebaut, bis sie in Wärme dissipieren. Zur Beschreibung des größten Wirbels als charakteristische Länge wird das sogenannte Integral- oder Makrolängenmaß  $\Lambda$  eingeführt, welches ab  $Re > 10^4$  etwa der Dimension des Rührers entspricht. Der kleinste, noch nicht in Wärme dissipierte Wirbel wird im Mikromaßstab durch die Kolmogoroff-Länge  $\lambda$  beschrieben [Kol58]:

$$\lambda = \left( \frac{v_f^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.17)$$

Hierbei wird die Dissipationsenergie  $\varepsilon$  berechnet durch den Quotient aus der Leistung  $P$  durch das Volumen  $V$  und die Fluidichte  $\rho_f$ :

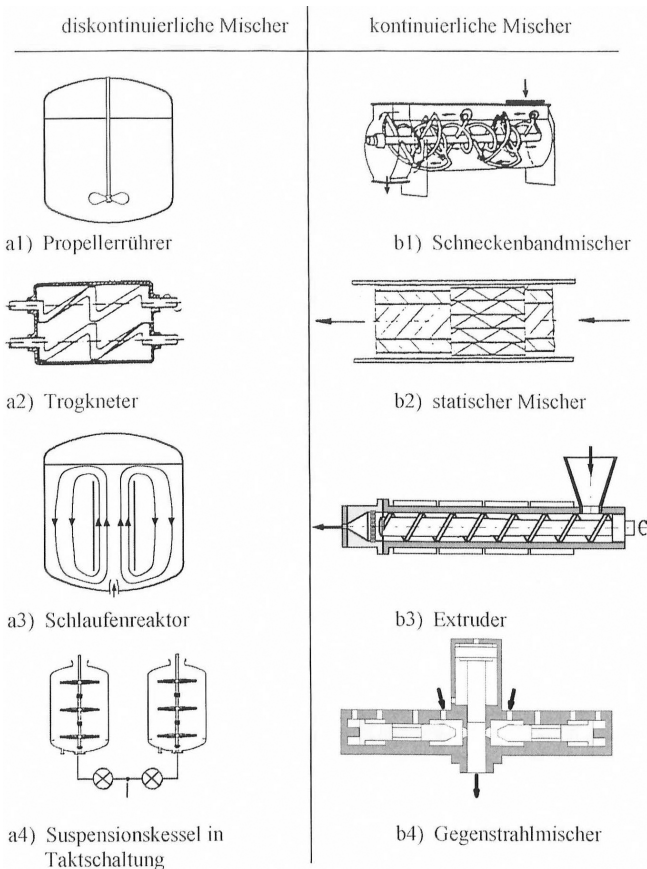
$$\varepsilon = \frac{P}{V \cdot \rho_f} \quad (2.18)$$

Diese Kennzahlen sind hilfreich bei der Charakterisierung von rührenden Mischern, in denen die Längsvermischung durch das makroskalige Umwälzen des Behälterinhalts erfolgt, und die (mikroskalige) Quervermischung durch die turbulente Schwankung.

### 2.3.2 Arten von Mischvorgängen und Mischapparaten

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Mischapparaten. Bei einem langsamen Stoffaustausch, oder wenn der Mischvorgang nicht vollständig beherrscht wird, werden diskontinuierliche Mischer eingesetzt. Der Vorteil liegt in der Beeinflussbarkeit der Mischqualität durch Änderung von Mischzeit und Drehzahl, sowie der einfachen Dosierung über das Einwiegen der Mischsubstanzen. Diese Mischprozessparameter, wie auch der Füll- und Mischgrad haben einen starken Einfluss auf den Mischvorgang [Bis99], ebenso wie die Wahl der Geometrie von Mischbehälter und bewegten Teilen [Wu02].

In Abbildung 2.8 sind Anwendungen von Batchprozessen (a1-a3) aufgezeigt, die über eine Parallelschaltung und getaktete Entleerung (a4), bzw. über eine Pufferung der Mischung auch einen kontinuierlichen Stoffstrom ermöglichen [Kra03].



**Abbildung 2.8** – Beispiele für diskontinuierliche und kontinuierliche Mischer [Kra03]

Kontinuierliche Mischer (siehe Abbildung 2.8 b1-b4) haben meist ein kleineres Kammervolumen, und der Mischvorgang ist leichter beherrschbar, da der

Befüll- und Entleervorgang wegfällt, was zu kürzeren Mischzeiten führt. Dies erfordert einfach zu mischende Produkte, und die Komponenten müssen konstant dosiert werden. Kontinuierliche Prozesse sind meist von der Außenwelt abgeschlossen, wodurch beispielsweise Umweltprobleme vermieden werden können. Bei sauerstoffempfindlichen Gütern kann auf die Inertgasspülung verzichtet werden, die beispielsweise in Rührkesseln häufig nötig ist. Aus den genannten Gründen sind kontinuierliche Mischer häufig preisgünstiger als große Batchapparate [Kra03].

Die Wahl des Mischprozesses bestimmt sich jedoch nicht nur nach dem Aggregatzustand der zu vermischenden Stoffe, sondern auch nach (un)erwünschten Nebeneffekten des Mixers wie beispielsweise (De-)Agglomerieren, Erwärmen oder begleitenden chemischen Reaktionen. Von der enormen Bandbreite an Mischapparaten werden nachfolgend einige ausgewählte Grundtypen vorgestellt.

### **2.3.2.1 Pneumatische Mischer: Luftstrahl-, Luftstoßmischer**

Pneumatische Mischer werden in Silobehältern eingesetzt um feine Partikel sowohl chargenweise als auch kontinuierlich umzuwälzen. Ein bekanntes Anwendungsbeispiel ist die Wirbelschicht mit einem Einsatzbereich für Partikel  $30\mu\text{m}$  -  $200\mu\text{m}$ . Für gröbere Schüttgüter ist das pneumatische Mischen wegen zu hohen Luftverbrauchs jedoch unwirtschaftlich.

### **2.3.2.2 Bewegte Mischbehälter: Trommelmischer**

In sogenannten Trommel- oder Freifallmischern werden die Einsatzstoffe chargenweise durch die Bewegung eines rotierenden oder oszillierenden Behälters vermischt. Das Mischgut wird hierbei relativ schonend behandelt. Das Mischverfahren ist geeignet für frei fließende Schüttgüter bis hin zu breiig fließenden Stoffen, wie beispielsweise Beton. Abbildung 2.9 zeigt verschiedene Bauformen.

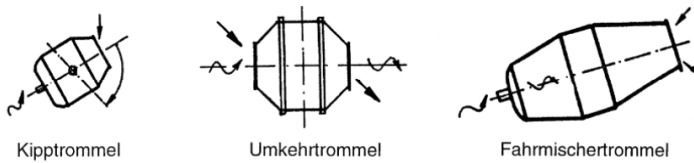


Abbildung 2.9 – Verschiedene Bauformen von Trommelmischern [Kön11]

### 2.3.2.3 Feststehende Behälter mit rotierenden Mischwerkzeugen: Rührer

Bei rotierenden Mischwerkzeugen in einem feststehenden Behälter spricht man von einem Rührapparat, wie beispielsweise a1) in Abbildung 2.8. Mit Rührern lassen sich sowohl chargenweise als auch kontinuierlich alle Mischaufgaben bewältigen, bei denen kein gasförmiger Einsatzstoff beteiligt ist. Je nach Drehzahl werden die Einsatzstoffe stärker beansprucht, weswegen eine zusätzliche Partikeldeagglomeration hervorgerufen werden kann.

Der in Abschnitt 3.6.1 näher vorgestellte Kolloidmischer hat zwar ein rotierendes Mischwerkzeug mit feststehendem Behälter, wird aber trotzdem nicht als Rührer bezeichnet, da nicht die konzentrische Rotation sondern eine sekundäre Umwälzung als charakteristische Strömung angesehen wird.

### 2.3.2.4 Knet- und Extrudiersysteme

Unter Kneten versteht man die Vereinigung von flüssigen, festen und hochviskosen Stoffen zu pastösen, teigigen Massen. Der Mischeffekt erfolgt durch ständiges Stauchen, Abscheren und Aufteilen des Produktstroms, wobei durch hohe Normal- und Scherkräfte Pulveragglomerate aufgebrochen werden [Hop01]. Nachfolgend wird eine Auswahl an Knetvorrichtungen vorgestellt, und abschließend zum Extrudieren abgegrenzt.

#### 2.3.2.4.1 Planetenmischer

Zur Herstellung von Salben und Pasten rotieren in einem beweglichen Mischbehälter eine oder mehrere senkrecht angebrachte Mischwellen mit Mischorganen, siehe Abbildung 2.10. Die Wellen drehen sich sowohl um ihre



eigenen Achsen als auch um die zentrale Mittelachse des Behälters, wodurch die Masse gründlich durchmischt und an der Wand haftende Masse zuverlässig abgestreift wird [Ign13].

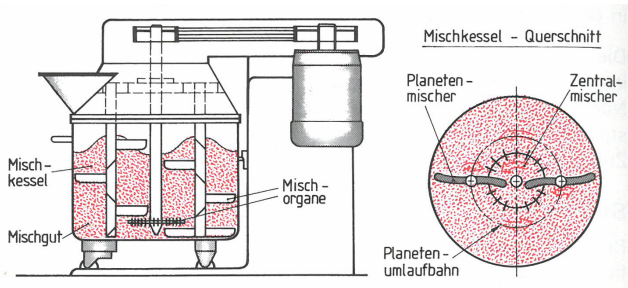


Abbildung 2.10 – Planetenmischer und Mischkessel-Querschnitt [Ign13]

#### 2.3.2.4.2 Schaufelknetter

Zwei Knetschaufeln drehen sich in einem der Schaufelform angepassten Knettrog, was auch zu Trog- oder Muldenknetter als alternativen Bezeichnungen führt. Die Schaufeln sind in ihrer Form den jeweiligen Anforderungen angepasst. Meist besitzen sie eine hakenähnliche Form, greifen ineinander und laufen dicht an der Trogwand entlang. Die Masse wird durch die Schaufeln an den Knetsattel gepresst, dort geteilt und an anderer Stelle wieder vereint, siehe Abbildung 2.11. Um die Stellung der Schaufeln zueinander fortlaufend zu ändern, haben die Schaufeln leicht unterschiedliche Drehzahlen [Ign13].

Die benötigte Knetzeit ist stark abhängig vom Einsatzgut. Obwohl sich für hochviskose und zähe Massen teilweise Mischzeiten von bis zu einer Stunde ergeben, gehört der Schaufelknetter zu den industriellen Standardanwendungen, wie beispielsweise beim Kneten von Brotteig. Um die beim Kneten auftretenden, großen Kräfte abzuschätzen, gilt als Faustregel für die Motorauslegung [Ign13]:

$$1 \text{ m}^3 \text{ Aufgabegut} \approx 100 \text{ kW Motorleistung} \quad (2.19)$$

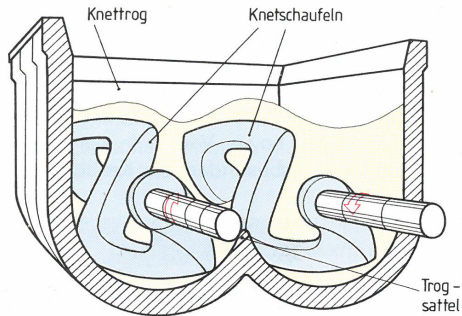


Abbildung 2.11 – Schaufelkneteter [Ign13]

### 2.3.2.4.3 Mehrkammer-Knetsystem

Mehrkammer-Knetter sind eine Weiterentwicklung des Schaufelkneteterprinzips. Sie vereinen die robuste und eher störungsresistente Bauweise der Schaufelkneteter mit dem Vorteil einer kontinuierlichen Förderung mittels meist sechs aufeinanderfolgende Knetkammern, wie in Abbildung 2.12 dargestellt.

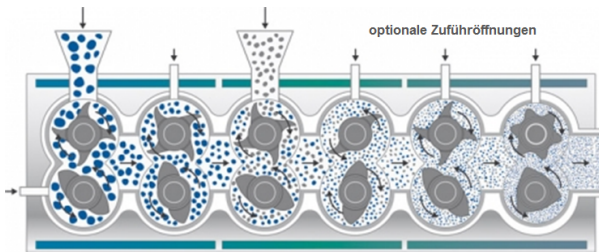


Abbildung 2.12 – Mehrkammer-Knetsystem [Lan09]

Im Vergleich zu Extrudern ist die Verweilzeit und der Energieeintrag variabel und damit unabhängig von der Anlagengeometrie. Der modulare Aufbau ermöglicht einen anwendungsorientierten Einsatz, wie beispielsweise beim Mischen von granulierten Kunststoffen mit Additiven [Lan09].

#### 2.3.2.4.4 Schneckenknetter

Zum kontinuierlichen Mischen viskoser Massen weist der Schneckenknetter je nach Bauform eine oder zwei Schnecken auf. Bei einem Einschneckenknetter rotiert eine einzelne Schnecke in einem meist glatten, bereichsweise konischen Gehäuse. Das eingetragene Aufgabegut wird von der sich drehenden Schnecke erfasst und in einer schraubenförmigen Bewegung in Richtung Auslass befördert. Stromverteilungsleisten in den Zwischenräumen der Schnecke drücken das zu mischende Gut in benachbarte Schneckengänge. Zu einer intensiven Vermischung kommt es in der Knetzone, in welcher sich meist nebeneinander angeordnete, abgeflachte dreieckige Knetscheiben befinden, siehe Abbildung 2.13. Ein kleiner Teil des Guts der nicht von der Schnecke erfasst wird, wird zwischen Schnecke und Gehäusewand durch Schleppbewegung mit zur Austragsseite gefördert, wodurch ein zusätzlicher Materialaustausch stattfindet [Ign13].

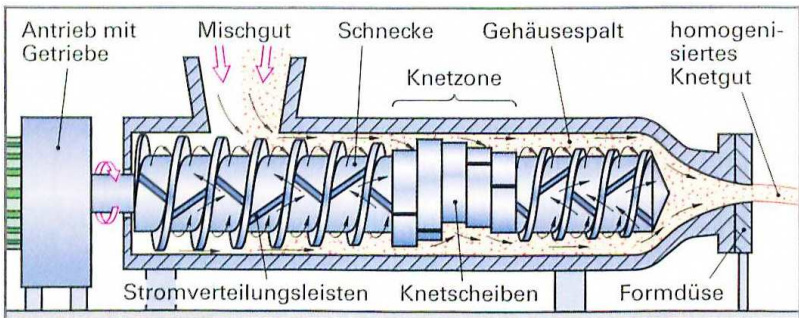


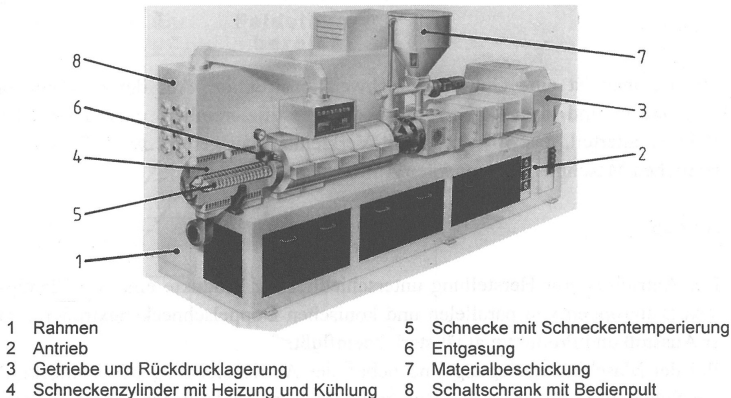
Abbildung 2.13 – Aufbau eines Schneckenknetters [Ign13]

Im Zweischneckenknetter sind zwei gleichsinnig rotierende Knetschnecken mit ineinander greifenden Wellen und Knetsegmenten, welche wie auch beim Einschneckenknetter das Knetgut stark vermischen.

#### 2.3.2.4.5 Extruder

Wie auch beim Schneckenknetter wird das Mischgut durch Zwangsförderung und Knetelemente homogenisiert. Der Unterschied liegt in dem sich meist verengenden Kanal und sich verkleinernde Ganghöhen innerhalb der Schnecken. Dadurch erzeugt der Extruder ein kontinuierliches Druckgefälle über

die ganze Anlagenlänge, wodurch ohne zusätzliche Verdichtung direkt in Hochdruckbehälter gefördert werden kann [Sch95]. Abbildung 2.14 zeigt beispielhaft die wichtigsten Baugruppen anhand eines Doppelschneckenextruders. Weitere unterschiedliche Bauformen werden in [Ben93], [Gre04] und [Hen89] vorgestellt.



**Abbildung 2.14** – Baugruppen in einem gegenseitig drehenden, parallelen Doppelschneckenextruder (Werkbild: Reifenhäuser, Troisdorf) [Sch95]

### 2.3.3 Beschreibung der Mischgüte

Eine Mischung auf atomarer bzw. molekularer Ebene wird als homogenes Gemisch bezeichnet, während in heterogenen Gemischen die Komponenten noch in Tropfen- oder Partikelform vorliegen und somit noch teilweise kumuliert sind. Die einfachste Methode zur Bewertung der Homogenität ist das Ausstreichen der Proben und Beurteilung durch Augenschein. Diese Methode ist jedoch ohne vergleichbare, objektive Kennzahl und damit rein subjektiv [Kra03].

In Abbildung 2.15 sind unterschiedliche Mischzustände dargestellt. Die ideale Homogenität (siehe b) ist nur erreichbar, wenn im Medium ordnende Nahkräfte herrschen. Der Zustand in d) entspricht einer ungewollten

Entmischung. Da die meisten technischen Mischprozesse zufällig ablaufen, ist der bestmögliche Mischzustand der einer homogenen Zufallsmischung (f). Tatsächlich erreicht wird dagegen meist nur ein realer Zwischenzustand (e) [Kra03].

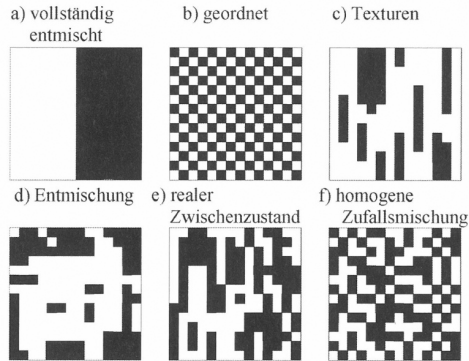


Abbildung 2.15 – Mögliche Mischungszustände [Kra03]

Die Homogenität der Mischung wird anhand von Stichproben beurteilt, die nach Zufallskriterien ausgewählt werden. Bei einem Stichprobenumfang von  $Z$  und den jeweils in der  $i$ -ten Stichprobe gemessenen Konzentration  $c_{A,i}$  der Komponente A in der Gesamtmenge, ergibt sich der Mittelwert<sup>1</sup>  $\bar{c}$  zu:

$$\bar{c} = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z c_{A,i} \quad (2.20)$$

Die Streuung um den Mittelwert wird beschrieben durch die empirische Varianz  $\sigma_Z^2$ :

$$\sigma_Z^2 = \frac{1}{Z-1} \sum_{i=1}^Z (c_{A,i} - \bar{c})^2 \quad (2.21)$$

Für  $Z \rightarrow \infty$  spricht man beim Mittelwert  $\bar{c}$  vom Erwartungswert. Da eine wiederholte Probenahme in der Regel zu anderen Mittelwerten und Streuungen führt, sind  $\bar{c}$  und  $\sigma_Z^2$  selbst Zufallsvariablen. Die Standardabweichung  $\sigma_Z$  hat

<sup>1</sup> Wenn während des Mischens die eingewogenen Massenanteile der Mischgüter konstant bleiben, entspricht der Mittelwert auch der Sollkonzentration

die gleiche Dimension wie  $\bar{c}$ , ist aber wie auch die empirische Varianz  $\sigma_Z^2$  eine Funktion von der Mischgüte selbst, und daher kein absolutes Maß für die Homogenität [Kra03].

Als relative Standardabweichung kann man  $\sigma_Z$  bzw.  $\sigma_Z^2$  auf den Zustand der völligen Entmischung („Nullmischung“) beziehen.

$$\sigma_0^2 \begin{cases} = \text{Anteil von A} \cdot (1 - c_A)^2 + \text{Anteil von B} \cdot (0 - c_A)^2 \\ = c_A \cdot (1 - c_A)^2 + (1 - c_A) \cdot (0 - c_A)^2 \\ = c_A \cdot (1 - c_A) \end{cases} \quad (2.22)$$

Mit dieser relativen Standardabweichung wird nun der Mischungsgrad  $MG$  und der Segregationsgrad  $SG$  definiert:

$$SG \begin{cases} = 1 - MG \\ = \sqrt{\frac{\sigma_Z^2}{\sigma_0^2}} \end{cases} \quad (2.23)$$

Der Wertebereich des Mischungsgrades  $MG$  geht hierbei von 0 (Nullmischung) bis 1 (perfekt homogen). Während sich bei molekularen Mischungen (z.B. eine Lösung von Zucker in Wasser) einer solchen perfekten Homogenität annähern, erreichen pulverige Feststoffmischungen maximal den Zustand der idealen Zufallsmischung, mit binomial- oder normal-verteilten  $c_{A,i}$ -Werten [Kra03].

Die zeitliche Änderung des Mischgrades ist die Mischgeschwindigkeit  $w_M$ , die auch selbst wieder eine Funktion des momentanen Mischgrades ist:

$$w_M = A \cdot (1 - MG) \quad (2.24)$$

Die Konstante  $A$  hängt hierbei von der Mischapparatur und den zu mischenden Stoffen ab [Hem04]. Häufig wird die Gleichung (2.24) auch in integrierter Form verwendet:

$$MG = 1 - e^{-A \cdot t} \quad (2.25)$$

Zur Bestimmung der Mischgüte existieren eine Vielzahl experimenteller Messmethoden, von denen aber nur die Probenahme eine quantitative Aussage zur Homogenität liefern kann. Hierbei wird dem Mischgut zu bestimmten

Zeitpunkten eine Probe entnommen und hinsichtlich physikalischer oder chemischer Eigenschaften analysiert. Über die Messung einer mit der Mischgüte korrelierenden physikalischen Eigenschaft (z.B. Leitfähigkeit) lässt sich die Homogenität auch über eine oder mehrere in das Mischgut ragende Sonden (ggf. mit Tracer-Zugabe) messen [Kra03].

### 2.3.4 Energieeintrag bei rotierenden Mischern

Die eingetragene Energie  $E$  (in J) wird aus dem Leistungsverbrauch  $P$  (in W) des Mixers und der Mischzeit  $t_M$  berechnet:

$$E = P \cdot t_M \quad (2.26)$$

Die Mischzeit  $t_M$  kann entweder mittels der in Abschnitt 2.3.3 genannten Methoden erfasst werden, oder aber sie wird mit der zeitlichen Abnahme des bereits eingeführten Segregationsgrades (siehe Gleichung (2.23)) über

$$SG = e^{-\frac{t}{\tau}} \sim e^{-t \cdot n} \quad (2.27)$$

analytisch abgeschätzt. Hierbei ist  $\tau \sim \frac{1}{n}$  eine von der Mischorgan-Drehzahl  $n$  abhängige Zeitkonstante, welche für rührende Mischorgane experimentell bestimmt werden kann [Zog93].

Wegen der Vielzahl geometrischer und stofflicher Unterschiede ist keine einheitliche analytische Beschreibung der Homogenisier-Charakteristik möglich. Jedoch werden mittels Dimensionsanalyse und vereinfachenden geometrischen Annahmen einige Kennzahlen vorgeschlagen, (siehe [Boh04]), von denen die im noch nachfolgenden Abschnitt 2.3.5.1 hergeleitete Newton-Zahl  $Ne$  die bekannteste ist.

Die notwendige Motorenantriebsleistung  $P_M$  setzt sich zusammen aus der eigentlichen Mischleistung  $P$ , sämtlichen Leistungsverlusten  $P_V$ , sowie der Anfahrleistung  $P_A$ :

$$P_M = P + P_V + P_A \quad (2.28)$$

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

$$\xi = \frac{P_{ab}}{P_{zu}}, \quad (2.29)$$

so lässt sich Gleichung (2.28) umformen zu:

$$P_M \cdot \xi = P + P_A \quad (2.30)$$

Der Leistungsverbrauch  $P$  kann entweder direkt gemessen, oder über die Drehzahl  $n$  und das Torsionsdrehmoment  $M_T$  der Abtriebswelle mittels

$$P = 2\pi \cdot n \cdot M_T \quad (2.31)$$

berechnet werden [Kra03]. Beide Möglichkeiten werden nachfolgend kurz diskutiert:

### 2.3.4.1 Messung des Torsionsdrehmoments der Abtriebswelle

Das Torsionsdrehmoment  $M_T$  kann über die Verdrehung der Abtriebswelle gemessen werden. Hierbei wird die Motorabtriebswelle mit dem Mischorgan so verbunden, dass über eine zusätzliche Feder (siehe Abbildung 2.16(a)) die Tordierung zwischen den beiden Wellen erfasst und induktiv ausgewertet werden kann. Alternativ kann auch die Wellenverformung über lokal angebrachte Dehnmessstreifen direkt gemessen und unter Kenntnis der Materialgrößen in das dazugehörige Torsionsdrehmoment  $M_T$  überführt werden, siehe Abbildung 2.16(b).

Der Vorteil solcher Messsysteme liegt in der Ausschließbarkeit von elektrischen und mechanischen Verlusten im Antriebsstrang. Die Montage und Kalibrierung ist jedoch sehr aufwändig.

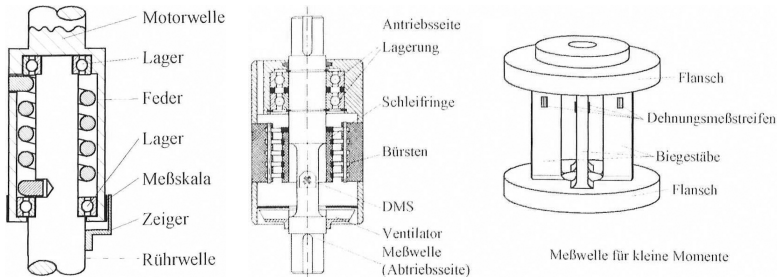
### 2.3.4.2 Messung der Motorleistung

Die Motorleistung kann über eine Messung von Strom  $I$  und Spannung  $U$  über

$$P = \sqrt{3} \cdot U \cdot I \cdot \cos(\varphi) \quad (2.32)$$

berechnet werden. Die alleinige Messung von Strom und Spannung ist sehr ungenau, weil sich der Phasenwinkel  $\cos(\varphi)$  deutlich von dem auf dem Motortypenschild angegebenen Wert unterscheiden kann [Kra03]. Über moderne Frequenzumformer können die Momentanwerte jedoch mit hoher Abstrakte erfasst werden, wobei allerdings immer noch erhebliche elektrische und mechanische Verluste mit inbegriffen sind.





(a) Messfeder bei drehelastischem Antrieb (b) Messung der Torsion direkt auf der Welle (links) oder über eingeflanschte Segmente (rechts)

**Abbildung 2.16** – Messung des Torsionsdrehmoments  $M_T$  der Abtriebswelle [Kra03]

### 2.3.5 Rührtechnik

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2.3 erwähnt, werden Apparate mit rotierenden Mischwerkzeugen in feststehenden Behältern als Rührer bezeichnet. Eine weitere Abgrenzung des Rührens vom Mischen ist, dass das Rühren ein Mischvorgang mit einer flüssigen Hauptphase ist. Hieraus leiten sich die Mischaufgaben Suspendieren, Emulgieren und Begasen als mögliche Vereinigungsprozesse ab, welche mit einem Rührwerk bewerkstelligt werden können.

Je nach Rührgutviskosität resultieren hieraus sehr unterschiedliche Rührwerkzeuge, von welchen in Abbildung 2.17 eine Auswahl gebräuchlicher Rührertypen vorgestellt wird.

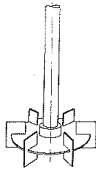
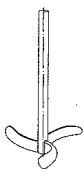
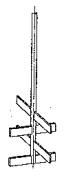
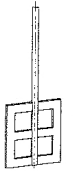
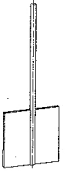
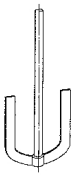

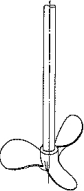
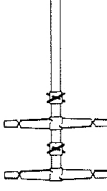
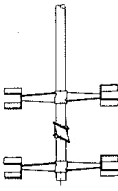
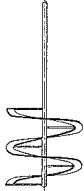
#### 2.3.5.1 Leistungscharakteristik von Rührprozessen

In Analogie zur Umströmung eines einzelnen Partikels lässt sich die Widerstandskraft  $F_W$  auf ein einzelnes Rührblatt beschreiben als:

$$F_W = c_w \cdot \frac{\rho v^2}{2} \cdot A \quad (2.33)$$

mit dem zunächst noch unbekanntem Widerstandsbeiwert  $c_w$ , der mittleren Umfangsgeschwindigkeit  $v$  und der angeströmten Fläche des Rührerblattes  $A$  [Zog93]. In der Praxis ist meist die zu  $c_w$  proportionale Leistungsaufnahme  $P$  interessanter:

$$P = F_W \cdot \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}} = F_W \cdot \text{Umfangsgeschwindigkeit.} \quad (2.34)$$

		Viskosität der Flüssigkeit [mPas]					
		< 500		500 – 5 000		$5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$	
Hauptsächlich bewirkte Flüssigkeitsströmung	tangential bis radial	 Scheiben-R.	 Impeller-R. (PFAUDLER)	 Kreuzbalken	 Gitter-R.	 Blatt-R.	 Anker-R.
	axial	 Schrägblatt-R.	 Propeller-R.	 MIG-R. (EKATO)	 INTERMIG-R. (EKATO)	 Wendel-R.	

**Abbildung 2.17** – Unterteilung der gebräuchlichen Rührertypen nach der hauptsächlich bewirkten Flüssigkeitsströmung und nach dem Viskositätsbereich [Zlo99]

Mit der charakteristische Rührerdimension  $d$  und der Drehzahl  $n$ , sowie den Proportionalitäten  $v \sim d \cdot n$  und  $A \sim d^2$  ergibt sich:

$$P = \text{const.} (F_W, c_w) \cdot \rho n^3 d^5. \quad (2.35)$$

Infolge des komplexen Zusammenhangs von Strömung mit Rührerform, Füllstand etc. gibt es für  $c_w$  und  $F_W$  keine analoge allgemeingültige Theorie. Daher wird im Sinne der Ähnlichkeitsbetrachtung die dimensionslose

Newtonzahl  $Ne$  definiert zu:

$$Ne = \frac{P}{\rho n^3 d^5}. \quad (2.36)$$

Da die Newtonzahl  $Ne$  somit das Verhältnis zwischen Widerstandskraft zu Fließkraft beschreibt, wird der Nenner von Gleichung (2.36) auch als hydraulische Leistung bezeichnet. Ähnlich wie  $c_w$  ist auch die Newtonzahl  $Ne$  eine Funktion der bereits eingeführten Reynoldszahl  $Re$  (vergleiche Gleichung (2.16) in Abschnitt 2.3.1), welche zur Beschreibung der Prozess- und Strömungsverhältnisse um das Rührorgan herum dient. Darüber hinaus hängt die Newtonzahl  $Ne$  bei höheren Drehzahlen von der ebenfalls dimensionslosen Froudezahl  $Fr$  ab, welche das Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels infolge der Fliehkraft berücksichtigt:

$$Fr = \frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Schwerkkräfte}} = \frac{c}{\sqrt{gL}} \quad (2.37)$$

Hierbei ist  $c$  die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit,  $L$  die charakteristische Länge (in diesem Fall also  $d$ ) und  $g$  die Schwerebeschleunigung.

Je nach Rührgeometrie und Rührertyp ergeben sich für die Newtonzahl  $Ne$  unterschiedliche Berechnungsvorschläge, die zumeist auf experimentellen Untersuchungen beruhen. Häufig werden die  $Ne$ - und  $Re_R$ -Kennzahlen ins Verhältnis zueinander gesetzt, wie es zum Beispiel Abbildung 2.18 zu entnehmen ist.

Ein solcher Berechnungsvorschlag wurde beispielsweise für den bei hochviskosen Medien eingesetzten Wendelrührer gefunden:

$$Ne \cdot Re_R = 151 \cdot z^{0,9} \cdot s^{-2/3} \cdot \frac{H}{D} \cdot \frac{(D/d)^2}{(D/d)^2 - 1} \quad (2.38)$$

Als effiziente Bauart wird ein Durchmesser Verhältnis von  $D/d = 1,05$ , sowie eine Wendelganganzahl von  $z = 2$  und eine Wendelsteigung von  $s = 1$  empfohlen [Kra03].

Neben dem Leistungseintrag ist häufig die Rührzeit  $\theta$  von großem Interesse, weswegen mit der dimensionslosen Homogenisierzeit  $n\theta$  eine weitere Kennzahl eingeführt wird. Durch Multiplizieren mit der Drehzahl  $n$  ergibt sich zur

Veranschaulichung die Anzahl der Rührerumdrehungen  $N$ , welche zum Erreichen der Zielhomogenität erforderlich ist. Abbildung 2.19 zeigt den Einfluss verschiedener Rührertypen auf die dimensionslose Durchmischungskennzahl  $n \cdot t_M$  als Funktion der Reynoldszahl.

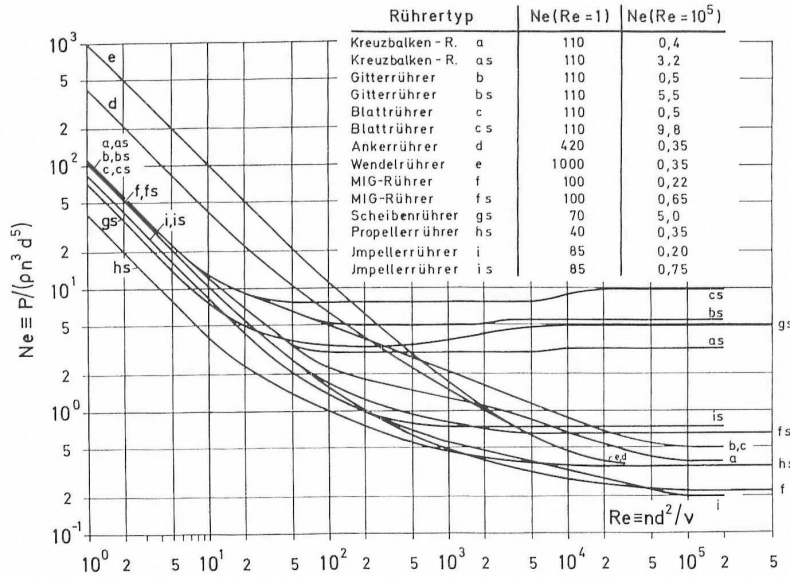


Abbildung 2.18 – Leistungscharakteristiken von verschiedenen Rührertypen [Zlo99]

Der Wendelrührer zeigt hierbei einen sehr flachen bis hin zu näherungsweise  $Re$ -unabhängigen Verlauf. Dies bedeutet, dass zur Homogenisierung fast immer die gleiche Anzahl an Umdrehungen  $N$  benötigt wird, unabhängig von Einsatzstoff und Drehzahl  $n$ . Für die Berechnung einer solchen Homogenisierungs- bzw. Mischzeit  $t_M$  wurde folgender Zusammenhang gefunden [Kra03]:

$$n \cdot t_M = 168 \cdot \sqrt{\frac{S}{z}} \tag{2.39}$$

Die Gleichungen (2.38) und (2.39) sind gültig für das chargenweise Einmischen von separaten, homogenen Einsatzstoffen. Die Homogenisierung aus

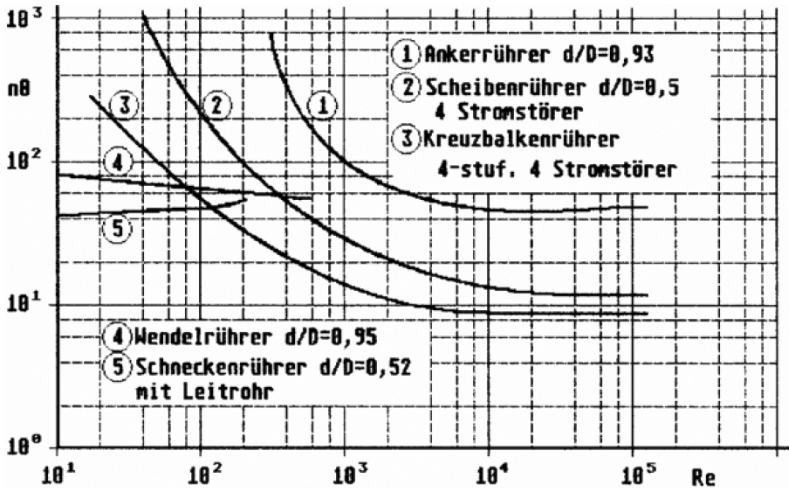


Abbildung 2.19 – Mischzeitcharakteristiken einiger Rührertypen [Sti09]

abgesetzten Suspensionen ist hiervon ausgenommen und wird im nachfolgenden Abschnitt 2.3.5.2 diskutiert.

Wenn die in der Reynoldszahl  $Re$  enthaltene Viskosität  $\eta$  nicht-Newton'sches Verhalten zeigt, muss eine für den Mischprozess repräsentative Viskosität  $\eta_{\text{repr}}$  berechnet werden, welche sich aus der repräsentativen Scherrate  $\dot{\gamma}_{\text{repr}}$  und der Drehzahl  $n$  ableitet [Met57]:

$$\dot{\gamma}_{\text{repr.}} = k \cdot n \quad (2.40)$$

Die Metzner-Otto Konstante  $k$  ist für jeweils geometrisch ähnliche Rührer gültig und beträgt beispielsweise für den Wendelührer  $k = 30$  [Kne83].

Für hochbeladene Suspensionen mit bis zu 30 vol.-% Feststoffkonzentration ist hinsichtlich der Suspensionsviskosität ebenfalls eine Modifikation nötig. Wie bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellt, muss ein relativer Viskositätskoeffizient  $\eta_r$  bestimmt werden: Die hierfür nachfolgend vorgestellte Gleichung (2.41) ist hierbei auch gültig für eine ungleichmäßige Konzentrationsverteilung.

lung sphärischer Partikel im Rührtank [Pas83]:

$$\eta_{r, \text{Pasquali}} = 1 + 2,5c_v + 10,06c_v^2 + 0,00273e^{16,6c_v} \quad (2.41)$$

### 2.3.5.2 Anfahrleistung zum Aufwirbeln abgesetzter Feststoffsedimente

Wenn der Rührer in das Sediment einer Suspension hineinragt, ist ein deutlich höheres Anfahrmoment zu erwarten, wie es qualitativ in Abbildung 2.20 gezeigt ist.

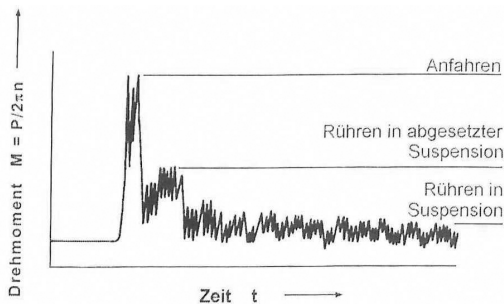


Abbildung 2.20 – Drehmoment beim Anfahren aus abgesetzter Suspension [Kra03]

Zur Beurteilung des Homogenisierungsfortschritts existieren eine Reihe von experimentellen Methoden, von denen sich bei hinreichend niedriger Rührgutviskosität das 90%-Kriterium und das 1 s-Kriterium etabliert haben. Ersteres besagt, dass sich über der durchmischten Suspension eine Schicht aus nahezu reiner Flüssigkeit befindet, die 10% der Gesamtfüllhöhe ausmacht. Beim 1 s-Kriterium darf kein Partikel länger als eine Sekunde am Behälterboden verweilen. Beide Methoden können beispielsweise mit optischen oder radio-metrischen Messungen während des Aufrührens realisiert werden.

Das beim Anfahren stoßartig beanspruchte Sediment kann anfangs als Festkörper betrachtet werden, der sich zunächst elastisch verformt und nach Überschreiten von Beanspruchungsgrenzen plastisch fließt, was mit einer Volumenausdehnung einhergeht. Anders als bei trockenen Schüttgütern sorgt jedoch die Flüssigkeit noch zusätzlich für eine kapillare Reibung zwischen

den Partikeln, wodurch das Anfahr Drehmoment eine Größenordnung größer sein kann, als das stationäre Drehmoment. Bereits nach 1 s ist das maximale Anzugsmoment überwunden und nach weiteren 3 s ist eine grobe Angleichung an das stationäre Drehmoment eingetreten [Mül83].

Zur Strömungsbeschreibung während des Anfahrens aus Feststoffschüttungen der Dichte  $\rho_S$  wird die in Gleichung (2.16) eingeführte Rühr-Reynoldszahl von [Voc75] mit einem Anfahr-Ansatz zum Überwinden der horizontalen Gesamtspannung  $\sigma_x$  modifiziert:

$$Re_* = \frac{\frac{\rho_S}{2} \cdot n^2 \cdot d^2}{\sigma_x} \quad (2.42)$$

Hierauf aufbauend wird zur Beschreibung des Anfahrens aus abgesetzten Suspensionen neben dem Feststoff zusätzlich auch die zu bewegende Fluidmasse unter dem Einfluss der Erdbeschleunigung  $g$  über die Dichte  $\rho_F$ , sowie die Rührer-Eintauchtiefe  $y_0$  in das Sediment berücksichtigt [Kip83]:

$$Re_A^* = \frac{n^2 \cdot d^2}{\left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_S}\right) \cdot y_0 \cdot g} \quad (2.43)$$

Auch die in Gleichung (2.36) eingeführte Newtonzahl wird in [Kip83] über

$$Ne_A^* = \frac{P}{\rho_S \cdot n^3 \cdot d^5} \quad (2.44)$$

entsprechend modifiziert, wobei von [Voc75] ein Zusammenhang der Form

$$Ne_A^* = \frac{1}{Re_*} + \xi \quad (2.45)$$

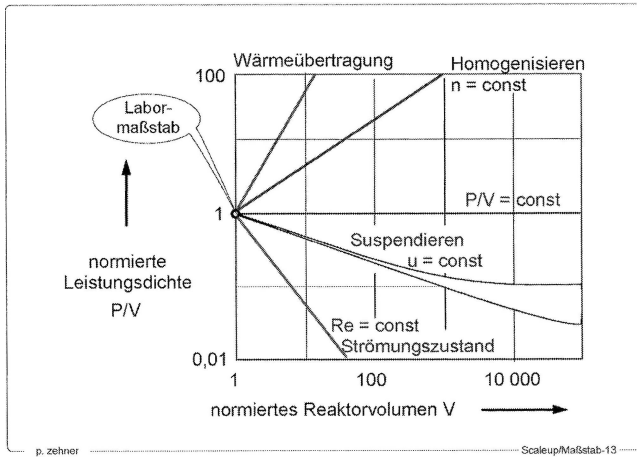
mit einer stoffabhängigen Variablen  $\xi$  vorgeschlagen wird.

### 2.3.6 Skalierbarkeit von Mischprozessen

Ein Scale-Up des Mischervolumens  $V$  hat ein Ansteigen im Leistungsverbrauch  $P$  zur Folge, der mit dimensionsanalytischen Überlegungen abgeschätzt werden kann. Da allerdings häufig zu viele Einflussgrößen vorliegen,

ergibt sich für komplexe Mischsysteme die Notwendigkeit für modellhafte Maßstabsübertragungen, die auf Laborerfahrungen beruhen.

Abbildung 2.21 zeigt, wie sich ausgehend von einer Laborausführung der volumenspezifische Leistungseintrag ( $P/V$ ) bei unterschiedlichen Mischaufgaben entwickelt.



**Abbildung 2.21** – Volumenspezifischer Leistungseintrag ( $P/V$ ) als Funktion des Mischervolumens [Kra03]

Für den in dieser Arbeit relevanten Fall des Suspendierens kann festgehalten werden, dass mit konstanter Umfangsgeschwindigkeit  $u = \pi dn$  gleiche Suspendierzustände erreicht werden [Kra03]. Der volumenbezogene Leistungseintrag folgt überdies im Bereich  $1 < V < 1000$  dem Potenzgesetz

$$\frac{P}{V} \sim V^{-\frac{1}{3}}, \quad (2.46)$$

wobei  $V$  hierbei für das auf den Labormaßstab normierte Mischervolumen steht.

Eine noch konservativere Abschätzung ist das Büche-Theorem, nach dem die volumenspezifische Leistung ( $P/V$ ) = konstant gehalten wird. Unter der



Bedingung der geometrischen Ähnlichkeit<sup>2</sup> muss jedoch nach wie vor davon ausgegangen werden, dass sich alle verfahrenstechnisch relevanten Parameter ändern [Kra03].

Wenn beim Scale-Up geometrische Ähnlichkeiten eingehalten werden, so können mittels einer Dimensionsanalyse Kennzahlen zur Maßstabsübertragung abgeleitet werden. In Abschnitt 2.3.5.1 wurde mit der Newton-Zahl  $Ne$  in Gleichung (2.36) eine solche Kennzahl bereits eingeführt, welche für rotierende Rührorgane geeignet ist.

Für die Maßstabsübertragung anderer Apparate existieren wegen zu vieler Einflussfaktoren häufig keine Kennzahlen, jedoch können unter der Bedingung der geometrischen Ähnlichkeit Skalierungsgleichungen aufgestellt werden. Beispielsweise werden für Extrusionsprozesse zwei Gleichungen für das Hochskalieren des Durchsatzes  $\dot{m}$  und der spezifischen Antriebsleistung  $p = P/m$  vorgeschlagen [Sch95]:

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \left( \frac{D}{D_0} \right)^3 \quad (2.47)$$

$$p = \frac{\bar{t}}{\rho} \cdot \eta \cdot \bar{\dot{\gamma}}^2 \quad (2.48)$$

Hierbei ist die spezifische Antriebsleistung  $p$  nach dem Büche-Theorem konstant, und damit maßstabsunabhängig. Aufgrund geometrischer Ähnlichkeiten (gleicher Füllgrad (jeweils zu 1 angenommen), konstantes L/D-Verhältnis) kann hierbei in der Regel eine konstante Verweilzeit  $\bar{t}$  (normiert auf die Länge  $\frac{1}{m}$ ) sowie eine maßstabsunabhängige mittlere Scherrate  $\bar{\dot{\gamma}}$  angenommen werden:

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{D \cdot \pi \cdot N}{h} \quad (2.49)$$

<sup>2</sup> beispielsweise ein konstantes Verhältnis von Durchmesser zu Höhe

## 2.4 Sedimentation in Suspensionen

In einer Mischung aus einem Fluid und fein darin verteilten Festkörpern kann sich unter Wirkung der Schwerkraft eine Phasentrennung einstellen. Die Feststoffpartikel sinken in Folge der höheren Dichte ab und bilden ein festkörperähnliches Sediment. Die darüber liegende Flüssigkeit wird als Dekantat bezeichnet [Zog93].

Wichtige Einflussgrößen bei der Partikelbewegung in einer ruhenden Flüssigkeit im Schwerfeld sind die Viskosität und Dichte des Fluids, sowie die Partikeldichte und -form. Für hochbeladene Suspensionen ist insbesondere die Partikelkonzentration, sowie die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln von großer Bedeutung. Zudem müssen strömungstechnische als auch thermodynamische Randbedingungen berücksichtigt werden [Sal07].

Um das Sedimentationsverhalten hochbeladener Suspensionen verstehen zu können, wird nachfolgend zunächst das Absetzverhalten eines Einzelpartikels eingeführt. Danach wird auf das Sinkverhalten von höher-beladenen Suspensionen eingegangen.

Unter der Annahme eines kugelförmigen Partikels kann für hinreichend kleine Reynoldszahlen (Stokesbereich:  $Re \ll 1$ ) eine stationäre Sedimentationsgeschwindigkeit  $w_s$  in Folge der Erdbeschleunigung  $g$  berechnet werden [Sti09]:

$$w_s = \frac{d^2 \cdot (\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Fluid}}) \cdot g}{18 \cdot \eta_{\text{Fluid}}} \quad (2.50)$$

Diese Berechnungsvorschrift ist allerdings nur gültig für Feststoffvolumenkonzentrationen von unter 1%, weswegen in den nachfolgenden Abschnitten auf höher beladene Suspensionen eingegangen wird.

Weichen die Feststoffteilchen von der Kugelform ab, so wird die Sinkgeschwindigkeit  $w_s$  über:

$$w_{s, \text{ nicht-kugelförmig}} = \frac{d_V}{d_S} \cdot w_s \quad (2.51)$$

berechnet, wobei die Teilchengrößen  $d_V$  und  $d_S$  die Kugeläquivalenzdurchmesser für eine Kugel gleichen Volumens  $V$  bzw. gleicher Oberfläche  $S$  darstellen [Luc04].

### 2.4.1 Sedimentation höher beladener Suspensionen ohne Flockung

Sind die Haftkräfte zwischen Partikeln kleiner als Massen- und Druckkräfte, so tritt in diesen Partikelschwärmen keine Flockung auf [Bra73]. Beim Absinken zieht ein Partikel ein kleines Flüssigkeitsvolumen mit sich, wobei aus Kontinuitätsgründen ein ebenso kleines Flüssigkeitsvolumen auch wieder aufsteigen muss. Aufgrund dieser Wechselwirkungen kann die Sinkgeschwindigkeit ab einer Volumenkonzentration von  $c_V > 2\%$  nicht mehr nach Gleichung (2.50) bestimmt werden, weswegen die Schwarmsinkgeschwindigkeit  $w_{ss}$  eingeführt wird. Diese hängt in erster Linie von der Volumenkonzentration  $c_V$  ab, und der Partikeldurchmesser verliert an Bedeutung.

Im Bereich  $2\% \leq c_V \leq 10\%$  reißen größere, und damit schneller sedimentierende Partikel die kleineren Teilchen mit, und erhöhen somit die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit  $w_{ss}$ . Ab Konzentrationen  $c_V > 10\%$  reduziert sich die Schwarmsinkgeschwindigkeit  $w_{ss}$  wesentlich gegenüber der Einzelkornsinkgeschwindigkeit, aufgrund des der Partikelbewegung entgegengerichteten Flüssigkeitsvolumenstroms [Bic97].

Zur Berechnung der Schwarmsinkgeschwindigkeit  $w_{ss}$  existieren mehrere Modelle, welche sich in drei hydrodynamische Betrachtungen aufteilen lassen [Sch03]:

1. Die Suspension wird als **Kontinuum** aufgefasst, wobei dessen Dichte und Viskosität eine Funktion der Feststoffkonzentration ist. Damit sind die vorher genannten Formeln weiter gültig und die Parameter müssen durch die **Kontinuumseigenschaften** (Suspensionsdichte, -viskosität) statt der Fluideigenschaften ersetzt werden.
2. Der Feststoff wird als **durchströmte Partikelschüttung** aufgefasst. Zur Berechnung muss hier ein geeignetes Durchströmungsmodell gewählt werden. Ein Beispiel hierfür wären Gleichungen nach Darcy oder Carman-Kozeny (siehe [Sti09], S.146ff).
3. Die Suspension wird als **Zweiphasensystem** mit den Eigenschaften der einzelnen Phasen behandelt. In diesem Fall müssen verschiedene

Wechselwirkungseffekte (z.B. Schwarmturbulenz, Gegenströmung) berücksichtigt werden.

Das bekannteste Beispiel für die Betrachtung der Suspension als Kontinuum ist das empirische Modell nach Richardson und Zaki [Ric54]: Unter der Annahme kugelförmiger Partikel wird die Schwarmsinkgeschwindigkeit  $w_{ss}$  über die volumetrische Beladung  $c_V$  zur Sedimentationsgeschwindigkeit  $w_s$  eines einzelnen Partikels nach Stokes wie folgt in Relation gesetzt:

$$\frac{w_{ss}}{w_s} = (1 - c_V)^{\alpha(Re)} \quad (2.52)$$

Hierbei ist der Exponent  $\alpha(Re)$  ein experimentell ermittelter Koeffizient als Funktion der Reynoldszahl, der im interessierenden Fall den konstanten Wert  $\alpha(Re) = 4,65$  annimmt [Sti97]. Die Anwendung dieser Beziehung ist bis zu Volumenkonzentration von  $c_V = 30\%$  gültig und setzt eine Suspension ohne Flockung voraus, welche im nächsten Abschnitt eingeführt wird. Weitere Beispiele für die Modellierung der Suspension als Kontinuum weichen von Gleichung (2.52) leicht ab ([Ste44], [Zeh85]), basieren jedoch alle auf der Überlegung, dass sich die Schwarmsinkgeschwindigkeit  $w_{ss}$  mit steigender volumetrischer Beladung  $c_V$  reduziert (für  $Re < 0,2$  und  $c_V \leq 30 \text{ vol.-%}$ )

Für die Betrachtung der ungeflockten Suspension als Zweiphasensystem wird exemplarisch ein Modell von [Bra73] vorgestellt, welches für Feststoffkonzentrationen im Bereich  $5\% \leq c_V \leq 60\%$  bei kleinen Reynoldszahlen gültig ist. Hierbei wird die von den absinkenden Partikeln verursachte Schwarmturbulenz als Faktor  $k_T$  zusammengefasst, welcher mit dem Term  $k_G$  als Faktor für die vom Schwarm verursachte Gegenströmung des Fluids multipliziert wird:

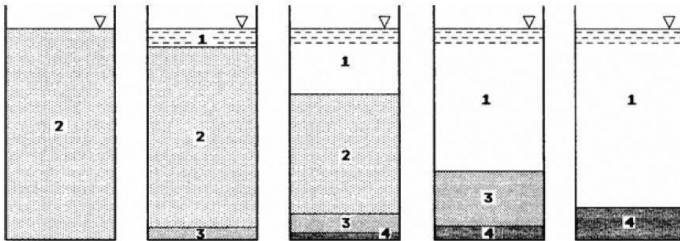
$$\frac{w_{ss}}{w_s} = \underbrace{\frac{1}{1 + \frac{c_V}{(1-c_V)^2}}}_{k_G} \cdot \underbrace{\frac{1 - c_V}{1 + \frac{1,05}{\sqrt{1 + (\frac{\pi}{12c_V})^2} - \frac{1}{2}}}}_{k_T} \quad (2.53)$$

Eine alternative Sichtweise ist die differentielle Betrachtung von horizontalen Schichten gleicher Konzentration, welche sich mit fortschreitender Sedimentation aufwärts bewegen [Kyn52].

### 2.4.2 Absinken von geflockten Suspensionen

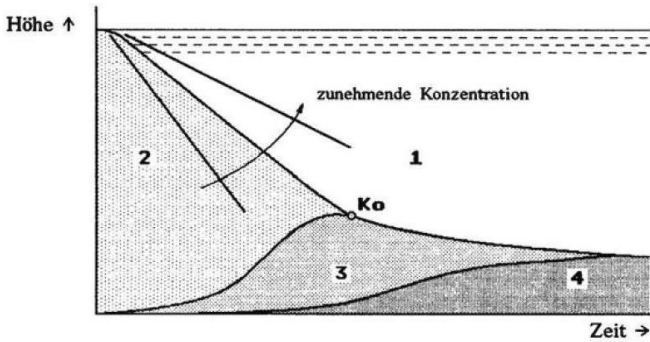
Sehr feinkörnige Partikel und Partikel, die sich in ihrer Dichte nur wenig vom Fluid unterscheiden, sedimentieren nur sehr langsam. Wenn solche Partikel zu sogenannten „Flocken“ agglomerieren, sinken sie gemeinsam als größeres Gebilde oder Cluster schneller ab. Weder die Größe noch die Dichte dieser Flocken sind vorherbestimmbar, sie beeinflussen sich gegenseitig und stellen selbst sowohl umströmte als auch durchströmte Systeme dar. Deshalb ist das Absinken geflockter Suspensionen nicht so einfach vorausberechenbar. Es existieren jedoch Untersuchungen, nach denen die Sedimentation mit partiellen Differentialgleichungen simuliert wird [Gar04].

In Absetzversuchen stellt sich bei geflockten Suspensionen die Zonensedimentation ein, bei der sich zunächst von oben nach unten zunehmend eine Zone mit klarer Flüssigkeit (1) bildet. Am Boden komprimiert sich der Feststoff zu einer stärker werdenden Schlammschicht (3). Die dazwischen befindliche Suspension (2) bildet scharfe Phasengrenzen, die sich mit der Zeit verschieben. Mit fortschreitender Sedimentation stellt sich unten ein verdichtetes Sediment (4) ein. Die entsprechenden Standbilder eines solchen Absetzversuches sind in Abbildung 2.22 illustriert [Sti97].



**Abbildung 2.22** – Zonensedimentation [Sti97]: (1) Klarflüssigkeitszone, (2) Sedimentationszone, (3) Kompressionszone, (4) verdichtetes Sediment

Wenn die Phase mit der ursprünglichen Suspension (2) verschwindet, ist der sogenannte Kompressionspunkt (Ko) erreicht, nach welchem das weitere Absetzen deutlich langsamer erfolgt, wie man auch den zusammenfassenden zeitlichen Konzentrationsverläufen aus Abbildung 2.23 entnehmen kann [Sti97].



**Abbildung 2.23** – Zeitlicher Verlauf der Zonensedimentation [Sti97] mit Kompressionspunkt  $K_o$

In der praktischen Anwendung wird wegen der einfachen Detektion die Sinkgeschwindigkeit über die Änderungen der Klarflüssigkeitsgrenzen zwischen den Zonen (1) und (2) gemessen. Bis zum Kompressionspunkt  $K_o$  wird oft ein lineares Verhalten beobachtet, welches ebenfalls nach der Gleichung von Richardson-Zaki (2.52) berechnet werden kann. Sowohl bei der nach (2.52) berechenbaren Schwarm sedimentation als auch bei der Zonensedimentation spielen die Größe, Dichte und Form der Partikel eine untergeordnete Rolle. Der entscheidende Parameter ist die volumetrische Partikelbeladung  $c_V$ .

### 3 Eingesetzte Messmethoden und Vorstellung der untersuchten Apparate

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Messmethoden zur Charakterisierung der Pyrolyseprodukte sowie die verwendeten Misch- und Rührapparate vorgestellt. Zur Produktcharakterisierung zählt hierbei die Bestimmung der Kokspartikelform und Schüttgutporosität, sowie die Viskositätsmessung aller fließfähigen Produkte. Darauf aufbauend werden alle Einsatzstoffe auf ihre Brennwerte hin untersucht. Für die Erfassung der Feststoffkonzentration als Funktion der Höhe wird ein eigener Sedimentations-Messapparat entwickelt, der auf der höhenabhängigen Probenahme und anschließender Feststofffiltration basiert.

Der Vergleich verschiedener Mischapparate erfolgt mit zwei Kolloidmischern, zwei Extrudern und einem Inline-Homogenisator, wobei zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auch eine zusätzliche Exzentrerschwingmühle zum Einsatz kommt. Für das Homogenhalten von Suspensionen werden verschiedene Rührapparate und -organe, sowie eine Exzentrerschneckenpumpe vorgestellt.

#### 3.1 Messtechnik zur Charakterisierung von Pyrolysekoks

Zur Bestimmung des **Schüttguthohlraumvolumens** kommt das am Institut für funktionelle Grenzflächen (IFG) des KIT verwendete Quecksilberporosimeter „PASCAL 440“ des Herstellers *Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA* mit einem Porengrößenmessbereich von 36 nm bis 15 µm zum Einsatz. Eine pyknometrische Untersuchung zur Berücksichtigung der Mikroporen ( $2\text{ nm} \leq d$ ) wurde auch in Erwägung gezogen. Allerdings ergab eine Voruntersuchung (Helium-Porosimetrie) mit Strohkoksen für die Porengrößen  $d \leq 300\text{ nm}$  ein Porenvolumen von nur  $v_{\text{Mikroporen}} = 0,03\text{ cm}^3/\text{g}$ , was verglichen mit dem später noch ermittelten Schüttguthohlraumvolumen weniger als 1 % ausmacht.

Der **Aschegehalt** (auch Mineralanteil oder Anorganikanteil) von Koksproben wird durch Verbrennung bei 815 °C bestimmt.

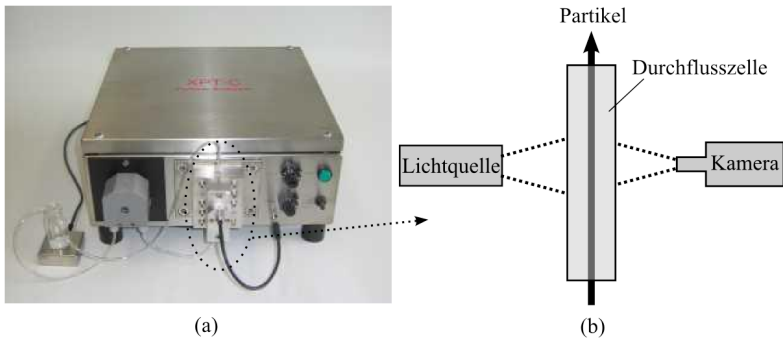
Von der Vielzahl an Messmethoden [Sti09] zur Bestimmung der **Partikelgröße** wird das abbildende Verfahren ausgewählt, da dies die einzige Methode ist, um die reale Geometrie einzelner Partikel zu erfassen [All90]. Hierbei werden einzelne Partikel anhand (meist vergrößerter) photographischer Aufnahmen vermessen, wobei verschiedene Parameter wie maximale Ausdehnung  $d_{MF}$  (Max-Feret-Durchmesser), Projektionsumfang  $U_{Proj}$  oder Projektionsfläche  $A_{Proj}$  analysiert werden.

Beim Durchfluss einer stark verdünnten Partikelsuspension durch eine Fotozelle, richten sich längliche Partikel tendenziell in Strömungsrichtung aus, und plättchenförmige Partikel zeigen auf dem Objektträger eines Mikroskops in der Regel ihre größte Projektionsfläche. Verfahrensbedingt werden die Partikel also in genau der Orientierung mit dem größten Informationsgehalt abgebildet, allerdings ist eine direkte Aussage über die exakte räumliche Ausdehnung von Partikeln aufgrund der zweidimensionalen Projektionsebene nicht möglich. Zur Minimierung der statistischen Fehler muss außerdem eine repräsentative und ausreichend große Partikelmenge des Gesamtkollektivs analysiert werden, was aber dank rechnergestützter Partikel-Identifikation und -Analyse sowie numerischer Datenverarbeitung kein Problem darstellt.

Die starke Verdünnung ist notwendig, damit es nicht zu Überlagerungen zweier Partikel kommt, welche dann als Einzelpartikel ausgemessen werden würden. Um stabile Agglomerate vor der Aufnahme zu vermeiden, wurde die stark verdünnte Suspension vorher noch zusätzlich mit einem Ultraschallstab (UP200S, 200 W, 24 kHz, 96 J/ml, *Hielscher GmbH, Teltow*) behandelt. Der Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung wurde in einer Diplomarbeit systematisch nachgewiesen [Pan11].

Zur dynamischen Bildanalyse der eingesetzten Kokspartikel kommt der *XPT-C Particle Analyser* der Firma *PS Prozesstechnik GmbH, Basel* zum Einsatz, siehe Abbildung 3.1. Die stark verdünnte Partikelsuspension wird durch eine von einer Lichtquelle bestrahlten Fotozelle gepumpt. Eine gegenüberliegende Kamera erfasst wie in Abbildung 3.1b schematisch dargestellt die Partikelschatten.





**Abbildung 3.1** – (a) XPT-C Particle Analyser mit (b) Prinzipskizze

Die in Grauwerten (0 bis 255) aufgenommenen Bilder werden an die Betriebssoftware gesendet und den eingegebenen Vorgaben und Einstellungen entsprechend in Echtzeit analysiert. Die Bildrate hängt hauptsächlich von der Rechenleistung des verwendeten Rechners ab und darf ein Maximum nicht überschreiten, um Doppelmessungen einzelner Partikel zu verhindern. Von den zur Verfügung stehenden Analysemodi werden der *Single*- und der *Scatter Measurement*-Modus verwendet.

Im *Single Measurement*-Modus werden Partikel grundsätzlich wie Kugeln behandelt, wodurch keine Aussagen zur Partikelform getroffen werden können. Es wird im Vorfeld ein Kugel-Äquivalenzdurchmesser, die Partikelklasse sowie die Gewichtung  $r$  (siehe Abschnitt 2.1.1) festgelegt, sodass während der Messung direkt eine Partikelgrößenverteilung erstellt werden kann. Da die Partikel nur hinsichtlich ihres Äquivalenzdurchmessers analysiert und kategorisiert werden, kann mit einer Rate von ungefähr fünf ausgewerteten Bildern (Frames) pro Sekunde gearbeitet werden.

Beim *Scatter Measurement* wird jeder der 20 verfügbaren Messwerte (siehe Betriebsanleitung [Sch12a]) gemessen und protokolliert, was den numerischen Aufwand stark erhöht. Die Framerate ist variabel, sie sinkt von anfangs fünf Bilder pro Sekunde kontinuierlich ab mit der Anzahl aufgezeichneter

Partikel<sup>1</sup>. Über die so erfassten Partikelabmessungen lassen sich beliebige Formfaktoren, aber natürlich auch einfache Partikelgrößenverteilungen ableiten.

## 3.2 Messung von rheologischen Größen

In Rheometern mit zylindrischen Spindeln tritt bei der Vermessung von Suspensionen häufig eine Partikelsedimentation bzw. Phasenabscheidungen oder Wandgleiten (siehe Abschnitt 2.2) auf, weswegen mit der in Abbildung 3.2(b) gezeigten Helix-Spindel ein spiralförmiges Messsystem zum Einsatz kommt.

Da die Bestimmung absoluter Viskositäten allerdings nur mit Hilfe von Messanordnungen mit definierten Scherbedingungen möglich ist (wie dies z.B. durch die Verwendung der in Abbildung 3.2(a) gezeigten Zylinderspindel), müssen bei davon abweichenden Messsystemen (z.B. spiralförmiger Messanordnungen) die darüber ermittelten Viskositätswerte den absoluten Werten mit Hilfe eines Korrekturfaktors angenähert werden.

Für alle Messungen wurde das luftgelagerte Modular Compact Rotationsrheometer MCR 102 der Firma *Anton Paar* mit den beiden in Abbildung 3.2 gezeigten Spindelsystemen verwendet, mit denen die dynamische Viskosität  $\eta$  eines Fluids ermittelt werden kann.

Als Kontrollstandard für die rheologischen Messungen kommen verschiedene Silikonöle der Firma *Brookfield* zum Einsatz, deren Viskositätswerte im Größenordnungsbereich der zu erwartenden Viskositäten der zu analysierenden Suspensionsproben liegen. Das für die Drehbewegung nötige Helixspindeldrehmoment unterscheidet sich vom Zylinderspindeldrehmoment laut Herstellersoftware um den Faktor 90,7, aber eigene Vergleichsmessungen mit den in Abbildung 3.2 gezeigten Spindeln ergeben einen mittleren Korrekturfaktor von 88. Die ermittelten Viskositätswerte stimmen bei niederen Drehzahlen nach Faktorangepassung zwischen Helix- und Spindelmesssystem im Rahmen einer Messungenauigkeit von  $\leq 7\%$  überein. Allerdings weichen für Drehzahlen von  $n = 100 \text{ min}^{-1}$  und größer die faktorkorrigierten Werte

<sup>1</sup> nach 5000 Partikeln lag die Aufzeichnungsrate bei etwa 0,4 Bildern pro Sekunde



(a) Zylinder-Spindel CC27-SN27965



(b) Helix-Spindel ST24-2HR-37/120-SN29240

**Abbildung 3.2** – Spindelsysteme für Rotationsrheometer der Firma *Anton Paar*

der Helixspindel z.T. um über 100% von den ermittelten Absolutwerten der Zylinderspindel ab, da insbesondere bei höheren Temperaturen und Drehzahlen turbulentes Verhalten auftritt. Aus diesem Grund wird für Vergleiche verschiedener Suspensionen untereinander eine Drehzahl von  $n = 50 \text{ min}^{-1}$  festgelegt.

Bei Verwendung der 26,665 mm-breiten Helixspindel ist die Scherrate im 28,92 mm-breiten Messbecher nicht eindeutig definiert, weswegen auf eine Umrechnung verzichtet wird und die Viskositätswerte als Funktion der

Drehzahl angegeben werden. Bei nicht-Newton'schen Medien kann somit kein Scherraten-abhängiges Fließgesetz ermittelt werden, jedoch sind qualitativ vergleichende Aussagen möglich, welche - wenn nicht anders angegeben - bei einer konstanten Drehzahl von  $n = 50 \text{ min}^{-1}$  bestimmt werden.

### 3.3 Brennwertbestimmung

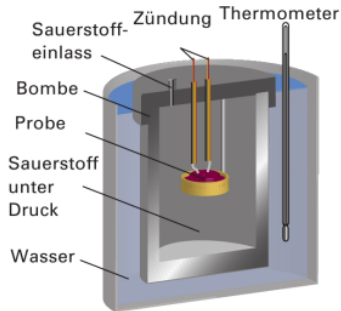
Die bei der Verbrennung und abschließender Abkühlung auf  $25^\circ\text{C}$  freiwerdende spezifische Wärmemenge wird als Brennwert, oder auch als oberer Heizwert (HHV, englisch für Higher Heating Value) bezeichnet. Der untere Heizwert ist um den Betrag der Verdampfungsenthalpie des bei der Verbrennung erzeugten Wassers niedriger als der obere Heizwert.

Für die Bestimmung der Brennwerte der zu untersuchenden Pyrolyseprodukte kommt für stark kohlenstoffhaltige Substanzen das nachfolgend vorgestellte Bombenkalorimeter zum Einsatz. Bei zu großem Wassergehalt kann jedoch keine experimentelle Brennwertmessung erfolgen, da der Brennstoff nicht gezündet werden kann. Daher wird in Abschnitt 3.3.2 eine rechnerische Methode zur Brennwertbestimmung vorgestellt.

#### 3.3.1 Brennwertmessung mit einem Bombenkalorimeter

Zur Brennwertbestimmung wird die zu untersuchende Substanz in einem geschlossenen Gefäß („Bombe“) zur Reaktion gebracht. Dieses Gefäß befindet sich wie in Abbildung 3.3 skizziert, in einem nach außen adiabaten Wasserbad. Nach vollständiger Verbrennung und Abkühlung der Produkte kann über die Temperaturerhöhung des Wassers die eingetragene Wärmemenge bestimmt, und damit der Brennwert gemessen werden [Atk13].

Die Brennwertmessungen der Pyrolysekokse, sowie der organischen Kondensate („Schwelteer“) werden mit dem Bombenkalorimeter *C5000 control* der Firma *IKA GmbH* durchgeführt. Mehrfachbestimmungen ergaben eine maximale Abweichung von 2%; der Messfehler ist somit vernachlässigbar, verglichen mit den Schwankungen aufgrund der Heterogenität der eingesetzten Biomasse.



**Abbildung 3.3** – Schematische Darstellung eines Bombenkalorimeters zur Brennwertmessung [Atk13]

### 3.3.2 Rechnerische Brennwertbestimmung

Zur rechnerischen Brennwertbestimmung stark wasserhaltiger organischer Substanzen hat sich die nachfolgende Channiwala-Gleichung [Cha02] etabliert:

$$HHV = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211c_A \quad (3.1)$$

Hierin stehen  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $S$  für den massenprozentualen Anteil der chemischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, sowie  $c_A$  für den Aschegehalt, jeweils bezogen auf die trockene Substanz. Die Gültigkeitsbereiche dieser Gleichung sind in [Cha02] aufgeführt, und werden im Rahmen der untersuchten Pyrolyseprodukte auch eingehalten.

Für die Brennwertbestimmung der wässrigen Pyrolysekondensate („Schwefelwasser“) sowie der ebenfalls stark wasserhaltigen Leichtfraktion des Schwefelers wird zunächst angenommen, dass die Anteile von Schwefel, Stickstoff und Asche vernachlässigt werden können. Der Wassergehalt (in m.-%) wird über das Karl-Fischer-Verfahren bestimmt.

Die verbleibenden Variablen  $C$ ,  $H$ ,  $O$  können durch Aufstellen und Lösen eines linearen Gleichungssystems bestimmt werden, welches auf den zusätzlichen Messungen der TOC- und CSB-Werte basiert (TOC: „total organic carbon“, englisch für: gesamter organischer Kohlenstoff, CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf).

### **3.4 Bestimmung der Feststoffkonzentration von Suspensionen**

Zur Bestimmung der Feststoffkonzentration in Suspensionen wird der Feststoff wie nachfolgend vorgestellt abfiltriert. Zudem werden weitere untersuchte Methoden zur Feststoffbestimmung vorgestellt, wobei zwischen der Massenkonzentration und der Volumenkonzentration unterschieden werden muss.

#### **3.4.1 Bestimmung der Feststoffkonzentration durch Filtration**

Die in den Kokksuspensionen enthaltenen schwerflüchtigen organischen Bestandteile weisen Siedetemperaturen auf, die deutlich über den Zündtemperaturen des Kokspulvers liegen, weswegen eine reine Verdampfung zur Bestimmung der Feststoffkonzentration ausgeschlossen werden muss.

Aus diesem Grund wird die Suspension mit etwa der zehnfachen Menge an Ethanol als Lösemittel verdünnt und dann filtriert, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Hierdurch sind nach der Filtration die Partikelzwischenräume und -poren weitestgehend nur mit Ethanol gefüllt, wonach die Probe dank der niedrigen Siedetemperatur des Ethanols problemlos im Ofen bei etwa 100 °C getrocknet werden kann. Sollten noch restliche organische Bestandteile im Filterkuchen sein, so ist zu erwarten, dass diese nach einer Trocknungszeit von etwa 8 h vollständig über die Ofen-Abzugsluft verdunstet sind. Das Gewicht der getrockneten Probe (abzüglich der vorher gewogenen Filtermasse) kann nun zum vorher erfassten Suspensionsgewicht ins Verhältnis gesetzt werden, wodurch sich die massenprozentuale Feststoffbeladung ergibt.

#### **3.4.2 Weitere untersuchte Methoden zur Feststoffbestimmung**

Zur Quantifizierung des Wassergehalts in Suspensionen wurde ein Mikrowellensensor der Firma *hf Sensor GmbH*, Leipzig, untersucht [Gir10] [Gir14].



Abbildung 3.4 – Filtration der Suspension, stark verdünnt mit Ethanol

Zur Quantifizierung des Feststoffgehaltes konnte bei Glykol-basierten Koks-suspensionen jedoch kein eindeutiger Zusammenhang gefunden werden [Nic12a]. Ebenfalls keine eindeutigen Feststoff-Korrelationen in Glykokoks-suspensionen ergaben die Untersuchungen mit einem Schallgeschwindigkeits-Sensor (Typ *LiquidSens*-Sensor der Firma *SensAction AG*) sowie eine Zeitbereichs-Reflektometrie-Messung (Time-Domain-Reflectometry, TDR-Sonde der Firma *Zadov Electronics GmbH*).

### 3.4.3 Umrechnung von Massen-% in Volumen-%

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

$$\begin{cases} \text{vol.-%} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{Feststoff}}}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}} \left( \frac{1}{\text{m.-%}} - 1 \right)} \\ \text{m.-%} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}{\rho_{\text{Feststoff}}} \left( \frac{1}{\text{vol.-%}} - 1 \right)} \end{cases} \quad (3.2)$$

## 3.5 Erfassung der Sedimentation in Suspensionen

Neben der beobachtbaren Ausbildung einer Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Suspension werden zur Erfassung der Sedimentation zwei eigene Messsysteme entwickelt und vorgestellt: Über modular aufgebaute Sedimentationszylinder wird das Absetzverhalten im Labormaßstab untersucht, während über den sogenannten „Sedimentationsturm“ im Technikumsmaßstab auch der Einfluss der Sedimentationshöhe beschrieben werden kann. Außerdem kommt zur Simulation von transportbedingten Schwingungen ein Laborrüttler zum Einsatz. Weitere denkbare Messsysteme werden in [Str13] diskutiert.

### 3.5.1 Sinkgeschwindigkeit der Phasengrenze

Die einfachste Beschreibung des Absetzverhaltens in Suspensionen ist die Änderung der Klarflüssigkeitsgrenze zwischen der Suspension und dem darüber liegenden Dekantat (siehe auch Abschnitt 2.4.2). Hierbei kann die Phasengrenze direkt auf einer Skala eines Standzylinderglases abgelesen werden. Wenn die optische Beurteilung hierfür nicht ausreicht, kann das Dekantat mit einer Pipette abgesaugt werden.

Der Standzylinder wird bis zu Sedimentationshöhen von 15 cm, 20 cm und 25 cm mit verschiedenen konzentrierten Suspensionen befüllt, um den Höheneinfluss auf das Absetzverhalten zu untersuchen.

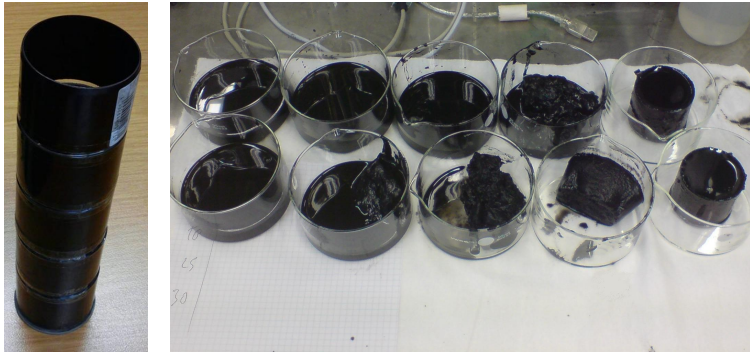
Die auf diese Weise ermittelbare Sinkgeschwindigkeit beschreibt allerdings nur das Aussedimentierverhalten, und gibt keinerlei Auskunft über die Bildung fester Sedimente oder den Konzentrationsverlauf als Funktion der Höhe, wofür nachfolgend zwei weitere Methoden vorgestellt werden.

### 3.5.2 Modular aufgebaute Sedimentationszylinder

Zur Untersuchung der Partikelsedimentation im Labormaßstab wird ein handelsüblich erhältliches Kunststoffrohr mit einem Durchmesser von  $d = 5$  cm mit einem Deckel auf einer Seite verschlossen, und senkrecht stehend auf eine



Höhe von  $h = 19\text{ cm}$  gekürzt. Dieser Zylinder ist nochmals in fünf gleichgroße Abschnitte zerteilt und mit Klebestreifen wieder zusammengefügt, wodurch sich ein Sedimentationszylinder aus fünf Modulen ergibt, der in Abbildung 3.5(a) dargestellt ist.



(a) Sedimentati- (b) aufgefangene Suspensionen aus zwei modular aufgebauten Sedi-  
onstürmchen mentationszylindern

**Abbildung 3.5** – Erfassung der Sedimentationsdichte mittels abschnittsweiser Feststoffanalyse

Nach dem Einfüllen der Suspensionen und dem Verstreichen der interessierenden Sedimentationszeiten werden die Module an den zusammengeklebten „Sollbruchstellen“ von oben ausgehend aufgeschnitten, sodass die Suspension oberhalb des Schnitts an der äußeren Rohrwand ablaufen und unten in kleinen Schalen aufgefangen werden kann. Aus den vier gleichverteilten Sollbruchstellen resultieren somit fünf Suspensionsproben (siehe Abbildung 3.5(b)) mit einem jeweiligen Volumen von  $V = 74,6\text{ cm}^3$ , von denen der Feststoffgehalt bestimmt werden kann, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben.

Zur Untersuchung des Einflusses der Beladungshöhe wurde der Aufbau verdoppelt, sodass sich ein modularer Sedimentationszylinder der Höhe  $h = 38\text{ cm}$  mit insgesamt 10 gleichgroßen Zylinderelementen ergibt. Diese Höhe stellte jedoch auch die maximale Grenze des Messverfahrens dar, da die Klebestreifen zwischen den einzelnen Zylinderelementen dem hydrostatischen

Druck teils nicht mehr zuverlässig standhalten konnten, was zu häufigen Wiederholungen der Experimente führte. Aus diesem Grund wurde mit dem nachfolgenden vorgestellten Sedimentationsturm ein weiteres Messsystem entwickelt.

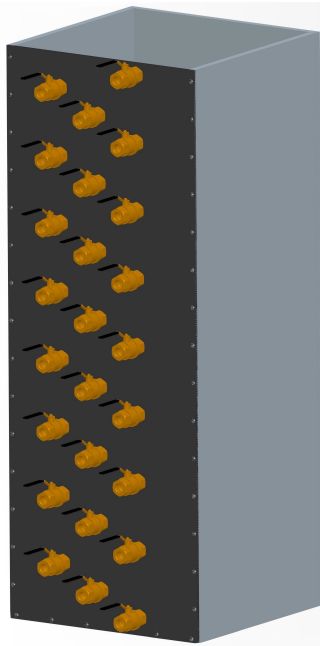
### 3.5.3 Sedimentationsmessturm

Für die Untersuchung der Sedimentation in Pyrolysekokksuspensionen im Technikumsmaßstab wurde mit dem 1,50 m hohen Sedimentationsmessturm ein eigener Messapparat entwickelt und konstruiert [Str13]. Hierbei besteht die Möglichkeit über seitlich angebrachte Kugelventile im Abstand von  $\Delta h = 6 \text{ cm}$  eine Probe von ca. 100 ml zu nehmen, welche gemäß Abschnitt 3.4.1 auf den Feststoffgehalt analysiert wird. Damit durch die mehrfachen Probenahmen der Füllgrad des Sedimentationsturms nicht signifikant absinkt, wird eine große quadratische Grundfläche mit einer Innenkantenlänge 55 cm gewählt, wodurch der in Abbildung 3.6 gezeigte Sedimentationsturm ein Innenvolumen von etwa 450 Liter aufweist. Eine nicht vollständige, sondern beispielsweise nur halb-volle Befüllung des Sedimentationsturms erlaubt zudem Experimente zum Einfluss der Sedimentationshöhe auf das Absetzverhalten.

Der Boden und drei der vier Wände bestehen aus PVC und sind miteinander verschweißt, die vierte Wand ist aus Stahl gefertigt, trägt die insgesamt 25 Kugelhähne, und kann zwecks Reinigung dank Schraubverbindung wieder demontiert werden.

### 3.5.4 Sedimentationsmessung in rüttelnder Umgebung

Wird eine sedimentierende Suspension per LKW oder Bahn transportiert (näheres siehe Kapitel 8), so ist mit vibrationsartigen Belastungen auf die Feststoffpartikel zu rechnen. Aus diesem Grund wird die Partikelsedimentation in einer rüttelnden Umgebung untersucht, wofür der Laborschüttler *Certomat U* der Firma *Sartorius AG* eingesetzt wird. In diesen wird ein modular aufgebauter Sedimentationszylinder (siehe Abschnitt 3.5.2) fest eingespannt, und mit einer Rüttelfrequenz von  $f = 1,5 \text{ Hz}$  sowie einer Rüttelamplitude von  $x = 2,5 \text{ cm}$  angeregt.



(a) Entwicklung und Konstruktion  
[Str13]



(b) Frontansicht des Messapparats

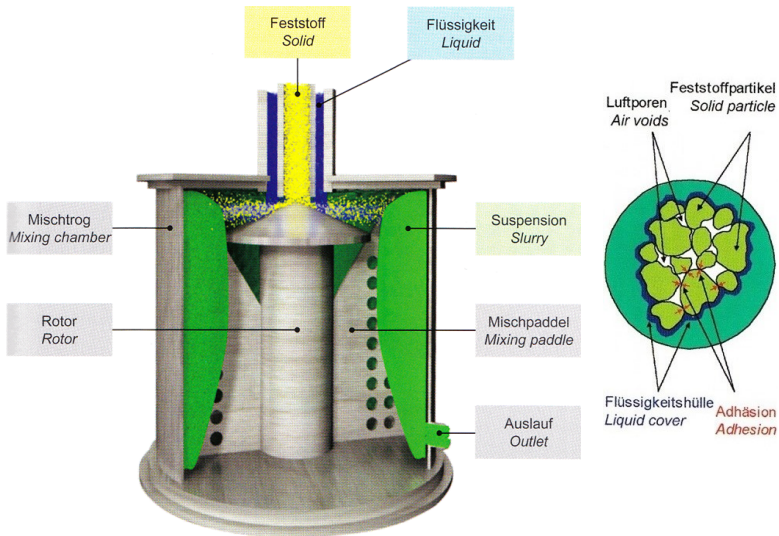
**Abbildung 3.6** – Sedimentationsmessturm mit 25 durchnummerierten Kugelventilen zur Probenahme und anschließender Feststoffbeladungsanalyse

### 3.6 Vorstellung der verschiedenen Mischapparate zur Herstellung von Kokssuspensionen

Nachfolgend werden neben zwei kolloidalen Mischsystemen zwei Laborextruder, sowie ein industrieller Inline-Homogenisator vorgestellt.

### 3.6.1 Kolloidmischer für fließfähige Suspensionen

Seit Beginn des bioliq®-Projektes werden zum Mischen der Pyrolyseprodukte Kolloidmischer der Firma *MAT Mischanlagentechnik GmbH* verwendet. Diese Art von Mixern wird beispielsweise verwendet um Spezialbeton anzumischen, oder bei anderen Anwendungen, bei denen pulverförmiger Feststoff mit Flüssigkeit zu einer homogenen Suspension vermischt werden soll. Verglichen mit anderen Mischapparaten zeichnet sich diese Mischtechnik durch eine erzwungene Strömung und durch hohe lokale Scherkräfte aus, die insbesondere durch die perforierten Mischpaddel hervorgerufen werden, siehe Abbildung 3.7(a). Da die Partikel wie in Abbildung 3.7(b) skizziert zunächst als Agglomerate vorliegen, sind diese hohen Scherkräfte auch nötig, um alle Partikel vollständig mit Flüssigkeit zu benetzen.



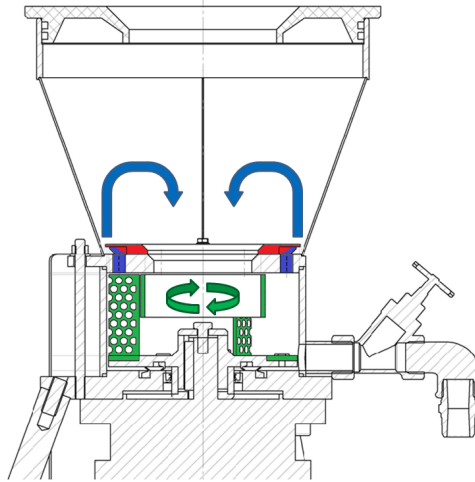
(a) Prinzipieller Aufbau von kolloidalen Mixern

(b) Partikelagglomerat

Abbildung 3.7 – Kolloidales Mischen von fließfähigen Suspensionen [MAT11]

### 3.6.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip des Kolloidmischers

Der vollständige Mischapparat besteht aus zwei Bereichen: dem unteren zylindrischen Bereich, in welchem sich die Rührpaddel befinden, und dem oberen konischen Bereich, wie in Abbildung 3.8 illustriert.



**Abbildung 3.8** – Technische Zeichnung des Kolloidmischers mit Sekundärzirkulation (blaue Pfeile) und demontierbarem Ring (rot) für zusätzliche Scherbeanspruchung

Im unteren zylindrischen Bereich wird das Fluid enormen Scherkräften ausgesetzt, da das ganze Volumen durch die in Abbildung 3.8 grün eingefärbten perforierten Rührpaddel zum Rotieren gezwungen wird (Primärzirkulation). Dies führt dank hoher Scherkräfte auch zu einer Zerkleinerung der Feststoff-Agglomerate.

Aufgrund der starken Zentrifugalkräfte strömt das Fluid entlang der Mischerrinnenwand von unten nach oben in den oberen konischen Bereich, von dort in die Mitte, und entlang der Rotationsachse wieder nach unten, wodurch sich eine Sekundärzirkulation ausbildet (dargestellt durch die blauen Pfeile in Abbildung 3.8). Diese Sekundärzirkulation gleicht Konzentrations- und Temperaturunterschiede aus, und ist daher für die Homogenisierung der Suspension verantwortlich, so lange die Viskosität nicht zu hoch ist.

Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft, wie die Sekundärzirkulation über charakteristische Wirbel in der Mischermittle ein Absenken des Füllstands verursachen, und so das Zumischen weiteren Feststoffs unterstützen. Eine Erhöhung der Drehzahl führt hierbei zu stärkeren Wirbeln, und zu einer Vergrößerung der Füllstandsdifferenz zwischen Mischermittle und Wandnähe. Prinzipiell werden solche Tromben über die in Abschnitt 2.3.5.1 vorgestellte Froude-Zahl  $Fr$  (2.37) beschrieben, allerdings wird hiervon Abstand genommen, da die komplexe Mischergeometrie die Trombenbildung entscheidend beeinflusst.



**Abbildung 3.9** – Sekundärzirkulation im Laborkolloidmischer mit charakteristischen Wirbeln (35 m.-% ungemahlener Strohkokks in 2 Liter Ethylenglykol) bei  $990 \text{ min}^{-1}$

Am Boden des oberen konischen Bereichs ist eine demontierbare Ringscheibe (in Abbildung 3.8 rot dargestellt) angebracht, die über zylindrische Abstandshalter nach oben in der Montage-Höhe variabel positioniert werden kann. Mit diesem Ring ist es möglich, zusätzliche Scherbelastungen auf das Fluid aufzubringen, da das Fluid durch Anheben des Ringes gezwungen ist, durch den so eingestellten Spalt zu fließen, der zwischen dem Ring und dem darunter liegenden Flansch entsteht.

### 3.6.1.2 Vorstellung der verwendeten Mischer

Die Experimente werden mit einem fünf Liter fassenden Laborkolloidmischer durchgeführt, sowie mit der kolloidalen Mischstation der bioliq®-Pilotanlage,

die je nach Feststoffkonzentration auf einen Durchsatz von mehreren 100 kg/h ausgelegt wurde.

### 3.6.1.2.1 Laborkolloidmischer

Der in Abbildung 3.10 gezeigte Laborkolloidmischer (Typ SC-05-K von *MAT Mischanlagentechnik GmbH*, Immenstadt) hat im unteren zylindrischen Mischbereich ein Füllvolumen von etwa zwei Liter. Der obere konische Homogenisierbereich fasst etwa drei Liter, und ist zur Temperatur-Beeinflussung als Kühlmantel konstruiert, welcher an ein Kühlsystem angeschlossen werden kann, siehe auch Abschnitt 3.6.1.3.2.

Die Nennleistung beträgt  $P_{\text{nenn}} = 1,5 \text{ kW}$  bei einer Maximalleistung von  $P_{\text{max}} = 3,0 \text{ kW}$ . Als Mischergeschwindigkeit wurde, wenn nicht anders angegeben, immer die maximale Drehzahl von  $n_{\text{max}} = 1500 \text{ min}^{-1}$  gewählt. Unterhalb dieser Drehzahl muss das Einsaugen und Verteilen des Kokspulvers teils manuell mit einem Spachtel unterstützt werden, da die Kokspartikel sonst einfach nur auf der Oberfläche schwimmen und nicht vom Fluid benetzt, bzw. von der Sekundärrotation nach unten gezogen werden.

Um den Einfluss des Abstands zwischen Rührpaddel und der Innenwand ( $d = 156 \text{ mm}$ ) zu untersuchen, werden zwei Rührer mit unterschiedlicher Paddellänge untersucht, siehe Abbildung 3.11.

Der Spalt unter der demontierbaren Ringscheibe ist als Werkseinstellung nur ca. 1 mm breit. Mit Hülsen und längeren Schrauben kann der Ring angehoben werden, wodurch im Rahmen der Experimente der Einfluss der Spaltbreite auf den Mischvorgang untersucht wird.

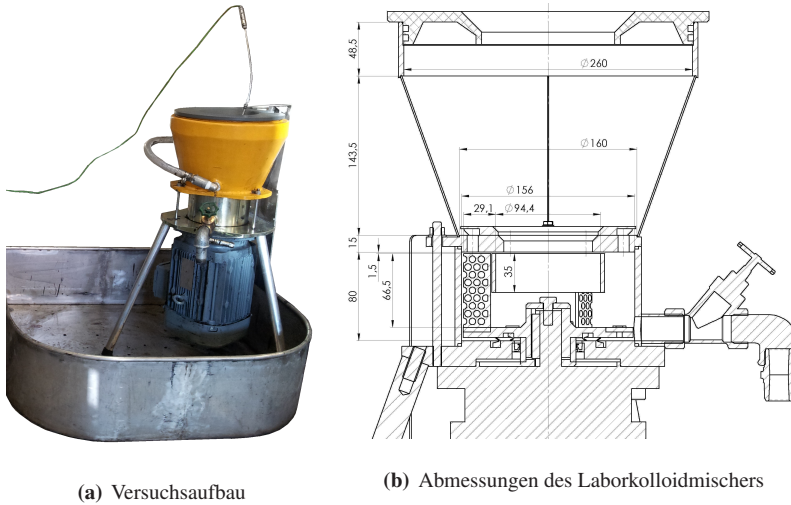


Abbildung 3.10 – Verwendeter Laborkolloidmischer



Abbildung 3.11 – Rührer mit perforierten Paddeln und unterschiedlichen Durchmessern:  
 $d_{\text{links}} = 152 \text{ mm}$  (Paddellänge 25 mm);  $d_{\text{rechts}} = 138 \text{ mm}$  (Paddellänge 18 mm)

### 3.6.1.2.2 Mischstation der bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage

Der Kolloidmischer (Typ SCC-10-K von *MAT Mischanlagentechnik GmbH*, Immenstadt) der bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage hat ein Gesamtvolumen von etwa 450 Liter, und ist als semi-kontinuierliche Mischstation wie in Abbildung 3.12 skizziert ausgeführt.



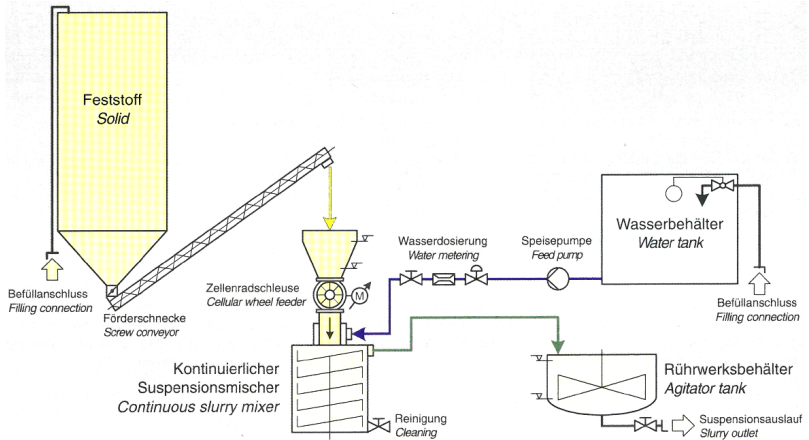


Abbildung 3.12 – Anlagenschema [MAT11] der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

Da keine technischen Zeichnungen vorliegen, muss das von den Mischpadeln definierte Mischtrogvolumen zusammen mit allen anderen Abmessungen abgeschätzt werden (siehe Anhang B.1). Hierbei wird aufgrund geometrischer Ähnlichkeit

$$\frac{d_{\text{Labor}} = 156 \text{ mm}}{D_{\text{Labor}} = 160 \text{ mm}} = \frac{d_{\text{bioliq}} \approx 390 \text{ mm}}{D_{\text{bioliq}} = 400 \text{ mm}} = \text{konstant} \quad (3.3)$$

sowie

$$\frac{D_{\text{Labor}} = 160 \text{ mm}}{H_{\text{Labor}} = 80 \text{ mm}} = \frac{D_{\text{bioliq}} = 400 \text{ mm}}{H_{\text{bioliq}} \approx 200 \text{ mm}} = \text{konstant} \quad (3.4)$$

angenommen. Der obere Homogenisierbereich ist hierbei nicht mehr konisch, sondern ebenfalls zylindrisch konstruiert (siehe auch Abbildung B.1 im Anhang). Zusätzlich befindet sich in diesem Bereich ein Wendelrührer ( $P = 0,37 \text{ kW}$ ,  $n = 29 \text{ min}^{-1}$ ), welcher die Sekundärströmung unterstützen soll bzw. Ablagerungen von der Behälterinnenwand ablösen soll.

Der Mischapparat hat eine Leerlaufleistung von  $\approx 1 \text{ kW}$ , eine Nennleistung von  $\approx 15 \text{ kW}$  sowie eine maximale Drehzahl von  $n_{\text{max}} = 500 \text{ min}^{-1}$ , welche unterhalb von Feststoffkonzentrationen von etwa  $c_c = 20 \text{ m.-%}$  allerdings nicht nötig ist. Ein Kühlsystem ist nicht installiert, und auch nicht notwendig,

da während des Mischvorgangs keine Temperaturen über  $70^{\circ}\text{C}$  erreicht werden, sondern im Mittel etwa  $50 \pm 10^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6.1.3 Experimentelle Vorgehensweise

Zunächst wird die Messtechnik zum Auslesen der Messwerte vorgestellt. Anschließend wird auf zwei Möglichkeiten der Feststoffzugabe eingegangen, die anhand des Laborkolloidmischers erläutert und verglichen werden.

#### 3.6.1.3.1 Messtechnische Erfassung der Mischleistung

Die Erfassung der Mischleistung erfolgt gemäß Abschnitt 2.3.4.2 über einen Frequenzumformer (Typ ATV31, *Schneider Electric*), über welchen auch die Mischerdrehzahl variiert wird. Da jedoch eine direkte Leistungsmessung im Frequenzrichter nicht vorgesehen war, wurden die Ampere-Werte ausgelesen, und über einen Datenlogger (PicoLog 1216) und eine Klemmenplatte (PP545) der Firma *Pico Technology* erfasst und mittels entsprechender Software auf einem PC gespeichert.

Zur Berechnung der Leistung nach Gleichung (2.32) wird als Phasenspannung<sup>2</sup>  $U = 220\text{ V}$  und als Phasenwinkel<sup>3</sup>  $\cos(\varphi) = 0,5$  verwendet. Um eventuellen Spannungs-Schwankungen gerecht zu werden, wird das Ampere-Signal als direkt proportional zum Leistungsverbrauch ( $\neq$  Leistungsaufnahme) und dem dazugehörigen Wertebereich angenommen. Messtechnisch bedingt sind die Leistungswerte also eher zum qualitativen Vergleich untereinander geeignet.

---

<sup>2</sup> vor allem im niedrigeren Frequenzumformer-Drehzahlbereich führt diese Annahme zu großen Fehlern [Kra03], aber da für die Mischexperimente (außer bei der gezielten Variation der Mischdrehzahl) immer die maximale Frequenzumformerdrehzahl gewählt wurde, erscheint diese Annahme auch aus Mangel an Alternativen gerechtfertigt.

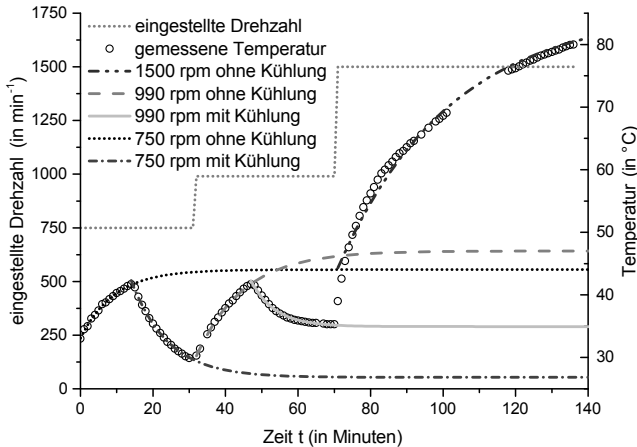
<sup>3</sup> Auf dem Motortypenschild ist  $\cos(\varphi)_{\text{Laborkolloidmischer}} = 0,82$  angegeben, jedoch weisen solche Werte insbesondere unter Variation der Drehzahl und angesichts des Strom-Eigenverbrauchs des Frequenzumformers nach [Kra03] häufig einen signifikanten Fehlerbereich auf. Basierend auf den Labormessungen an den Leistungsgrenzen des Kolloidmischers passt der Phasenwinkel von  $\cos(\varphi) = 0,5$  auch besser zu der angegebenen Mischer-Leistungsgrenze

### 3.6.1.3.2 Berücksichtigung der Temperaturentwicklung und Einsatz eines Kühlsystems

Die Suspensions-Temperatur wird über ein Thermoelement (Typ K) erfasst, welches wie in Abbildung 3.10(a) erkennbar direkt in der Mischermittle in die Suspension getaucht wird. Die Auswertung erfolgt entweder manuell oder über einen USB-Datenlogger (Typ EL-USB-TC-LCD, *Lasca Electronics Inc.*).

Um der teils starken Temperaturentwicklung entgegen zu wirken, ist der obere konische Bereich des Laborkolloidmischers als Kühlmantel konstruiert. Zum Einsatz kommt ein Umlaufkühler (Typ WK3200, *Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG*) mit einer Kühlkapazität von 3,5kW bei einem Wasserdurchfluss von  $40\text{ lmin}^{-1}$ .

Abbildung 3.13 illustriert den Einfluss von drei verschiedenen Drehzahlen auf die Temperaturentwicklung einer Glykol-basierten Suspension mit 35 m.-% Strohkokk.

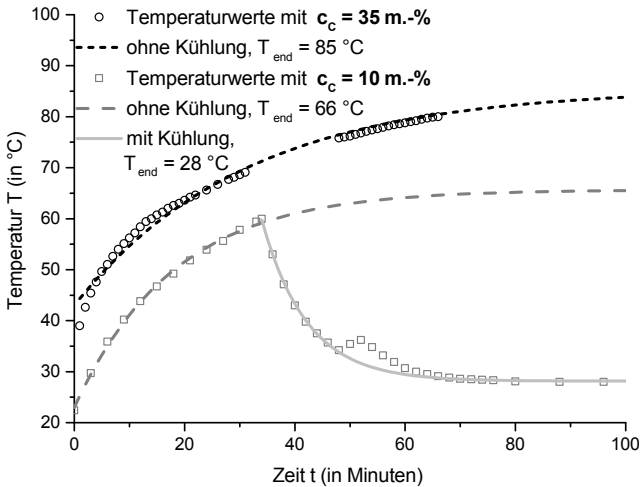


**Abbildung 3.13** – Einfluss der Drehzahl auf die Temperaturentwicklung einer Suspension mit 35 m.-% Strohkokk (Betriebsbedingungen: drei Liter Suspension, lange Rührpaddel, Ringerhöhung 0mm)

Während bei den beiden niedrigeren Drehzahlen mit und ohne Kühlsystem keine Temperaturen von über  $50^{\circ}\text{C}$  erreicht werden, so werden bei

maximaler Geschwindigkeit Temperaturen von deutlich über  $80^{\circ}\text{C}$  erreicht, wenn auf die Kühlung verzichtet wird. Aus diesem Grund wird bei den meisten Experimenten das Kühlsystem verwendet, sobald die Temperatur beim Mischvorgang über einen Wert von  $50^{\circ}\text{C}$  ansteigt. Wenn das Kühlsystem für ein Experiment nicht benötigt wird, ist der dazugehörige Graph entsprechend kommentiert. Während der zahlreichen Mischexperimente wird beobachtet, dass sich die Temperatur bei höchster Geschwindigkeit unter Einsatz des Kühlsystems bei einem Level im Bereich von  $50^{\circ}\text{C}$  einstellt.

Abbildung 3.14 zeigt den Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Temperaturentwicklung bei konstanter Drehzahl von  $1500\text{ min}^{-1}$ . Auch bei der deutlich niedrigeren Feststoffkonzentration von 10m.-% werden Temperaturen von etwa  $60^{\circ}\text{C}$  erreicht, welche sich unter Einsatz des Kühlsystems allerdings auch wieder auf  $28^{\circ}\text{C}$  absenken lassen.



**Abbildung 3.14** – Einfluss des Kühlsystems auf die Temperaturentwicklung beim Anmischen einer Suspension mit 10% Feststoffkonzentration ( $1500\text{ min}^{-1}$ , ungemahlener Koks, drei Liter, lange Rührpaddel, Ringerhöhung 0mm)

Während der Untersuchung der 10m.-%-igen Suspension wurde das Kühlsystem bei  $34^{\circ}\text{C}$  (bei etwa  $t = 50\text{ min}$ ) kurz gestoppt, wodurch ein schneller Anstieg der Temperatur beobachtet wird, den man als kleinen Peak in

Abbildung 3.14 erkennen kann. Danach wird das Kühlsystem wieder aktiviert.

### 3.6.1.3.3 Berechnung des Energieeintrags zur Suspensionserwärmung

Aufgrund der hohen erreichten Suspensionsviskositäten wird ein großer Anteil des Mischenergieeintrags in Wärme umgesetzt. Die Wärmekapazität  $c_p$  einer homogenen Ethylenglykol-Strohkoks-Suspension (30 m.-%) wurde (bei 20°C) zu  $c_p = 2,45 \text{ J/gK}$  bestimmt. Hiermit wird die eingetragene Wärmemenge bei einer Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 45 \text{ K}$  über die Gleichung

$$E = c_p \cdot \Delta T \quad (3.5)$$

zu  $E = 110,3 \text{ kJ/kg}$  berechnet. Zu den erreichten Temperaturwerten und den damit verbundenen Energieeinträgen muss zusätzlich noch der Wärmeverlust über den Mischtrogl berücksichtigt werden, welcher über die Wärmeübergangszahl  $\alpha$  zwischen Mischtrogl und Umgebungsluft berechnet wird:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{L_c} \quad (3.6)$$

Hierbei wird die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Stahls zu  $57 \text{ W/mK}$  angenommen [Boe14]. Die Nusseltzahl  $Nu$  wird aufgrund der ruhenden Umgebungsluft zu  $Nu = Nu_{\min, \text{Zylinder}} = 0,3$  bestimmt. Die charakteristische Länge wird über den Mischertrogwand  $D$  berechnet:

$$L_c = \pi \cdot \frac{D}{2} \quad (3.7)$$

Für die darauf aufbauende Bestimmung des Verlustwärmestroms über

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad (3.8)$$

wird der Wärmedurchgangskoeffizient  $k$  über

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha \cdot A} + \frac{s}{\lambda \cdot A} \quad (3.9)$$

berechnet [Boe14]. Für die Oberfläche  $A$  wird nur die Mantelfläche des Mischtroges in Betracht gezogen, und es wird angenommen, dass der Wärmeverlust der Suspension nach oben direkt in die Luft in etwa der Wärmezufuhr

des Mischmotors entspricht, welcher die Suspension von unten aufheizt. Die Wanddicke  $s$  des Mischtroges wird zu  $s = 1$  cm abgeschätzt. Eine Umstellung ergibt einen Wärmedurchgangskoeffizient von  $k \cdot A = 5,4$  W/K.

Nimmt man nun eine zeitlich gemittelte Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$  an, resultiert der Wärmeverluststrom über Gleichung (3.8) zu  $\dot{Q}_{\text{verlust}} = 108$  W. Unter der Annahme einer mittleren Mischzeit für eine 2 Liter-Suspension von fünf Minuten ergibt sich ein Energieverlust von  $E_{\text{verlust}} = 13,5$  kJ/kg.

Insgesamt ergibt sich beim Mischen mit dem Kolloidmischer pro Charge also ein Energieverlust von  $110,3$  kJ/kg +  $13,5$  kJ/kg =  $123,8$  kJ/kg.

#### 3.6.1.3.4 Manuelle Zudosierung: Prozess-angepasste Feststoffzugabe

Nach Einfüllen der nötigen Flüssigkeitsmenge und Starten des Mixers wird das Kokspulver in Abhängigkeit des Mischprozess-Fortschritts schrittweise manuell zugegeben. Zu Beginn des Mischvorgangs können Chargen bis zu 200 g eingemischt werden. Mit steigender Konzentration und Suspensions-Zähigkeit wird die Umwälzwirkung der Sekundärströmung stark reduziert, wodurch nur noch wenige 10 g zudosiert werden können. Bei höheren Konzentrationen und/oder Füllständen muss der Mischvorgang im Laborkolloidmischer nochmals manuell mit einem Spachtel unterstützt werden; in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation wird diese Aufgabe von einem zusätzlich von oben in den Homogenisierbereich eintauchenden Wendelrührwerk (siehe Abschnitt 3.6.1.2.2) übernommen.

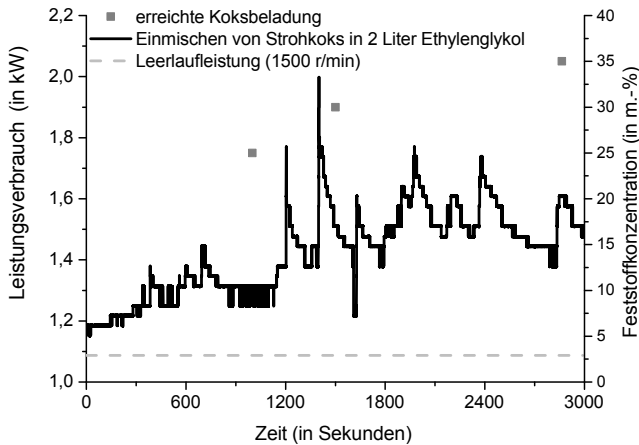
Der Mischvorgang als solcher ist beendet, sobald die Feststoffpartikel in die flüssige Phase eingemischt sind, und keine signifikanten Leistungsschwankungen mehr beobachtet werden können. Es gibt keine spezifische Messung der tatsächlichen Mischzeit, da insbesondere bei niedrigen Feststoffkonzentrationen der eigentliche Mischvorgang sehr schnell passiert, sobald die Kokspartikel nicht mehr auf der Oberfläche schwimmen. Dies macht sich dann auch in dem nach der Einmischung konstanten Leistungsverlauf bemerkbar.

Für die Kalkulation des Energieeintrags  $E$  (in kJ) gemäß Gleichung (2.26) wird für die Mischzeit  $t_M$  nur der reine Leistungsspeak und das dazugehörige Mischzeitintervall berücksichtigt. Die Leerlaufleistung<sup>4</sup> von ca. 1,1 kW

<sup>4</sup> die Leerlaufleistung mit Luft und mit Glykol unterscheidet sich fast nicht

bleibt genauso unberücksichtigt wie die Zeitintervalle, in denen die Mischpaddel nur rühren, und der Leistungsverlauf in diesen Intervallen folglich konstant ist. Zeitintervalle, in denen der Mischer zwecks Probennahme angehalten wurde, wurden ebenso ausgeschlossen.

Abbildung 3.15 zeigt den resultierenden Energieeintrag, der nach Ausschluss von Leerlaufleistung und der distributiven Rührleistung als die disperse Mischenergie betrachtet werden kann.



**Abbildung 3.15** – Manuelle Zudosierung: Prozess-angepasste Feststoffzugabe (Betriebs-einstellungen: lange Rührpaddel, Ringerhöhung 0 mm)

### 3.6.1.3.5 Periodische Zudosierung: Regelmäßig getaktete Feststoffzugabe

Alle 60 s wird eine Koks-Charge von knapp 100 g zugegeben, wodurch die Mischprozesse von verschiedenen Suspensionen sehr gut miteinander vergleichbar sind. Hieraus ergeben sich charakteristische Leistungsanstiege einmal pro Minute, siehe Abbildung 3.16. Der Mischvorgang ist beendet, sobald eine Koks-Charge nicht innerhalb von 60 s vollständig eingemischt ist. Die angestrebte maximal einmischbare Feststoffmenge variiert hierbei mit den Einsatzstoffen.

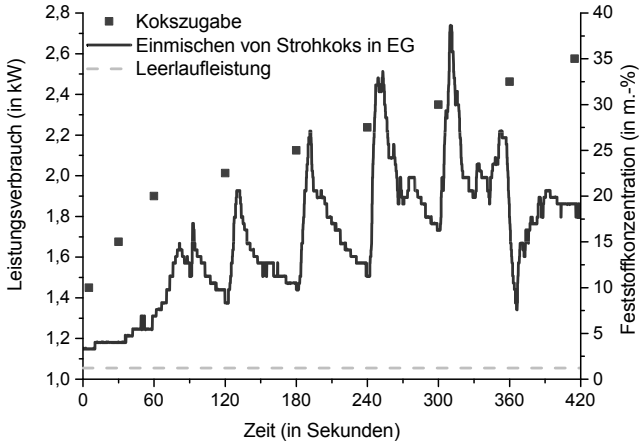


Abbildung 3.16 – Periodische Zudosierung: Regelmäßig getaktete Feststoffzugabe

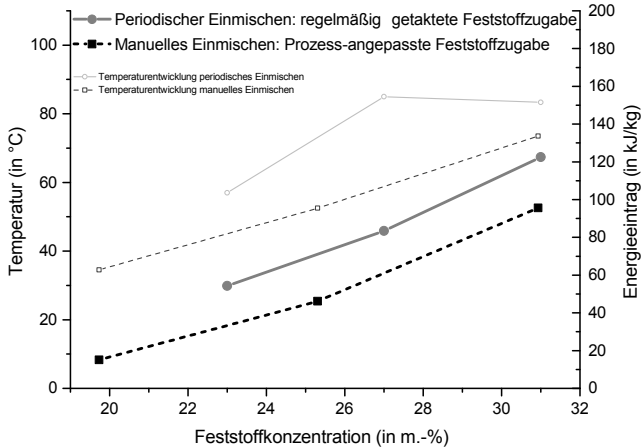
Alle Experimente mit dieser regelmäßig getakteten Feststoffzugabe wurden mit einem Suspensionsvolumen von etwa 2 Liter und den Firmeneinstellungen des Laborkolloidmischers (Ringspalthöhe 1 mm und lange Paddel  $d_{\text{Paddel}} = 152 \text{ mm}$ ) durchgeführt.

Vergleicht man die beiden Leistungsverläufe der Abbildungen 3.15 und 3.16, so fällt auf, dass die manuelle, prozess-angepasste Zudosierung deutlich länger dauert. Dies ist zum einen auf die höhere erreichte Feststoffkonzentration zurückzuführen; zum anderen wurde der Mischvorgang in Abbildung 3.15 für ein Suspensionsvolumen von 3 Liter durchgeführt, wodurch der Mischprozess aufgrund signifikant verlangsamer Sekundärzirkulation deutlich ineffizienter ist, siehe auch nachfolgender Abschnitt 3.6.1.3.6 zum Vergleich der beiden experimentellen Mischvorgänge und Abschnitt B.1.2.3 im Anhang zum Einfluss unterschiedlicher Suspensionsvolumen.

### 3.6.1.3.6 Vergleich der zwei experimentellen Mischvorgänge

Abbildung 3.17 zeigt, dass die beiden in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Vorgehensweisen in guter Näherung miteinander vergleichbar sind.





**Abbildung 3.17** – Vergleich der zwei experimentellen Einmischvorgänge beim Anmischen einer Suspension aus Ethylenglykol und 33 m.-% ungemahlenem Strohkokk

Die leicht geringeren Energieeinträge bei der manuellen Feststoffzugabe sind im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass bei der Auswertung der Messdaten nur die Zeitintervalle berücksichtigt werden, in denen Feststoff zugegeben und eingemischt wurde. Diese Zeitintervalle sind in der regelmäßigen Feststoffzugabe noch enthalten, weswegen hier aufgrund der Auswertemethode die Energieeinträge höher erscheinen.

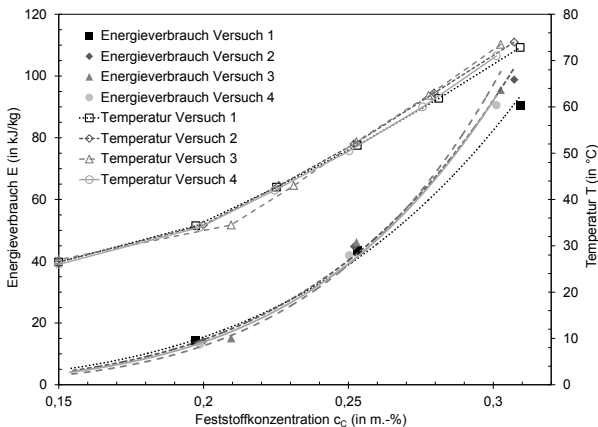
Darüberhinaus konnte beim manuellen Einmischen bis zu einer Feststoffkonzentration von 25 m.-% mit einer Drehzahl von 750 r/min gearbeitet werden, die erst danach auf 1500 r/min erhöht wurde, welche auch der Drehzahl bei der regelmäßig getakteten Feststoffzugabe entspricht.

Aus der unterschiedlichen Temperaturentwicklung lässt sich zudem gut erkennen, dass bei der regelmäßig getakteten Feststoffzugabe auf den Einsatz eines Kühlsystems verzichtet wurde. Beim manuellen Einmischen wurde das Kühlsystem bei etwa  $T \approx 50^\circ\text{C}$  zugeschaltet, aber da nur der praktisch nicht genutzte konische Bereich (siehe Abschnitt 3.6.1.1) gekühlt wird, hat das Kühlsystem während des Mischens von zwei Liter Suspensionsvolumen nur einen kleinen Einfluss. Allerdings wird hierdurch nach dem Mischvor-

gang der Mischapparat schneller auf Raumtemperatur heruntergekühlt, um so konstante Startbedingungen zu ermöglichen.

### 3.6.1.3.7 Statistische Bewertung der ermittelten Energieeinträge

Zur statistischen Bewertung der Ergebnisse wurde exemplarisch ein Mischversuch viermal wiederholt: Der Energieeintrag beim Einmischen von 30 m.-% Strohkokks in Ethylenglykol schwankt hierbei um weniger als 4%, und zeigt allgemein einen quadratischen Verlauf als Funktion der Feststoffbeladung, siehe Abbildung 3.18.



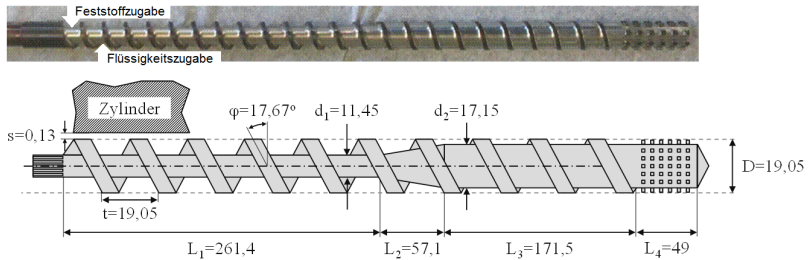
**Abbildung 3.18** – Vierfachbestimmung von Energieverbrauch und Temperaturentwicklung während des Mischens von 30 m.-% Strohkokks in Ethylenglykol (EG) mit zyklischem Mischvorgang (gemäß Abschnitt 3.6.1.3.5)

## 3.6.2 Mischen mit Extrudern

Zum Anmischen von hochviskosen Suspensionen bis hin zu nicht fließfähigen Pasten werden zwei Extruder untersucht und nachfolgend mit ihren Maßen vorgestellt. Die Mischexperimente zur Pasten-Extrusion werden mit Holzkoks (siehe Tabelle 4.1) und Ethylenglykol durchgeführt, wobei die Parameter Feststoffkonzentration und Durchsatz variiert werden.

### 3.6.2.1 Vorstellung des Einschneckenextruders

Der in einer Vorarbeit [Elh13] in Betrieb genommene Extruder besteht aus zwei Komponenten. Das Grundgerät (Rheocord 300p, *Thermo Electron Corporation*) beinhaltet den Antrieb und ist für die Kommunikation mit dem Steuerungsrechner zuständig. Der Messvorsatz (Rheomex 252p, *Thermo Electron Corporation*) ist ein Einschneckenextruder mit glattem Zylinderrohr (Innendurchmesser 19,1 mm) und drei Temperierzonen (max 400 °C). Die charakteristischen Abmessungen der Drei-Zonen-Schnecke mit Einzugszone, Kompressionszone und Austragszone mit Mischteil können Abbildung 3.19 entnommen werden. Die Koks zugabe erfolgt direkt am Anfang der Schnecke



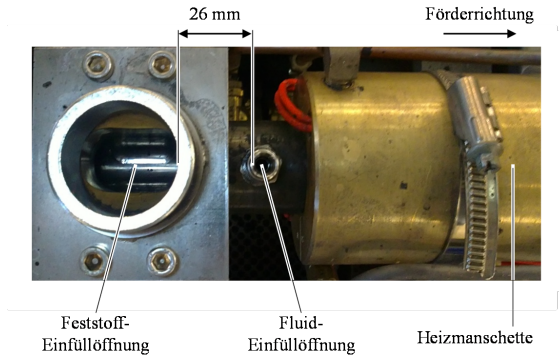
**Abbildung 3.19** – Die charakteristischen Abmessungen der Drei-Zonen-Schnecke (alle Längenangaben in mm) [Nic14b]

durch eine 22x35 mm große Öffnung, während das Ethylenglykol 26 mm dahinter, etwa einen Schneckengang entfernt, zugegeben wird, siehe Abbildung 3.20. Die Versuche wurden ohne Düse und bei einer Solltemperatur von 30°C durchgeführt. Während des Extrudierens wurde kein nennenswerter Temperaturanstieg verzeichnet.

### 3.6.2.2 Vorstellung des Doppelschneckenextruders

Verwendet wird ein Doppelschneckenextruder der Firma *Brabender* Modell DSE-20/40. Er besitzt zwei gleichläufige, ineinander greifende Wellen (mittlere Gangtiefe 2 mm) mit einem mittleren Durchmesser von  $D = 16$  mm und einem  $L/D$ -Verhältnis von 75. Über die Länge verteilt sind insgesamt sieben

Temperaturfühler sowie ein Druckfühler am Auslass angebracht. Angetrieben wird der Extruder von einer *Plasti-Corder* Antriebseinheit von *Brabender* mit einer Leistung von 12kW, wobei als eingetragene Leistung wiederum nur die Differenz zwischen aktueller Leistung abzüglich der Leerlaufleistung erfasst wurde.



**Abbildung 3.20** – Abstand der Dosieröffnungen am Einschneckenextruderzylinder

Die Schneckenwellen des Extruders sind mit unterschiedlichen Zonen ausgestattet (siehe Abbildung 3.21). Am vorderen Teil, der Förderzone, besitzen die Schnecken relativ breite Gänge um die zudosierten Einsatzstoffe vorwärts zu fördern. Darauf folgt eine Druckzone mit kleinerer Ganghöhe, um einen ersten Druckaufbau zu erzeugen. Anschließend folgen die ersten Knetelemente. An dieser Stelle erfolgt auch die erste nennenswerte Vermischung durch Stauchen und Kneten des Guts. Danach folgen in gleicher Anordnung und ähnlichem Abstand zwei weitere Knetzonen mit vorangehenden Förder- und Druckzonen. Auf eine Düse am Ende der Schnecken wurde bei diesen Experimenten wiederum verzichtet.

Die Koks zugabe erfolgt direkt am Anfang der Schnecke, während das Ethylenglykol 15 cm hinter der Koks aufgabe-Stelle zudosiert wird, um Verstopfungen im Koks aufgabebereich zu vermeiden. Der Durchsatz des gemischten Suspensionen betrug konstant 1 kg/h, die Koks- und Ethylenglykolzuführungen wurden entsprechend geregelt. Außerdem wurde der Einfluss von Drehzahl und Temperatur untersucht.

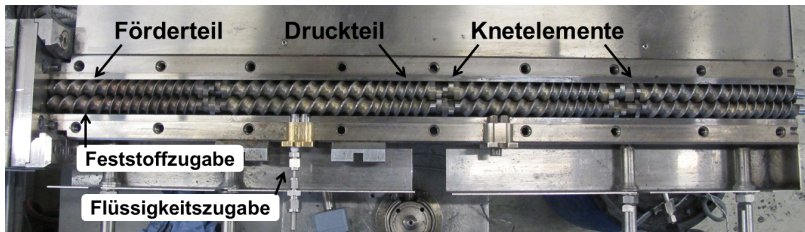


Abbildung 3.21 – Verwendete Doppelschnecke mit Förderteil, Druckteil, und Knetelementen

### 3.6.3 Inline-Homogenisator nach dem Rotor-Stator-Prinzip

Beim Rotor-Stator-Prinzip (siehe Abbildung 3.22) drückt ein rotierendes Mischorgan das Mischgut durch einen perforierten Zylinder, der somit nur bestimmte Partikelgrößen passieren lässt. Solche Systeme werden in Durchflussleitungen eingebaut, um im kontinuierlichen Betrieb Partikel zu deagglomerieren und das Mischgut zu homogenisieren.

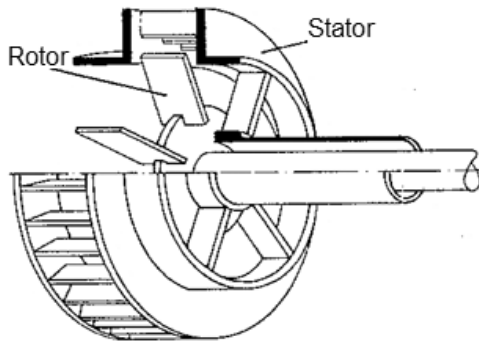
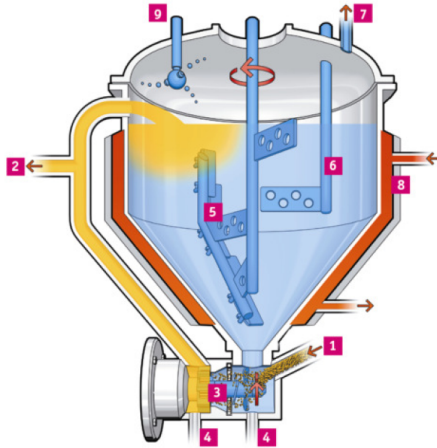


Abbildung 3.22 – Homogenisator nach dem Rotor-Stator-Prinzip [Zlo99]

Die Firma *FrymaKoruma GmbH* bietet mit dem Modell *DinexH 200* ein geschlossenes Komplettsystem, bei welchem der Feststoff durch einen Unterdruck im Mischapparat zyklisch oder manuell eingesaugt (siehe 1 Produktzu-

fuhr in Abbildung 3.23), und direkt im Homogenisator (3 in Abbildung 3.23) vermischt und deagglomerniert wird. Das 30 mm x 4 mm-große Rotor-Stator-System pumpt die so gemischte Suspension im Kreis, und unterstützt durch die Saugwirkung die Mischtrug-Vakuumisierung.



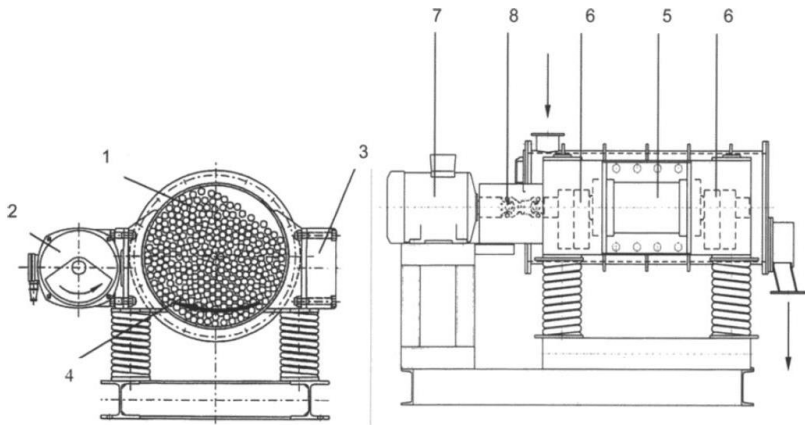
**Abbildung 3.23** – Mischsystem DinexH 200 (Behältervolumen 300 Liter) von Fryma-Koruma [Fry14] mit 1 Produktzufuhr, 2 Produktausgang, 3 Homogenisator, 4 Restablauf, 5 Abstreiferrührwerk, 6 Strömungsbrecher, 7 Vakuumsystem, 8 Heizen/Kühlen, 9 CIP-Kugel

Die maximale Drehzahl des Homogenisators liegt bei  $3000 \text{ min}^{-1}$  bei einer Nennleistung von 30 kW (Leerlaufleistung an Luft: 2,5 kW). In dem 300 Liter fassenden Mischtrug sitzt noch ein Abstreiferrührwerk (5 in Abbildung 3.23), welches mit  $32 \text{ min}^{-1}$  den Mischvorgang und die Zirkulation unterstützt.

Während der Mischexperimente wurde der Stromverbrauch erfasst und daraus die Leistung mit Gleichung (2.32) berechnet. Die Feststoffeinmischung erfolgt wie beim Kolloidalmischer durch eine prozessangepasste Zugabe, vergleiche Abschnitt 3.6.1.3.4. Beim Anmischen von 35,4 m.-% ungemahltem Strohkok in Ethylenglykol stieg die Suspensionstemperatur auf  $72^\circ\text{C}$ , welche durch Einsatz eines Kühlsystems (8 in Abbildung 3.23) auf  $46^\circ\text{C}$  (bei 33,1 m.-%) abgesenkt werden konnte.

### 3.7 Koksmahlung mit einer Exzentrerschwingmühle

Als effiziente Zerkleinerungsmaschine wurde die in Abbildung 3.24 skizzierte Exzentrerschwingmühle (ESM234, *Siebtechnik GmbH*) mit einer Wirkleistung von 1,31 kW ausgewählt. Im Mahlrohr (1) liegen 12 mm dicke Stahlstäbe, welche das Mahlgut (4) zerstoßen. Die Erregereinheit (2), bestehend aus Lagerbock (5) und Unwuchtmassen (6) sind über eine Kardanwelle (8) mit dem Antriebsmotor (7) verbunden. Zum Massenausgleich ist eine gegenüberliegende Ausgleichsmasse (3) angebracht.



**Abbildung 3.24** – Schematische Darstellung einer Exzentrerschwingmühle [Goc06]

Für eine Halbierung der Partikelgröße (vergleiche  $x_{50,WD}$  in Tabelle 4.1) wurden etwa 850 g Kokspartikel für 7 min gemahlen. Diese Werte basieren auf den Voruntersuchung zur Mahlung von Kokspartikeln von [Pan11], und ergeben einen Energieeintrag von  $\approx 650 \text{ kJ/kg}$ .

### 3.8 Vorstellung der untersuchten Rührapparate zum Homogenhalten von Suspensionen

Zur Erfassung der Rührleistung werden verschiedene Suspensionen in PVC-Messzylindern (Durchmesser  $D = 145$  mm) mit unterschiedlichen Rührern gerührt. Als Suspensionsmenge wird ein Volumen von 2 Liter bis 2,5 Liter gewählt, da hiermit die nachfolgend vorgestellten Rührer gerade vollständig in das Rührmedium eintauchen. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur ausgeführt; ein Temperaturanstieg wurde nicht beobachtet.

#### 3.8.1 Eingesetzte Rührer

Zur Untersuchung des Einflusses der Rührergeometrie werden drei verschiedene Rührer eingesetzt:

- Wendelrührer ( $d = 134$  mm -  $140$  mm) mit einer Wendelanzahl von  $z = 2$ , einer Steigung von  $s = 1$ , (entspricht  $45^\circ$ ), und demzufolge einer Wendelhöhe von  $H = d$
- Ekato Paravisc ( $d = 138$  mm), ein Wendelrührer mit zusätzlichem Ankerrührer im Bereich des Behälterbodens
- Zahnscheibenrührer ( $d = 140$  mm)

Abbildung 3.25 fasst die charakteristischen Abmessungen und die typischen Betriebsbereiche der drei untersuchten Rührer zusammen.

Die beiden erstgenannten Rührer sind stark wandgängig und befördern das Rührmedium im Wandbereich je nach Drehrichtung nach oben bzw. unten. Entlang der Rührerachse strömt das Medium dann wieder in die entgegengesetzte Richtung und führt so zu einer starken axialen Zirkulation, welche in Kombination mit der rotatorischen Drehbewegung eine zuverlässige Durchmischung hochviskoser Medien bei moderaten Drehzahlen ermöglicht [Eka12].

Im Gegensatz zu diesen beiden Röhren, weist der wandferne Zahnscheibenrührer einen Durchmesser von etwa der Hälfte des Rührbehälters auf. Da dieser Rührer primär eine rotatorische Drehbewegung verursacht, sind




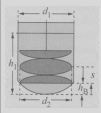

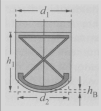

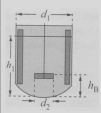
Rührorgan	Geometrische Umgebung	Position	Primäre Strömung	Üblicher Arbeitsbereich $d_2/d_1$ $u$ [m/s]	Reynolds-Zahl Strömung	Viskosität $\eta$ [mPa · s]	Primäre Strömung
	 $h_1/d_1 = 1$ $h_2/d_1 = 0.01$ $s/d_2 = 0.5$	zentrisch	axial	0,9 - 0,99 < 2	$10 < Re < 5000$	$5000 < \eta < 500000$	<ul style="list-style-type: none"> <li>viskoses Mischen</li> <li>Wärmeübergang</li> <li>Varianten mit einfacher und doppelter Helix</li> <li>ungeeignet für niedrigviskose Medien</li> <li>wandgängig nach oben offen</li> </ul>
	 $h_1/d_1 = 1$ $h_2/d_1 = 0.01 - 0.03$ 2 flügelig	zentrisch	axial	0,9 - 0,98 < 2	$Re > 0,5$ laminar	$\eta < 1\ 000\ 000$	<ul style="list-style-type: none"> <li>viskoses Mischen und Homogenisieren</li> <li>Wärmeübergang</li> </ul>
	 $h_1/d_1 = 1$ $h_2/d_1 = 0.0375$ Zähne	zentrisch oder azentrisch	radial	0,2 - 0,5 8-30	$Re > 130$ turbulent	$\eta < 20\ 000$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dispergieren fest-flüssig, flüssig-flüssig</li> </ul>

Abbildung 3.25 – Übersicht der eingesetzten Rührorgane [Eka12]

für axiale Zirkulationsströmungen (Doughnut-Effekt, siehe Abbildung 3.26) höhere Drehzahlen von mehreren hundert Umdrehungen pro Minute nötig. Auf diese Weise wird lokal eine hohe Scherwirkung erzielt, welche zudem Partikelagglomerate zerkleinert.

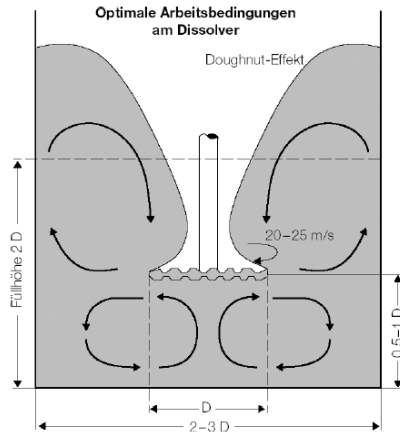


Abbildung 3.26 – Optimale Bedingungen zum Umwälzen fließfähiger Medien [Urb06]

### 3.8.2 Versuchsstand zum kontinuierlichen Rühren

Als Rührwerk wird das Modell *Eurostar 200 control P4* der Firma *IKA GmbH* ausgewählt. Das Drehmoment  $M$  wird gemessen und alle zwei Sekunden über das Programm *Labworldsoft* mitgeschrieben. Die maximale Leistungsaufnahme beträgt  $P_{\max} = 76 \text{ W}$  bei einer maximalen Drehzahl von  $n_{\max} = 530 \text{ min}^{-1}$  und einem maximalen Drehmoment von  $M_{\max} = 0,66 \text{ Nm}$ . Das Rührwerk verfügt über zwei Getriebestufen, von denen immer die Getriebestufe II gewählt wurde, da für die Stufe I seitens Hersteller keine Drehzahl- und Drehmomentbereiche angegeben werden.

Über eine interne Kalibrierfunktion können Messfehler durch Lagerreibungen ausgeschlossen werden. Außerdem verhindert ein Anlaufschutz durch langsames Intensivieren der maximalen Leistungsaufnahme eine Überlastung des Rührwerks.

Bei allen Versuchen mit dem *IKA*-Rührwerk wird ein konstantes Volumen von  $V = 2,5 \text{ Liter}$  gerührt.

### 3.8.3 Versuchsaufbau zum Anfahren aus abgesetzten Suspensionen

Zur Untersuchung der Anfahrlistung aus abgesetzten Suspensionen wird ein Wendelrührer an einem drehzahlgesteuerten Rührmotor der Firma *Heidolph Instruments GmbH & Co KG (Typ RZR 2102 control Z)* eingesetzt. Das Drehmoment wird während des Rührens sekundlich über die mitgelieferte Software „*Watch & Control 2000*“ erfasst und dient zur Erfassung des benötigten Energieeintrags auf ein Suspensionsvolumen von  $V = 2$  Liter, welches bei allen Versuchen mit dem *Heidolph*-Rührwerk konstant gehalten wird.

Das Drehmoment wird gemäß Gleichung (2.31) aus dem Quotient von Rührleistung und Drehzahl berechnet. Im Rührmotor wird der Strombedarf beim Einschalten nicht schlagartig auf 100 % gestellt, sondern als interner Überlastschutz innerhalb der ersten 10 s gesteigert. Aufgrund dieser anfangs gedrosselten Leistungszufuhr kann die Software in den ersten 10 s die Drehmomentberechnung nicht korrekt auswerten und es stellt sich nicht der für das Anfahren charakteristische Drehmoment-Peak ein (vergleiche Abbildung 2.20).

Da auch der Hersteller keine genaueren Angaben zur Drehmomentausgabe während des Anfahrtsvorgang machen konnte, muss der Anfahrtszeitraum des Rührmotors überbrückt werden: Der Wendelrührer wurde vor dem Anrühren in den Zylinder mit der Suspension platziert, und das sich nach einiger Zeit gebildete Sediment lässt den Rührer fest im Zylinder stecken. Nimmt man nun an, dass sich die Suspension im sedimentierten Bereich wie ein Bingham'sches Fluid verhält (vergleiche Abbildung 2.5), so dreht sich bei moderater Rührdrehzahl der komplette Zylinder, welcher am Boden mit einem Axialkugellager möglichst reibungsfrei gelagert wurde, wie in Abbildung 3.27 gezeigt.

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



Abbildung 3.27 – Aufbau des Rührversuches

Der Rührmotor hat zwei Getriebestufen: in Stufe I können Drehzahlen von  $4 \text{ min}^{-1}$  bis  $108 \text{ min}^{-1}$  mit einem maximalen Drehmoment von  $7400 \text{ mNm}$  erreicht werden, während der Anwendungsbereich von Stufe II bei  $17 \text{ min}^{-1}$  bis  $540 \text{ min}^{-1}$  und  $1500 \text{ mNm}$  liegt. Um einen möglichst langen Aufrührprozess messen zu können und diesen auch genauer aufzulösen, wird eine möglichst niedrige Drehzahl angestrebt. Voruntersuchungen bei einer Drehzahl von  $n = 4 \text{ min}^{-1}$  mit Getriebestufe I ergaben jedoch zu geringe Schergeschwindigkeiten, sodass der Wendelrührer zwar an der Zylinderinnenwand entlang glitt, allerdings für kaum sichtbare Vermischung der Sediment-Phase in die Suspension sorgte. Zudem erschien die Drehmomentaufnahme durch

interne Reibung von Getriebestufe I deutlich höher als in Getriebestufe II, weswegen eine Drehzahl von  $n = 60 \text{ min}^{-1}$  in Stufe II gewählt wurde. Zu dieser Einstellung gab der Hersteller für den stationären Betrieb einen Wirkungsgrad von  $\xi = 5,2\%$  an. Dieser wurde berechnet nach Gleichung (2.29) aus einem kalibriert gemessenem Wellenabtriebsmoment von  $M = 0,5 \text{ Nm}$  bei einer Drehzahl von  $n = 60 \text{ min}^{-1}$  (Stufe II) und einer gleichzeitigen Leistungsaufnahme von  $60 \text{ W}$ .

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

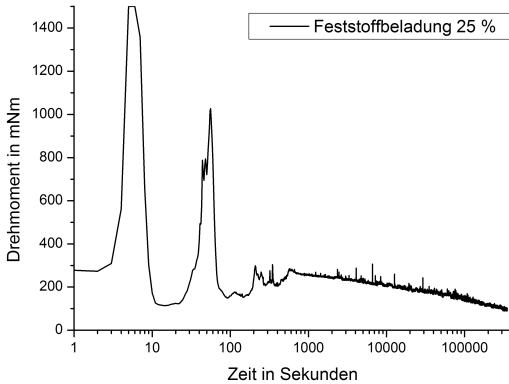
Ein Dauerversuch (siehe Anhang D.1.1) ergab eine ungleichmäßige Abnahme des Leerlaufdrehmoments, weswegen es als vorteilhaft angesehen werden kann, dass zwischen den verschiedenen Rührversuchen der Rührmotor ausgeschaltet wurde. Hierdurch haben alle Experimente im Sinne der Reproduzierbarkeit gleiche Ausgangsbedingungen, und sind somit trotz der rührmotorbedingten Messunsicherheit untereinander gut vergleichbar.

### 3.8.4 Zeitliche Abgrenzung der Aufrührversuche

Zur Einschätzung der Aufrührzeit wurde ein weiterer Langzeitversuch zum Aufwirbeln und Homogenisieren von 2 Liter Glykol-Suspension mit 24,63 m.-% ungemahlenem Strohkoks nach einer Sedimentationszeit von 3 Wochen (Sedimentvolumen  $\approx 1,5 \text{ Liter}$ ,  $c_{\text{Sediment}} \approx 32 \text{ m.-%}$ ) durchgeführt. In der in Abbildung 3.28 gezeigten charakteristischen Aufrührkurve übersteigt das Drehmoment im schlagartigen Anfahren aus der Suspension die obere Grenze des Messbereichs von  $M_{\text{max}} = 1500 \text{ mNm}$  des *Heidolph*-Rührmotors.

Nach dieser Ablösung der Sedimentagglomeration von der Zylinderwand dreht sich ein großer Klumpen zunächst einige Sekunden mit der Wendelrührergeometrie mit, ehe diese Agglomeration mit einem weiteren, jedoch weitaus geringeren, Drehmomentpeak durch Scherbeanspruchung in kleinere Agglomerate aufgebrochen wird. Nach diesem Aufbrechen der Agglomerate wird die Suspension nach etwa zwei Minuten als pumppbar betrachtet, da das Drehmoment ungefähr ab hier konstante Werte annimmt. Dieser Wert

korreliert auch mit Gleichung (2.39), über welche sich mit der gegebenen Geometrie eine Mischzeit von  $t_M = 118,8\text{ s}$  berechnet.



**Abbildung 3.28** – Exemplarischer Langzeitauführversuch einer Glykol-Suspension mit 24,63 m.-% ungemahlenem Strohkoks über vier Tage (ca. 350000 s)

Rührt man diese Suspension noch weiter, so wird der Suspendierungs-Prozess zum Homogenisierungsprozess, bei dem weitere kleinskalige Agglomerate aufgebrochen werden. Im vorliegenden Fall hat sich das Rührdrehmoment nach einer Rührzeit von 4 Tagen von  $\sim 250\text{ mNm}$  auf  $\sim 100\text{ mNm}$  mehr als halbiert, ohne dass eine nennenswerte Temperaturerhöhung erfasst wurde. Dies kann aber auch auf die bereits erwähnte rührmotorbedingte Messunsicherheit zurückgeführt werden, siehe Anhang D.1.1.

### 3.9 Umwälzen mittels einer Exzentrerschneckenpumpe

Zur Vermeidung der Sedimentbildung sind in der bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage an verschiedenen Stellen Exzentrerschneckenpumpen im Einsatz, welche den Biosyncrude kontinuierlich umwälzen. Exzentrerschneckenpumpen sind der Gruppe der Verdrängerpumpen zuzuordnen. Hierbei dreht sich ein Rotor, der als Schnecke geformt ist, exzentrisch in einem Kunststoffgehäuse (Stator), das ebenfalls als Schraube angelegt ist, allerdings im Gegensatz zum Rotor die doppelte Gangzahl hat. Dadurch bildet sich zwischen dem Rotor und dem Gehäuse ein Hohlraum, der bei Rotation des Rotors nach vorne geschoben wird. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Förderung auch von hochviskosen Medien.

Wenn für die Förderung eine Pulsationsfreiheit nicht unbedingt nötig ist, so sind auch Drehkolbenpumpen im Einsatz, welche hinsichtlich der abrasiven und korrosiven Biosyncrude-Eigenschaften deutlich langlebiger sind als Exzentrerschneckenpumpen [Uel15].

Um den Leistungsverbrauch beim Pumpen des Biosyncrudes genauer zu erfassen, wird im Technikumsmaßstab eine Feedlinie betrieben. Der Feedlinien-Kreislauf mit Rohrdurchmesser 33,7 mm (Wandstärke 2,6 mm) beinhaltet einen Vorlagebehälter, eine Vorlagepumpe und eine auf bis zu 3 bar arbeitende Druckpumpe, welche jeweils als Exzentrerschneckenpumpe ausgeführt und in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Die Leistungswerte werden von beiden Pumpen über das Datenloggersystem „EL-USB-3“ der Firma *Lasca Electronics* ausgelesen, welches direkt an die jeweiligen Frequenzumformer angeschlossen wird.

**Tabelle 3.1** – Übersicht über die untersuchten Exzentrerschneckenpumpen in der Feedlinien-Pumpstrecke

	<b>Druckpumpe</b>	<b>Vorlagepumpe</b>
<b>Hersteller und Typ</b>	Nemo Typ NM031	PCM Moineau 4I52
<b>Pumpendurchsatz</b>	0,25 - 1 m <sup>3</sup> /h	0,1 - 2 m <sup>3</sup> /h
<b>Motor-Nennleistung</b>	7,5 kW	8,8 kW
<b>Frequenzumformer</b>	Hitachi SJ-300	ABB ACS-550

Zu Beginn der Messungen wurde die Pumpstrecke mit 205 kg Schwelteer (KW49/2013, mittlere Feststoffkonzentration 7,5 m.-%) befüllt, welcher dann für 3 Wochen umgewälzt wurde und hierbei eine Temperatur von etwa 35 °C erreichte. Während der Messung verdunsteten knapp 30 kg an Schwelteer, welche als leichtflüchtige Dämpfe aus dem System geführt wurden, um eine weitere Druckerhöhung zu vermeiden.

Die damit verbundene Dichtezunahme (lineares Ansteigen der Dichte von 1175 kg/m<sup>3</sup> auf 1195 kg/m<sup>3</sup>) und Viskositätserhöhung (nach 3 Wochen betrug die mittlere Feststoffkonzentration knapp 9 m.-%) wurden mit dem in Anhang A.3.2 vorgestellten Inline-Messgerät *Promass 83I* der Firma *Endress+Hauser (Reinach, CH)* erfasst, über welches auch der über die Druckpumpe gesteuerte Massenstrom bestimmt wurde. Weitere Ergebnisse und Infos zu diesem Messgerät finden sich ebenfalls in Anhang A.3.2.



## 4 Einsatzstoffe und deren charakteristische Eigenschaften

Um den Einfluss von verschiedenen Partikeleigenschaften auf das Misch- und Sedimentationsverhalten des Biosyncrudes zu untersuchen, werden verschiedene Partikelkollektive untersucht, siehe Tabelle 4.1.

**Tabelle 4.1** – Übersicht über die verwendeten Kokspulver

Name & Kürzel	Strohkoks SK	Strohkoks SKG	Holzkokks HK
Herkunft und Beschreibung	von der bioliq <sup>®</sup> -Schnellpyrolyse, kann Spuren von Sand (Wärmeträger) enthalten	mit einer Labormühle gemahlener Strohkoks	von der Firma Profagus pyrolysiertes Buchenholz (Produktsorte Q035)
$\bar{x}_{50}$	40,3 $\mu\text{m}$ <sup>1</sup>	17,1 $\mu\text{m}$	21,9 $\mu\text{m}$
<b>Aschegehalt</b>	$\sim 32 \pm 10 \text{ m.-%}$	$\sim 25 \pm 8 \text{ m.-%}$	$1,8 \pm 0,2 \text{ m.-%}$
<b>Schüttdichte</b>	$0,2 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$	$0,3 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$	$0,34 \text{ g/cm}^3$
<b>Klopfichte</b>	$0,3 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$	$\sim 0,5 \text{ g/cm}^3$	$0,54 \text{ g/cm}^3$
<b>Skelettdichte</b>	$1,8 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$	$1,9 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$	$1,47 \text{ g/cm}^3$
<b>Feuchte</b>	$3,8 \pm 2 \text{ m.-%}$	$\sim 3 \text{ m.-%}$	$4,7 \text{ m.-%}$
<b>Brennwert</b>	$20 \pm 4 \text{ MJ/kg}$	$22,8 \text{ MJ/kg}$ <sup>2</sup>	$30 - 32 \text{ MJ/kg}$

Der hier aufgeführte gemittelte Medianwert  $\bar{x}_{50}$  (nach Waddel-Disk-Auswertung, siehe Abschnitt 4.1) dient zur groben Einordnung der Partikelgröße; in Abschnitt 4.1 wird die Problematik der Partikelgrößenbestimmung ausführlicher diskutiert.

Der stark schwankende Aschegehalt der Strohkokse ist zum Einen auf den hohen Mineralienanteil im verwendeten Weizenstroh von 4 m.-% bis 6 m.-%

<sup>1</sup> während des (kolloidalen) Mischens reduziert sich dieser Wert auf 27,2  $\mu\text{m}$ , siehe Abschnitt 5.3.1

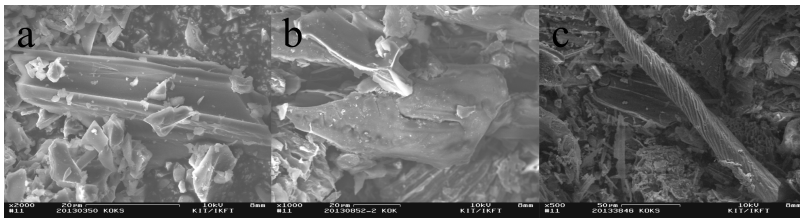
<sup>2</sup> Da vor der Mahlung noch Sandkörner  $> 800 \mu\text{m}$  über eine Siebung entfernt wurden, ist der Brennwert i.d.R. immer etwas höher als beim ungemahlene, ungesiebten Strohkoks

zurückzuführen. Zum Anderen wird der Aschegehalt zusätzlich noch durch den Sandabtrieb während der Vermischung mit dem Wärmeträger im Doppelschneckenreaktor (siehe Abschnitt 1.1.1) erhöht.

Die große Differenz zwischen Schütt- und Skelettdichte lässt auf ein hohes Hohlraumvolumen schließen, weswegen das Thema Schüttgutporosität in Abschnitt 4.2 eingehend behandelt wird.

## 4.1 Beschreibung der Partikelform von Pyrolysekoks

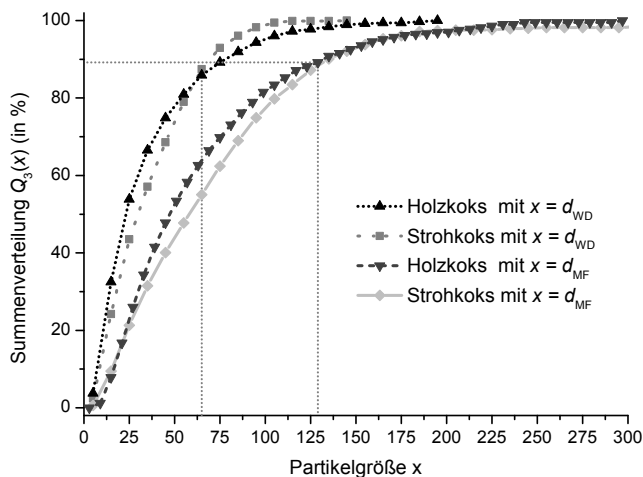
Ausgehend von faserförmigem Biomasse-Material als Eingangsstoff ist zu erwarten, dass die Pyrolysekokspartikel keine runde Form haben, sondern ebenfalls stäbchenförmige Züge aufweisen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen diese Hypothese qualitativ: Abbildung 4.1 zeigt mittels dreier Beispielpartikel, dass die Morphologie von Pyrolysekoks teils stark von der idealen Kugelform abweicht und längliche Partikel im Kollektiv vorhanden sind.



**Abbildung 4.1** – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von exemplarischen Kokspartikeln

Üblicherweise werden Partikel jedoch über ein Kugelmodell, bzw. ein Kugeläquivalenzmodell beschrieben, welche auf dem Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$  oder der Waddel-Durchmesser  $d_{WD}$  basieren. Abbildung 4.2 zeigt den Einfluss der verwendeten Referenzgröße auf die Summenverteilungen von einem Strohkok und einem Holzkoks.

Aus dem großen Unterschied der Summenverteilungen wird deutlich, dass die Wahl der Auswertemethode einen größeren Einfluss auf die Aussage



**Abbildung 4.2** – Vergleich der kugelmodellbasierten Summenverteilungen als Funktion des Kugeläquivalenzdurchmessers

der Partikelanalyse hat, als die eingesetzte Koks-Charge selbst. Dies wird beispielsweise beim Vergleich der  $x_{90}$ -Werte des Holzkokes deutlich: die  $d_{MF}$ -basierte Auswertung führt insbesondere bei länglichen Partikeln zu einem überproportionalen Anteil in der Summenverteilung, weswegen der  $x_{90, MF}$ -Wert von  $130\ \mu\text{m}$  auch deutlich über dem  $d_{WD}$ -basierten  $x_{90, WD}$ -Wert von  $65\ \mu\text{m}$  liegt. Für den Strohkok gelten näherungsweise die gleichen Werte.

In erster Näherung ( $R^2 = 0,79$ ) ist eine Überführung der beiden Äquivalenzdurchmesser für die analysierten Strohkokproben möglich:

$$d_{MF} \approx \left( \frac{d_{WD}}{5,76} \right)^2 \quad (4.1)$$

Hiermit kann anhand des projektionsflächenbasierten Kugeläquivalenzdurchmessers  $d_{WD}$  die maximale Partikelausdehnung  $d_{MF}$  abgeschätzt werden.

Bei der Anwendung eines einzelnen Äquivalenzdurchmessers wird jedoch die Partikelform schon der Definition nach für alle Partikel des Kollektivs auf eine Kugelform festgelegt, die nur noch in der Größe variiert. Zur formbezogenen

Beschreibung der morphologisch inhomogenen Pyrolysekokse eignet sich daher auch der Waddel-Disk-Durchmesser nicht als Bewertungsgrundlage.

Der Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$  stellt hingegen eine mögliche Bezugsgrundlage für Überlegungen zur Partikelform dar, weil er eine konsistente, unveränderte Abmessung der Partikel ist und eine Aussage über die reale Geometrie der Partikel darstellt.

Aus Sicht der bioliq<sup>®</sup>-Vergasung ist die Kenntnis der maximalen Partikelausdehnung wegen des Düsenquerschnitts von höherer Priorität, weswegen für alle nachfolgenden Klasseneinteilungen der Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$  (nachfolgend auch als  $x$  bezeichnet) als Referenzgröße festgelegt wird. Der hiermit verbundene Informationsverlust bezüglich der Partikelmorphologie führt zu der Notwendigkeit von Formfaktoren, welche den kugelbasierten Äquivalenzdurchmesser ersetzen.

## 4.1.1 Beschreibung der Kokspartikel mittels ausgewählter Formfaktoren

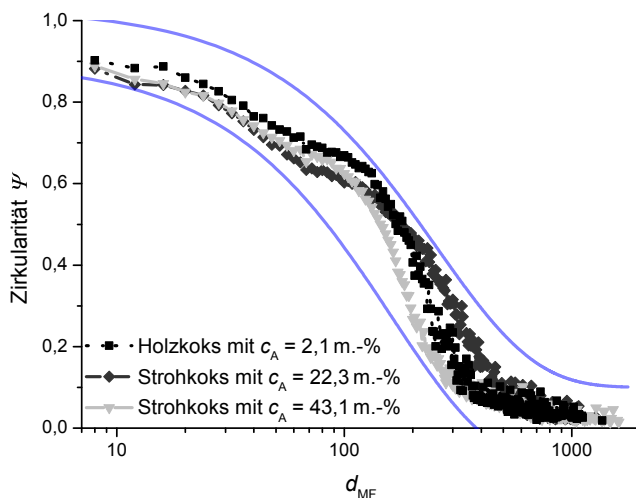
Ausgehend vom faserförmigen Biomasse-Material als Eingangsstoff ist zu erwarten, dass die Pyrolysekokspartikel eine längliche Form aufweisen. Daher werden nachfolgend Formfaktoren zur Länglichkeits-Charakterisierung vorgestellt, welche sich aus zwei Messgrößen von ein und demselben Partikel berechnen.

### 4.1.1.1 Zirkularität

Die Zirkularität  $\psi$  ist ein Maß für die Abweichung einer Partikelprojektion von der Kreisform, was insbesondere bei möglichst kugelnahen Geometrien hilfreich ist, wie beispielsweise der Wälzkörperproduktion für Kugellager. Sie berechnet sich aus dem quadrierten Quotienten des Durchmessers des projektionsflächengleichen Kreises zum Durchmesser des projektionsumfangsgleichen Kreises [Hof95]:

$$\psi = \left( \frac{\sqrt{\frac{4 \cdot A_{\text{Proj}}}{\pi}}}{\frac{U_{\text{Proj}}}{\pi}} \right)^2 = \frac{4\pi \cdot A_{\text{Proj}}}{U_{\text{Proj}}^2}. \quad (4.2)$$

Abbildung 4.3 zeigt die Zirkularität von verschiedenen Koks unter Variati-on des Aschegehalts. Größer werdende Partikel weichen also immer stärker von der Kugelform ( $\psi = 1$ ) ab, wobei sich diese Abweichungen prinzipiell ähnlich verhalten: Die Werte der Partikelkollektive liegen innerhalb der zwei blauen Einhüllungskurven.



**Abbildung 4.3** – Einfluss der Partikelgröße auf die (pro Partikelklasse arithmetisch gemittelte) Zirkularität von verschiedenen Koks: Die zwei blauen Einhüllungskurven zeigen, wie mit steigendem Partikeldurchmesser  $d_{\text{MF}}$  die Abweichung von der Kugelform zunimmt.

#### 4.1.1.2 Elongationsfaktor

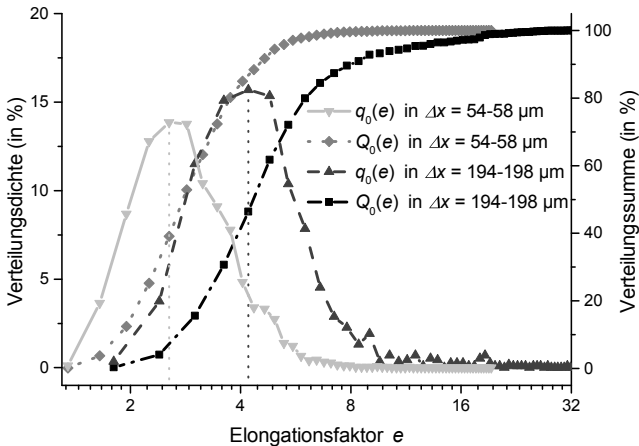
Der Elongationsfaktor  $e$  wird aus der Projektionsfläche  $A_{\text{Proj}}$  und dem Max-Feret-Durchmesser  $d_{\text{MF}}$  eines Partikels ermittelt [Sch12a]. Die Projektionsfläche  $A_{\text{Proj}}$  wird einem Rechteck zugeordnet, bei welchem die lange Seite

gerade dem Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$  entspricht. Die kurze Rechteckseite wird zu  $A_{Proj}/d_{MF} = d_k$  berechnet. Das Seitenverhältnis des projektionsflächengleichen Rechtecks wird nun als Elongationsfaktor  $e$  eingeführt:

$$e = \frac{d_{MF}}{d_k} = \frac{d_{MF}}{A_{Proj}/d_{MF}} = \frac{d_{MF}^2}{A_{Proj}}. \quad (4.3)$$

Je länglicher ein Partikel ist, desto größer ist also sein  $e$ -Wert. Der kleinste mögliche Elongationsfaktor ist der eines Kreises mit einem Wert von  $e_{Kreis} = 1,27$ .

In Abbildung 4.4 wird zunächst die  $\bar{e}_j$ -Verteilung ( $\Delta e = 0,4$ ) innerhalb einer Partikelklasse abgebildet. Bei der kleineren Partikelklasse ( $x_i = 54\text{-}58\ \mu\text{m}$ ) liegt der Modalwert bei  $e_{h,0} = 2,55$ , welcher sich bei der größeren Partikelklasse ( $x_i = 194\text{-}198\ \mu\text{m}$ ) zu  $e_{h,0} = 4,2$  verschiebt. Dies ist eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung (siehe dazu nachfolgender Abschnitt 4.1.1.3) für den Beweis der steigenden Partikellänglichkeit mit steigendem Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$ .

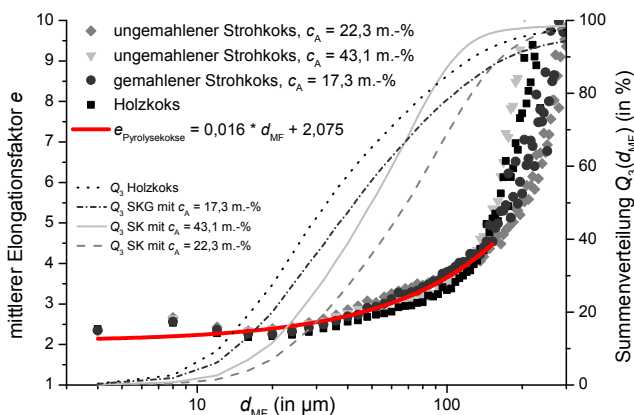


**Abbildung 4.4** –  $\bar{e}_j$ -Verteilungen bei verschiedenen Partikelklassen von Strohkokk ( $c_A = 22,3\text{ m.}\%$ ) als Funktion des arithmetisch gemittelten Elongationsfaktors  $\bar{e}_j$  ( $\Delta e = 0,4$ )

Abbildung 4.5 illustriert den Elongationsfaktor  $e$  von verschiedenen ausgewählten Koks-Chargen, welcher bis zu einem Max-Feret-Durchmesser von  $d_{MF} = 150\mu\text{m}$  bei allen Pyrolysekoks linear über

$$e_{\text{Pyrolysekoks}} = 0,016 \cdot \frac{d_{MF}}{\mu\text{m}} + 2,075 \quad (4.4)$$

ansteigt, wobei die in Abbildung 4.5 rot eingezeichnete Kurve aufgrund der logarithmischen Auftragung nicht-linear erscheint. Anhand der ebenfalls mitgezeichneten Summenverteilungen lässt sich erkennen, dass sich über die Gleichung (4.4) die Elongation der untersuchten Pyrolysekoks-Partikelkollektive für alle Partikel kleiner  $x_{90, MF}$  (bzw. in diesem Fall alle Partikel  $< 150\mu\text{m}$ ) eindeutig beschreiben lässt.



**Abbildung 4.5** – Arithmetisch gemittelte Elongationsfaktoren  $e$  der untersuchten Pyrolysekoke: Die  $e$ -Werte sind für alle Partikel kleiner  $< 150\mu\text{m}$  (bzw.  $< x_{90, MF}$ , siehe Summenverteilungskurven) eine lineare Funktion der Partikelgröße  $d_{MF}$

Zur Übersichtlichkeit werden nur vier verschiedene Partikelkollektive dargestellt, jedoch gilt Gleichung (4.4) in guter Näherung ( $R^2 = 0,95$ ) für alle untersuchten Strohkokse (gemahlen und ungemahlen) unter Variation des Aschegehalts ( $c_A = 22,3\text{ m.-%}$ ,  $34,8\text{ m.-%}$ ,  $35,5\text{ m.-%}$ ,  $43,1\text{ m.-%}$ , siehe auch [Nic15a]), sowie auch für zwei unterschiedliche Holzkokse (Buchenholz, Altholz).

Die wesentliche Erkenntnis aus Abbildung 4.5 ist neben der einheitlichen Beschreibung der Pyrolysekokslänglichkeit der Effekt der Partikelmahlung, siehe Tabelle 4.2. Durch die Partikelzerkleinerung wird also die Länglichkeit reduziert, weswegen nach der Literatur [Hoc97] auch mit einer Viskositätsreduzierung in Suspensionen mit gemahlene Strohkoksen zu rechnen ist, siehe auch Abschnitt 4.4.

**Tabelle 4.2** – Einfluss der Mahlung von Strohkokspartikeln auf die Partikelelongation  $e$

	ungemahlen	gemahlen
$x_{50, MF}$	70 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$
$e$ -Wert	3,4	2,7

#### 4.1.1.3 Linienfaktor

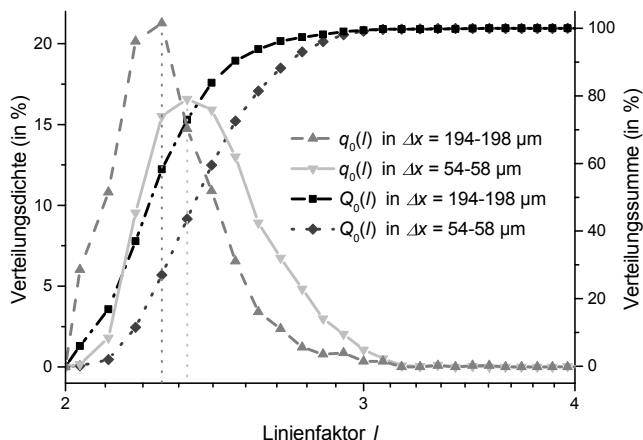
Eine Kombination von großem Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$  und kleiner Projektionsfläche  $A_{Proj}$  würde zwar gemäß Gleichung (4.3) auf eine längliche Partikelform hindeuten, jedoch können auch verzweigte oder geschlängelte Partikelformen sowie Schneeflocken-ähnliche Teilchen zu hohen  $e$ -Werten führen, ohne jedoch sonderlich länglich zu sein. Solche Strukturen weisen dann jedoch einen relativ großen Projektionsumfang  $U_{Proj}$  auf, mit welchem unter Zuhilfenahme des Max-Feret-Durchmessers  $d_{MF}$  der Linienfaktor  $l$  definiert wird zu:

$$l = \frac{U_{Proj}}{d_{MF}}. \quad (4.5)$$

Analog zu Abbildung 4.4 zeigt Abbildung 4.6 die arithmetisch gemittelte  $\bar{l}_j$ -Verteilung ( $\Delta l = 0,1$ ) innerhalb einer Partikelklasse. Ebenfalls analog zum Elongationsfaktor illustriert Abbildung 4.7 die arithmetisch gemittelten Linienfaktoren  $\bar{l}_j$  als Funktion aller Partikelklassen.

Die entscheidende Aussage aus diesen beiden Graphen ist, dass sich alle (arithmetisch gemittelten) Werte unterhalb des Linienfaktors eines Kreises von  $l_{Kreis} = 3,14$  befinden, und bei größer werdenden Partikel sich dem





**Abbildung 4.6** –  $\bar{l}_j$ -Verteilungen bei verschiedenen Partikelklassen von Strohkok (  $c_A = 22,3\text{ m.}\%$  ) als Funktion des arithmetisch gemittelten Linienfaktors  $\bar{l}_j$  ( $\Delta l = 0,1$ )

Wert  $l_{\text{Stab}} = 2$  eines unendlich langen und dünnen Stabes annähern. Die vergleichbaren Werteverläufe sind wieder durch die blauen Umhüllungskurven illustriert.

Neben der notwendigen Bedingung für den Nachweis der Länglichkeit über den  $e$ -Faktor, ist über den  $l$ -Faktor nun auch hinreichend belegt, dass es (im Mittel) keine dendritischen oder gewundenen Partikel gibt, da es keine Werte  $l > 2,7$  gibt<sup>1</sup>.

Im Vergleich mit dem Holzkoks weisen die Strohkokse für fast alle Partikel eine leicht stabförmigere Form auf, was aber auch auf die Art der Biomassevorbehandlung vor der Pyrolyse zurückgeführt werden kann. Ansonsten zeigen die Strohkokse wieder einen gemeinsamen linearen Verlauf bis ca.  $d_{\text{MF}} \approx 150\mu\text{m}$ .

<sup>1</sup> Ein Partikel in Form eines („+“) -Zeichens hätte bei unendlich dünnen Strichen beispielsweise einen Linienfaktor von  $l_{\text{plus}} = 4$ , ein Partikel in Form einer eckigen oder schlangenförmigen 5 hätte etwa einen Linienfaktor von  $l_{\text{fünf}} \approx 5$

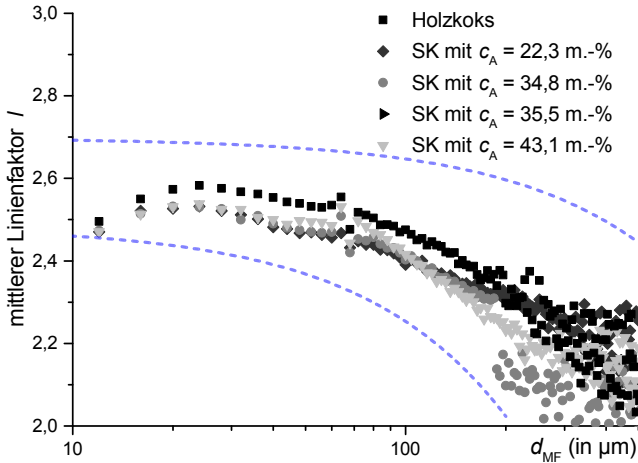
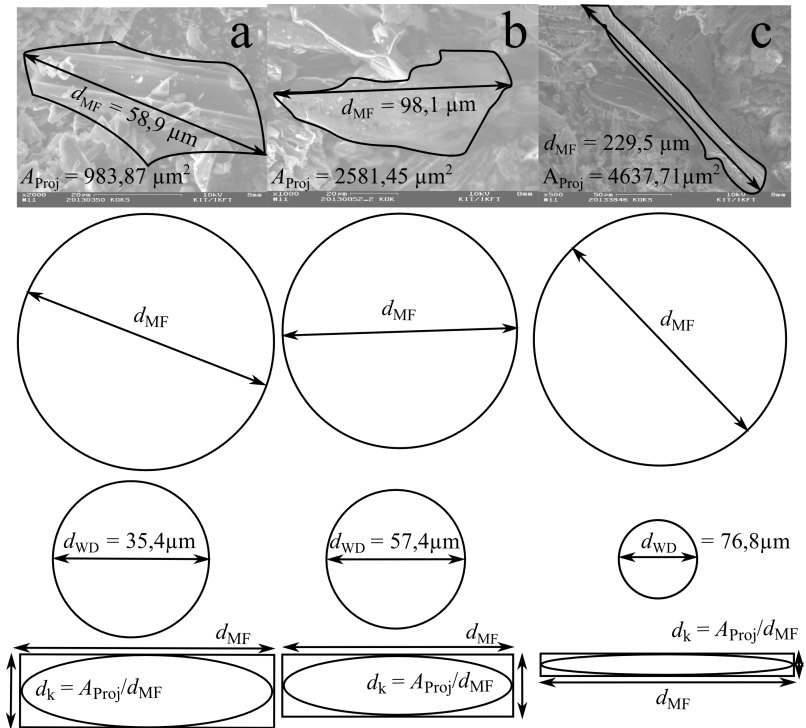


Abbildung 4.7 – Linienfaktoren  $l$  der untersuchten Pyrolysekokse

## 4.1.2 Einführung des Ellipsoids als alternatives Partikelmodell

Volumengewichtete Partikelgrößenverteilungen basieren in der Regel auf einem Kugeläquivalenzmodell, welches bei anders geformten Partikeln entsprechend ungenau wird. Daher wird zur Beschreibung der Pyrolysekokse eine zweiparametrische Partikelgrößenverteilung angewandt, die nicht nur den Max-Feret-Durchmesser  $d_{MF}$  (der für das Kugelmodell genutzt werden kann) verwendet, sondern noch den Elongationsfaktor  $e$  als Formfaktor berücksichtigt. Basierend auf den Längen- ( $d_{MF}$ ) und Breitenabmessungen ( $d_k$ ) der projektionsflächengleichen Rechtecke lassen sich mit dem Zylinder und dem Ellipsoid zwei rotationssymmetrische Körper ableiten, welche anhand der bereits in Abbildung 4.1 vorgestellten REM-Aufnahme in Abbildung 4.8 diskutiert werden.

Die ermittelten Abmessungen der gezeigten Beispielpartikel a, b und c sind in Tabelle 4.3 aufgelistet, sowie die sich daraus ergebenden Partikelvolumen für die genannten Modelle.



**Abbildung 4.8** – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Illustration der Modelle zur Berechnung des Partikelvolumens für drei Beispielpartikel

**Tabelle 4.3** – Berechnung des Volumens der drei Partikel a, b und c aus Abbildung 4.1 nach Ellipsoid-, Zylinder- und Kugelmodell (Einheiten:  $\mu\text{m}^3$ )

Partikel	Herkunft	Abmessungen		Hilfsgrößen		Modellvolumen		
		$d_{MF}$	$A_{Proj}$	$d_k$	$e$	$V_{Ellipsoid}$	$V_{Zylinder}$	$V_{Kugel}$
a	Holzkoks	58,9	984	16,7	3,5	8,6E+3	1,3E+4	1,1E+5
b	SK, $c_A = 22,3$	98,1	2581	26,3	3,7	3,6E+4	5,3E+4	4,9E+5
c	SK, $c_A = 43,1$	229,5	4638	20,2	11,4	4,9E+4	7,4E+4	6,3E+6

Aus diesen Werten, sowie der grafischen Verdeutlichung aus Abbildung 4.8 ist gut erkennbar, dass eine auf dem  $d_{MF}$ -Kugelmodell basierende Volumenberechnung in ein Ergebnis resultiert, welches das reale Partikelvolumen stark überschätzt. Die  $d_{WD}$ -basierten Kugelmodelle nähern zwar das Partikelvolumen besser an, aber es kann keine Aussage mehr zur Partikelform getroffen werden.

Das in Abbildung 4.8 skizzierte Ellipsoidvolumen, welches sich über

$$V_{\text{Rotationsellipsoid}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_k}{2}\right)^2 \cdot \frac{d_{MF}}{2} \quad (4.6)$$

berechnet, stellt eine bessere Annäherung an das Partikelvolumen unter Berücksichtigung der größten Partikelausdehnung  $d_{MF}$  dar. Der kurze Partikeldurchmesser  $d_k$  wird hierbei gemäß Gleichung (4.3) über den Elongationsfaktor  $e$  bestimmt.

Verglichen mit einem Zylindermodell ( $V_{\text{Zylinder}} = \pi \cdot \left(\frac{d_k}{2}\right)^2 \cdot d_{MF}$ ) führt das Ellipsoidmodell zu etwas kleineren Partikeln. Da allerdings messtechnisch bedingt die Partikel ohnehin tendenziell von ihrer größten Seite vermessen werden (vergleiche Abschnitt 3.1) und auch Hohlvolumen wie beispielsweise offene Poren oder Oberflächenrauheiten nicht erfasst werden können, wird davon ausgegangen, dass das Ellipsoidmodell die Partikelkollektive besser annähert als das Zylindermodell, welches das Partikelvolumen leicht größer darstellt<sup>2</sup>.

Die Einführung des Ellipsoidmodells hat für zukünftige Untersuchungen zur präziseren Beschreibung von Morphologie und Partikelgrößenverteilung zwei Ziele:

- Anhand der Länglichkeit der Partikel, die sich im Strömungsfeld zur Widerstandsminimierung längst ausrichten, kann das strukturviskose Fließverhalten des Biosyncrudes besser verstanden werden, siehe Abschnitt 4.4.

<sup>2</sup> Die nachfolgend eingeführte ellipsoidbasierte Partikelgrößenverteilung würde sich durch die volumetrische Gewichtung ohnehin nicht von einer zylinderbasierten Partikelgrößenverteilung unterscheiden

- Die Kenntnis der Partikelmorphologie erlaubt die Computer-gestützte Modellierung von Partikelschüttungen, sowie die Einbindung in CFD-Simulationen zur Berechnung von Viskositäten als Funktion der eingesetzten Partikelschüttung.

Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben, ist das Scatter Measurement zur Erfassung mehrerer Partikelmaße mit einem hohen numerischen Aufwand verbunden. Daher soll nun eine Methode entwickelt werden, um kugeläquivalentbasierte Single Measurement-Daten rechnerisch in eine ellipsoidbasierte Volumenverteilung zu überführen.

#### 4.1.2.1 Analytische Überführung eines Kugelmodells zu einer ellipsoidbasierten Partikelgrößenverteilung

Die in Abbildung 4.5 arithmetisch gemittelten Elongationsfaktoren  $\bar{e}_j$  beschreiben die mit der Partikelgröße ansteigende Länglichkeit. Um allerdings eine Aussage über die Volumen- bzw. Massenverteilung der Partikel zu erhalten, erfolgt die Mittelung der gemessenen  $e_j$ -Werte volumengewichtet:

$$\bar{e}_{\text{vol},i} = \frac{\sum_{j=1}^{N_i} e_j \cdot V_j}{\sum_{j=1}^{N_i} V_j} \quad (4.7)$$

Hierbei ist  $V_j$  das nach dem Ellipsoidmodell über Gleichung (4.6) berechnete Partikelvolumen jedes einzeln gemessenen Partikels  $j$ . Die kugeläquivalentbasierte Dichteverteilung (siehe Abschnitt 2.1.1, Gleichung (2.3) mit Gewichtung  $r = 3$ , wobei hierzu der Max-Feret-Durchmesser  $d_{\text{MF}}$  verwendet wird) lässt sich nun durch Einsetzen der Gleichungen (4.6) und (4.7) zu einer

ellipsoidbasierten Dichteverteilung überführen:

$$q_3(\bar{x}_i)_{\text{Ellipsoid}} \left\{ \begin{array}{l} = \frac{q_3(\bar{x}_i)_{\text{Kugel}} \cdot \frac{V_{\text{Ellipsoid}}(\bar{x}_i)}{V_{\text{Kugel}}(\bar{x}_i)}}{\Delta x \cdot \sum_{j=1}^n q_3(\bar{x}_j)_{\text{Kugel}} \cdot \frac{V_{\text{Ellipsoid}}(\bar{x}_j)}{V_{\text{Kugel}}(\bar{x}_j)}} \\ = \frac{q_3(\bar{x}_i)_{\text{Kugel}} \cdot \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\bar{x}_i}{2} \cdot (2 \cdot \frac{\bar{x}_i}{\bar{e}_{\text{vol},i}})^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\frac{\bar{x}_i}{2})^3}}{\Delta x \cdot \sum_{j=1}^n q_3(\bar{x}_j)_{\text{Kugel}} \cdot \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\bar{x}_j}{2} \cdot (2 \cdot \frac{\bar{x}_j}{\bar{e}_{\text{vol},j}})^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\frac{\bar{x}_j}{2})^3}} \end{array} \right. \quad (4.8)$$

Die Summenverteilung berechnet sich analog zu Gleichung (2.5) über

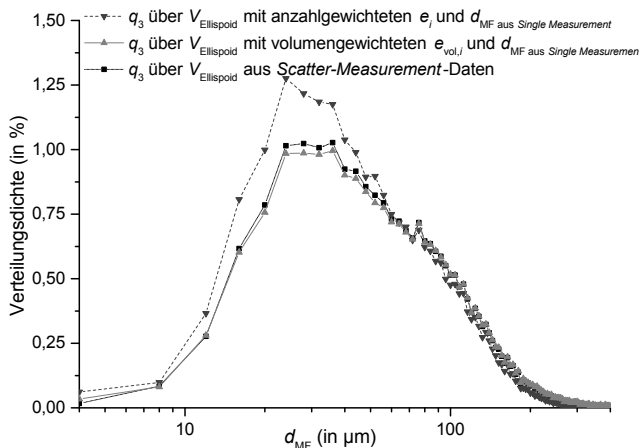
$$Q_3(\bar{x}_i)_{\text{Ellipsoid}} = \sum_{j=1}^i q_3(\bar{x}_j)_{\text{Ellipsoid}} \cdot \Delta x. \quad (4.9)$$

Abbildung 4.9 zeigt die Notwendigkeit der volumengewichteten Mittelung des Elongationsfaktors: Die ellipsoidbasierte Verteilungsdichte, die mit den Messdaten des Scatter Measurements errechnet wurde, lässt sich mit der Single Measurement-basierten  $q_3(\bar{x}_i)_{\text{Ellipsoid}}$ -Verteilung besser annähern, wenn mit dem volumengewichteten Elongationsfaktor  $\bar{e}_{\text{vol},i}$  (wie in Gleichung (4.8)) gerechnet wird, und nicht mit dem anzahlgewichteten Elongationsfaktor  $\bar{e}_i$ .

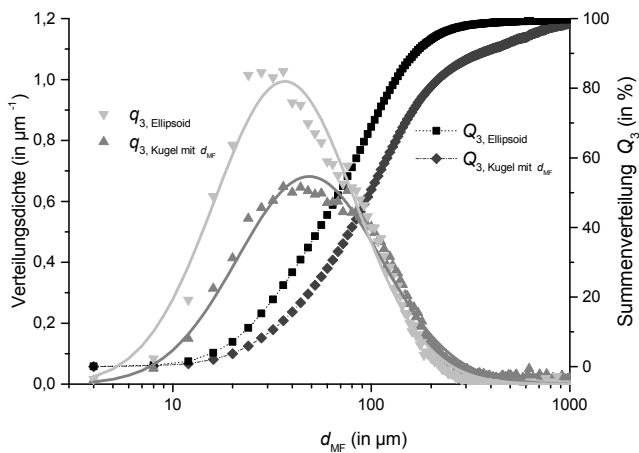
Die Wichtigkeit solcher Überlegungen illustriert Abbildung 4.10: Davon ausgehend, dass das Ellipsoidmodell das Partikelvolumen am besten annähert, wird das Partikelvolumen mit dem Max-Feret-Durchmesser  $d_{\text{MF}}$ -basierten Kugelmodell zu groß dargestellt.

Der Modalwert der logarithmischen Normalverteilungsfunktion verschiebt sich von  $d_{\text{MF}} = 97,2 \mu\text{m}$  auf  $d_{\text{Ellipsoidmodell}} = 71,1 \mu\text{m}$  während die Standardabweichungen mit  $\sigma = 0,83$  bzw.  $\sigma = 0,81$  etwa gleich groß, und damit die Partikelverteilungen etwa gleich breit bleiben.

Bei dieser Messung wurde der Messbereich bis 1 mm ausgeweitet, wodurch verglichen mit Abbildung 4.2 mehr größere (Sand-)Partikel erfasst wurden. Hierdurch wird ein  $x_{90,\text{MF-Kugel}}$ -Wert von  $354 \mu\text{m}$  erreicht, welcher sich bei der Auswertung nach dem Ellipsoidmodell auf  $x_{90,\text{Ellipsoid}} = 166 \mu\text{m}$  reduziert.



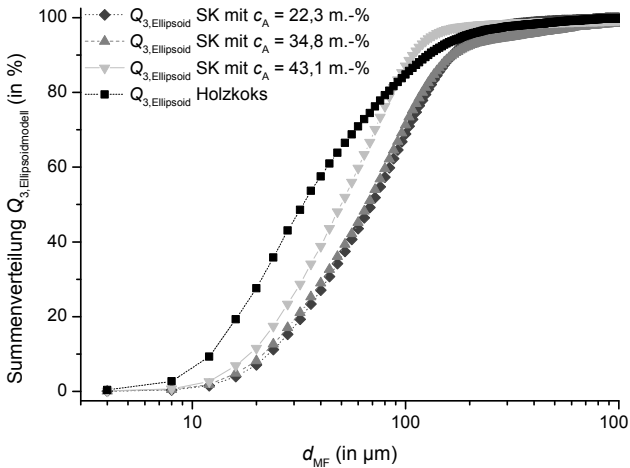
**Abbildung 4.9** – Ellipsoidbasierte Verteilungsdichte von Strohkoks ( $c_A = 22,3$  m.-%) als Funktion der Mess- und Berechnungsroutine



**Abbildung 4.10** – Vergleich von ellipsoid- und kugelmodellbasierten Partikelgrößenverteilungen des ungemahlene Strohkoks ( $c_A = 22,3$  m.-%)

#### 4.1.2.2 Vergleich verschiedener Partikelschüttungen

Vergleicht man nun den Einfluss der verschiedenen untersuchten Koken auf die ellipsoidmodellbasierte Summenverteilungen, so ergeben sich die in Abbildung 4.11 gezeigten Verläufe. Erwartungsgemäß sind die Holzkokspartikel leicht kleiner als die beiden Strohkokes, wie es auch bereits den  $\bar{x}_{50,WD}$ -Werten aus Tabelle 4.1 abgeschätzt wurde.



**Abbildung 4.11** – Ellipsoidbasierte Partikelsummenverteilungen von verschiedenen Koken

Die mit steigendem Aschegehalt leicht kleiner werdenden  $d_{50, MF}$ -Werte innerhalb des Strohkokes sind auf den steigenden Sandanteil durch Abrieb des Wärmeträgers in der Pyrolyse zurückzuführen. In einer elektronenmikroskopischen Aufnahme des Strohkokes hohen Aschegehalts konnten  $\text{SiO}_2$ -Partikel einer Größe von  $10 < d_{MF} < 20 \mu\text{m}$  identifiziert werden, siehe Abbildung 4.12.





Abbildung 4.12 – Elektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln

## 4.2 Porosität von Kokspartikelschüttungen

Zur Bestimmung der Schüttgutporosität werden verschiedene Koks-Chargen, sowie der Einfluss des Anorganikgehalts im Strohkoks untersucht. Mit Hilfe eines Modells aus der Literatur kann zudem zwischen intrapartikulären und interpartikulären Porenvolumen unterschieden werden.

### 4.2.1 Vergleich verschiedener Partikelschüttungen

In Abbildung 4.13 werden die Porositäten von ungemahlenem und gemahlenem bioliq<sup>®</sup>-Strohkoks mit Holzkoks sowie einer wenig porösen Steinkohleprobe<sup>3</sup> verglichen. Die Reduzierung der Schüttgutporosität  $v_{\text{ges}}$  durch die Mahlung des Strohkokses ist hierbei deutlich erkennbar.

Betrachtet man nun die differentielle Auswertung der Porositätsmessung in Abbildung 4.14, so kann anhand der Kurvenmaxima zwischen intra- und interpartikulären Poren unterschieden werden. In der integralen Auswertung kann der Grenzporendurchmesser  $d_{\text{grenz}}$  an den Abweichungen vom linearen Kurvenverlauf abgelesen werden.

<sup>3</sup>  $d_{\text{WD}}$ -basierte Partikelgrößenverteilung (Messwerte aus [Bit11]):  $x_{10} = 16,48\mu\text{m}$ ,  $x_{50} = 50,67\mu\text{m}$ ,  $x_{90} = 302,85\mu\text{m}$

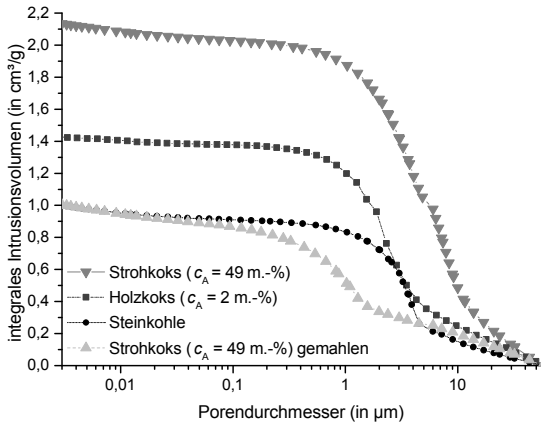


Abbildung 4.13 – Vergleich verschiedener Partikelschüttungen

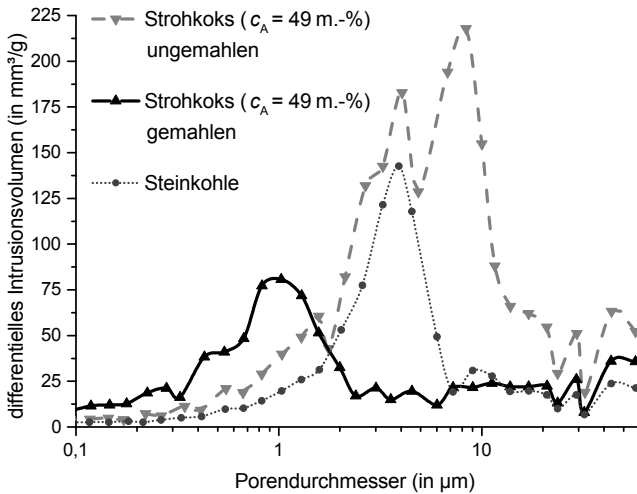


Abbildung 4.14 – Differentielles Intrusionsvolumen von gemahlenem und ungemahlenem Strohkok im Vergleich mit Steinkohle

Während bei der ungemahlene Strohkokks-Charge die Grenze bei etwa  $10\ \mu\text{m}$  liegt, wird durch die Mahlung diese Grenze zu etwa  $1\ \mu\text{m}$  verschoben. Die Werte für weitere untersuchte Partikel finden sich im Anhang A.2.

Überträgt man nun diese Grenzporendurchmesser  $d_{\text{grenz}}$  auf die integralen Kurven der Strohkokse in Abbildung 4.13, so wird das Intrusionsvolumen mit  $d > d_{\text{grenz}}$  als interpartikuläres Porenvolumen bezeichnet, und analog das Intrusionsvolumen mit  $d < d_{\text{grenz}}$  als intrapartikuläres Porenvolumen. Auffällig ist, dass sich nach Einsetzen der jeweiligen Grenzporendurchmesser  $d_{\text{grenz}}$  sowohl für die ungemahlene als auch für die gemahlene Strohkokspartikel ein interpartikuläres Hohlvolumen von  $0,55\ \text{cm}^3\text{g}^{-1}$  ergibt. Dies bedeutet, dass durch die Partikelmahlung im wesentlichen das intrapartikuläre Porenvolumen reduziert wird, während das interpartikuläre Hohlvolumen nur geringfügig verkleinert wird.

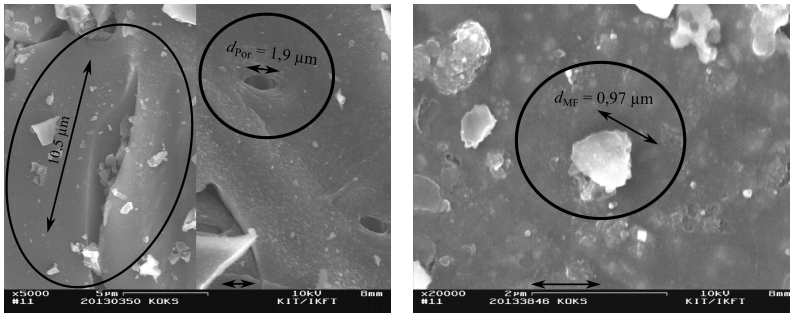
Aus der starken Verschiebung des Porengrenzdurchmessers  $d_{\text{grenz}}$  kann allerdings auch gefolgert werden, dass sich für intrapartikuläre Hohlvolumen keine einheitliche Porengröße festlegen lässt, und sich die jeweiligen Volumenbereiche stark überschneiden, was auch anhand Abbildung 4.15 belegt werden kann. Die intrapartikulären Poren auf Abbildung 4.15(a) sind größer als das Koksteilchen in Abbildung 4.15(b). Dies bedeutet, dass es Zwischenkornvolumen geben muss, die deutlich kleiner sind als die größeren Poren.

### 4.2.2 Einfluss des Anorganikgehalts auf die bioliq<sup>®</sup>-Strohkokks-Porosität

Da die mineralischen Bestandteile der Biomasse sowie der Sandabrieb aus der Schnelldpyrolyse keine nennenswerten Porenstrukturen aufweisen, sinkt die Schüttgutporosität mit steigendem Anorganikgehalt, wie in Abbildung 4.16 gezeigt.

Hierbei lässt sich die Porositätsabnahme in  $\text{cm}^3/\text{g}$  in sehr guter Näherung ( $R^2 = 0,9987$ ) als lineare Funktion des Anorganikgehalts im Bereich  $20\text{m.}\% < c_A < 50\text{m.}\%$  beschreiben über

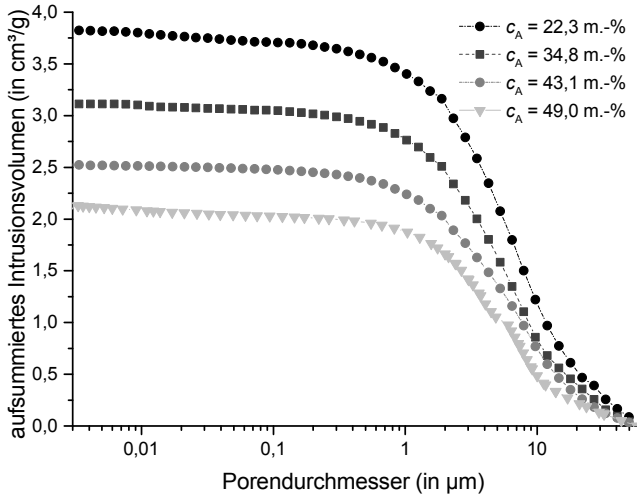
$$v_{\text{ges}} = 5,59 - 0,0712c_A \quad (4.10)$$



(a) typische Poren im Holzkoks

(b) kleiner Partikel im aschereichen Strohkoks

**Abbildung 4.15** – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Porosität der untersuchten Kokspartikel



**Abbildung 4.16** – Einfluss des Anorganikgehalts  $c_A$  auf die Schüttungsporosität von ungemahlenem bioliq<sup>®</sup>-Strohkoks

### 4.2.3 Modellbasierte Unterscheidung von intrapartikulären Poren und Zwischenkornvolumen

Der Anteil des Zwischenkornvolumens am Gesamtvolumen einer Partikelschüttung hängt von vier Haupteinflussgrößen ab [Hof95]:

1. Partikelgröße: Medianwert der Partikelgrößenverteilung  $\mu = \frac{x_{50}}{\mu\text{m}}$
2. Partikeldichte: Skelettdichte  $\frac{\rho_{\text{Skelett}}}{\text{kgm}^{-3}}$  eines einzelnen Teilchens
3. Partikelform: Beschreibbar durch die Abweichung von der Kugelform mittels der Zirkularität  $\psi_Z$  (vgl. Abschnitt 4.1.1.1)
4. Breite der Partikelgrößenverteilung:  $\sigma$  als geometrische Standardabweichung der logarithmisch normalverteilten Verteilungsdichte  $q_3(\bar{x}_i)$

Für abnehmende Partikelgröße und -dichte vergrößert sich das Partikelzwischenvolumen, da interpartikuläre Haftkräfte relativ zur Schwerkraft an Einfluss gewinnen, und die Partikel eher in nicht-dichtestgepackter Weise aneinander haften bleiben [Hof95]. Eine Abweichung von der Kugelform führt ebenfalls tendenziell zu einer Erhöhung der interpartikulären Volumen [Yu97].

Eine breite Partikelgrößenverteilung verringert tendenziell die Porosität, da kleine Partikel die Hohlräume zwischen den größeren Partikeln füllen [Hof95].

Mit den oben genannten vier entdimensionierten Haupteinflussgrößen konnte mittels verschiedener Referenzpartikelkollektive eine empirische Näherungsformel [Hof95] zur Berechnung des losen Hohlvolumens  $\epsilon_{\text{lose}}$  von lockeren, unverdichteten Partikelschüttungen aufgestellt werden:

$$\epsilon_{\text{lose}} = 1 - (1 - (0,684 \cdot e^{-0,0142 \cdot \mu \cdot \rho} + 0,416) \cdot e^{-0,829 \cdot \sigma}) \cdot \psi_Z^{0,848} \quad (4.11)$$

Die Gleichung (4.11) gilt für unporöse Partikel, berücksichtigt keine chemischen Wechselwirkungen und ist gültig für  $\rho \cdot \mu > 20$ ,  $\psi_Z > 0,15$  sowie einer Standardabweichung von  $\sigma < 0,69$ . Mit diesem Zusammenhang kann von

der gemessenen Schüttgutporosität  $\epsilon_{\text{gesamt}}$  das interpartikuläre Hohlvolumen  $\epsilon_{\text{lose}}$  abgezogen werden. Hieraus ergibt sich das intrapartikuläre Porenvolumen, in welchem ein beträchtlicher Teil der flüssigen Phase immobilisiert wird. Tabelle 4.4 vergleicht die verschiedenen gemessenen und errechneten Hohlvolumen:

Zu beachten ist hierbei, dass die Dichte eines Partikels iterativ neu berechnet werden muss, da die intrapartikuläre Porosität als Berechnungsergebnis die „Umhüllendichte“ eines einzelnen Partikels im Vergleich zur Skelettdichte stark reduziert. Als Partikelgröße wurde der Medianwert der ellipsoidmodellbasierten Partikelgrößenverteilung verwendet, bei welcher auch die dazugehörige Zirkularitätswert abgelesen wurde.

**Tabelle 4.4** – Übersicht über die Koksporositäten

	$v_{\text{gesamt}}$	$\epsilon_{\text{gesamt}}$	$\epsilon_{\text{lose}}$	$v_{\text{intra}}$
<b>Einheit</b>	cm <sup>3</sup> /g	vol.-%	vol.-%	cm <sup>3</sup> /g
<b>Beschreibung</b>	gemessenes spezifisches Intrusionsvolumen	gemessene Schüttgutporosität	Zwischenkorn-Hohlvolumen nach [Hof95]	Volumen der Partikelporen, immobilisiertes Flüssigkeitsvolumen
SK, $c_A = 22,3 \text{ m.-%}$	4,01	86,6	60,2	1,22
SK, $c_A = 34,8 \text{ m.-%}$	3,11	85,2	58,1	0,99
SK, $c_A = 43,1 \text{ m.-%}$	2,48	82,0	58,4	0,71
SK, $c_A = 49,0 \text{ m.-%}$	2,13	80,2	50,5	0,79
SKG, $c_A = 49 \text{ m.-%}$	0,97	68,5	48,7	0,28
Holzkoks	1,32	65,9	55,5	0,21
Steinkohle	1,00	58,7	48,5	0,18

Da die Partikelgrößenverteilungen zu breit sind, bzw. die Standardabweichungen von teils bis zu  $\sigma = 0,81$  über den Gültigkeitsbereich hinaus gehen, sind die nachfolgenden Überlegungen kritisch zu hinterfragen und die Plausibilität der Ergebnisse zu überprüfen.

Das vollständige Hohlvolumen der ungemahlene Strohkokse besteht zu etwa einem Drittel aus intrapartikulärem Porenvolumen. Dies bedeutet, dass je nach Aschegehalt zwischen 0,8 ml/g und 1,2 ml/g Flüssigkeit während des Mischens komplett immobilisiert werden. Durch Mahlung des Strohkokses reduziert sich das Intrusionsvolumen um etwa die Hälfte, und das intrapartikuläre Hohlvolumen um fast zwei Drittel, da innere Poren aufgebrochen werden, bzw. über die Reduktion der Länglichkeit auch eine dichtere und damit weniger poröse Schüttung ermöglicht wird.

Diese Beobachtung geht einher mit den Porositätswerten des ebenfalls vorge-mahlene Holzkokes, der verglichen mit dem gemahlene Strohkokse eine ähnliche Partikelgrößenverteilung aufweist. Die niedrigsten Werte für das intrapartikuläre Porenvolumen weisen die wenig-poröse Steinkohlepartikel auf.

Das so berechnete Partikelporenvolumen  $v_{\text{intra}}$  erlaubt eine Rückwärtsabschätzung der Grenzporendurchmesser  $d_{\text{grenz}}$ , die bei allen Koksen wie in Abbildung 4.13 etwa im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $10\ \mu\text{m}$  liegen. Hierdurch wird eine zumindest qualitative Aussagekraft der angewandten Gleichung (4.11) sichergestellt.

Verglichen mit den Messwerten aus den Abbildungen 4.13 und 4.14 liefern die analytische ermittelte Werte aus Tabelle 4.4 größere interpartikuläre Hohlräume bzw. ein kleineres intrapartikuläres Porenvolumen, jedoch bleibt die qualitative Aussage die gleiche: Das intrapartikuläre Porenvolumen wird durch eine Partikelmahlung signifikant stärker reduziert als die interpartikulären Zwischenräume.

### 4.3 Eigenschaften der verwendeten flüssigen Phasen

Wie bereits in Abschnitt 1.1.1 beschrieben, fallen nach der Schnellpyrolyse von Stroh mit dem Schwelteeer und dem Schwelwasser zwei verschiedene

Kondensate an. Im Schwelteer tritt ab Wassergehalten von  $> \sim 20 \text{ m.-%}$  eine weitere Phasentrennung in eine wasserreichere Leichtfraktion und eine zähe Schwerfraktion auf.

In der bioliq<sup>®</sup>-Flugstromvergasung wird neben organischen Pyrolysekondensaten auch (Ethylen-) Glykol als flüssige Phase verwendet, um insbesondere bei den Anfahrversuchen auf eine gleichbleibende Referenzflüssigkeit zurückgreifen zu können, welche zudem in ausreichenden Mengen bestellbar ist. Dieser Modellbrennstoff wird daher auch in der mechanischen Handhabung (Mischen, Sedimentation, Homogenhalten) als Referenzflüssigkeit verwendet. Die Eigenschaften der verschiedenen untersuchten flüssigen Phasen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Die in der Tabelle 4.5 gezeigten Viskositätsparameter werden mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Helix-Spindelsystem gemessen, und für die Anwendungsbereiche des Mischens (höhere Scherraten und Temperaturen) und der Partikelsedimentation (Raumtemperatur, sehr geringe Scherraten) exemplarisch aufgeführt.

Für die Brennwertbestimmung des Schwelwassers muss wegen des hohen Wassergehaltes eine Berechnungsvorschrift zu Hilfe genommen werden, wobei hier die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Channiwala-Gleichung (3.1) verwendet wird. Je nach Berechnungsmethode gehen die Werte hier jedoch stark auseinander ([Pfi14]: 3,6 MJ/kg, [Fun14]: 7,13 MJ/kg).

Die teils stark schwankenden Charakteristika der Pyrolysekondensate kann sowohl auf Variationen der Pyrolysebedingungen, Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse oder Alterungseffekte durch Langzeitlagerung zurückgeführt werden. Hinsichtlich der Alterungsstabilität kann die Kondensatqualität durch die Entfernung von Partikeln erheblich gesteigert werden. Baldwin et al. filterten Pyrolysedämpfe über ein keramisches Material und konnten bei einer Temperaturbelastung von 80 °C für mehr als einen Tag eine praktisch konstante Viskosität erreichen, während die ungefilterten Kondensate aufgrund von Alterungsprozessen eine bis zu 10-mal höhere Viskosität aufweisen [Bal14].



**Tabelle 4.5** – Übersicht über die verwendeten Flüssigkeiten

Kürzel	EG	SW	ST	LFST
Herkunft und Beschreibung	Mono-Ethlylen-glykol	wässrige Kondensate aus der Schnellpyrolyse von Stroh	(stabile) organische Kondensate aus der Strohpyrolyse (KW 20/2014)	Leichte Fraktion des (nicht phasentabilen) Schwelteers (KW 48/2011)
Dichte $\bar{\rho}$	1,11 g/cm <sup>3</sup>	1,02 g/cm <sup>3</sup>	~1,17 g/cm <sup>3</sup>	1,12 – 1,15 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität, 80 °C, $n = 50 \text{ min}^{-1}$	3,5 mPas	< 1 mPas	50 – 150 mPas	10 – 50 mPas
Viskosität, 20 °C, $n = 1 \text{ min}^{-1}$	21 mPas	< 10 mPas	~2,4 Pas	~1 Pas
Wasser-Gehalt	< 0,1 m.-%	76,2 – 84,8 m.-%	6,3 – 15,1 m.-%	~56,6 m.-%
Brennwert	16,6 MJ/kg	~5,4 MJ/kg	~23,8 MJ/kg	~11,7 MJ/kg
Bemerkung	das hydrophile Ethylenglykol wird als Modell- und Referenzbrennstoff verwendet	ph-Wert: 2,5-3,5	kann bis zu 15 m.-% Strohkoks enthalten, der im Zyklon nach der Pyrolyse unvollständig abgeschieden wurde	entspricht in etwa einer 1:1-Mischung aus ST und SW, ohne Koks und Pyrolyselignin (→ in Schwerfraktion)

## 4.4 Rheologische Charakterisierung der untersuchten Suspensionen

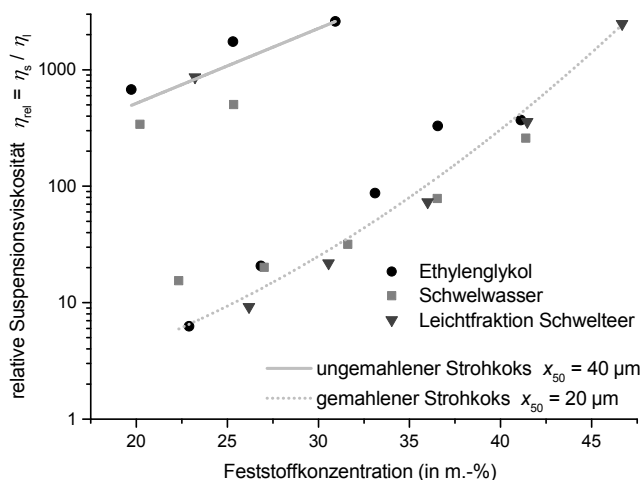
In diesem Abschnitt werden die rheologischen Eigenschaften der untersuchten Kokksuspensionen vorgestellt, und unter Variation der verwendeten Einsatzstoffe, der Feststoffkonzentration und der Temperatur ausgewertet. Weitere Einflussgrößen wurden vorab anhand Glykol-basierter Strohkoks-suspensionen in [Bit11] untersucht. Alle Messungen werden mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Helix-Spindelsystem bei 20°C und einer Spindeldrehzahl von 50r/min durchgeführt (wenn nicht anders angegeben), da die nicht-Newton'schen Suspensionen zu starkem Wandgleiten neigen.

### 4.4.1 Einfluss von Feststoffkonzentration und Partikelgrößenverteilung

Abbildung 4.17 zeigt, dass sich die relativen Strohkoks-Suspensionsviskositäten  $\eta_r$  je nach Mahlung und Konzentration um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die Normierung der Viskositätsmesswerte  $\eta_s$  auf die Viskosität  $\eta_l$  der reinen Matrixflüssigkeit führt zu vergleichbaren relativen Viskositätswerten  $\eta_{rel}$ . Für die ungemahlene und gemahlene Strohkokksuspensionen können jeweils statistische Regressionsfunktionen ermittelt werden, um die jeweiligen Trends zu beschreiben. Die Messungen mit weiteren Koks-Chargen finden sich in Abbildung A.2 im Anhang A.3.

Die durch die Partikelmahlung sinkende Suspensionsviskosität wird einerseits mit der abnehmenden Partikellänglichkeit (siehe Tabelle 4.2) begründet, sowie andererseits mit der signifikanten Reduktion von intrapartikulären Porenvolumen, siehe Abschnitt 4.2.

Während bei den ungemahlene Strohkoks mit dem in Abschnitt 3.6.1.2.1 vorgestellten Laborkolloidmischer per zyklischer Feststoffzugabe maximal Koksanteile von 32 m.-% eingemischt werden können, sind unter Verwendung von vorgemahlene Strohkoks von bis zu 47 m.-% erreichbar.



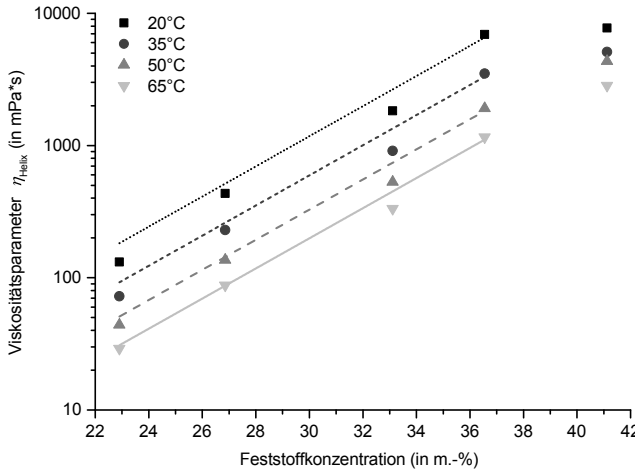
**Abbildung 4.17** – Einfluss der Einsatzstoffe auf die relative Suspensionsviskosität ( $20^\circ\text{C}$ ,  $50\text{r/min}$ ) als Funktion der Feststoffkonzentration

#### 4.4.2 Einfluss der Suspensionstemperatur

Abbildung 4.18 zeigt den Einfluss der Temperatur  $T$  (in  $^\circ\text{C}$ ) auf die Suspensionsviskosität bei einem gemahlene Strohkokos in Ethylenglykol. Bis zu einer Feststoffkonzentration von  $36\text{m.-%}$  steigen die Kurven der logarithmierten Viskosität parallel und in ähnlichen Abständen als Funktion des Feststoffgehalts an. Bei höheren Konzentrationen wird vermutet, dass die Messwerte aufgrund zu zäher Suspensionen einen zu großen Fehler aufweisen, weswegen diese Datenpunkte nicht bei der Erstellung von Ausgleichsfunktionen (und auch für die unten genannte Gleichung (4.12)) berücksichtigt wurden.

Als grobe Daumenregel lässt sich ableiten, dass sich die Viskosität halbiert für eine Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ . Überdies steigt die Viskosität um  $30\%$  bei einer Erhöhung der Feststoffkonzentration um  $1\text{m.-%}$ . Bezogen auf eine Suspension mit Ethylenglykol und gemahlene Strohkokos lassen sich diese Trends zusammen fassen zu:

$$\frac{\eta_{\text{Helix}}}{\text{mPas}} = \frac{5}{11} \cdot 1,3^{c_{\text{SKG}}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{T-20^\circ\text{C}}{15^\circ\text{C}}} \quad (4.12)$$



**Abbildung 4.18** – Einfluss der Temperatur  $T$  (in °C) auf die Suspensionsviskosität (50r/min, gemahlener Strohkoks in Ethylenglykol) als Funktion der Feststoffkonzentration [Nic14c]

Hierbei ist  $c_{\text{SKG}}$  die massenprozentuale Feststoffkonzentration von gemahle-  
nem Strohkoks in Ethylenglykol. Eine vollständige Auflistung der Messdaten  
findet sich in Tabelle A.3 im Anhang A.3.

## 5 Mischen der Pyrolyseprodukte

Im Karlsruher bioliq<sup>®</sup>-Verfahren werden die Pyrolysekondensate mit dem Pyrolysekoks zum Biosyncrude vermischt, um einen energiedichten Einsatzstoff für die Flugstromvergasung bereitzustellen. Das Hauptziel der Mischuntersuchungen ist die Maximierung des eingetragenen Pyrolysekokes, wobei ein beträchtlicher Teil der flüssigen Phase durch intrapartikuläre Poren und Zwischenkornvolumen immobilisiert wird (siehe Abschnitt 4.2), und somit weniger Flüssigkeit zur Fließfähigkeit der Mischung beitragen kann. Der Fokus liegt daher auf dem Einmischen hoher Feststoffkonzentrationen in eine flüssige Phase.

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse unter Einsatz der in Abschnitt 3.6 vorgestellten Mischapparate vorgestellt: Zunächst wird das kolloidale Mischen fließfähiger Suspensionen mit variierenden Einsatzstoffen unter Verwendung beider Kolloidmischer diskutiert; anschließend werden die Machbarkeitsexperimente zum Mischen mit Extrudern vorgestellt. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Mischapparate mit einem Inline-Homogenisator, welches sich als bestgeeignetes Mischsystem herausstellt.

### 5.1 Kolloidales Mischen von fließfähigen Suspensionen

Der Einfluss der verschiedenen Einsatzstoffe auf die Mischbarkeit und den damit verbundenen Leistungseinträgen wird mit dem in Abschnitt 3.6.1.2.1 vorgestellten Laborkolloidmischer untersucht. Darauf aufbauend wird anschließend die Misch-Charakteristik des Kolloidmischer der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation vorgestellt, sowie eine Abschätzung zum Scale-Up auf einen industriellen Maßstab durchgeführt.

Eine vollständige, tabellarische Dokumentation aller gemessenen Leistungsdaten des Kolloidmischer findet sich im Anhang B.1. In diesem Abschnitt werden die Daten nur auszugsweise anhand ausgewählter Diagramme diskutiert.

## 5.1.1 Energieeinträge unter Variation verschiedener Einsatzstoffe im Laborkolloidmischer

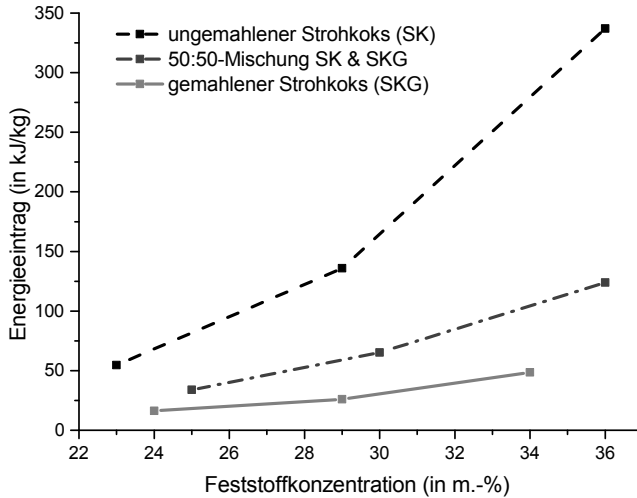
Der kolloidale Mischvorgang wird von vielen verschiedenen Einflussgrößen teils stark beeinflusst, auf welche in den nachfolgenden Unterabschnitten detailliert eingegangen wird. Hierbei wird der Fokus auf die Variation verschiedener Einsatzstoffe gelegt; in Anhang B.1.2 finden sich ergänzende Untersuchungen zum Einfluss von geometrischen Parametern und von verschiedenen Betriebseinstellungen. Alle in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Mischergebnisse wurden bei Drehzahl von  $n = 1500$  r/min durchgeführt, sowie mit den Werkeinstellungen hinsichtlich Scherringhöhe und Mischerpaddellänge (siehe Abschnitt 3.6.1.2.1).

Ziel dieser Untersuchungen ist das grundlegende Verständnis der Stellschrauben des kolloidalen Mischvorgangs. Zunächst werden die beiden experimentellen Mischvorgänge (siehe auch Abschnitt 3.6.1.3) verglichen. Danach werden die Einflussgrößen der verschiedenen Einsatzstoffe (siehe Kapitel 4) und ihre charakteristischen Merkmale diskutiert. Weitere Untersuchungen zu den geometrischen Einflussfaktoren wie Mischerdrehzahl, Kokszugabegeschwindigkeit, Füllhöhe, Scherringhöhe, Mischerpaddellänge etc. finden sich im Anhang B.1.2.

### 5.1.1.1 Einfluss der Partikelgrößenverteilung

Beim Suspendieren des ungemahlene Strohkokses (SK) reduziert sich die Partikelgröße von  $\bar{x}_{50,WD} = 40,3 \mu\text{m}$  auf  $\bar{x}_{50,WD} = 27,2 \mu\text{m}$ , während beim Suspendieren des gemahlene Strohkokses (SKG) keine signifikante Partikelzerkleinerung beobachtet wurde. Aus diesem Grund ist der Energieeintrag beim Einmischen des gemahlene Kokses auch deutlich geringer, als bei Verwendung des ungemahlene Strohkokses, siehe Abbildung 5.1.

Der Energieverbrauch um einen Slurry mit 25 m.-% mit ungemahlene Koks anzumischen, fällt bei der Verwendung von gemahlene Koks um mehr als zwei Drittel ab. Bei 30 m.-% beträgt die Energieabnahme bereits vier Fünftel und bei 35 m.-% wird nur noch ein Sechstel bis ein Siebtel des Energieverbrauchs benötigt. Dies bedeutet, dass über die Reduzierung der Partikelgröße etwa 85 % der Mischenergie eingespart werden können. Allerdings wird für



**Abbildung 5.1** – Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (drei Liter Biosyncrude auf Glykolbasis, Prozess-angepasste Feststoffzugabe) [Nic13]

**Tabelle 5.1** – Energieeintrag der separaten Kokspartikelmahlung im Vergleich mit dem Mischenergieeintrag

Verwendeter Apparat	Energieeintrag
Koksmahlung mit der Exzentrerschwingmühle	650 kJ/kg
Einmischen von 35 m.-% vorgemahlenem Strohkok mit dem Laborkolloidmischer	49 kJ/kg
Einmischen von 35 m.-% ungemahlenem Strohkok mit dem Laborkolloidmischer	337 kJ/kg

die Partikelmahlung per Exzentrerschwingmühle mit knapp 650 kJ/kg noch mehr Energie benötigt, siehe Abschnitt 3.7. Daher ist eine Partikelzerkleinerung während des Mischvorgangs dem Einsatz einer Partikelmühle vorzuziehen, was auch die zusammenfassenden Werte in Tabelle 5.1 nochmals aufzeigen.

Außerdem ist bemerkenswert, dass die Kurve mit der Mischung aus gemahltem und ungemahltem Koks deutlich näher an der Kurve des gemahlten Koks liegt, obwohl aufgrund der 50:50-Mischung eher eine Kurve genau dazwischen erwartet wurde. Damit ist klar, dass die Partikelgrößenverteilung einen starken, und nicht-linearen Einfluss hat, da beispielsweise in der 50:50-Mischung das kleinere Partikelkollektiv (SKG) die Partikelzwischenvolumen des größeren Partikelkollektivs (SK) füllen kann, wodurch weniger Flüssigkeit immobilisiert wird.

Sobald während des Mischvorgangs eine Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  überschritten wurde, wurde das Kühlsystem eingeschaltet, was bei der ungemahlten Suspension ab dem Erreichen von 25 m.-% und bei der gemahlten Suspension bei über 30 m.-% der Fall war.

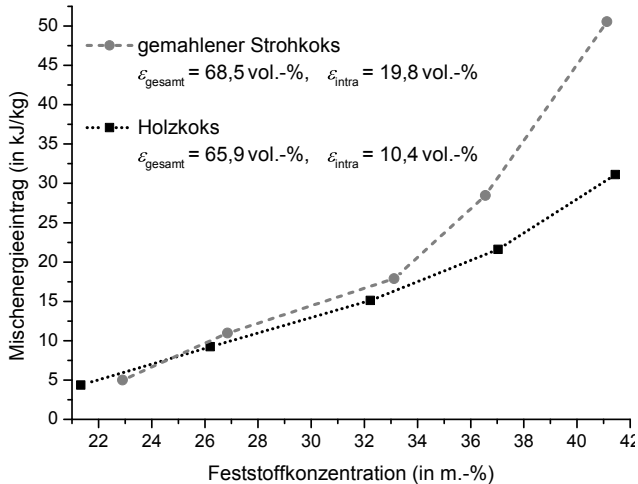
Die vorherige Partikelmahlung führt zudem zu einem wesentlich höheren maximal einmischbaren Feststoffanteil von bis zu 47 m.-%, wie bereits in Abbildung 4.17 gezeigt.

### 5.1.1.2 Einfluss der Partikelschüttgutporosität

Wie in Abschnitt 4.2 diskutiert, muss bei der Partikelporosität zwischen inter- und intrapartikulären Hohlräumen unterschieden werden. Hierzu wird in Abbildung 5.2 der Mischvorgang unter Verwendung von gemahltem Strohkok und Holzkoks mit Ethylenglykol verglichen, welche jeweils eine vergleichbare Schüttgutporosität im Bereich  $65,9 \text{ vol.-%} < \epsilon_{\text{gesamt}} < 68,5 \text{ vol.-%}$  aufweisen.

Holzkoks hat in etwa die gleiche Partikelgröße (siehe Tabelle 4.1) und -form (siehe Abbildung 4.5), sowie ein vergleichbares Intrusionsvolumen  $\epsilon_{\text{ges}}$  wie der gemahlene Strohkok, weißt aber eine geringere intrapartikuläre Porosität  $\epsilon_{\text{intra}}$  verglichen mit dem gemahlten Strohkok auf, siehe Tabelle 4.4. Dies erklärt auch den ab 33 m.-% nicht mehr identischen Mischenergieeintrags-Kurvenverlauf in Abbildung 5.2, da die größere immobilisierte Flüssigkeitsmenge im gemahlten Strohkok zu einer höheren Suspensionsviskosität und damit zu einem höheren Mischenergieeintrag führt.





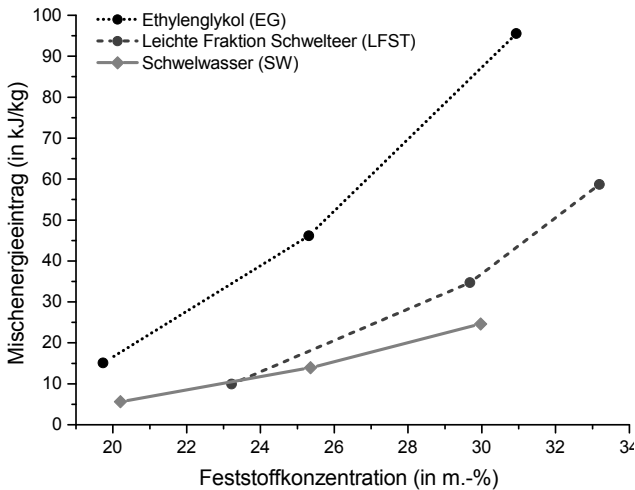
**Abbildung 5.2** – Einfluss der Partikelschüttgutporosität (vergleiche Tabelle 4.4) auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (zwei Liter Biosyncrude auf Glykolbasis, zyklische Feststoffzugabe)

### 5.1.1.3 Einfluss der verwendeten flüssigen Phase

Abbildung 5.3 zeigt den Einfluss der verwendeten flüssigen Phasen auf den Energieeintrag beim Einmischen von ungemahlenem Strohkok. Unter Verwendung von Ethylenglykol steigt der Energieeintrag am stärksten an, was auf die höchste Suspensionsviskosität zurückgeführt wird, die nachfolgend in Abschnitt 5.1.1.4 noch genauer diskutiert wird. Dieser höchste Energieeintrag korreliert auch mit der Temperaturentwicklung, die mit 73,5°C deutlich über den Suspensionsendtemperaturen mit der Schwelteerleichtfraktion (58,5°C) bzw. des Schwelwassers (42,5°C) liegt.

Die Kurve der Schwelwasser-basierten Suspension liegt aufgrund der niedrigsten Fluidviskosität erwartungsgemäß unter den beiden anderen Kurven. Diese Reihenfolge entspricht auch dem Energieeintrag unter Verwendung anderer Koks-Chargen, siehe Anhang B.1.4.

Wird als flüssige Phase eine Emulsion aus Schwelteer und Schwelwasser verwendet, so ergibt sich mit dem Einmischen von Feststoff ein dreiphasiges Gemenge, welches in Abschnitt 5.1.3 genauer vorgestellt wird.



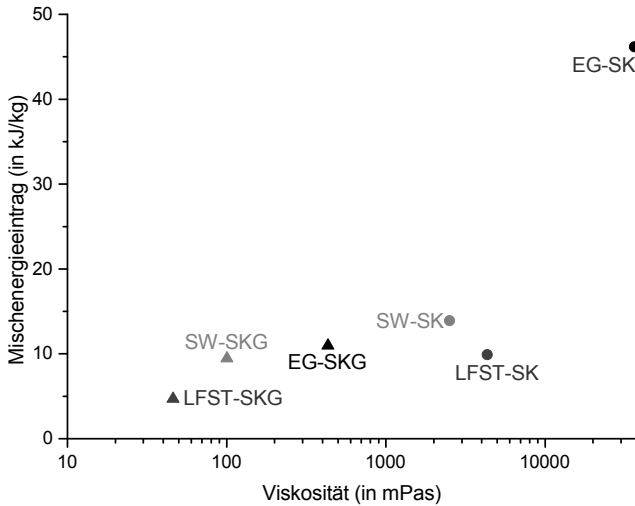
**Abbildung 5.3** – Einfluss der verwendeten flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (ungemahlener Strohkokks, zwei Liter Biosyncrude, zyklische Feststoffzugabe) [Nic14c]

#### 5.1.1.4 Einfluss der Suspensionsviskosität

Zur Untersuchung des Einflusses der Suspensionsviskosität wurden die in Kapitel 4 vorgestellten Kokspulver und Flüssigkeiten nach dem zyklischen Mischvorgang (siehe Abschnitt 3.6.1.3.5) miteinander vermischt.

Die resultierenden Energieeinträge variieren sehr stark, was vor allem auf die stark unterschiedlichen resultierenden Viskositätswerte zurückgeführt werden kann. Abbildung 5.4 zeigt den Energieeintrag zum Anmischen einer (im Mittel) 25,1 m.-%igen Strohkokksuspension als Funktion der so erreichten Viskosität  $\eta$ . Eine analoge Abbildung B.2 unter Verwendung anderer Feststoffe findet sich im Anhang B.1.

Die Mischenergieeinträge sind alle innerhalb einer Größenordnung, während die Viskositätsparameter (bei 20 °C) um bis zu drei Größenordnungen vari-

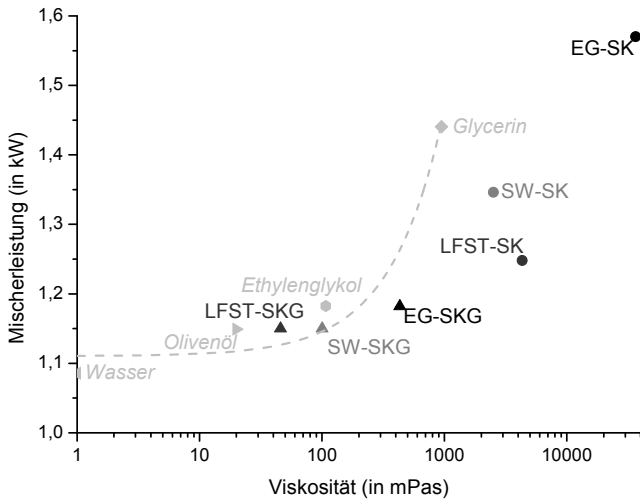


**Abbildung 5.4** – Einfluss der Viskosität von Strohkokksuspensionen auf den Energieeintrag (zyklische Feststoffzugabe) zum Anmischen einer (im Mittel) 25,1 m.-%igen Suspension als Funktion der Viskosität  $\eta$

ieren. Der hierbei noch zu berücksichtigende Temperaturanstieg beträgt bei den jeweiligen Suspensionen im Durchschnitt  $\Delta T = 35 \text{ K}$ .

Vergleicht man die Strohkokksuspensionen auf Basis der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST) sowie auf Basis von Schwelwasser (SW) in Abbildung 5.4 miteinander, so liegen die Mischenergieeinträge um maximal Faktor zwei auseinander, obwohl die Viskositäten sich um ein bis zwei Größenordnungen unterscheiden. Dies bedeutet, dass die Kokspartikel den Mischvorgang wesentlich stärker beeinflussen, als die verwendete flüssige Phase. Der wesentlich stärkere Energieverbrauch der Glykolsuspension mit ungemahlenem Strohkokks wird auf die höhere Grundviskosität von Glykol zurückgeführt.

Abbildung 5.5 illustriert die Leistung des Laborkolloidmischers während des Erreichens der Suspensionskonzentration von  $\bar{c} = 25,1 \text{ m.-%}$ . Die gemahlene Strohkokksuspensionen (SKG) benötigen eine Mischleistung, die mit der Viskosität von reinem Ethylenglykol oder handelsüblichem Olivenöl vergleichbar ist, während die ungemahlene Strohkokksuspensionen (SK) eine Mischleistung benötigen, die grob mit dem Einsatz von Glycerin korreliert.

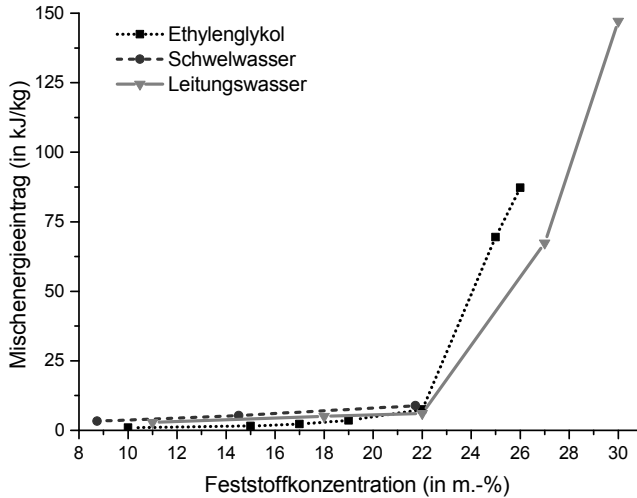


**Abbildung 5.5** – Einfluss der Viskosität von Strohkokssuspensionen auf die Mischerleistung zum Rühren einer (im Mittel) 25,1 m.-%igen Suspension (2 Liter) als Funktion der Viskosität  $\eta$  und Vergleich mit definierten Flüssigkeiten

Diese Aussage ist auch gültig bei dem Vergleich weiterer Kokspartikel, siehe Abbildung B.3 im Anhang B.1. Somit kann das Suspensionsviskositätsverhalten im Vergleich zu definierten Flüssigkeiten eingeordnet werden, und dient damit zur Viskositäts-basierten Abschätzung des Leistungs- und Energieeintrags als Funktion unterschiedlicher Einsatzstoffe.

## 5.1.2 Energieeinträge in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

Zur Untersuchung des Mischenergieeintrags in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation wird ungemahlener Strohkokks in Ethylenglykol, Schwelwasser und Leitungswasser manuell in den Mischer zudosiert (vergleiche auch Abschnitt 3.6.1.3.4). Abbildung 5.6 zeigt, dass die Mischenergieeinträge bis zu einer Feststoffkonzentration von etwa 22 m.-% mit  $E < 10 \text{ kJ/kg}$  sehr klein ausfallen, was auf die kurzen Einmischzeit von etwa 170 s zum Erreichen dieser Konzentration zurückgeführt wird, siehe auch Tabelle B.21 in Anhang B.2.



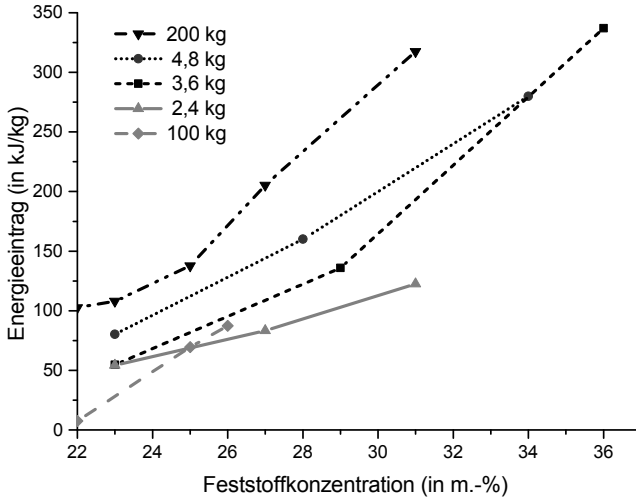
**Abbildung 5.6** – Einfluss der flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation (100 kg Biosyncrude mit ungemahlenem Strohkokks)

Bei höheren Konzentrationen steigen die Mischenergieeinträge bei der Ethylenglykol-Suspension aufgrund der höheren Viskosität stärker an, als unter Verwendung von Leitungswasser.

Basierend auf den angemischten 100 kg-Chargen aus Abbildung 5.6 wurden jeweils 200 kg der Strohkokks-basierten Suspensionen angemischt. Die Kurven der Mischenergieeinträge zeigen qualitativ ähnliche Verläufe (siehe Anhang B.10), aber das große Verhältnis von Suspensionsvolumen zum Mischtrögvolumen hat analog zum Laborkolloidmischer (vergleiche Abbildung B.6) einen größeren Energieeintrag zur Folge. Darauf aufbauend wird in Abbildung 5.7 der Mischenergieeintrag pro Suspensionsvolumen unter Verwendung des Laborkolloidmischers und der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation illustriert.

Durch die Normierung auf das Suspensionsvolumen sind die Mischenergieeinträge des Laborkolloidmischers gut mit den Werten der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation vergleichbar. Der anfänglich (bei 22 m.-%) hohe Energieeintrag der

200kg-Charge ist darauf zurückzuführen, dass hier der Energieeintrag zum Mischen der 100kg-Charge mit enthalten ist.



**Abbildung 5.7** – Vergleich der Mischenergieeinträge pro Suspensionsvolumen (ungemahlener Strohkokk in Ethylenglykol) unter Verwendung der beiden Kolloidmischer

Bemerkenswert ist, dass die Werte zur Anmischung der 2,4kg-Laborcharge sehr nah den Werten der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation zum Anmischen einer 100kg-Charge entsprechen, obwohl in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation das Befüllungsverhältnis  $z$  von Suspensionsvolumen zu Mischtrug mit  $z_{100\text{kg}} \approx 4$  (siehe Abbildung B.1(b)) deutlich größer ist, als beim Laborkolloidmischer mit  $z_{2,4\text{kg}} = 1$ . Dies bedeutet, dass mit einer Maßstabsvergrößerung ein effizienterer Mischprozess einhergeht, da eine Einmischung von bis zu 25 m.-% Kokspulver dank stabiler Sekundärzirkulation sehr zuverlässig erfolgt. Betriebserfahrungen ergeben, dass für höhere Konzentrationen eine Erwärmung des Mischgutes und damit eine Viskositätserniedrigung nötig ist, um die Feststoffkonzentration weiter zu erhöhen.

### 5.1.3 Vollständiges Mischen aller Pyrolyseprodukte

Bei den bisherigen Mischexperimenten wurde eine stabile flüssige Phase mit Feststoff vermischt. Da mit dem Schwelteer und dem Schwelwasser aber zwei Flüssigkeiten bei der Schnellpyrolyse anfallen, wird auch das Suspendieren von Koks in Schwelteer und Schwelwasser untersucht, wobei als Zusammensetzung dieser sogenannten „All-In-One“-Suspension die Pyrolyseausbeuten aus Abbildung 1.3 angestrebt werden.

Für den Suspendiervorgang werden folgenden Mischreihenfolgen im Kolloidmischer untersucht:

1. Emulgieren von Schwelteer und Schwelwasser (Im Verhältnis von 1:1, siehe Abbildung 5.8), anschließend maximale Zugabe Strohkokks
2. Suspendieren von bis zu 35 m.-% Strohkokks in Schwelwasser, anschließend maximale Zugabe Schwelteer und Vermischen im Kolloidmischer
3. Suspendieren von bis zu 35 m.-% Strohkokks in Schwelwasser, anschließend manuelles Einrühren des Schwelteers mit Laborwendelrührer

Bei der Zusammensetzung muss nach wie vor beachtet werden, dass im Schwelteer bis zu 15 m.-% Strohkokks enthalten sind, wobei davon ausgegangen werden kann, dass es sich um tendenziell eher kleine Kokspartikel und insbesondere keine Sandpartikel handelt, da der Koksabscheidezyklon nach der Schnellpyrolyse (siehe Abschnitt 1.1.1) mit kleineren und damit leichteren Teilchen einen ineffizienteren Abscheidegrad aufweist.

Zur Untersuchung der Mischreihenfolge Nr. 1 zeigt Abbildung 5.8, dass die nicht ineinander löslichen organischen und wässrigen Kondensate sich erwartungsgemäß nicht gut emulgieren lassen. Durch die Zugabe von Strohkokks kann eine kurzzeitige Suspensionsstabilität erreicht werden, wobei die intensive mechanische Beanspruchung des Mischguts zu einer Temperaturerhöhung führt. Diese verbessert durch die Viskositätsreduzierung die Einmischbarkeit, allerdings treten spätestens wenige Minuten nach dem Mischvorgang weitere Entmischungseffekte auf: Das Kokspulver wird hauptsächlich von den organischen Kondensaten benetzt, und bildet unter Wasserabscheidung eine knetartige bis klumpige Konsistenz.



**Abbildung 5.8** – Emulgieren von 1 Liter Schwelwasser mit 1 Liter Schwelteer

Bei der zweiten Mischreihenfolge werden 2 Liter Schwelwasser mit der maximal einmischbaren Strohkokskonzentration angemischt. Nach dem Mischvorgang wird etwa 1 Liter der so gemischten Schwelwassersuspension aus dem Mischer abgelassen, damit bei der weiteren Zugabe von etwa 1 Liter Schwelteer wieder ein optimales Suspensionsvolumen von etwa 2 Liter das Volumen des Mischtrags genau ausfüllt. Ab einem Schwelteeranteil von 20 m.-% bis 25 m.-% (bezogen auf die Suspensionsmasse im Mischer) treten wieder die gleichen Entmischungseffekte auf, wie bereits oben beschrieben.

Die durchgeführten Experimente zeigten eine niedrige Reproduzierbarkeit. Da auch die mechanische Mischleistung unterstützend auf die Entmischungseffekte wirken kann, wird mit der Mischreihenfolge Nr. 3 eine andere Art der Vermengung der gemischten Schwelwassersuspension mit Schwelteer untersucht: Bei der Durchmischung mit einem Laborwendelrührer (siehe Abschnitt 3.8.2) unter Variation von Drehzahl und Suspensionstemperatur treten die Entmischungseffekte allerdings ebenfalls nach kurzen Zeiten auf.

Sofern weiterhin auf die Zuhilfenahme von Additiven verzichtet werden soll, können die Pyrolyseprodukte „as received“ nach jetzigem Kenntnisstand nicht zu einer stabilen All-In-One-Suspension vermischt werden. Modellhaft kann diese All-In-One-Suspension jedoch mit dem Einmischen von bis zu



33 m.-% Strohkokks in die Leichtfraktion des Schwelteers verglichen werden, welche als stabile Emulsion einen Wassergehalt von knapp über 50 m.-% aufweist.

### 5.1.4 Überlegungen zum Scale Up auf einen industriellen Maßstab

Um eine maßstabsübergreifende Vergleichbarkeit sicherzustellen, werden die Mischvorgänge beim Einmischen von Strohkokks in Ethylenglykol bei einer konstanten Mischzeit von 10 min betrachtet. Dies wird im Laborkolloidmischer beim Anmischen von 2 Liter problemlos erreicht, während in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation diese Mischzeit nur mit einem vergleichsweise kleinen Batch von 73 kg (bzw. 60 Liter) eingehalten werden konnte.

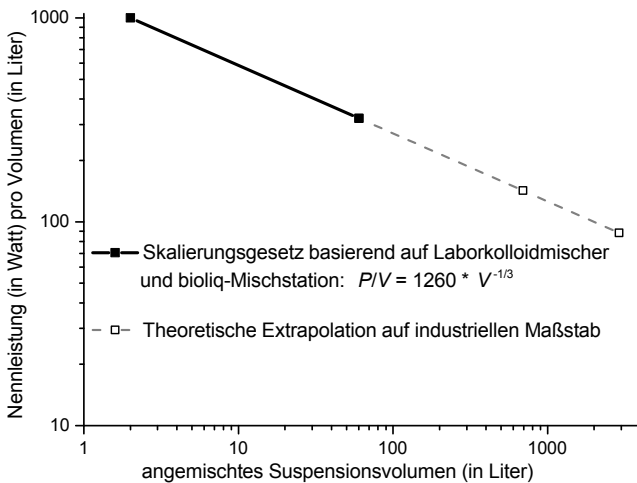
Bezieht man nun die maximalen Leistungen des Laborkolloidmischer (2 kW) und der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation (19 kW + 0,37 kW für den zusätzlichen Wendelrührer) auf das jeweilige gemischte Suspensionsvolumen von 2 Liter bzw. 60 Liter, so ergibt sich der in Abbildung 5.9 gezeigte degressive volumenspezifische Leistungsverlauf mit der erwarteten Potenz von  $-\frac{1}{3}$  (siehe auch Gleichung (2.46)).

In Abschnitt 1.1.5 wird ein denkbarer industrieller Maßstab eingeführt, wobei für die nachfolgenden Überlegungen zu Upscaling zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

- die vollständige Vermischung aller Pyrolyseprodukte erfordert einen Mischerdurchsatz von 20,92 t/h bzw.  $\approx 17,5 \text{ m}^3/\text{h}$ . Mit der konstanten Mischzeit von 10 min ergibt sich ein Batchvolumen von  $\approx 2,9 \text{ m}^3$ . Die so gemischte Suspension hat eine Feststoffkonzentration von 25 m.-%, wobei die flüssige Phase in etwa der Leichten Fraktion des Schwelteers entspricht, siehe Tabelle 4.5.
- Bei der Vermischung von Koks und Schwelwasser muss je nach Pyrolyseausbeute berücksichtigt werden, dass die Koksbeute zu groß ist um vollständig im Schwelwasser suspendiert zu werden. Zur Vergleichbarkeit wird vereinfachend ein Mischerdurchsatz von 5 t/h bzw.

$\approx 4,17 \text{ m}^3/\text{h}$  angenommen, was zu einem Batchvolumen von 694 Liter führt.

Abbildung 5.9 zeigt, wie der volumenspezifische Leistungseintrag bei einer Maßstabsvergrößerung weiter absinkt. Allerdings wäre bei einer Maßstabsvergrößerung auf ein Batchvolumen von  $2,9 \text{ m}^3$  ein Antriebsaggregat mit  $256 \text{ kW}$  Nennleistung nötig, weswegen für diese Mischaufgabe auch im Sinne der Ausfallsicherheit mehrere kleinere Kolloidmischer vorteilhafter erscheinen.



**Abbildung 5.9** – Upscaling der volumenspezifischen Nennleistung als Funktion des Kolloidmischerdurchsatzes bei einer konstant gehaltenen Mischzeit von 10 min

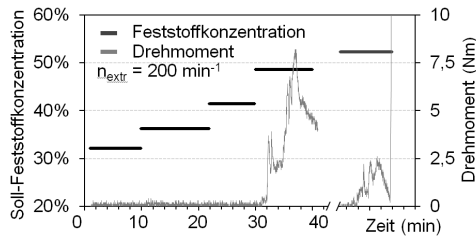
## 5.2 Extrudieren von hochviskosen Suspensionen oder Pasten

Das Mischen mit den in Abschnitt 3.6.2 vorgestellten Extrudern stellt eine interessante Alternative zum Kolloidmischer dar, da neben fließfähigen Suspensionen auch hochviskose, nicht fließfähige Pasten hergestellt werden

können. Auf diese Weise können höhere Feststoffanteile in die Suspension eingemischt werden, wie in den nachfolgenden Resultaten vorgestellt wird.

### 5.2.1 Charakterisierung der Pasten-Extrusion mit dem Einschneckenextruder

Zur Bestimmung der maximal erreichbaren Feststoffbeladungen im Einschneckenextruder wurde unter Beibehaltung eines konstanten Durchsatzes stufenweise der Koksanteil der Paste erhöht. Abbildung 5.10 zeigt den Einfluss der Feststoffkonzentration auf das Drehmoment des Einschneckenextruders bei konstantem Koks-Durchsatz von  $\dot{m}_{\text{Koks}} = 107 \text{ g/h}$  und Variation der Ethylenglykolfzufuhr (außer für die maximale Feststoffkonzentration:  $\dot{m}_{\text{Koks}} = 164 \text{ g/h}$ ).

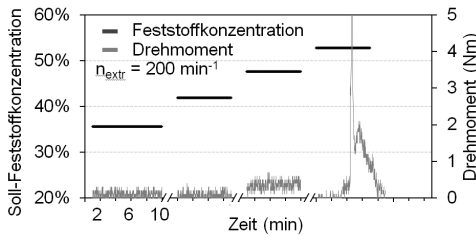


**Abbildung 5.10** – Drehmoment des Einschneckenextruders bei konstantem Holzkoks-Durchsatz von  $\dot{m}_{\text{Koks}} = 107 \text{ g/h}$  und Variation der Ethylenglykolfzufuhr (außer für die maximale Feststoffkonzentration:  $\dot{m}_{\text{Koks}} = 164 \text{ g/h}$ ) [Nic14b]

Bis zu Feststoffkonzentrationen von 42 m.-% (was einem Suspensionsdurchsatz von  $\dot{m}_S = 255 \text{ g/h}$  entspricht) kann kein nennenswerter Drehmomentsanstieg beobachtet werden. Bei einem höheren Biosyncrude-Durchsatz von  $\bar{m} = 522 \text{ g/h}$ , welcher in Abbildung 5.11 konstant gehalten wird, können Suspensionen bis knapp unter 50 m.-% ohne nennenswerten Drehmomentanstieg hergestellt werden.

Bei Feststoffkonzentrationen über 50 m.-% ist ein plötzlicher Anstieg des Drehmoments zu beobachten. Das feststoffreiche Extrudat kann nicht durch die Mischzone gedrückt werden und staut sich im Extruder. Der entstandene

Rückstau baut sich bis zur Einfüllöffnung aus und Ethylenglykol und Koks sammeln sich in der Einfüllöffnung. Nach dem Abschalten des Extruders und Herausziehen der Schnecke ist der Rückstau hinter dem Mischteil deutlich zu sehen (Abbildung 5.12). Teilweise ist der Drehmoment-Anstieg so hoch, dass der Antriebsschutzmechanismus ausgelöst und der Extruder abgeschaltet wird (Peak des Drehmomentverlaufs in den Abbildungen 5.10 und 5.11).



**Abbildung 5.11** – Drehmoment des Einschneckenextruders bei konstantem, gemitteltem Biosyncrude-Durchsatz von  $\dot{m} = 522 \text{ g/h}$  bei variierendem Holzkoks-Anteil in Glykol [Nic14b]

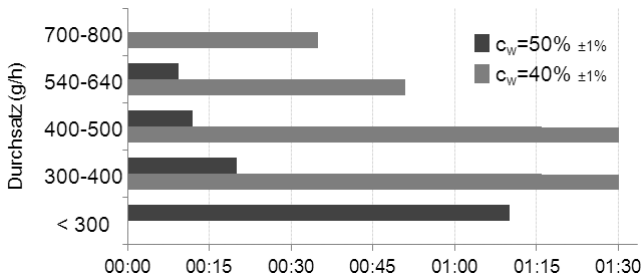


**Abbildung 5.12** – Schnecke nach Verstopfung des Extruders infolge einer feststoffreichen Zone in der Austragszone [Nic14b]

Die Abnahme des Drehmomentes bei Weiterlaufen des verstopften Extruders (Drehmomentverlauf nach Peak in Abbildung 5.11) kann durch die Bildung eines verdünnten Suspensionsfilms am Zylinder erklärt werden. An den Kontaktstellen der Paste mit der Schnecke und dem Zylinder führen Platzwechselforgänge der Kokspartikel zu einem dichter gepackten Feststoffgitter. Die Kontaktstellen des Feststoffgitters mit dem Extruder nehmen ab, es bildet sich hier eine feststoffarme Suspensionschicht, ein Gleitfilm, und die Reibung zwischen Extrudat und Zylinder sinkt. Am Austritt des Extruders spült dieser kleine Suspensionsstrom Teile des im Mischteil haftenden

Feststoffs aus. Dies erklärt die freibleibenden Zähne am Ende des Mischteils in Abbildung 5.12.

Neben den Verstopfungen in der Austragszone kam es auch häufiger zur teilweisen Verstopfung des Kokseinzuges. Da in diesem Fall das eingestellte Mischungsverhältnis der Paste nicht mehr gewährleistet ist und außerdem ein lang andauernder Koksrückstau zur vollständigen Verstopfung der Einfüllöffnung führt, wurden diese Versuche abgebrochen. Abbildung 5.13 zeigt die Zeitdauer bis zum Eintreten von teilweisen Verstopfungen in der Koks-aufgabe von verschiedenen Biosyncrude-Durchsätzen.

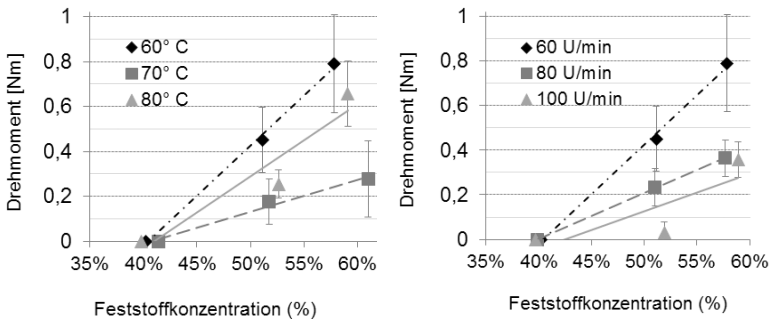


**Abbildung 5.13** – Betriebsdauer des Extruders bis zum teilweisen Rückstau in der Koks-zugabe (in hh:mm) bei verschiedenen Biosyncrude-Durchsätzen ( $N_{\text{ext}} = 100 \text{ min}^{-1}$ ) unter Einsatz von Holzkoks in Glykol [Nic14b]

Es ist zu beobachten, dass es bei niedrigen Feststoffkonzentrationen und kleinen Durchsätzen zunächst nicht zu einem Rückstau des Feststoffs kommt. Dies tritt aber bei noch längeren Laufzeiten ( $> 90 \text{ min}$ ) ein. Mit steigendem Durchsatz bzw. Feststoffkonzentration tritt der Rückstau immer früher ein. Wenn nach einem Rückstau des Feststoffs nur die Koks-dosierung jedoch nicht der Extruder abgeschaltet wird, wird das Glykol weiter gefördert und spült das im Extruder zurückgebliebene Kokspulver aus. Die Verstopfung wird dadurch aber nicht beseitigt, und es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese vor der Fluid-dosierung entsteht.

## 5.2.2 Charakterisierung der Pasten-Extrusion mit dem Doppelschneckenextruder

Während der Experimente wurden die Feststoffkonzentration, die Wellendrehzahl und (über Heizbänder) die Temperatur variiert. Dabei wurde das jeweilige Drehmoment als Ausgangsgröße erfasst. Aus Abbildung 5.14(a) wird ersichtlich, dass das Drehmoment mit steigender Feststoffkonzentration erwartungsgemäß steigt, weil sich die Viskosität entsprechend erhöht. Zu beachten sind allerdings auch die Fehler der Messung des Drehmoments; die Messwerte vermitteln nur ein qualitatives Maß für den Leistungseintrag. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die konstant gleichbleibende Feststoffbeladung im Biosyncrude. Unter Variation von Temperatur und Drehzahl wurde bei einer Mischung von 40m.-% eine maximale Abweichung von  $\pm 3$  m.-% beobachtet. Ein eindeutiger Einfluss der Temperatur konnte im Rahmen der Experimente nicht bestimmt werden, was an den Werten der 80°C-Kurve erkennbar ist, die zwischen den Kurven für 60°C und 70°C liegt, wie in Abbildung 5.14(a) zu sehen ist.

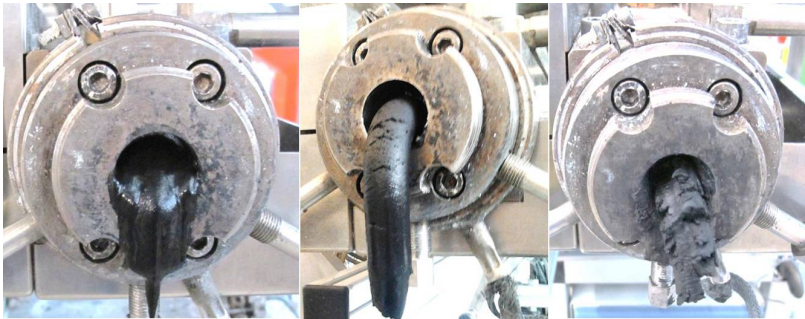


(a) Variation der Temperatur bei konstanter Drehzahl von  $N = 60 \text{ min}^{-1}$  (b) Variation der Drehzahl bei konstanter Temperatur von  $T = 60^\circ\text{C}$

**Abbildung 5.14** – Mittleres Drehmoment des Doppelschneckenextruders als Funktion der Feststoffkonzentration bei konstantem Massenstrom von  $\dot{m} = 1 \text{ kg/h}$  unter Variation des Holzkoksanteils in Glykol [Nic14b]

Wenn man bei weiterhin konstantem Durchsatz von 1 kg/h die Drehzahl von den bisherigen  $60 \text{ min}^{-1}$  (Verweilzeit knapp 3 min) auf  $80 \text{ min}^{-1}$  bzw.  $100 \text{ min}^{-1}$  erhöht, so sinkt der Füllgrad in den Kammern und das Drehmoment reduziert sich. Abbildung 5.14(b) zeigt dies unter Variation der Feststoffkonzentration.

Aus Abbildung 5.14 ist ersichtlich, dass für eine Mischung mit 40 m.-% Feststoff das Drehmoment so gering ist, dass es nicht mit dem vorhandenen Mess-Equipment aufgenommen werden konnte. Dies wird auf die geringe Viskosität zurückgeführt, die verglichen mit den höher konzentrierten Suspensionen auch zu freiem Fließverhalten führt, siehe Abbildung 5.15.



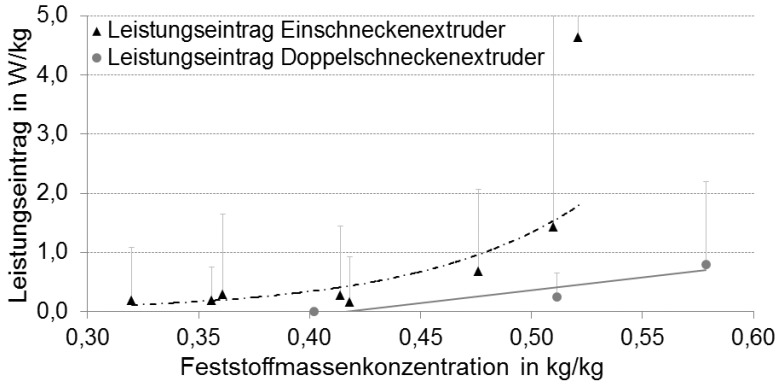
**Abbildung 5.15** – Ethylenglykol-Pyrolysekoks-Extrudate mit Feststoffgehalten von 40 m.-% (links, frei fließend), 50 m.-% (Mitte, visko-pastös) und 60 m.-% (rechts, bröckelig/brüchig) [Nic14b]

Durch einen Vergleich der Partikelgrößenverteilung vor und nach dem Extrudieren konnte mit einer Reduktion der Partikeldurchmesser um knapp 10 % ein leichter Mahleffekt festgestellt werden, der allerdings auch im Schwankungsbereich der Kokspartikel selbst liegt.

### 5.2.3 Bewertung und Vergleich der beiden untersuchten Extruder

Bis zu Feststoffkonzentrationen von 50 m.-% bleibt der Leistungseintrag pro kg gemischtem Biosyncrude mit unter  $1 \text{ Wkg}^{-1}$  relativ niedrig. Abbildung

5.16 illustriert zusammenfassend den Leistungseintrag der beiden Extruder. Eine vollständige Dokumentation der Leistungsdaten findet sich in Anhang B.3.



**Abbildung 5.16** – Gegenüberstellung des Leistungseintrags (W/kg) von Einschnckenextruder ( $N_{\text{ext}} = 200 \text{ min}^{-1}$ ) und Doppelschnckenextruder ( $N_{\text{ext}} = 100 \text{ min}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) beim Einmischen von Holzkoks in Glykol [Nic14b]

Die Fehlerbalken zeigen hierin die maximale Abweichung von den jeweils gemessenen Mittelwerten an. Gut ersichtlich ist der höhere Leistungseintrag im Einschnckenextruder. Bei beiden Extrudern konnte keine signifikante Temperaturerhöhung als Folge des Mischvorgangs beobachtet werden. Im Doppelschnckenextruder wurden die Partikel leicht zerkleinert, was aus vergasungstechnischer Sicht ein wünschenswerter Nebeneffekt ist.

Während im Doppelschnckenextruder problemlos Mischungen von bis zu 60m.-% erreicht werden, sind im Einschnckenextruder nur 40m.-%ige Suspensionen ohne nennenswerte Leistungs-Peaks herstellbar, und selbst dieser Vorgang ist mit der gegebenen Schnecken-Geometrie nicht zuverlässig.

Dieser Unterschied kann auf den Selbstreinigungseffekt des Doppelschnckenextruders zurückgeführt werden, welcher beim Einschnckenextruder fehlt. Die hohen Haftkräfte des Koks lassen ab hinreichend hohen Konzentrationen das Extrudat an der Schnecke haften und mitrotieren, sodass es nicht zur Weiterförderung und damit zum Rückstau kommt. Von daher ist der



Doppelschneckenextruder vor allem aufgrund der höheren Prozessstabilität, aber auch wegen des geringeren Leistungseintrags besser geeignet, einen Biosyncrude mit einer Feststoffkonzentration von 40 m.-% zu mischen.

### 5.2.4 Scale-Up Doppelschneckenextruder

Unter der Annahme eines konstanten massenspezifischen Leistungseintrags  $p$  gemäß Gleichung (2.48) muss zur Berechnung von  $p$  lediglich die mittlere Scherrate bestimmt werden. Gleichung (2.49) ergibt mit den in Abschnitt 3.6.2.2 genannten Abmessungen bei einer Drehzahl von  $n = 60 \text{ min}^{-1}$  eine Scherrate von  $\dot{\gamma} = 25,1 \text{ s}^{-1}$ . Wird eine Viskosität von  $\eta = 2 \text{ Pas}$  angenommen (abgeschätzt<sup>1</sup> aus Viskositätsfunktion aus Tabelle A.2 in Anhang A.3), so ergibt Einsetzen in Gleichung (2.48) eine massenspezifische Antriebsleistung von  $p = 189,5 \text{ W/kg}$ .

---

<sup>1</sup> trotz der nicht definierten Scherrate während der Viskositätsmessung wird wegen der ähnlichen Helix-förmigen Spindel bzw. Schnecken geometrien näherungsweise von übertragbaren Scherbedingungen ausgegangen.

### 5.3 Vergleich der untersuchten Mischapparate und Bewertung

Mit den untersuchten Mischapparaten lassen sich jeweils Suspensionen anmischen, welche mit Feststoffschwankungen von im Mittel  $\pm 1$  m.-% auch jeweils als homogen im Sinne der Messgenauigkeit bezeichnet werden können. Die angestrebte hohen Feststoffkonzentrationen von 30m.-% bis 40m.-% werden jeweils erreicht, allerdings mit unterschiedlich hohem Leistungs- und Zeitaufwand.

Nachfolgend werden der Kolloidmischer, der Inline-Homogenisator sowie auch der Doppelschneckenextruder hinsichtlich des Mischenergieeintrages und der damit korrelierenden Temperaturentwicklung, sowie der Partikelzerkleinerung miteinander verglichen. Die Reduzierung der Partikelgröße ist hierbei besonders wichtig, da in Abschnitt 5.1.1.1 gezeigt wurde, dass ein separater Mahlvorgang energetisch ineffizienter ist, als ihn in den Mischvorgang zu integrieren.

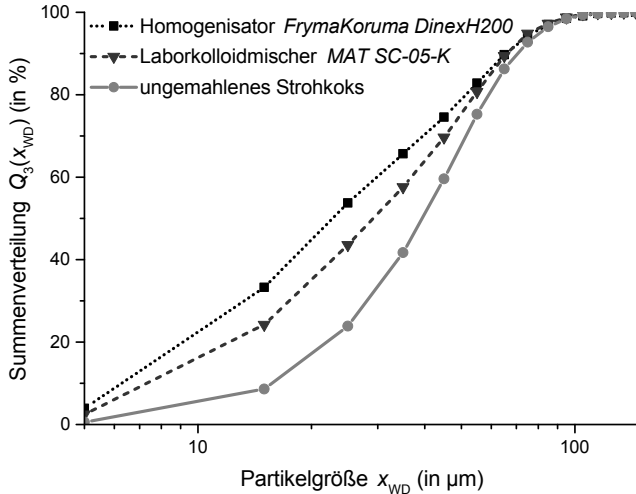
Die bis hier noch nicht vorgestellten Ergebnisse des Inline-Homogenisators (siehe Abschnitt 3.6.3) wurden im Rahmen eines Versuchstages bei der Firma *FrymaKoruma, Neuenburg*, gewonnen und sind bei den entsprechenden nachfolgenden Vergleichen mit den anderen Mischapparaten in die Diagramme eingebunden.

#### 5.3.1 Einfluss der Mischapparatur auf die Partikelzerkleinerung

Wenn zur Anmischung des Biosyncrudes statt ungemahlenem Kokspulver eine vorab klein gemahlene Koks-Charge verwendet wird, kann der Mischenergieeintrag stark reduziert werden, siehe Abschnitt 5.1.1.1. Allerdings ist die Vorabzerkleinerung des Kokspulvers noch energieaufwändiger, weswegen eine Zerkleinerung während des Mischvorgangs zu bevorzugen ist.

Aus diesem Grund werden die untersuchten Mischapparate hinsichtlich ihrer Mahlwirkung beim Einmischen von 30m.-% Strohkoks in Ethylenglykol verglichen. Abbildung 5.17 zeigt, dass der Inline-Homogenisator den  $x_{50,WD}$ -Wert des bioliq®-Strohkokses von etwa  $40\mu\text{m}$  auf etwa  $20\mu\text{m}$  reduziert. Mit

dem Laborkolloidmischer werden die Strohkokspartikel auf  $x_{50,WD} = 27 \mu\text{m}$  zerkleinert, während in der kolloidalen bioliq<sup>®</sup>-Mischstation keine signifikante Partikelzerkleinerung beobachtet wird. Die höhere Mahlwirkung wird



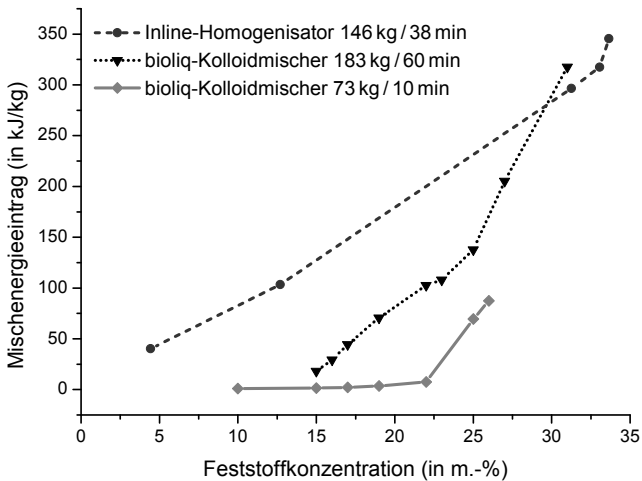
**Abbildung 5.17** – Einfluss des Mischapparates auf die Partikelzerkleinerung beim Einmischen von 30m.-% Strohkokks in Ethylenglykol

darauf zurückgeführt, dass der 2 mm-breite Spalt zwischen Rotor und Stator im Homogenisator kleiner ist als beim Laborkolloidmischer, und dadurch die Partikeldeagglomeration auch bei geringen Feststoffkonzentration erzwungen wird. Die Spaltbreiten im Kolloidmischer betragen je nach Paddelgeometrie und Ringhöhe mehrere Millimeter, womit eine erst bei höheren Feststoffkonzentrationen einsetzende Mahlwirkung erklärt werden kann: Während beim kolloidalen Einmischen von bis zu 20m.-% keine signifikante Partikeldeagglomeration beobachtet wurde, ist beim Einsatz des Homogenisators bei 24,8m.-% Strohkokks mit  $x_{50,WD} = 25 \text{ mm}$  bereits ein größerer Mahlgrad erreicht, als beim Kolloidmischer bei 30m.-%.

Die Partikelzerkleinerung während des Mischens mit dem Doppelschneckenextruder beträgt knapp 10%, wird aber in Abbildung 5.17 nicht verglichen, da hierbei ein bereits vorgemahlener Holzkokks verwendet wurde.

### 5.3.2 Einfluss der Mischapparatur auf den Mischenergieeintrag

Die soeben beschriebene starke Partikelzerkleinerung führt zu einem höheren Mischenergieeintrag, wie in Abbildung 5.18 illustriert. Bereits zum Einmischen geringer Feststoffkonzentrationen benötigt das Homogenisator-System deutlich mehr Energie, was auf die Partikelmahlung zurückgeführt wird. Diese Zerkleinerungsarbeit wirkt sich jedoch bei höheren Feststoffkonzentrationen positiv aus, da der Energieeintrag weiterhin gleichmäßig ansteigt, und bis zu 35m.-% Strohkokos eingemischt werden können. Im Vergleich



**Abbildung 5.18** – Einfluss des Mischapparates auf den Mischenergieeintrag beim Einmischen von 30m.-% Strohkokos in Ethylenglykol

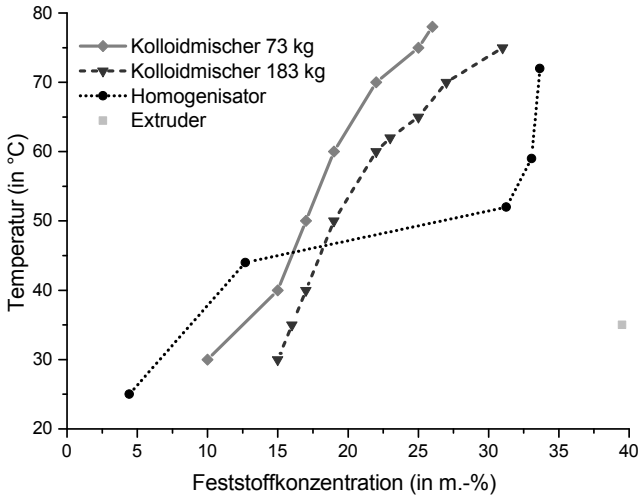
dazu ist die kolloidale bioliq<sup>®</sup>-Mischstation bis zu Feststoffkonzentrationen von etwa 22m.-% deutlich effizienter, aber danach steigt die Mischerleistung und insbesondere die Einmischzeit stark an. Daraus resultieren wegen der langsamen Sekundärzirkulation Mischenergieeinträge, die bei einer hohen Mischerbefüllung von 183kg die Homogenisator-Werte sogar übersteigen. Bei einer geringeren Mischerbefüllung von 73kg verbraucht die kolloidale bioliq<sup>®</sup>-Mischstation wiederum nur halb so viel Energie, allerdings ist bei

der kolloidale bioliq<sup>®</sup>-Mischstation zeitlich gesehen eine effiziente Einmischung wegen des fehlenden Mahleffektes auf eine Feststoffkonzentration von 27 m.-% beschränkt.

Der in Abbildung 5.18 nicht gezeigte Labordoppelschneckenextruder zeigt einen deutlich geringeren Energieeintrag, da durch die wesentlich geringere Drehzahl auch kleinere lokale Scherkräfte auftreten, allerdings wurde bei diesem Experiment bereits vorgemahlener Holzkoks verwendet. Die Einsatzstoffe werden energieeffizient miteinander vermengt, bzw. kontinuierlich geknetet und das mechanisch eingebrachte Drehmoment unterscheidet sich mit maximal 1 Nm nur geringfügig von der Leerlaufleistung. Die hohe Effizienz zeigt sich auch im geringen Temperaturanstieg auf maximal  $\approx 35^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 5.19). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass wegen des fehlenden kolloidalen Aufschlusses noch Luft zwischen Partikelagglomeraten eingeschlossen ist. Insbesondere kann durch das Mischen mit Extrudern keine signifikante Partikelmahlung unter Verwendung von Holzkoks beobachtet werden.

### 5.3.3 Einfluss der Mischapparatur auf die Temperaturentwicklung

Die frühzeitige Partikelmahlung im Homogenisator macht sich positiv in der Temperaturentwicklung bemerkbar: Abbildung 5.19 zeigt, dass der Homogenisator das Mischgut erst ab einer Feststoffkonzentration von über 30m.-% Strohkoks auf Temperaturen über 50°C erwärmt, die beim Kolloidmischer bereits bei unter 20m.-% überschritten werden. Vereinfachend lässt sich zusammenfassen, dass das Verhältnis von mechanischem zu thermischem Mischenergieeintrag beim Inline-Homogenisator effizienter ist als beim kolloidalen Mischen.



**Abbildung 5.19** – Einfluss des Mischapparates auf die Temperaturentwicklung beim Einmischen von 30 m.-% Strohkoks in Ethylenglykol

## 6 Sedimentation in Kokksuspensionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Sedimentationsexperimente diskutiert. Zunächst wird in Abschnitt 6.1 auf den Einfluss der verschiedenen verwendeten Einsatzstoffe eingegangen, wobei hierfür die Suspensionen verwendet werden, welche in Abschnitt 5.1.1.4 vorgestellt wurden. Die Sedimentation in Schwelwassersuspensionen mit Strohkoks wird aufgrund ihrer zentralen Rolle im Rahmen des bioliq<sup>®</sup>-Verfahrens in einem eigenen Abschnitt 6.2 vorgestellt, und abschließend in Abschnitt 6.3 diskutiert und modelliert.

### 6.1 Voruntersuchungen zur Sedimentation in biogenen Suspensionen

In einer vorangegangenen Arbeit wurde das Sedimentationsverhalten von Strohkoksen (ungemahlen und gemahlen) in Glykolsuspensionen unter Variation von Feststoffkonzentration und Standzeit mittels der in Abschnitt 3.5.2 vorgestellten modularen Sedimentationszylinder charakterisiert [Nic12a]. Erwartungsgemäß sinkt die Sedimentationsgeschwindigkeit mit steigender Feststoffbeladung sowie bei Mahlung der Kokspartikel.

Glykolsuspensionen mit 30m.-% ungemahlenem Strohkoks zeigen auch nach sieben Tagen keine nennenswerten Sedimentationseffekte, und werden daher als sedimentationsstabil bezeichnet. In niedriger konzentrierten Glykolsuspensionen erreicht das Sediment Konzentrationen von bis zu 32m.-%; bei vorheriger Partikelmahlung werden Sedimentkonzentrationen von bis zu 37m.-% erreicht, allerdings erst nach längeren Standzeiten.

Durch die Mahlung des Kokspulvers, und die damit einhergehende Durchmesserreduzierung wird einerseits die sedimentationstreibende Gewichtskraft in Gleichung (2.50) verringert, aber andererseits wird auch die Schüttgutporosität deutlich reduziert (siehe Tabelle 4.4), wodurch weniger Flüssigkeit in Poren immobilisiert wird und sich eine geringere Suspensionsviskosität einstellt. Da die gemahlene Strohkokse langsamer sedimentieren als die ungemahlene Partikel, hat die Teilchengröße einen größeren Einfluss auf die

Sinkgeschwindigkeit als die Porosität. Diese Beobachtung korreliert qualitativ mit Gleichung (2.50), in welcher der Partikeldurchmesser  $d$  quadratisch eingeht, und die Viskosität  $\eta$  linear.

Aufgrund der hohen Beladung bildet sich eine ausgeprägte Zonensedimentation (siehe Abschnitt 2.4.2) aus, in der die Partikel gleichmäßig absinken: Trotz der breiten Partikelgrößenverteilungen wurden bei niedrigen Beladungen von unter 5 m.-% keine Unterschiede zwischen den Partikelgrößenverteilungen im Sediment und in den obersten Schichten beobachtet.

Die auf dieser Modell- bzw. Referenzsuspension basierenden Erkenntnisse sollen nun auf reale Pyrolysekondensate übertragen werden, weswegen nachfolgend zunächst der Einfluss der flüssigen Phase auf das Absinkverhalten von Kokspartikeln diskutiert wird. Anschließend wird auf die Partikelsedimentation unterschiedlicher Pyrolysekoks (siehe Tabelle 4.1) in Schwelwasser eingegangen.

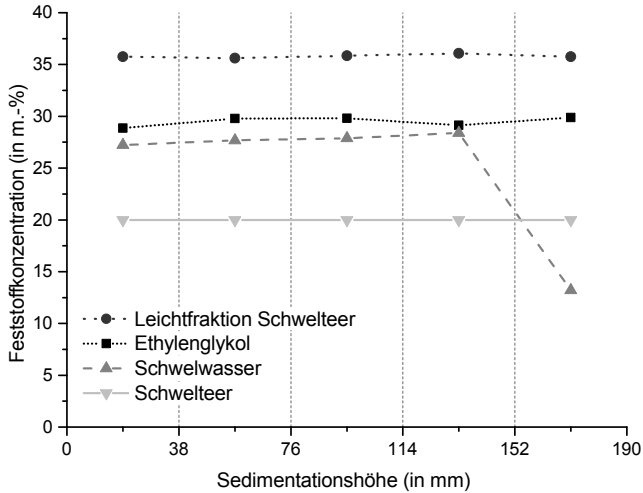
### 6.1.1 Variation der flüssigen Phase

Zur Untersuchung des Einflusses der verwendeten flüssigen Phasen auf die Sedimentation in Kokssuspensionen werden die in Abschnitt 4.4.1 vorgestellten Mischungen mit der jeweilig mit dem Laborkolloidmischer maximal einmischbaren Feststoffkonzentration verwendet. Da sich die organischen Bestandteile während des Mischens auf höhere Temperaturen erwärmen, sind in den Glykol- und Schwelteelektrolytfraktions-basierten Suspensionen höhere Feststoffkonzentrationen enthalten, als in den Schwelwasser-Suspensionen. Bei diesen müssen die Mischprozesse schon bei niedrigeren Konzentrationen beendet werden, da sonst bei zu starker Erhitzung leichtflüchtige Bestandteile des Schwelwasser abdampfen.

Abbildung 6.1 zeigt nun die Feststoffverteilung von ungemahlenem Strohkoks in unterschiedlichen flüssigen Phasen als Funktion der Sedimentationshöhe nach einer Standzeit von  $\Delta t = 4$  h.

Während in der Schwelwassersuspension im obersten Fünftel die Kokskonzentration bereits nach vier Stunden deutlich absinkt, können alle anderen Suspensionen als sedimentationsstabil bezeichnet werden, da sich die Konzentrationswerte und die Kurvenverläufe auch nach einer Standzeit von sieben





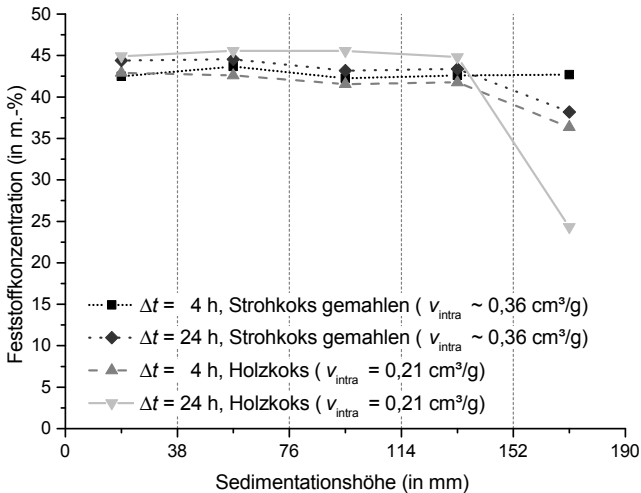
**Abbildung 6.1** – Einfluss der flüssigen Phase auf die Sedimentation nach  $\Delta t = 4$  h in Strohkokks-Suspensionen mit maximal einmischbarer Feststoffkonzentration [Nic15c]

Tagen nicht ändert. Die gleiche Aussage ergibt sich qualitativ auch dann, wenn anstelle des ungemahlene Strohkokses ein anderer Koks verwendet wird. Der Einfluss der unterschiedlichen Kokspulver wird nachfolgend noch genauer diskutiert. Eine vollständige Übersicht über alle Feststoffkonzentrationen als Funktion der Standzeit und der Sedimentationshöhe unter Variation aller Einsatzstoffe gemäß Abschnitt 4.4.1 findet sich im Anhang C.1.

Da der in Abschnitt 1.1.1 vorgestellte Zyklon die Kokspartikel nicht vollständig abscheidet, verbleibt ein Anteil von ca. 10 m.-% feines Strohkokspulver im Schwelteer. Dieser Anteil kann durch betriebsbedingte Schwankungen zwischen 5 m.-% und 20 m.-% variieren. Die in Abbildung 6.1 gezeigte Schwelteer-Suspension ist nicht das Ergebnis eines Mischexperiments, sondern eine besonders hoch-beladene, aber immer noch fließfähige Schwelteerprobe mit 20 m.-% Strohkokks, die direkt bei einer bioliq®-Pyrolysekampagne entnommen wurde und auch nach mehrmonatiger Lagerzeit keine Sedimentation zeigt. Auch bei niedrigeren Strohkokkskonzentrationen im Schwelteer von unter 5 m.-% konnten nach mehrmonatiger Lagerung keine Entmischungseffekte beobachtet werden.

## 6.1.2 Variation des Kokspulvers

Im Vergleich zum Absinkverhalten des ungemahlene Strohkokses in verschiedenen Flüssigkeiten (Abbildung 6.1), wird in Abbildung 6.2 das Absetzverhalten des jeweils auf ca.  $d_{WD} \approx 20 \mu\text{m}$  gemahlene Strohkokses und Holzkokes vorgestellt. Während die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Schüttgutporositäten dieser beiden Chargen mit  $v_{ges} \approx 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  in etwa vergleichbar sind, ist der relative Anteil an intrapartikulären, flüssigkeitsimmobilisierenden Partikelporen im Holzkoks deutlich geringer. Hieraus resultiert eine niedrigere Viskosität für die Holzkokksuspension, in welcher daher die Partikel bereits nach vier Stunden so viel sedimentieren, wie in gemahlene Strohkokksuspensionen nach einem Tag.



**Abbildung 6.2** – Einfluss des intrapartikulären Porenvolumens (siehe auch Tabelle 4.4) auf die Sedimentation in Schwelwassersuspensionen mit  $\approx 42 \text{ m.-%}$  Koksanteil [Nic15c]

Die Partikelsedimentation in Schwelwasser von ungemahlene Strohkoksen im Unterschied zu seinem vorgemahlene Vertreter wird aus dem Vergleich der beiden Abbildungen 6.1 und 6.2 ersichtlich, wird aber in Abschnitt 6.2.4 nochmals genauer diskutiert.

## 6.2 Absetzverhalten von Strohkokks in Schwelwasser

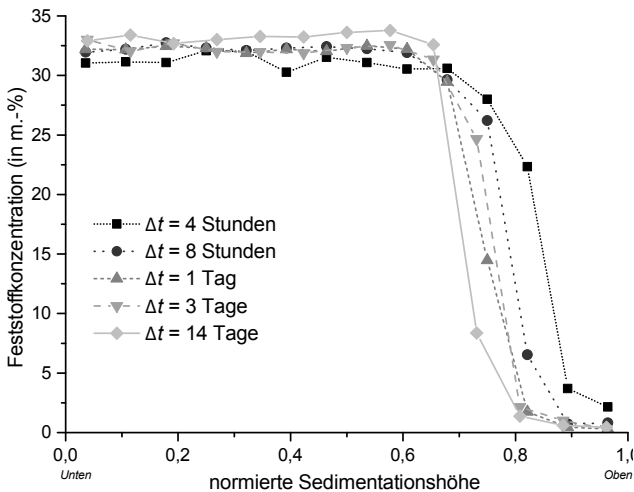
Da das Schwelwasser ohne die Einmischung von Kokspulver nicht vergaunungsfähig ist und somit einen kostenintensiven Abfallstrom darstellen würde, sind Schwelwasser-Koks-Suspensionen zentraler Bestandteil des bioliq®-Konzepts, und werden in diesem Abschnitt gesondert auf ihre Sedimentationscharakteristiken untersucht.

Zunächst einmal muss festgehalten werden, dass die wässrigen Pyrolysekondensate selbst bei Wassergehalten von bis zu 90% nicht mit reinem Wasser vergleichbar sind: Eine Suspension aus Leitungswasser mit 28,6m.-% ungemahlenem Strohkokks zeigt nach sieben Tagen keine Konzentrationsänderungen, während Strohkokse in Schwelwasser bereits nach wenigen Stunden aus den oberen Schichten aussedimentieren, wie bereits in Abbildung 6.1 gezeigt. Dieser wässrige Überstand bildet sich in kleinen Mengen selbst bei hochkonzentrierten Suspensionen mit über 36m.-% ungemahlenem Strohkokks. Das eher ungleichmäßige Absetzverhalten wird nachfolgend als Funktion der Standzeit, der Feststoffbeladung und der Sedimentationshöhe genauer besprochen.

Neben der bereits erwähnten Partikelmahlung, wird die Sedimentation außerdem durch den Aschegehalt des Strohkokses und die Suspensionstemperatur, sowie durch schwingende Belastungen beeinflusst.

## 6.2.1 Einfluss der Sedimentationszeit

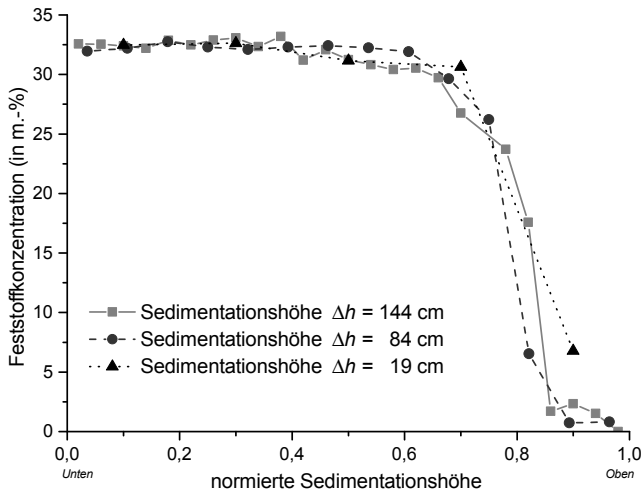
Abbildung 6.3 zeigt, wie der ungemahlene Strohkoks in einer 26 m.-%igen Schwelwassersuspension innerhalb von zwei Wochen sedimentiert. Das oberste Zehntel ist bereits nach vier Stunden nahezu feststofffrei, während in den unteren zwei Drittel die Feststoffkonzentration im Mittel auf 31,1 m.-% ansteigt. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt die Sedimentationszone, welche mit der Zeit aussedimentiert und nach zwei Wochen eine klare Phasengrenze zwischen Klarflüssigkeit und dem darunter auf mittlerweile 33,3 m.-% komprimierten Sediment ausbildet, wobei diese Phasengrenze wiederum bei zwei Drittel der Sedimentationshöhe auftritt. Die entsprechenden Messdaten finden sich in Tabelle C.21 in Anhang C.2.



**Abbildung 6.3** – Einfluss der Sedimentationszeit  $\Delta t$  auf das Absetzverhalten von 26 m.-% ungemahlenem Strohkoks in Schwelwasser

## 6.2.2 Einfluss der Sedimentationshöhe

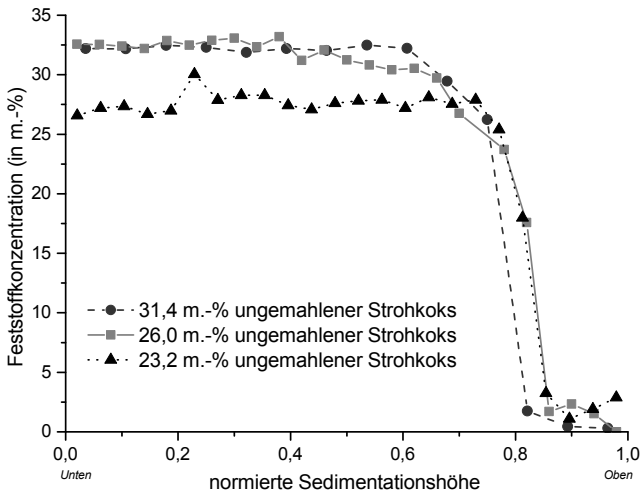
Zur Beschreibung des Einflusses der Sedimentationshöhe wird eine Schwelwassersuspension mit 26 m.-% ungemahlenem Strohkokks nach einer Standzeit von  $\Delta t = 8$  h untersucht. Abbildung 6.4 zeigt, dass die in Abschnitt 3.5 vorgestellten möglichen Sedimentationshöhen und die damit verbundenen unterschiedlichen hydrostatischen Drücke praktisch keinen Einfluss auf das Absetzverhalten zeigen. Die ohnehin schon eng beieinander liegenden Relativwerte nähern sich nach längeren Standzeiten von 1, 3 und 7 Tagen noch näher aneinander an, siehe Anhang C.2.



**Abbildung 6.4** – Einfluss der Sedimentationshöhe auf das Absetzverhalten von 26 m.-% ungemahlenem Strohkokks in Schwelwasser nach einer Standzeit von  $\Delta t = 8$  h

### 6.2.3 Einfluss der Feststoffbeladung

Abbildung 6.5 zeigt den Einfluss der Feststoffbeladung auf das Absetzverhalten von ungemahlener Strohkokks in Schwelwasser nach einer Standzeit von einem Tag. Die beiden höher konzentrierten Suspensionen zeigen prinzipiell ähnliche Verläufe und nähern sich in der unteren Sedimentationsturmhälfte der maximalen Feststoffkonzentration von  $\approx 34$  m.-%. Direkt darüber (bei einer normierten Sedimentationshöhe zwischen 0,5 und 0,8) deuten die kurvenförmig abnehmenden Konzentrationswerte bei den beiden höher beladenen Suspensionen darauf hin, dass der Absetzvorgang nach einem Tag noch nicht beendet ist.



**Abbildung 6.5** – Einfluss der Feststoffbeladung auf das Absetzverhalten von ungemahlener Strohkokks in Schwelwasser nach einer Standzeit von  $\Delta t = 24$  h

Im Unterschied dazu ist bei der niedrig konzentrierten Suspension die Sedimentation erwartungsgemäß bereits weiter vorangeschritten, da der Knick (bei einer normierten Sedimentationshöhe von 0,8) in der Konzentrationskurve deutlich ausgeprägter ist, und der wässrige Überstand von der sedimentierenden Kompressionszone deutlicher zu unterscheiden ist. Letztere erreicht allerdings auch nach längeren Standzeiten von bis zu zwei Wochen

keine Feststoffkonzentrationen über 29 m.-%, wofür keine eindeutige Erklärung gefunden werden konnte. In jedem Fall scheint die sich einstellende Sedimentkonzentration in nicht-linearer Weise von der Anfangsbeladung abzuhängen, wie in Tabelle 6.1 gezeigt.

**Tabelle 6.1** – Einfluss der Anfangsbeladung an ungemahlenem Strohkokks in Schwelwassersuspensionen auf die maximale Feststoffkonzentration im Sediment

<b>Anfangsbeladung</b>	<b>Sedimentbeladung</b>	<b>Phasengrenze</b>
19,0 m.-%	29 m.-%	$0,655 \cdot \Delta h$
23,2 m.-%	29 m.-%	$0,807 \cdot \Delta h$
26,0 m.-%	34 m.-%	$0,765 \cdot \Delta h$
31,4 m.-%	34 m.-%	$0,921 \cdot \Delta h$

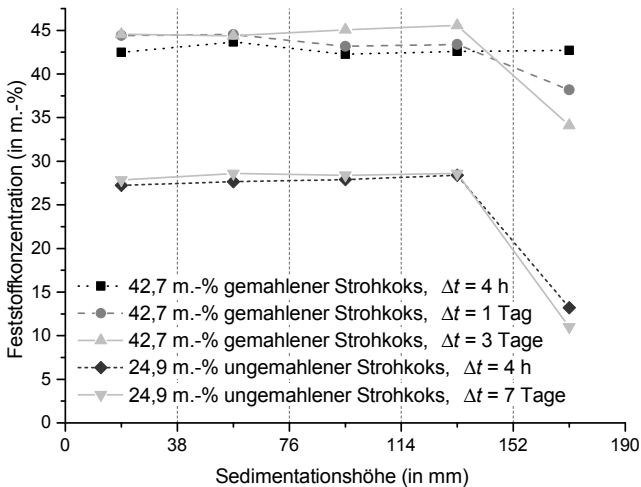
Aus dem Verhältnis der Anfangs- zur Sedimentbeladung lässt sich nach hinreichend langer Sedimentationszeit die relativ zur Sedimentationshöhe  $\Delta h$  angegebene Position der Phasengrenze zwischen Klarflüssigkeit und Sediment abschätzen. Aufgrund der unterschiedlichen Maximalkonzentrationen ist daher die Phasengrenze der 26m.-%igen Schwelwassersuspension trotz der höheren Konzentration an ungemahlenem Strohkokks niedriger, als bei einer 23,2m.-%igen Schwelwassersuspension. Daraus folgt, dass der Sedimentationsprozess auf eine nicht-lineare Weise mit der Anfangsbeladung zusammenhängt.

Das gleiche Phänomen konnte auch unter Verwendung von Glykol als flüssiger Phase beobachtet werden: Bei Strohkokkskonzentrationen von 18,5m.-% und mehr bilden sich Sedimente mit bis zu 32m.-% Feststoffbeladung aus, wohingegen bei geringerer Anfangsbeladung lediglich Strohkokksanteile von 24m.-% in den untersten Schichten gemessen wurden.

## 6.2.4 Einfluss der Partikelgrößenverteilung bei konstanter Suspensionsviskosität

In Voruntersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass die Sedimentation von Strohkokspartikeln in Glykolsuspensionen durch Partikelmahlung bei konstantem Feststoffanteil erwartungsgemäß deutlich verlangsamt wird [Nic12a]. Im Vergleich dazu wird für den praktisch relevanteren Fall der maximal einmischbaren Feststoffkonzentration von einer konstanten Suspensionsviskosität von  $\eta \approx 3$  Pas ausgegangen (siehe auch Abbildung 4.17 in Abschnitt 4.4.1).

Abbildung 6.6 illustriert, dass die Schwelwassersuspension mit gemahlenem Strohkoks nach vier Stunden noch nicht sedimentiert, und danach gleichmäßig im obersten Fünftel an Konzentration verliert. Im Vergleich dazu zeigt die Schwelwassersuspension mit ungemahlenem Strohkoks bereits nach vier Stunden deutliche Koksverluste im obersten Fünftel, woran sich nach diesem Zeitraum innerhalb von sieben Tagen nichts mehr ändert.

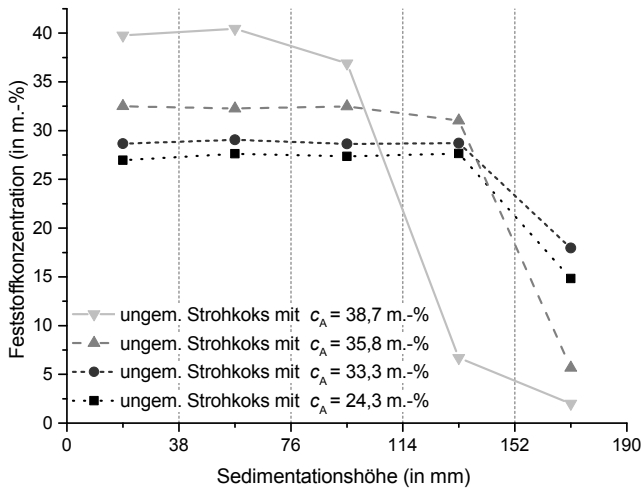


**Abbildung 6.6** – Einfluss der Partikelmahlung auf die Sedimentation nach unterschiedlichen Standzeiten in Schwelwassersuspensionen mit  $\eta \approx 3$  Pas



## 6.2.5 Einfluss des Anorganikgehalts im Strohkokks

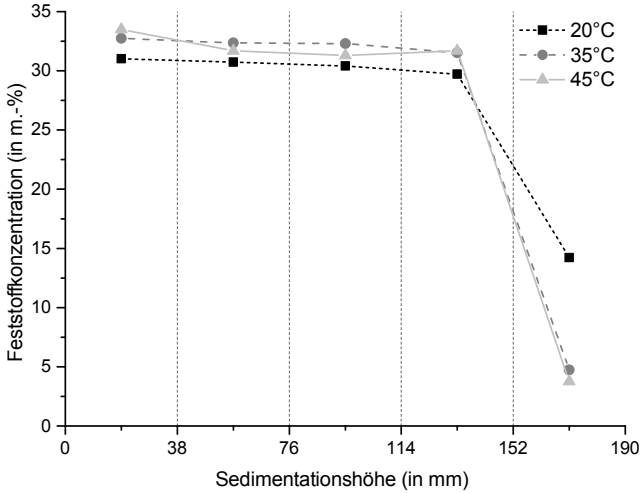
Für die im Sedimentationsturm durchgeführten Absetzexperimente wurde eine Strohkokks-Charge mit einem Aschegehalt von 35,8 m.-% verwendet, während im Labormaßstab der Ascheanteil durchschnittlich nur bei  $\approx 25$  m.-% lag, wenn nicht anders gekennzeichnet. Da die nichtporösen Mineralien eine höhere Dichte aufweisen, ist eine stärkere Sedimentation mit steigendem Aschegehalt zu erwarten, was sich in Abbildung 6.7 auch bestätigt: In 25,6 m.-%igen-Schwelwassersuspensionen mit Feststoffascheanteilen von 33,3 m.-% bzw. 24,3 m.-% ist die Sedimentation nach drei Tagen relativ ähnlich und auch weniger stark ausgeprägt, während die Feststoffkonzentration im Sediment ab Aschegehalten von  $c_A = 35,8$  m.-% und mehr überproportional zunimmt.



**Abbildung 6.7** – Einfluss des Aschegehalts im Feststoff auf die Sedimentation nach einer Standzeit von drei Tagen bei Schwelwassersuspensionen mit einer 25,6 m.-%igen Feststoffbeladung

## 6.2.6 Einfluss der Temperatur

Da die frisch angemischten Suspensionen den Mischer in der Regel nicht bei Raumtemperatur, sondern mit erhöhten Temperaturen verlassen, wird in Abbildung 6.8 der Einfluss der Temperatur illustriert.

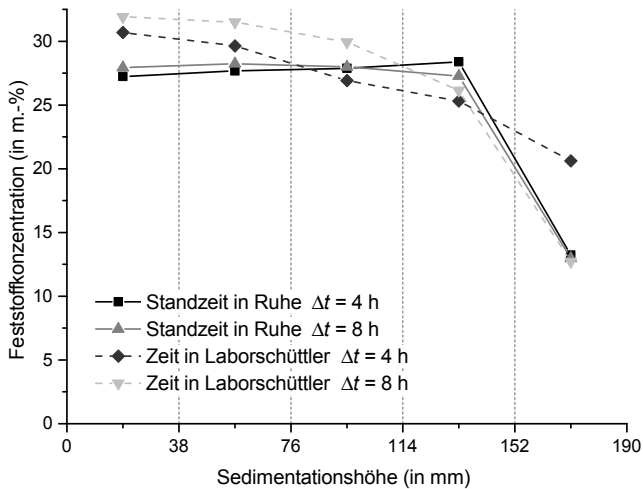


**Abbildung 6.8** – Einfluss der Temperatur auf die Sedimentation nach einer Standzeit von vier Stunden in Schwelwassersuspensionen mit 26 m.-% ungemahlenem Strohkoks (Aschegehalt  $c_A = 35,8$  m.-%)

Erwartungsgemäß steigt die Sedimentationsgeschwindigkeit aufgrund der korrelierenden Viskositätsreduzierung und führt in Schwelwassersuspensionen mit 26 m.-% ungemahlenem Strohkoks (Aschegehalt  $c_A = 35,8$  m.-%) innerhalb von vier Stunden bei erhöhten Temperaturen zu festeren Sedimenten sowie zu schnellerem Aussedimentieren des obersten Fünftels. Nach längeren Standzeiten gleichen sich die Werte an, siehe Anhang C.1.4.

## 6.2.7 Einfluss von Schwingungen

Für den Transport des Biosyncrudes kann von einer Transportzeit von bis zu acht Stunden ausgegangen werden, was in Kapitel 8 noch näher diskutiert wird. Aus diesem Grund wird eine Schwelwassersuspension mit 25,7 m.-% ungemahlenem Strohkokks für vier und acht Stunden mit dem in Abschnitt 3.5.4 vorgestellten Laborschüttler schwingend belastet, und in Abbildung 6.9 mit der belastungsfreien Sedimentation in Ruhe verglichen.



**Abbildung 6.9** – Einfluss von Schwingungen auf die Sedimentation nach einer Standzeit von vier und acht Stunden in Schwelwassersuspensionen mit 25,7 m.-% ungemahlenem Strohkokks

Während im belastungsfreien Fall das oberste Fünftel wie bisher an Feststoff verliert, und sich in den unteren zwei Drittel eine Zone mit der konstanten Feststoffkonzentration von etwa 28 m.-% ausbildet, führt die schüttelnde Beanspruchung a) zu einer langsameren Absetzgeschwindigkeit im obersten Fünftel aber auch b) zu einem kompakteren Sediment von bis zu 32 m.-% im untersten Fünftel. Dazwischen verläuft die Konzentrationsänderung ohne nennenswerte Brüche bzw. Phasengrenzen. Eine mögliche Erklärung ist das schwingungsbedingte Ausrichten der stabförmigen Kokspartikel, welche

hierdurch a) aufgrund eines scheinbar größeren Äquivalenzdurchmessers  $d_{\text{sink}}$  langsamer absinken und b) aufgrund der gleichgerichteten Partikelorientierung ein dichtes gepacktes Sediment ermöglichen.

### 6.3 Diskussion und Modellierung der Sedimentation

Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen kann festgehalten werden, dass in den durchgeführten Experimenten im interessierenden Konzentrationsbereich das weniger poröse Holzkokspulver immer sedimentiert. Das Absetzverhalten von Strohkoks hängt hingegen stark von der verwendeten Flüssigkeit ab. Tabelle 6.2 zeigt, dass sich je nach verwendeter Flüssigkeit unterschiedliche Konzentrationen für eine sedimentationsstabile Suspension ergeben.

**Tabelle 6.2** – Übersicht über sedimentationsstabile Strohkoks-Suspensionen unter Variation der flüssigen Phase

Flüssige Phase	Konzentration Strohkoks ungem.	Konzentration Strohkoks gem.
Ethylenglykol	29 m.-%	38,2 m.-%
Leichtfraktion Schwelteer	35,8 m.-%	47,3 m.-%
Schwelteer	1 m.-%	
Leitungswasser	28,6 m.-%	

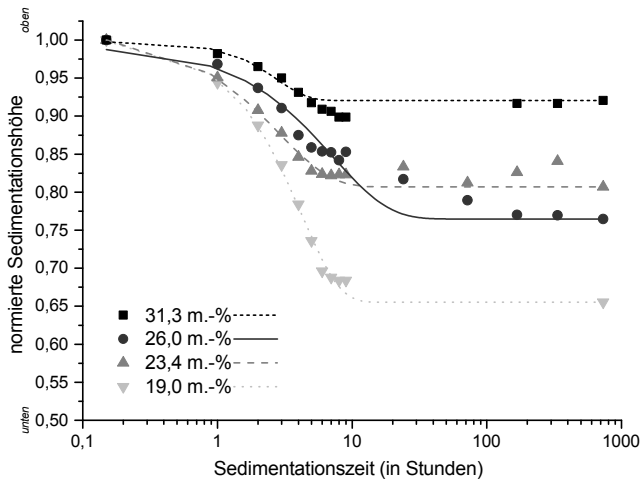
Die hierbei nicht aufgeführte Kombination von Strohkoks in Schwelwasser wurde aufgrund der zentralen Rolle im bioliq<sup>®</sup>-Verfahren in einem eigenen Abschnitt 6.2 vorgestellt, und wird nun nachfolgend diskutiert und modelliert.

Zur Modellierung der Strohkokssedimentation in Schwelwassersuspensionen wird zunächst die Phasengrenzwanderung zwischen Klarflüssigkeit und Suspension beschrieben. Hierauf aufbauend werden anhand der Messwerte weitere Phasengrenzen identifiziert, welche zu einer modellhaften Beschreibung der Zonensedimentation in Schwelwassersuspensionen führen. Im Vergleich hierzu wird jeweils kurz auf das Absetzverhalten von Holzkoks in Glykolsuspensionen eingegangen, um nochmals den Unterschied in der Suspensionsstabilität hervorzuheben.

### 6.3.1 Phasengrenzwanderung zwischen Klarflüssigkeit und Suspension

Die Phasengrenzwanderung zwischen Klarflüssigkeit und Suspension wurde über die in Abschnitt 3.5.1 vorgestellten Standzylinder beobachtet. Dank der in Abschnitt 6.2.2 nachgewiesenen Unabhängigkeit des Absetzverhaltens von der Sedimentationshöhe können die beobachteten Phasengrenzen um die in Abschnitt 6.2.3 vorgestellten Werte ergänzt und auf die Sedimentationshöhe normiert werden.

Unter der Annahme, dass sämtliche Sedimentationsvorgänge nach einem Monat abgeschlossen sind, kann mit Zuhilfenahme der in Tabelle 6.1 abgeschätzten Phasengrenzpositionen eine Ausgleichsfunktion durch die jeweiligen beobachteten Phasengrenzwanderungen gelegt werden, wie in Abbildung 6.10 illustriert:



**Abbildung 6.10** – Einfluss der Feststoffbeladung von ungemahlenem Strohkokk in Schwelwassersuspensionen auf die Position der Phasengrenze zwischen Klarflüssigkeit und Suspension

Die Ausgleichsfunktionen sind im Anhang C.3 in Tabelle C.22 aufgeführt. In der logarithmischen Auftragung ist erkennbar, dass die Positionsänderung

der Phasengrenze zunächst relativ schnell abläuft, und sich danach stark verlangsamt. Die ersten fünf Stunden können hierbei in sehr guter erster Näherung linear über

$$h_{\text{Ph}} = 1 - \frac{1}{3}t \cdot (c_{\text{max,SK}} - c_{\text{SK}}) \quad (6.1)$$

beschrieben werden, wobei  $c_{\text{max,SK}} = 34 \text{ m.-%}$  die maximale Sedimentkonzentration, und  $c_{\text{SK}}$  die Anfangsbeladung an ungemahlenem Strohkokks in der Schwelwassersuspension, sowie  $t$  die Sedimentationszeit in Stunden darstellt.

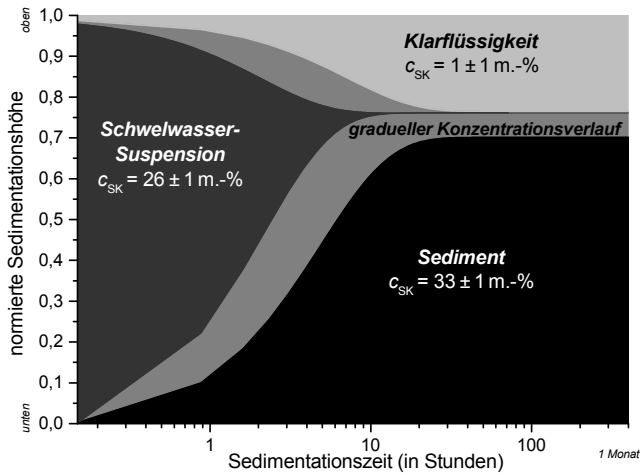
Im Vergleich hierzu sinkt der vorgemahlene Holzkoks in Ethylenglykol wesentlich langsamer ab: Die Phasengrenze zwischen der Suspension und reinem Ethylenglykol kann für Standzeiten von bis zu  $t = 100 \text{ h}$  in Abhängigkeit der Holzkokskonzentration  $c_{\text{HK}}$  über eine iterativ ermittelte Gauss-Verteilungskurve empirisch abgeschätzt werden:

$$h_{\text{Ph}} = 2,25c_{\text{HK}} + (1 - 2,25c_{\text{HK}}) \cdot e^{-2 \cdot 10^{-4} \cdot \left(t + \frac{1}{(1,33c_{\text{HK}})^2}\right)^2} \quad (6.2)$$

Als maximale Feststoffkonzentration wird hierbei  $c_{\text{max,HK}} = 0,4443$  angenommen, wodurch auch der Gültigkeitsbereich von Gleichung (6.2) angegeben ist.

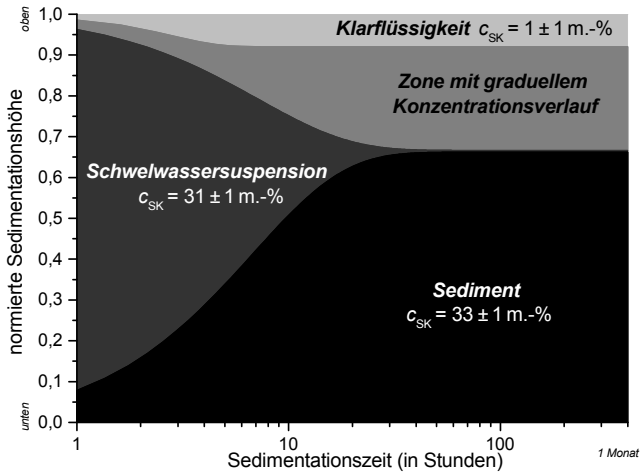
### 6.3.2 Beschreibung der Zonensedimentation von Strohkokks in Schwelwassersuspensionen

Überträgt man diese Überlegungen der Phasengrenze zwischen Suspension und Klarflüssigkeit auf weitere Zonengrenzen, so lassen sich anhand der Messwerte Sedimentationszonen im Sinne von Abbildung 2.23 aus Abschnitt 2.4.2 erstellen. Abbildung 6.11 zeigt, dass sich in einer Schwelwassersuspension mit 26 m.-% ungemahlenem Strohkokks bereits nach fünf Stunden in der unteren Hälfte der Sedimentationshöhe ein mehr oder weniger festes Sediment ausgebildet hat. Die Suspensionszone wird hierbei oben und unten von einer Zone mit graduelltem Konzentrationsverlauf flankiert, jedoch sind nach einem Tag die Absetzvorgänge beendet. Die empirisch ermittelten Regressionskurven zur Beschreibung der verschiedenen Sedimentationszonen finden sich in Tabelle C.22 in Anhang C.3.



**Abbildung 6.11** – Sedimentationszonen beim Absetzen von 26 m.-% ungemahlenem Strohkokks in Schwelwasser

Wird nun im Vergleich zu Abbildung 6.11 die Feststoffkonzentration auf 31 m.-% ungemahlenen Strohkokks erhöht, so ergibt sich die in Abbildung 6.12 gezeigte Zonensedimentation.



**Abbildung 6.12** – Sedimentationszonen beim Absetzen von 31,3 m.-% ungemahlenem Strohkokk in Schwelwasser

Die ohnehin schon hochviskose Suspension sedimentiert sichtbar langsamer, doch auch hierbei sind die Absetzvorgänge nach etwa einem Tag abgeschlossen. Aufgrund der geringeren Konzentrationsdifferenz zwischen Anfangsbelastung und Sedimentkonzentration bildet sich im Gegensatz zu Abbildung 6.11 in Abbildung 6.12 zwischen der eingefüllten Suspension und dem sich ausbildenden Sediment keine Zone mit graduellem Konzentrationsverlauf aus.

Im Vergleich dazu treten bei einer Holzkoks-Ethylenglykol-Suspension mit ähnlicher Feststoffkonzentration nach einem Tag noch keine nennenswerten Sedimente auf, sondern erst nach etwa einer Woche, siehe Abbildung C.2 im Anhang C.3.



## 7 Vermeidung der Sedimentbildung

In diesem Kapitel werden mit den Rühr- und Pump-Experimenten zwei Möglichkeiten zum Homogenhalten sedimentierender Suspensionen vorgestellt. Für die Lagerung in Rührtanks wird zwischen kontinuierlichem Rühren und dem Anfahren aus abgesetzten Suspensionen unterschieden.

Die Möglichkeit von horizontal rotierenden Lagertanks wurde ausgeschlossen, da mit heutigem Stand noch kein Dichtungsmaterial gegen die abrasiven und korrosiven Suspensionen gefunden werden konnte [Uel15].

Für die Definition des Begriffs „Pumpbarkeit“ gilt häufig die Bedingung des freien Fließverhaltens oder einer fließfähigen Suspension auf der Saugseite der Pumpe, weswegen im Anhang D.3 das Ausflussverhalten von Biosyncrudes aus zylindrischen Behältern untersucht wird.

### 7.1 Rühren

Die nachfolgend vorgestellten Resultate zum kontinuierlichen Rühren werden als Funktion der Einsatzstoffe, sowie des eingesetzten Rührorgans durchgeführt. Das Anfahren nach unterschiedlichen Standzeiten von unterschiedlich konzentrierten Suspensionen führt erwartungsgemäß zu einem Peak-artigen Leistungsanstieg [Nic12b], welcher allerdings über einen Anlaufschutz signifikant reduziert werden kann [Nic14a].

## 7.1.1 Leistungseintrag zum kontinuierlichen Rühren

Zur Untersuchung des Leistungseintrags bei verschiedenen Einsatzstoffen wird mit dem in Abschnitt 3.8.2 vorgestellten IKA-Rührer die Drehzahl sowie das eingesetzte Rührorgan variiert.

### 7.1.1.1 Einfluss der Einsatzstoffe auf die Rührleistung

In Abbildung 4.17 wurde bereits vorgestellt, dass sich die Suspensionsviskositäten je nach Einsatzstoff und Feststoffkonzentration um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Dies wirkt sich auch auf die Rührleistung aus, wobei bei den gerührten Suspensionen als Feststoffanteil die maximal einmischbare Kokskonzentration verwendet wurde. Je nach Drehzahl und gerührter Suspension sind hierbei bis zu 50 W (Wendelrührer,  $200 \text{ min}^{-1}$ ) pro zwei Liter Suspensionsvolumen vonnöten.

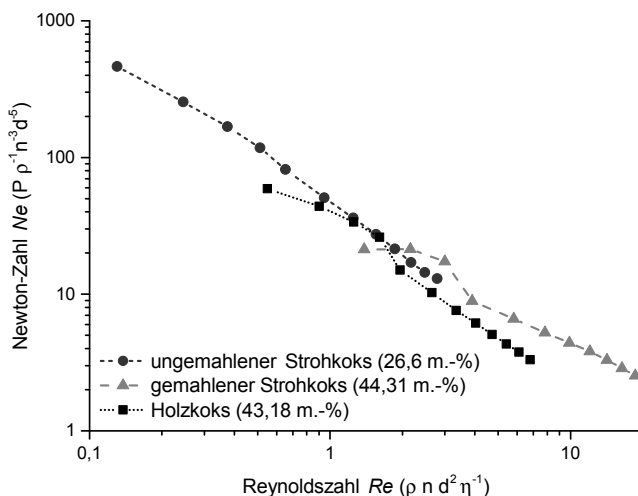
Eine vollständige Leistungscharakteristik als Funktion der Drehzahl und verwendeter Suspension findet sich in Abbildung D.2 im Anhang D.1.2.

Zur Entdimensionierung der Rührleistung und der Strömungsverhältnisse werden aus diesen gemessenen Werten unter Zuhilfenahme der in Abschnitt 3.8.2 vorgestellten Rührergeometrie die Newton- und Reynoldszahlen berechnet. Hierbei wird eine Suspensionsdichte von  $\rho_{\text{Suspension}} = 1200 \text{ kg/m}^3$  angenommen. Für die drehzahlabhängigen Suspensionsviskositäten werden per Helixspindel gemessene Fließfunktionen verwendet. Aufgrund der geometrischen Ähnlichkeit zwischen der zur Viskositätsmessung genutzten Helixspindel und dem hier verwendeten Wendelrührer wird von vergleichbaren Scherbedingungen ausgegangen, weswegen die in A.3 genannten rheometrischen Fließkurven auch für die Rührversuche als gültig angenommen werden.

Abbildung 7.1 zeigt den Einfluss des verwendeten Kokspulvers unter Verwendung der Leichtfraktion des Schwelteers als flüssige Phase. Es zeigen sich die erwarteten, vergleichbaren Kurvenverläufe, da beim jeweiligen Einmischen der maximal einmischbaren Feststoffkonzentration auch ähnliche Viskositäten erreicht werden. Daher folgen für alle Pyrolysekokssuspensionen unabhängig von der flüssigen Phase die  $Ne$ -Kurven für  $Re < 20$  in erster

Näherung ( $R^2 = 0,93$ ) dem hyperbolischen Ansatz

$$Ne = \frac{59}{Re}. \quad (7.1)$$

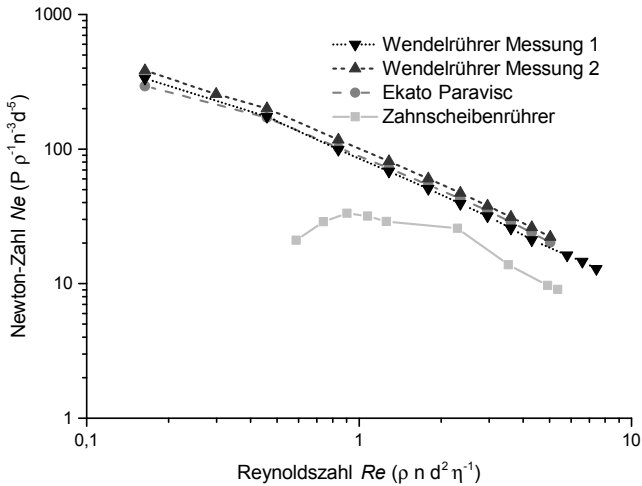


**Abbildung 7.1** – Charakteristik der Rührleistung bei Verwendung eines Wendelrührers (IKA-Rührwerk) unter Variation des Kokpulvers in der Leichtfraktion des Schwelteers

Im Vergleich von Gleichung (7.1) mit der Theorie fällt auf, dass die experimentell ermittelten  $Ne$ -Kurven einen flacheren Verlauf haben als die Kurve „Wendelrührer e“ in Abbildung 2.18, welche für  $Re < 100$  der Hyperbel  $Ne = \frac{1000}{Re}$  folgt. Der Grund hierfür liegt im strukturviskosen Suspensionsfließverhalten: Bei Erhöhung der Drehzahl sinkt die im Nenner der Reynoldszahl stehende Viskosität, wodurch die Reynoldszahl selbst nochmals ansteigt. Hierdurch werden die  $Ne$ -Kurven nach rechts gestreckt und lassen diese flacher verlaufen.

### 7.1.1.2 Einfluss des verwendeten Rührorgans

Zur Untersuchung des Geometrieinflusses wurden die Leistungskurven mit den in Abschnitt 3.8.1 vorgestellten Rührorganen aufgenommen. Erwartungsgemäß zeigen die geometrisch ähnlichen Wendelrührer und Paravisc fast die gleiche Rührcharakteristik, wie in Abbildung 7.2 illustriert.



**Abbildung 7.2** – Charakteristik der Rührleistung unter Variation des eingesetzten Rührorgans (IKA-Rührwerk) beim Rühren in einer Glykol-Suspension mit 29,45 m.-% ungemahlenem Strohkoks

Während mit den beiden genannten wandgängigen Rührern das komplette Behältervolumen zwangsdurchmischt wird, erfordert der Zahnscheibenrührer wegen des nur halb so großen Rührerdurchmessers eine größere Drehzahl. Aus diesem Grund liegen die  $Ne$ -Werte des Zahnscheibenrührers bei gleicher Reynoldszahl (also vergleichbaren Strömungsbedingungen) einige Faktoren unter den beiden anderen Kurven.

Geometriebedingt wird die Suspension vom Zahnscheibenrührer erst ab Drehzahlen von ca.  $n = 300 \text{ r/min}$  (entspricht  $Re = 2,3$ ) umgewälzt; bei kleineren Drehzahlen reicht die Scherkraft aufgrund der kleinen Angriffsfläche für eine Ausbildung des Doughnut-Effekts (vergleiche Abbildung 3.26) nicht aus.

## 7.1.2 Leistungscharakteristik zum Aufwirbeln von abgesetzten Suspensionen

Die Wiederaufrührbarkeit sedimentierter Glykol-Suspensionen wird als Funktion der Feststoffkonzentration und der Sedimentationszeit untersucht. Mit den vorgehend vorgestellten Ergebnissen aus den Sedimentationsexperimenten lässt sich das Volumen des sedimentierten Anteils als Funktion der Feststoffkonzentration bestimmen. Die hierbei angegebenen Massenkonzentrationen von 5 m.-%, 10 m.-%, 20 m.-% und 30 m.-% sind jeweils aufgerundete Messwerte.

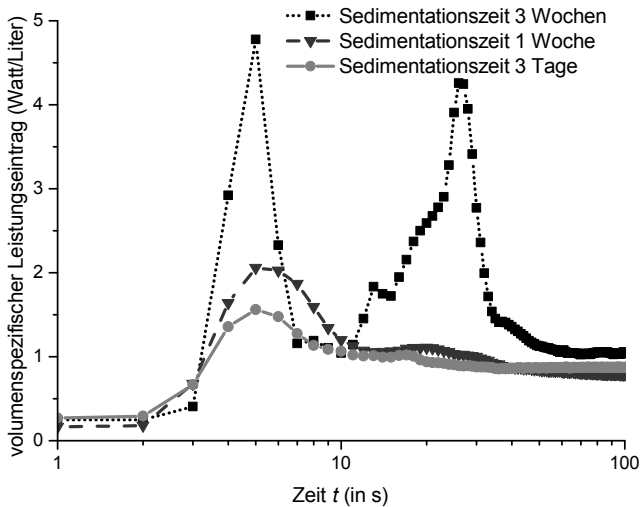
Nimmt man beim ungemahlene Strohkokks eine maximale Feststoffkonzentration im Sediment von 32 m.-% an (vergleiche Abschnitt 6.1), so ergeben sich die in Tabelle 7.1 gezeigten aufzurührenden Sedimentvolumen als Funktion von Feststoffkonzentration und Standzeit.

**Tabelle 7.1** – Aufzurührendes Sedimentvolumen als Funktion der Strohkokkskonzentration (ungemahlen) bei konstantem Suspensionsvolumen von zwei Liter (flüssige Phase: Glykol), sowie sich einstellende Sedimentationsdichten  $\sigma$  (in Ma.-%) im Sediment als Funktion der Sedimentationszeit

Feststoffkonzentration der Suspension	5 %	10 %	20 %	30 %
Berechnetes Sedimentvolumen	0,3 Liter	0,6 Liter	1,2 Liter	1,8 Liter
$c_C$ im Sediment nach 3 Tagen Standzeit	11,6 % <sup>1</sup>	17,4 %	29,9 %	29,8 %
$c_C$ im Sediment nach 1 Woche Standzeit	13,2 % <sup>1</sup>	19,3 %	30,3 %	30,2 %
$c_C$ im Sediment nach 3 Wochen Standzeit <sup>2</sup>	32 %	32 %	32 %	32 %

### 7.1.2.1 Einfluss der Sedimentationszeit auf die Aufrührleistung

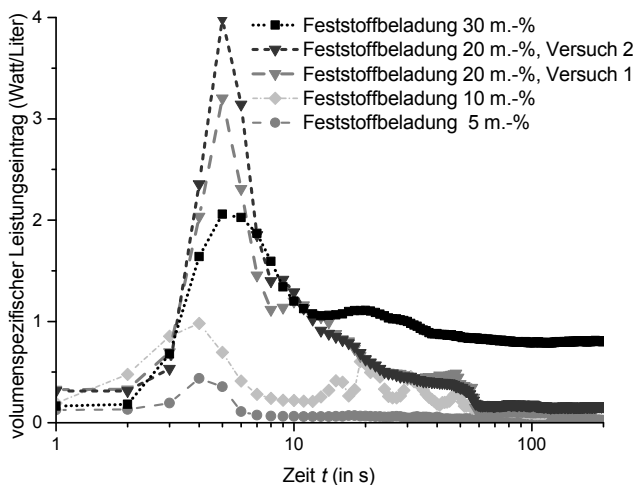
Mit längeren Sedimentationszeiten steigt die einzubringende Aufrührleistung deutlich an, wie es in Abbildung 7.3 am Beispiel einer Suspension mit 30m.-% ungemahlenem Koks ersichtlich ist. Die weiteren Kurven für die Beladungen 5m.-%, 10m.-% und 20m.-% zeigen analoges Verhalten und sind im Anhang D.2.1 zu finden.



**Abbildung 7.3** – Einfluss der Sedimentationszeit auf die Anfahrlleistung (heidolph-Rührwerk, 60r/min) bei einem Feststoffgehalt von 30m.-% ungemahlenem Strohkok in Ethylenglykol

### 7.1.2.2 Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Aufrührleistung

Bei geringerer Feststoffkonzentration ist aufgrund der niedrigeren Viskosität der Suspension auch eine kleinere Rührleistung zu erwarten, was sich nach einer einwöchigen Sedimentationszeit auch in Abbildung 7.4 zeigt.



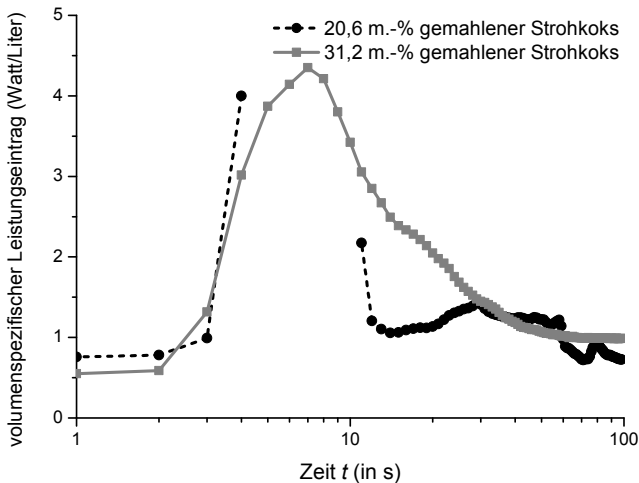
**Abbildung 7.4** – Einfluss des Feststoffgehalts auf die volumenspezifische Aufrührleistung (heidolph-Rührwerk, 60r/min) bei einwöchiger Sedimentationszeit von ungemahlenem Strohkokos in Glykol

Auffällig ist, dass die Leistungskurven der beiden 20m.-%-Versuche über dem Leistungsverlauf des 30m.-%-Versuchs liegen. Dies ist nur mit der leicht höheren Feststoffkonzentration im Sediment zu erklären (siehe 7.1), und deutet darauf hin, dass die Kompression des Sediments einen deutlich größeren Einfluss auf das Anfahr Drehmoment hat, als das Volumen des festen Sediments.

Die analogen Aufrührkurven für eine Sedimentationszeit von drei Tagen bzw. drei Wochen sind im Anhang D.2.1 zu finden.

### 7.1.2.3 Einfluss der Partikelgröße auf die Aufrührleistung

Auch bei Verwendung von gemahlenem Strohkokks zeigt sich, dass die Suspensionen mit 20 m.-% Feststoffanteil offenbar festere Sedimente ausbilden. Analog zu Abbildung 7.4 wird in Abbildung 7.5 das Aufwirbelverfahren von Glykolsuspensionen nach einer Woche Standzeit gezeigt. Während sich die 30 m.-%-Suspension gerade noch aufrühren lässt, schaltet sich das Rührwerk beim Anfahren aus der 20 m.-%-Suspension wegen Überlast für einige Sekunden ab. Auch nach einer Sedimentationszeit von drei Tagen bestätigt sich dieser Trend (siehe Abbildung D.10 im Anhang D.2.1).

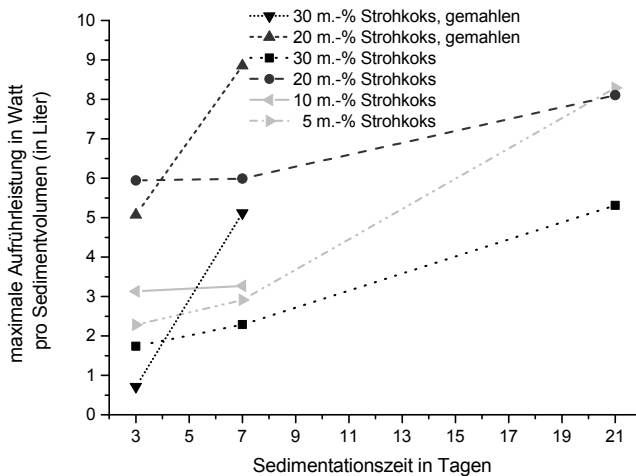


**Abbildung 7.5** – Einfluss des Feststoffgehalts auf die volumenspezifische Aufrührleistung (heidolph-Rührwerk, 60 r/min) bei einwöchiger Sedimentationszeit von gemahlenem Strohkokks in Glykol



### 7.1.2.4 Einfluss der Standzeit auf die maximale Leistungsaufnahme

Vergleicht man nun die maximale Aufrührleistung aus den jeweiligen Versuchen, so bestätigt sich das Ergebnis, dass für die 30m.-%-Suspension eine geringere maximale Aufrührleistung erforderlich ist als für die 20m.-%-Suspension, vergleiche Abbildung 7.6. Hierbei ist die Rührerleistung nicht mehr auf das Suspensionsvolumen bezogen, sondern auf das aufzurührende Feststoffvolumen (siehe Tabelle 7.1).



**Abbildung 7.6** – Maximale Aufrührleistung (*Heidolph*-Rührwerk, 60r/min) pro Sedimentvolumen (in Liter) als Funktion von Sedimentationszeit und Feststoffbeladung

Dieses Schaubild macht nochmals deutlich, dass für die 30 m.-%-Suspension erstaunlicherweise sehr wenig Energie eingetrag werden muss, denn trotz des größten Sedimentvolumens liegt die volumenbezogene maximale Aufrührleistung unter allen anderen Kurven. Dies lässt auf eine langsame Sedimentation schließen, nach welcher die 30m.-%-Suspension praktisch keine festere Sedimente mehr bildet, wohingegen die 20m.-%-Suspension auch bezogen auf das Sedimentvolumen den größten Energieeintrag zum Aufwirbeln aufweist. Dies deutet darauf hin, dass sich bei Beladungen geringer als 30m.-% im unteren Bereich festere Sedimente ausbilden.

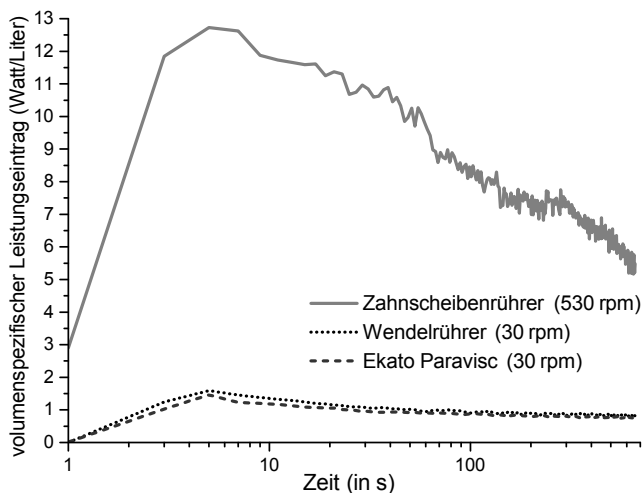
### 7.1.2.5 Anfahren mit Anlaufschutz unter Variation des Rührorgans

Die bisherigen Aufrührexperimente wurden mit dem in Abschnitt 3.8.3 beschriebenen Vorgehen zur Überbrückung des Anlaufschutzes mit dem *Heidolph*-Rührwerk durchgeführt. Im Vergleich dazu werden nachfolgend die Ergebnisse unter Verwendung des *IKA*-Rührwerks vorgestellt, bei welchem über den bewusst eingesetzten Anlaufschutz der Leistungsspeak beim Anfahren reduziert wird.

Die Drehmomentwerte des Paravisc und Wendelrührers übersteigen mit Peakwerten von bis zu 2,8 Nm den Anwendungsbereich, weswegen die eingestellte Nenndrehzahl von  $n = 30 \text{ min}^{-1}$  zur Reduktion der Leistungsaufnahme automatisch gedrosselt wird, und je nach Standzeit erst nach 5 bis 20 Sekunden erreicht wird.

Abbildung 7.7 zeigt die Anfahr-Charakteristik aus einer 2,5 Liter-Glykolsuspension mit 29,45 m.-% ungemahlenem Strohkokos nach sieben Tagen Standzeit unter Variation des eingesetzten Rührorgans. Der Zahnscheibenrührer verursacht aufgrund seiner Geometrie weniger Scherung (maximales Drehmoment etwa 0,5 Nm), weswegen die maximale Drehzahl nötig ist, um das Probenvolumen zu einem fließfähigen Zustand aufzurühren, wofür trotz des wesentlich höheren Leistungseintrags eine deutlich längere Aufrührzeit konstatiert wird.

Ein analoges Verhalten ergibt sich nach Standzeiten von 3 und 28 Tagen (siehe Anhang D.2.2).



**Abbildung 7.7** – Einfluss des Rührorgans auf den Leistungseintrag (IKA-Rührwerk, 30r/min) zum Aufwirbeln einer 2,5l-Glykolsuspension mit 29,45 m.-% ungemahlenem Strohkokks nach 7 Tagen Sedimentationszeit

## 7.2 Leistungseintrag beim Umwälzen mit Exzentrerschneckenpumpen

Für das Umwälzen von Kokksuspensionen durch Pumpen wurde der Leistungseintrag der in Abschnitt 3.9 vorgestellten Exzentrerschneckenpumpe untersucht. Abbildung 7.8 zeigt die Pumpenleistung als Funktion des Durchsatzes beim Umwälzen von Schwelteeer mit einer mittleren Viskosität von  $\bar{\eta} \approx 0,6 \text{ Pas}$  bei  $35^\circ\text{C}$  (Messung mit Inline-Messgerät *Promass 831*, siehe Anhang A.3.2) und einer Feststoffkonzentration von 7,5 m.-% Strohkokks.

Die Druckpumpe liegt hierbei leicht über der Vorlagepumpe, und hat eine Leistungskennlinie von

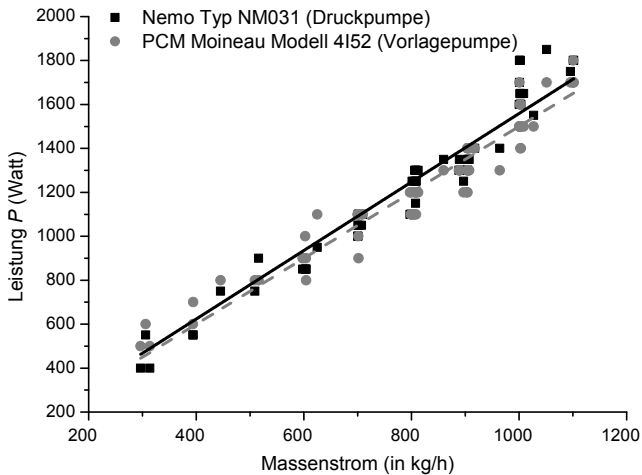
$$\frac{P_{\text{Druckpumpe}}}{\text{Watt}} = 1,56 \cdot \frac{\dot{m}}{\text{kg/h}}. \quad (7.2)$$

Aus dem Sedimentationsverhalten kann nun der mindestens benötigte Um-

wälzmassenstrom abgeschätzt werden: Aus Abbildung 6.11 kann entnommen werden, dass beim Sedimentieren einer Schwelwassersuspension mit 26 m.-% ungemahlenem Strohkokks bereits nach einer Stunde Sedimentationszeit die obersten 4 vol.-% eines Behälters praktisch feststofffrei sind. Aus diesem Grund wird angenommen, dass in einer Stunde 4 vol.-% eines Lagertanks  $V$  mit Pumpen umgewälzt werden müssen, um das Entstehen fester Sedimente gerade zu verhindern:

Unter Berücksichtigung einer Suspensionsdichte von  $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$  kann Gleichung (7.2) umgeformt werden zu:

$$\frac{P_{\text{Umwälzleistung}}}{\text{kW}} = \rho \cdot 1,56 \cdot 0,04 \cdot V. \quad (7.3)$$



**Abbildung 7.8** – Pumpenleistung als Funktion des Durchsatzes beim Umwälzen von Schwelteer

Eine Normierung auf das Lagertankvolumen  $V$  führt schließlich zum volumenspezifischen Leistungseintrag  $\frac{P_{\text{Pumpen}}}{V}$  zum Homogenhalten von sedimen-

tierenden Suspensionen mit einer Dichte von  $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$ :

$$\frac{P_{\text{Pumpe}}}{V} = 75 \text{ W/m}^3 \quad (7.4)$$

### 7.3 Bewertung und Scale-Up

Für die Vermeidung der Sedimentbildung im industriellen Maßstab wird zunächst ein willkürliches Tankvolumen von  $50 \text{ m}^3$  angenommen.

Das Umwälzen dieses Volumens mit Pumpen würde nach Gleichung (7.3) zu einer benötigten Umwälzleistung von  $3,74 \text{ kW}$  führen, welche sich wegen des Maximaldurchsatzes der verwendeten Pumpen auf zwei Pumpen verteilen würde. Bei Verwendung der nächstgrößeren Baureihe ist mit einer Reduktion der spezifischen Leistung zu rechnen.

Für das Umwälzen des gleichen Volumens unter Verwendung eines Wendelrührers müssen vorab einige dimensionsanalytischen Überlegungen durchgeführt werden. Zunächst wird angenommen, dass sich die Tankgeometrie wegen geometrischer Ähnlichkeit beim Hochskalieren nicht ändert, weswegen  $\frac{H}{D} = \frac{0,14}{0,14} = \frac{4}{4} = \textit{konst.} = 1$  gilt. Außerdem wird eine konstante Rührerumfangsgeschwindigkeit angenommen, siehe Abschnitt 2.3.6.

In der DIN 28131 wird für den Wendelrührer eine Umfangsgeschwindigkeit von  $0,3 \text{ m/s}$  bis  $3 \text{ m/s}$  vorgeschlagen [DIN92]. Diese Bedingung wird im Labormaßstab bei  $n = 60 \text{ r/min}$  mit einem Wert von  $0,43 \text{ m/s}$  erfüllt, welcher daher für den Skalierungsprozess als konstant angenommen wird. Eine Vergrößerung des Durchmessers  $d$  führt demzufolge zu einer kleineren Drehzahl von  $n_{50 \text{ m}^3\text{-Tank}} = 2,2 \text{ r/min}$ , und über Gleichung (2.39) zu einer längeren Mischzeit von  $t_M = 54 \text{ min}$ .

Mit diesen Annahmen kann unter Zuhilfenahme der dimensionsanalytischen Gleichung (7.1) die nötige Rührleistung zu  $0,46 \text{ kW}$  bestimmt werden, welche deutlich unter der Umwälzleistung durch Pumpen liegt. Da die Zu- und Abflussleitungen, sowie Ventile von Rührtanks aber auch zusedimentieren können, kommen im industriellen Maßstab Rührwerke und zusätzliche Umwälzpumpen zum Einsatz, wobei die Pumpendrehzahl dann in diesem Fall nur auf das Umwälzen des Rohrleitungsvolumens ausgelegt wird.

Über die Multiplikation der Mischzeit mit der nötigen Rührleistung ergibt sich ein Energieeintrag von  $E_{\text{Homogenrühren,50m}^3\text{-Tank}} = 1515 \text{ kJ}$ . Der peakartige Leistungsanstieg beim Starten des Rührwerks wird im industriellen Maßstab bewusst vermieden, da ansonsten das Rührwerk und die Rührwelle nach Industrieerfahrungen [Hen00] auf bis 5 Größenordnungen stärkere Drehmomente ausgelegt werden müsste, was unter allen Umständen zu vermeiden ist.

Die Frage nach welchen Standzeiten die Sedimentstärke einen kritischen Wert erreicht, hängt stark von den Einsatzstoffen ab. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich nach einer Standzeit von mehr als drei Tagen Sedimente ausgebildet haben, die nicht mehr aufrührbar, bzw. homogenisierbar sind. Tabelle 7.2 vergleicht den Rührenergieeintrag für die Lagerung von drei Tagen unter Variation der Wiederaufrührhäufigkeit. Nimmt man hierbei einen Industriestrompreis von  $0,1537 \text{ €/kWh}$  an [BDE14], so wird deutlich, dass der energetische Aufwand für die Aufgabe des Homogenhaltens aus wirtschaftlicher Sicht vernachlässigt werden kann.

**Tabelle 7.2** – Rührenergieeintrag für eine dreitägige Lagerung von  $50 \text{ m}^3$  Suspension (Dichte  $1200 \text{ kg/m}^3$ ) unter Variation der Wiederaufrührhäufigkeit

Häufigkeit des Wiederaufrührens	Rührenergie	Stromkosten
3 mal pro Tag	13,64 MJ	0,57 €
kontinuierliches Rühren für 3 Tage	109,11 MJ	5,09 €

## **8 Konsequenzen der experimentellen Ergebnisse für die Produktstrategie**

Für das Mischen der Pyrolyseprodukte und für das Vermeiden von festen Partikelsedimenten in den gemischten Suspensionen wurden in den vorangegangenen Kapiteln verschiedene Apparate untersucht und bewertet, sowie die Produkt-Charakterisierung je nach Anwendungsfall durchgeführt.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden nachfolgend denkbare Transportszenarien definiert, welche sich in der Produktkonfiguration und dem Mischzeitpunkt unterscheiden. Abbildung 8.1 illustriert drei Anwendungsszenarien, welche nachfolgend genauer vorgestellt werden. Für die Wahl des Transportmittels werden vergleichende Annahmen getroffen, woraus schlussendlich eine Produktstrategie zum Transport der Pyrolyseprodukte im industriellen Maßstab vorgeschlagen wird.

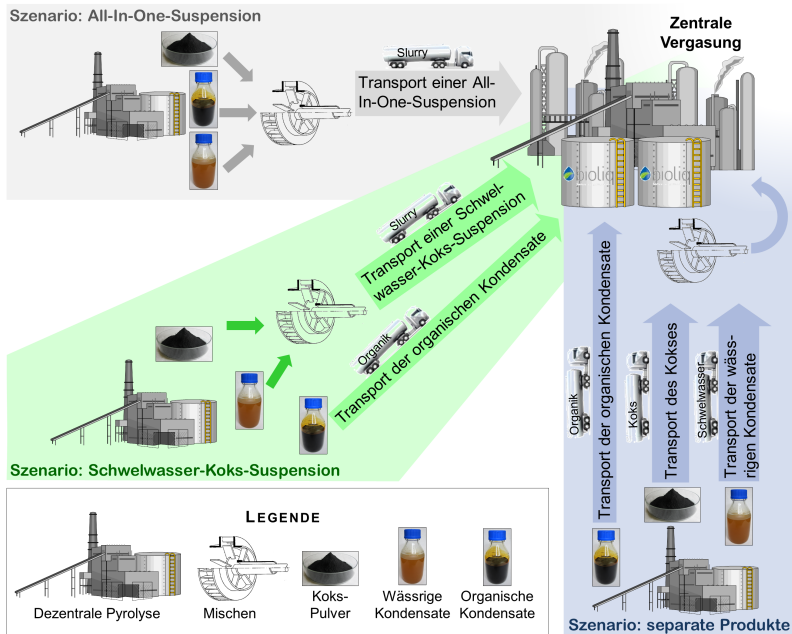
### **8.1 Anwendungsszenarien für die Pyrolyseproduktstrategie**

Für die Frage der Lager- und Transportform der Pyrolyseprodukte werden nachfolgend vier verschiedene mögliche Anwendungsszenarien vorgestellt. Die entscheidenden Kriterien für die Aufstellung dieser Anwendungsszenarien sind die Biosyncrude-Zusammensetzung und der Mischzeitpunkt: Die Pyrolyseprodukte werden entweder direkt nach der Pyrolyse zu einer Suspension vermischt, oder sie werden einzeln transportiert und erst vor dem Vergasungsprozess suspendiert.

In jedem Fall werden die Pyrolyseprodukte ohne signifikante Zwischenlagerung direkt von der Pyrolyseanlage abtransportiert und an der zentralen Vergasanlage gelagert, da dies a) wegen Degressionseffekten wirtschaftlicher ist, und b) Produktions- sowie jahreszeitlich bedingte Schwankungen besser ausgeglichen werden können.

Wie bereits in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, wird der aus Pyrolyseprodukten gemischte Biosyncrude dem Vergaser als Brennstoff zugeführt. Als Biosyncrude wird hierbei eine Pyrolysekokkssuspension bezeichnet, welche als

flüssige Phase entweder die vollständigen Pyrolysekondensate enthält oder nur mit Schwelwasser gemischt ist. Das Mischszenario „Vollständiges Einmischen des Kokspulvers in den Schwelteeer“ wird nicht näher betrachtet, da das so gemischte Produkt nicht pumpbar und zerstäubbar ist [Kor09] [Fun14]. Die Szenarien für den Transport von Suspensionen werden dem Einzelszenario gegenübergestellt, in welchem ein separater Transport der Kondensate und des trockenen Kokspulvers erfolgt.



**Abbildung 8.1** – Drei verschiedene Szenarien zur Konditionierung der Pyrolyseprodukte zu vergasbaren Energieträgern



### **8.1.1 All-In-One-Szenario: Vollständige Vermischung aller Pyrolyseprodukte**

Als naheliegender Anwendungsfall erscheint die vollständige Vermischung aller Pyrolyseprodukte in genau den Produktverhältnissen, wie sie gemäß Abbildung 1.3 bei der Pyrolyse anfallen. In diesem Fall wäre auch eine einstufige Quenche anstelle des zweistufigen Kondensationsystems denkbar.

Der Hauptvorteil in diesem Szenario ist die restlose Verwertung aller Pyrolyseprodukte, sofern das Kokspulver vollständig in die hochviskosen Pyrolysekondensate eingemischt werden kann, was gemäß Abbildung 1.3 eine Feststoffmassenkonzentration von  $c_{\text{Koks}} \approx 25 \text{ m.-%}$  bedeutet. Die erhöhte Temperatur der noch warmen Pyrolyseprodukte erleichtert den Mischvorgang durch Absenkung der Viskosität.

Die Herausforderungen liegen im Mischen und in der Produkthandhabung: Die hohe Schüttgutporosität von über  $\epsilon_{\text{Koks}} > 80 \text{ vol.-%}$  immobilisiert einen beträchtlichen Teil der ohnehin schon teils hochviskosen Kondensate, die somit nicht zur Fließfähigkeit beitragen [Tad12]. Direkt nach dem Mischen ist der All-In-One-Biosyncrude bei hohen Temperaturen gerade noch fließfähig (und damit auch im Vergaser zerstäubbar), aber bei Raumtemperatur stellt sich eine pastöse bis klumpige Konsistenz ein. Zusätzlich treten Phasenabscheidung zwischen organischen und wässrigen Bestandteilen auf, die zur Bildung von Klumpen und einem wässrigen Dekantat führen.

Im Rahmen dieses Szenarios wird davon ausgegangen, dass die Pyrolyseprodukte direkt gemischt, abtransportiert, und bei der Vergasungsanlage in großen Rühr tanks homogen gehalten werden. Die in 5.1.3 gezeigten Mischergebnisse zeigen allerdings, dass ein solcher All-In-One-Biosyncrude ohne zusätzliche Additive nicht zuverlässig herstellbar ist.

### **8.1.2 Schwelwassersyncrude-Szenario: Transport einer fließfähigen Suspension aus Schwelwasser und Koks**

Derzeit wird im Rahmen der bioliq®-Kampagnen der Schwelteeer aufgrund seines hohen Brennwertes direkt vergast, siehe Abschnitt 1.1.2. Wenn der Koksgehalt und damit der Aschegehalt im Schwelteeer zu gering ist, muss

wegen der schützenden Schlackebildung im Vergasungsreaktor noch Strohasche bis zum Erreichen einer Aschekonzentration von etwa  $c_A \approx 5 \text{ m.-%}$  beigemischt werden.

Mit der aktuell betriebenen Mischstation ist das Einmischen weiterer Koksmengen in den bereits sedimentationsstabilen Schwelteer aufgrund der hohen Viskosität nicht ohne weiteres möglich. Daher wird so viel Kokspulver wie möglich im Schwelwasser suspendiert, wobei sich je nach Pyrolyseausbeute ein Koks-Überschuss ergibt, der nicht mit vergast, sondern intern in der Pyrolyseanlage energetisch verwertet wird. Die so produzierte Schwelwassersuspension hat eine ähnliche Viskosität und Dichte wie der Schwelteer, wodurch beide Suspensionen gleichermaßen zur Gaserzeugung geeignet sein sollten.

Unter Variation der Feststoffkonzentration kann die Konsistenz gezielt eingestellt werden: Bei etwa  $c_{\text{Koks}} \approx 30 \text{ m.-%}$  liegt eine auch bei Raumtemperatur gerade noch fließfähige Suspension vor, die allerdings bereits nach wenigen Stunden ein wässriges Dekantat abscheidet. Zudem führt der hohe Wassergehalt zu einem Brennwert, der nahe an der Spezifikationsgrenze von  $10 \text{ MJ/kg}$  liegt. Dieser könnte durch einstufiges Quenchen mit der darauffolgenden Phasenseparation in eine wässrige und eine organische Phase verbessert werden, weil sich auf diese Weise mehr Zuckerderivate im wässrigen Kondensat lösen können [Bos12].

Durch die Wahl des Inline-Homogenisators als geeignetstem Mischapparat (siehe Abschnitt 5.3), oder/und durch Reduzierung der Schüttgutporosität durch Partikelmahlung (siehe Abschnitt 3.7) lassen sich auch Feststoffkonzentrationen von bis zu  $c_{\text{Koks}} \approx 40 \text{ m.-%}$  und mehr einmischen. Diese nun etwas brennwertreichere Schwelwassersuspension ist hochviskos bis hin zu pastös und stellt den idealen Kompromiss zwischen Fließfähigkeit und Sedimentationsstabilität dar, da sich ein wässriges Dekantat erst nach mehr als einem Tag ausbildet, siehe Abschnitt 6.2.4.

Wiederum wird in diesem Szenario ein vergasungsseitiger Puffertank vorausgesetzt, in welchem je nach Feststoffkonzentrationen die Schwelwassersuspension gerührt und mit Pumpen umgewälzt wird.

### 8.1.3 Einzelszenario: Separater Transport der Kondensate und des trockenen Kokspulvers

Um Partikelsedimentation oder Phasenabscheidungen zu vermeiden, werden die Pyrolyseprodukte im Einzelszenario separat voneinander transportiert. Der sedimentationsstabile Schwelteeer kann hierbei genauso wie eine Flüssigkeit behandelt werden wie das Schwelwasser. Die pyrophoren Kokspartikel müssen unter Luftabschluss z.B. mit Stickstoffbeschleierung transportiert und gelagert werden. Die niedrige Schüttdichte des separat transportierten Kokspulvers resultiert in höheren Transportkosten, da verglichen mit den vorherigen Szenarien ein größeres Volumen, aber immer noch der gleiche Energiegehalt transportiert wird.

Über eine Pelletierung der Kokspartikel lassen sich die Transportkosten dank kleinerer Transportvolumen reduzieren, wobei gleichzeitig auch das Selbstentzündungsrisiko entscheidend verringert wird. Diese Vorgehensweise ist aus der Koks-Verwertung aus torrefizierter Biomasse bereits Stand der Technik [Yan14].

In diesem Szenario werden die Pyrolyseprodukte an der Vergasungsanlage einzeln gelagert, und dann je nach Mischtechnologie als All-In-One-Syncrude oder als Schwelwassersuspension gemischt und dann direkt vergast. Dieser Anwendungsfall ist vor allem relevant für längere Lagerzeiten, bei welchen in den Suspensions-basierten Szenarien steigende Kosten zur Vermeidung von festen Partikelsedimenten anfallen würden.

## 8.2 Annahmen zur Abschätzung der Transportkosten

Der Transport der Pyrolyseprodukte erfordert geeignete Tank- oder Silowagen, welche den teils aggressiven Medien standhalten müssen. Außerdem müssen die Transportbehälter gemäß dem Europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ADR: Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route, deutsch: Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße

bzw. der Regelung zur Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID) gekennzeichnet sein.

Die Verpackungsart für gefährliche Güter wird in der Richtlinie 1999/45/EG des Europäischen Parlaments vorgeschrieben [EU99]. Das Kokspulver fällt aufgrund seiner leichten Entzündbarkeit (die untere Entzündbarkeitsgrenze liegt bei  $60 \text{ g/m}^3$ ) in die Transportgefahrenklasse 4.2 und damit in die Verpackungsgruppe III, und wird damit im Rahmen dieser Arbeit als Stoff mit geringer Gefahr eingestuft. Wegen der ätzenden und teils gesundheitsschädigenden organischen Säuren werden die Kondensate als Stoff mittlerer Gefahr eingestuft, und damit der Transportgefahrenklasse 8, bzw. Verpackungsgruppe II zugeordnet [Nic15b].

Nachfolgend werden Annahmen für den Transport per Bahn und per Lastkraftwagen (LKW) vorgestellt. Eine Vorauswahl von denkbaren Transportanhängern bzw. Bahnwaggons erfolgte in [Nic15b]. Ein Überseetransport per Schiff wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet, da die mechanische und chemische Langzeitstabilität insbesondere der gemischten Pyrolyseprodukte noch nicht hinreichend bewertet wurde.

Der Vergleich der verschiedenen Szenarien aus Abschnitt 8.1 erfolgt anhand der Transportkosten und Stromkosten, die für das Homogenhalten von sedimentierenden Suspensionen erforderlich sind. Für eine Berücksichtigung weiterer Aufwendungen wie Mieten, Abschreibungen und Logistik etc. wird auf die Literatur verwiesen [Kap08] [Sch12b], [Tri13].

### 8.2.1 LKW-Transport

Nach Gesprächen mit der einschlägigen Speditionsbranche (*Sievert Transporte, Hoyer Group, Kube&Kubenz*) werden Transportkosten von  $100 \text{ €/h}$  angenommen. Dieser Preis beinhaltet die LKW-Miete inkl. Kraftstoff und den Fahrer. Im Rahmen dieser Überlegungen wird die Beladezeit an der Pyrolyseanlage nicht berücksichtigt. Da nach dem LKW-Transport aber die Leerfahrt zurück eingerechnet werden muss, wird die zweistündige Entladezeit an der Vergasungslage zur Transportdauer hinzu addiert.

In der EG-Verordnung Nr. 561/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates sind die zulässigen Lenk- und Ruhezeiten festgelegt: Die maximal

zulässige Lenkzeit pro Tag beträgt 9 h und kann zweimal in der Woche auf 10 h erhöht werden. Nach spätestens 4,5 h muss der Fahrer eine Pause von 45 min einlegen. Diese kann auf eine Pause mit mindestens 15 min und eine weitere mit mindestens 30 min aufgeteilt werden. Die tägliche Ruhezeit muss mindestens 11 h betragen [EU06].

Laut der Straßenverkehrs-Zulassungs-Ordnung (StVZO) dürfen in Deutschland Fahrzeugkombinationen mit mehr als vier Achsen ein Gesamtgewicht von 40 t nicht überschreiten. Für das Gewicht des Sattelschleppers werden aufgerundet 8 t für die Zugmaschine (7,5 t lt. [Grü14]) sowie 7 t für das Leergewicht des Anhängers (6,7 t lt. [Fel15]) angenommen, wodurch sich ein maximales Zuladungsgewicht von 25 t ergibt.

Für den gewichtsbeschränkten Transport der Pyrolysekoks suspensionen und -kondensate wird der Tanksattelanhänger *TSA 30.3-1 ADR* ausgewählt, während für den volumenbeschränkten Kokstransport der 60 m<sup>3</sup>-fassende Kipp-silosattelanhänger *KIP 60.3 ADR* zum Einsatz kommt, für welchen eine Koksbeladung von 15 t angenommen wird. Beide Anhänger werden von der Firma *Feldbinder Spezialfahrzeugwerke GmbH* angeboten [Fel15]. Die Auswahl für pumpbare Pyrolyseprodukte deckt sich hierbei mit den Voruntersuchungen [Kap08].

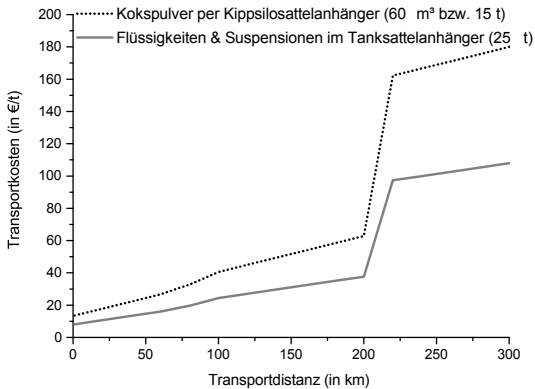
Unter der Annahme einer mittleren Transportgeschwindigkeit von 60 km/h ergeben sich die in Abbildung 8.2 gezeigten Transportkosten für die verschiedenen transportierbaren Güter.

Aufgrund der Berücksichtigung der leeren Rückfahrt wird die erwähnte gesetzliche Grenze der maximalen Tageslenkzeit ab einer Distanz von 200 km überschritten. Die täglich einzuhaltende Ruhezeit muss in den LKW-Mietpreisen berücksichtigt werden, was daher zu stark ansteigenden Transportkosten führt.

## 8.2.2 Bahntransport

Der Bahntransport hat dem LKW-Transport gegenüber den Vorteil, dass der Fahrer keine Ruhezeiten einhalten muss. Dadurch ergeben sich keine zusätzlichen Kosten für die Ruhezeit. Des Weiteren können deutlich größere

Produktmengen transportiert werden. Um möglichst wirtschaftlich zu transportieren, kommt in der Regel das Ganzzugkonzept zum Einsatz. Dabei fährt der Güterzug als geschlossene Einheit ohne Zwischenstopps von der Verlade- bis zur Entladestation. Ein solcher Ganzzug darf eine Maximallänge von 740 m bzw. die maximale Achsenzahl von 250 nicht überschreiten [DB12].



**Abbildung 8.2** – Transportkosten per LKW unter Variation des Transportguts

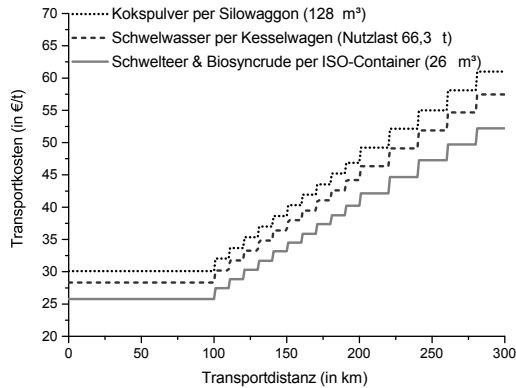
Die Preise für den Transport per Bahn basieren auf der Allgemeinen Preisliste der DB Schenker Rail AG, und sind ab einer Transportdistanz von 100 km in diskreten Intervallen angegeben [DB14]. Je nach Beladungsgewicht und -volumen werden unterschiedliche Waggons ausgewählt und nachfolgend vorgestellt.

Für den Transport von gemischten Kokksuspensionen ( $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ ) wird der  $26 \text{ m}^3$ -fassende Tankcontainer 20' ISO 1496-3 der Deutschen Bahn ausgewählt [Nic15b]. Je nach Zuglänge und Kapazität der Pyrolyseproduktion liegt zwischen der Befüllung des ersten und letzten Tankcontainers eine Zeitdauer von bis zu 60 h. Eine eventuell zeitweise erforderliche Umwälzung durch Pumpen zur Sedimentbildungsverhinderung wird wegen des geringen

notwendigen Energieeintrags vernachlässigt<sup>2</sup>. Trotzdem muss die Notwendigkeit der Suspensions-Sonderbehandlung in der Peripherieauslegung über Pumpen und entsprechende Dichtungen berücksichtigt werden.

Im Falle des separaten Transports der einzelnen Pyrolyseprodukte sind aufgrund der geringeren Dichten andere Waggons wirtschaftlicher, die wiederum von der Firma *Feldbinder Spezialfahrzeugwerke GmbH* angeboten werden [Fel15]. Für den Schwelwassertransport ( $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$ ) wird der Kesselwagen *BTAN 75.4-1 RID* mit einer maximalen Nutzlast von 66,3 t angenommen, während im inertisierbaren Silowaggon *BEUT 128.4-6/1 RID* 32 t (bzw.  $128 \text{ m}^3$ ) Pyrolysekokse transportiert werden.

Abbildung 8.3 zeigt die Bahntransportkosten unter Variation des Transportgutes.



**Abbildung 8.3** – Transportkosten per Bahn unter Variation des Transportgutes

<sup>2</sup> das einstündige Umpumpen würde mit einem Leistungseintrag nach Gleichung (7.4) und einem Industriestrompreis von  $0,1537 \text{ €/kWh}$  [BDE14] etwa  $0,24 \text{ €}$  pro Waggon kosten

## 8.3 Produktstrategie im industriellen Maßstab

Basierend auf den vorangegangenen Überlegungen zur Produktkonfiguration und zum Transportmittel wird in diesem Abschnitt die Produktstrategie im industriellen Maßstab diskutiert. Hierfür werden für die Produktmengen die Werte aus Tabelle 1.1 (Abschnitt 1.1.5) zu Grunde gelegt.

Die Gegenüberstellung verschiedener Transportszenarien erfolgt allein auf Basis der verschiedenen Transportkosten exklusive einer Gewinnrechnung. Für eine vollständige Betrachtung der Wertschöpfungskette inklusive Standortplanung und logistischer Fragen wird auf die Literatur verwiesen [Sch12b].

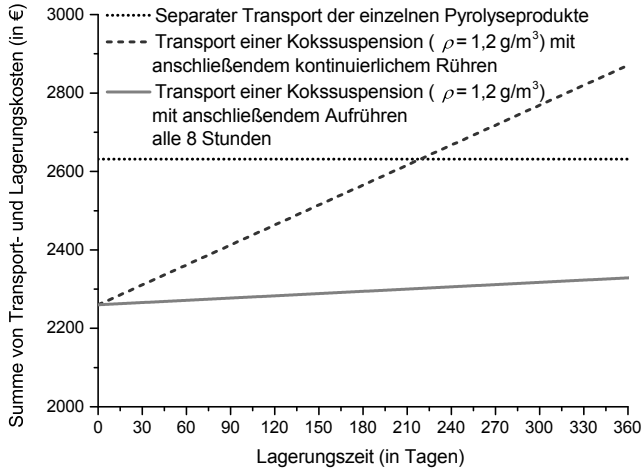
### 8.3.1 Produktkonfiguration

Aus dem Vergleich von Abbildung 8.2 und 8.3 ist ersichtlich, dass der Transport des gemischten Biosyncrudes aufgrund der höheren Produktdichte wirtschaftlicher ist, als die einzelnen Pyrolyseprodukte separat zu transportieren. Wenn die Pyrolyseprodukte an der Vergasungsanlage jedoch nicht direkt weiter prozessiert, sondern gelagert werden, fallen für die angemischten Kokksuspensionen Lagerungskosten wegen des Stromverbrauchs der Rührwerke an.

Abbildung 8.4 vergleicht exemplarisch die Summe der anfallenden Kosten (LKW-Transport und Rührbetrieb) von 60t Pyrolyseprodukten, welche als gemischte Kokksuspension oder anteilig (nach Tabelle 1.1) als separate Pyrolyseprodukte per LKW transportiert und gelagert werden. Für den Rührerenergieeintrag werden hierbei die Kosten verwendet, wie sie auch in Tabelle 7.2 berechnet werden.

Selbst bei kontinuierlichem Rühren würde es mehr als ein halbes Jahr dauern, bis das Einzelszenario „einzelner LKW-Transport und separate Lagerung“ (siehe Abschnitt 8.1.3) wirtschaftlicher ist, als die bis hier noch gleich behandelten All-In-One- und Schwelwassersyncrude-Szenarien (siehe Abschnitte 8.1.1 und 8.1.2), welche in Abschnitt 8.3.3 nochmals voneinander abgegrenzt werden. Im Schwelwassersyncrude-Szenario würde zudem der sedimentationsstabile Schwelteer-Anteil nicht umgewälzt werden, wodurch die Lagerungskosten noch langsamer ansteigen.





**Abbildung 8.4** – Kosten für LKW-Transport und Lagerung von 60t Pyrolyseprodukten unter Variation der Produktkonfiguration

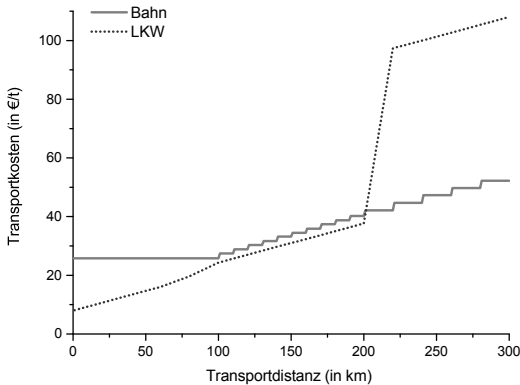
Wird die zu rührende Kokksuspension nur alle 8h aufgewirbelt und homogenisiert, so ist der korrelierende Stromverbrauch so gering, dass das Einzelszenario erst nach mehreren Jahren Lagerung die wirtschaftlichere Produktkonfiguration darstellt. Bei einem Transport mit der Bahn ergibt sich ein etwas früherer Break-even (siehe Anhang E.1), da die Kokstransportkosten bei der Bahn weniger stark von den Flüssigkeitstransporten abweichen, als beim LKW.

### 8.3.2 Einfluss der Transportdistanz auf die Gütertransportmittel-Wahl

Abbildung 8.5 vergleicht die Kosten für den Transport einer Kokksuspension ( $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ ) per LKW und per Bahn als Funktion der Transportdistanz.

Da für den Gütertransport per Bahn für die ersten 100km eine entfernungs-unabhängige Pauschale anfällt, ist der LKW-Transport für kurze Strecken bis 100km das günstigere Transportmittel. Bei Transportdistanzen zwischen

100 km und 200 km sind beide Transportmöglichkeiten mit vergleichbaren Kosten verbunden, wobei der LKW-Transport leicht günstiger als der Bahntransport abschneidet. Bei Transportstrecken  $> 200$  km steigen jedoch die LKW-Transportkosten wegen der in Abschnitt 8.2.1 vorgestellten gesetzlich vorgeschriebenen Ruhezeiten überproportional an.



**Abbildung 8.5** – Vergleich von LKW- und Bahnkosten für den Transport einer Kokksuspension  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$  als Funktion der Transportdistanz

### 8.3.3 Einfluss der Biosyncrude-Zusammensetzung auf die Produktstrategie

Basierend auf den bisherigen Überlegungen und den experimentellen Untersuchungen ergeben sich drei mögliche Kokksuspensionen als Einsatzstoff für die bioliq®-Vergasung, siehe Tabelle 8.1. Für die Brennwertbestimmung werden die in den Tabellen 4.1 und 4.5 angegebenen Mittelwerte angenommen.

Sieht man von dem Schwelwasser-Syncrude mit der geringsten Strohkokskonzentration von 30 m.-% ab, können alle Suspensionen als spezifikationsgerecht (Brennwert HHV  $\geq 10 \text{ MJ/kg}$ ,  $\eta \leq 1 \text{ Pas}$  bei  $80^\circ\text{C}$ ) bezeichnet werden, siehe auch Abschnitt 4.4 zur rheologischen Charakterisierung der untersuchten Suspensionen.

**Tabelle 8.1** – Vorstellung verschiedener Biosyncrudes als Einsatzstoff der bioliq®-Vergasung

Suspension	Koksanteil	Brennwert	Bemerkung
Schwelteer	5- 15 m.-%	23,8MJ/kg	vollständige Entfernung der Koke weder möglich noch nötig, da sedimentationsstabil
Schwelwasser-Strohkoks-Syncrude	~30 m.-%	9,8MJ/kg	mit kolloidalen bioliq®-MAT-Mischstation max. mischbarer Koksanteil ( $x_{50,WD} = 40\mu\text{m}$ )
	~35 m.-%	10,5MJ/kg	einmischbarer Koksanteil mit dem industriellen Homogenisator von <i>FrymaKoruma</i>
	~40 m.-%	11,2MJ/kg	im Labormaßstab einmischbarer Feststoffanteil an gemahlenem Koks ( $x_{50,WD} = 20\mu\text{m}$ )
All-In-One-Syncrude	~25 m.-%	20,2MJ/kg	Abscheidung wässriger Phase bereits während Mischvorgang, daher theoretische Betrachtung!

Die All-In-One-Suspension wurde in Abschnitt 8.1.1 experimentell untersucht, und mit derzeitigem Wissensstand für im großen Stil nicht mischbar bzw. produzierbar befunden, wenn keine Zusatzstoffe verwendet werden. Daraus folgt, dass mit dem Schwelteer und einer Schwelwasser-Kokksuspension zwei verschiedene Energieträger dem Vergaser zugeführt werden müssen. Der Schwelwasser-Koks-Syncrude muss hierbei mindestens ein Drittel Kokspulver enthalten, um im Vergaser überhaupt sinnvoll zur Reaktion gebracht werden zu können. Durch eine Partikelmahlung kann a) die Suspensionsfließfähigkeit (siehe Abschnitt 4.4.1) und damit die Zerstäubbarkeit erhöht

werden, sowie b) eine höhere Feststoffkonzentration eingemischt und damit ein höherer Suspensionsbrennwert eingestellt werden.

Unter der Annahme einer 40 m.-%igen Kokskonzentration in Schwelwasserterpensuspensionen, sowie eines 10 m.-%igen Koksgehaltes im Schwelteeer kann unter Berücksichtigung der Koksinnenverbrennung in der Pyrolyse (siehe Abschnitt 1.1.1) von einer vollständigen Verwertung der Pyrolyseprodukte ausgegangen werden. Außerdem kann der Koksanteil im Schwelteeer durch Einmischen oder/und durch Anpassung der Zyklonabscheidfunktion unter Aufrechterhaltung der Fließfähigkeit auf bis zu 20 m.-% erhöht werden. Abbildung 8.6 bilanziert für dieses Szenario alle Massenströme.



**Abbildung 8.6** – Massenbilanzen im Szenario „Schwelwasser-Strohkoks-Syncrude“

Hiermit konnte ein wesentliches Ziel der Untersuchungen erreicht werden, da es somit möglich ist, alle Pyrolyseprodukte zu vergasbaren Suspensionen anzumischen. Unter Mahlung des Kokspulvers lassen sich Suspensionen mit 40 m.-% herstellen, unter Verwendung der Schwelteeerleichtfraktion als flüssiger Phase wurden sogar 47 m.-% erreicht.

Die bisherigen ökonomischen Bewertungen des bioliq<sup>®</sup>-Verfahrens ([Kap08], [Sch12b], [Tri13]) behalten unter der Annahme des gleichen Brennwertes der vergasteten Pyrolyseprodukte ihre Gültigkeit. Aus technischer Sicht wird hierbei allerdings von der vollständigen Vergasung einer stabilen und pumpfähigen All-In-One-Suspension ausgegangen, welche basierend auf den obigen Erkenntnissen nun durch zwei verschiedene Suspensionen zu ersetzen ist.

---

In Summe ergibt sich der gleiche eingetragene Brennwert, aber die technische Handhabung des sedimentierenden Schwelwasser-Koks-Syncrudes führt durch die Notwendigkeit des Umwälzens zu neuen betriebswirtschaftlichen Fragestellungen.



## 9 Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit konnte im Rahmen des bioliq<sup>®</sup>-Projektes erstmalig gezeigt werden, wie aus den festen und flüssigen Schnellpyrolyseprodukten basierend auf Reststroh vergasbare Suspensionen hergestellt und gelagert werden. Die industrielle Verwertung von Pyrolyseprodukten basiert derzeit noch weitestgehend auf der Nutzung von Holz; beispielsweise betreibt die Firma BTG Biomass Technology Group in den Niederlanden eine Schnellpyrolyse zur jährlichen Produktion von 20 Millionen Litern Pyrolyseöl, welches auf Buchenholz basiert. [Bel15].

Für die Flugstromvergasung von Pyrolyseprodukten ist ein homogener Einsatzstoff erforderlich. Steigende Mineralgehalten in der Biomasse (wie es beispielsweise bei Stroh der Fall ist) führen jedoch zu größeren Koksausbeuten, sowie zu einer Phasentrennung der Pyrolysekondensate in eine organische und eine wässrige Phase. Insbesondere für die wässrige Phase konnte bisher noch keine Anwendung gefunden werden, da neben den sauren Bestandteilen auch ein hoher Wassergehalt von etwa 80 m.-% vorliegt.

Im Karlsruher bioliq<sup>®</sup>-Verfahren kann dieses Problem behoben werden, in dem die Pyrolysekondensate mit dem Kokspulver zu als „Biosyncrude“ bezeichneten Suspensionen gemischt werden. Hierbei werden als Biomassen niederwertige biogene Reststoffe wie Stroh verwendet, welche durch die bioliq<sup>®</sup>-Pyrolyseanlage in die drei Fraktionen Strohkoks, Schwelteeer (organische Kondensate) und Schwelwasser (wässrige Kondensate) umgesetzt werden.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass aus den drei Pyrolyseprodukten ohne zusätzliche Additive keine stabile „All-In-One“-Suspension mischbar ist. Daher wurden weitere verschiedene Anwendungsszenarien zur Verwertung der drei Pyrolyseproduktfraktionen bewertet und unter Einbindung der experimentellen Ergebnisse diskutiert.

Als effizienteste Produktstrategie wird die Herstellung und Verwertung von **zwei** verschiedenen **Energieträgern** vorgeschlagen:

- **Schwelteer:** enthält  $10 \pm 5$  m.-% Koks-pulver, ist fließfähig und sedimentationsstabil
- **Biosyncrude aus Schwelwasser und 40m.-% gemahlenem Koks-pulver:** neigt zur Sedimentation und ist daher Gegenstand nachfolgender Überlegungen

Die Feststoffkonzentration von 40m.-% wurde gewählt, da sich mit den gegebenen Einsatzstoffen ein Biosyncrude-Brennwert von etwa 11 MJ/kg ergibt. Eine geringere Koksbeladung reduziert den Biosyncrude-Brennwert nah an den Mindestbrennwert der bioliq<sup>®</sup>-Flugstromvergasung von 10MJ/kg.

## 9.1 Herstellung des Biosyncrudes

Ausgehend vom faserförmigen Biomasse-Material als Einsatzstoff zeigen die Strohkokse eine mit steigender Partikelgröße zunehmend längliche Form, was zu hohen Schüttgutporositäten von  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$  bis  $4 \text{ cm}^3/\text{g}$  führt. Etwa ein Drittel hiervon sind intrapartikuläre Poren, in welchen die einzumischende Flüssigkeit immobilisiert wird, und zu hohen Suspensionsviskositäten führt.

Entgegen der Literatur konnte durch eine **Zerkleinerung der Strohkokspartikel** von  $x_{50,WD} = 40 \mu\text{m}$  auf  $x_{50,WD} = 17 \mu\text{m}$  eine deutliche Porositätsreduzierung erreicht werden, welche die Suspensionsviskosität bei gleicher Feststoffbeladung um etwa eine Größenordnung reduziert. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- Die Partikelmahlung reduziert insbesondere das Flüssigkeits-immobilisierende intrapartikuläre Porenvolumen, während die interpartikulären Zwischenräume in Summe etwa gleich groß bleiben.
- Die Partikelmahlung reduziert die Partikellänglichkeit, wodurch die Viskositäts-erhöhenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen gesenkt werden.

Aus diesem Grund kann bei einer konstanten maximal mischbaren Suspensionsviskosität im Bereich von 10Pas durch die Halbierung der Partikelgröße



die maximal einmischbare Strohkokk-Konzentration von etwa 33 m.-% auf bis zu über 45 m.-% signifikant erhöht werden.

Für den Mischvorgang wurden zwei Kolloidmischer unterschiedlicher Größenordnung, zwei Laborextruder sowie ein Inline-Homogenisator untersucht. Bei den zahlreichen Experimenten mit dem Laborkolloidmischer konnte unter anderem gezeigt werden, dass eine Partikelmahlung während des Mischvorgangs effizienter ist, als eine separate Partikelmahlung.

Aufgrund der gewünscht starken Partikelzerkleinerung stellt der **Inline-Homogenisator das geeignetste Mischsystem** dar. Über den Unterdruck des Homogenisators ist die störungsfreie Feststoffzuführung sowie eine zuverlässige Abscherung von Koksagglomeraten mit damit einhergehender Partikelbenetzung sichergestellt.

Das Mischen mit Extrudern stellt eine interessante Alternative dar, da die niedrigen Drehzahlen zu deutlich geringeren Leistungseinträgen führen, verglichen mit den Leistungsverbräuchen der Kolloidmischer und des Inline-Homogenisators. Von den beiden untersuchten Extrudern ist der gleichläufige Doppelschneckenextruder wegen des Selbstreinigungseffektes gegenüber dem Einschneckenextruder zu bevorzugen. Allerdings konnte bei dem Mischen mit Extrudern keine signifikante Mahlwirkung auf die Kokspartikel beobachtet werden, weswegen dieser Mischapparat nicht weiterverfolgt wird.

## 9.2 Lagerung und Transport des Biosyncrudes

Die Charakterisierung des so gemischten bioliq<sup>®</sup>-Biosyncrudes führt auf den ersten Blick zu vielen Gemeinsamkeiten mit vergasbaren Kohle-Wasser-Suspensionen. Da im Schwelwasser aber etwa 20 m.-% an organischen Komponenten und Säuren enthalten sind, unterscheiden sich die Stabilitäts-Charakteristiken des bioliq<sup>®</sup>-Biosyncrudes deutlich von den pH-neutralen Kohlesuspensionen. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass eine Suspension aus Leitungswasser bei knapp 30 m.-% (ungemahlenem) Strohkokk als sedimentationsstabil bezeichnet werden kann, während sich bei deutlich höher konzentrierten Schwelwasser-basierten Strohkokk-Suspensionen innerhalb weniger Stunden immer eine wässrige Phase abscheidet. Dieser

Unterschied wird auf die Zusammensetzung des Schwelwassers zurückgeführt, welches als Emulsion aus Wasser mit 20 % organischen Bestandteilen beschrieben werden kann.

Die damit verbundene Partikelsedimentation im Biosyncrude kann in zwei zeitliche Bereiche unterteilt werden: Nach etwa 24 Stunden ist die beschriebene Wasserabscheidung abgeschlossen, und es beginnt der Bereich der Suspensions-Kompaktierung, in welchem feststoffähnliche Sedimente gebildet werden, die je nach Standzeit nur mit sehr hohem Energieeintrag wieder resuspendiert werden können. Dieser Leistungsspeak liegt um mindestens eine Größenordnung über der Leistungsaufnahme für das kontinuierliche Rühren; bei einem Scale-Up auf einen industriellen Maßstab muss mit einem um mehrere Größenordnungen ansteigenden Drehmoment gerechnet werden.

Die Notwendigkeit des Aufwirbelns fester Sedimente muss im industriellen Maßstab unter allen Umständen vermieden werden, weswegen mit dem Rühren und Pumpen zwei Möglichkeiten untersucht wurden, um den sedimentierenden Biosyncrude homogen bzw. pumpfähig zu halten. Aufgrund von Skalierungseffekten ist im industriellen Maßstab das Umwälzen von Suspensionen mit Rührern effizienter als mit Pumpen. Ein **kontinuierlicher Umwälzvorgang** ist hierfür **nicht erforderlich**; ein **1- bis 3-maliges** Homogenisieren **pro Tag** reicht aus, um die Bildung fester Sedimente zu verhindern. Als Rührorgan sind hierbei ein Wendelrührer oder der ähnlich aufgebaute Ekato Paravisc geeignet, während mit Zahnscheibenrührern nicht erfolgreich resuspendiert werden konnte.

Infolge der niedrigen erforderlichen Rührdrehzahlen bzw. Pumpfördereraten können die Kosten für den **Energieeintrag** bei hinreichend großen Lagermengen auch bei längeren Betriebszeiten sehr **klein gehalten** werden.

Diese Erkenntnis führt zu der Folgerung, dass die Pyrolyseprodukte nicht einzeln als Kokspulver und Schwelwasser, sondern als gemischter Biosyncrude von der dezentralen Schnellpyrolyseanlage zur zentralen verwertenden bioliq<sup>®</sup>-Hochdruckvergasung transportiert werden, da die Biosyncrude-Transportdauer unterhalb der kritischen 24 Stunden liegt. Die volumetrische Einsparung durch die Einmischung des hochporösen Kokspulver in die wässrigen Kondensate resultiert in einer erheblichen Transportkostenreduktion.

## 10 Summary

This study is the first within the bioliq<sup>®</sup>-project, that shows how the solid and liquid pyrolysis products are mixed and stored as gasifiable suspensions. These products are based on straw. So far, the industrial utilization of pyrolysis oils is mainly based on the usage of wood. As example: The Dutch company BTG Biomass Technology Group runs a beech wood pyrolysis plant with an annual capacity of 20 million liters of pyrolysis oil [Bel15].

For the entrained flow gasification of pyrolysis products, a homogeneous feedstock is necessary. However, increasing mineral contents within the pyrolyzed biomass lead to higher pyrolysis char yields and the pyrolysis condensates tend to separate in an organic and an aqueous phase. In particular for the acidic aqueous condensates, an economic application has not been found yet, as the water content averages about 80 wt.-%.

This challenge can be solved with the Karlsruhe bioliq<sup>®</sup>-process, wherein the pyrolysis condensates are mixed with the char to a suspension called „Biosyncrude“. As feedstock, biomass residues like straw are pyrolyzed and transformed within the bioliq<sup>®</sup>-pyrolysis plant to the three products straw char, organics and aqueous condensates.

The investigations within this work have shown, that a stable „All-In-One“-suspension based on all three pyrolysis products is not miscible without any additives. Thus, other application scenarios for the usage of the three pyrolysis products are examined and evaluated, regarding the objective to provide gasifiable suspensions.

As the most efficient product strategy, the production and application of two different energy carriers is suggested:

- **Organics:** contains  $10 \pm 5$  wt.-% straw char, is flowable and sedimentation-stable
- **Biosyncrude made with aqueous condensates and 40 wt.-% ground straw char:** tends to sedimentation and is subject of subsequent considerations

The solid concentration of 40 wt.-% has been chosen, as the higher heating value of the used input materials results in 11 MJ/kg. A lower char content reduces the higher heating value of the mixed biosyncrude close to the minimum value of the bioliq<sup>®</sup>-gasifier of 10 MJ/kg.

## 10.1 Production of the Biosyncrude

Due to the fibrous structure of straw as input material, the char particles show an elongated shape with increasing particle size. This leads to high bulk porosities of 3 to 4 cm<sup>3</sup>/g. Thereof, about one third comprise intra particulate pores, in which liquid is immobilised, leading to higher suspension viscosities.

Contrary to the literature, grinding the straw char particles from  $x_{50,WD} = 40 \mu\text{m}$  to  $x_{50,WD} = 17 \mu\text{m}$  leads to a significant reduction of the bulk porosity. Thus, the suspension viscosity drops by one order of magnitude, while the solid concentration is kept constant. This can be explained with two theories:

- The particle grinding particularly reduces the intra particulate pore volume, in which the liquid is immobilized. The inter particulate spaces are only slightly diminished.
- The particle grinding decreases the particle elongation. This leads to reduced interactions between the particles, which also lowers the suspension viscosity.

Consequently, halving the particle size increases the maximum miscible char content from 33 wt.-% to 45 wt.-% and more, while the suspension viscosities amount approximately 10 Pas.

For the mixing process, two different sized colloidal mixers, two extruders and an inline homogenizer are examined. During the numerous lab scale experiments with the colloidal mixer, it could be shown among others, that the particle grinding during the mixing is more efficient, than a separate grinding step.

Due to the desired strong grinding effect, the inline homogenizer represents the most suitable mixing system. The vacuum pressure induced by the inline

homogenizer leads to a reliable feeding of the char particles, which are deagglomerated and forced to be wetted.

The mixing with extruders is an interesting alternative, as the slow rotation speeds cause significantly lower power consumptions, compared to the power requirements of the colloidal mixers and the inline homogenizer. Due to the self-cleaning effect, the twin screw extruder has to be preferred to the single screw extruder. However, during the mixing with extruders, a significant particle size reduction could not be observed. Therefore these mixing apparatuses are not considered for an industrial application.

## 10.2 Storage and Transport of the Biosyncrude

At first sight, the characteristics of the so mixed bioliq<sup>®</sup>-biosyncrude are very much comparable with gasifiable coal-water-suspensions. But as the aqueous condensates contain about 20 wt.-% of organic compounds and acids, the stability characteristics of the bioliq<sup>®</sup>-biosyncrude strongly differs from the pH-neutral coal suspensions. For instance, it could be shown, that a suspension of tap water mixed with 28,6 wt.-% (unground) straw char can be regarded as sedimentation-stable. However, higher concentrated suspensions based on aqueous condensates always show a separation of a watery phase at the top after a few hours. This is explained by the composition of the aqueous condensates, which can be described as emulsion of water with 20 % of organic compounds.

The related sedimentation of the char particles can be divided in two periods: After about 24 hours, the described separation of the watery phase is finished, and the suspension compacts and creates solid sediments, which can be restirred only with very high energy efforts, depending on the settling time. This peak in the restirring power consumption exceeds the power requirement for the homogeneous stirring many times over. In an industrial scale, the torque is expected to jump several orders of magnitude.

An industrial-scaled restirring of solid sediments has to be avoided under all circumstances. Therefore, with agitators and pumps, two possibilities are examined for keeping the biosyncrude homogeneous respectively pumpable. Due to economies of scale, the recirculation of suspensions with stirrers

is more efficient than with pumps. Here, a continuous recirculation is not necessary, one to three homogenization operation runs per day are sufficient to avoid the formation of solid sediments. As agitator units, the spiral stirrer and the Ekato Paravisc are suitable. With toothed disk agitators, settled suspensions could not be restirred successfully.

Due to the low rotational speed of the stirrers respectively the pumps, the costs for the energy input can be kept very low even for longer operating times, if the recirculated volume is adequately large.

This finding leads to the conclusion, that the pyrolysis products should not be transported individually as separated char powder and aqueous condensates, but as mixed biosyncrude from the decentral flash pyrolysis plant to the centralized utilizing bioliq<sup>®</sup>-gasification. As the duration for the transport is not expected to take longer than 24 hours, the formation of solid sediments can be neglected. The mixing of the highly porous char powder with the aqueous condensates leads to a strong reduction of the transported volume, resulting in significantly decreasing transport costs.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip des Doppelschneckenmischreaktors . . . . .	3
1.2	Vereinfachtes Fließbild der bioliq®-Schnellpyrolyse . . . . .	4
1.3	Gemittelte Produktausbeuten bei der Schnellpyrolyse von Weizenstroh . . . . .	5
1.4	Schnellpyrolyse-Produktausbeuten bei verschiedenen Biomassen . . . . .	6
1.5	Schematische Darstellung eines Flugstromvergasers mit Kühlschirm . . . . .	7
1.6	Massenbilanz des bioliq®-Prozesses . . . . .	9
2.1	Definition der verschiedenen Hohlraumarten . . . . .	17
2.2	Unterscheidung zwischen Partikelgesamtvolumen, offenem Porenvolumen und Skelettvolumen . . . . .	17
2.3	Beispielhafte Porenformen . . . . .	18
2.4	Penetrometer zur Quecksilberporosimetrie . . . . .	19
2.5	Schubspannung $\tau$ für nicht-Newton'sche Fluide . . . . .	21
2.6	Geschwindigkeitsprofil für das Gleitfilmmodell . . . . .	24
2.7	Unterscheidung zwischen dispersivem und distributivem Mischen . . . . .	26
2.8	Beispiele für diskontinuierliche und kontinuierliche Mischer	28
2.9	Verschiedene Bauformen von Trommelmischern . . . . .	30
2.10	Planetenmischer und Mischkessel-Querschnitt . . . . .	31
2.11	Schaufelknetter . . . . .	32
2.12	Mehrkammer-Knetsystem . . . . .	32
2.13	Aufbau eines Schneckenkneters . . . . .	33

2.14	Baugruppen in einem Doppelschneckenextruder . . . . .	34
2.15	Mögliche Mischungszustände . . . . .	35
2.16	Messung des Torsionsdrehmoments der Abtriebswelle . . . . .	39
2.17	Unterteilung der gebräuchlichen Rührertypen . . . . .	40
2.18	Leistungscharakteristiken von verschiedenen Rührertypen . . . . .	42
2.19	Mischzeitcharakteristiken einiger Rührertypen . . . . .	43
2.20	Drehmoment beim Anfahren aus abgesetzter Suspension . . . . .	44
2.21	Volumenspezifischer Leistungseintrag als Funktion des Mischervolumens . . . . .	46
2.22	Zonensedimentation . . . . .	51
2.23	Zeitlicher Verlauf der Zonensedimentation . . . . .	52
3.1	XPT-C Particle Analyser mit Prinzipskizze . . . . .	55
3.2	Spindelsysteme für Rotationsrheometer . . . . .	57
3.3	Schematische Darstellung eines Bombenkalorimeters . . . . .	59
3.4	Filtration der Suspension, stark verdünnt mit Ethanol . . . . .	61
3.5	Erfassung der Sedimentationsdichte mittels abschnittsweiser Feststoffanalyse . . . . .	63
3.6	Sedimentationsmessturm mit Kugelventilen zur Probenahme . . . . .	65
3.7	Kolloidales Mischen von fließfähigen Suspensionen . . . . .	66
3.8	Technische Zeichnung des Kolloidmischers mit Sekundärzir- kulation und demontierbarem Ring für zusätzliche Scherbe- anspruchung . . . . .	67
3.9	Sekundärzirkulation mit charakteristischen Wirbeln . . . . .	68
3.10	Verwendeter Laborkolloidmischer . . . . .	70
3.11	Rührer mit perforierten Paddeln und unterschiedlichen Durchmessern . . . . .	70
3.12	Anlagenschema der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	71



3.13	Einfluss der Drehzahl auf die Temperaturentwicklung einer Suspension . . . . .	73
3.14	Einfluss des Kühlsystems auf die Temperaturentwicklung beim Anmischen einer Suspension mit 10 % Feststoffkonzentration . . . . .	74
3.15	Manuelle Zudosierung: Prozess-angepasste Feststoffzugabe .	77
3.16	Periodische Zudosierung: Regelmäßig getaktete Feststoffzugabe . . . . .	78
3.17	Vergleich der zwei experimentellen Einmischvorgänge . . .	79
3.18	Vierfachbestimmung von Energieverbrauch und Temperaturentwicklung . . . . .	80
3.19	Die charakteristischen Abmessungen der Drei-Zonen-Schnecke	81
3.20	Abstand der Dosieröffnungen am Einschneckenextruderzylinder . . . . .	82
3.21	Verwendete Doppelschnecke mit Förderteil, Druckteil, und Knetelementen . . . . .	83
3.22	Homogenisator nach dem Rotor-Stator-Prinzip . . . . .	83
3.23	Mischsystem DinexH 200 von FrymaKoruma . . . . .	84
3.24	Schematische Darstellung einer Exzentrerschwingmühle . . .	85
3.25	Übersicht der eingesetzten Rührorgane . . . . .	87
3.26	Optimale Bedingungen zum Umwälzen fließfähiger Medien	88
3.27	Aufbau des Rührversuches . . . . .	90
3.28	Exemplarischer Langzeitauführversuch über vier Tage . . .	92
4.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von exemplarischen Kokspartikeln . . . . .	96
4.2	Vergleich der kugelmodellbasierten Summenverteilungen als Funktion des Kugeläquivalenzdurchmessers . . . . .	97
4.3	Einfluss der Partikelgröße auf die Zirkularität von verschiedenen Koksen . . . . .	99

4.4	$\bar{e}_j$ -Verteilungen bei verschiedenen Partikelklassen von Strohkoks . . . . .	100
4.5	Arithmetisch gemittelte Elongationsfaktoren $e$ der untersuchten Pyrolysekokse . . . . .	101
4.6	$\bar{l}_j$ -Verteilungen bei verschiedenen Partikelklassen von Strohkoks . . . . .	103
4.7	Linienfaktoren $l$ der untersuchten Pyrolysekokse . . . . .	104
4.8	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Illustration der Modelle zur Berechnung des Partikelvolumens für drei Beispielpartikel . . . . .	105
4.9	Ellipsoidbasierte Verteilungsdichte von Strohkoks ( $c_A =$ 22,3 m.-%) als Funktion der Mess- und Berechnungsroutine . . . . .	109
4.10	Vergleich von ellipsoid- und kugelmodellbasierten Partikelgrößenverteilungen . . . . .	109
4.11	Ellipsoidbasierte Partikelsummenverteilungen von verschiedenen Koksen . . . . .	110
4.12	Elektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{SiO}_2$ -Partikeln . . . . .	111
4.13	Vergleich verschiedener Partikelschüttungen . . . . .	112
4.14	Differentielles Intrusionsvolumen von gemahlenem und ungemahlenem Strohkoks im Vergleich mit Steinkohle . . . . .	112
4.15	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Porosität der untersuchten Kokspartikel . . . . .	114
4.16	Einfluss des Anorganikgehalts $c_A$ auf die Schüttungsporosität von ungemahlenem bioliq <sup>®</sup> -Strohkoks . . . . .	114
4.17	Einfluss der Einsatzstoffe auf die relative Suspensionsvisko- sität als Funktion der Feststoffkonzentration . . . . .	121
4.18	Einfluss der Temperatur auf die Suspensionsviskosität als Funktion der Feststoffkonzentration . . . . .	122
5.1	Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration . . . . .	125

---

5.2	Einfluss der Partikelschüttgutporosität auf den Mischenergieeintrag . . . . .	127
5.3	Einfluss der verwendeten flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag . . . . .	128
5.4	Einfluss der Viskosität von Strohkokksuspensionen auf den Mischenergieeintrag . . . . .	129
5.5	Einfluss der Viskosität von Strohkokksuspensionen auf die Mischerleistung . . . . .	130
5.6	Einfluss der flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	131
5.7	Vergleich der Mischenergieeinträge pro Suspensionsvolumen (ungemahlener Strohkoks in Ethylenglykol) unter Verwendung der beiden Kolloidmischer . . . . .	132
5.8	Emulgieren von Schwelwasser mit Schwelteer . . . . .	134
5.9	Upscaling der volumenspezifischen Nennleistung als Funktion des Kolloidmischerdurchsatzes bei einer konstant gehaltenen Mischzeit von 10 min . . . . .	136
5.10	Drehmoment des Einschneckenextruders bei konstantem Holzkoks-Durchsatz . . . . .	137
5.11	Drehmoment des Einschneckenextruders bei konstantem, gemittelten Biosyncrude-Durchsatz . . . . .	138
5.12	Schnecke nach Verstopfung des Extruders infolge einer feststoffreichen Zone in der Austragszone . . . . .	138
5.13	Betriebsdauer des Extruders bis zum teilweisen Rückstau in der Kokszugabe bei verschiedenen Biosyncrude-Durchsätzen	139
5.14	Mittleres Drehmoment des Doppelschneckenextruders als Funktion der Feststoffkonzentration . . . . .	140
5.15	Ethylenglykol-Pyrolysekoks-Extrudate mit variierenden Feststoffgehalten . . . . .	141
5.16	Gegenüberstellung des Leistungseintrags von Ein- und Doppelschneckenextruder . . . . .	142

5.17	Einfluss des Mischapparates auf die Partikelzerkleinerung . . .	145
5.18	Einfluss des Mischapparates auf den Mischenergieeintrag . . .	146
5.19	Einfluss des Mischapparates auf die Temperaturentwicklung	148
6.1	Einfluss der flüssigen Phase auf die Sedimentation . . . . .	151
6.2	Einfluss des intrapartikulären Porenvolumens auf die Sedimentation . . . . .	152
6.3	Einfluss der Sedimentationszeit auf das Absetzverhalten . . .	154
6.4	Einfluss der Sedimentationshöhe auf das Absetzverhalten . . .	155
6.5	Einfluss der Feststoffbeladung auf das Absetzverhalten . . .	156
6.6	Einfluss der Partikelmahlung auf die Sedimentation nach unterschiedlichen Standzeiten . . . . .	158
6.7	Einfluss des Aschegehalts im Feststoff auf die Sedimentation	159
6.8	Einfluss der Temperatur auf die Sedimentation . . . . .	160
6.9	Einfluss von Schwingungen auf die Sedimentation . . . . .	161
6.10	Einfluss der Feststoffbeladung von ungemahlenem Strohkoks in Schwelwassersuspensionen auf die Position der Phasen- grenze zwischen Klarflüssigkeit und Suspension . . . . .	163
6.11	Sedimentationszonen beim Absetzen von 26 m.-% ungemahlenem Strohkoks in Schwelwasser . . . . .	165
6.12	Sedimentationszonen beim Absetzen von 31,3 m.-% ungemahlenem Strohkoks in Schwelwasser . . . . .	166
7.1	Charakteristik der Rührleistung bei Verwendung eines Wendelrührers unter Variation des Kokspulvers . . . . .	169
7.2	Charakteristik der Rührleistung unter Variation des eingesetzten Rührorgans . . . . .	170
7.3	Einfluss der Sedimentationszeit auf die Anfahrleistung . . . . .	172
7.4	Einfluss des Feststoffgehalts auf die volumenspezifische Auführleistung von ungemahlenem Strohkoks in Glykol . . .	173

---

7.5	Einfluss des Feststoffgehalts auf die volumenspezifische Aufrührleistung von gemahlenem Strohkok in Glykol . . .	174
7.6	Maximale Aufrührleistung pro Sedimentvolumen als Funktion von Sedimentationszeit und Feststoffbeladung . . .	175
7.7	Einfluss des Rührorgans auf den Leistungseintrag zum Aufwirbeln nach 7 Tagen Sedimentationszeit . . . . .	177
7.8	Pumpenleistung als Funktion des Durchsatzes beim Umwälzen von Schwelteer . . . . .	178
8.1	Drei verschiedene Szenarien zur Konditionierung der Pyrolyseprodukte zu vergasbaren Energieträgern . . . . .	182
8.2	Transportkosten per LKW unter Variation des Transportguts .	188
8.3	Transportkosten per Bahn unter Variation des Transportguts .	189
8.4	Kosten für LKW-Transport und Lagerung von 60t Pyrolyseprodukten unter Variation der Produktkonfiguration . . . . .	191
8.5	Vergleich von LKW- und Bahntransportkosten . . . . .	192
8.6	Massenbilanzen im Szenario „Schwelwasser-Kokssyncrude“	194
A.1	Differentielles Intrusionsvolumen von Holzkoks im Vergleich mit einer Stein- und einer HTC-Kohle . . . . .	241
A.2	Relative Suspensionsviskositäten mit Holzkoks und HTC-Kohle als Funktion der Feststoffkonzentration . . . . .	242
A.3	Einfluss der Spindeldrehzahl auf die Suspensionsviskosität bei gemahlenen Strohkoksen (SKG) und Holzkoksen (HK) in Ethylenglykol (EG), Leichtfraktion Schwelteer (LFST) und Schwelwasser (SW) . . . . .	242
A.4	Einfluss der Spindeldrehzahl auf die Suspensionsviskosität bei ungemahlenen Strohkoksen (SK) und HTC-Kohle (HTC) in Ethylenglykol (EG), Leichtfraktion Schwelteer (LFST) und Schwelwasser (SW) . . . . .	243

A.5	Darstellung der oszillatorischen Anregung zur Inline- Viskositätsmessung . . . . .	245
A.6	Scherung des Fluids infolge der oszillierenden Torsion des Messrohres zur Inline-Viskositätsmessung . . . . .	245
A.7	Anstieg der Viskosität während der dreiwöchigen Messdauer	246
A.8	Viskosität als Funktion des Massenstroms in der Pumpstrecke	247
B.1	Kolloidmischer in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	248
B.2	Einfluss der Suspensionsviskosität mit HTC und Holzkoks auf den Mischenergieeintrag . . . . .	249
B.3	Einfluss der Suspensionsviskosität mit HTC und Holzkoks auf die Mischerleistung . . . . .	250
B.4	Einfluss der Mischerdrehzahl auf den Mischenergieeintrag . . . . .	251
B.5	Einfluss des Zugabetakts beim zyklischen Mischvorgang auf den Energieeintrag . . . . .	252
B.6	Einfluss des Mischgutvolumens auf den Energieeintrag . . . . .	253
B.7	Einfluss der Spalthöhe zwischen Mischer und Ring auf den Mischenergieeintrag . . . . .	255
B.8	Einfluss der Paddellänge auf den Mischenergieeintrag . . . . .	256
B.9	Einfluss der Partikelelongation auf den Mischenergieeintrag	257
B.10	Einfluss der flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	267
C.1	Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Sedimentation . . . . .	272
C.2	Sedimentationszonen beim Absetzen von 30m.-% Holzkoks in Ethylenglykol . . . . .	283
D.1	Langzeitversuch zum Leerlaufdrehmoment des Rührmotors . . . . .	285
D.2	Volumenspezifische Rührleistung als Funktion der Drehzahl unter Verwendung verschiedener Suspensionen . . . . .	286
D.3	Charakteristik der Rührleistung bei Verwendung eines Wendelrührers unter Variation der flüssigen Phase . . . . .	287

D.4	Einfluss der Sedimentationszeit auf das volumenspezifische Aufrührleistung bei einem Feststoffgehalt von 5 % ungemahlenem Strohkoks in Glykol . . . . .	288
D.5	Einfluss der Sedimentationszeit auf das volumenspezifische Aufrührleistung bei einem Feststoffgehalt von 10 % ungemahlenem Strohkoks in Glykol . . . . .	289
D.6	Einfluss der Sedimentationszeit auf die volumenspezifische Aufrührleistung bei einem Feststoffgehalt von 20 % ungemahlenem Strohkoks in Glykol . . . . .	289
D.7	Einfluss des Feststoffgehalts von ungemahlenem Strohkoks in Glykol auf die Aufrührleistung bei dreiwöchiger Sedimentationszeit . . . . .	290
D.8	Einfluss des 20 und 30 %-Feststoffgehalts von ungemahlenem Strohkoks in Glykol auf die Aufrührleistung bei dreitägiger Sedimentationszeit . . . . .	290
D.9	Einfluss des 5 und 10 %-Feststoffgehalts von ungemahlenem Strohkoks in Glykol auf die Aufrührleistung bei dreitägiger Sedimentationszeit . . . . .	291
D.10	Einfluss des Feststoffgehalts auf die volumenspezifische Aufrührleistung bei dreitägiger Sedimentationszeit von gemahlenem Strohkoks in Glykol . . . . .	291
D.11	Einfluss des Rührorgans auf den Leistungseintrag zum Aufwirbeln einer 2,5l-Glykolsuspension mit 29,45 m.-% ungemahlenem Strohkoks nach 3 Tagen Sedimentationszeit . . .	292
D.12	Einfluss des Rührorgans auf den Leistungseintrag zum Aufwirbeln einer 2,5l-Glykolsuspension mit 29,45 m.-% ungemahlenem Strohkoks nach 28 Tagen Sedimentationszeit . . .	293
D.13	Versuchsaufbau zur Erfassung des Ausflussverhaltens von Biosyncrudes durch verschiedene Kugelventile . . . . .	294
D.14	Technische Zeichnung des Versuchszylinders für die Ausflussexperimente, Draufsicht . . . . .	295

---

D.15	Technische Zeichnung des Versuchszylinders für die Ausflussexperimente, Frontansicht . . . . .	296
D.16	Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit unter Variation des Ventildurchmessers . . . . .	297
D.17	Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Schwelwassersuspensionen mit 34,4 m.-% kolloidal gemahlenem Strohkoks unter Variation des Ventildurchmessers . . . . .	297
D.18	Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 21,8 m.-% HTC-Kohle unter Variation des Ventildurchmessers . . . . .	298
D.19	Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 29,5 m.-% ungemahlenem Strohkoks unter Variation des Ventildurchmessers . . . . .	299
D.20	Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 36,9 m.-% Holzkoks unter Variation des Ventildurchmessers . . . . .	299
D.21	Ausfluss-Charakteristik verschiedener Suspensionen durch ein Kugelhahnventil . . . . .	300
E.1	Kosten für Bahntransport und Lagerung von 60t Pyrolyseprodukten unter Variation der Produktkonfiguration . . . . .	301



# Tabellenverzeichnis

1.1	Pyrolyseausbeuten im industriellen Maßstab . . . . .	10
3.1	Übersicht über die untersuchten Exzentrerschneckenpumpen in der Feedlinien-Pumpstrecke . . . . .	93
4.1	Übersicht über die verwendeten Kokspulver . . . . .	95
4.2	Einfluss der Mahlung von Strohkokspartikeln auf die Partikelelongation $e$ . . . . .	102
4.3	Berechnung des Volumens der Partikel aus Abbildung 4.1 nach Ellipsoid-, Zylinder- und Kugelmodell . . . . .	105
4.4	Übersicht über die Koksporositäten . . . . .	116
4.5	Übersicht über die verwendeten Flüssigkeiten . . . . .	119
5.1	Energieeintrag der separaten Kokspartikelmahlung im Vergleich mit dem Mischenergieeintrag . . . . .	125
6.1	Einfluss der Anfangsbeladung an ungemahlenem Strohkoks in Schwelwassersuspensionen auf die maximale Feststoff- konzentration im Sediment . . . . .	157
6.2	Übersicht über sedimentationsstabile Strohkoks-Suspensionen unter Variation der flüssigen Phase . . . . .	162
7.1	Aufzurührendes Sedimentvolumen als Funktion der Strohkoks- konzentration (ungemahlen) bei konstantem Suspensi- onsvolumen von zwei Liter (flüssige Phase: Glykol), sowie sich einstellende Sedimentationsdichten $\sigma$ (in Ma.-%) im Sediment als Funktion der Sedimentationszeit . . . . .	171
7.2	Rührenergieeintrag für eine dreitägige Suspensionslagerung unter Variation der Wiederaufrührhäufigkeit . . . . .	180

8.1	Vorstellung verschiedener Biosyncrudes als Einsatzstoff der bioliq <sup>®</sup> -Vergasung . . . . .	193
A.1	Porosität von HTC-Kohle im Vergleich mit Holzkoks und Steinkohle . . . . .	240
A.2	Viskositätsfunktionen als Funktion der Drehzahl unter Variation der Einsatzstoffe . . . . .	244
A.3	Viskositätsdaten zur Untersuchung des Temperatureinflusses	244
B.1	Misch-Charakteristiken zum Anmischen von Glykolsuspensionen mit Ringhöhe auf Werkseinstellung (Spaltbreite ca. 1 mm) . . . . .	258
B.2	Misch-Charakteristiken zum Mischen von ungemahlenem Strohkoks mit Ethylenglykol bei einem Suspensionsvolumen von 3 Liter . . . . .	259
B.3	Vierfachbestimmung des Energieeintrags zum Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks . . . . .	260
B.4	Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks . . . . .	261
B.5	Mischen von Ethylenglykol mit ungemahlenem Strohkoks . . . . .	261
B.6	Mischen von Ethylenglykol mit Holzkoks . . . . .	261
B.7	Mischen von Ethylenglykol mit HTC-Kohle . . . . .	262
B.8	Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit gemahlenem Strohkoks . . . . .	262
B.9	Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit ungemahlenem Strohkoks . . . . .	262
B.10	Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit Holzkoks . . . . .	263
B.11	Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit HTC-Kohle . . . . .	263
B.12	Mischdaten des Schwelwassers mit gemahlenem Strohkoks . . . . .	263
B.13	Mischdaten des Schwelwassers mit ungemahlenem Strohkoks	264
B.14	Mischdaten des Schwelwassers mit Holzkoks . . . . .	264

B.15	Mischdaten des Schwelwassers mit HTC-Kohle . . . . .	264
B.16	Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks mit Zugabegeschwindigkeit 100 g in 40s . . . . .	265
B.17	Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks mit Zugabegeschwindigkeit 100 g in 20s . . . . .	265
B.18	Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks mit reduzierten Mischerdrehzahlen . . . . .	266
B.19	Mischen von Schwelwasser mit Strohkoks in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	268
B.20	Mischen von Leitungswasser mit Strohkoks in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	268
B.21	Mischen von Ethylenglykol mit Strohkoks in der bioliq <sup>®</sup> -Mischstation . . . . .	269
B.22	Messwerte zur Leistungs-Charakterisierung des Doppelschneckenextruders . . . . .	270
B.23	Messwerte zur Leistungs-Charakterisierung des Einschneckenextruders . . . . .	270
B.24	Mischversuche bei FrymaKoruma mit dem Inline Homoge- nisator DinexH200 bei einer konstanten Drehzahl von 3000 rpm . . . . .	271
C.1	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer An- fangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 38,17$ m.-% gemahlenem Stroh- koks (SKG) in Ethylenglykol (EG) . . . . .	273
C.2	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 29,50$ m.-% ungemahlenem Strohkoks (SK) in Ethylenglykol . . . . .	273
C.3	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 36,94$ m.-% Holzkoks (HK) in Ethylenglykol (EG) . . . . .	273
C.4	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer An- fangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 47,32$ m.-% gemahlenem Stroh- koks (SKG) in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST) . . . . .	274

C.5	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 35,80 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkok (SK) in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST) 274
C.6	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 21,76 \text{ m.-%}$ HTC-Kohle in Ethylenglykol . . . . . 274
C.7	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 43,72 \text{ m.-%}$ Holzkoks (HK) in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST) . . . . . 275
C.8	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 29,68 \text{ m.-%}$ HTC-Kohle in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST) . . . . . 275
C.9	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 42,74 \text{ m.-%}$ gemahlenem Strohkok (SKG) in Schwelwasser (SW) . . . . . 275
C.10	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 41,04 \text{ m.-%}$ Holzkoks (HK) in Schwelwasser (SW) . . . . . 276
C.11	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26,79 \text{ m.-%}$ HTC-Kohle in Schwelwasser (SW) . . . . . 276
C.12	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 24,88 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkok (SK, mit Aschegehalt 24,3 m.-%) in Schwelwasser (SW) . . . . . 276
C.13	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26,61 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkok (SK) im Schwelwasser (SW) mit einem auf 33,3 m.-% erhöhten Anorganikgehalt im Feststoff . . . . . 277
C.14	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 25,15 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkok (SK) im Schwelwasser (SW) mit einem auf 38,7 m.-% erhöhten Anorganikgehalt im Feststoff . . . . . 277

C.15	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (Aschegehalt $c_A = 35,8 \text{ m.-%}$ ) im Schwelwasser bei Raumtemperatur . . . . .	278
C.16	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (Aschegehalt $c_A = 35,8 \text{ m.-%}$ ) im Schwelwasser bei $T = 35^\circ\text{C}$ . . . . .	278
C.17	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (Aschegehalt $c_A = 35,8 \text{ m.-%}$ ) im Schwelwasser bei $T = 45^\circ\text{C}$ . . . . .	278
C.18	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 31,4 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von $\Delta h = 84 \text{ cm}$ . . . . .	279
C.19	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 23,2 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von $\Delta h = 150 \text{ cm}$ . . . . .	280
C.20	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26,0 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von $\Delta h = 150 \text{ cm}$ . . . . .	281
C.21	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 26,00 \text{ m.-%}$ ungemahlenem Strohkoks (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von $\Delta h = 84 \text{ cm}$ . . . . .	282
C.22	Funktionen zur Beschreibung der Sedimentationszonen von ungemahlenem Strohkoks in Schwelwasser . . . . .	284
D.1	Verwendete Kugelhahnventile im Rahmen der Ausflussexperimente . . . . .	295



# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
<i>Lateinische Symbole</i>		
$A$	$m^2$	Fläche
bar	$10^5 \cdot \text{kg/ms}^2$	Druck
$c$	$m/s$	Geschwindigkeit
$c_A$	$g/g$	Aschegehalt
$c_p$	$J/\text{kg}/K$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $p$
$c_m, c_C$	$g/g$	Massenkonzentration, Koksanteil
$c_{\max}$	$m^3/m^3$	maximale Feststoffkonzentration
$c_V$	$m^3/m^3$	Volumenkonzentration
$D, d$	$m$	Durchmesser
$E, W$	$J$	Arbeit, Energie
$f$	$Hz$	Frequenz
$g$	$g$	Gramm
$g$	$m/s^2$	Erdbeschleunigung
$HHV$	$\text{kJ/kg}$	Higher Heating Value (englisch für „higher heating value“ = oberer Heizwert), Brennwert
$l$	$m^3$	Liter
$D, d$	$m$	Durchmesser
$d_V$	$m$	Partikeläquivalenzdurchmesser einer fiktiven Kugel gleichen Volumens
$d_S$	$m$	Partikeläquivalenzdurchmesser einer fiktiven Kugel gleicher Oberfläche
$d_{\text{sink}}$	$m$	Partikeläquivalenzdurchmesser einer fiktiven Kugel gleicher Sinkgeschwindigkeit

$d_{\text{streu}}$	$m$	Partikeläquivalenzdurchmesser einer fiktiven Kugel gleicher Streulichtintensität
$d_{\text{MF}}$	$m$	Partikeläquivalenzdurchmesser nach „Max Feret“: maximale Partikelausdehnung
$d_{\text{WD}}$	$m$	Partikeläquivalenzdurchmesser „Waddel-Disk“: Durchmesser eines projektionsflächengleichen Kreises
$d_{\text{grenz}}$	$m$	Porengrenzdurchmesser zur Unterscheidung zwischen intra- und interpartikulären Hohlvolumen
$h$	$m$	Gangtiefe bei Extruderschnecken
$H, h$	$m$	Höhe
$Hz$	$Hz$	Frequenz
$J$	$\text{kgm}^2/\text{s}^2$	Joule
$K$	$K$	Kelvin
$k$	$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	Wärmedurchgangskoeffizient
$Ko$	–	Kompressionspunkt bei der Zonensedimentation
$L$	$m$	charakteristische Länge
$m$	$m$	Meter
$M$	$\text{Nm}$	Drehmoment
$n, N$	$\text{s}^{-1}$	Drehzahl
$N$	–	Anzahl Rührerumdrehungen
$Ne$	–	Newtonzahl
$\text{Pa}$	$\text{kg}/\text{ms}^2$	Druck
$Q$	–	Summenverteilung eines Partikelkollektivs
$q$	$\text{m}^{-1}$	Verteilungsdichte eines Partikelkollektivs
$Re$	–	Reynoldszahl
$min$	$s$	Minute



$r$	$m$	Radius
$s$	—	Steigung der Wendel beim Wendelrührer
$s$	$m$	Wanddicke
$s$	$m$	Spaltweite
$t$	$s, h$	Zeit
$t$	$kg$	Tonnen
$T$	$^{\circ}C$	Temperatur
U	V	Spannung
U	m	Umfang
$u$	$ms^{-1}$	Umfangsgeschwindigkeit an Rührerspitze
V	$m^3, l$	Volumen
$v$	$cm^3/g$	massenspezifisches Volumen
$\dot{V}_s$	$m^3/s$	Volumenstrom
$W$	$kgm^2/s^3$	Leistung in Watt
$p$	J/s	Leistung in Watt
$w$	mm/h	Sinkgeschwindigkeit eines Partikels
$H, h$	$m$	Höhe
$y_0$	mm	Eintauchtiefe des Wendelrührers in das Rührgut beim Rühren
$x$	m	Partikelgröße
$z$	—	Wendelzahl beim Wendelrührer

*Griechische Symbole*

$\alpha$	-	Benetzungswinkel
$\alpha$	$W/m^2K$	Wärmeübertragungskoeffizient
$\gamma$	-	Oberflächenspannung bei der Feststoff-Benetzung
$\gamma$	$s^{-1}$	Scherrate
$\xi$	-	Wirkungsgrad
$\psi$	-	Zirkularität

$\varepsilon$	-	Porosität
$\eta$	$(\text{N} \cdot \text{s})/\text{m}^2$	dynamische Viskosität
$\mu$	m	Medianwert der Partikelgrößenverteilung $\mu = \frac{x_{50}}{\mu\text{m}}$
$\nu$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Dichte
$\sigma$	-	Standardabweichung
$\sigma$	g/g	Sedimentationsdichte, Feststoffbeladung in Suspension / Sediment
$\theta$	s	Homogenisierzeit
$\tau$	$\text{kg}/\text{ms}^2$	Schubspannung
$\Omega$	Hz	Winkelgeschwindigkeit

# Literaturverzeichnis

- [All90] Terence Allen. *Particle size measurement*. Chapman and Hall, London, 1990.
- [Alt01] A Altway, H Setyawan, Margono and S Winardi. Effect of Particle Size on Simulation of Three-Dimensional Solid Dispersion in Stirred Tanks. *Trans IChemE*, 79:1011–1016, 2001.
- [Atk13] Peter W. Atkins and Julio De Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [Ayr11] Inci Ayranci and Suzanne M. Kresta. Design rules for suspending concentrated mixtures of solids in stirred tanks. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:1961–1971, 2011.
- [Bal14] Robert Baldwin and Calvin Feik. Bio-oil stabilisation and upgrading by hot gas filtration. *IEA Bioenergy Agreement Task 34 - PyNe*, 34:7–9, 2014.
- [BDE14] Bundesverband der Energie-und Wasserwirtschaft e.V. BDEW. Strompreisanalyse Haushalte und Industrie, 2014.
- [Bel15] Bert van de Beld. Implementation of a Commercial Scale, Biomass Fast Pyrolysis Plant in the Netherlands. *European Biomass Conference and Exhibition, Wien, Österreich*, 23:1670 – 1673, 2015.
- [Ben93] John Benbow and John Bridgwater. *Paste flow and extrusion*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [Bic97] Götz Bickert. *Sedimentation feinsten suspendierter Partikeln im Zentrifugalfeld*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 1997.
- [Bis99] P.K. Biswas, S.C. Dev, K.M. Godiwalla and C. S. Sivaramakrishnan. Effect of some design parameters on the suspension characteristics of a mechanically agitated sand-water slurry system. *Materials & Design*, 20:253–265, 1999.

- [Bit11] Boris Bitsch. *Rheologische Charakterisierung eines Modell-Pyrolyseslurries auf Basis von Glykol und Strohkoks*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
- [Boe14] Peter von Boeckh and Thomas Wetzel. *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [Boh04] Matthias Bohnet. *Mechanische Verfahrenstechnik*. Wiley-VCH-Verlag, 2004.
- [Bos12] Tobias Bosch. *Product recovery options for fast pyrolysis of lignocellulose*. Masterthesis, Hochschule Offenburg, 2012.
- [Boy04] F. Boylu, H. Dincer and G. Atesok. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries. *Fuel*, 85:241–250, 2004.
- [Bra73] H. Brauer and H. Thiele. Bewegung von Partikelschwärmen. *Chemie Ingenieur Technik*, 45:909–912, 1973.
- [Cha02] S. A. Channiwala and P. P. Parikh. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81:1051–1063, 2002.
- [Cra13] J. M. Craven, J. Swithenbank and V.N. Sharifi. High Pressure Solids Feeder. *Conference proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark*, 21:753–758, 2013.
- [Dah07a] Nicolaus Dahmen. Die Schnellpyrolyse im Rahmen des bioliq-Verfahrens am Forschungszentrum Karlsruhe. *Gülfzower Fachgespräch*, 28:98–114, 2007.
- [Dah07b] Nicolaus Dahmen, Eckhard Dinjus and Edmund Henrich. *Das Karlsruher Verfahren bioliq - Synthesekraftstoffe aus Biomasse*. Bührke, Thomas and Wengenmayr, Roland, 2007.
- [Dah12] Nicolaus Dahmen, Edmund Henrich, Eckhard Dinjus and Friedhelm Weirich. The bioliq bioslurry gasification process for the

- production of biosynfuels, organic chemicals, and energy. *Energy, Sustainability and Society*, 2:1–44, 2012.
- [Dam01] Burkhardt Dames, Bradley Ron Morrison and Norbert Willenbacher. An empirical model predicting the viscosity of highly concentrated, bimodal dispersions with colloidal interactions. *Rheol Acta*, 40:434–440, 2001.
- [DB12] Deutsche Bahn DB. *Richtlinie 408.01 - 09. Züge fahren und Rangieren, Modul 0711, Stärke oder Länge der Züge*. DB Netz AG, Frankfurt am Main, 2012.
- [DB14] Deutsche Bahn DB. *Preise und Konditionen der DB Schenker Rail AG*. Marketing der DB Schenker Rail AG, Frankfurt am Main, 2014.
- [DIN92] Deutsches Institut für Normung DIN. Rührer und Stromstörer für Rührbehälter. 28131:1–8, 1992.
- [Dör02] Hans-Dieter Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, Berlin, 2002.
- [Ebe09] Mark Eberhard and Thomas Kolb. Entrained-flow gasification of biomass-based slurry. In *Achema 2009 : 29. Internationaler Ausstellungskongress für Chemische Technik, Umweltschutz und Biotechnologie, Frankfurt, 11.-15. Mai 2009*. 2009.
- [Egr05] Ronald G. Egres and Norman J. Wagner. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition. *Journal of Rheology*, 49:719–746, 2005.
- [Eka12] *Ekato The Book*. Ekato, 2012.
- [Elh13] Omid-Henrik Elhami. *Charakterisierung eines Einschnuckenextruders zur Herstellung von Pyrolysekoks-Pasten*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.

- [EU99] Rat der EU and Europäisches Parlament. Richtlinie zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen. *EG-Amtsblatt Nr. L 200 S. 1*, 45:1–98, 1999.
- [EU06] Rat der EU and Europäisches Parlament. Verordnung zur Harmonisierung bestimmter Sozialvorschriften im Straßenverkehr. *Vorschriftensammlung der Gewerbeaufsicht Baden-Württemberg*, 561:13, 2006.
- [Fel15] Spezialfahrzeugwerke Feldbinder, 2015.
- [Fen15] Ping Feng, Sonnik Clausen, Weigang Lin, Peter A. Jensen, Chaofei Huo, Wenli Song and Kim Dam-Johansen. Performance of Pilot-scale Atomizers for Feeding Coal/Bio-oil Slurry to Entrained Flow Gasifiers. *European Biomass Conference and Exhibition*, 23:1273 – 1277, 2015. doi:10.5071/23rdEUBCE2015-3BV.3.30.
- [Fry14] FrymaKoruma. *FrymaKoruma Dinex Vakuumprozessanlage*. Neuenburg, 2014.
- [Fun14] Axel Funke, Daniel Richter, Andreas Niebel, Nicolaus Dahmen and Jörg Sauer. Betriebserfahrung mit Schnellpyrolyse von Stroh im Technikumsmaßstab: Zwei Strategien zur Produktabscheidung im direkten Vergleich. *Tagungsband DGMK-Fachbereichstagung "Konversion von Biomassen" 12. bis 14. Mai 2014 in Rotenburg a.d. Fulda*, 2:49–56, 2014.
- [Fun16] Axel Funke, Andreas Niebel, Daniel Richter, M. M Abbas, Ann-Kathrin Müller, Sophia Radloff, M. Paneru, Jessica Maier, Nicolaus Dahmen and Jörg Sauer. Fast pyrolysis char - assessment of alternative use within the bioliq-concept. *Bioresource Technology*, 200:905–913, 2016.
- [Gar04] Pamela Garrido, R. Burgos, Fernando Concha and Raimund Bürger. Settling velocities of particulate systems: 13. A simulator for batch and continuous sedimentation of flocculated suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 73:131–144, 2004.

- [Gir10] Franz-Peter Girke, I. Telnova, Klaus Raffelt, S. Danjé, C. Audran, Pia Griesheimer and Ralph Stahl. Process Analytics of Pyrolysis Slurries - Selected Studies and Investigations. *European Biomass Conference and Exhibition, Lyon, Frankreich*, 18:972 – 976, 2010. doi:10.5071/18thEUBCE2010-VP2.3.3.
- [Gir14] Franz-Peter Girke. In-line determination of the water content of pyrolysis oils. *IEA Bioenergy Agreement Tast 34 - PyNe Newsletter*, 35:30–32, 2014.
- [Goc06] Eberhard Gock and Jens Corell. Schwingmühlen. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 151:237–242, 2006.
- [Grü14] Gerhard Grünig. Vergleichstest Euro-Truck-Test 2014 . 420-PS-Klasse: Kampf um die Krone. *Trucker*, 8, 2014.
- [Gre82] Sidney John Gregg and Kenneth S. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, 1982.
- [Gre04] Helmut Greif. *Technologie der Extrusion: Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung*. Hanser, 2004.
- [Hem04] Werner Hemming and Walter Wagner. *Verfahrenstechnik*. Vogel, Würzburg, 9., korr. Aufl. edition, 2004.
- [Hen89] Friedhelm Hensen, Werner Knappe and Helmut Potente. *Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik*. Hanser, 1989.
- [Hen00] Peter Hentrich. *Handbuch der Rührtechnik*. Ekato Rühr- und Mischtechnik GmbH, Schopfheim, 2000.
- [Hen03] Edmund Henrich and Eckhard Dinjus. Das FZK-Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse:. In *Biomasse-Vergasung - der Königsweg für eine effizientere Strom- und Kraftstoffbereitstellung?*, Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe", pages 298–337. Landwirtschaftsverlag Münster, 2003.
- [Hen08] Edmund Henrich, Nicolaus Dahmen and Eckhard Dinjus. Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3:28–41, 2008.

- [Hoc97] Bernhard Hochstein. *Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1997.
- [Hof95] Alex C. Hoffmann and Hendrikus Johannes Finkers. A relation for the void fraction of randomly packed particle beds. *Powder Technology*, 82:197–203, 1995.
- [Hop01] Vollrath Hopp. *Grundlagen der chemischen Technologie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [Ign13] Eckhard Ignatowitz. *Chemietechnik*. Europa Lehrmittel Verlag, Haan-Gruiten, 2013.
- [Jak12] Tobias Jakobs, Neda Djordjevic, Sabine Fleck, Marco Mancini, Roman Weber and Thomas Kolb. Gasification of high viscous slurry R&D on atomization and numerical simulation. *Applied Energy*, 93:449–456, 2012.
- [Jam15] Leon Jampolski, Alexander Sanger, Tobias Jakobs, Thomas Kolb and Norbert Willenbacher. Tailoring of coke-water-slurries for EFG. In *Energy, Science & Technology*. Karlsruhe, 2015.
- [Kal09] Martin Kaltschmitt. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, Berlin, 2009.
- [Kap08] Gunnar Oliver Kappler. *Systemanalytische Untersuchung zum Aufkommen und zur Bereitstellung von energetisch nutzbarem Reststroh und Waldrestholz in Baden-Würtemberg*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2008.
- [Kar03] Rainer Karlsch and Raymond Stokes. *Faktor Öl: die Mineralölwirtschaft in Deutschland*. Beck, 2003.
- [Kip83] Klausdieter Kipke. Anfahren aus abgesetzten Suspensionen. *Chemie Ingenieur Technik*, 55:144–145, 1983.
- [Kon11] Horst König. Geräte zur Betonherstellung und Betonverteilung. In *Maschinen im Baubetrieb*. Vieweg+Teubner, 2011. ISBN 978-3-8348-0953-7.



- [Kne83] Friedrich Kneule. Zur Maßstabsübertragung beim Suspendieren im Rührgefäß. *Chemie Ingenieur Technik*, 55:275–281, 1983.
- [Kol58] Andrej N. Kolmogorov. *Sammelband zur statistischen Theorie der Turbulenz*. Akad. Verl., Berlin, 1958.
- [Koo11] Erin Koos, Jens Dittmann and Norbert Willenbacher. Kapillarkräfte in Suspensionen: Rheologische Eigenschaften und potenzielle Anwendungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 83:1305–1309, 2011.
- [Kor09] Christoph Kornmayer. *Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Schnellpyrolyse von Lignocellulose im Doppelschnecken-Mischreaktor*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2009.
- [Kra03] Matthias Kraume and Manfred H. Pahl. *Mischen und Rühren : Grundlagen und moderne Verfahren*. Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-527-30709-5.
- [Kri59] Irvin M. Krieger and Thomas J. Dougherty. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transaction of the Society of Rheology*, III:137–152, 1959.
- [Kyn52] G. J. Kynch. A Theory of Sedimentation. *Transactions of the Faraday Society*, 48:166–176, 1952.
- [Lan09] Jörg Lang. Alles unter Kontrolle: Kontinuierliches Mehrkammer-Knetsystem für hochviskose Mischungen. *Chemietechnik Online*, 12, 2009. [Http://www.chemietechnik.de/texte/anzeigen/112359/Schuettguttechnik/Mischtechnik/Alles-unter-Kontrolle/Kneter-Mischer-Extruder-Kunststofftechnik+IKA-Werke-GmbH-Co-KG](http://www.chemietechnik.de/texte/anzeigen/112359/Schuettguttechnik/Mischtechnik/Alles-unter-Kontrolle/Kneter-Mischer-Extruder-Kunststofftechnik+IKA-Werke-GmbH-Co-KG).
- [Lei07] Ludwig Leible. Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz. *Wissenschaftliche Berichte FZKA Forschungszentrum Karlsruhe*, 7170:1–117, 2007.
- [Leo87] Y. K. Leong, D. E. Creasy, D. V. Boger and Q. D. Nguyen. Rheology of brown coal-water suspensions. *Rheologica Acta*, 26:291–300, 1987.

- [Luc04] Klaus Luckert. *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Vulkan-Verlag, Essen, 2004.
- [Man95] Adel Mansour and Norman Chigier. Air blast atomization of non-Newtonian liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 58:161–194, 1995.
- [MAT11] MAT. *Komplettprogramm und Handbuch*. Mischanlagentechnik GmbH, Immenstadt im Allgäu, 2011.
- [Mei13] Mostafa Pouralamdari Meibod. *Bio-oil from Wheat Straw and Hydrogen from Aqueous Phase of Bio-oil*. Masterthesis, University of Calgary, 2013.
- [Met57] A. B. Metzner and R. E. Otto. Agitation of non-Newtonian fluids. *A.I.Ch.E. Journal*, 3:3–10, 1957.
- [Mül83] Walter Müller. Anfahrwiderstand bei Sediment im Rührbehälter. *Chemie Ingenieur Technik*, 55:474–476, 1983.
- [Mul03] Basel Mulhem, Udo Fritsching, Günther Schulte and Klaus Bauckhage. Effect of Solid Particle Characteristics on Suspension Atomization. *Atomization and Sprays*, 13:321–343, 2003.
- [Nic12a] Thomas Nicoleit. *Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von hochviskosen Pyrolysekoksuspensionen*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT), 2012.
- [Nic12b] Thomas Nicoleit, Boris Bitsch, Franz-Peter Girke, Klaus Raffelt, Nicolaus Dahmen and Eckhard Dinjus. Charakterisierung von Ethylenglykol-Pyrolysekoks-Slurries, dem Modellbrennstoff des bioliq®-Vergasers. *Tagungsband DGMK-Fachbereichstagung "Konversion von Biomassen" 19. bis 21. März 2012 in Rotenburg a.d. Fulda*, 10:19–26, 2012.
- [Nic13] Thomas Nicoleit, Gülben Erbay and Klaus Raffelt. Investigations about the Mixing Process of Char and Bio-oil as Products from the

- Flash Pyrolysis of Biomass. *Conference proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark*, 21:956 – 961, 2013. doi:10.5071/21stEUBCE2013-2CV.4.26.
- [Nic14a] Thomas Nicoleit, Ann-Christin Herzog, Klaus Raffelt, Nicolaus Dahmen and Jörg Sauer. Suspensions of Flash Pyrolysed Biomass: Systematic Examination of Stirring. *Conference proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, 22:1151–1154, 2014. doi:10.5071/22ndEUBCE2014-3CV.2.16.
- [Nic14b] Thomas Nicoleit, Andreas Niebel, Felix Wernet, Omid-Henrik Elhami, Tobias Müller, Steffen Antusch, Azad Emin, Nicolaus Dahmen and Jörg Sauer. Extrudieren von hochviskosen Pyrolysekoks-Pasten. *Tagungsband DGMK-Fachbereichstagung "Konversion von Biomassen" 12. bis 14. Mai 2014 in Rotenburg a.d. Fulda*, 2:237–243, 2014.
- [Nic14c] Thomas Nicoleit, Alexander Steffensen, Klaus Raffelt and Jörg Sauer. Mixing and Stirring Gasifier Feeds of Pyrolyzed Biomass Suspensions. In *5th Conference of Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Rio de Janeiro, Brazil*. 2014.
- [Nic15a] Thomas Nicoleit, Arndt Haßel, Andreas Niebel and Jörg Sauer. Partikelform und Porosität von biogenen Pyrolysekoxen. *Chemie Ingenieur Technik*, 87:1733–1740, 2015.
- [Nic15b] Thomas Nicoleit, Simon Loskyll, Alexander Böhme, Klaus Raffelt and Jörg Sauer. Comparing Different Industrial Transport Scenarios for the Flash Pyrolysis Products within the bioliq@-Project. In *Energy Science Technology Conference*. Karlsruhe, 2015.
- [Nic15c] Thomas Nicoleit, Oliver Pählke, Goverdhan Shrestha, Kim Daniel Struwe and Jörg Sauer. Stability of Pyrolysis Char Suspensions. *Conference proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, Vienna, Austria*, 23:1216 – 1222, 2015. doi:10.5071/23rdEUBCE2015-3BV.3.12.

- [Pah95] Manfred H. Pahl, Wolfgang Gleißle and Hans Martin Laun. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [Pan11] Marius Panzer. *Zerkleinerung von Biomassekoks beim Karlsruher bioliq-Prozess*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT), 2011.
- [Pas83] G. Pasquali and D. Fajner. Effect of suspension viscosity on power consumption in the agitation of solid-liquid systems. *Chemical Engineering Communications*, 22:371–375, 1983.
- [Pau04] Edward L. Paul, Victor A. Atiemo-Obeng and Suzanne M. Kresta. *Handbook of industrial mixing: science and practice*. Wiley-Interscience, 2004.
- [Pfi14] Cornelius Pfitzer, Nicolaus Dahmen, Nicole Tröger, Friedhelm Weirich and Jörg Sauer. First Results of the bioliq pyrolysis plant. *Conference proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, 22:1258–1262, 2014.
- [Ric54] J. F. Richardson and W. N. Zaki. Sedimentation and fluidisation: Part I. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 32:35–52, 1954.
- [Ric84] Bernd Richter. *Das rheologische Verhalten wäßriger Kohlesuspensionen und dessen Beeinflussung durch Additive in Hinblick auf die Verwendung in Kohlevergasungsanlagen*. Dissertation, Universität Dortmund, 1984.
- [Rou94] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger. Recommendations for the characterizations of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66:1739–1758, 1994.
- [Sae14] Alexander Saenger, Tobias Jakobs, Neda Djordjevic and Thomas Kolb. Effect of primary instability of a high viscous liquid jet on the spray quality generated by a twin-fluid atomizer. In *ILASS -*

- Europe 2014, 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Bremen, Germany.* 2014.
- [Sal07] Gonzalo Eugenio Salinas Salas. *Sedimentationsverhalten von Submikrometerpartikeln in wässrigen Suspensionen.* Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- [Sch82] Dietrich Schlegel. *Zur Förderung wandgleitender plastischer Materialien in Schneckenmaschinen.* Dissertation, RWTH Aachen, 1982.
- [Sch95] Werner Schuler. *Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete.* Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 1995.
- [Sch01] Eberhard Schmidt. *Kurz gefasste Grundlagen der Partikelcharakterisierung und der Partikelabscheidung.* Shaker, 2001.
- [Sch03] Heinrich Schubert. *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, volume 2. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [Sch12a] Peter Schirg. *XPT Optical Particle Analysis System, Software Manual.* PS Prozesstechnik GmbH, Basel, 2012.
- [Sch12b] Frank Schwaderer. *Integrierte Standort-, Kapazitäts- und Technologieplanung von Wertschöpfungsnetzwerken zur stofflichen und energetischen Biomassenutzung.* Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [Ste44] Harold H. Steinour. Rate of sedimentation - non flocculated suspensions of uniform spheres. *Industrial and Engineering Chemistry*, 36:618–624, 1944.
- [Sti97] Matthias Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik 2.* Springer, 1997.
- [Sti09] Matthias Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik 1 - Partikeltechnologie.* Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [Str13] Kim Daniel Struwe. *Entwicklung und Konstruktion eines Messgerätes zur Charakterisierung der Sedimentation in hochviskosen Pyrolysekoksuspensionen.* Bachelorarbeit, Karlsruher In-

- stitut für Technologie (KIT), Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT), 2013.
- [Tad12] Tharwat Tadros. *Dispersion of powders in liquids and stabilization of suspensions*. John Wiley & Sons, 2012.
- [Tri13] Frederik Trippe. *Techno-ökonomische Bewertung alternativer Verfahrenskonfigurationen zur Herstellung von Biomass-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen und Chemikalien*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [Uel15] Stephanie Ueltzhöffer, Heiko Klein, Thomas Nicoleit, Martin Neuberger and Nicolaus Dahmen. Effects of the abrasive and chemical characteristics of acidic pyrolysis char suspensions on process plant parts. *Conference proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, Vienna, Austria*, 23:1212 – 1215, 2015. doi:10.5071/23rdEUBCE2015-3BV.3.7.
- [Urb06] Kai Urban, Gerhard Wagner, David Schaffner and Joachim Ulrich. Dispergierscheiben, die bessere Alternative zum Hochdruck beim Emulgieren? *Chemie Ingenieur Technik*, 78:1069–1077, 2006.
- [Voc75] Friedrich Vock. *Zur Rührmechanik von Feststoffschüttungen*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1975.
- [Win86] Erich Windhab. *Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1986.
- [Woz03] Günter Wozniak. *Zerstäubungstechnik: Prinzipien, Verfahren, Geräte*. Springer, Berlin, 2003.
- [Wu02] Jie Wu, Yong Gang Zhu and Lionel Pullum. Suspension of High Concentration Slurry. *AIChE Journal*, 48:1349–1352, 2002.
- [Yan14] Zixu Yang, Madhur Sarkar, Ajay Kumar, Jaya Shankar Tumuluru and Raymond L. Huhnke. Effects of torrefaction and densification on switchgrass pyrolysis products. *Bioresource Technology*, 174:266–273, 2014.

- [Yu97] A.B. Yu, J. Bridgwater and A. Burbidge. On the modelling of the packing of fine particles. *Powder Technology*, 92:185–194, 1997.
- [Zeh85] Peter Zehner. Fluid-dynamic description of homogeneous fluidized spheres. *Chemical Engineering and Processing*, 19:57–65, 1985.
- [Zlo99] Marko Zlokarnik. *Rührtechnik : Theorie und Praxis*. Springer, 1999. ISBN 3-540-64639-6.
- [Zog93] Martin Zogg. *Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik*. B.G. Teubner Stuttgart, 1993.





# Anhang

Der Anhang ist in folgende Abschnitte unterteilt:

- A Produkte
- B Mischenergieeinträge
- C Sedimentation
- D Homogenhalten
- E Weitere Überlegungen zu Transport und Lagerung der Pyrolyseprodukte

## A.1 HTC-Kohle als alternativer Feststoff

Zusätzlich zu den ergänzenden Grafiken und Untersuchungen wird die Suspensionsherstellung und -lagerung mit HTC-Kohle als Feststoff dokumentiert. Während die Pyrolysekoks mit kleingemahlenem Steinkohlepulver zu vergleichen sind, ähnelt das organische und klebrige HTC-Pulver (enthält schwerflüchtige Öle) aus der hydrothermalen Karbonisierung von Biertreber eher einem Braunkohlepulver. Dies wird auf die nicht vollständige Umsetzung bei der hydrothermalen Umwandlung zurückgeführt, bei welcher mehr und reaktivere Restgruppen gebildet werden, welche polymerartige Verbindungen ausbilden können.

Der ungemahlene Strohkok hat in etwa die gleiche Partikelgröße wie die HTC-Kohle aus Biertreber. Jedoch unterscheiden sich diese beiden Chargen grundlegend in ihrer Herstellung, da die nicht vollständige hydrothermale Karbonisierung organische und polymerartige bis hin zu klebrige Restgruppen an und auf den Kokspartikeln ausbildet.

Die HTC-Partikel haben eine mittlere Größe von  $\bar{x}_{50,WD} = 28,5 \mu\text{m}$ , sowie einen Aschegehalt von  $c_A = 13,4 \text{ m.-%}$ . Die Schüttdichte ( $\sim 0,4 \text{ g/cm}^3$ ) und die Klopfdichte ( $\sim 0,4 \text{ g/cm}^3$ ) liegen wie bei den Pyrolysekoksen deutlich unter der Einzelkorndichte von  $\rho_{\text{Skelett}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$ . Der Brennwert liegt bei  $25,85 \text{ MJ/kg}$  bei einer Feuchte von  $3 \text{ m.-%}$ .

In Abbildung 4.5 konnte gezeigt werden, dass die Partikel-Elongation der Pyrolysekokse bis zu einer Größe von  $d_{MF} = 150\mu\text{m}$  linear zunimmt. Bei den HTC-Kohlepartikeln aus der hydrothermalen Karbonisierung von Birtreber ist dies nicht der Fall; stattdessen ist bemerkenswert, dass bis zu einer Größe von  $d_{MF} = 100\mu\text{m}$  die HTC-Partikel eine rundere Form aufweisen als die Pyrolysekokse.

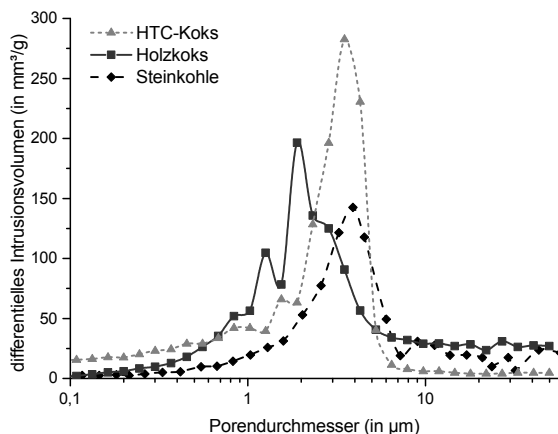
In Ergänzung zu den Porositätswerten in Tabelle 4.4 ist die HTC-Kohle in etwa mit dem Holzkoks oder Steinkohle vergleichbar, siehe Tabelle A.1. Die Porenstrukturen der HTC-Kohle können aufgrund der Herstellungsbedingungen noch mit polymerisierten organischen Bestandteilen gefüllt sein.

**Tabelle A.1** – Porosität von HTC-Kohle im Vergleich mit Holzkoks und Steinkohle

Einheit	$v_{\text{gesamt}}$ cm <sup>3</sup> /g	$\epsilon_{\text{gesamt}}$ vol.-%	$\epsilon_{\text{lose}}$ vol.-%	$v_{\text{intra}}$ cm <sup>3</sup> /g
<b>Beschreibung</b>	gemessenes spezifisches Intrusionsvolumen	gemessene Schüttgutporosität	Zwischenkorn-Hohlraum nach [Hof95]	Volumen der Partikelporen, immobilisiertes Flüssigkeitsvolumen
Holzkoks	1,32	65,9	55,5	0,21
<b>HTC-Kohle</b>	1,61	65,8	57,9	0,19
Steinkohle	1,00	58,7	48,5	0,18

## A.2 Weitere Untersuchungen zur Porosität

Ergänzend zur Abbildung 4.14, in welcher das differentielle Intrusionsvolumen von gemahlenem und ungemahlenem Strohkoks gegenübergestellt ist, zeigt Abbildung A.1 die weiteren untersuchten Koks-Chargen:



**Abbildung A.1** – Differentielles Intrusionsvolumen von Holzkoks im Vergleich mit einer Stein- und einer HTC-Kohle

## A.3 Viskositätsmessungen

### A.3.1 Messungen mit der Helixspindel

Ergänzend zur Abbildung 4.17, in welcher die Suspensionsviskositäten unter Verwendung von gemahlenem und ungemahlenem Strohkokk illustriert ist, zeigt Abbildung A.2 die Suspensionsviskositäten unter Verwendung von HTC-Kohle und Holzkoks.

Wie auch in der Literatur beschrieben (siehe Abschnitt 2.2), ist unter Variation der flüssigen Phasen ein strukturviskoses Verhalten zu erwarten. Abbildung A.3 zeigt, dass alle Viskositätsfunktionen im Messbereich um etwas mehr als eine Größenordnung als Funktion der Spindeldrehzahl fallen.

Unter Verwendung von ungemahlenem Strohkokk und der etwa gleichgroßen HTC-Kohle liegen die Viskositätsparameter wieder im Bereich einer Größenordnung, aber das scherverdünnende Verhalten ist ausgeprägter: Innerhalb des Gültigkeitsbereichs sinken die Suspensionsviskositäten im Mittel um den Faktor 30, siehe Abbildung A.4.

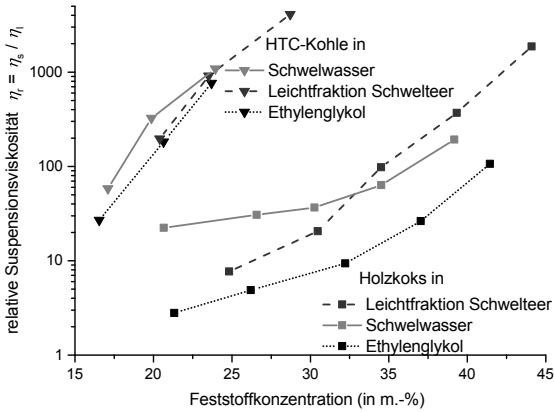


Abbildung A.2 – Relative Suspensionsviskositäten (20°C, 50 r/min) mit Holzkoeks und HTC-Kohle als Funktion der Feststoffkonzentration

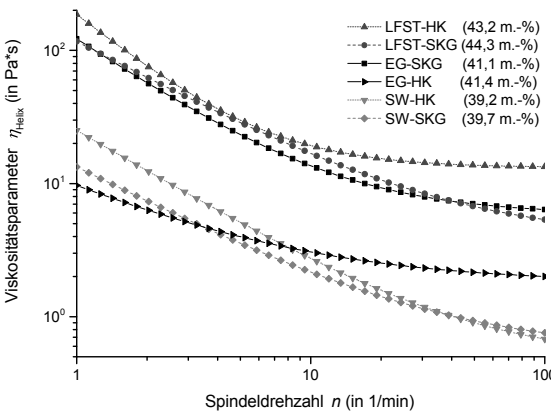
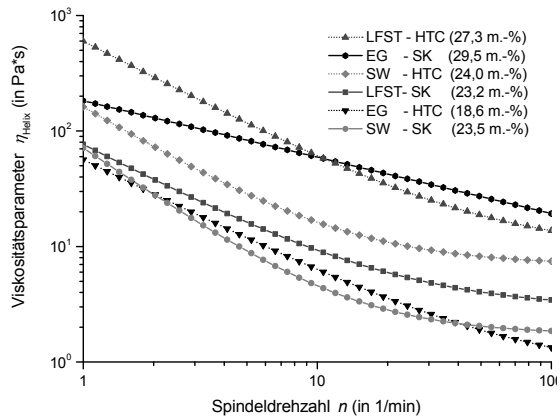


Abbildung A.3 – Einfluss der Spindeldrehzahl auf die Suspensionsviskosität bei gemahlene Strohkoeks (SKG) und Holzkoeks (HK) in Ethylenglykol (EG), Leichtfraktion Schwelteeer (LFST) und Schwelwasser (SW) bei einer mittleren Feststoffkonzentration von 41,5 m.-%



**Abbildung A.4** – Einfluss der Spindeldrehzahl auf die Suspensionsviskosität bei ungemahlene Strohkoksen (SK) und HTC-Kohle (HTC) in Ethylenglykol (EG), Leichtfraktion Schwelteeer (LFST) und Schwelwasser (SW) bei einer mittleren Feststoffkonzentration von 24,3 m.-%

Eine Übersichtstabelle mit den Näherungsfunktionen aller Suspensionen findet sich nachfolgend in Tabelle A.2.

**Tabelle A.2** – Viskositätsfunktionen (Modellfunktion zur iterativen Regression:  $\eta_0 + a \cdot a^b$ ) als Funktion der Drehzahl  $n$  (rpm) unter Variation der Einsatzstoffe

Fluid	Feststoff	Konzentration	$\frac{\eta_{rel}}{mPas}$
EG	SKG	41,1m.-%	$5861,6 + 116000,3 \cdot n^{-1,176}$
EG	SK	29,5m.-%	$182733,1 \cdot n^{-0,488}$
EG	HK	41,4m.-%	$1803,6 + 7864,1 \cdot n^{-0,796}$
EG	HTC	18,6m.-%	$781,2 + 55589,2 \cdot n^{-1,000}$
LFST	SKG	44,3m.-%	$3853,7 + 112924,1 \cdot n^{-0,939}$
LFST	SK	23,2m.-%	$2870,7 + 73561,3 \cdot n^{-1,059}$
LFST	HK	43,2m.-%	$13134,7 + 172967,9 \cdot n^{-1,448}$
LFST	HTC	27,3m.-%	$9081,6 + 589966,0 \cdot n^{-1,053}$
SW	SKG	39,7m.-%	$551,4 + 12786,0 \cdot n^{-0,899}$
SW	SK	23,5m.-%	$1737,8 + 69520,8 \cdot n^{-1,389}$
SW	HK	39,2m.-%	$469,1 + 24609,3 \cdot n^{-1,035}$
SW	HTC	24,0m.-%	$6897,2 + 155165,2 \cdot n^{-1,220}$

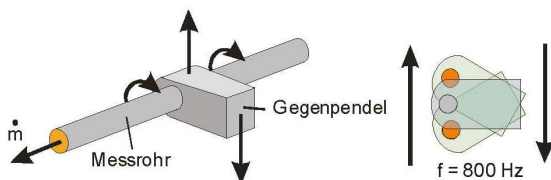
Der in Abbildung 4.18 illustrierten Temperatur-abhängigen Suspensionsviskosität liegen die folgenden in Tabelle A.3 gezeigten Messwerte zugrunde.

**Tabelle A.3** – Viskositätsdaten zur Untersuchung des Temperatureinflusses

Feststoffbelastung	Viskosität in mPas (Helix-Spindel, 50 rpm)			
	20°C	35°C	50°C	65°C
22,9 m.-%	132	72,5	44,1	29,2
26,9 m.-%	433	229,6	136,1	87,7
33,1 m.-%	1832	909,2	531,1	333
36,6 m.-%	6908	3499	1914	1156
41,1 m.-%	7748	5093	4340	2837

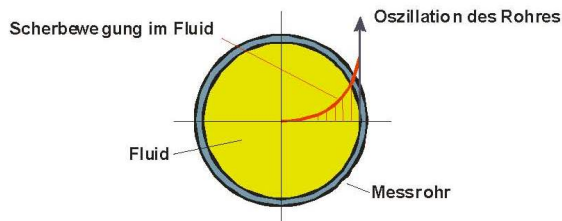
### A.3.2 Oszillatorische Inline-Messung

Die im Rahmen der in Abschnitt 3.9 vorgestellten Pumpexperimente wurden mit einem Inline-Messsystem überwacht, über welches mittels einer oszillatorischen Anregung auch die Viskosität bestimmt wurde. Hierbei wird ein vom zu messenden Medium durchströmtes Messrohr, wie in Abbildung A.5 illustriert, zu einer sinusförmigen Torsionsschwingung in radialer Richtung angeregt, in diesem Fall mit einer konstanten Schwingungsfrequenz von 800 Hz bei variablem Auslenkmoment der Anregung.



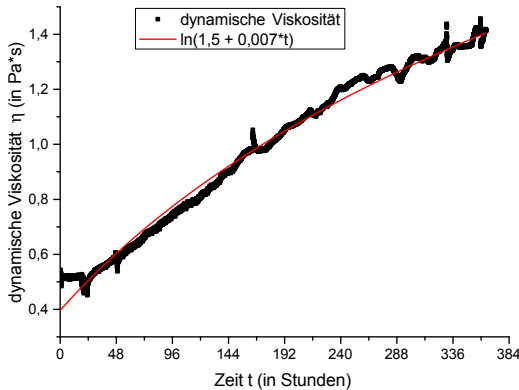
**Abbildung A.5** – Schematische Darstellung der oszillatorischen Anregung zur Inline-Viskositätsmessung

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 A.6. Die damit verbundene Scherung des Fluids dämpft wiederum die Anregung durch das Gegenpendel, wodurch a) die Anregungsamplitude reduziert wird und b) eine Phasenverschiebung der Schwingung zwischen Anregung und fluidgefülltem Rohr auftritt.



**Abbildung A.6** – Scherung des Fluids infolge der oszillierenden Torsion des Messrohres zur Inline-Viskositätsmessung

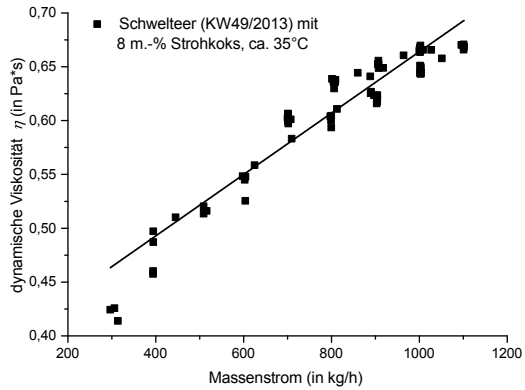
Je hochviskoser der durchströmende Stoff, desto größer ist die Dämpfung der Schwingung. Infolgedessen wird das Anregungsmoment so weit erhöht, bis die Schwingung konstant bleibt. Aus dem Anregungsmoment wird zunächst die Dämpfung in Echtzeit bestimmt und mittels einer Korrelationsfunktion kann auf die Viskosität des Fluids zurückgerechnet werden. Abbildung A.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Viskosität.



**Abbildung A.7** – Anstieg der Viskosität infolge von Verdunstung leichtflüchtiger Bestandteile während der dreiwöchigen Messdauer

Bei den erhaltenen Viskositätsmesswerten muss allerdings das Messprinzip beachtet werden, da es sich grundlegend von klassischen Rheometern unterscheidet. Während in rotierenden Systemen bei lokal konstanten Scherraten der Widerstand gegen eine laminare Bewegung gemessen wird, basiert die oszillierende *Promass 831*-Inlinemessung auf einer Dämpfung bei deutlich höheren Anregungsfrequenzen, wodurch auch viskoelastische Effekte mitgemessen werden können. Daher ist es nicht verwunderlich, dass bei Erhöhung des Durchflusses und damit bei Erhöhung der lokalen Scherraten über das Inline-Messgerät auch eine steigende Viskosität ausgegeben wird, siehe A.8 im Anhang. Bei rotationsrheometrischen Labormessungen hingegen zeigen Schwellteere kein dilatantes, sondern eher Newton'sches oder strukturviskoses Fließverhalten.





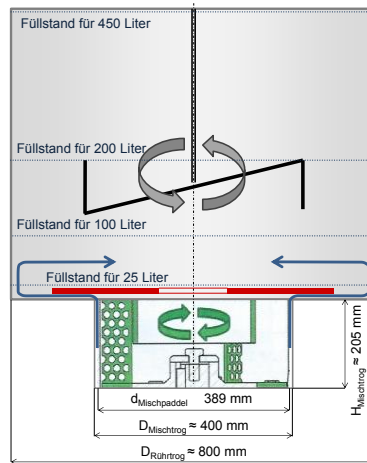
**Abbildung A.8** – Viskosität als Funktion des Massenstroms in der Pumpstrecke, gemessen mit dem Inline-Messgerät (siehe Abschnitt A.3.2)

## B.1 Mischversuche

In Abschnitt 3.6.1.2.2 wurde der Kolloidmischer der bioliq<sup>®</sup>-Pilotanlage vorgestellt. Da die genauen Größenverhältnisse jedoch nicht vorliegen, wurden die wichtigsten Mischerabmessungen abgeschätzt, wie in Abbildung B.1 gezeigt.



(a) vollautomatische Batch-Mischanlage

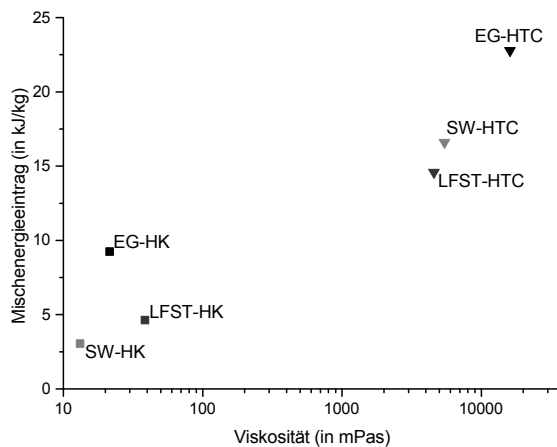


(b) geschätzte Mischer-Abmessungen

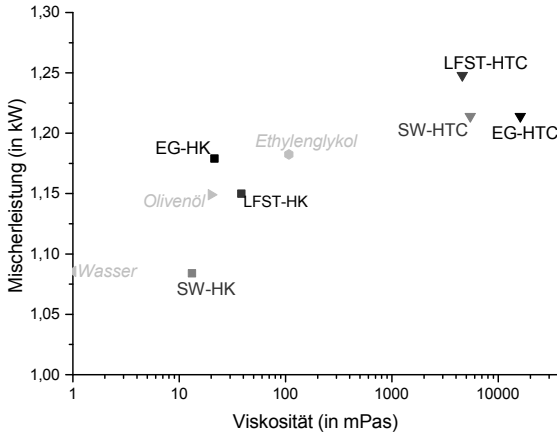
Abbildung B.1 – Kolloidmischer in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

## B.1.1 Ergänzende Grafiken zur Variation der Einsatzstoffe im Laborkolloidmischer

In Ergänzung zu den Überlegungen aus Abschnitt 5.1.1.4, in welchem der Einfluss der Mahlung des Strohkokses auf die Suspensionsviskosität bei einer konstanten Feststoffkonzentration von (im Mittel) 25,1 m.-% diskutiert wurde, zeigen die Abbildungen B.2 und B.3 den Energie- bzw. Leistungseintrag unter Verwendung von HTC-Kohle und Holzkoks.



**Abbildung B.2** – Einfluss der Suspensionsviskosität mit HTC und Holzkoks auf den Energieeintrag (zyklische Feststoffzugabe) zum Anmischen einer (im Mittel) 25,1 m.-%igen Suspension als Funktion der Viskosität  $\eta$



**Abbildung B.3** – Einfluss der Suspensionsviskosität mit HTC und Holzkoks auf die Mischerleistung zum Rühren einer (im Mittel) 25,1 m.-%igen Suspension als Funktion der Viskosität  $\eta$  und Vergleich mit definierten Flüssigkeiten

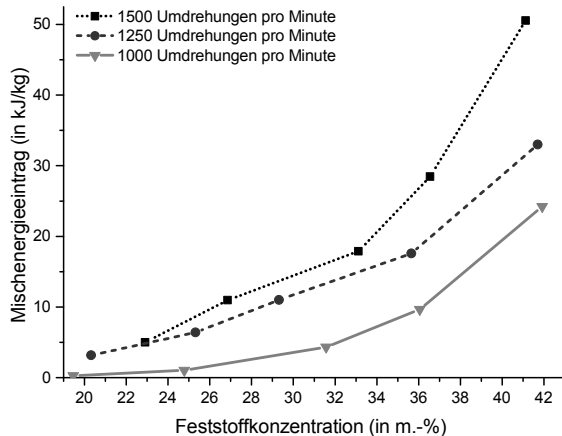
## B.1.2 Variation von geometrischen Parametern und von Betriebseinstellungen im Laborkolloidmischer

In Abschnitt 3.6.1.2.1 wurde der Laborkolloidmischer mit seinen geometrischen Parametern vorgestellt. Hiervon werden nachfolgend nun die Einflüsse der Mischerdrehzahl, der Koks zugabegeschwindigkeit, der Füllhöhe bzw. des Mischgutvolumens, der Ringhöhe sowie der Paddellänge diskutiert. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich des Energieeintrags beim Einmischen von HTC-Kohle mit dem Einmischen von etwas länglicheren Strohkokspartikeln.

### B.1.2.1 Einfluss der Mischerdrehzahl

Um den Einfluss der Mischerdrehzahl auf den Energieeintrag zu untersuchen, wurde eine 2 Liter-Suspension aus Ethylenglykol und gemahlenem Strohkokk angemischt, da mit dem ungemahlenen Strohkokk bei niedrigeren Drehzahlen die sekundäre Zirkulation zur Kokseinmischung bei einer Drehzahlreduzierung nicht ausreichte.

Abbildung B.4 zeigt, wie der Mischenergieeintrag als Folge der Drehzahlreduzierung absinkt.

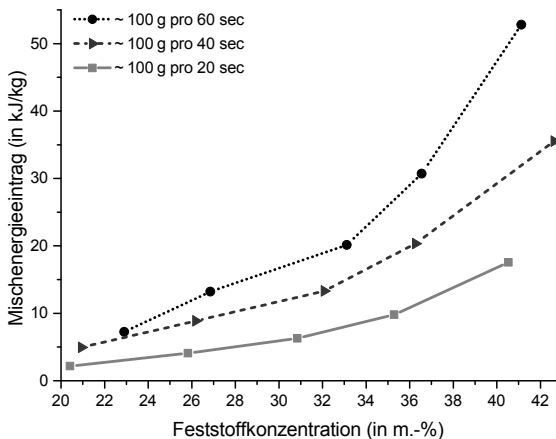


**Abbildung B.4** – Einfluss der Mischerdrehzahl auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (gemahlener Strohkoks und Ethylenglykol, zwei Liter, lange Rührpaddel, Ringerhöhung 0 mm, zyklische Feststoffzugabe)

Eine langsamere Umwälzung bewirkt eine langsamere Homogenisierung, weswegen bei der zyklischen Feststoffzugabe im einminütigen Feststoffzugebeintervall der zeitliche Anteil des Einmischens gegenüber dem rührenden Umwälzen zunimmt. Aus Sicht der Partikeldeagglomeration und Oberflächenbenetzung wird der Mischprozess hierdurch mit zunehmender Feststoffbeladung effizienter, aber andererseits wird der Wirkungsgrad des Kolloidmischers durch die Frequenzumrichter-gesteuerte Reduzierung der Drehzahl gemindert, siehe auch Abschnitt 3.6.1.3.1. Daher ist der bei maximaler Drehzahl nachfolgend diskutierte Einfluss der Koks zugabegeschwindigkeit noch besser geeignet, um den Einfluss der Homogenisierungsgeschwindigkeit auf den Mischenergieeintrag zu beschreiben.

### B.1.2.2 Einfluss der Kokszugabegeschwindigkeit

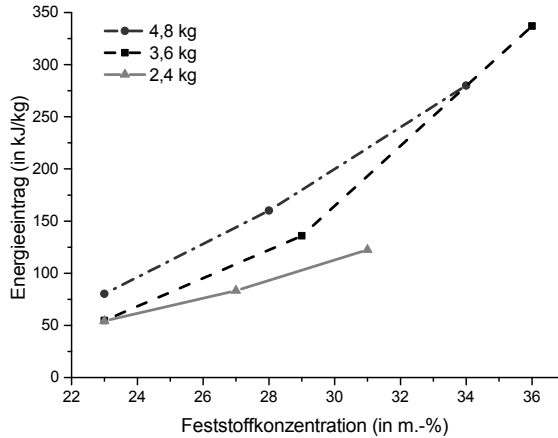
Bei allen bisherigen Mischexperimenten mit der zyklischen Feststoffzudosierung wurde das Kokspulver chargenweise alle 60s zugegeben, siehe auch Abschnitt 3.6.1.3.5. Abbildung B.5 zeigt nun, wie sich der Mischenergieeintrag verringert, wenn die Taktung auf 40s bzw. 20s reduziert wird. Wiederum wurde hierfür der leichter einmischbare gemahlene Strohkoks verwendet, weswegen eine Reduzierung der Zugabezeit um zwei Drittel erwartungsgemäß auch den Mischenergieeintrag um zwei Drittel reduziert.



**Abbildung B.5** – Einfluss des Zugabetakts beim zyklischen Mischvorgang auf den Energieeintrag über der Feststoffkonzentration (gemahlener Strohkoks und Ethylenglykol, zwei Liter, lange Rührpaddel, Ringerhöhung 0mm, 1500r/min)

### B.1.2.3 Einfluss der Füllhöhe

Während der Variation des Mischgutvolumens verbleibt die Leerlauf-bereinigte Leistungsaufnahme konstant im einem Bereich von etwa 0,3kW, jedoch unterscheiden sich die Mischzeiten deutlich (siehe auch Tabelle B.1 in Anhang B.1.3), was wie in Abbildung B.6 gezeigt zu stark unterschiedlichen Energieeinträgen gemäß Gleichung (2.26) führt.



**Abbildung B.6** – Einfluss des Mischgutvolumens auf den Energieeintrag beim Einmischen von ungemahlenem Strohkokks in Ethylenglykol (Betriebsbedingungen: Paddellänge: 25 mm, Ringerhöhung 0 mm,  $1500 \text{ min}^{-1}$ , (bei 2 Liter bis 25 m.-%:  $750 \text{ min}^{-1}$ ), Prozessangepasste Feststoffzugabe)

Trotz der Normierung des Energieeintrags auf das Mischgutvolumen steigen die  $E$ -Werte mit steigendem Mischgutvolumen an. So benötigt man für einen Batch à 3 Liter in Summe genau so viel Energie wie für 3 Batches à 2 Liter, wenn man eine Feststoffkonzentration von 31 m.-% in Abbildung B.6 annimmt. Allerdings muss erwähnt werden, dass bei dem 2 Liter-Experiment auf den Einsatz des Kühlers verzichtet werden konnte, und bis zu einer Feststoffkonzentration 25 m.-% eine Mischergeschwindigkeit von  $750 \text{ min}^{-1}$  ausreichte.

Die exponentiell ansteigenden Energieeinträge  $E$  (in kJ) lassen sich mit Abweichungen  $< 10\%$  als Funktion der Feststoffkonzentration  $c_C$  (in m.-%) und des Mischerfüllgrades  $z$  beschreiben:

$$E = 15z^{1,6} \cdot \left( e^{0,095c_C} - 1 \right) \quad (\text{B.1})$$

Nach dem in Abschnitt 3.6.1.2.1 eingeführten Mischerfüllgrad  $z$ , welcher das Mischgutvolumen auf den unit2Liter-fassenden Mischtrög normiert, führt beispielsweise ein Mischgutvolumen von 4 Liter zu einem Mischerfüllgrad

von  $z = 2$ . Für die empirische Erstellung von Gleichung (B.1) wird eine statistische Regressionsfunktion der Form  $y = y_0 + A \cdot e^{Bz}$  verwendet, wobei der Koeffizient  $B$  konstant ist, und der Parameter  $A$  eine Potenzfunktion des Mischerfüllgrades  $z$  darstellt.

#### B.1.2.4 Einfluss der Ringhöhe

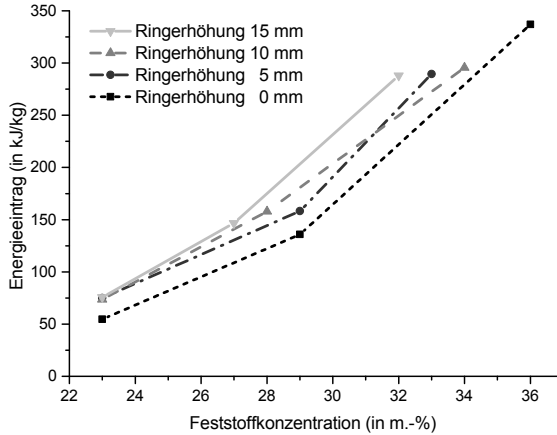
Der in Abbildung 3.8 (Abschnitt 3.6.1.1) vorgestellte Ring ist als Werkseinstellung etwa 1 mm über dem Mischtrog montiert. Die diesen Spalt durchströmende Suspension erfährt eine sehr hohe Scherung, was die Durchmischung und Partikeldeagglomeration unterstützt. Aufgrund der hohen Suspensions-Viskositätswerte ist zu erwarten, dass dieser Spalt bei höheren Feststoffkonzentrationen nicht mehr durchströmt wird und damit nicht mehr zur weiteren Homogenisierung beiträgt. Daher wird der Spaltabstand mittels Hülsen um 5, 10 und 15 mm erhöht.

Abbildung B.7 zeigt das Ergebnis der verschiedenen Ringhöhen. Erwartungsgemäß sind die Mischenergieeinträge bei erhöhter Ringscheibe leicht höher, da hier nun ein beträchtlicher Volumenstrom stark abgesichert wird. Während die Mischzeiten relativ ähnlich sind, ist die durchschnittliche Mischleistung bei erhöhtem Ring mit 367 W (durchschnittliche Mischleistung zum Einmischen von 33 m.-% ungemahlenem Strohkoks in Ethylenglykol bei Ringhöhen von 5, 10 und 15 mm, exklusive Leerlaufleistung) fast 10% höher, was sich auch in der mit durchschnittlich 74 °C um 8 °C höheren Suspensionstemperatur nach dem Mischen widerspiegelt, siehe auch Tabelle B.2 in Anhang B.1.3.

Aus diesem leicht höheren Energieeintrag wird gefolgert, dass für das stark scherende Durchströmen des Spaltes eine höhere Leistungsaufnahme erforderlich ist. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der ca. 1 mm breite Spalt unter dem Ring in der Werkseinstellung verstopft und nicht bzw. wesentlich geringer durchströmt wird, was durch optische Beurteilung bestätigt werden konnte.

Bei der Vermischung von umgemahlenem Strohkoks mit Schweltee und Schwelwasser (siehe auch All-In-One-Szenario in Abschnitt 8.1.1) führt eine Ringerhöhung von mindestens 10 mm zu höheren einmischbaren Feststoffkonzentrationen bzw. einem robusteren Mischprozess, da bei niedrigeren





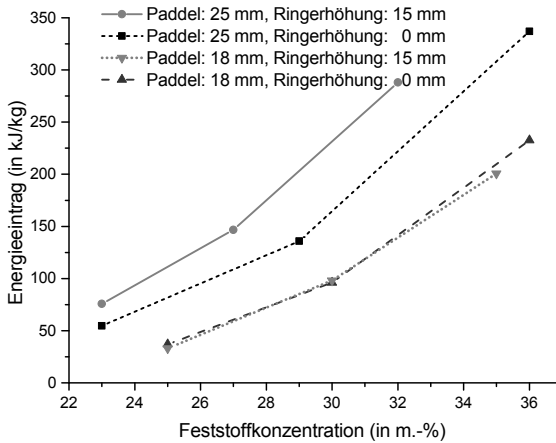
**Abbildung B.7** – Einfluss der Spalthöhe zwischen Mischer und Ring auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (1500r/min, Prozess-angepasste Feststoffzugabe, drei Liter Ethylenglykol mit 35 m.-% ungemahlenem Strohkoks, lange Rührpaddel)

Ringhöhen die Spalte mit Kokspulver zugesetzt und mit oligomerisierten Pyrolyseligninketten verklebt werden.

Zusammenfassend lässt sich insbesondere bei hohen Feststoffkonzentrationen und Viskositätswerten eine Vergrößerung des Scherspalt durch Anheben des Rings als vorteilhaft für den Mischprozess beschreiben.

### B.1.2.5 Einfluss der Paddellänge

Kürzt man die in Abschnitt 3.6.1.2.1 vorgestellten Mischpaddel (siehe auch Abbildung 3.11), so wird dadurch der Spalt zwischen Mischtrug und Mischpaddel vergrößert. Daher reduziert sich die Scherung sowie die Wirkfläche der Rührpaddel und damit auch die Mischleistung, weswegen die Mischenergieeinträge bei kürzeren Paddeln deutlich unter den Werten mit langen Mischpaddeln liegen, wie in Abbildung B.8 illustriert.

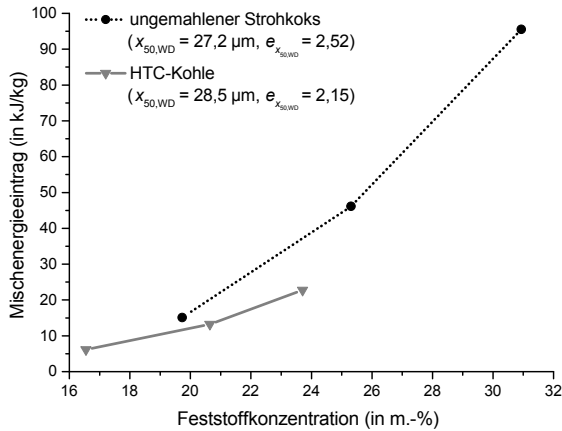


**Abbildung B.8** – Einfluss der Paddellänge auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (1500r/min, Prozess-angepasste Feststoffzugabe, drei Liter Ethylenglykol mit 35 m.-% ungemahlenem Strohkoks)

Hierbei ist auch erkennbar, dass bei Kürzung der Mischpaddel die Höhe des Scherspaltens keinen Einfluss mehr auf den Mischenergieeintrag hat, da für 1 mm und 15 mm die Näherungskurven praktisch aufeinander liegen.

### B.1.2.6 Einfluss der Partikelelongation

Wie bereits erwähnt, konnte beim Suspendieren mit ungemahlenem Strohkoks eine Partikelzerkleinerung nachgewiesen werden. Obwohl die HTC-Partikel eine vergleichbare Partikelgröße aufweisen (siehe Tabelle 4.1), konnte beim Mischen von glykolbasierten HTC-Suspensionen keine Partikelzerkleinerung beobachtet werden. Dies führt wie in Abbildung B.9 skizziert zu leicht niedrigeren Mischenergieeinträgen, was auf die leicht rundere Partikelform, bzw. die kleineren  $\bar{e}$ -Werte zurückgeführt wird, siehe auch Abschnitt 4.1.1.2.



**Abbildung B.9** – Einfluss der Partikelelongation auf den Mischenergieeintrag über der Feststoffkonzentration (1500r/min, zwei Liter, lange Rührpaddel, Ringerhöhung 0mm, zyklische Feststoffzugabe, flüssige Phase: Ethylenglykol)

### B.1.3 Experimentelle Daten des Laborkolloidmischers bei manueller, prozess-angepasster Feststoffzugabe

Die Tabellen B.1 und B.2 fassen alle experimentell ermittelten Daten zusammen, bei denen das Kokspulver manuell je nach Prozessfortschritt zudosiert wurde. Dies bedeutet, dass das Kokspulver zu Beginn deutlich schneller und in größeren Mengen zugegeben werden konnte. Im Gegenzug musste zum Erreichen hoher Feststoffkonzentrationen mit längeren Mischzeiten gerechnet werden.

**Tabelle B.1** – Misch-Charakteristiken zum Anmischen von Glykolsuspensionen mit Ringhöhe auf Werkseinstellung (Spaltbreite ca. 1 mm)

$V_{\text{Suspension}}$	3 Liter			4 iter	2 Liter	
Rührpaddel	138 mm	152 mm				
Koksanteil	ungem.	gem.	50:50	ungem.		
<i>Zeit (in Sekunden)</i>						
0-25 m.-%	900	882	601	841	1722	547
0-30 m.-%	1511	1609	901	1262	2475	741
0-35 m.-%	2587	2990	1261	1887	3359	974
<i>Leistungsaufnahme (in Watt, ohne Leerlauf)</i>						
0-25 m.-%	123,3	185,7	80,9	121,2	186,5	198,3
0-30 m.-%	190,8	253,5	86,3	154,9	258,5	224,9
0-35 m.-%	269,7	338,2	115,4	196,9	333,4	251,6
<i>Temperatur (in °C)</i>						
0-25 m.-%	30,1	50,8	37	34	43,6	57
0-30 m.-%	48,3	50,2	50,7	42,3	51,3	85
0-35 m.-%	65,1	66	46,1	40,2	69,9	83,3
<i>Energieeintrag (in kJ/kg)</i>						
0-25 m.-%	37,0	54,6	16,2	34,0	80,3	54,3
0-30 m.-%	96,1	136,0	25,9	65,2	160,0	83,4
0-35 m.-%	232,6	337,1	48,5	123,9	280,0	122,6

**Tabelle B.2** – Misch-Charakteristiken zum Mischen von ungemahlenem Strohkoks mit Ethylenglykol bei einem Suspensionsvolumen von 3 Liter

<b>Rührpaddel</b>	<b>138 mm</b>			<b>152 mm</b>		
<b>Ringhöhe</b>	<b>5 mm</b>	<b>10 mm</b>	<b>15 mm</b>	<b>15 mm</b>	<b>10 mm</b>	<b>5 mm</b>
<i>Zeit (in Sekunden)</i>						
0-25 m.-%	842	1140	920	1081	931	1008
0-30 m.-%	1293	2160	1657	1592	1568	1662
0-35 m.-%	2192	3600	2288	2409	2358	2373
<i>Leistungsaufnahme (in Watt, ohne Leerlauf)</i>						
0-25 m.-%	136,7	51,2	107,9	210,1	236,9	223,3
0-30 m.-%	206,9	113,0	177,5	276,5	301,9	285,9
0-35 m.-%	320,8	205,1	263,0	358,7	376,0	365,8
<i>Temperatur (in °C)</i>						
0-25 m.-%	37	35,3	31,8	53,8	54,9	54,6
0-30 m.-%	46,8	46,1	45,3	58,7	57,5	54,9
0-35 m.-%	66,6	64,0	56	74	73,8	73,5
<i>Energieeintrag (in kJ/kg)</i>						
0-25 m.-%	38,4	19,5	33,1	75,7	73,6	75,0
0-30 m.-%	89,2	81,4	98,0	146,8	157,8	158,3
0-35 m.-%	234,5	246,2	200,6	288,1	295,6	289,4

### B.1.4 Experimentelle Daten des Laborkolloidmischers bei periodischer, regelmäßig getakteter Feststoffzugabe

Die in Abbildung 3.18 illustrierten Mischenergieeinträge und Temperaturentwicklungen liegen den in Tabelle B.3 gezeigten Messdaten zugrunde. Nachfolgend werden zudem alle Mischmesswerte aller Einsatzstoffkombinationen aufgeführt, sowie noch die Zugabegeschwindigkeit und die Mischerdrehzahl variiert.

**Tabelle B.3** – Vierfachbestimmung des Energieeintrags zum Mischen von zwei Litern Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks bei einer Zugabe etwa 100 g Koks pro Minute und einer Mischerdrehzahl von  $1500 \text{ min}^{-1}$

Feststoffanteil in m.-%	Misch- Zeit	Misch- Leistung	Energie- Eintrag	Temperatur
<i>Versuch 1</i>				
19,7	2 min	119 W/kg	14 kJ/kg	34,3°C
25,3	4 min	181 W/kg	43 kJ/kg	51,7°C
30,9	6 min	251 W/kg	90 kJ/kg	72,8°C
<i>Versuch 2</i>				
20	2 min	118 W/kg	14 kJ/kg	34,5°C
25,2	4 min	187 W/kg	45 kJ/kg	52,0°C
30,7	6 min	275 W/kg	99 kJ/kg	74,0°C
<i>versuch 3</i>				
21,0	2 min	126 W/kg	15 kJ/kg	34,5°C
25,3	4 min	192 W/kg	46 kJ/kg	52,5°C
30,3	6 min	265 W/kg	96 kJ/kg	73,5°C
<i>versuch 4</i>				
19,9	2 min	109 W/kg	13 kJ/kg	34,0°C
25,0	4 min	175 W/kg	42 kJ/kg	50,5°C
30,1	6 min	252 W/kg	91 kJ/kg	71,0°C

### B.1.4.1 Variation der Einsatzstoffe

**Tabelle B.4** – Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkoks (Zugabe etwa 100 g Koks pro Minute, Mischerdrehzahl 1500 min<sup>-1</sup>)

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
22,9	2 min	42 W/kg	5,0 kJ/kg	29,5°C	131,6 mPas
26,9	4 min	46 W/kg	11,0 kJ/kg	34,5°C	433,4 mPas
33,1	6 min	50 W/kg	17,9 kJ/kg	40,0°C	1832 mPas
36,6	8 min	59 W/kg	28,5 kJ/kg	48,0°C	6908 mPas
41,1	10 min	84 W/kg	50,5 kJ/kg	62,5°C	7748 mPas

**Tabelle B.5** – Mischen von Ethylenglykol mit ungemahlenem Strohkoks

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
19,7	2 min	126 W/kg	15,1 kJ/kg	34,5°C	14,2 Pas
25,3	4 min	192 W/kg	46,2 kJ/kg	52,5°C	36,51 Pas
30,9	6 min	265 W/kg	95,5 kJ/kg	73,5°C	54,67 Pas

**Tabelle B.6** – Mischen von Ethylenglykol mit Holzkoks

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
21,3	2 min	36 W / kg	4 kJ/kg	28,0°C	58,66 mPas
26,2	4 min	39 W / kg	9 kJ/kg	32,0°C	102,7 mPas
32,2	6 min	42 W / kg	15 kJ/kg	36,0°C	197,2 mPas
37,0	8 min	45 W / kg	22 kJ/kg	41,5°C	553,9 mPas
41,4	10 min	52 W / kg	31 kJ/kg	49,0°C	2239 mPas

Tabelle B.7 – Mischen von Ethylenglykol mit HTC-Kohle

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
16,5	2 min	51 W/kg	6 kJ/kg	28,5°C	565,9 mPas
20,6	4 min	55 W/kg	13kJ/kg	35,0°C	3834 mPas
23,7	6 min	63 W/kg	23	42,5°C	1608 mPas

Tabelle B.8 – Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit gemahlenem Strohkokk

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
26,2	2 min	39 W/kg	5 kJ/kg	28,5°C	46 mPas
30,6	4 min	43 W/kg	10 kJ/kg	32,5°C	109 mPas
36,0	6 min	46 W/kg	16 kJ/kg	35,5°C	366 mPas
41,5	8 min	55 W/kg	26 kJ/kg	43,0°C	1791 mPas
46,7	10 min	81 W/kg	49 kJ/kg	56,0°C	12423 mPas

Tabelle B.9 – Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit ungemahlenem Strohkokk

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
23,2	2 min	83 W/kg	10 kJ/kg	33,0	4,32935 Pas
29,7	4 min	145 W/kg	35 kJ/kg	46,5	nicht messbar
33,2	6 min	163 W/kg	59 kJ/kg	58,5	nicht messbar



**Tabelle B.10** – Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit Holzkoks

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
24,8	2 min	39 W/kg	5 kJ/kg	29,0°C	38,5 mPas
30,5	4 min	43 W/kg	10 kJ/kg	33,0°C	103 mPas
34,5	6 min	46 W/kg	16 kJ/kg	36,0°C	489 mPas
39,3	8 min	49 W/kg	23 kJ/kg	39,5°C	1852 mPas
44,1	10 min	55 W/kg	33 kJ/kg	46,0°C	9343 mPas

**Tabelle B.11** – Mischdaten der Schwelteeleichtfraktion mit HTC-Kohle

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
20,4	2 min	53 W/kg	6 kJ/kg	31°C	985 mPas
23,5	4 min	61 W/kg	15 kJ/kg	37°C	4578 mPas
28,7	6 min	69 W/kg	25 kJ/kg	43°C	20470 mPas

**Tabelle B.12** – Mischdaten des Schwelwassers mit gemahlenem Strohkoks

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
22,3	2 min	39 W/kg	5 kJ/kg	29,0°C	77,05 mPas
27,0	4 min	39 W/kg	9 kJ/kg	32,5°C	100,4 mPas
31,6	6 min	43 W/kg	16 kJ/kg	36,5°C	158,6 mPas
36,5	8 min	48 W/kg	23 kJ/kg	40,0°C	391 mPas
41,4	10 min	60 W/kg	36 kJ/kg	48,0°C	1291 mPas

**Tabelle B.13** – Mischdaten des Schwelwassers mit ungemahlenem Strohkoks

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
20,2	2 min	47 W/kg	6 kJ/kg	31,5°C	1,697 Pas
25,4	4 min	58 W/kg	14 kJ/kg	37,5°C	2,5116 Pas
30,0	6 min	68 W/kg	25 kJ/kg	42,5°C	nicht messbar

**Tabelle B.14** – Mischdaten des Schwelwassers mit Holzkoks

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
20,7	2 min	12 W/kg	1 kJ/kg	27,5°C	111,9 mPas
26,6	4 min	13 W/kg	3 kJ/kg	30,0°C	153,5 mPas
30,3	6 min	18 W/kg	7 kJ/kg	32,5°C	183,7 mPas
34,5	8 min	23 W/kg	11 kJ/kg	36,0°C	317,7 mPas
39,2	10 min	28 W/kg	17kJ/kg	40,0°C	964,3 mPas

**Tabelle B.15** – Mischdaten des Schwelwassers mit HTC-Kohle

<b>Feststoffanteil in m.-%</b>	<b>Misch-Zeit</b>	<b>Misch-Leistung</b>	<b>Energie-Eintrag</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Viskosität (Helixspindel 50 rpm, 20°C)</b>
17,1	2 min	39 W/kg	5 kJ/kg	27°C	291,7 mPas
19,9	4 min	41 W/kg	10 kJ/kg	31°C	1627 mPas
24,0	6 min	46 W/kg	17 kJ/kg	35°C	5444 mPas

### B.1.4.2 Variation des Zugabetaktes

Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Messwerte basieren auf den Experimenten zur Untersuchung des Zugabetaktes. Hierbei wird die Zugabezeit von 100 g in 60 s aus Tabelle B.4 auf 40 s bzw. 20 s reduziert.

**Tabelle B.16** – Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkokos mit Zugabegeschwindigkeit 100 g in 40 s

Koksanteil in m.- %	Misch- Zeit	Zugabe Koks	Misch- Leistung	Energie- Eintrag	Tempe- ratur
20,9	120 s	300 g	41 W/kg	5 kJ/kg	29,5°C
26,2	200 s	500 g	44 W/kg	9 kJ/kg	33,0°C
32,1	280 s	700 g	48 W/kg	13 kJ/kg	37,5°C
36,3	360 s	900 g	57 W/kg	20 kJ/kg	44,0°C
42,6	440 s	1100 g	81 W/kg	36 kJ/kg	55,5°C

**Tabelle B.17** – Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkokos mit Zugabegeschwindigkeit 100 g in 20 s

Koksanteil in m.- %	Misch- Zeit	Zugabe Koks	Misch- Leistung	Energie- Eintrag	Tempe- ratur
20,4	60 s	300 g	36 W/kg	2 kJ/kg	26,5°C
25,8	100 s	500 g	41 W/kg	4 kJ/kg	28,5°C
30,8	140 s	700 g	45 W/kg	6 kJ/kg	31,0°C
35,3	180 s	900 g	54 W/kg	10 kJ/kg	34,5°C
40,5	220 s	1100 g	80 W/kg	18 kJ/kg	42,0°C

### B.1.4.3 Variation der Mischerdrehzahl

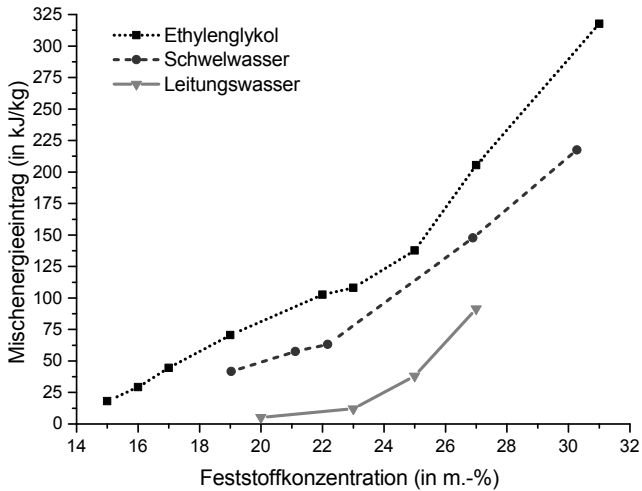
Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Messwerte basieren auf den Experimenten zur Untersuchung der Mischerdrehzahl. Hierbei wird die Drehzahl von 1500 rpm aus Tabelle B.4 auf 1250 rpm bzw. 1000 rpm reduziert.

**Tabelle B.18** – Mischen von Ethylenglykol mit gemahlenem Strohkokos mit reduzierten Mischerdrehzahlen

<i>Mischerdrehzahl 1250 rpm</i>				<b>Misch-</b>	<i>Mischerdrehzahl 1000 rpm</i>			
<b>m.-%</b>	<b>W/kg</b>	<b>kJ/kg</b>	<b>°C</b>	<b>Zeit</b>	<b>m.-%</b>	<b>W/kg</b>	<b>kJ/kg</b>	<b>°C</b>
20,3	27	3,2	31,0	<b>2 min</b>	19,5	2	0,3	29,0
25,3	27	6,4	34,0	<b>4 min</b>	24,8	4	1,0	30,5
29,3	31	11,0	37,0	<b>6 min</b>	31,6	12	4,3	33,0
35,7	37	17,6	42,5	<b>8 min</b>	36,1	20	9,6	37,0
41,7	55	33,0	53,0	<b>10 min</b>	41,9	40	24,2	46,0

## B.2 Energieeinträge in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

In Ergänzung zu Abbildung 5.6 zeigt Abbildung B.10 den Einfluss der flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation bei einem gemischten Suspensionsvolumen von 200kg mit ungemahlenem Strohkokks. In den nachfolgenden Tabellen finden sich zudem die Messwerte aller Mischexperimente in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation.



**Abbildung B.10** – Einfluss der flüssigen Phase auf den Mischenergieeintrag in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation (200kg Suspensionsvolumen mit ungemahlenem Strohkokks)

**Tabelle B.19** – Mischen von Schwelwasser mit Strohkokks in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

<b>Koks-Zu-gabe in kg</b>	<b>Koks-Anteil in m.-%</b>	<b>Dreh-zahl in 1/min</b>	<b>Dau-er in Sek.</b>	<b>mittlere Leis-tung in kW</b>	<b>Energie-Ver-brauch in kJ</b>	<b>Energie-Ver-brauch in kJ/kg</b>
<i>Anmischen von 112,63 kg Suspension mit 30 m.-% (88,16 kg Schwelwasser)</i>						
8,45	0 - 9	375	72,82	4,44	323,48	3,35
14,98	9 - 15	375	48,18	4,57	220,38	5,27
24,47	15 - 22	375 - 500	49	9,32	456,92	8,89
<i>Anmischen von 200,44 kg Suspension mit 30 m.-% (139,75 kg Schwelwasser)</i>						
32,84	15 - 19	500	549	13,12	7203,96	41,74
37,41	19 - 21	500	221	13,48	2979,34	57,48
39,80	21 - 22	500	84	13,72	1152,65	63,13
51,41	22 - 27	500	1114	15,17	16903,44	147,72
60,68	27 - 30	500	1028	14,95	15364,58	217,55

**Tabelle B.20** – Mischen von Leitungswasser mit Strohkokks in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

<b>Koks-Zu-gabe in kg</b>	<b>Koks-Anteil in m.-%</b>	<b>Dreh-zahl in 1/min</b>	<b>Dau-er in Sek.</b>	<b>mittlere Leis-tung in kW</b>	<b>Energie-Ver-brauch in kJ</b>	<b>Energie-Ver-brauch in kJ/kg</b>
<i>Anmischen von ca. 100 kg Slurry mit 30 m.-% (70,07 kg Wasser)</i>						
9,09	0 - 11	325	89	2,57	228,67	2,89
15,48	11 - 18	325	56	3,64	203,71	5,05
19,67	18 - 22	325	25	4,62	115,46	6,10
26,14	22 - 27	500	411	14,45	5938,73	67,42
29,44	27 - 30	500	600	13,59	8156,95	147,16
<i>Anmischen von ca. 200 kg Slurry mit 30 m.-% (142,64 kg Wasser)</i>						
36,77	17 - 20	350	412	2,30	949,57	5,29
43,62	20 - 23	350	251	5,11	1282,28	11,98
48,62	23 - 25	350	345	14,68	5063,79	38,15
52,21	25 - 27	500	685	15,39	10539,05	91,53

Tabelle B.21 – Mischen von Ethylenglykol mit Strohkok in der bioliq<sup>®</sup>-Mischstation

Koks- Zu- gabe in kg	Koks- Anteil in m.-%	Dreh- zahl in 1/min	Dau- er in Sek.	mittlere Leis- tung in kW	Energie- Ver- brauch in kJ	Energie- Ver- brauch in kJ/kg
<i>Anmischen von 72,5 kg Slurry mit 30 m.-% (mit 53,71 kg Ethylenglykol)</i>						
2,64	0 - 5	145	40	0,69	27,47	0,49
6,05	5 - 10	145	40	0,74	29,76	0,96
9,25	10 - 15	145	40	0,99	39,76	1,54
10,95	15 - 17	250	16	2,93	46,86	2,22
12,64	17 - 19	500	14	6,64	93,00	3,57
14,96	19 - 22	500	19	14,72	279,59	7,52
17,69	22 - 25	500	247	17,98	4441,85	69,44
18,79	25 - 26	500	82	16,69	1368,88	87,27
<i>Anmischen von ca. 182,5 kg Slurry mit 30 m.-% (mit 125,5 kg Ethylenglykol)</i>						
18,79	13 - 15	500	275	9,49	2609,75	18,09
24,08	15 - 16	500	137	12,93	1771,55	29,29
26,29	16 - 17	500	137	17,25	2362,66	44,43
28,81	17 - 19	500	275	15,07	4144,50	70,56
34,44	19 - 22	500	304	18,19	5529,76	102,66
38,29	22 - 23	500	84	15,22	1278,48	108,05
42,73	23 - 25	500	345	15,82	5459,01	137,65
46,22	25 - 27	500	685	17,69	12115,78	205,40
57,04	27 - 31	500	1370	16,57	22698,33	317,58

### B.3 Experimentelle Daten zum Mischen mit Extrudern

In den Tabellen B.22 und B.23 sind alle Messwerte mit den Mischexperimenten mit dem Doppelschneckenextruder bzw. dem Einschneckenextruder dokumentiert.

**Tabelle B.22** – Messwerte zur Leistungs-Charakterisierung des Doppelschneckenextruders

<b>Koks</b>	<b>mittleres Drehmoment</b>	<b>Leistungseintrag</b>	<b>Peakmoment</b>
40,2 m.-%	0 Nm	0,0 kW	0 Nm
51,1 m.-%	0,25 Nm	0,3 kW	0,4 Nm
57,9 m.-%	0,79 Nm	0,8 kW	1,4 Nm

**Tabelle B.23** – Messwerte zur Leistungs-Charakterisierung des Einschneckenextruders

<b>Koks</b>	$\dot{m}_{\text{Bio-Syncr.}}$	$\dot{m}_{\text{Koks}}$	<b>mittleres Drehmoment</b>	<b>Leistungseintrag</b>	<b>Peakmoment</b>	<b>Peakleistung</b>
<i>m.-%</i>	<i>g/h</i>	<i>g/h</i>	<i>Nm</i>	<i>W/kg</i>	<i>Nm</i>	<i>W/kg</i>
32,0	333	107	0,063	0,2	0,3	0,901
35,6	527	298	0,099	0,2	0,3	0,569
36,1	295	107	0,085	0,3	0,4	1,356
41,4	257	107	0,070	0,3	0,3	1,167
41,8	518	216	0,079	0,2	0,4	0,772
47,6	505	240	0,346	0,7	0,7	1,386
51,0	538	274	0,773	1,4	8,4	15,61
52,1	315	164	1,463	4,6	34,3	108,9
48,5	220	107	3,552	16,1	8,2	37,27



## B.4 Experimentelle Daten zum Mischen mit dem Inline-Homogenisator

Zur Berechnung der Mischleistung in Tabelle B.24 wurden die gemessenen Ampere-Werte gemäß Gleichung (2.32) errechnet, wobei als Spannung  $U = 400\text{ V}$  angenommen wurde. Als Phasenwinkel gibt der Hersteller  $\cos(\varphi) = 0,89$  an. Die so errechnete Leistung wurde noch um die Leerlaufleistung von  $2,4\text{ kW}$  verringert, sodass die reine Mischleistung angegeben werden kann.

**Tabelle B.24** – Mischversuche bei FrymaKoruma mit dem Inline Homogenisator Di-nexH200 bei einer konstanten Drehzahl von 3000 rpm

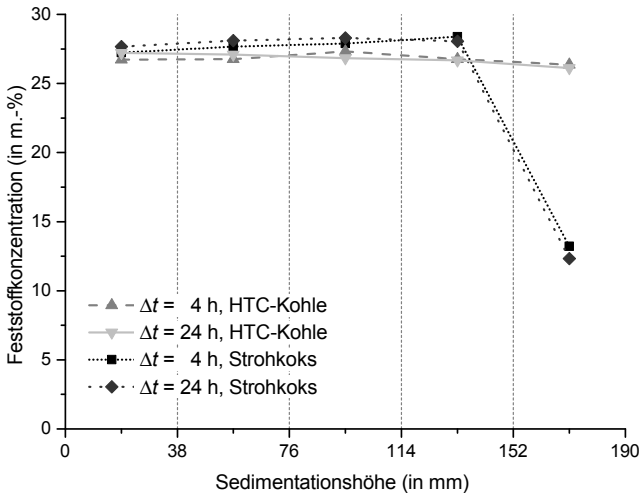
Zu- gabe Stroh- koks	Fest- stoff- Anteil	Dau- er	gemes- sene Strom- Werte	berechne- te Misch- leistung <small>(exkl. Leerlauf)</small>	Ener- gie- Ver- brauch	Ener- gie- Ver- brauch
<i>kg</i>	<i>m.-%</i>	<i>sec.</i>	<i>A</i>	<i>kW</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ/kg</i>
4,5	0-4,4	275	28	13,63	4087,9	40,27
14,1	4,4-12,7	435	30	14,87	7002,8	63,03
44,1	12,7-31,3	1296	38	16,10	27256,4	193,17
47,9	31,3-33,1	132	41	21,03	3020,3	20,84
49,2	33,1-33,7	162	45	22,88	4106,3	28,09

## C.1 Sedimentationswerte im Labormaßstab

In diesem Abschnitt werden die Messdaten der Laborexperimente zur Erfassung der Partikelsedimentation vorgestellt. Hierbei werden die Einsatzstoffe und der Anorganikgehalt variiert, und der Temperatureinfluss untersucht. Vorab kann festgehalten werden, dass die HTC-Kohle in allen Flüssigkeiten als sedimentationsstabil bezeichnet werden kann.

### C.1.1 Absinkverhalten der HTC-Kohle im Vergleich mit Strohkokks

Abbildung C.1 zeigt den Sedimentationsverlauf der ungemahlene Kollektive (Strohkokks und HTC-Kohle), welche mit  $ca. d_{WD} \approx 28 \mu m$  auch etwa gleich groß sind, aber wie eingangs schon beschrieben aufgrund der unterschiedlichen Pyrolysebedingungen unterschiedliche Suspensionskonsistenzen aufweisen. Während die Strohkokksuspension, wie schon in Abbildung 6.1 beschrieben, bereits nach 4 h eine signifikante Flüssigkeitsabscheidung zeigt, sind die HTC-Suspensionen auch nach längeren Standzeiten als sedimentationsstabil zu betrachten.



**Abbildung C.1** – Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Sedimentation in Schwelwassersuspensionen mit  $\approx 26$  m.-% Koksanteil [Nic15c]

### C.1.2 Messwerte unter Variation der Einsatzstoffe

In den nachfolgenden Tabellen sind die Messergebnisse aus den Kombinationen aller Einsatzstoffe dokumentiert.

**Tabelle C.1** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 38,17 \text{ m.-%}$  gemahlenem Strohkok (SKG) in Ethylenglykol (EG)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	39,90%	38,26%	36,55%	37,30%	36,51%
133 mm	37,49%	38,60%	36,47%	38,83%	39,25%
95 mm	39,38%	38,12%	39,54%	38,85%	38,34%
57 mm	38,21%	38,12%	40,63%	38,56%	39,15%
19 mm	35,86%	37,73%	37,64%	37,31%	37,62%

**Tabelle C.2** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 29,50 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkok (SK) in Ethylenglykol

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	29,88%	29,58%	30,19%	27,74%	27,11%
133 mm	29,14%	30,01%	29,49%	29,15%	29,55%
95 mm	29,80%	28,99%	30,49%	29,94%	29,93%
57 mm	29,80%	29,36%	29,26%	30,62%	30,57%
19 mm	28,86%	29,58%	28,08%	30,05%	30,32%

**Tabelle C.3** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 36,94 \text{ m.-%}$  Holzkok (HK) in Ethylenglykol (EG)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	37,03%	37,12%	32,59%	6,17%	0,93%
133 mm	36,91%	37,08%	35,57%	43,20%	40,71%
95 mm	37,16%	37,80%	37,34%	45,00%	47,31%
57 mm	37,09%	36,22%	38,60%	46,12%	48,19%
19 mm	36,48%	36,49%	40,62%	44,22%	47,57%

**Tabelle C.4** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 47,32 \text{ m.-%}$  gemahlenem Strohkok (SKG) in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage
171 mm	48,79%	49,31%	44,81%	46,35%
133 mm	47,37%	49,00%	48,15%	47,60%
95 mm	47,79%	46,92%	47,95%	47,53%
57 mm	46,44%	44,43%	47,34%	47,73%
19 mm	46,21%	46,96%	48,35%	47,38%

**Tabelle C.5** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 35,80 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkok (SK) in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	35,75%	35,38%	36,11%	36,95%	34,46%
133 mm	36,07%	35,77%	35,95%	36,46%	36,19%
95 mm	35,84%	35,57%	35,80%	35,49%	36,58%
57 mm	35,60%	36,08%	36,27%	35,22 %	36,23%
19 mm	35,75%	36,18%	34,87%	34,89%	35,55%

**Tabelle C.6** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 21,76 \text{ m.-%}$  HTC-Kohle in Ethylenglykol

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	21,96%	21,49%	20,53%	20,03%	19,28%
133 mm	21,80%	21,52%	22,25%	20,02%	21,23%
95 mm	21,67%	22,70%	21,63%	21,29%	22,07%
57 mm	22,02%	21,76%	22,52%	23,11%	23,44%
19 mm	21,35%	21,33%	21,87%	24,36%	22,77%

**Tabelle C.7** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 43,72 \text{ m.-%}$  Holzkoks (HK) in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage
171 mm	42,75%	43,24%	41,71%	40,65%
133 mm	43,70%	43,48%	43,87%	44,56%
95 mm	43,98%	43,92%	44,26%	44,61%
57 mm	44,05%	44,07%	44,28%	44,40%
19 mm	44,14%	43,89%	44,52%	44,45%

**Tabelle C.8** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 29,68 \text{ m.-%}$  HTC-Kohle in der Leichtfraktion des Schwelteers (LFST)

Höhe	4 h	8 h	3 Tage	7 Tage
171 mm	29,12%	30,21%	30,01%	30,89%
133 mm	30,41%	29,57%	29,75%	29,72%
95 mm	29,78%	29,98%	29,73%	29,76%
57 mm	29,29%	29,69%	29,60%	29,61%
19 mm	29,81%	28,98%	29,28%	28,42%

**Tabelle C.9** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 42,74 \text{ m.-%}$  gemahlenem Strohkok (SKG) in Schwelwasser (SW)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage
171 mm	42,69%	40,14%	38,19%	34,09%
133 mm	42,59%	42,97%	43,39%	45,57%
95 mm	42,26%	44,71%	43,17%	45,09%
57 mm	43,67%	41,74%	44,53%	44,39%
19 mm	42,47%	44,13%	44,40%	44,56%

**Tabelle C.10** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 41,04 \text{ m.-%}$  Holzkoks (HK) in Schwelwasser (SW)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag
171 mm	36,35%	30,76%	24,33%
133 mm	41,75%	42,00%	44,80%
95 mm	41,55%	43,25%	45,57%
57 mm	42,61%	44,84%	45,57%
19 mm	42,92%	44,35%	44,91%

**Tabelle C.11** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 26,79 \text{ m.-%}$  HTC-Kohle in Schwelwasser (SW)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag
171 mm	26,36%	27,52%	27,22%
133 mm	26,75%	26,72%	26,67%
95 mm	27,33%	26,86%	26,84%
57 mm	26,77%	26,76%	27,10%
19 mm	26,73%	26,10%	26,12%

**Tabelle C.12** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 24,88 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkok (SK, mit Aschegehalt 24,3 m.-%) in Schwelwasser (SW)

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	13,21%	12,98%	12,32%	14,83%	10,99%
133 mm	28,39%	27,28%	28,05%	27,64%	28,59%
95 mm	27,89%	28,00%	28,29%	27,35%	28,41%
57 mm	27,66%	28,24%	28,10%	27,63%	28,58%
19 mm	27,23%	27,93%	27,66%	26,97%	27,85%

### C.1.3 Messwerte zum Einfluss des Anorganikanteils

Die nachfolgenden Untersuchungen mit erhöhten Aschegehalten von  $c_A = 33,3\text{ m.} - \%$  und  $c_A = 38,7\text{ m.} - \%$  beziehen sich auf die Messwerte aus Tabelle C.12, in welcher eine Suspension mit einem Strohkokks-Anorganikanteil von  $c_A = 24,3\text{ m.} - \%$  untersucht wurde.

**Tabelle C.13** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 26,61\text{ m.} - \%$  ungemahlenem Strohkokks (SK) im Schwelwasser (SW) mit einem auf  $33,3\text{ m.} - \%$  erhöhten Anorganikgehalt im Feststoff

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	17,18%	13,64%	17,61%	17,95%	18,04%
133 mm	28,72%	29,65%	29,41%	28,72%	28,49%
95 mm	29,03%	29,81%	28,86%	28,63%	28,79%
57 mm	29,06%	30,09%	28,59%	29,07%	28,96%
19 mm	29,06%	29,85%	28,60%	28,66%	28,79%

**Tabelle C.14** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 25,15\text{ m.} - \%$  ungemahlenem Strohkokks (SK) im Schwelwasser (SW) mit einem auf  $38,7\text{ m.} - \%$  erhöhten Anorganikgehalt im Feststoff

Höhe	4 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	1,24%	1,65%	1,99%	1,54%
133 mm	25,24%	7,52%	6,67%	6,93%
95 mm	31,60%	36,98%	36,91%	37,24%
57 mm	32,81%	40,21%	40,45%	40,54%
19 mm	34,87%	39,46%	39,77%	39,57%

### C.1.4 Messwerte zum Temperatureinfluss

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden neben den Experimenten bei Raumtemperatur die Umgebungstemperaturen wie nachfolgend vorgestellt auf  $T = 35^\circ\text{C}$  und  $T = 45^\circ\text{C}$  erhöht.

**Tabelle C.15** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{start}}=26\text{m.}\%$  ungemahlenem Strohkok (Aschegehalt  $c_A=35,8\text{m.}\%$ ) im Schwelwasser bei Raumtemperatur

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	14,22%	6,77%	12,66%	5,66%	4,56%
133 mm	29,71%	30,63%	30,82%	31,03%	30,72%
95 mm	30,40%	31,16%	31,36%	32,48%	31,24%
57 mm	30,74%	32,62%	31,40%	32,28%	31,91%
19 mm	31,02%	32,49%	32,01%	32,52%	32,85%

**Tabelle C.16** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{start}}=26\text{m.}\%$  ungemahlenem Strohkok (Aschegehalt  $c_A=35,8\text{m.}\%$ ) im Schwelwasser bei  $T = 35^\circ\text{C}$

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	4,73%	3,32%	0,85%	0,51%	1,25%
133 mm	31,53%	29,99%	27,76%	27,28%	28,47%
95 mm	32,31%	31,70%	31,09%	30,90%	30,90%
57 mm	32,35%	32,91%	32,98%	33,16%	32,80%
19 mm	32,75%	33,22%	33,83%	33,89%	33,15%

**Tabelle C.17** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{start}}=26\text{m.}\%$  ungemahlenem Strohkok (Aschegehalt  $c_A=35,8\text{m.}\%$ ) im Schwelwasser bei  $T = 45^\circ\text{C}$

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	3,76%	0,33%	0,43%	0,27%	0,30%
133 mm	31,69%	28,45%	27,87%	27,81%	27,33%
95 mm	31,30%	32,35%	31,86%	30,85%	30,03%
57 mm	31,69%	32,82%	33,19%	33,37%	32,69%
19 mm	33,49%	33,14%	33,76%	33,76%	33,54%



## C.2 Sedimentationswerte des Strohkokses in Schwelwasser im Sedimentationsturm

In den nachfolgenden Tabellen werden die Messwerte der Sedimentationsexperimente im Sedimentationsturm vorgestellt. Hierbei werden Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen unter Variation der Befüllungshöhe nach verschiedenen Standzeiten untersucht.

**Tabelle C.18** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{start}} = 31,4 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkokses (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von  $\Delta h = 84 \text{ cm}$

Höhe	1 Tag	3 Tage	7 Tage	14 Tage
81 mm	0,31%			
75 mm	0,45%	0,31%		
69 mm	1,75%	1,03%	0,82%	0,60%
63 mm	26,23%	23,01%	20,24%	19,36%
57 mm	29,45%	28,13%	26,44%	25,35%
51 mm	32,22%	31,34%	30,87%	29,59%
45 mm	32,48%	32,56%	32,06%	32,56%
39 mm	32,04%	32,32%	32,79%	33,19%
33 mm	32,19%	31,87%	32,16%	33,33%
27 mm	31,88%	31,97%	33,01%	33,76%
21 mm	32,31%	32,00%	33,46%	33,89%
15 mm	32,46%	32,71%	33,14%	34,28%
9 mm	32,19%	32,03%	33,40%	33,83%
3 mm	32,20%	33,01%	34,07%	34,04%

**Tabelle C.19** – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von  $\sigma_{\text{Start}} = 23,2 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkokos (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von  $\Delta h = 150 \text{ cm}$

Höhe	1 Tag	3 Tage	7 Tage	14 Tage
147 mm	0,00%			
141 mm	2,88%	1,28%		
135 mm	1,91%	0,84%	0,38%	
129 mm	1,09%	0,34%		0,21%
123 mm	3,25%	1,14%		0,69%
117 mm	17,99%	6,40%	1,42%	0,44%
111 mm	25,40%	25,84%	19,55%	6,31%
105 mm	27,89%	27,56%	25,97%	26,01%
99 mm	27,54%	27,55%	26,95%	26,52%
93 mm	28,11%	28,37%	28,05%	26,07%
87 mm	27,20%	28,65%	28,08%	26,76%
81 mm	27,89%	28,78%	27,59%	26,87%
75 mm	27,82%	28,81%	27,92%	27,79%
69 mm	27,61%	28,72%	28,77%	27,64%
63 mm	27,07%	29,16%	28,34%	28,32%
57 mm	27,43%	29,77%	28,50%	28,95%
51 mm	28,27%	29,16%	28,30%	28,01%
45 mm	28,27%	28,73%	28,72%	28,29%
39 mm	27,88%	28,31%	28,72%	27,73%
33 mm	30,05%	28,89%	29,30%	28,04%
27 mm	26,97%	29,22%	28,30%	28,68%
21 mm	26,70%	27,91%	28,46%	28,02%
15 mm	27,36%	29,26%	29,38%	28,16%
9 mm	27,21%	28,60%	28,54%	28,88%
3 mm	26,58%	29,55%	28,60%	28,85%

**Tabelle C.20** – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von  $\sigma_{\text{Start}} = 26,0 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkokk (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von  $\Delta h = 150 \text{ cm}$

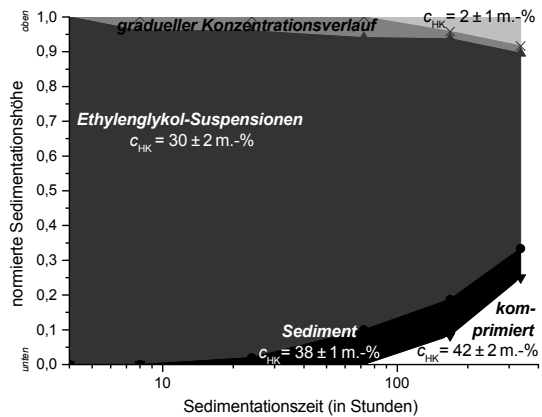
Höhe	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage	14 Tage
147 mm	0,00%				
141 mm	1,53%	1,10%			
135 mm	2,34%	1,39%	0,56%	0,64%	0,09%
129 mm	1,70%	0,96%	0,42%	0,46%	0,09%
123 mm	17,59%	4,74%	0,89%	0,64%	0,27%
117 mm	23,72%	4,09%	0,73%	0,63%	0,56%
111 mm	27,63%	13,97%	7,20%	1,37%	0,80%
105 mm	26,76%	24,95%	25,70%	11,29%	12,54%
99 mm	29,72%	29,83%	31,08%	30,92%	30,66%
93 mm	30,53%	32,54%	31,67%	32,00%	32,56%
87 mm	30,41%	32,25%	32,21%	31,75%	31,14%
81 mm	30,81%	33,37%	32,49%	32,82%	32,99%
75 mm	31,25%	33,69%	32,33%	32,89%	32,15%
69 mm	32,07%	33,16%	32,10%	31,91%	31,45%
63 mm	31,20%	33,37%	32,78%	32,44%	33,11%
57 mm	33,20%	34,47%	32,60%	32,54%	32,65%
51 mm	32,35%	32,70%	31,93%	32,78%	32,51%
45 mm	33,07%	33,37%	32,07%	32,13%	32,51%
39 mm	32,89%	33,68%	31,90%	32,26%	32,13%
33 mm	32,49%	33,66%	31,96%	33,33%	33,27%
27 mm	32,87%	33,05%	32,26%	34,30%	32,56%
21 mm	32,20%	32,80%	31,83%	32,83%	32,26%
15 mm	32,40%	33,69%	31,72%	32,59%	33,16%
9 mm	32,54%	33,00%	32,57%	32,82%	32,66%
3 mm	32,57%	32,80%	33,39%	33,40%	33,20%

### C.3 Sedimentationsmodellierung

In Abschnitt 6.3.2 wurden verschiedene Sedimentationszonen von Strohkokks in Schwelwasser modelliert. Für die Abgrenzung der verschiedenen Konzentrationsbereiche wurden die in Tabelle C.22 gezeigten Regressionsfunktionen verwendet. Im Vergleich dazu ist in Abbildung C.2 das Zonensedimentationsverhalten von Holzkokks in Ethylenglykol gezeigt.

**Tabelle C.21** – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von  $\sigma_{\text{Start}} = 26,00 \text{ m.-%}$  ungemahlenem Strohkokks (SK) in Schwelwasser (SW) und einer Sedimentationshöhe von  $\Delta h = 84 \text{ cm}$

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage	14 Tage
81 mm	2,15%	0,81%	0,31%			
75 mm	3,69%	0,73%	0,45%	0,31%	0,37%	0,44%
69 mm	22,33%	6,54%	1,75%	1,03%	0,64%	0,62%
63 mm	28,00%	26,21%	14,48%	2,14%	1,28%	1,38%
57 mm	30,58%	29,64%	29,45%	24,67%	11,86%	8,37%
51 mm	30,53%	31,92%	32,22%	31,34%	31,77%	32,58%
45 mm	31,08%	32,23%	32,48%	32,56%	32,15%	33,79%
39 mm	31,52%	32,42%	32,04%	32,32%	31,78%	33,63%
33 mm	30,26%	32,30%	32,19%	31,87%	32,33%	33,24%
27 mm	32,02%	32,09%	31,88%	31,97%	32,63%	33,27%
21 mm	32,09%	32,31%	32,31%	32,00%	33,27%	33,01%
15 mm	31,09%	32,74%	32,46%	32,71%	32,92%	32,69%
9 mm	31,14%	32,21%	32,19%	32,03%	33,33%	33,40%
3 mm	31,04%	31,95%	32,20%	33,01%	33,20%	32,92%



**Abbildung C.2** – Sedimentationszonen beim Absetzen von 30 m.-% Holzkoks in Ethylenglykol (Messwerte aus [Str13])

**Tabelle C.22** – Funktionen (Regressionsmodelle: Gauss und Exponential) zur Beschreibung der Sedimentationszonen von ungemahlenem Strohkoks in Schwelwasser

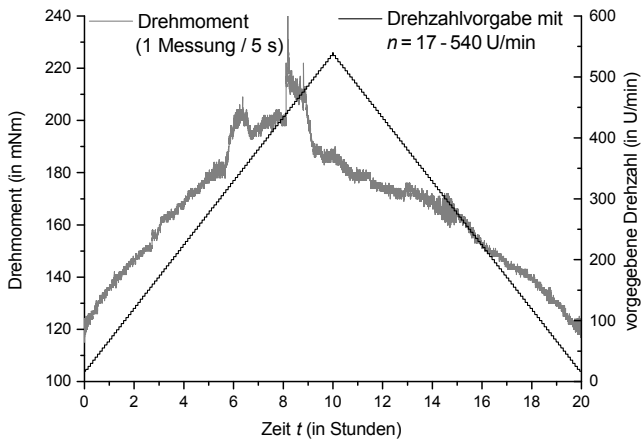
<b>Suspension</b>	<b>Phasengrenze</b>	<b>Funktion</b>
Schwelwasser mit 19,0m.-% ungemahlenem Strohkoks	Klarflüssigkeit - Suspension	$h_{Ph} = 0,655 + 0,46 \cdot \exp(-2((t + 3,308) / 9,064)^2)$
Schwelwasser mit 23,2m.-% ungemahlenem Strohkoks	Klarflüssigkeit - Suspension	$h_{Ph} = 0,807 + 11,474 \cdot \exp(-2((t + 23,11) / 16,28)^2)$
Schwelwasser mit 26,0m.-% ungemahlenem Strohkoks	Klarflüssigkeit - Suspension	$h_{Ph} = 0,765 + 12633 \cdot \exp(-2((t + 157,227) / 67,274)^2)$
Schwelwasser mit 31,3m.-% ungemahlenem Strohkoks	Klarflüssigkeit - Suspension	$h_{Ph} = 0,921 + 0,078 \cdot \exp(-2((t + 0,222) / 4,156)^2)$
Schwelwasser mit 26,0m.-% ungemahlenem Strohkoks	Sedimentationszone oben - Suspension	$h_o = 0,761 + 3510 \cdot \exp(-2 \cdot ((t + 40,257) / 18,361)^2)$
Schwelwasser mit 31,3m.-% ungemahlenem Strohkoks	Sedimentationszone oben - Suspension	$h_o = 0,667 + 0,34 \cdot \exp(-0,139t)$
Schwelwasser mit 26,0m.-% ungemahlenem Strohkoks	Suspension - untere Sedimentationszone	$h_u = 0,761 - 0,815 \cdot \exp(-0,469t)$
Schwelwasser mit 31,3m.-% ungemahlenem Strohkoks	Suspension - Sediment	$h_{sed} = 0,662 - 0,677 \cdot \exp(-0,148t)$
Schwelwasser mit 26,0m.-% ungemahlenem Strohkoks	Sedimentationszone unten - Sediment	$h_{sed} = 0,701 - 0,721 \cdot \exp(-0,205t)$

## D.1 Homogenhalten von Suspensionen

In diesem Abschnitt werden ergänzende Grafiken der Rührexperimente vorgestellt, sowie für die Beschreibung des freien Fließverhaltens im Kontext der Pumpbarkeit Experimente zum Ausflussverhalten aus Behältern durchgeführt.

### D.1.1 Langzeitversuch zum Leerlaufdrehmoment

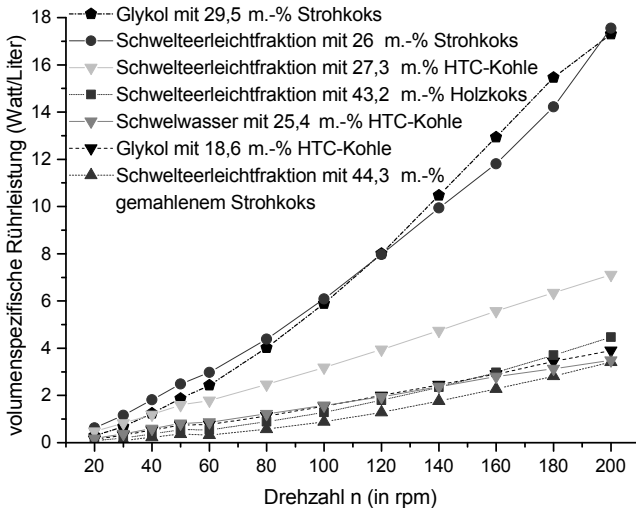
Der Langzeitversuch zum Leerlaufdrehmoment des Rührmotors der Firma *Heidolph Instruments GmbH & Co KG (Typ RZR 2102 control Z)* wurde in Getriebestufe II und ohne eingesetzten Rührer durchgeführt.



**Abbildung D.1** – Langzeitversuch zum Leerlaufdrehmoment des Rührmotors der Firma *Heidolph Instruments GmbH & Co KG (Typ RZR 2102 control Z)*

## D.1.2 Leistungs-Charakteristik beim kontinuierlichen Rühren verschiedener Suspensionen

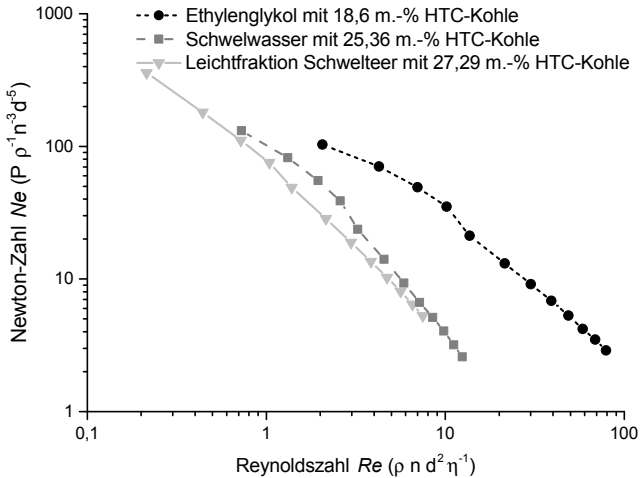
Für die in Abbildung D.2 gezeigten Rührleistungen wurde das IKA-Rührwerk verwendet. Die nicht gezeigten Suspensionen mit gemahlenem Strohkoks und Holz jeweils zu (im Mittel) 40,4 m.-% in Ethylenglykol und Schwelwasser weisen zu geringe Leistungsaufnahmen nahe 0 W auf. Im Gegensatz dazu war eine Schwelwassersuspension mit  $\approx 26$  m.-% ungemahlenem Strohkoks zu zäh für ein zuverlässiges Rühren.



**Abbildung D.2** – Volumenspezifische Rührleistung (gerührtes Volumen 2,5 l) als Funktion der Drehzahl unter Verwendung verschiedener Suspensionen

Wird im Vergleich zu Abbildung 7.1 die flüssige Phase bei konstantem Feststoff (in diesem Fall HTC-Kohle) variiert, so ergibt sich der in Abbildung D.3 illustrierte *Ne-Re*-Zusammenhang: Obwohl die Grundviskositäten des Schwelwassers um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die Viskosität der Leichtfraktion des Schwelteers, zeigen diese beiden Suspensionen bei vergleichbarer Feststoffkonzentration eine sehr ähnliche Rührleistungs-Charakteristik, was nochmals die Dominanz des Feststoff-Einflusses belegt.





**Abbildung D.3** – Charakteristik der Rührleistung bei Verwendung eines Wendelrührers (IKA-Rührwerk) unter Variation der flüssigen Phase in HTC-Kohle-Suspensionen

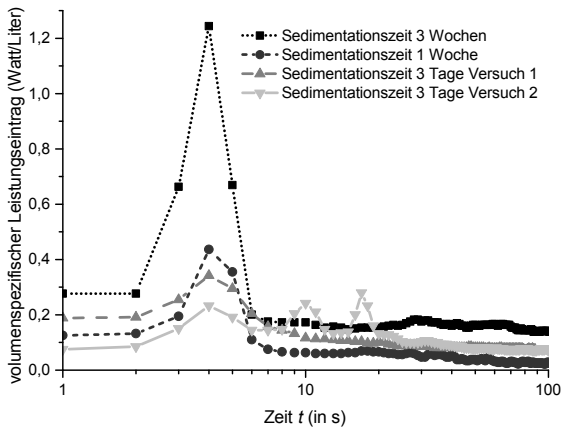
Bei Verwendung von Ethylenglykol konnte keine vergleichbare Feststoffkonzentration eingemischt werden, da die HTC-Kohle in Verbindung mit Ethylenglykol ab 18 m.-% eine zu zähe bis hin zu klebrige Suspension während des Mischens ergab. Während des Rührens (mit vergleichsweise langsameren Drehzahlen) kommt die Klebrigkeit der Suspension nicht in gleichem Maße zum Tragen. Dies ergibt in Kombination mit der geringeren Feststoffkonzentration kleinere Viskositäten, weswegen bei gleichem Leistungseintrag größere Reynoldszahlen erreicht werden. Konsequenterweise zeigt die glykolbasierte Suspension einen weiter rechts liegenden Kurvenverlauf. Diese Ausnahme ist für die Ermittlung der Ausgleichsfunktion (7.1) nicht berücksichtigt worden.

## D.2 Ergänzende Grafiken zu den Aufrührversuchen

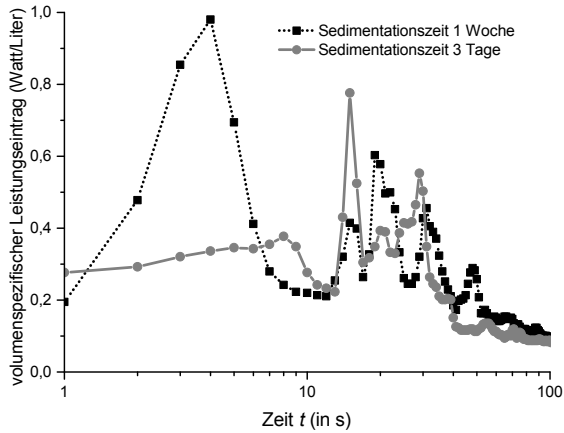
Ergänzend zu den Aufrührversuchen in Abschnitt 7.1.2 werden nachfolgend weitere Grafiken zum Anfahren aus abgesetzten Suspensionen vorgestellt.

### D.2.1 Variation von Feststoffkonzentration und Standzeit im heidolph-Rührwerk

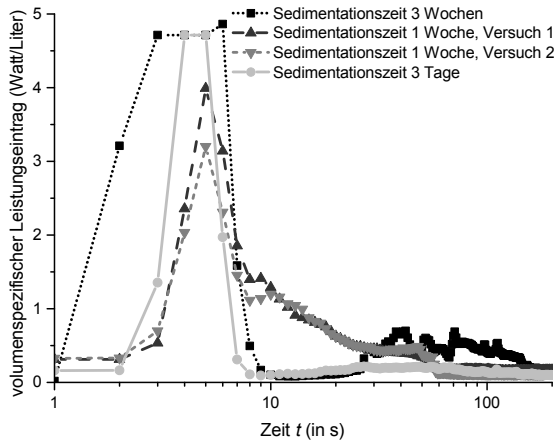
Ergänzend zu Abschnitt 7.1.2.1 werden in diesem Abschnitt weitere Grafiken zum Anfahren aus abgesetzten Suspensionen vorgestellt, wobei in diesem Fall das heidolph-Rührwerk ohne Anlaufschutz eingesetzt wird.



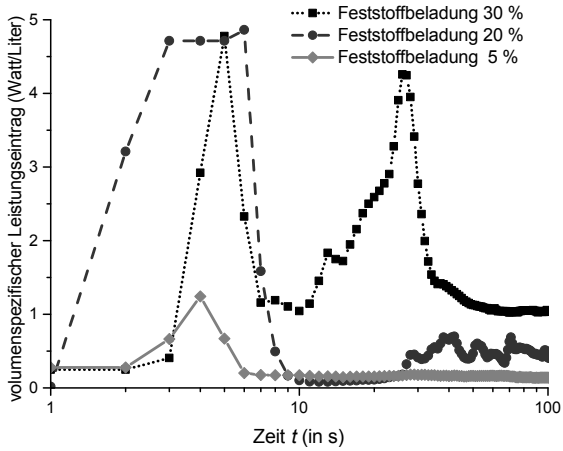
**Abbildung D.4** – Einfluss der Sedimentationszeit auf das volumenspezifische Aufrührleistung bei einem Feststoffgehalt von 5 % ungemahlenem Strohkokk in Glykol



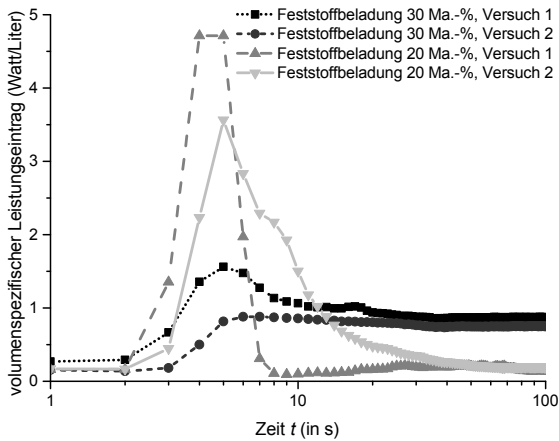
**Abbildung D.5** – Einfluss der Sedimentationszeit auf das volumenspezifische Aufrührleistung bei einem Feststoffgehalt von 10% ungemahlenem Strohkokk in Glykol



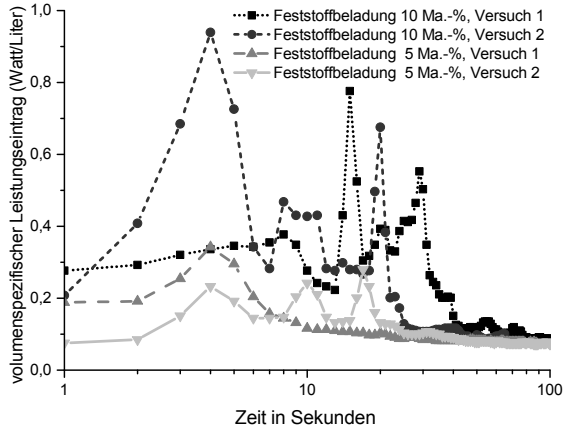
**Abbildung D.6** – Einfluss der Sedimentationszeit auf die volumenspezifische Aufrührleistung bei einem Feststoffgehalt von 20% ungemahlenem Strohkokk in Glykol



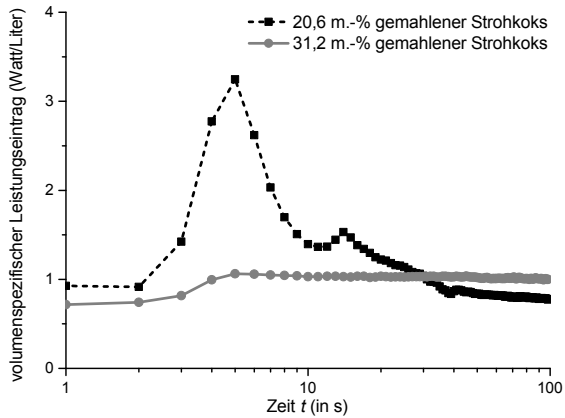
**Abbildung D.7** – Einfluss des Feststoffgehalts von ungemahlenem Strohkok in Glykol auf die Aufrührleistung bei dreiwöchiger Sedimentationszeit



**Abbildung D.8** – Einfluss des 20 und 30 %-Feststoffgehalts von ungemahlenem Strohkok in Glykol auf die Aufrührleistung bei dreitägiger Sedimentationszeit



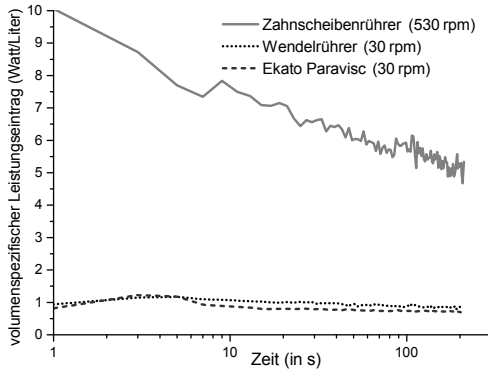
**Abbildung D.9** – Einfluss des 5 und 10 %-Feststoffgehalts von ungemahlenem Strohkokks in Glykol auf die Aufrührleistung bei dreitägiger Sedimentationszeit



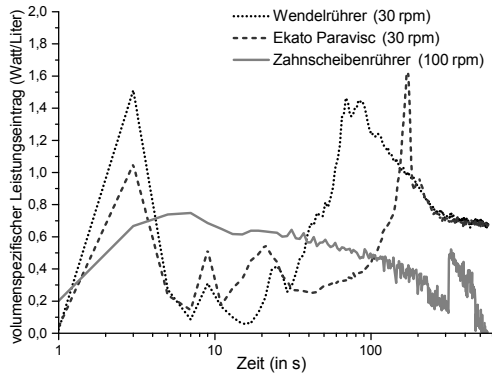
**Abbildung D.10** – Einfluss des Feststoffgehalts auf die volumenspezifische Aufrührleistung bei dreitägiger Sedimentationszeit von gemahlenem Strohkokks in Glykol

## D.2.2 Variation des Rührorgans im IKA-Rührwerk

Ergänzend zu den Aufrührversuchen in Abschnitt 7.1.2.5 werden nachfolgend weitere Grafiken zum Anfahren aus abgesetzten Suspensionen vorgestellt, wobei in diesem Fall das IKA-Rührwerk mit Anlaufschutz eingesetzt wird.



**Abbildung D.11** – Einfluss des Rührorgans auf den Leistungseintrag zum Aufwirbeln einer 2,5l-Glykolsuspension mit 29,45 m.-% ungemahlenem Strohkokk nach 3 Tagen Sedimentationszeit



**Abbildung D.12** – Einfluss des Rührorgans auf den Leistungseintrag zum Aufwirbeln einer 2,5l-Glykolsuspension mit 29,45m.-% ungemahlenem Strohkokos nach 28 Tagen Sedimentationszeit

### D.3 Untersuchungen zum freien Fließverhalten aus Behälterauslässen

Zur Beschreibung des freien Fließverhaltens wird in der Regel die Viskosität herangezogen. Im Falle des Fließverhaltens des Biosyncrudes wird die Viskosität allerdings stark von geometrischen Parametern wie Rohr- und Ventildurchmesser, Schergeschwindigkeit, Wandreibung (Schlupf, Einfluss Oberflächenrauheit) oder Feststoffkonzentration beeinflusst. Aus diesem Grund wird nachfolgend das Ausflussverhalten aus Behältern durch verschiedene Kugelhahnventile unter Variation des verwendeten Biosyncrudes untersucht.

### D.3.1 Vorstellung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung des Ausflussverhaltens wird ein Kunststoffzylinder mit Innendurchmesser  $d = 144 \text{ mm}$  verwendet, siehe Abbildung D.13, bzw. Konstruktionszeichnungen D.14 und D.15. Der Zylinder hat eine Höhe von  $h = 250 \text{ mm}$ , was eine maximale Befüllung von etwa viereinhalb Litern erlaubt. Die Füllhöhe wird im Laufe der Experimente variiert.

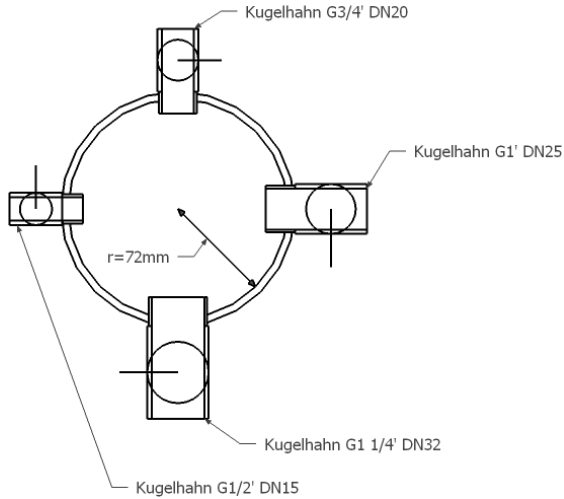


**Abbildung D.13** – Versuchsaufbau zur Erfassung des Ausflussverhaltens von Biosyncrude durch verschiedene Kugelventile

Auf Bodenniveau befinden sich vier Kugelhahnventile mit verschiedenen Durchmessern und Längen, siehe Tabelle D.1. Die in Abbildung D.13 gezeigten Rohrbögen dienen als Spritzschutz für schnellfließende Suspensionen.

Für jeden Versuch wurde der Zylinder mit etwa vier Liter Biosyncrude gefüllt und die Anfangsbeladung  $m_0$  (in kg) gewogen. Anschließend wurde eines der Ventile geöffnet, sodass der Biosyncrude in einen Eimer fließen konnte, dessen Gewichtszunahme über eine Waage erfasst wurde. Aufgrund der Waagen-Messgenauigkeit wurden die Signale nicht sekundlich, sondern diskretisiert mit jeder erfassten Gewichtsänderung ausgewertet, und mit einer Ausgleichsfunktion der Form  $m = m_0 \cdot e^{-Rt}$  die verbleibende Beladung im Messzylinder angenähert.



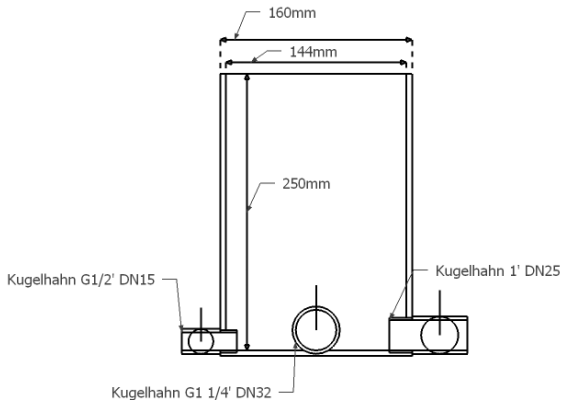


**Abbildung D.14** – Technische Zeichnung des Versuchszyinders für die Ausflussexperimente, Draufsicht

**Tabelle D.1** – Verwendete Kugelhahnventile im Rahmen der Ausflussexperimente

<b>Kugelhahnventil</b>	<b>Innendurchmesser</b>	<b>Länge</b>
G ½, DN15	16 mm	50 mm
G ¾, DN20	22 mm	58 mm
G 1, DN25	27 mm	69 mm
G 1 ¼, DN32	36 mm	81 mm

Da zu jedem Messzeitpunkt über das gewogene Gewicht die korrelierende Füllhöhe im Zylinder berechnet werden kann, wird über die Ableitung  $\dot{m}$  die Ausflussgeschwindigkeit berechnet, und kann als Funktion der Füllhöhe beschrieben werden, wobei zur Höhen-Veranschaulichung der Massenstrom  $\dot{m}$  in g/s als Abszisse, und nicht als Ordinate verwendet wird.

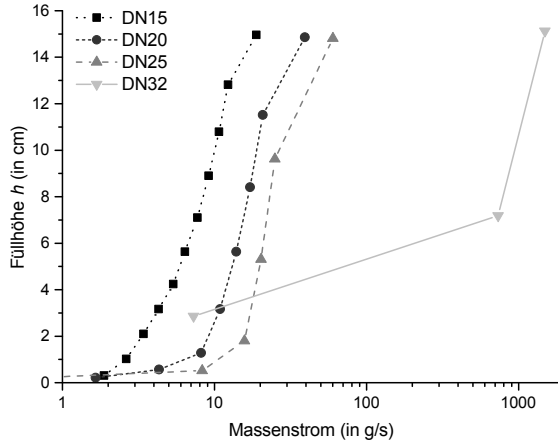


**Abbildung D.15** – Technische Zeichnung des Versuchszylinders für die Ausflussexperimente, Frontansicht

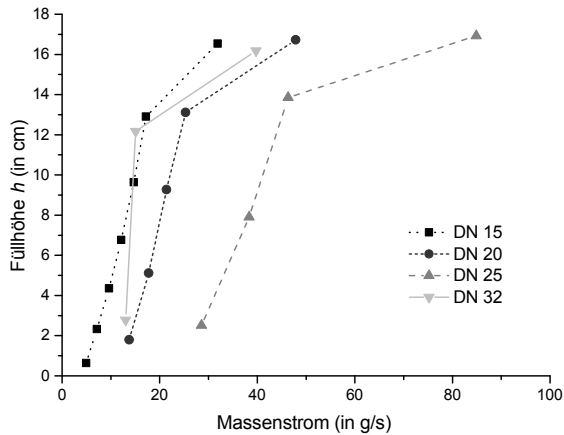
### D.3.2 Einfluss des Kugelventildurchmessers

Abbildung D.16 zeigt, dass der ausfließende Massenstrom bei größerem Ventildurchmesser erwartungsgemäß ansteigt. Ebenfalls erwartungsgemäß steigt die Ausflussgeschwindigkeit bei höherer Behälterfüllung.

Ein ähnliches Bild ergibt sich in Abbildung D.17 bei Schwelwassersuspensionen mit 34,4 m.-% kolloidal gemahlenem Strohkok, wobei „per Labor-mischer kolloidal gemahlen“ gemäß Abbildung 5.17 nicht als gemahlener Strohkok ( $x_{50,WD} < 20\ \mu\text{m}$ ) zu verstehen ist, sondern einem Modalwert von ( $x_{50,WD} \approx 27\ \mu\text{m}$ ) entspricht.

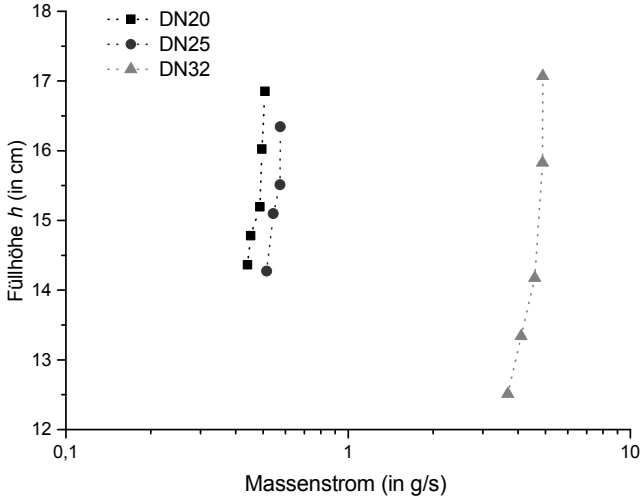


**Abbildung D.16** – Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 38,2m.-% gemahlenem Strohkoks unter Variation des Ventildurchmessers

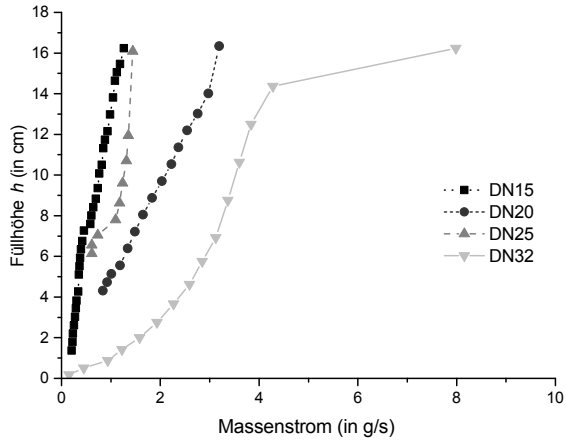


**Abbildung D.17** – Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Schwelwassersuspensionen mit 34,4m.-% kolloidal gemahlenem Strohkoks unter Variation des Ventildurchmessers

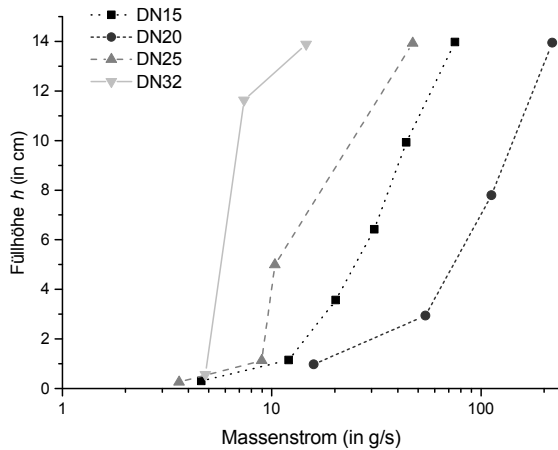
Bei Glykolsuspensionen mit HTC-Kohle ist aufgrund von Verstopfungen nach spätestens einer halben Stunde kein Leerlaufen möglich (siehe Abbildung D.18). Die Glykolsuspensionen mit Holzkoks (siehe Abbildung D.20) und ungemahlenem Strohkoks (siehe Abbildung D.19) ergaben keine eindeutigen Ergebnisse.



**Abbildung D.18** – Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 21,8 m.-% HTC-Kohle unter Variation des Ventildurchmessers



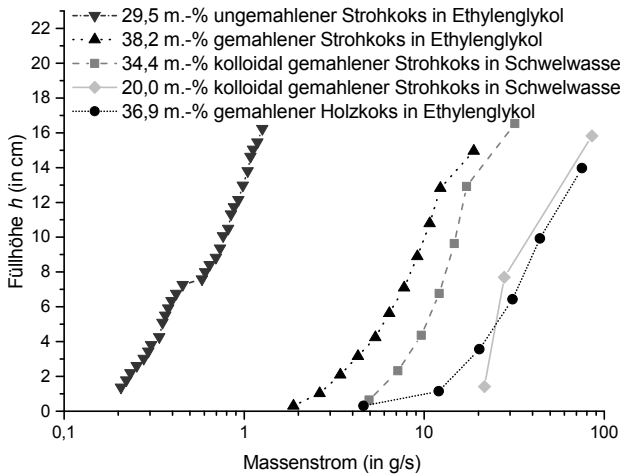
**Abbildung D.19** – Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 29,5 m.-% ungemahlenem Strohkokks unter Variation des Ventildurchmessers



**Abbildung D.20** – Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ausflussgeschwindigkeit von Glykolsuspensionen mit 36,9 m.-% Holzkokks unter Variation des Ventildurchmessers

### D.3.3 Variation des verwendeten Biosyncrudes

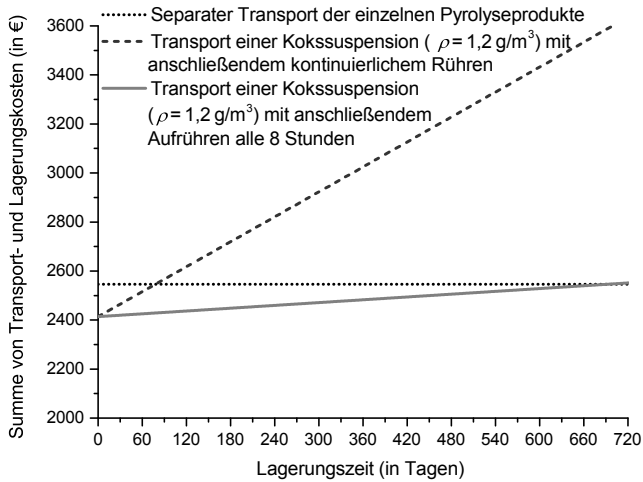
Um den Einfluss der verwendeten Suspension zu beschreiben, zeigt Abbildung D.21 das Ausflussverhalten verschiedener Biosyncrudes durch das kleinste Kugelhahnventil DN15. Während die (kolloidal) gemahlene Kokspulver in ihren jeweiligen Suspensionen zu relativ ähnlichen Ausflussverhalten führen, fließt der in Glykol suspendierte ungemahlene Strohkoksbiosyncrude um mehr als eine Größenordnung langsamer aus dem 16 mm-breiten Ventil.



**Abbildung D.21** – Ausfluss-Charakteristik verschiedener Suspensionen durch ein Kugelhahnventil mit  $d = 16\text{mm}$

## E.1 Weitere Überlegungen zu Transport und Lagerung der Pyrolyseprodukte

Im Vergleich zu Abbildung 8.4 zeigt Abbildung E.1 die Kosten für Bahntransport und Lagerung von 60t Pyrolyseprodukten unter Variation der Produktkonfiguration.



**Abbildung E.1** – Kosten für Bahntransport und Lagerung von 60t Pyrolyseprodukten unter Variation der Produktkonfiguration





# THOMAS NICOLEIT

## Persönliche Daten

---

Geburtsdatum: 23. Juli 1985  
Geburtsort: Pforzheim, Deutschland  
Kontakt-E-Mail: t.nicoleit@studentec.de

## Bildungsweg

---

Sep 92 – Jun 00 Waldorfschule, Pforzheim

Sep 00 – Jun 06 Fritz Erler **Wirtschaftsgymnasium**, Pforzheim

Okt 06 – Feb 12 **Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**  
Maschinenbau (Dipl.), Vertiefung: Produktentwicklung & Konstruktion

- Stipendium der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw)

Mär 12 – Dez 15 **Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**  
Doktorand am Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT)

- Promotionsförderung der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw)
- Dr. Tyczka Energiepreis zur Förderung nachhaltiger Energie

Feb 13 – Jul 16 **Collège des Ingénieurs (CDI)**  
Master of Business Administration (MBA)

- Promotionsprogramm "Science & Management" in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- Industrieprojekt im Bereich Organisationsentwicklung als Assistent der Geschäftsleitung bei schülke GmbH, Norderstedt (Jan-Jul 2016)

## Beruflicher Werdegang

---

Jul 06 – Sep 06 Grundpraktikum bei **Schroff GmbH / Pentair Inc.**, Straubenhardt

- Lehrwerkstatt, Betriebsinstandhaltung, Qualitätsmanagement

Jan 08 – Mär 09 HiWi am **Institut für Angewandte Materialien** (ehem. IWK), Karlsruhe

- Themisch-mechanische Ermüdungsversuche, Tutor für Praktikum

Okt 10 – Feb 11 KIT-Kooperationsprojekt mit **Voith Paper Fiber Systems**, Ravensburg

- Innovationsprojekt im Recyclingprozess von Altpapier

Nov 08 – Okt 15 Gründer von **studentec**, Karlsruhe  
Deutschlands erstes studentisches Ingenieurbüro für **kreative Produktentwicklung** und Konstruktion, mit ~ 50 aktiven Mitgliedern

- Erstellung von Businessplan, Portfolio und Vereinsatzung
- Aufbau der **Kundenakquise**
- **Projektleitung** von fünf Industrieprojekten
- Interne Schulungen zu Projektmanagement, Akquise & Vertriebskommunikation, Strategie, Führung und Teamleitung

Mär 11 – Jul 11 Industriepraktikum bei **Lurgi GmbH / AirLiquide**, Frankfurt a.M.

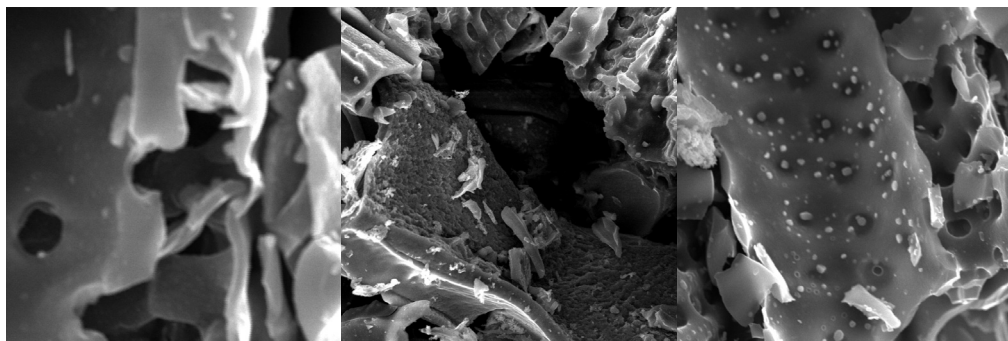
- Optimierung von Anlagenkomponenten der bioliq®-Pilotanlage

Okt 12 – Dez 13 Dozent an der **Dualen Hochschule** Baden-Württemberg, Karlsruhe

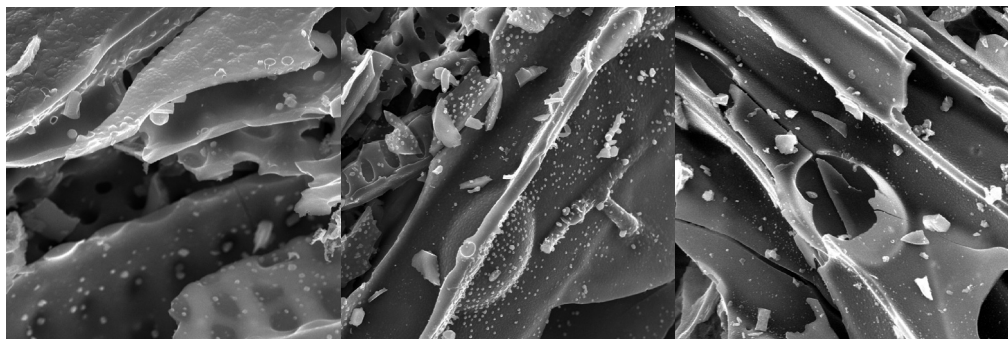
- Produktentwicklung und Konstruktion
- Innovationsmanagement und Kreativitätstechniken

Seit Okt 16 **GEMÜ** Gebrüder Müller Apparatebau GmbH & Co. KG

- Innovations- und Technologiemanager



Im Rahmen des Karlsruher bioliq®-Verfahrens wird schnellpyrolysiertes Weizenstroh zu Suspensionen umgewandelt, die aus Pyrolysekondensaten und kohleähnlichem Kokspulver bestehen. Diese sogenannten Biosyncrudes werden zu Rohsynthesegas umgesetzt, mit welchem Grundchemikalien oder auch Kraftstoffe synthetisiert werden können. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass eine einzige stabile Suspension basierend auf allen Pyrolyseprodukten nicht herstellbar ist, da sich die Kondensate zu einer organischen und einer wässrigen Phase entmischen. Daher wird die Anwendung zweier Suspensionen vorgeschlagen: Während die organischen Kondensate direkt vergast werden können, werden in die wässrigen Kondensate ein Anteil von 40 m.-% gemahlenem Strohkoks eingemischt. Die letztgenannte Suspension steht nun hinsichtlich Sedimentationsstabilität sowie Misch- und Rührtechnik im Fokus dieser Arbeit. Die Mahlung der hochporösen und länglichen Kokspartikel reduziert sowohl die Sedimentation als auch die Viskosität. Daher können höher konzentrierte Biosyncrudes gemischt werden. Gleichzeitig neigen die erzeugten Suspensionen in einem nur noch geringen Umfang zur Sedimentation.



ISBN 978-3-7315-0575-4



9 783731 505754 >