

2. Juni 1993

Diss. ETH Nr. 10083

# **Kontinuierliches Mischen feiner Feststoffe**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

**Ralf Weinekötter**

Dipl.-Ing. Universität Karlsruhe (TH)

geboren am 4. März 1962

von Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. L. Reh, Referent

Prof. Dr. J. R. Bourne, Korreferent

Zürich 1993

1.6.93

R. Weinekötter

## Zusammenfassung

---

Feine Partikel im Bereich unter 100  $\mu\text{m}$  werden zunehmend in kontinuierlichen Feststoff- und Gas-Feststoffreaktoren umgesetzt, da aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen dieser Partikel der Einsatz kompakter Reaktoren mit kurzen Verweilzeiten möglich ist. Soll ein Feststoffgemisch umgesetzt werden, bietet sich der Einsatz eines kontinuierlichen Mischers direkt vor dem Reaktor an. Damit läßt sich eine Entmischung in Zwischenpuffern vermeiden, die die Qualität einer absatzweise erstellten Mischung vermindern kann. Da bei zeitkonstanter genauer Dosierung der Komponenten im kontinuierlichen Mischer nur eine Quervermischung über kurze Distanzen erfolgen muß, geschieht die Vermischung schnell und gegenüber großvolumigen Chargenmischern mit geringerem Energieaufwand. Trotz dieser Möglichkeiten sind die Erkenntnisse über den kontinuierlichen Mischprozeß bisher begrenzt. Genaue Aussagen über die Mischqualität verlangen aufgrund stochastischer Gesetzmäßigkeiten eine große Anzahl an Messungen.

Um die Mischqualität hinter kontinuierlichen Mischern exakt zu erfassen, wurde ein optisches In-line-Meßsystem entwickelt, welches den Konzentrationsverlauf einer Tracerkomponente im Feststoffgemisch hinter dem Mischer mit hoher Zeitauflösung aufzeichnet. Die Tracerkomponente (SiC oder Pigment Irgalite) unterscheidet sich farblich von der Hauptkomponente  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Laserlicht (514 nm) wird mittels einer mehrfaserigen Lichtleitersonde auf die Mischung geleitet und der reflektierte Anteil über ein Photometer gemessen. Drei Sondentypen wurden untersucht, insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Partikelgröße und des wirksamen Meßvolumens der Sonden. Die Kalibrierkurven der Lichtleitersonden wurden erstmals mit der Kubelka-Munk-Theorie beschrieben.

Die Qualität einer Mischung wurde bisher mit der Varianz der Konzentration einer Tracerkomponente gekennzeichnet. Die große Datenmenge, die heute mit In-line-Messungen für das Feststoffmischen gewonnen werden kann, ermöglicht neu eine weiterführende statistische Beschreibung mit dem Leistungsdichtespektrum der Konzentration, d.h. der Fouriertransformierten Autokovarianzfunktion. Hierdurch charakterisiert man zusätzlich die Mischstruktur.

### III

Zwei Mischer wurden bei verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht. Der starke Einfluß der Partikelgröße bei nicht idealen Mischungen wurde erstmals mit dem Leistungsdichtespektrum im Frequenzbereich von 0,0015 bis 3 Hertz dokumentiert, in welchem sich eine Entmischung der Komponenten in einer Dominanz der tiefen Frequenzen zeigt.

Der Zusammenhang zwischen Güte der Dosierung und Verweilzeit bzw. Verweilzeitverteilung im Feststoffmischer bedurfte einer Klärung. Eine nicht zeitkonstante Dosierung oder Inhomogenitäten im Feedstrom selbst erfordern zusätzlich zur Quer- auch eine Axialvermischung. Eine höhere Axialvermischung wird durch eine breitere Verweilzeitverteilung bewirkt. Letztere wurden ermittelt und zudem durch das Dispersionsmodell in dimensionsloser Form mit der Bodensteinzahl als empirischen Parameter beschrieben. Die Varianzreduktion zwischen Ein- und Auslauf des Mixers wurde gemessen, hierzu wurden die Mischer mit einem fluktuierenden Feed der Tracerkomponente beschickt. Das Verhältnis von Periode der Fluktuation zur mittleren Verweilzeit im Mischer wurde im Bereich von 0,5 bis 4 variiert. Ein Modell zum Abbau von Dosierschwankungen in kontinuierlichen Feststoffmischern wird in Form von Auslegungsdiagrammen dargestellt. Es wird hierbei die Konzentrationsvarianz der Tracerkomponente berücksichtigt, die sich bei zeitkonstanter Dosierung am Mischerausgang ergibt.

Bei gegebener Bodensteinzahl kann man eine hohe Varianzreduktion auf zwei Wegen erreichen: Tieffrequente Dosierschwankungen werden in großvolumigen Mixern mit hohen Verweilzeiten abgebaut. Ein auf den Mischprozeß optimiertes Dosiersystem läßt nur hochfrequente Dosierschwankungen in den Mischer gelangen, dies ermöglicht die Verwendung kompakter Mischer. Letzterer Weg ist verfahrenstechnisch vorzuziehen.

## Summary

---

Fine particles below 100  $\mu\text{m}$  are increasingly converted in continuous solids or gas/solids reactors. The high specific surface of such particles allows the use of small compact reactors with short residence times. If mixtures of solids should be converted, continuous mixers positioned directly in front of the reactor offer advantages. Segregation in buffers and transportation systems is avoided which often destroys the results of preceding batch mixing processes. By feeding the components accurately and at constant rate into the mixer only lateral mixing over short distances is required. Hence the mixing process is shorter and less energy-consuming compared to voluminous batch mixers. Knowledge about continuous mixing is still limited, because, for statistical reasons accurate investigations of mixture quality require numerous measurements. To quantify the quality of mixtures leaving continuous mixers an optical in-line-measuring-system has been developed. It registers the concentration of a tracer component with high time resolution. The tracer component (SiC or pigment Irgalite) differs in colour from the major component  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Laser light (514 nm) is conducted by a multiple fiber optical probe onto the mixture and a photometer measures the amount of reflected light. Three types of probes have been investigated, the influence of particle size and the effective measuring volume of the probes have been determined. The calibration curves of these probes could be described by the Kubelka-Munk-theory for the first time.

Mixture quality is usually described by the concentration variance of a tracer component. The great amount of data for solids mixing processes that can be collected today by personal computers enables newly an extended statistical description by the power density spectrum of the tracer concentration. This spectrum is calculated by Fourier-transformation of the autocovariance-function and characterises the structure of the mixture in addition to the intensity of segregation.

Two mixers have been investigated at different operation conditions. The strong influence of particle size was revealed in the frequency range of 0.0015 to 3 Hz. For segregating particle systems low frequencies dominate the power density spectrum.

The interaction of feeding constancy and residence time or residence time distribution (RTD) in solids mixers needed clarification. A fluctuating feed or inhomogeneities in the feed flux itself demand both axial and lateral mixing. A larger RTD increases axial mixing. RTDs have been measured and described in non-dimensional form by the dispersion model using the Bodenstein number as empirical parameter. By feeding the mixer with a fluctuating tracer concentration, the variance reduction ratio (VRR) was determined. The ratio of fluctuation period to mean residence time has been varied between 0.5 to 4. The results of a model are presented as design diagrams for continuous solids mixing processes. In addition to existing models for fluid mixers this model takes into account the variance at the mixer outlet achieved by feeding at constant rate. For a given Bodenstein-number high variance reduction ratios may be attained in two ways: Low frequency feed fluctuations are buffered in voluminous mixers with high residence times. With an optimised feeding system, however, only high frequency feed fluctuations enter the mixers, thus enabling the use of compact mixers. From a process technique standpoint the latter way is preferable.

## Résumé

---

Il est de plus en plus courant de faire réagir des particules fines d'au-dessous de 100  $\mu\text{m}$  dans des réacteurs continus solides-solides ou gaz-solides. Les grandes surfaces spécifiques de ces particules permettent l'usage de réacteurs compacts à temps de séjour bref. Pour faire réagir un mélange de particules, il est recommandable de mélanger ces particules de façon continue, juste avant de les introduire dans le réacteur. Le problème de la ségrégation du mélange dans des réservoirs, fréquent lors de l'emploi de mélangeurs discontinus, peut ainsi être évité. Si le dosage des composantes dans le mélangeur continu se fait à débit constant, le mélange radial se réalise au bout d'une courte distance. Ainsi le besoin d'énergie et de temps est moins élevé pour un réacteur continu que pour un réacteur à grand volume, mais discontinu. Pour pouvoir évaluer la qualité du mélange à l'aide de calculs statistiques, il faut disposer d'un grand nombre de mesures. Pour cette raison, et malgré les avantages décrits en haut, les connaissances sur la procédure de mélanger de façon continue sont actuellement limitées.

Pour pouvoir déterminer quantitativement la qualité du mélange à sa sortie du mélangeur continu, on a développé un système optique de mesure "in-line". Ce système permet d'enregistrer, de façon pratiquement continue, la concentration de la composante traceuse du mélange à sa sortie du mélangeur. La composante traceuse (SiC ou pigment Irgalite) est d'une autre couleur que la composante principale  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Le système optique de mesure consiste à déterminer, à l'aide d'un photomètre, la partie d'un rayon laser, qui a été reflétée par le mélange. L'éclairage est réalisé à l'aide d'une sonde optique laser à multiples fibres.

Afin de réaliser ces mesures, on a examiné l'influence de la taille des particules et du volume de mesure effectif de la sonde pour trois types différents de sondes. Les courbes de calibration des sondes optiques ont été décrites pour la première fois par la théorie de Kubelka-Munk.

Jusqu'à présent la qualité d'un mélange a été déterminée à l'aide de la variance de la concentration de la composante traceuse. Grâce au nouveau système de mesure "in-line", le nombre de données obtenu est assez important pour permettre un traitement statistique à l'aide de la transformée

## VII

de Fourier de la fonction d'autocovariance. Ceci permet de caractériser non seulement la qualité du mélange, mais aussi sa structure.

On a examiné deux mélangeurs dans des conditions opérationnelles différentes. Dans le cas de mélanges réels, la transformée de Fourier de la fonction d'autocovariance nous montre une dominance des basses fréquences dans le domaine de 0.0015 à 3 Hertz. On observe ici un phénomène de ségrégation dû à l'influence des différentes tailles des particules.

L'interaction de la constance du dosage avec le temps de séjour, respectivement avec la distribution du temps de séjour (DTS), reste à clarifier. Pour venir à bout d'un dosage irrégulier ou de particules inhomogènes, il faut réaliser un mélange non seulement radial, mais aussi axial. Pour améliorer le mélange axial, il convient d'utiliser une DTS plus large. Ces DTS ont été mesurées et représentées, sans dimensions, à l'aide du modèle de dispersion. Le paramètre empirique employé pour cette représentation est le nombre de Bodenstein. On a utilisé un débit fluctuant de la traceuse pour mesurer la réduction de la variance du mélange, qui se fait entre l'entrée et la sortie du mélangeur. Le rapport entre la période de fluctuation et le temps de séjour moyen du mélangeur varie entre 0.5 et 4. Basé sur des diagrammes de dimensionnement, on a réalisé un modèle, qui permet de visualiser la diminution de ces fluctuations dans un mélangeur continu. Ce modèle se base sur la variance de la concentration de la traceuse, mesurée à la sortie du mélangeur. Cette dernière étant introduite à dosage constant.

Si le nombre de Bodenstein est maintenu fixe, on peut réaliser la réduction de la variance de deux façons différentes: En utilisant des mélangeurs à grand volume et à temps de séjour élevé, les variations de dosage à basse fréquence sont réduites. En utilisant un système de dosage, optimisé pour la procédure de mélanger en question, qui ne permet que des variations de dosage à haute fréquence. Ceci rend l'utilisation de mélangeurs compacts possible. Du point de vue de la technique des procédés, la dernière solution est préférable.

## Riassunto

---

Particelle con un diametro inferiore ai 100  $\mu\text{m}$  vengono sempre più frequentemente trasformate all'interno di reattori solido/solido oppure gas/solido a procedimento continuo. La grande superficie specifica di queste particelle permette l'impiego di reattori più compatti nei quali sono possibili tempi di permanenza più brevi. Se si dovesse trasformare un miscuglio con componenti solidi, si potrebbe installare un mescolatore a procedimento continuo direttamente prima del reattore. Facendo ciò si evita una segregazione dei componenti in compartimenti intermedi. Questa segregazione può ridurre la qualità di una miscela ottenuta con un procedimento di mescolamento non continuo. Durante il dosaggio accurato e a velocità costante dei componenti in un mescolatore a procedimento continuo avviene solo un mescolamento trasversale su breve distanza. Ne risulta quindi che il mescolamento ha luogo più rapidamente e con un minor dispendio di energia rispetto a quanto si otterrebbe utilizzando un mescolatore di grosso volume e a procedimento non continuo. Ciò nonostante, le conoscenze dei processi di mescolamento continui sono finora limitate. Dei risultati precisi sulla qualità del mescolamento richiedono infatti un numero elevato di misurazioni per via delle leggi della statistica.

Onde poter rilevare esattamente la qualità del mescolamento all'uscita di mescolatori a procedimento continuo, si è sviluppato un sistema ottico di misurazione diretto. Quest'ultimo registra ad alta risoluzione di tempo l'andamento della concentrazione di una sostanza tracciante (SiC oppure il pigmento Irgalite) in un miscuglio solido all'uscita di un mescolatore a procedimento continuo. La sostanza tracciante si differenzia per il colore dalla componente principale  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Della luce laser (514 nm) viene condotta nel miscuglio tramite una sonda a fibra ottica multipla e un fotometro rileva poi la quantità di luce riflessa.

Sono stati esaminati tre tipi differenti di sonda; l'influsso della grandezza delle particelle e il volume effettivo di misurazione delle sonde sono stati determinati. Le curve di calibrazione hanno potuto esser descritte per la prima volta con la teoria di Kubelka-Munk.

La qualità di una miscela viene normalmente descritta con la varianza della concentrazione di una sostanza tracciante. La grande quantità di dati sui processi di mescolamento di sostanze solide, che può esser raccolta

## IX

oggiorno grazie all'impiego di sistemi di misurazione diretti, rende possibile un ampliamento della descrizione statistica allo spettro della densità di potenza. Questo spettro è ottenuto calcolando la trasformata di Fourier della funzione autocovarianza e caratterizza inoltre la struttura della miscela.

Due mescolatori sono stati esaminati a differenti condizioni d'esercizio. Il notevole influsso della grandezza delle particelle nelle miscele non ideali è stato documentato con lo spettro di densità di potenza nell'intervallo di frequenza dai 0.015 fino ai 3 Hz. In sistemi con segregazione dei componenti questo spettro è dominato da frequenze basse.

La correlazione fra la qualità del dosaggio e il tempo di permanenza, rispettivamente la distribuzione dei tempi di permanenza, in mescolatori di sostanze solide necessitava di alcuni chiarimenti. Il dosaggio incostante oppure le inomogeneità presenti nella stessa corrente d'alimentazione richiedono sia un mescolamento assiale che un mescolamento trasversale. Un forte mescolamento trasversale è segno di una larga distribuzione dei tempi di permanenza. Le distribuzioni dei tempi di permanenza sono state misurate e poi descritte in forma adimensionale facendo capo al modello della dispersione, in cui è stato utilizzato il numero di Bodenstein quale parametro empirico. La velocità di distribuzione della varianza è stata determinata mandando la sostanza tracciante con concentrazione fluttuante nel mescolatore. Il rapporto fra il periodo della fluttuazione e il tempo di permanenza medio nel mescolatore è stato variato fra 0.5 e 4. Un modello per l'eliminazione delle fluttuazioni del dosaggio in mescolatori a procedimento continuo di sostanze solide è rappresentato sotto forma di diagramma di progetto. In questo diagramma viene considerata la varianza della concentrazione della sostanza tracciante, dosata a velocità costante, che risulta all'uscita del mescolatore.

Un'alta velocità di riduzione della varianza per un dato numero di Bodenstein può essere ottenuta in due modi. Fluttuazioni a bassa frequenza dell'alimentazione possono essere eliminate utilizzando dei grossi mescolatori in cui i tempi di permanenza sono lunghi. Un sistema di alimentazione ottimizzato lascia invece entrare nel mescolatore solo le fluttuazioni ad alta frequenza permettendo quindi l'impiego di mescolatori compatti. Dal punto di vista della tecnica dei procedimenti il secondo modo è da preferire.