

**„Messung und Modellierung des
Spaltungs- und Koaleszenzverhaltens von Tropfen
bei der Extraktion“**

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades
einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Sigrid Karin Irene Klinger

aus

Bremen

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. A. Pfennig
Univ.-Prof. Dr.-Ing. U. Renz

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2007

„Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.“

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig danke ich für die fachliche Betreuung der Arbeit. Er hat diese Arbeit ermöglicht und durch sein stetes Interesse gefördert. Gleichzeitig gab er mir die Möglichkeit, wissenschaftliche Ergebnisse auf Tagungen zu präsentieren und in Fachzeitschriften zu veröffentlichen. Herr Prof. Dr.-Ing. Ulrich Renz übernahm das Korreferat und Herr Prof. Dr.-Ing. Jochen Büchs den Prüfungsvorsitz. Bei beiden bedanke ich mich herzlich.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. habil. Martin Henschke, der die Arbeit in den ersten Jahren in seiner Funktion als Oberingenieur und Gruppenleiter Extraktion betreute. Durch ihn wurde die Arbeit initiiert und inhaltlich geprägt. Herzlichen Dank den studentischen Mitarbeitern, Studienarbeitern und Diplomanden, die mich bei den experimentellen Arbeiten unterstützt haben. Meinen ehemaligen Kollegen vom Lehrstuhl vielen Dank für die Zusammenarbeit. Insbesondere Herrn Dr.-Ing. Edwin Groß-Hardt und Herrn Dr.-Ing. Robin Schott danke ich für Diskussionen und Ratschläge.

Herrn Dr. rer. nat. Jan Schlipf von der Gesellschaft für Industrieforschung mbH danke ich herzlich, daß er meine Ambitionen zu promovieren immer unterstützt hat. Zum Schluß bedanke ich mich bei meinen Freunden, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Aachen, 2008

Sigrid Klinger

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Stand des Wissens	3
2.1 Berechnung eines Extraktionsprozesses.....	4
2.1.1 Tropfengröße	4
2.1.2 Holdup.....	7
2.1.3 Neuere Berechnungen	9
2.2 Populationsmodelle	9
2.2.1 Numerische Integration der Tropfenpopulationsbilanzen	10
2.2.2 Monte-Carlo-Verfahren	14
2.3 Koaleszenzmodellierung	17
2.4 Spaltungsmodellierung	25
3. Experimentelle Untersuchungen	31
3.1 Meßzellenuntersuchungen	32
3.1.1 Meßprinzip	33
3.1.2 Aufbau der Labormeißzelle	34
3.1.3 Versuchsdurchführung	37
3.1.4 Eingesetzte Füllkörper	38
3.1.5 Verwendete Stoffsysteme	39
3.1.6 Tropfengrößenmessung	41
3.1.7 Holdup-Messung	43
3.2 Technikumsuntersuchungen	45

4. Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse	46
4.1 Beschreibung der grafischen Darstellung der gemessenen Tropfenspektren	46
4.2 Interpretation der gemessenen Spektren hinsichtlich der Tropfenspaltung und -koaleszenz	48
4.3 Einfluß der Pulsationsbedingungen auf die Tropfengröße.....	50
4.4 Einfluß des Dispersphasen-Volumenstroms auf die Tropfengröße	52
4.5 Einfluß des Stoffsystems auf die Tropfengröße.....	53
4.6 Einfluß der Füllkörperart auf die Tropfengröße.....	56
4.7 Experimentelle Untersuchung der Tropfenspaltung bei sehr kleinem Holdup	59
5. Theoretische Untersuchungen.....	62
5.1 Modellierung der Tropfenspaltung	62
5.2 Modellierung der Tropfenkoaleszenz.....	69
6. Das Simulationswerkzeug und die Simulationsdurchführung.....	72
6.1 Das ReDrop-Programm.....	72
6.1.1 Programmüberblick	74
6.1.2 Verwendung von Zufallszahlen im ReDrop-Programm	77
6.1.3 Verwendetes Sedimentationsmodell	78
6.2 Durchführung der Simulationsrechnungen im Labor- und Technikumsmaßstab.....	79
7. Darstellung und Diskussion der Simulationsergebnisse	82
7.1 Validierung der Spaltungssimulation	82
7.2 Ergebnisse der Meßzellen-Simulation	84
7.3 Ergebnisse der Technikumskolonnen-Simulation.....	92

8. Zusammenfassung.....	95
9. Anhang.....	98
9.1 Fehlerbetrachtung	98
Stoffsystemreinheit.....	98
Fotografie und Bildauswertung.....	98
Einfluß von Packungszwischenräumen auf die Koaleszenz und Spaltung.....	99
9.2 Dispersphasenverteiler.....	100
9.3 Versuchsübersicht.....	101
9.4 Beschreibung des ReDrop-Sedimentationsmodells	104
9.5 Stoffsystem-Eigenschaften und Simulationsvorgaben.....	107
9.6 ReDrop Programmcode.....	108
9.7 Symbolverzeichnis.....	110
9.8 Literaturverzeichnis	113

Abbildungen

Abb. 2-1:	Berechnung des auszuführenden Ereignisses.	15
Abb. 2-2:	Charakterisierung des Einzeltropfenzerfalls nach Haverland [25].	28
Abb. 3-1:	Schema der Labormeißzelle.	35
Abb. 3-2:	Schema der Tropfengrößenmessung, Aufsicht auf die Meißzelle.	41
Abb. 3-3:	Volumina in der Meißzelle (schematische Darstellung ohne Kolonnen-einbauten und Pulsationsantrieb).	44
Abb. 4-1:	Darstellungsformen der Tropfengrößenverteilungen: Anzahl-, durchmesser-, oberflächen- und volumenbezogene relative Häufigkeit. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, $af = 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$, $\dot{V}_d = 50 \text{ l/h}$, Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$), Meißstelle 2 ($h = 0,275 \text{ m}$).	47
Abb. 4-2:	Relative Häufigkeit q_1 pro Tropfengrößenklasse an jeweils 5 Tropfengrößenmeißstellen mit Angabe des Sauterdurchmessers d_{32} , links: Verteiler 1 ($d_L = 0,7 \text{ mm}$), rechts: Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$). n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper $15 \times 15 \times 0,4 \text{ mm}$	48
Abb. 4-3:	Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, $\dot{V}_d = 20 \text{ l/h}$	50
Abb. 4-4:	Einfluß des Volumenstroms \dot{V}_d der dispersen Phase auf die Tropfengröße. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Verteiler 1 ($d_L = 0,7 \text{ mm}$).	52
Abb. 4-5:	Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe für verschiedene Stoffsysteme. Pall-Ringe, $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$, $\dot{V}_d = 20 \text{ l/h}$	54
Abb. 4-6:	Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. n-Butanol (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$).	55

Abb. 4-7:	Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe über der Kolonnenhöhe bei unterschiedlichen Füllkörpern. n-Butylacetat (d) + Wasser, $af = 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$	56
Abb. 4-8:	Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe bei unterschiedlichen Füllkörpern. Toluol (d) + Wasser, $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$	57
Abb. 4-9:	Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe bei unterschiedlichen Füllkörpern. n-Butanol (d) + Wasser, $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$, Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$).	58
Abb. 4-10:	Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, $\dot{V}_d \approx 0 \text{ l/h}$, Verteiler 3 ($d_L = 4 \text{ mm}$).	60
Abb. 5-1:	Grafische Darstellung der Spaltungsmodelle (Gln. 5-8 bis 5-10).	67
Abb. 5-2:	Tochertropfenverteilung (anzahlbezogene relative Häufigkeit q_0).	69
Abb. 6-1:	Übersicht über das ReDrop-Simulationsprogramm.	74
Abb. 6-2:	Bildschirmausgabe des ReDrop-Programms.	77
Abb. 6-3:	Gemessene Einzeltropfensedimentationsgeschwindigkeiten.	78
Abb. 7-1:	Vergleich der Berechnung ($C_{TT} = 0,653$; $C_P = 100$) des Grenztropfendurchmessers mit Meßergebnissen für geordnete Packungen [27]. n-Butylacetat (d) + Wasser.	83
Abb. 7-2:	Vergleich der Berechnung ($C_{TT} = 0,699$; $C_P = 210$) des Grenztropfendurchmessers mit Meßergebnissen für geordnete Packungen [47]. Toluol (d) + Wasser.	84
Abb. 7-3:	Parameterstudie für n-Butylacetat (d) + Wasser und Interpack-Füllkörper.	86

- Abb. 7-4: Relative Häufigkeit q_1 pro Tropfengrößenklasse an jeweils 5 Tropfengrößenmeßstellen mit Angabe des experimentell ermittelten Sauterdurchmessers $d_{32,exp}$ und des berechneten Sauterdurchmessers $d_{32,ber}$, links: Verteiler 1 ($d_L = 0,7$ mm), rechts: Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm). Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,653$; $C_P = 100$; $C_S = 2,5$; $C_K = 1$ s⁻¹. n-Butylacetat (d) + Wasser..... 88
- Abb. 7-5: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe, Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,653$; $C_P = 100$; $C_S = 2,5$; $C_K = 1$ s⁻¹. n-Butylacetat (d) + Wasser. 89
- Abb. 7-6: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe, Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,699$; $C_P = 210$; $C_S = 1$; $C_K = 0,4$ s⁻¹. Toluol (d) + Wasser, $\dot{V}_d = 20$ l/h. 90
- Abb. 7-7: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,63$; $C_P = 65$; $C_S = 3,49$; $C_K = 2,25$ s⁻¹. n-Butanol (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Verteiler 3 ($d_L = 7$ mm). 92
- Abb. 7-8: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,653$; $C_P = 220$; $C_S = 2,5$; $C_K = 1$ s⁻¹. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Technikumskolonne. 93
- Abb. 9-1: Einfluß der Packungszwischenräume auf den Sauterdurchmesser. ..100
- Abb. 9-2: Skizze großer Dispersphasenverteiler: Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm).....100

Tabellen

Tab. 3-1:	Umfang der experimentellen Arbeiten (bei 20 °C und Umgebungsdruck).....	32
Tab. 3-2:	Eingesetzte Füllkörper (Herstellerangaben Sulzer AG).....	39
Tab. 3-3:	Absetzzeiten der eingesetzten Stoffsysteme (Fa. Merck).	40
Tab. 6-1:	Zusammenhang zwischen gewähltem Kolonnendurchmesser und Gesamttropfenanzahl der Simulation (Labormeißzelle, n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper).....	73
Tab. 7-1:	Angepaßte Modell-Parameter.	85
Tab. 9-1:	Versuchsübersicht Meißzelle (3 Stoffsysteme, 2 Füllkörperarten, Pulsationsbedingungen und Dispersphasen-Volumenströme).....	103
Tab. 9-2:	Versuchsübersicht Technikumsanlage.....	104
Tab. 9-3:	Stoffsystem-Eigenschaften und Sedimentationsparameter.....	107

1. Einleitung

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist ein in weiten Bereichen der Verfahrenstechnik eingesetztes thermisches Trennverfahren. Sie findet in der Chemie-, Erdöl-, Pharma- und Lebensmittelindustrie Anwendung und wird dort für Trennaufgaben eingesetzt, für die eine destillative Trennung nicht möglich oder unwirtschaftlich ist. Dies ist insbesondere der Fall bei der Abtrennung von temperaturempfindlichen Stoffen und der Trennung von Stoffgemischen mit hoch- oder niedrigsiedenden Komponenten, geringen Siedepunktsdifferenzen oder Azeotropen. Ein wachsender Einsatz der Extraktion ist ferner in der Aufbereitung von Brauch- und Abwässern sowie in der Biotechnologie zu verzeichnen. Die Reaktivextraktion als ein gesondertes Verfahren der Flüssig-Flüssig-Extraktion stellt das Standardtrennverfahren in der Hydrometallurgie, der Aufarbeitung von Fermentationslösungen und der Kernbrennstoffaufbereitung dar.

Für die Trennaufgaben stehen eine Vielfalt an Extraktoren zur Auswahl, die sich u. a. in der Wahl der Einbauten, der Durchströmung des Apparates und der Art des Energieeintrages unterscheiden [15]. Neben den Stoffeigenschaften des Gemisches, den Betriebsbedingungen und Sicherheitsaspekten spielen auch wirtschaftliche Gründe bei der Auswahl eines geeigneten Extraktors eine große Rolle. Als häufig eingesetzte Apparate sind Gegenstromextraktionskolonnen mit Siebböden, Packungen oder Füllkörpern sowie die Mixer-Settler-Anlage zu nennen.

Anders als bei dem konkurrierenden Trennverfahren, der Destillation, ist die Extraktion trotz intensiver Forschung mit großen Unsicherheiten bei der Apparateauslegung behaftet. Diese Unsicherheiten beruhen auf dem Mangel, den Extraktionsprozeß verläßlich berechnen zu können. Die Extraktion wird im wesentlichen durch drei physikalische Phänomene bestimmt. Dies sind die Fluiddynamik, der Stoffaustausch und das Tropfenpopulationsverhalten in dispergierten Systemen. Zur detaillierten Beschreibung von Extraktionskolonnen ist die Kenntnis über das Tropfenpopulationsverhalten notwendig [16]. Zum einen spielt die Tropfengröße bzw. die Tropfenoberfläche eine für den Stoffübergang entscheidende Rolle, zum anderen beeinflusst die Tropfengröße die Sedimentationsgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit sowie die mögliche Belastung des Apparates. Bisher angewandte, vereinfachende Modelle zur Auslegung von Extraktionskolonnen, die von einer monodispersen Tropfengrößenverteilung ausgehen, können eine exakte Beschreibung nicht leisten [17]. Aus die-

sem Grund sind bei dieser Auslegungsmethode hohe Sicherheitszuschläge und zusätzliche Technikumsuntersuchungen notwendig. Erstrebenswert sind hingegen Ansätze, welche der Polydispersität der Tropfengrößenverteilung Rechnung tragen und damit die Stoffübergangs- und Sedimentationsprozesse dementsprechend genauer fassen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Tropfenpopulationsverhalten in pulsierten Füllkörperkolonnen. Sie ist Bestandteil langjähriger Forschungsaktivitäten am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen auf dem Gebiet der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Im Austausch mit anderen Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen aus der Chemiebranche wurden u. a. pulsierte Siebbodenkolonnen [25] und Füllkörperkolonnen [2], [65] untersucht. In diesen wie auch anderen Arbeiten wurde die Notwendigkeit zur gezielten Untersuchung des Tropfenpopulationsverhaltens deutlich. Damit war die Idee zu der vorliegenden Arbeit geboren, die sich in folgende Abschnitte gliedert.

Nach einer Übersicht zum Stand des Wissens werden im ersten Teil die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Spaltung und Koaleszenz von Tropfen beschrieben. Im Anschluß werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit theoretischen Untersuchungen zur Tropfenspaltung und -koaleszenz. Die in diesem Zusammenhang vorgestellte Modellierung bildet die Grundlage für die Simulationsrechnungen, die als numerisches Lösungsverfahren einen Monte-Carlo-Algorithmus nutzen. Eine Beschreibung der durchgeführten Simulationsrechnungen sowie der Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit Simulationsergebnissen werden zum Abschluß vorgestellt und diskutiert.

2. Stand des Wissens

Das Ziel der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist das Herauslösen einer flüssigen Komponente aus einem Flüssigkeitsgemisch. Dies geschieht, um Flüssigkeiten von unerwünschten Komponenten wie Schadstoffen zu befreien oder um einen Wertstoff zurück zu gewinnen. Für diese Aufgabe wird ein geeignetes Lösungsmittel gewählt, das eine bezüglich der abzutrennenden Komponente möglichst gute Löslichkeit besitzt, sich aber ansonsten mit den restlichen Komponenten nicht gut mischt. Bei der Extraktion bilden sich zwei Phasen aus, eine Lösungsmittelphase, die die abzutrennende Komponente aufnimmt (Aufnehmerphase), und die zu trennende Phase, die die abzutrennende Komponente abgibt (Abgeberphase). Eine der beiden Phasen wird in der Regel in der anderen dispergiert. Durch die Dichtedifferenz der beiden Phasen sedimentieren die Tropfen im Apparat. Neben dem Dichteunterschied spielen auch Schwärmeinflüsse eine Rolle.

Zusätzlich zu der Sedimentation und dem Stoffaustausch zwischen beiden Phasen beeinflussen Tropfeninteraktionsprozesse wie die Spaltung und Koaleszenz von Tropfen den Trennprozeß. So wirkt sich die stetige Koaleszenz und Redispergierung von Tropfen günstig auf den Extraktionsprozeß aus, da einerseits durch den Konzentrationsausgleich zwischen koaleszierenden Tropfen die Rückvermischung innerhalb der dispersen Phase vermindert wird und andererseits die Stoffaustauschrate zum Teil deutlich erhöht wird. Durch ständige Neubildung von Oberfläche und durch Einbringung von Turbulenz in den Tropfen entsteht eine gute Durchmischung des Tropfeninneren.

In diesem Kapitel wird zunächst kurz auf die Berechnung von Extraktionsprozessen eingegangen. Dabei soll die Auslegung von Extraktionskolonnen im Vordergrund stehen und gebräuchliche Ansätze zur Berechnung vorgestellt werden, soweit sie für die vorliegende Arbeit Relevanz besitzen. Ziel ist es, die Zusammenhänge von Tropfengröße, Schwarmverhalten und Trennwirkung zu verdeutlichen und damit die Bedeutung der Tropfengröße (die eng mit Spaltungs- und Koaleszenzvorgängen verknüpft ist) für den gesamten Prozeß zu betonen. Zugleich werden die Schwächen dieser relativ ungenauen Modelle deutlich. Diesen „einfachen“, bei der Apparateauslegung gebräuchlichen Ansätzen werden anschließend vollständigere Berechnungsmodelle gegenübergestellt, die in der Literatur diskutiert werden und die für die Zu-

kunft eine genauere Auslegung versprechen. Dabei wird auf die Tropfenpopulationsbilanzen sowie die vorgeschlagenen Lösungsmöglichkeiten für die Bilanzen eingegangen. Die sich aus den Lösungsalgorithmen ergebenden Simulationskonzepte werden eingehend beschrieben, da sie die Spaltung und Koaleszenz auf unterschiedliche Weise simulieren und sich daraus verschiedene Betrachtungsweisen der Populationsprozesse ergeben. Anschließend werden ausführlich phänomenologische und empirische Modelle für die Spaltung und Koaleszenz betrachtet, die für die Berechnung von Tropfenpopulationsbilanzen erforderlich sind.

2.1 Berechnung eines Extraktionsprozesses

Zur Berechnung des Extraktionsprozesses und damit zur Auslegung einer Extraktionskolonne ist die Kenntnis

- der Tropfengröße,
- des Holdup,
- der Flutpunktsbelastung und
- des Stoffaustauschs

notwendig. Mit der Tropfengröße, dem Holdup und der Flutpunktsbelastung liegen die hydrodynamischen Größen der Kolonne und gleichzeitig die grundlegenden Daten für die Stoffaustauschberechnung fest. Unter Berücksichtigung der axialen Vermischung ergibt sich aus der Stoffaustauschberechnung die für die Trennaufgabe notwendige Kolonnenhöhe. Der erforderliche Kolonnendurchmesser läßt sich anhand der Flutpunktsbelastung berechnen.

Auf die Stoffaustauschberechnungen wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen, da sich die vorliegende Arbeit auf die Spaltung und Koaleszenz ohne die Berücksichtigung von Stoffaustauschprozessen konzentriert. Ebenso wird die Berechnung des Flutpunktes nicht näher erläutert. Da die Tropfengröße und der Holdup hingegen für die vorliegende Arbeit relevant sind, werden diese Punkte im folgenden ausgeführt.

2.1.1 Tropfengröße

Eine Schlüsselrolle bei der Berechnung eines Extraktionsprozesses nimmt die Tropfengröße ein. Sie bestimmt die Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen, den Volumen-

anteil der dispersen Phase und damit die zur Verfügung stehende Stoffaustauschfläche. Sie beeinflusst ebenfalls die Tropfenspaltung sowie die Koaleszenz in der Kolonne. Das an die Tropfengröße gekoppelte Tropfenverhalten, d. h. starr, zirkulierend, oszillierend oder deformiert, ist einerseits ursächlich für die unterschiedlichen Aufstiegeschwindigkeiten, hat aber auch Auswirkung auf den Stoffübergang.

Aufgrund der die Tropfengröße beeinflussenden Mechanismen liegen in Extraktionskolonnen stets polydisperse Tropfengrößenverteilungen vor. Die Primärdispersierung erfolgt durch einen Verteiler am Fuß oder Kopf der Kolonne. Durch den Zerfall der Tropfen ändert sich das Tropfengrößenspektrum, ebenso durch Tropfen-Tropfen-Koaleszenz. Nach einem Einlaufbereich bildet sich eine nicht mehr so stark veränderliche Tropfengrößenverteilung aus. Ältere Ansätze beschränken sich auf die Vorhersage eines mittleren Tropfendurchmessers, der die tatsächlich vorliegende Tropfengrößenverteilung charakterisieren soll. Gebräuchlich ist die Verwendung des Sauterdurchmessers

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad , \quad (2-1)$$

der das selbe Verhältnis von Volumen zu Oberfläche aufweist wie die Gesamtheit des Tropfenschwarms im Apparat. Der Schwarm besteht aus n_i Tropfen pro Tropfengrößenklasse i mit dem jeweiligen Durchmesser d_i .

Einen Ansatz zur Beschreibung des Sauterdurchmessers in unpulsierten Füllkörperkolonnen stellen Seibert und Fair [67] vor. Sie gehen davon aus, daß die Tropfengröße von den sich im Gleichgewicht befindlichen Auftriebs- und Kohäsionskräften bestimmt wird:

$$d_{32} = C_1 \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}} \quad . \quad (2-2a)$$

Dabei ist C_1 folgendermaßen definiert:

$$C_1 = 1,15 C_K \quad . \quad (2-2b)$$

σ ist die Oberflächenspannung, $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen disperser und kontinuierlicher Phase und g die Gravitationskonstante. C_K ist ein Parameter, der Koaleszenzeinflüsse berücksichtigt. Für C_K werden stoffaustauschrichtungsabhängige Werte angegeben. Eine ähnliche Gleichung, die die sogenannte Laplace-Konstante $\sqrt{2\sigma / \Delta\rho g}$ enthält, wird von Billet und Maćkowiak [6] für regellose und geordnete Packungen gleichermaßen angegeben:

$$d_{32} = C_1 \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}} . \quad (2-3a)$$

Die Konstante für Systeme ohne Stoffaustausch bzw. Stoffaustauschrichtung von der kontinuierlichen zur dispersen Phase geben sie wie folgt an:

$$C_1 = 1,0 \quad \text{für} \quad \rho_d < \rho_c \quad (2-3b)$$

$$C_1 = 0,8 \quad \text{für} \quad \rho_d > \rho_c . \quad (2-3c)$$

Die Gleichung ist für Holdup-Werte gültig, die sich aus einer Belastung von 65 % gemessen am maximalen Dispersphasen-Strom ergeben.

Spaay, Simons und ten Brink [71] bestimmen die Konstante in Gleichung 2-3a zu

$$C_1 = 1,39 . \quad (2-4)$$

Die aus Untersuchung von unpulsierten Füllkörperkolonnen mit keramischen Einbauten ermittelte Konstante enthält keinen Einfluß der Stoffaustauschrichtung.

Für pulsierte Kolonnen ist die Tropfengröße zusätzlich von den Füllkörperabmessungen, der spezifischen Oberfläche und dem Lückengrad der Schüttung abhängig. Karpacheva et al. [38] erweitern die Laplace-Gleichung um einen pulsationsabhängigen Term

$$d_{32} = 7,25 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}} \left(\frac{af\eta_c}{\sigma}\right)^{-1,4} . \quad (2-5)$$

η_c ist hierin die Viskosität der kontinuierlichen Phase. Gemeinsam ist vielen Ansätzen für pulsierte Kolonnen, daß als Maß für die Pulsation das Produkt aus Pulsationshub a und -frequenz f gewählt wird. Eine Übersicht zur Berechnung des Sauterdurchmessers in pulsierten und unpulsierten Füllkörperkolonnen liefert Arimont [2].

Für Kolonnen mit Energieeintrag wird häufig die Berechnung nach einem anderen phänomenologischen Ansatz angegeben, beruhend auf der Theorie der isotropen Turbulenz [42]. Nach dieser Theorie wird unter der Annahme, daß keine Koaleszenzvorgänge stattfinden, der maximale stabile Tropfendurchmesser berechnet. Auf die zugrunde liegende Vorstellung über die Tropfenspaltung wird in Kapitel 2.3 zur Spaltungsmodellierung eingegangen. Mit der zusätzlichen Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen dem maximalen Tropfendurchmesser und dem Sauterdurchmesser läßt sich der Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der eingetragenen spezifischen Leistung e wie folgt angeben [7]:

$$d_{32} = C \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{\frac{3}{5}} e^{-\frac{2}{5}} . \quad (2-6)$$

ρ_c ist die Dichte der kontinuierlichen Phase, C ist eine Konstante. Die Beschränkung dieses Ansatzes auf koaleszenzgehemmte Systeme stellt eine starke Einschränkung dar.

Neben den Laplace-Gleichungen und den auf der Theorie der isotropen Turbulenz beruhenden Gleichungen existieren eine Reihe rein empirischer Korrelationen. Zusammenstellungen zur Berechnung der Tropfengrößen in verschiedenen Kolonnen-typen liegen in großer Zahl vor [8], [48], [50], [64], [72]. Intensiv wurden die Tropfengrößen in Siebbodenkolonnen untersucht. Eine tabellarische Übersicht zur Tropfengröße in pulsierten Siebbodenextraktoren und Schwingbodenextraktoren in der Literatur sowie Korrelationen zur Bestimmung des Sauterdurchmessers findet sich bei Pietzsch [56]. Diesen Ansätzen ist gemein, daß die tatsächliche Tropfengrößenverteilung durch einen mittleren Durchmesser angenähert wird, was eine sehr starke Vereinfachung darstellt. Zum anderen streuen die berechneten Ergebnisse erheblich, trotz zum Teil ähnlicher Modellansätze. Der Einfluß der Reinheit der experimentell untersuchten Stoffsysteme ist hier ganz entscheidend und wird in Kapitel 2.4 näher beschrieben. Zusätzlich spielen auch Geometrieinflüsse bei den Abweichungen eine Rolle.

2.1.2 Holdup

Der sich in der Kolonne einstellende, auf das Gesamtvolumen des Zweiphasengemisches bezogene Inhalt an disperser Phase, wird als Holdup ε bezeichnet.

Die Kenntnis des Dispersphasenanteils ist zum einen zusammen mit der Tropfengröße für die Voraussage der für den Stoffaustausch zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche α des Tropfenschwarms von Bedeutung, die unter Annahme kugelförmiger Tropfen mit

$$\alpha = \frac{6\varepsilon}{d_{32}} \quad (2-7)$$

berechnet werden kann. Andererseits ist der Holdup für die Sedimentation entscheidend, die wichtiger Bestandteil bei der Berechnung eines Extraktionsprozesses ist. Für die Beschreibung des Holdup liegt meist die einfache Vorstellung des Zweischichtenmodells zugrunde. Beide Phasen werden dabei als quasikontinuierlich aufgefaßt, und jeder der beiden Phasen steht ein Strömungsquerschnitt zur Verfügung, der ihrem Volumenanteil entspricht. Die Relativgeschwindigkeit v_{rs} zwischen den Partikeln und der umgebenden kontinuierlichen Phase ergibt sich nach diesem Modellansatz als Summe der Phasengeschwindigkeiten

$$v_{rs} = \frac{v_d}{\varepsilon} + \frac{v_c}{1-\varepsilon} \quad (2-8)$$

Bei Kenntnis der Leerrohrgeschwindigkeiten $v_d = \dot{V}_d / A_{Kol}$ und $v_c = \dot{V}_c / A_{Kol}$ [60] kann dann nach dem Holdup aufgelöst werden. Andere Autoren beschreiben die Relativgeschwindigkeit durch die Einführung einer „charakteristischen“ Geschwindigkeit v_0 , die zuerst von Thornton [75] eingeführt wurde. Meist wird der Zusammenhang folgendermaßen formuliert:

$$v_{rs} = v_0 f(\varepsilon) \quad (2-9)$$

v_0 ist eine empirische Funktion von Stoff-, Geometrie- sowie Betriebsparametern und $f(\varepsilon)$ eine Korrekturfunktion für die Behinderung des Tropfenaufstiegs im Schwarm. Bei einigen Autoren ist v_0 identisch mit der Sedimentationsgeschwindigkeit eines Einzeltropfens im unendlich ausgedehnten Fluid, z. B. [51]. Diese Beziehungen gelten für Schwarmgeschwindigkeiten ohne Einbauteneinfluß und werden ggf. je nach Einbautentyp um den Einbauteneinfluß erweitert.

Mit Hilfe der Tropfengröße und des Holdup sind wesentliche Größen zur Kolonnenberechnung bekannt. Wie jedoch schon erwähnt, sind detailliertere Berechnungen der Tropfengröße und des lokalen Holdup anzustreben.

2.1.3 Neuere Berechnungen

Einen anderen Weg zur Berechnung des Extraktionsprozesses beschreiten die neueren Modelle, die anders als die bisher genannten Berechnungsmodelle nicht von einem monodispersen Tropfenschwarm ausgehen, sondern die versuchen, das Verhalten der dispersen Phase physikalisch korrekter zu beschreiben. Auf diese Tropfenpopulationsmodelle soll im folgenden eingegangen werden. Gemeinsam ist diesen Ansätzen, daß die Tropfengrößenverteilungen berücksichtigt werden. Dies führt bei unterschiedlichen Tropfengeschwindigkeiten wiederum zu Verweilzeitverteilungen der dispersen Phase. Häufig werden in diesen Modellen zusätzlich noch Tropfenspaltung und Koaleszenz berücksichtigt, die die Stärke der Tropfengrößenklassen laufend verändern und durch die Populationsbilanzen verfolgt werden. Mit diesen Modellen können neben der reinen Vorhersage von Konzentrationsprofilen teilweise auch hydrodynamische Kenngrößen wie der lokale Holdup und der Flutpunkt berechnet werden.

2.2 Populationsmodelle

Die Beschreibung der örtlichen oder auch zeitlichen Änderung der charakteristischen Eigenschaften einer Tropfenpopulation gelingt mit Hilfe der Tropfenpopulationsbilanz. Die Bilanzierung disperser oder partikulärer Systeme ist auch in anderen verfahrenstechnischen Bereichen wie der Kristallisation, aber auch in nichtverfahrenstechnischen Gebieten wie beispielsweise bei der Beschreibung der Bevölkerungsentwicklung bekannt. Als Erhaltungsgröße wird eine Häufigkeitsverteilung der Partikel definiert. Die Dimension der Verteilung hängt von der Anzahl der zu beschreibenden Eigenschaften (z. B. bei der Bilanzierung von Tropfen die Größe und Konzentration) ab. Gemeinsam ist den Populationsmodellen für Tropfen, daß in einem Bilanzraum unter Berücksichtigung von Quellen und Senken die Änderungen der Tropfeneigenschaften bilanziert werden. Die Ansätze unterscheiden sich hinsichtlich der Form der Bilanzierung in

- differentielle Bilanzierung oder
- diskrete Bilanzierung,

sowie in der Art der Lösungsansätze

- numerische Integration der differentiellen oder diskreten Populationsbilanz und
- Monte-Carlo-Verfahren.

Streng genommen handelt es sich bei den Monte-Carlo-Verfahren auch um eine numerische Integration der Populationsbilanz. Da sich das Verfahren jedoch stark unterscheidet und sich daraus bei der Beschreibung der Populationsprozesse Unterschiede ergeben, werden die Monte-Carlo-Verfahren in Kapitel 2.2.2 gesondert betrachtet.

2.2.1 Numerische Integration der Tropfenpopulationsbilanzen

Tropfenpopulationsbilanzen wurden u. a. von den Forschergruppen Howarth [29], Valentas et al. [77], Laso et al. [46], Sovova [70], Cruz-Pinto et al. [11], Jirincy et al. [35] sowie Casamatta et al. [16] behandelt. Als Pioniere auf diesem Gebiet formulierten Colaloglou et al. [9] die Bilanz einer Tropfenpopulation für einen kontinuierlich durchströmten, homogenen Rührkessel ohne Stoffaustausch.

Bei der von ihnen gewählten kontinuierlichen Schreibweise werden die Tropfen in Volumenklassen der Breite dv [m^3] unterteilt. Die Anzahlverteilungsdichte [$1/m^3$]

$$A(v, t) = \frac{dN(t)}{N(t)dv} \quad (2-10)$$

beschreibt zum Zeitpunkt t den Tropfenanteil an der Gesamtanzahl $N(t)$, der ein Volumen v bis $v+dv$ [m^3] besitzt, bezogen auf die Klassenbreite.

Gl. 2-11 zeigt die Bilanz, die für alle Tropfen der Volumenklasse v bis $v+dv$ [m^3] im Bilanzraum (hier der Rührkessel) erfüllt sein muß.

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta t} [N(t)A(v, t)] &= \int_v^{v_{\max}} \beta(v', v)v(v')g(v')N(t)A(v', t)dv' && \text{Term 1} \\ &- g(v)N(t)A(v, t) && \text{Term 2} \\ &+ \int_0^v \lambda(v-v', v')h(v-v', v')N(t)A(v-v', t)N(t)A(v', t)dv' && \text{Term 3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -N(t)A(v,t) \int_0^{v_{\max}-v} \lambda(v,v')h(v,v')N(t)A(v',t)dv' && \text{Term 4} \\
& + n_0(t)A_0(v,t) && \text{Term 5} \\
& -N(t)A(v,t)f(v) && \text{Term 6} \quad (2-11)
\end{aligned}$$

Betrachtet wird nun jeweils die zeitliche Änderung der absoluten Tropfenanzahl bezogen auf die Klassenbreite.

Beschreibung der Spaltung:

Durch Spaltung fallen zum Zeitpunkt t Muttertropfen mit dem Tropfenvolumen v der betrachteten Tropfengrößenklasse weg. Sie werden in Term 2 der Gl. 2-11 berücksichtigt. Die Anzahl aller im Bilanzraum befindlichen Tropfen $N(t)A(v,t)$ [$1/m^3$], multipliziert mit der Spaltfrequenz $g(v)$ [$1/s$] ergibt die Anzahl der sich spaltenden Tropfen pro Sekunde.

Alle durch Spaltung entstehenden Tochtertropfen der bilanzierten Volumenklasse werden in Term 2 berechnet. Diese Tropfen können nur durch Spaltung größerer Tropfen mit dem Volumen

$$v < v' < v_{\max} \quad (2-12)$$

entstehen, wobei v_{\max} das Volumen des größten im Behälter auftretenden Tropfens ist. Aus der Anzahl der sich pro Sekunde spaltenden Muttertropfen $g(v)N(t)A(v',t)$ mit dem Volumen v' multipliziert mit der Tochtertropfenanzahl $\nu(v')$ [-] und der Anzahlverteilungsdichte der Tochtertropfen $\beta(v',v)$ [$1/m^3$] ergibt sich die Anzahl der Tochtertropfen mit dem Volumen v für ein Spaltereignis. Für alle Spaltereignisse zum Zeitpunkt t wird die Tochtertropfenanzahl integriert.

Beschreibung der Koaleszenz:

Durch die Koaleszenz eines Tropfens des Volumens v' mit einem zweiten Tropfen $v-v'$ entsteht ein neuer Tropfen der betrachteten Größe v (Term 3). Alle volumetrisch möglichen Kombinationen zweier potentieller Koaleszenzpartner werden durchgespielt und die entsprechenden Tropfenanzahlen zum Zeitpunkt t summiert. Damit die Paarkombinationen nicht doppelt berücksichtigt werden, durchläuft das Volumenin-

Integral den Bereich von $v'=0$ bis $v'=v/2$. Die absoluten Anzahlen der beiden möglichen Koaleszenzpartner $N(t)A(v-v',t)$ und $N(t)A(v',t)$ [$1/m^3$] werden mit einer Kollisionsfrequenz $h(v-v',v')$ [$1/s$] multipliziert, die die Rate an aufeinander treffenden Koaleszenzpartnern beschreibt. Nicht alle kollidierenden Tropfen müssen auch koaleszieren. Die Koaleszenzeffizienz $\lambda(v-v',v')$ [-] beschreibt den Anteil der tatsächlich koaleszierenden Tropfen.

Die durch Koaleszenz wegfallenden Tropfen werden in Term 4 berücksichtigt. Betrachtet werden Kombinationen von zwei Tropfen, von denen einer das Volumen v besitzt und die zusammen zu einem Tropfen mit der maximalen Größe bzw. dem maximalen Volumen v_{\max} koaleszieren. Dadurch ist das Volumen v' des zweiten Tropfens begrenzt. Die durchschnittliche Rate der tatsächlich, aufgrund der angenommenen Kollisionsfrequenz und -effizienz koaleszierenden Tropfen wird über alle Koaleszenzereignisse berechnet (Integralterm). Multipliziert mit allen im Behälter befindlichen Tropfen $N(t)A(v,t)$ [$1/m^3$] ergibt sich die Anzahl der wegfallenden Tropfen mit dem Volumen v für den Zeitpunkt t .

Zusätzlich zu der Bilanzierung der Tropfenpopulationsprozesse werden die in den Behälter zu- und abgeführten Tropfen der betrachteten Volumenklasse in die Rechnung einbezogen (Term 5 und 6).

Die Gleichung 2-11 verdeutlicht die mathematische Komplexität. Analytisch ist diese Integro-Differentialgleichung nicht zu lösen, daher schlagen die meisten Autoren vor, die Gleichung zu diskretisieren und das daraus entstehende Differentialgleichungssystem numerisch zu lösen. Ein numerisches Verfahren zur Lösung der kontinuierlichen Populationsbilanz ohne vorherige Diskretisierung wird von wenigen Autoren vorgeschlagen [44]. Gleichung 2-11 beschreibt die Bilanz von einer Tropfengrößenklasse mit dem Volumen v bis $v + \Delta v$. D.h. bei der Aufteilung der Tropfen in n Größenklassen entstünde ein System von n Differentialgleichungen. Bei nicht stationären Problemen erhöht sich die Gleichungsanzahl gemäß der Einteilung der Zeitachse in Zeitschritte. Im Fall einer Kolonne anstatt eines Rührkessels muß die Bilanzierung für jedes Höhenelement vorgenommen werden. Sollen neben der Tropfengröße noch andere Eigenschaften wie die Konzentration oder das Tropfenalter berücksichtigt werden, erhöht sich die Gleichungsanzahl nochmals. Zudem sind meist nicht alle Parameter für die Berechnung bekannt, sondern Spaltungs- und Koaleszenzparame-

ter sollen an Experimente angepaßt werden, was die zur Berechnung notwendige Rechenleistung weiter erhöht. Aus diesen Gründen werden in der Regel Vereinfachungen zur Lösung notwendig.

Valentas, Bilous und Amundson vernachlässigen beispielsweise bei ihren Berechnungen eines kontinuierlich durchströmten Rührbehälters die Koaleszenz [77]. Laso et al. betrachten einen Rührkessel ohne Stoffübergang [46]. Die Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge unterliegen hier gleichfalls erheblichen Einschränkungen. So wird bei der Tropfenspaltung die Entstehung zwei gleich großer Tropfen angenommen. Die Koaleszenz wird ebenfalls auf jeweils zwei gleich große Tropfen beschränkt. Das Volumen einer Klasse k ist immer doppelt so groß wie das der nächst kleineren Klasse $k-1$. Mit dieser geometrischen Abstufung der Tropfengrößenklassen kann jeder Klasse eine konstante Koaleszenzfrequenz zugeordnet werden (da kein Stoffübergang berücksichtigt wird), so daß sich die Rechnung stark vereinfacht.

Cruz-Pinto et al. wenden das Populationsbilanzen-Konzept auf die Tropfenphase in einer RDC-Extraktionskolonne (Rotating Disc Contactor) ohne Stoffaustausch an [11]. Sie betrachten allerdings nur koaleszenzgehemmte Stoffsysteme, dadurch entfallen die Terme 3 und 4 in der Bilanzgleichung. Aufgrund des stationär betrachteten Zustands entfällt der linke Term der Gleichung. Mit diesen Vereinfachungen lassen sich die Spaltfrequenzen für die einzelnen Tropfengrößenklassen anhand gemessener Tropfengrößenspektren ermitteln.

Auch Hoting betrachtet nur den stationären Fall einer Kolonne mit geordneter Packung und vernachlässigt die Koaleszenz [27]. Weitergehend berücksichtigt er allerdings auch Stoffübergang, wobei innerhalb einer Tropfengrößenklasse mit einer mittleren Konzentration gerechnet wird.

Ein vielversprechender Ansatz wurde von der Autorengruppe Casamatta, Dimitrova, Gourdon und Vogelpohl vorgestellt [16]. Bis auf die Tatsache, daß in jeder Tropfengrößenklasse nur mit einer mittleren Konzentration an Übergangskomponente gerechnet wird, können mit dem vorgestellten Gleichungssystem prinzipiell instationäre Berechnungen unter Berücksichtigung von Spaltung, Koaleszenz und Stoffübergang durchgeführt werden. Allerdings wurden aufgrund der langen Rechenzeit nur getrennte Rechnungen für die Spaltung/Koaleszenz und unabhängig davon für den

Stoffübergang in einem RDC-Extraktor durchgeführt. Bei der Spaltung und Koaleszenz sowie beim Stoffübergang werden zusätzlich Vereinfachungen eingeführt. Beispielsweise wird der Stoffdurchgangskoeffizient unabhängig von Tropfendurchmesser, Aufstiegsgeschwindigkeit und aktueller Tropfenlebensdauer formuliert.

Ein mathematisch einfacher handhabbares Lösungskonzept ist das Monte-Carlo-Verfahren, auf welches im folgenden eingegangen wird.

2.2.2 Monte-Carlo-Verfahren

Mit den Monte-Carlo-Verfahren wird von dem Verhalten eines repräsentativen Probeensembles (beispielsweise ein Ausschnitt aus einer Kolonne) auf das Verhalten der Tropfengesamtheit zurückgeschlossen, so daß sich die Rechenleistung stark reduziert. Dieses Konzept zur Lösung von Tropfenpopulationsbilanzen bzw. zur Lösung eines Teils der Tropfenpopulations-Bilanz unterscheidet Zeit-orientierte Modelle und Ereignis-orientierte Modelle („interval of quiescence“). Bei der **Zeit-orientierten Methode** wird der Prozeß mit einem konstanten Zeitintervall simuliert. Rajamani [62] beschreibt mit dieser Methode die Population in einem Batch-Rührkessel und legt das Intervall mit

$$\Delta t = \frac{1}{\Omega(g_T + \omega_T)} \quad (2-13)$$

fest.

Ω ist dabei eine Konstante größer eins. g_T ist die Gesamt-Spaltfrequenz

$$g_T = \sum_{i=1}^N g_i(v), \quad (2-14)$$

die sich aus der Summe der Einzelfrequenzen aller Tropfen zusammensetzt, ω_T die Koaleszenzfrequenz

$$\omega_T = \frac{1}{V_T} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1+1}^N \omega_i(v, v') \quad \text{mit} \quad (2-15a)$$

$$V_T = \sum_{i=1}^N v_i, \quad (2-15b)$$

die sich aus der Summe der Frequenzen für alle Koaleszenzpaare zusammensetzt.

Mit einer Zufallszahl s zwischen 0 und 1, wird nun pro Zeitintervall eine Ereignisentscheidung getroffen, ob ein Zerfallsereignis, ein Koaleszenzereignis oder kein Interaktionsereignis stattfinden soll:

Fall 1: $s \leq g_T \Delta t$	Zerfallsereignis	
Fall 2: $g_T \Delta t < s \leq (g_T + \omega_T) \Delta t$	Koaleszenzereignis	
Fall 3: $s > (g_T + \omega_T) \Delta t$	Kein Ereignis	(2-16)

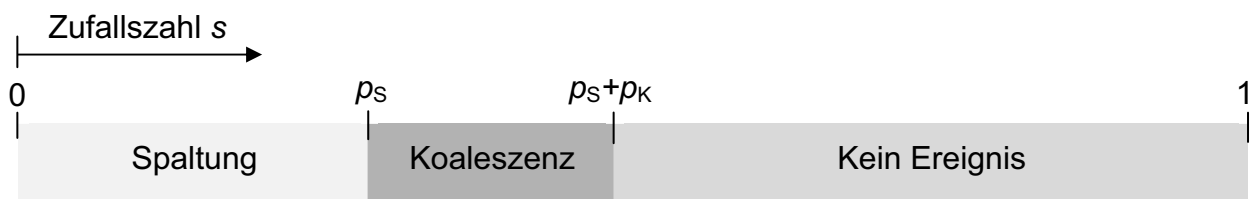


Abb. 2-1: Berechnung des auszuführenden Ereignisses.

Abb. 2-1 veranschaulicht schematisch die auf diesem Zeit-orientierten Verfahren basierende Ereignisauswahl. Dabei sind auf dem Zahlenstrang die mittleren Wahrscheinlichkeiten aufgetragen, die wie folgt definiert sind.

$$p_S = g_T \Delta t \quad (2-17a)$$

$$p_K = \omega_T \Delta t \quad (2-17b)$$

Da die Summe der Wahrscheinlichkeiten kleiner 1 sein muß,

$$p_S + p_K = (g_T + \omega_T) \Delta t < 1 \quad (2-18)$$

ergibt sich die Mindestgröße des konstanten Zeitintervalls zu

$$\Delta t = \frac{1}{\Omega(g_T + \omega_T)} \quad (2-19)$$

mit $\Omega > 1$ je nach gewünschter Simulationsgenauigkeit. Nach der Ereignisentscheidung wird pro Zeitintervall das jeweilige Ereignis durchgeführt oder es findet keine Interaktion statt. Für ein Spaltereignis wird dazu über einen Zufallsalgorithmus ein Tropfen ausgewählt, für ein Koaleszenzereignis zwei Tropfen. Nach Abhandlung des Ereignisses beginnen die Berechnungen für ein neues Zeitintervall. Mit genügend häufig durchgeführten Ereignissen wird eine Zerfalls- und Koaleszenzhäufigkeit erreicht, die den zuvor berechneten Gesamtwahrscheinlichkeiten in Gl. 2-17 entspricht.

Henschke [26], Arimont [3] und Klinger [40] wenden die Zeit-orientierte Methode auf eine Extraktionskolonne an. Bei ihnen werden keine Gesamt-Frequenzen berechnet, sondern sie arbeiten mit einer individuellen Frequenz bzw. Lebensdauer (Kehrwert der Frequenz) für jeden Tropfen, so daß Abb. 2-1 die Wahrscheinlichkeit für den einzelnen Tropfen wiedergibt. Pro Zeitintervall wird per Zufallszahl für jeden einzelnen Tropfen des Probeensembles entschieden, ob er sich spaltet, koalesziert oder „weiterlebt“. Alle Spalt- und Koaleszenzereignisse werden dann in dem gleichen Zeitintervall durchgeführt. Im Unterschied zum Rajamani-Ansatz wird die Koaleszenzfrequenz für einen einzelnen Tropfen anstatt für ein Tropfenpaar berechnet. Zwei über die Ereignisentscheidung vorgemerkte Tropfen (die sich in ihrer vertikalen Position am nächsten sind) koaleszieren dann zu einem größeren Tropfen.

Hinsichtlich der Spaltung sind die Berechnungen abgesehen von numerischen Ungenauigkeiten mit den Berechnungen von Rajamani identisch, die Definition von Koaleszenzfrequenzen bezogen auf das Tropfenpaar (Rajamani) oder auf einzelne Tropfen (Henschke, Arimont, Klinger) machen einen direkten Vergleich der Ergebnisse jedoch schwierig bzw. hängen von den verwendeten Modellen für die Koaleszenzfrequenz ab.

Ereignis-orientierte Monte-Carlo-Verfahren nutzen hingegen den Umstand, daß beim Tropfenzerfall und bei binärer Tropfenkoaleszenz die Zeitintervalle τ zwischen zwei aufeinander folgenden Ereignissen („interval of quiescence“) nach einer Exponentialfunktion verteilt sind:

$$P(\tau < t) = 1 - \exp(-rt). \quad (2-20)$$

P ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung, die Variable r ist die Tropfeninteraktionsrate

$$r = g_T + \omega_T \quad (2-21)$$

und t die Zeit, welche sich durch das nicht konstante Zeitintervall τ schrittweise erhöht.

$$t = t + \tau \quad (2-22)$$

Mit einer Zufallszahl s_1 wird entschieden, ob Koaleszenz oder Spaltung stattfindet, wobei die Gesamt-Spaltfrequenz bzw. Gesamt-Koaleszenzfrequenz sich ebenfalls nach den Gln. 2-14 und 2-15 durch die Einzelfrequenzen addiert.

$$\text{Fall 1: } s_1 \leq \frac{\omega_T}{(g_T + \omega_T)}$$

$$\text{Fall 2: } s_1 > \frac{\omega_T}{(g_T + \omega_T)} \quad (2-23)$$

Das Ereignis „keine Interaktion“ gibt es im Gegensatz zur Zeit-orientierten Methode nicht, da es in das Ruheintervall fällt. Dieses variable Zeitintervall wird ebenfalls mit einer Zufallszahl s_2 berechnet zu

$$s_2 = 1 - \exp(-r\tau) \quad (2-24)$$

und damit

$$\tau = \frac{\ln(1-s_2)^{-1}}{r} . \quad (2-26)$$

Karlin beschreibt diese Methode [37]. Beide Methoden, sowohl die Zeit-orientierte als auch die Ereignis-orientierte, liefern bei Verwendung von Gesamtfrequenzen die gleichen Simulationsergebnisse [62].

Unabhängig von der Art des Lösungsansatzes ist allen Modellen gemeinsam, daß Spaltungs- bzw. Koaleszenzraten oder -zeiten bekannt sein müssen. Diese werden in der Regel an Experimente angepaßt. Im weiteren werden die bekannten Ansätze für Koaleszenz und Spaltung sowie die zugrunde liegenden Vorstellungen beschrieben.

2.3 Koaleszenzmodellierung

Sowohl für die zuvor beschriebene numerische Integration der Tropfenpopulationsbilanz als auch für die Beschreibung der Population mit Hilfe des Monte-Carlo-Verfahrens ist die Modellierung der Koaleszenzprozesse (wie auch der Zerfallsprozesse) notwendig. Entsprechend der Art des Lösungsverfahrens unterscheiden auch die Ansätze sogenannte Koaleszenzraten (numerische Integration der Populationsbilanz) und Koaleszenzzeiten (Monte-Carlo-Verfahren). Beide Ansätze sind nur in bestimmten Fällen ineinander überführbar [25].

Die Abschätzung dieser Koaleszenzraten oder -zeiten erfolgt für gewöhnlich durch die Aufnahme der Entwicklung der Tropfengrößenverteilung mit der Zeit (im Rührkessel) oder mit dem Ort (in Kolonnen). Gebräuchlich sind fotografische Methoden

oder die Verwendung einer Absaugsonde [28] zur Bestimmung der Tropfengrößen. Da jedoch in einem realen Prozeß Koaleszenz- und Zerfallereignisse gemeinsam auftreten, ist die Bestimmung von Koaleszenzraten häufig nicht eindeutig möglich. Hierzu wird der Einsatz von fluoreszierenden, inerten Stoffen – sogenannten Tracern – vorgeschlagen, um Spaltung und Koaleszenz mit einer entsprechenden Meßmethode zu visualisieren (beispielsweise [20] und [41]). Die Tracermethodik ist jedoch umstritten; ein Einfluß der eingesetzten Substanzen auf das Koaleszenzverhalten wird nicht ausgeschlossen.

Neben dieser Vorgehensweise, Koaleszenzraten oder -zeiten aus dem Vergleich von gemessenen Tropfengrößen und Simulationsrechnungen zu bestimmen, wird die Koaleszenz von zwei Tropfen im Detail untersucht, die anhand von zwei dicht nebeneinander angeordneten Kapillaren gebildet werden [5]. Nachteilig ist bei diesen sehr grundlegenden Untersuchungen die Vernachlässigung von Schwarmeinflüssen oder Einflüssen durch Energieeintrag. Dieses Problem wird bei Messungen in der Venturimeßzelle umgangen, in der die Koaleszenz von Tropfen im Labormaßstab untersucht wird [47]. Die Tropfen können bei dieser Meßmethode mit definierter Größe und Anzahl in die Meßzelle eingespeist werden und durch Einstellung des Gegenstroms an kontinuierlicher Phase im engsten Querschnitt für eine bestimmte Zeit gehalten werden, um die Koaleszenz zu untersuchen.

Zusätzlich zu experimentellen Untersuchungen werden in der Literatur Vorstellungen über den Ablauf des Koaleszenzvorganges beschrieben. Man unterscheidet zwischen Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz, d. h. die Vereinigung von Tropfen mit ihrer kohärenten Phase, und der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz, die für die Flüssig-Flüssig-Extraktion relevant ist und auf die hier näher eingegangen werden soll. Der Ablauf des Koaleszenzvorganges wird im allgemeinen in zeitlich gegliederte Abschnitte eingeteilt:

- Annäherung der Tropfen,
- Deformation der Tropfenoberfläche,
- Verdrängung des Flüssigkeitsfilms zwischen den Tropfen,
- Reißen des Films mit Erreichen einer kritischen Filmdicke,
- teilweise oder vollständige Vereinigung der Tropfen.

Der Verdrängung bzw. dem Abfließen des Flüssigkeitsfilms zwischen den Tropfen widmen sich die sogenannten Drainage-Modelle. Je nachdem, ob der Tropfen eine deformierbare oder nicht deformierbare Oberfläche besitzt und ob die Phasengrenzfläche beweglich oder unbeweglich ist, verlängert oder verkürzt sich die Drainagezeit. Bei sehr kleinen Tropfen kann von einer nicht deformierten Oberfläche ausgegangen werden, wohingegen bei Tropfen im Millimeterbereich Deformationen an der Phasengrenze auftreten können. Die Beweglichkeit der Phasengrenze wird durch das Viskositätsverhältnis der dispersen zur kontinuierlichen Phase beschrieben [76]. Starre, nicht bewegliche Phasengrenzen treten insbesondere bei mit Tensiden verunreinigten Stoffsystemen auf. Dementsprechend werden beim Abfließen von kontinuierlicher Phase die Phasengrenze und die unter der Tropfenoberfläche befindlichen Flüssigkeitsschichten nicht mitbewegt. Bei Anwesenheit einer Stoffübergangskomponente ist die Phasengrenze im Bereich der Kontaktfläche teilbeweglich. Dies ist auf Konzentrationsunterschiede der Übergangskomponente und die damit verbundenen Unterschiede in der Grenzflächenspannung entlang der Tropfenoberfläche zurückzuführen. Beim Abfließen des Flüssigkeitsfilms werden Flüssigkeitsschichten unter der Tropfenoberfläche mitbewegt. Bei sehr reinen Stoffsystemen ist die Phasengrenze voll beweglich. Diese detaillierten Vorstellungen über den Ablauf eines Koaleszenzprozesses werden zwar von den Autoren beschrieben, die Einflüsse von Ionen, Tensiden oder von einer Stoffübergangskomponente auf die Filmdrainage werden in den Modellen für die Koaleszenzraten oder -zeiten bisher jedoch nicht berücksichtigt. Die bekannten Modelle für Koaleszenzraten und -zeiten werden im folgenden beschrieben.

Bei der Lösung der Tropfenpopulationsbilanz mit Hilfe von **Zeit-orientierten Monte-Carlo-Verfahren** werden Koaleszenzzeiten τ_K definiert, die zusammen mit dem Zeitintervall Δt der Simulation die Koaleszenzwahrscheinlichkeit für einen Tropfen festlegen [2].

$$p_K = \frac{\Delta t}{\tau_K} \quad (2-27a)$$

mit

$$\tau_K = \frac{K_K d}{\varepsilon} \quad (2-27b)$$

Da die Wahrscheinlichkeit kleiner eins sein muß, legt Gl. 2-27a eine obere Grenze für das konstante Zeitintervall Δt fest. Die Koaleszenzzeit τ_K kann als Lebensdauer eines Tropfens bis zu einem Koaleszenzereignis aufgefaßt werden. Die Berechnung der Koaleszenzzeit ist abhängig vom Holdup und somit von den umgebenden Tropfen, jedoch unabhängig von dem Tropfendurchmesser eines möglichen Koaleszenzpartners. K_K ist ein Proportionalitätsfaktor und ist an Experimente anzupassen.

Wird zusätzlich noch der Einfluß des Stoffaustausches auf die Koaleszenz berücksichtigt, erweitert sich Gl. 2-27a zu:

$$\rho_K = \frac{\Delta t}{\tau_K} + \frac{\varepsilon f(m_A)\Delta t}{K_{Km}} \quad (2-28)$$

K_{Km} geht als sogenannter Koaleszenzfaktor in die Gleichung ein, ebenso wie eine noch zu definierende Funktion $f(m_A)$ vom Stoffaustauschstrom, für die Rohlfing je nach Stoffaustauschrichtung empirische Ansätze vorgeschlagen hat [65].

Bei der **numerischen Integration der Tropfenpopulationsbilanz** werden Koaleszenzraten (auch binäre Koaleszenzraten genannt) formuliert, die sich im Unterschied zu dem Koaleszenzzeitenmodell des Monte-Carlo-Ansatzes auf ein Tropfenpaar und nicht auf einen einzelnen Tropfen beziehen.

Bei den meisten Autoren, die sich mit der numerischen Lösung der Tropfenpopulationsbilanzen beschäftigen und einen phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung der Koaleszenz wählen, wird die Anzahl der Koaleszenzereignisse basierend auf der kinetischen Gastheorie berechnet. Diese beschreibt, wie viele mögliche Kollisionen es zwischen Teilchen zweier Sorten in einem definierten Raum aufgrund der Teilchen-Bewegung und der Größe der Teilchen geben kann. Aus der Teilchengröße berechnet sich der sogenannte Stoßquerschnitt, der für eine Berührung zwischen zwei Teilchen maßgeblich ist. Aus dem Stoßquerschnitt und der Tropfenbewegung bestimmt sich die Kollisionsfrequenz. Überträgt man diesen Ansatz auf die Koaleszenz von Tropfen unterschiedlicher Größe, also zweier Tropfengrößenklassen, ergibt sich analog die Anzahl der Koaleszenzereignisse K im Zeitintervall Δt und im Dispersionsvolumen V zu:

$$K = \omega V \Delta t \frac{NN'}{V^2} . \quad (2-29)$$

Die Anzahl der Koaleszenzereignisse von Tropfen unterschiedlicher Größe hängt dabei ebenso wie die Anzahl der Kollisionereignisse von der Anzahl N der einen Tropfengröße und der Anzahl N' der anderen Tropfengröße im betrachteten Dispersionsvolumen ab. Der Unterschied zur kinetischen Gastheorie besteht in der Koaleszenzfrequenz ω der Einheit [m^3s^{-1}]. Da zwei kollidierende Tropfen nicht notwendiger Weise koaleszieren müssen, reicht es nicht aus, die Frequenz aufgrund der Tropfenbewegung und der sich berührenden Durchmesser zu definieren, sondern der Ansatz muß entsprechend erweitert werden. Verschiedene Autoren machen Vorschläge.

Coulaloglou et al. [9] erweitern die Kollisionsfrequenz h der Einheit [s^{-1}] um eine Koaleszenzeffizienz λ_1 . Die Koaleszenzfrequenz errechnet sich dann aus dem Produkt dieser beiden Frequenzen. Die Kollisionsfrequenz wird von den Autoren für den stationären Rührkessel unter der Annahme der Gültigkeit von Kolmogoroffs Theorie der lokalen Isotropie [42] bei einer Rührer-Reynoldszahl $Re > 10.000$ angegeben. Die Kollision wird wiederum entsprechend der Kollision von Molekülen in der kinetischen Gastheorie formuliert. Daraus erhalten sie die Kollisionsfrequenz für zwei Tropfen mit den Durchmessern d und d'

$$h(d, d') = k_1 (d^2 + d'^2) (d^{\frac{2}{3}} + d'^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}} n D_R^{\frac{2}{3}} \quad (2-30)$$

Dabei gibt der erste Klammersausdruck den Stoßquerschnitt der Teilchen, also den Einfluß der zwei Tropfengrößen, wieder. Der Rest der Gleichung berücksichtigt die mittlere Relativgeschwindigkeit der Tropfen im Kessel, die von der durch den Rührer mit der Drehzahl n und dem Durchmesser D_R eingebrachte Energie beeinflusst wird.

Für die Koaleszenzeffizienz λ_1 formulieren sie für deformierbare Tropfen

$$\lambda_1(d, d') = \exp \left\{ - \frac{k_2 \mu_c \rho_c n^3 D_R^2}{\sigma^2} \left[\frac{dd'}{d+d'} \right]^4 \right\} \quad (2-31)$$

in Abhängigkeit von der Konstanten k_2 [m^2], sowie der Dichte der kontinuierlichen Phase ρ_c , der dynamischen Viskosität μ_c und der Grenzflächenspannung σ . Die Gleichung basiert auf der Annahme, daß der Flüssigkeitsfilm zwischen zwei Tropfen nur dann verdrängt werden kann, wenn die Anziehungsenergie durch molekulare Kräfte

zwischen den beiden Tropfen größer als die durch turbulente Druckschwankungen in der Strömung auf die Tropfen übertragene Oszillationsenergie ist, so daß die kontinuierliche Phase zwischen den Tropfen abfließen kann. Die mittlere Kontaktzeit zweier Tropfen wird nach diesem Filmdrainagemodell von der eingebrachten Rührenergie beeinflusst. Die Koaleszenzeffizienz nimmt daher mit zunehmender Turbulenzenergie ab, weil die Kontaktzeit verringert wird. Die Zeit zum Abfließen des Films wird von den Eigenschaften der kontinuierlichen Phase beeinflusst, sowie von der Filmdicke, die hier als konstant angenommen wird und im Parameter k_2 enthalten ist.

Mit den Gl. 2-30 und 2-31 ergibt sich die binäre Koaleszenzrate $\omega(d, d')$ der Einheit $[\text{s}^{-1}]$ für deformierbare Tropfen zu:

$$\begin{aligned} \omega(d, d') &= h(d, d') \lambda_1(d, d') \\ &= k_1(d^2 + d'^2)(d^{\frac{2}{3}} + d'^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}} n D_R^{\frac{2}{3}} \exp\left\{-\frac{k_2 \mu_c \rho_c n^3 D_R^2}{\sigma^2} \left[\frac{dd'}{d+d'}\right]^4\right\} \end{aligned} \quad (2-32)$$

Die Konstanten k_1 und k_2 beziehen sich auf die Kollisionsfrequenz und die -effizienz und müssen aus Experimenten ermittelt werden.

Ein weiteres phänomenologisches Modell basiert auf der Annahme, daß die anziehenden molekularen Kräfte im Vergleich zu den Strömungskräften vernachlässigbar sind [29]. Sovova formuliert die Koaleszenzeffizienz λ_2 unter der Annahme, daß Koaleszenz stattfindet, sofern die Stoßenergie der Tropfen größer ist als ihre Oberflächenenergie [70].

$$\lambda_2(d, d') = \exp\left\{-\frac{k_3 \sigma (d^2 + d'^2)(d^3 + d'^3)}{\rho_d n^2 D_R^{\frac{4}{3}} (d^{\frac{2}{3}} + d'^{\frac{2}{3}})}\right\} \quad (2-33)$$

Die Koaleszenzeffizienz nach erfolgtem Stoß nimmt hier interessanterweise mit zunehmender Turbulenzenergie als auch mit zunehmender Tropfengröße zu, was im Gegensatz zu Gl. 2-31 steht. Weiterhin schlägt Sovova vor, beide Ansätze für die Koaleszenzeffizienz (Gl. 2-31 und 2-33) zu kombinieren und erhält:

$$\lambda(d, d') = \lambda_1(d, d') + \lambda_2(d, d') - \lambda_1(d, d') \lambda_2(d, d') \quad (2-34)$$

Casamatta et al. [16] entwickeln einen Ansatz für die Koaleszenzfrequenz, der sich auf zwei unterschiedliche Mechanismen bei der Tropfenkoaleszenz stützt. Einerseits können sich zwei Tropfen unterschiedlicher Tropfengrößen d und d' zufällig treffen. Dieser Umstand wird durch den ersten Term der Gl. 2-35 beschrieben. Bei der Proportionalitätskonstante KCD mit der Einheit $[s^{-1}]$ handelt es sich um einen an Experimente anzupassenden Parameter, die Tropfenvolumina der beiden Tropfen sind mit V bezeichnet. Andererseits kann ein größerer Tropfen einen kleineren einholen und absorbieren. Dies wird durch den zweiten Term der Gleichung beschrieben. Analog zur kinetischen Gastheorie werden der Stoßquerschnitt und die Relativgeschwindigkeiten der Tropfen benutzt, um die Anzahl der Kollisionsereignisse zu beschreiben. Mit dem ebenfalls anzupassenden Parameter KCE , einer Koaleszenzwahrscheinlichkeit zwischen 0 und 1, wird die Frequenz der möglichen Kollisionen auf die Frequenz der tatsächlichen Koaleszenzereignisse reduziert.

$$\omega(d, d', \varepsilon) = KCD \cdot V(d)V(d') + KCE \cdot \pi \left[\frac{d + d'}{2} \right]^2 |v_{\text{rel}}(d, \varepsilon) - v_{\text{rel}}(d', \varepsilon)| \quad (2-35)$$

Diese Ansätze der genannten Forschergruppen sowie darauf aufbauende Arbeiten enthalten allesamt Parameter, die an Experimente anzupassen sind.

Eine rein empirische Funktion für die Koaleszenzrate in einem Rührkessel wurde beispielsweise von Howarth [29] vorgeschlagen:

$$\bar{\omega} \sim n^a \varepsilon^b \quad (2-36)$$

Dabei handelt es sich um eine mittlere Koaleszenzrate für eine Monodispersion, die von der Rührerdrehzahl n als auch vom Holdup ε abhängig ist.

Neuere Ansätze berücksichtigen die Polydispersität der Tropfen und geben für Tropfen unterschiedlichen Durchmessers d und d' in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl und dem Holdup die binäre Koaleszenzrate zu:

$$\omega(d, d') = c_{i,1} \varepsilon^{c_{i,2}} n^{c_{i,3}} (d^{\frac{3}{2}} + (d')^{\frac{3}{2}}) \quad (2-37)$$

an [79]. Die Raten wurden in Rührkesselversuchen bestimmt, wobei für i Größenklassen die Parameter $c_{i,1}$, $c_{i,2}$ und $c_{i,3}$ angepaßt wurden. Die Zunahme der Koaleszenzrate mit dem Tropfendurchmesser wird auch bei Mlynek et al. [53] sowie Tobin

et al. [74] beschrieben. Andererseits beobachten Hamilton et al. [20], Park et al. [54], Laso et al. [46] und Steiner et al. [73], daß mit dem Tropfendurchmesser die Koaleszenzrate sinkt.

Bezüglich empirischer Koaleszenzraten zeigt sich in der Literatur also keine einheitliche Tendenz, was den Einfluß des Tropfendurchmessers und auch des Holdup angeht. Dies mag zum einen am Apparate-Einfluß liegen als auch an der Reinheit des untersuchten Stoffsystems. Untersuchungen haben ergeben, daß die verschiedenen Apparate-Typen nicht miteinander verglichen werden können, weil die Koaleszenzvorgänge unterschiedlich ablaufen. Beispielsweise hat Haverland festgestellt, daß in Siebbodenkolonnen Koaleszenz von Tropfen nur unterhalb der Siebböden in der sogenannten Stauschicht stattfindet [22]. In der Stauschicht sammeln sich viele Tropfen dicht an dicht, bevor einzelne den Siebboden passieren, d. h. der Holdup ist verglichen mit anderen Zonen der Kolonne sehr hoch. In anderen Apparatetypen gibt es keine Zonen mit aufgestauten Tropfen, so daß sich gewonnenen Erkenntnisse aus Siebbodenkolonnen nicht unbedingt übertragen lassen. Neben dem Einfluß des Apparate-Typs spielt auch die Apparategröße eine Rolle. Beispielsweise wurde bei gerührten Kolonnen der Einfluß des Scale-up auf das Koaleszenzverhalten beobachtet. Hinsichtlich der Stoffsystemreinheit beschreiben verschiedene Autoren die extreme Sensitivität der Koaleszenzneigung auf Veränderungen in der Stoffsystemzusammensetzung [55], [68], [41]. Die Auswirkung der Stoffsystemreinheit auf die Beweglichkeit der Phasengrenze wurde bereits erwähnt. Als erste Konsequenz wurde 1985 die Verwendung von Standardstoffsystemen in der Extraktion vorgeschlagen, um bei der Verwendung von gleichen Stoffsystemen eine bessere Vergleichbarkeit von Meßergebnissen zu erzielen [52]. Trotzdem zeigten sich bei Verwendung von Standardstoffsystemen Unterschiede, die u. a. auf unterschiedliche Wasserqualität (beispielsweise Leitungswasser unterschiedlicher Qualität, entionisiertes Wasser, destilliertes Wasser) zurückgeführt wurden. Deswegen wurden Schüttelversuche zur Bestimmung der Stoffsystem-Reinheit vorgeschlagen, in denen die Absetzzeit eines Stoffsystems in einem definierten Behälter bei definierter Vorgehensweise bestimmt wurde [24]. Da Spurenverunreinigungen nicht aus den Stoffdaten wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung ersichtlich sind, wird von Simon eine zusätzliche Charakterisierung mit Hilfe des pH-Werts, der Leitfähigkeit sowie den erwähnten Schüttelversuchen vorgeschlagen [68].

Neben den bisher beschriebenen Arbeiten beschäftigen sich zahlreiche Autoren mit dem Einfluß des Stoffaustauschs auf die Tropfenkoaleszenz, da in der vorliegenden Arbeit jedoch der Stoffaustausch ausgeklammert wurde, soll auf diese Arbeiten nicht näher eingegangen werden.

2.4 Spaltungsmodellierung

Neben den Ansätzen zur Beschreibung der Koaleszenz ist auch die Beschreibung der Spaltfrequenzen bzw. -wahrscheinlichkeiten bei der Berechnung der Tropfenpopulationsbilanzen erforderlich. Außerdem ist zur Simulation der Spaltungsvorgänge die Kenntnis der Tochtertropfenanzahl und -verteilung notwendig.

Die Tropfenspaltung wird durch die Turbulenz einer Strömung oder durch die Überwindung der Kohäsionskräfte durch kinetische Energie (z.B. bei der Kollision von Tropfen mit Einbauten) verursacht. Ein turbulenter Strömungszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß neben der Hauptströmung Schwankungsbewegungen in alle Richtungen existieren. Durch die Turbulenzwirbel werden sogenannte Druckfluktuationen erzeugt, die bei ausreichender Intensität die Tropfen deformieren, bis schließlich die Spaltung eintritt. Die Spaltung wird vorrangig durch Turbulenzwirbel verursacht, die ungefähr die gleichen Abmessungen haben wie der Tropfen, auf den sie wirken. Viele Spaltungsansätze für Rührkessel und Kolonnen mit Energieeintrag basieren auf den Untersuchungen von Kolmogoroff [42].

Als Voraussetzungen liegen dem Kolmogoroff'schen Modell folgende Annahmen zugrunde:

- Stationäres und isotropes Turbulenzfeld,
- gleiche Dichten und Zähigkeiten beider Phase,
- vernachlässigbarer Einfluß der Tropfen auf die umgebende kontinuierliche Phase,
- vernachlässigbare Volumenanteile der Tropfenphase.

Auf der einen Seite wirkt die Grenzflächenenergie des Tropfens stabilisierend.

$$E_{\sigma} \sim \sigma d_{Tr}^2 \quad (2-38)$$

Der Tropfen zerfällt jedoch, wenn die Beanspruchung durch äußere Turbulenzkräfte die stabilisierende Wirkung der Grenzflächenspannung übersteigt. Die Dissipationsenergie, die durch Turbulenzwirbel auf die Tropfen übertragen wird, beträgt:

$$E_{\text{Diss}} \sim \rho_c r^3 \Delta \bar{v}^2. \quad (2-39)$$

Nach Kolmogoroff ist die mittlere, effektive Geschwindigkeitsdifferenz $\Delta \bar{v}$, gebildet aus der Differenz zweier im Abstand r voneinander entfernter Punkte im Strömungsfeld, nur von der spezifischen dissipierten Energie e und von der Wirbelgröße abhängig.

$$\Delta v \sim (e r)^{\frac{1}{3}} \quad (2-40)$$

Unter der Annahme, daß sich Tropfen nur von Wirbeln mit einem kleineren Durchmesser als dem Tropfendurchmesser spalten lassen (größere Wirbel würden zu einer Bewegung aber nicht zur Spaltung des Tropfens führen), ergibt sich bei der Betrachtung des Grenzfalls, bei dem Wirbel und Tropfen gleich groß sind, der größte stabile Tropfendurchmesser zu:

$$d_{\text{stab}} = C \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{\frac{3}{5}} e^{-\frac{2}{5}}. \quad (2-41)$$

Dieser Ansatz wird beispielsweise von Colaloglou verwendet und in die Tropfenpopulationsbilanz für den Rührkessel implementiert [10]. Verschiedene Autoren merken jedoch an, daß die Voraussetzungen einer turbulenten Strömung wenn überhaupt nur bei sehr hohen Pulsationsbedingungen erfüllt sind. Gestützt wird diese Kritik durch Messungen von Husung in der Torus-Strömung einer gerührten Kolonne [32]. Dort konnte gezeigt werden, daß bei üblichen Rührer-Reynolds-Zahlen die mittleren turbulenten Schwankungsgeschwindigkeiten in radialer und tangentialer Richtung erheblich voneinander abweichen, so daß die Annahme einer isotropen Turbulenz nicht zutrifft.

Ein anderer phänomenologischer Spaltungsansatz beruht auf der Vorstellung, daß die Tropfengröße durch das Gleichgewicht von Auftriebskräften und Kohäsionskräften, die den Tropfen zusammenhalten, bestimmt wird. Aus dieser Überlegung lassen sich die bereits vorgestellten Laplace-Gleichungen 2-2 bis 2-5 für den Sauterdurchmesser ableiten. Nach dieser Vorstellung zerfallen Tropfen auch ohne Einbautenkon-

takt. Ebenso läßt sich das Modell aber auch auf Kolonnen mit Einbauten übertragen. In Füllkörperkolonnen beispielsweise teilt sich ein Tropfen überwiegend durch die Kollision mit den Füllkörpern [2]. Man nimmt an, daß sich ein Tropfen spaltet, wenn er mit genügend großer Bewegungsenergie auf die Füllkörper prallt (vgl. Gl. 2-2 für unpulsierte Füllkörperkolonnen).

Ein empirischer Ansatz wurde von Hamilton und Pratt vorgestellt [20]. Sie untersuchten die Tropfengrößenverteilung mit Hilfe der Kolorimetrie in einer Extraktionskolonne mit geordneten Packungen und dem Stoffsystem MIBK (Methyl-Isobutyl-Keton) (d) + Wasser. Danach lösten sie die Tropfenpopulationsbilanz und bestimmten aus dem Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit der Simulation Spaltungs- und Koaleszenzfrequenzen. Eingeschränkt wird die Berechnung durch die Annahme, daß ein Tropfen einer Größenklasse i sich nur in zwei gleich große Tropfen der nächst kleineren Größenklasse $i-1$ spalten kann, also keine Tochtertropfenverteilung wie in aktuelleren Arbeiten üblich angenommen wird. Als Spaltungsfrequenz geben sie folgende Gleichung in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser und dem Holdup an.

$$g = 0,054 d_j^{-0,36} \varepsilon^{-0,5} \quad (2-42)$$

Die Spaltung wurde in verschiedenen Kolonnentypen untersucht. Umfangreiche Untersuchungen liegen für Siebbodenextraktionskolonnen vor. Pietzsch und Blaß untersuchten Spaltungsvorgänge bei Stoffsystemen mit hoher und mittlerer Grenzflächen- spannung anhand von Tropfengrößenmessungen. Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen konnten die Vorgänge an einem Boden einer pulsierten Siebbodenkolonne interpretiert werden [57]. Nach ihrer Untersuchung werden die Tropfen bei sehr kurzzeitiger Beschleunigung und Abbremsung bei der Lochdurchströmung gespalten. Sie stellen für einen Tropfen eine Energiebilanz von kinetischer und Oberflächen-Energie auf [58]. Anhand dieses Modells läßt sich ein maximal stabiler Tropfendurchmesser berechnen. Haverland stellt anhand von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen fest, daß mit zunehmender Pulsation Tropfen im Bereich der Siebbodenstege gespalten werden [22]. Neben dem maximal stabilen Tropfendurchmesser wurden ebenfalls Zerfallswahrscheinlichkeiten und Tochtertropfenverteilungen untersucht. Henschke führt auf der Basis von Messungen von Haverland eine Modellierung ein, die die Spaltung durch Lochdurchströmung und am Steg beinhaltet, die aber außerdem die Spaltung im freien Aufstieg bei geringer Pulsation und die Spaltung durch

Turbulenz bei sehr hoher Pulsation einschließt [25]. Er parametriert sein Modell anhand des Vergleichs von Zeit-orientierten Monte-Carlo-Simulationen und Meßergebnissen.

Haverland hat das Diagramm eingeführt, daß das Spaltungsverhalten für ein Stoffsystem und eine Siebbodengeometrie (Lochdurchmesser d_L , Öffnungsverhältnis ϕ) in einem Diagramm charakterisiert, siehe Abb. 2-2. Es basiert auf Messungen in einer Einzeltropfenmeßzelle, in der bei unterschiedlichen Pulsationen der Zerfall von Tropfen definierten Durchmessers untersucht wird. Unterhalb der Tropfengröße d_{stab} ist der Tropfen stabil, d.h. in diesem Bereich findet keine Spaltung statt. Bei größeren Tropfen ist Spaltung möglich und die Tropfen spalten sich entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit. Die d_{100} -Linie grenzt das Gebiet ab, in dem schließlich ab einer bestimmten Größe die Spaltwahrscheinlichkeit 100 % beträgt und alle Tropfen zerfallen. Zusätzlich existiert ein Bereich, in dem Tropfen unter dem Siebboden haften können und den Siebboden zumindest zeitweise nicht passieren.

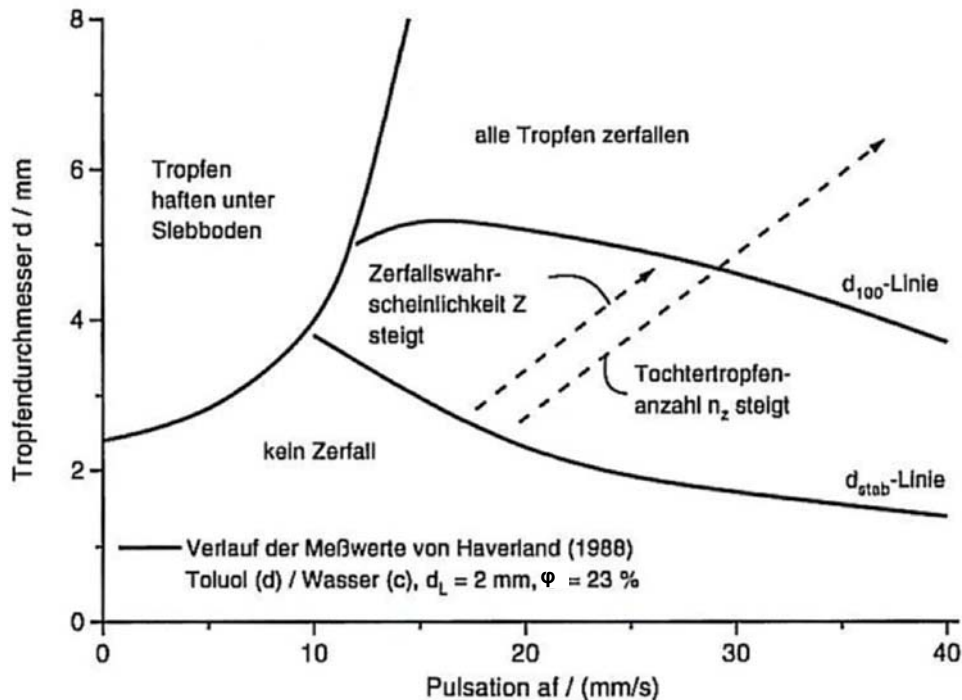


Abb. 2-2: Charakterisierung des Einzeltropfenzerfalls nach Haverland [25].

In gerührten Kolonnen untersuchte die Arbeitsgruppe Slater die Tropfenspaltung [16]. Sie erhalten ebenso einen maximal stabilen Tropfendurchmesser, eine Zerfallswahrscheinlichkeit, die Tochtertropfenanzahl und die Tochtertropfenverteilung.

Sehr ausführlich hat sich Leu mit dem Dispergiermechanismus von Tropfen in geordneten Packungen beschäftigt [47]. Da die Tropfenspaltung in Füllkörperkolonnen denen in geordneten Packungen zum Teil ähnlich sein könnte, soll darauf näher eingegangen werden. Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeits-Videoaufnahmen an einer gläsernen Packungskolonne und dem Stoffsystem Toluol (d) + Wasser lokalisiert Leu zwei Dispergierorte, an denen Tropfen sich spalten können. Zum einen tritt Spaltung an Lamellenunterkanten auf, d.h. an den Kanten, die beim Eintritt des Tropfens in die Packung an der Unterseite eines Packungselementes von Tropfen berührt werden können. Zum anderen können sich Tropfen je nach Pulsationsbedingungen und Tropfengröße an den Kreuzungspunkten von Lamellen spalten, den Verbindungspunkten, an denen sich die einzelnen Lamellen berühren. Insbesondere die Spaltung an Lamellenunterkanten scheint hinsichtlich der Betrachtung von Spaltungsvorgängen an Füllkörperkanten in Füllkörperkolonnen interessant.

Weiterhin wird von Leu beobachtet, daß bei Messungen ohne Pulsation die Lage des auftreffenden Tropfens auf eine Lamellenunterkante für die Spaltung entscheidend ist. Trifft der Tropfen mittig auf eine Kante ist die Spaltung wesentlich wahrscheinlicher als beim „unsymmetrischen“ Auftreffen. Unter Pulsationsbedingungen wird außerdem die Phasenlage der Pulsationsbewegung zum Zeitpunkt des Aufpralls wichtig. Sie unterscheidet, ob der Tropfen durch die Pulsation eine zusätzliche Beschleunigung erfährt und der Aufprall dementsprechend heftiger ausfällt oder ob der Tropfen eher abgebremst wird. Mit zunehmender Pulsationsintensität steigt insgesamt die Zerfallswahrscheinlichkeit.

Hinsichtlich der Tochtertropfenanzahl stellt Leu fest, daß an der Lamellenunterkante bei wenig Pulsation zwei Tochtertropfen entstehen, daß dann mit zunehmender Pulsation die durchschnittliche Tochtertropfenanzahl leicht ansteigt, bis bei hoher Pulsation zusätzlich sogenannte Sekundärtropfen gebildet werden, die wesentlich kleiner als die eigentlichen Tochtertropfen sind. Am Lamellenkreuzungspunkt entstehen auch ohne Pulsation schon mehrere Sekundärtropfen pro Spaltungsvorgang.

Für die Packungskolonnen entsteht ein der Abbildung 2-2 ähnliches Diagramm für jeweils verschiedene Packungstypen, das die d_{stab} -Linie und die Zerfallswahrscheinlichkeiten wiedergibt. Ebenso wie Tropfen unter dem Siebboden haften bleiben können (siehe Abb. 2-2), können sie auch in der Packung haften bleiben. Zusätzlich zu den Bereichen in Abb. 2-2 werden an den Grenzen zwischen den Bereichen noch Übergangsbereiche definiert, wo Tropfen beispielsweise entweder haften oder zerfallen können. In diesen Übergangsbereichen ist das Tropfenverhalten nicht eindeutig, sondern zufälliger Natur, d. h. es gibt keine „harten“ Grenzen zwischen den Bereichen. Die d_{stab} -Linie erweist sich als kaum abhängig von der Packungsgeometrie, sondern vorwiegend abhängig von der Pulsationsintensität. Die d_{100} -Werte werden sowohl von der Packungsgeometrie als auch von der Pulsationsintensität beeinflusst. Die Zerfallswahrscheinlichkeit wird nach einem empirischen Ansatz nach Haverland zu

$$Z = \left[\frac{d - d_{\text{stab}}}{d_{100} - d_{\text{stab}}} \right]^{m_z} \quad (2-43)$$

angegeben. Der Exponent m_z nimmt Werte zwischen 0, 5 und 2 an und ist wiederum von der Pulsationsintensität und der Packungsgeometrie abhängig.

Für die Tochtertröpfchenverteilung wurden mit dem Toluol-System Ergebnisse ermittelt, die mit Hilfe einer Beta-Verteilung beschrieben werden können. Für die charakteristischen Größen der Verteilung (gewogener Mittelwert und Standardabweichung) können für zwei Muttertröpfchendurchmesser-Bereiche (sehr kleine Muttertröpfchendurchmesser und größere Muttertröpfchendurchmesser) jeweils empirische Korrelationen zur Beschreibung angegeben werden.

Nach dieser Übersicht, die die Berechnung von Extraktionskolonnen, die neueren Simulationskonzepte unter Verwendung der Tropfenpopulationsbilanzen sowie die verschiedenen Ansätze zur Beschreibung von Spaltung und Koaleszenz umfaßt, werden im folgenden die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit beschrieben.

3. Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen eine Meßapparatur zur Untersuchung der Tropfenspaltung und -koaleszenz bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion aufgebaut. Es handelt sich um eine Laborkolonnen der Nennweite 50 mm mit Füllkörpereinheiten, welche pulsiert werden können. Die Meßapparatur ermöglicht es, das durch Spaltung und Koaleszenz veränderliche Tropfenspektrum in der Kolonne an fünf Meßpositionen fotografisch aufzunehmen. Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung wurden die fluiddynamischen Einflüsse durch gezielte Variation der Pulsationsbedingungen und des Volumenstroms der dispersen Phase untersucht. Der bereits von Rohlfing [65] festgestellte Einfluß des Stoffaustauschs auf die Koaleszenz war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Um die Auswertungsergebnisse dieser Untersuchungen im Labormaßstab später mit experimentellen Untersuchungen im Technikumsmaßstab vergleichen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich Meßdaten einer Technikumskolonnen verwendet. Diese standen aus früheren Arbeiten am Lehrstuhl zur Verfügung. In den experimentellen Untersuchungen von Arimont [2] an einer pulsierten Füllkörperkolonne der Nennweite 80 mm wurden u. a. Tropfenspektren über fotografische Messungen bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanlage findet sich bei Rohlfing [65]. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurden Messungen ohne Stoffaustausch ausgewählt und ausgewertet.

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die Abmessungen der beiden Versuchsanlagen sowie die Eckdaten der wichtigen Betriebsparameter.

	Labormesszelle	Technikumskolonne
Nenndurchmesser	50 mm	80 mm
Aktive Kolonnenhöhe	0,79 m	4,545 m
Volumen	ca. 5 l	ca. 25 l
Gesamte Packungshöhe	0,2 m	3,73 m
Eingesetzte Packungen	Interpack-Füllkörper, Pall-Ring	Interpack-Füllkörper
Eingesetzte Stoffsysteme: organische Phase (d) + Wasser	n-Butylacetat, Toluol, n-Butanol	n-Butylacetat
Pulsationsart	Einbauten pulsiert	Flüssigkeit pulsiert
Pulsationshub	5 ... 20 mm	6 mm
Pulsationsfrequenz	0 ... 2 Hz	0 ... 2,5 Hz
Durchsatz disperse Phase	ca. 0 ... 50 l/h	30 ... 200 l/h
Durchsatz kontinuierliche Phase	0 l/h	30 ... 200 l/h
Eingesetzte Dispersphasenverteiler (Öffnungsdurchmesser bzw. -verhältnis)	Lochblech $\varnothing = 0,7 \text{ mm}; \varphi = 1,3 \%$ $\varnothing = 7 \text{ mm}; \varphi = 3,9 \%$	Kapillarverteiler $\varnothing = 3 \text{ mm}$

Tab. 3-1: Umfang der experimentellen Arbeiten (bei 20 °C und Umgebungsdruck).

3.1 Meßzellenuntersuchungen

Die besondere Herausforderung bei der experimentellen Untersuchung von Tropfenspaltung und -koaleszenz basiert auf dem Umstand, daß beide Prozesse stets zeitgleich im Extraktionsapparat auftreten. Daher wird anhand einer Tropfengrößenmessung per se der summarische Effekt beider Prozesse erfaßt. So kann ein Tropfen bestimmter Größe durch die Koaleszenz von zwei kleineren, aber ebenso durch Spaltung eines größeren Tropfens entstanden sein. Zur Lösung dieser meßtechnischen Schwierigkeit wurden in der Literatur kolorimetrische Methoden vorgestellt, mit denen die Koaleszenz durch die Einfärbung von Tropfen sichtbar und meßtechnisch separat erfaßbar gemacht wurde [20]. Als problematisch wird bei diesem meßtechnischen Zugang allerdings die Auswahl eines spaltungs- und koaleszenzneutralen

Farbstoffs beschrieben [68]. Andere Autoren schlagen vor, die Spaltung oder Koaleszenz zunächst an einzelnen oder einigen wenigen Tropfen zu untersuchen (z.B. [47]). Diese prinzipiell sinnvolle Vorgehensweise klammert jedoch Schwarmeffekte auf die Spaltung und Koaleszenz zunächst aus. Für die Beschreibung von Extraktionskolonnen ist dieser Einfluß jedoch keinesfalls vernachlässigbar, deshalb sind Messungen zum Spaltungs- und Koaleszenzverhalten im Schwarm zusätzlich dringend erforderlich. Im nächsten Abschnitt soll das hier angewandte, speziell entwickelte Meßprinzip beschrieben werden, das eine einfache Alternative bzw. Ergänzung zu den oben genannten Vorschlägen darstellt. Nach diesem Meßprinzip ist es möglich, wechselseitig die Spaltung oder Koaleszenz zu minimieren und somit eines der beiden Phänomene anhand von Tropfengrößenmessungen gezielt zu untersuchen.

3.1.1 Meßprinzip

Das hier angewandte Meßprinzip basiert auf dem Einsatz von Dispersphasenverteilern unterschiedlicher Geometrie und der Tropfengrößenmessung in einem Bereich der Kolonne, in dem noch kein gleichbleibendes Tropfenspektrum ausgebildet ist.

Durch die Verwendung von Dispersphasenverteilern mit unterschiedlicher Geometrie werden bei ansonsten gleichen Betriebsbedingungen in aufeinander folgenden Experimenten zwei verschiedene Anfangstropfenspektren erzeugt: Zum einen wird ein aus überwiegend kleinen Tropfen bestehendes Tropfenspektrum gebildet, zum anderen eines aus überwiegend großen Tropfen. Je nach Tropfengröße finden Spaltungs- und Koaleszenzprozesse der aufsteigenden Tropfen mit unterschiedlicher Häufigkeit statt: So kann bei der Einspeisung überwiegend kleiner Tropfen vornehmlich Koaleszenz und damit einhergehendes Tropfenwachstum beobachtet werden. Die kleinen Tropfen werden aufgrund ihrer hohen Stabilität kaum gespalten sondern neigen zur Koaleszenz. Bei der Einspeisung großer Tropfen durch einen geeigneten Dispersphasenverteiler überwiegt hingegen die Tropfenspaltung in der Kolonne, da die großen Tropfen instabiler sind. Je weiter die Tropfen im Apparat sedimentieren, desto weiter schreitet die Koaleszenz kleiner Tropfen bzw. der Zerfall großer Tropfen fort. Damit nimmt jedoch gleichzeitig der Umkehrprozeß zu, das heißt der Zerfall neu entstandener großer Tropfen bzw. die Koaleszenz neu gebildeter kleiner Tropfen. Ab einer Grenzkolonnenhöhe befinden sich Spaltung und Koaleszenz dann im Gleich-

gewicht, ab dieser Höhe ändert sich das Tropfenspektrum nicht mehr. Unabhängig von dem eingesetzten Verteiler und somit von der Größe eingespeister Tropfen bildet sich ein nahezu gleichbleibendes Tropfenspektrum aus. Da das Spektrum vor Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes an fünf Meßpositionen entlang der Kolonne aufgenommen wird, wird die Entwicklung der Tropfengrößen je nach Verteilerbauart bei dominierender Spaltung oder dominierender Koaleszenz gemessen.

3.1.2 Aufbau der Labormeißzelle

Die Kolonne (vgl. Abb. 3-1) besteht aus einem ca. 0,8 m langen Glasrohr der Nennweite 50 mm. Die organische leichtere Phase wird am Fuß der mit Wasser gefüllten Kolonne aus einem Vorlagebehälter eingespeist und dort über ein Lochblech zu Tropfen dispergiert. Die Tropfen durchströmen die Kolonne von unten nach oben, während die kontinuierliche wäßrige Phase stationär im Kolonnenschuß verbleibt. Im Überlaufbereich der Kolonne koaleszieren die Tropfen anschließend und fließen zurück in den Vorlagebehälter für die organische Phase.

Über den auswechselbaren Dispersphasenverteiler aus Edelstahl am Fuß der Kolonne werden die zwei unterschiedlichen Anfangstropfenspektren erzeugt: Ein Verteiler mit 50 Bohrungen à 0,7 mm Durchmesser generiert kleine Tropfen (im folgenden Verteiler 1 genannt), deren exakte Größe vom eingesetzten Stoffsystem abhängig ist. Die andere Verteilerbauart mit Bohrungen à 7 mm Durchmesser (im folgenden Verteiler 2 genannt) dispergiert die organische Phase zu überwiegend großen Tropfen. Je nach Experiment wurden Verteiler mit einer, mit zwei oder drei Bohrungen eingesetzt. Zusätzlich wurde noch eine Verteilerbauart mit einer einzelnen Bohrung à 4 mm (im folgenden Verteiler 3 genannt) für Experimente bei sehr kleinem Dispersphasen-Strom eingesetzt. Eine Skizze des Dispersphasenverteilers 2 findet sich in Anhang 9.2.

Im Kolonnenschuß befinden sich ungeordnete Füllkörper (Interpack bzw. Pall-Ringe siehe Abschnitt 3.1.4), der Lückengrad der Packung beträgt 0,93. Die Packung ist in vier Abschnitte unterteilt, um in den Packungszwischenräumen von 50 mm Höhe die Tropfenspektren fotografisch zu erfassen (vgl. Meßstellen X1 bis X5). Die Packungsabschnitte von ebenfalls 50 mm Höhe werden jeweils durch Edelstahl-Körbe bestehend aus drei M3-Edelstahlgewindestangen und einem oberen und unterem Loch-

blech mit einem Öffnungsverhältnis von 92 % zusammengehalten. Zusätzlich befinden sich ober- und unterhalb der Füllkörper-Einbauten jeweils eine Tropfengrößenmeßstelle.

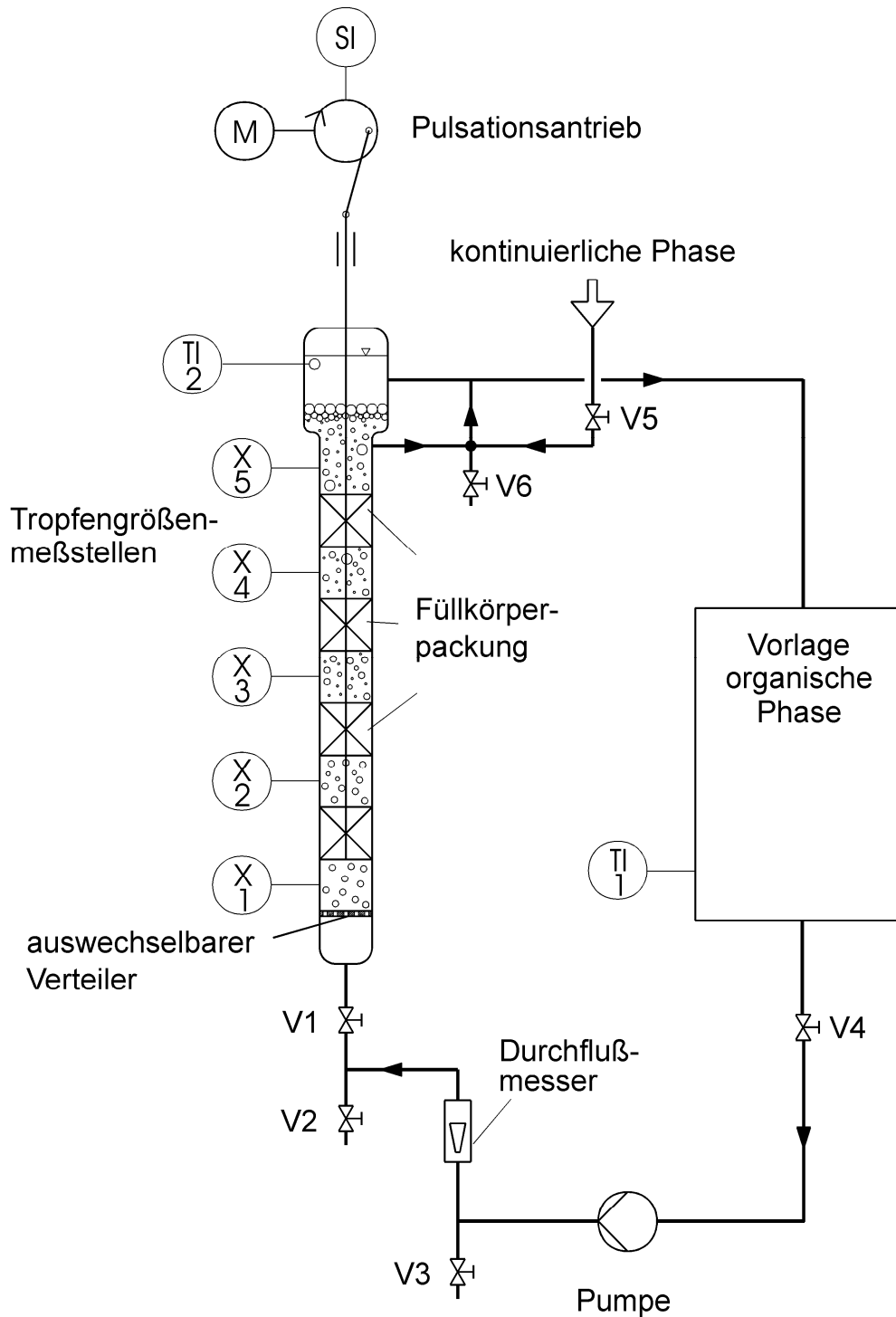


Abb. 3-1: Schema der Labormeßzelle.

Auf die Vergleichbarkeit einer in Abschnitte unterteilten Füllkörperpackung mit einer zusammenhängenden Füllkörperpackung wird in Kapitel 9.1 im Anhang eingegangen. Die dort dargestellten Voruntersuchungen zeigen, daß die Packungszwischenräume der vorliegenden Abmessung bei der Tropfenspaltung und -koaleszenz keine Rolle spielen. Diese Beobachtung stimmt auch mit Widmer's Untersuchung [78] überein, der eine wesentliche Änderung der Tropfengröße erst bei einer füllkörperfreien Höhe von 150 mm findet.

Die Einbauten der Kolonne werden über einen Exzenterantrieb in sinusförmiger Bewegung pulsiert. Dazu wurden die Füllkörper-Körbe über die M3-Gewindestangen mit dem Exzenter verbunden. Der Pulsationshub ist bis zu 20 mm variierbar. Die Pulsationsbewegung wird von einem Gleichstrommotor (Typ 1119.1, Firma Bosch, Stuttgart) mit Planetengetriebe (Typ MAX-PILE 1729, Firma Graupner, Kirchheim/Teck) erzeugt. Über eine Motorsteuerung (selbst aufgebaute Schaltung) kann die Drehzahl bzw. Pulsationsfrequenz der Füllkörper stufenlos von 0,25 bis 2 Hz eingestellt werden.

Die Tropfengrößenmeßstellen bestehen jeweils aus einer Fotokamera und einem gegenüberliegenden Blitz, der durch einen Diffusor gestreut wird. Die Kolonne ist von einem wassergefüllten Glaskasten mit quadratischem Querschnitt umgeben, um mit möglichst wenig Verzerrungen und Reflexionen in den Glasschuß zu fotografieren.

Zur Peripherie der Kolonne gehört ein Vorlagebehälter mit 20 l Fassungsvermögen (siehe Abb. 3-1), der die organische Phase aufnimmt. Über das darunter befindliche Ventil (V4) wird der Zulauf zu der Kolonne geschaltet. Eine Zahnradschlepppumpe (Typ V108.05/P3 TF, Firma Verder, Haan) fördert die organische Phase aus dem Vorlagebehälter in die mit Wasser gefüllte Kolonne. Die Drehzahl der Pumpe kann über eine Steuereinheit (Typ 8200, Firma Lenze, Aerzen) stufenlos eingestellt werden. Der Volumenstrom der organischen Phase kann auf diese Weise bis zu einem Wert von 100 l/h variiert werden und wird mit einem Schwebekörper-Durchflußmeßgerät (Typ LM100, Meßbereich 0-100 l/h, Firma Schott, Mainz) unterhalb der Kolonne kontrolliert.

Die Leitungen sind aus Glaselementen (Duran, Firma Schott, Mainz) mit einem Durchmesser von 15 mm bzw. 25 mm bzw. als PTFE-Leitungen ausgeführt. Unter-

halb der Kolonne befindet sich ein Schrägsitzventil (V1), das ein Rückfließen der schwereren wäßrigen Phase aus der Kolonne in die Leitungen insbesondere beim Anlagenstillstand verhindert. Am tiefsten Punkt der Leitungen kann die gesamte Anlage über ein Auslaßventil (V3) entleert werden.

Die Meßzelle wird über ein Temperiersystem auf konstanter Temperatur gehalten, das der Übersicht halber in Abbildung 3-1 nicht dargestellt ist. Ein Thermostat (Typ RK20, Temperaturgenauigkeit 0,1 °K, Firma Lauda, Lauda-Königshofen) zirkuliert entionisiertes Wasser als Medium zwischen der Kolonnenwand und dem umgebenden Glaskasten. Dieser erfüllt demnach nicht nur eine fototechnische Funktion. Ein Wärmeaustauscher unterhalb des Vorlagebehälters ist ebenfalls an den Wasserkreislauf angeschlossen und thermostatisiert den Strom an organischer Phase. Sämtliche Wärmeaustauscher werden im Gegenstrom betrieben. Die Temperaturen werden über Alkohol-Thermometer in der Vorlage und am Kopf der Kolonne mit einer ungefähren Ablesegenauigkeit von 0,25 °K überprüft (vgl. Meßstellen T11 und T12).

3.1.3 Versuchsdurchführung

Bei geleerter Meßzelle wird der Dispersphasenverteiler mit großen oder kleinen Bohrungen eingebaut, je nach gewünschten Anfangsbedingungen. Die Kolonne und der Vorlagebehälter werden mit Wasser bzw. dem Lösungsmittel befüllt, das Ventil (V4) unterhalb der Vorlage wird geöffnet (vgl. Abb. 3-1). Nach Inbetriebnahme der Pumpe wird das Schrägsitzventil (V1) unterhalb der Kolonne vorsichtig soweit geöffnet, daß die organische Phase ungedrosselt durch den Volumenstrommesser in die Kolonne strömt, aber kein Wasser aufgrund der höheren Dichte in die Leitungen zurückfließt. Je nach eingesetztem Stoffsystem mit unterschiedlicher Grenzflächenspannung und Dichte müssen beim Verteiler mit großem Bohrungsdurchmesser 1- oder 2- bzw. 3-Loch-Verteiler eingesetzt werden, damit die Wasserphase nicht zurückströmt. Wasserreste in den Leitungen, die beim Anfahrvorgang unvermeidlich sind, werden über das Auslaßventil (V2) entnommen, so daß sich unterhalb des Dispersphasenverteilers ausschließlich organische Phase befindet und keine Tropfen in den Leitungen oder im Durchflußmengenmesser entstehen. Die am Dispersphasenverteiler entstehenden Tropfen definierter Größe steigen im Kolonnenschuß in der kontinuierlichen wäßrigen Phase auf und passieren die Packungsabschnitte. Am Kolonnenkopf sammelt sich die organische Phase und strömt in den Vorlagebehälter zurück. Die konti-

nuierliche wäßrige Phase wird nicht im Gegenstrom geführt, sondern verbleibt stationär im Kolonnenschuß. Durch diese Maßnahme werden Wand- bzw. Einlaufeffekte vermindert sowie das Mitreißen kleiner Tropfen mit der kontinuierlichen Phase vermieden. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde sind beide Phasen gegeneinander abgesättigt.

Zur Temperierung der Anlage auf 20 °C wird mit Beginn der Zirkulation der organischen Phase die Pumpe des Thermostaten in Betrieb genommen. Wenn die gewünschte Temperatur in der Vorlage und der Kolonne erreicht ist, kann die Füllkörperpulsation eingeschaltet werden. Nach Einstellen des gewünschten Hubes am Exzenter und der Pulsationsfrequenz über die Motordrehzahl-Steuerung kann nach einigen Minuten mit der Fotografie der Tropfenspektren begonnen werden.

Im Abstand von ca. 2 Minuten werden die aufsteigenden Tropfen an den fünf Meßstellen fotografiert. Um reproduzierbare Tropfenspektren zu erhalten, werden pro Meßstelle mindestens 200 Tropfen bei engen, unimodalen Spektren bzw. 500 Tropfen bei bimodalen Verteilungen aufgenommen (abhängig vom eingesetzten Dispersphasenverteiler). Sind die Aufnahmen der Tropfenspektren erfolgt, wird das Schrägsitzventil (V1) schlagartig geschlossen und die Pumpe angehalten. Der integrale Holdup wird nach dem Prinzip der Trennschichtabsenkung bestimmt. Auf die detaillierte Vorgehensweise wird im Abschnitt 3.1.7 eingegangen. Die Auswertung der Foto-Negative geschieht mit Hilfe eines halbautomatischen Bildanalyseprogramms. Für alle fünf Meßstellen werden anhand einer repräsentativen Auswahl von Negativen die Tropfengrößen bestimmt. Die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Tropfengrößen wird in Abschnitt 3.1.6 im Detail beschrieben.

3.1.4 Eingesetzte Füllkörper

Tabelle 3-2 gibt einen Überblick über die beiden eingesetzten Füllkörpertypen und die vom Hersteller gemachten Angaben bezüglich der Abmessungen und weiterer Eigenschaften. Beide Füllkörperarten gleichen sich in ihren Gesamtabmessungen und der Blechdicke. Die verschachteltere Struktur des Pall-Ringes erlaubt jedoch nur eine geringere Stückzahl pro Volumeneinheit.

	Interpack-Füllkörper	Pall-Ring
Abmessung	15 x 15 x 0,4 mm ³	15 x 15 x 0,4 mm ³
Relatives freies Lückenvolumen	0,93	0,93
Spezifische Oberfläche	360 m ² /m ³	360 m ² /m ³
Schüttdichte	460 kg/m ³	510 kg/m ³
Stückzahl pro m ³	520.000 m ⁻³	220.000 m ⁻³

Tab. 3-2: Eingesetzte Füllkörper (Herstellerangaben Sulzer AG).

Die Füllkörper sorgen dafür, daß die beiden Phasen gut kontaktiert werden, sollen aber keine künstliche Koaleszenzhilfe bieten. Um eine Benetzung der Füllkörper durch die disperse Phase zu vermeiden, wurden die Füllkörper vor Einbau gesäubert und die Oberfläche durch Ätzen ca. 1/4 h vorbehandelt. Dazu wurde 15%ige Schwefelsäure verwendet. Zusätzlich wurde ein möglichst ungeordnetes Befüllen der Füllkörper pro Packungsabschnitt angestrebt. Eine zufällige unidirektionale Ausrichtung mehrerer Füllkörper in dem relativ kleinen Kolonnendurchmesser von 50 mm kann zu Bach- und Kanalbildung führen. Daher wurde darauf geachtet, daß die Lage der Füllkörper statistisch verteilt war. Anderenfalls, bei Durchströmung eines Packungsabschnitts durch immer den gleichen Kanal, wurde die Packung entnommen und neu befüllt. Durch die Pulsation der Packungsabschnitte war jedoch eine erneute Umordnung der Füllkörper nach einiger Zeit nicht ausgeschlossen. In diesem Fall wurde die Packung wiederum ausgebaut und neu eingesetzt.

3.1.5 Verwendete Stoffsysteme

Alle Versuche wurden mit den von der Europäischen Föderation für Chemieingenieurwesen (EFCE) vorgeschlagenen Standardtestsystemen für die Flüssig-Flüssig-Extraktion [52] durchgeführt. Zum einen wurden umfangreiche Meßreihen mit n-Butylacetat (dispers) und Wasser (kontinuierlich) aufgenommen. Für dieses Stoffsystem mit mittlerer Grenzflächenspannung wurden sowohl Laboruntersuchungen als auch Technikumsuntersuchungen [2] durchgeführt. Zusätzlich kamen die Stoffsysteme Toluol (d) bzw. n-Butanol (d) + Wasser in Laboruntersuchungen zum Einsatz, um die Spaltung und Koaleszenz in einem Stoffsystem mit hoher bzw. niedriger Grenz-

flächenspannung zu untersuchen. Die physikalischen Eigenschaften der genannten Stoffsysteme sind im Anhang 9.5 zusammengestellt.

Es wurden technisch reine Lösungsmittel eingesetzt, um den Einfluß von Verunreinigungen zu minimieren. Die in diesem Zusammenhang wichtige Bedeutung der Stoffsystemreinheit für die Koaleszenz wurde in Kapitel 2.3 ausführlich diskutiert. Die erste Charge n-Butylacetat (Reinheit laut Herstellerangabe $\geq 99\%$), das in einem Destillationsschritt noch weiter von vorhandenen Verunreinigungen abgetrennt wurde, unterschied sich von der zweiten Charge, die ohne eine vorherige Destillation eine höhere Reinheit aufwies. Als Wasserphase wurde entionisiertes Leitungswasser verwendet. Die Reinheit wurde im Schüttelversuch [24] überprüft. Vor Beginn der Tropfengrößen-Messung wurden mindestens drei Schüttelversuche durchgeführt, bei unterschiedlichen Trennzeiten wurde das Aufnehmen in weiteren Versuchen ‚geübt‘, bis gleiche Trennzeiten entstanden. Auf diese Weise konnte die Trennzeit auf eine Sekunde genau oder genauer bestimmt werden (vor Beginn jeder Tropfengrößen-Messung), bei Systemen mit längerer Absetzzeit noch genauer. Die in diesem Versuch beobachtete Absetzzeit reagiert nach bisherigen Erfahrungen am empfindlichsten auf Spurenverunreinigungen. Die in einer zylindrischen 250 ml-Waschflasche mit einem Innendurchmesser von 38 mm nach Durchmischen beider Phasen aufgenommenen Werte lagen dabei (über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente betrachtet) in den in Tabelle 3-3 angegebenen Intervallen.

	n-Butylacetat (d) + Wasser	Toluol (d) + Wasser	n-Butanol (d) + Wasser
Absetzzeit [24] in s	Charge 1: 18 – 22 Charge 2: 12 – 17	10 – 13	25 - 28

Tab. 3-3: Absetzzeiten der eingesetzten Stoffsysteme (Fa. Merck).

Das Verhältnis von organischer zu wäßriger Phase betrug im Versuch eins zu zwei, die Waschflasche wurde per Hand geschüttelt. Die Trennzeit wurde zu dem Zeitpunkt ermittelt, wenn die Hälfte der Phasengrenze noch mit Tropfen bedeckt und die andere Hälfte bereits koalesziert war. Wurden vor Versuchsbeginn eine längere Absetzzeit als in Tabelle 3-3 angegeben gemessen, wurde das Stoffsystem verworfen. Alle Behältnisse und die Versuchsanlage wurden vor Gebrauch mit entionisiertem Was-

ser gespült, um Einflüsse oberflächenaktiver Substanzen auf die Koaleszenz und damit auf die Absetzzeit weitestgehend zu vermeiden.

3.1.6 Tropfengrößenmessung

Der die Kolonne umgebende, mit Wasser gefüllte Sichtkasten aus Glas besitzt einen quadratischen Querschnitt von $100 \times 100 \text{ mm}^2$, siehe Abbildung 3-2. Entlang der Kolonnenhöhe wird mit fünf Kameras (Minolta Dynax 500si) mit Makroobjektiven (Sigma AF70-210mm F3,5-4,5 APO MAKRO) über der Höhe abwechselnd von zwei Seiten fotografiert. Von der jeweils gegenüberliegenden Position sorgt ein Blitzgerät mit elektronischer Blitzsteuerung (Minolta 3500xi) für die notwendige Ausleuchtung. Ein Diffusor direkt an der Kolonnenrückwand an der Blitzseite sorgt für eine günstige Streuung des Lichts.

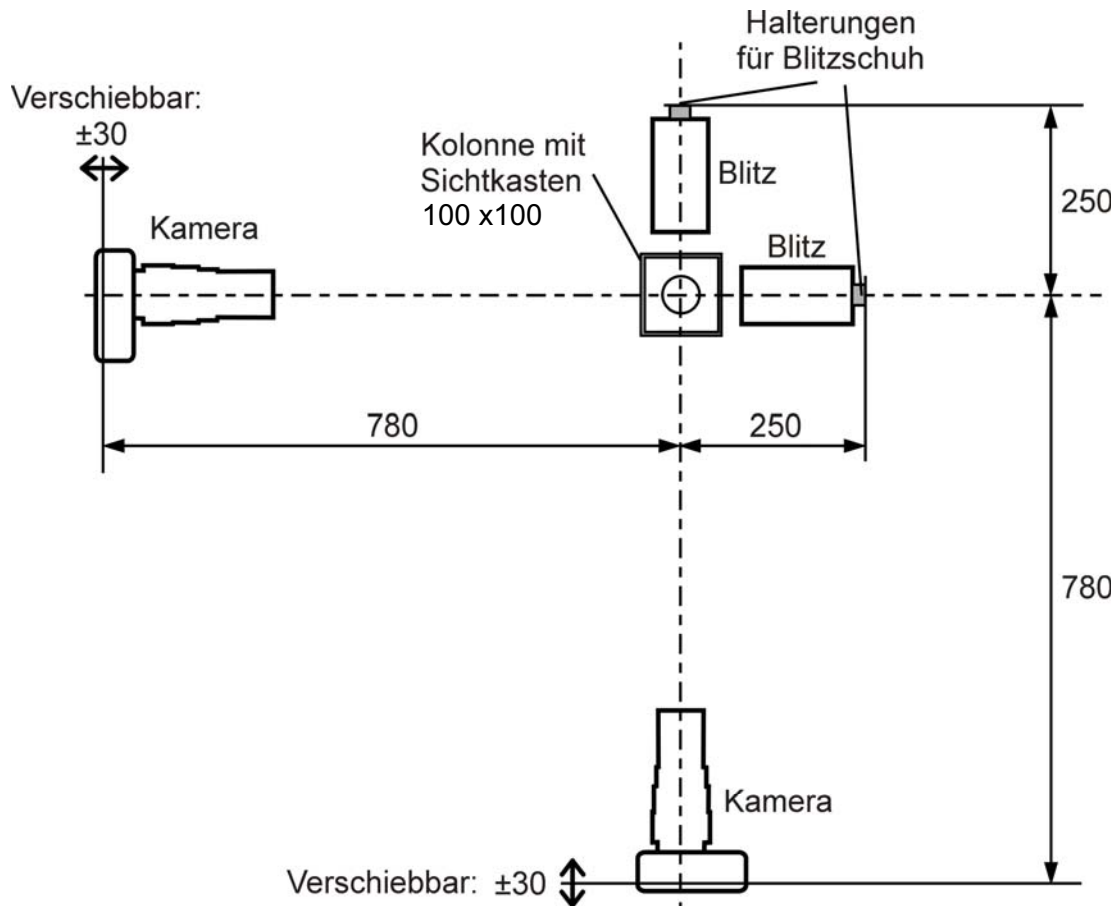


Abb. 3-2: Schema der Tropfengrößenmessung, Aufsicht auf die Meßzelle.

Die Kameras werden erschütterungsfrei per Fernauslöser aktiviert. Die Kameras und Blitze sind an einem Stativgestänge vertikal verstellbar und können so auf die Höhe

der Packungszwischenräume eingestellt werden. Zusätzlich können die Kameras auf Schlitten zum Fokussieren horizontal verschoben werden.

Mit dieser Anordnung werden die Tropfen im vorderen Teil der Kolonne aufgenommen, was eine homogene Tropfenverteilung über dem Kolonnenquerschnitt voraussetzt. Dabei wird jeweils die vordere Gewindestange, die ca. 1 mm Abstand von der Kolonneninnenwand hat, scharf gestellt (keine Autofokusfunktion), so daß immer die gleiche Bildebene aufgenommen wird. Entsprechend der Brennweite der Kamera werden die weiter hinten befindlichen Tropfen unschärfer abgebildet und je nach Holdup überdecken die vorderen Tropfen die hinteren mehr oder weniger.

Die Foto-Negative ($24 \times 36 \text{ mm}^2$) werden für jede Tropfengrößenmeßstelle mit dem halbautomatischen Bildanalysesystem ‚VIDS IV‘ der Firma AI Tektron bzw. einem aktuelleren Programmpaket ‚DP Soft‘ der Firma Olympus ausgewertet. Beim zuerst genannten System wird über eine Kamera das auf einem Lichttisch liegende Negativ auf einem Monitor abgebildet. Am Grafiktablett werden die Tropfen nach Kalibrierung des Systems per Mausklick manuell vermessen, die ermittelten Daten werden automatisch vom Programm gespeichert. Die Tropfen werden als Idealform ‚Kugel‘ oder ‚Rotationsellipsoid‘ vermessen, d. h. in der zweidimensionalen Abbildung werden Kreise und Ellipsen unterschieden und dementsprechend mit einer Achse (2-Punkt-Verfahren) oder zwei möglichst senkrecht aufeinander stehenden Achsen (4-Punkt-Verfahren) vermessen. Die dritte Achse, die aus der vermessenen Ellipse einen Ellipsoiden entstehen läßt, wird von der Programmauswertelogik gleich der waagerechten vermessenen Achse angenommen. Man geht also bei Tropfen ellipsoider Gestalt von abgeplatteten Tropfen gleicher Breite und Tiefe aus. Die jeweiligen Tropfendurchmesserverteilungen werden anschließend vom Programm ermittelt und ausgegeben. Für die Ellipsoide wird dabei als charakteristische Größe der Durchmesser der volumengleichen Kugel berechnet. Beim Programm ‚DP Soft‘ werden die Negative eingescannt und anschließend wird analog verfahren, wobei die Fotos gespeichert und bearbeitet werden können (Ausschnittvergrößerung, Filterfunktionen etc.).

Eine Fehlerbetrachtung und Diskussion von Einflußgrößen findet sich im Abschnitt 9.1 im Anhang. Dabei wird auf Maßnahmen eingegangen, die zusätzlich zum Schüttelversuch hinsichtlich der Stoffsystemreinheit ergriffen wurden. Weiterhin werden die Untersuchungen zum Einfluß der Packungszwischenräume auf die Messung be-

schrieben. Im weiteren werden Einflüsse auf die Fotografie und Bildauswertung diskutiert und quantifiziert. Dabei wird u. a. auf die optischen Verzerrungen, Schärfe der fotografierten Tropfen und optische Überlappung von hintereinander liegenden Tropfen eingegangen. Außerdem wird der individuelle Einfluß der auswertenden Person berücksichtigt und die Reproduzierbarkeit abgeschätzt.

3.1.7 Holdup-Messung

Die Holdup-Messung erfolgt ähnlich dem Prinzip der Trennschichtabsenkung [22], allerdings wird die Kolonne aufgrund der kleinen Volumina im Vergleich zu Technikkumsapparaten nach Aufnahme der Tropfenspektren entleert und der Holdup an disperser Phase über eine Volumenmessung bestimmt.

Die Kolonne wird mit konstant eingestellter Trennschicht am Kolonnenkopf betrieben. Da die Phasengrenze als eine dicke Schicht koaleszierender Tropfen lediglich ungefähr bestimmbar ist, wurde am Kolonnenkopf ein Bypass mit geringerem Leitungsquerschnitt konstruiert, in den keine Tropfen gelangen (siehe Abb. 3-3). Im Betrieb wird die Phasengrenzfläche konstant auf der Höhe einer Markierung am Bypass gehalten. Dies kann entweder durch Zugabe oder Entnahme von kontinuierlicher Phase in den bzw. aus dem Kolonnenschuß geschehen.

Um das Gesamtvolumen im aktiven Kolonnenteil zu bestimmen, wurde das Kolonnenvolumen V_1 (s. Abb. 3-3) oberhalb des Dispersphasenverteilers bis zur Bypassmündung vorab einmalig bestimmt, ebenso das Volumen unterhalb des Verteilers V_3 und oberhalb der Bypassmündung V_2 . Um den Anteil an organischer Phase zu bestimmen, wird nach Beenden der Tropfengrößenmessung das Schrägsitzventil unterhalb der Kolonne schlagartig geschlossen und die Pumpe gestoppt. Das gesamte Volumen der Kolonne

$$V_{\text{ges}} = V_1 + V_2 + V_3 \quad (3-1)$$

oberhalb des Ventils V_1 wird entnommen. Danach wird gewartet, bis die Phasen sich in den wässrigen und den organischen Anteil getrennt haben.

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{ges,d}} + V_{1,c} \quad (3-2)$$

Das gesamte Volumen an disperser Phase $V_{\text{ges,d}}$ wird gemessen. Um das Dispersphasen-Volumen im aktiven Kolonnenteil zu ermitteln, werden die Volumina $V_{2,d}$ und $V_{3,d}$ subtrahiert.

$$V_{1,d} = V_{\text{ges,d}} - V_{2,d} - V_{3,d} \quad (3-3)$$

Der Holdup ergibt sich zu

$$\varepsilon = \frac{V_{1,d}}{V_1} \quad (3-4)$$

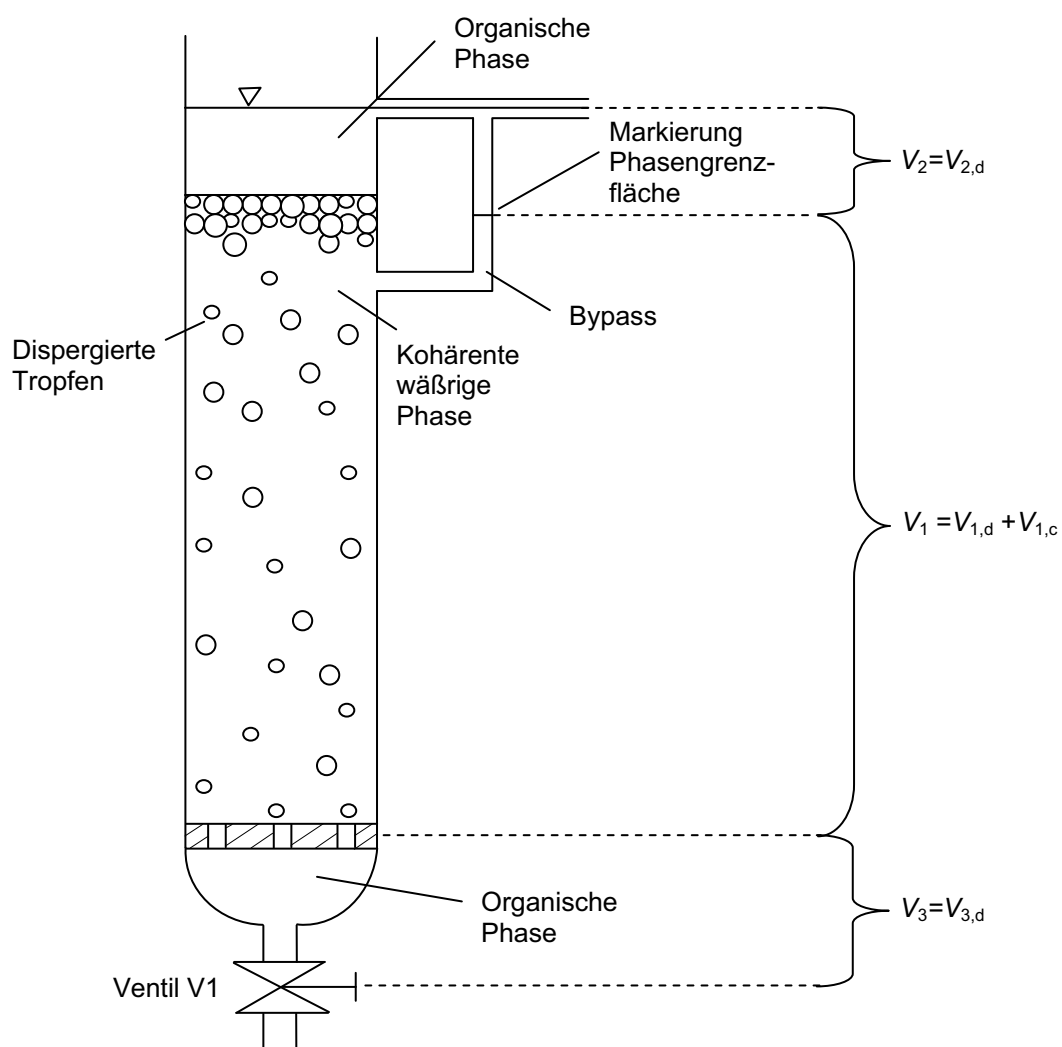


Abb. 3-3: Volumina in der Meßzelle (schematische Darstellung ohne Kolonneneinbauten und Pulsationsantrieb).

3.2 Technikumsuntersuchungen

Die Tropfengrößenmessungen an einer Technikumskolonnen von ca. 4,5 m Höhe und 80 mm Nenndurchmesser mit dem Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser wurden von Arimont [2] am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen durchgeführt und beschrieben.

Die mit Interpack-Füllkörpern ($15 \times 15 \times 0,4 \text{ mm}^3$) bestückte Kolonne wurde im Gegenstrom betrieben. Über ein Kapillarbündel mit 3 mm starken Kapillaren wurde die Butylacetatphase am Kolonnenfuß dispergiert und stieg in der Kolonne auf. Die Wasserphase wurde im freien Strahl am Kolonnenkopf eingespeist. Im Kolonnensumpf sorgte eine Hubkolbenpumpe für die Pulsation des Kolonneninhalts. Die Füllkörperpackung war an vier Stellen für 60 mm unterbrochen, um in den Glasschuß zu fotografieren. Die fotografische Aufnahme der Spektren erfolgte analog zu den an der Labormesszelle durchgeführten Messungen. Der statische Holdup wurde über die Trennschichtabsenkung gemessen. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanlage und -durchführung wird bei Rohlfing [65] gegeben.

Allerdings war die Reinheit des n-Butylacetat-Systems bei den Technikumsuntersuchungen eine andere als bei den Meßzellenversuchen, auch wenn technisch reines und destillativ aufbereitetes Butylacetat eingesetzt wurde. Während bei den Laborversuchen die Reinheit über einen Absetzversuch einer strengen Kontrolle unterlag, wurde im Technikumsmaßstab – auch wegen der großen Flüssigkeitsmengen – das Stoffsystem erst bei äußerst schlechter Trennung bzw. Schaumbildung am Kolonnenkopf ausgewechselt. D.h. das Stoffsystem ist nicht bei allen Versuchen von vergleichbarer Qualität.

Von den hier dargestellten Technikumsuntersuchungen wurden für die Auswertungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich Messungen ohne Stoffaustausch berücksichtigt. Der Versuchsumfang der Meßzellen- und Technikumsuntersuchungen ist im Anhang 9.3 dargestellt.

4. Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Labormeißzellenuntersuchungen vorgestellt. Da eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt wurde (vgl. Tab. 3-1) und da der in Kapitel 6 erfolgende Vergleich mit den Simulationsergebnissen einen Überblick über die Gesamtheit der Meßergebnisse liefern wird, sollen an dieser Stelle zunächst exemplarisch Ergebnisse gezeigt und diskutiert werden.

Dabei soll auf die unterschiedlichen Möglichkeiten der grafischen Darstellung von Tropfenspektren eingegangen werden und die daraus folgenden Interpretationsmöglichkeiten hinsichtlich der Tropfenspaltung und -koaleszenz beschrieben werden. Im weiteren werden die Einflußparameter auf die Spaltungs- und Koaleszenzprozesse in einer pulsierten Füllkörperkolonne anhand der Meßergebnisse diskutiert. Im einzelnen wird der Einfluß der Pulsationsbedingungen, des Volumenstroms der dispersen Phase, des Stoffsystems und der Packungsart untersucht. Außerdem werden die bei sehr kleinem Holdup ermittelten Meßergebnisse vorgestellt.

4.1 Beschreibung der grafischen Darstellung der gemessenen Tropfenspektren

Für die Betrachtung der Tropfenspektren eignet sich die relative Häufigkeit

$$q_{m,k}(\bar{d}_{Tr,k}) = \frac{\Delta n_k \bar{d}_{Tr,k}^m}{\sum_{i=1}^{i_{\max}} \left(\Delta n_i \bar{d}_{Tr,i}^m \Delta d_{Tr,k} \right)} \quad \text{mit } m = 0 \dots 3 \quad (4-1)$$

über der k -ten Tropfengrößenklasse der Klassenbreite $\Delta d_{Tr,k}$. Dabei ist Δn_k die Tropfenanzahl und $\bar{d}_{Tr,k}$ der mittlere Tropfendurchmesser der Klasse k . Mit i_{\max} wird die Klassenanzahl beschrieben, der Parameter m zeigt an, ob die relative Häufigkeit bezogen auf die Tropfenanzahl ($m = 0$), den Tropfendurchmesser ($m = 1$), die Oberfläche ($m = 2$) oder das Volumen ($m = 3$) betrachtet wird. In der Literatur sind ebenfalls die Begriffe Anzahl-, Durchmesser-, Oberflächen- bzw. Volumendichteverteilung gebräuchlich. Abb. 4-1 zeigt die unterschiedlichen Darstellungsweisen am Beispiel eines in der Labormeißzelle gemessenen Tropfenspektrums. Man sieht, daß bei der oberflächen- und volumenbezogenen relativen Häufigkeit die kleinen Tropfen kaum

mehr zu erkennen sind, daß hingegen bei der anzahlbezogenen Häufigkeit die kleinen Tropfen sehr gut sichtbar sind.

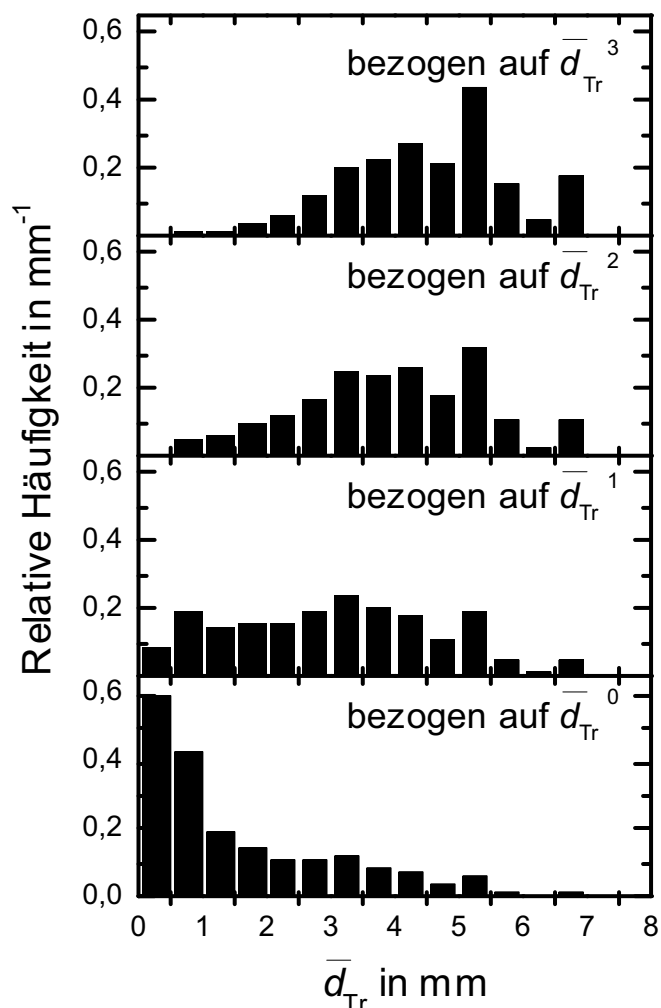


Abb. 4-1: Darstellungsformen der Tropfengrößenverteilungen: Anzahl-, durchmesser-, oberflächen- und volumenbezogene relative Häufigkeit. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, $af = 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$, $\dot{V}_d = 50 \text{ l/h}$, Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$), Meßstelle 2 ($h = 0,275 \text{ m}$).

In der Literatur wird keine der Darstellungsformen einheitlich bevorzugt. Im folgenden wird zur Darstellung der Meßergebnisse die relative Häufigkeit q_1 bezogen auf den Durchmesser gewählt, da einerseits die aus der Spaltung resultierenden kleinen Tropfen erkennbar sein sollen und auch in Hinblick auf Koaleszenzvorgänge die Betrachtung aller Tropfengrößen inklusive der kleineren von Bedeutung ist. Andererseits sollen ebenfalls größere Tropfen mit ihrer für die Extraktion bedeutsamen größeren Oberfläche und ihrem größeren Volumen gewichtet werden.

4.2 Interpretation der gemessenen Spektren hinsichtlich der Tropfenspaltung und -koaleszenz

Im folgenden werden exemplarische, in der Labormesszelle (vgl. Kapitel 3.1.2) aufgenommene Tropfenspektren gezeigt und ihre Bedeutung hinsichtlich der Tropfenspaltung und -koaleszenz diskutiert.

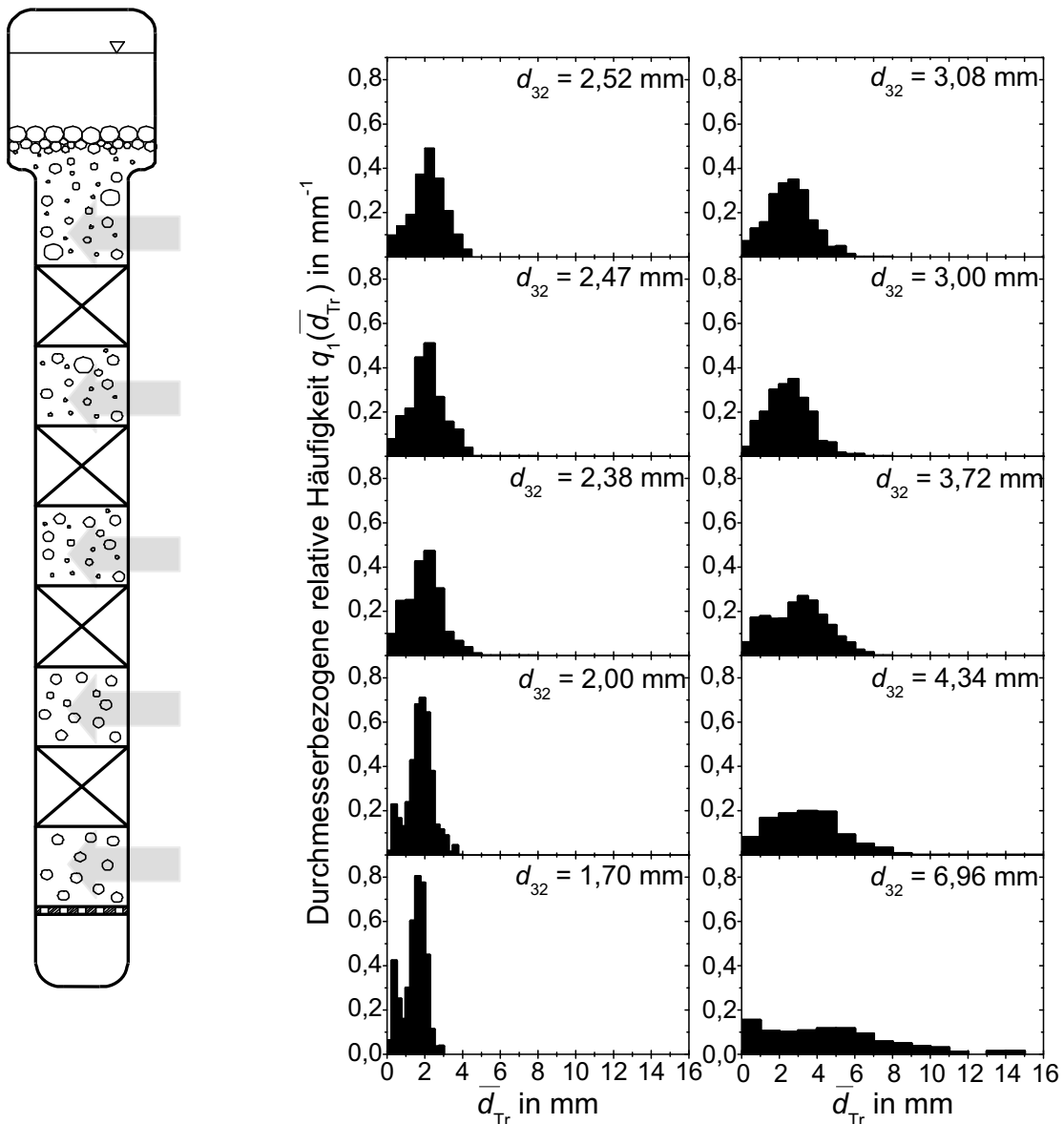


Abb. 4-2: Relative Häufigkeit q_1 pro Tropfengrößenklasse an jeweils 5 Tropfengrößenmeßstellen mit Angabe des Sauterdurchmessers d_{32} , links: Verteiler 1 ($d_L = 0,7$ mm), rechts: Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm). n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper 15 x 15 x 0,4 mm.

Abb. 4-2 zeigt gemessene Tropfenspektren, die entsprechend den fünf Meßpositionen entlang der Kolonne übereinander angeordnet sind und einen typischen Verlauf zeigen. Zur Verdeutlichung der Meßpositionen ist im linken Teil der Abbildung die Kontur der Labormeißzelle dargestellt. Die Messungen wurden bei einer mittleren Pulsation von $af = 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$ bei einem Dispersphasen-Volumenstrom von $\dot{V}_d = 50 \text{ l/h}$ mit dem Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser und entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.1.3 durchgeführt. Die Packung bestand in diesem Fall aus Interpack-Füllkörpern der Größe $15 \times 15 \times 0,4 \text{ mm}^3$. Links sind die Ergebnisse beim Einsatz des Dispersphasenverteilers 1 mit dem Lochdurchmesser $d_L = 0,7 \text{ mm}$, rechts beim Einsatz von Verteiler 2 mit dem Lochdurchmesser $d_L = 7 \text{ mm}$ dargestellt. Man erkennt, daß beim Einsatz von Verteiler 1 kleine Tropfen mit einem Durchmesser von ca. 2 mm in die Kolonne eingespeist werden, die über der Kolonnenhöhe größer werden, d.h. in diesem Versuch überwiegt die Koaleszenz gegenüber Spaltungsprozessen. Umgekehrt werden beim Einsatz von Verteiler 2 (siehe rechte Bildseite) sehr große Tropfen bis zu 15 mm eingespeist, wobei am Verteiler gleichzeitig kleine Tropfen abreißen. Dies läßt sich bei der Bauart des Dispersphasenverteilers und der gegebenen Durchströmungsart nicht vermeiden. Die großen Tropfen unterliegen überwiegend Spaltungsprozessen, die Spektren verschieben sich mit zunehmender Kolonnenhöhe hin zu kleineren Tropfengrößen, und der Sauterdurchmesser der Verteilung nimmt deutlich ab. Die Spektren nähern sich für beide Verteiler mit zunehmender Höhe einem Gleichgewichtsspektrum an, das entsteht, wenn Spaltungs- und Koaleszenzeffekte ausgeglichen sind.

Anhand der Abbildung 4-2 wird deutlich, daß mit der hier dargestellten Meßmethode die Effekte von Spaltungs- und Koaleszenzprozessen weitgehend voneinander getrennt darstellbar sind und daß sich die durchgeführten Messungen zur detaillierten Untersuchung der Spaltung und Koaleszenz eignen.

4.3 Einfluß der Pulsationsbedingungen auf die Tropfengröße

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Schwerpunkt auf die Untersuchung des Einflusses der Füllkörperpulsation gelegt, die durch den Füllkörperhub und eine Pulsationsfrequenz gekennzeichnet ist.

Abb. 4-3 zeigt den Einfluß der Pulsationsgeschwindigkeit (af) sowie der -beschleunigung (af^2) auf den Sauterdurchmesser-Verlauf entlang der Kolonnenhöhe (5 Meßstellen) exemplarisch an einigen Meßergebnissen mit n-Butylacetat (d) + Wasser.

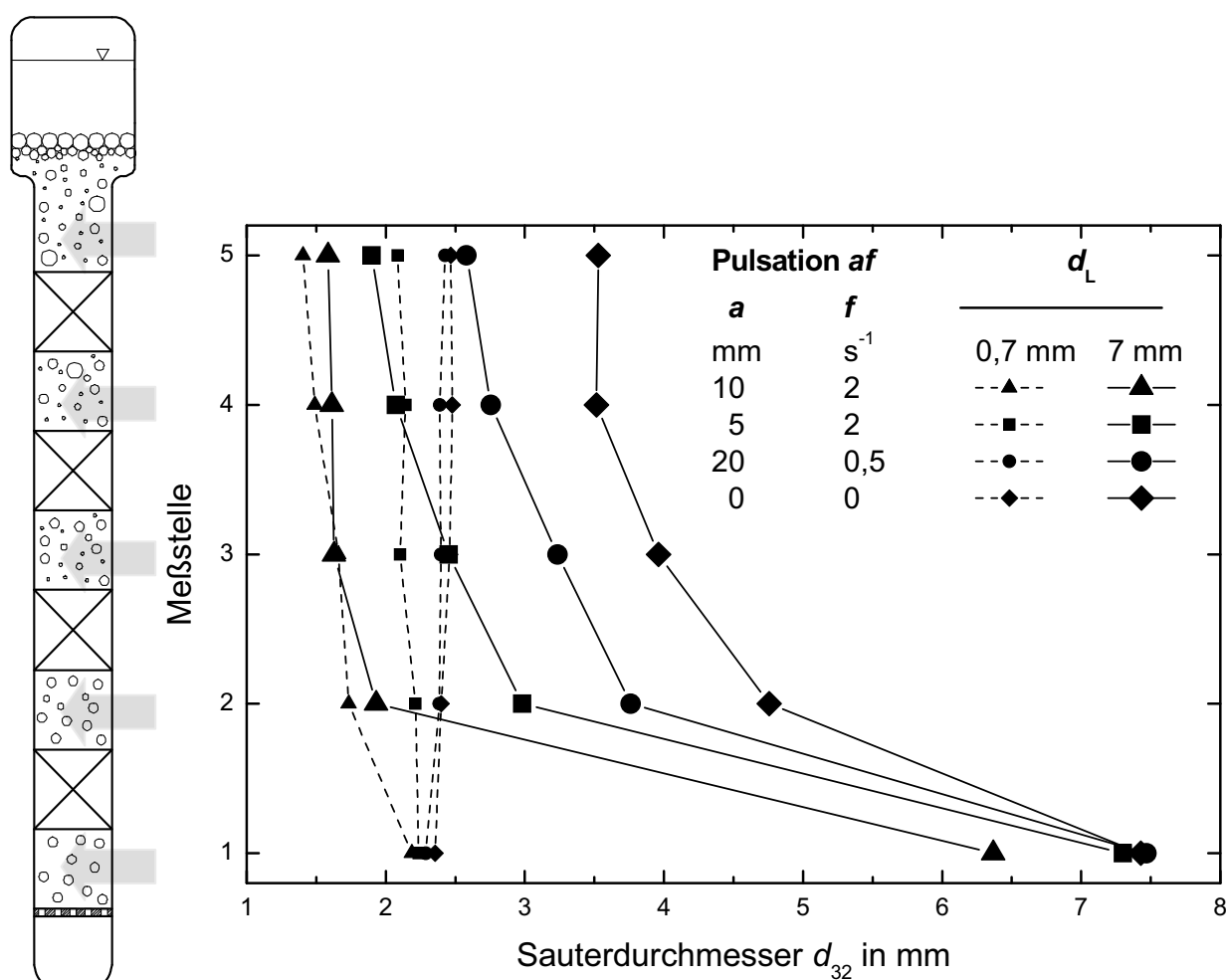


Abb. 4-3: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, $\dot{V}_d = 20$ l/h.

Dargestellt sind 8 von insgesamt ca. 40 Butylacetat-Messungen mit Interpack-Füllkörpern. Zur Darstellung mehrerer Messungen in einem Diagramm ist hier die

Darstellung der Sauterdurchmesser (vgl. Gl. 2-1) gewählt worden. Es ist zu erkennen, daß beim Einsatz der beiden unterschiedlichen Dispersionsphasenverteiler entweder kleine Tropfen von ca. 2 mm oder große Tropfen von ca. 7 mm am Fuß der Kolonne eingespeist werden. Die Sauterdurchmesser nähern sich auch hier wieder für beide Fälle mit zunehmender Kolonnenhöhe einem nahezu unveränderlichen Endwert an, der bei kleinen Pulsationsgeschwindigkeiten bei größeren Werten, bei höheren Geschwindigkeiten durch vermehrte Spaltung bei kleineren Werten liegt. Ohne Pulsation liegt der Sauterdurchmesser bei Verwendung von Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$) an der fünften Meßposition bei ca. 3,5 mm Größe, bei sehr starker Pulsation von $af = 10 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ beträgt der Sauterdurchmesser ca. 1,6 mm. Bei der Messung ohne Pulsation erkennt man, daß der Gleichgewichtsdurchmesser an der fünften Meßposition der Laborkolonne noch nicht erreicht ist. Bei Verwendung von Verteiler 1 beträgt der Sauterdurchmesser an der fünften Meßstelle ca. 2,5 mm. Bei einer hohen Pulsation von $af = 10 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ wird ein Sauterdurchmesser von ca. 1,4 mm erreicht.

Der Einfluß der Pulsationsbeschleunigung wird beim Vergleich der Pulsationsbedingungen $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ (hohe Beschleunigung, stärkere Spaltung) mit $af = 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$ (geringere Beschleunigung und Spaltung) deutlich. Der Sauterdurchmesser an der fünften Messposition ist bei der höheren Pulsationsbeschleunigung um etwa 0,5 mm kleiner. Die Meßergebnisse bei einer sehr hohen Pulsation von $af = 10 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ zeigen, daß bei diesen Betriebsbedingungen selbst die mit dem Verteiler 1 ($d_L = 0,7 \text{ mm}$) eingespeisten Tropfen von 2,2 mm noch gespalten werden, so daß hier die Koaleszenz offensichtlich weitgehend unterdrückt wird.

Der Einfluß der Pulsation auf die Spaltung läßt sich damit begründen, daß die Tropfen mit stärkerer Wucht auf die Füllkörperkanten treffen, was eine häufigere Spaltung von Tropfen zur Folge hat. Durch die höhere Pulsationsbeschleunigung erfahren die auftreffenden Tropfen eine größere Krafteinwirkung, was zur Überwindung der Oberflächenkräfte führt. Andererseits ist der Hub mit Erhöhung der Pulsationsbeschleunigung geringer, jedoch wahrscheinlich ausreichend, um einen Tropfen zerteilen zu können. Bei Verwendung von Verteiler 1 konnte bei der starken Pulsation eine Unterdrückung der Koaleszenz beobachtet werden, da der Sauterdurchmesser über der Kolonnenhöhe abnahm.

4.4 Einfluß des Dispersphasen-Volumenstroms auf die Tropfengröße

Zusätzlich wurde der Einfluß des Volumenstroms der dispersen Phase auf die Tropfengröße untersucht. Abbildung 4-4 zeigt exemplarische Meßergebnisse mit dem Butylacetat-Stoffsystem bei Verwendung von Interpack-Füllkörpern und Verteiler 1 ($d_L = 0,7$ mm).

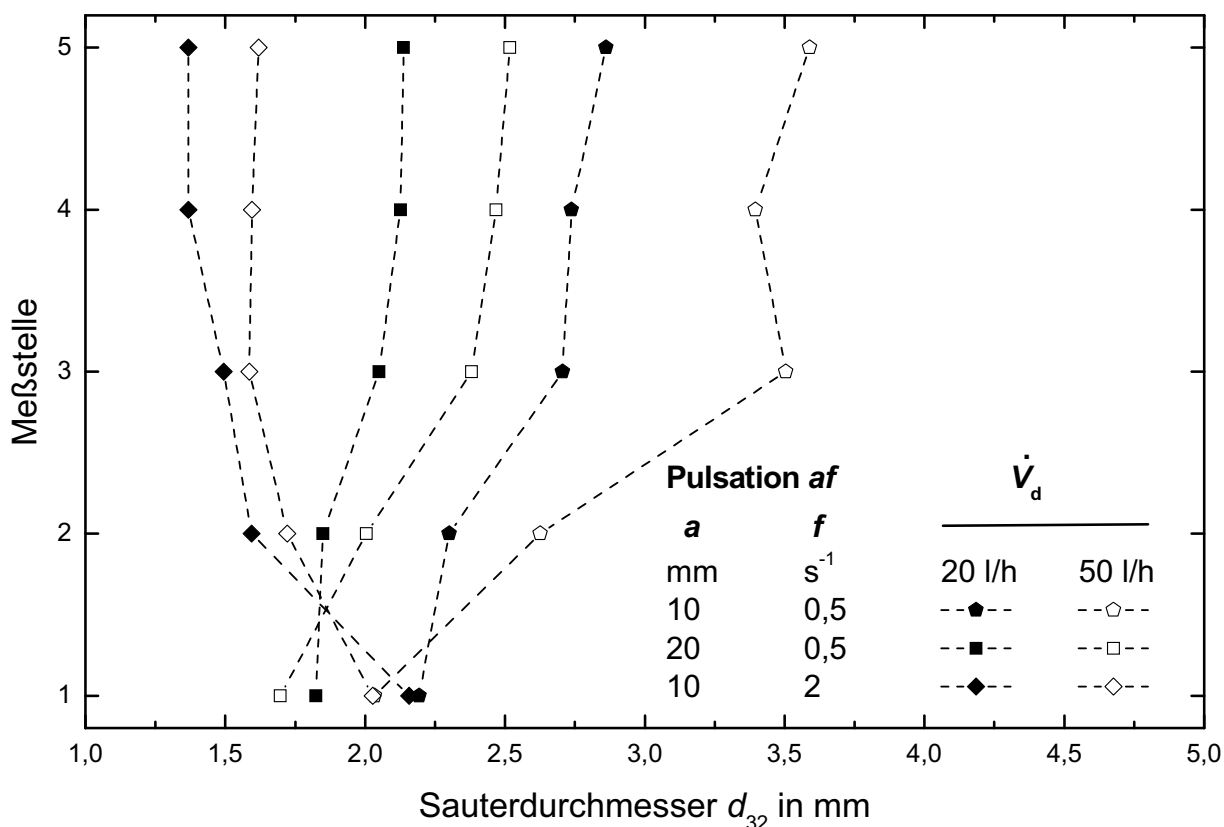


Abb. 4-4: Einfluß des Volumenstroms \dot{V}_d der dispersen Phase auf die Tropfengröße. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Verteiler 1 ($d_L = 0,7$ mm).

Es wurden Tropfen mit einem Sauterdurchmesser von ca. 1,7 bis 2,4 mm am Kolonnenfuß eingespeist (vgl. Meßstelle 1). Es zeigt sich, daß die Pulsation auf die Tropfenerzeugung rückwirkt, der Pulsationshub a verhält sich reziprok zur erzeugten Tropfengröße. Ab Meßstelle 2 lassen sich bei verschiedener Pulsation af jeweils bei einem höheren Dispersphasen-Volumenstrom von $\dot{V}_d = 50$ l/h durch verstärkte Koaleszenz deutlich größere Sauterdurchmesser finden. Dies ist ein erwarteter Verlauf,

da mit wachsender Tropfenzahl in der Kolonne die Wahrscheinlichkeit zunimmt, daß zwei Tropfen aufeinander treffen und gegebenenfalls koaleszieren. Je niedriger die Füllkörperpulsation ist und je weniger die Spaltung eine Rolle spielt, desto deutlicher ist der Einfluß der Tropfenkoaleszenz auf die Tropfengröße erkennbar. D. h. der Effekt ist am deutlichsten bei der niedrigsten Pulsation von $af = 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$ zu erkennen und bei der höchsten Pulsation von $af = 10 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ am wenigsten deutlich.

4.5 Einfluß des Stoffsystems auf die Tropfengröße

Um die Spaltung und Koaleszenz stoffunabhängig zu untersuchen, wurden verschiedene, in Kapitel 3.1.5 beschriebene Standardstoffsysteme der Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt. Abb. 4-5 zeigt Meßergebnisse für die drei eingesetzten Stoffsysteme bei Verwendung von Pall-Ringen der Größe $15 \times 15 \times 0,4 \text{ mm}^3$ und ansonsten gleichen Betriebsbedingungen. Wiederum erkennt man die jeweils 5 ermittelten Sauterdurchmesser, die entsprechend ihrer Meßpositionshöhe aufgetragen wurden. Die Meßergebnisse bei Einsatz von Dispersphasenverteiler 2 (Lochdurchmesser $d_L = 7 \text{ mm}$) zeigen einen deutlichen Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Tropfenerzeugung, wie ein Vergleich der Sauterdurchmesser an Meßstelle 1 zeigt. Toluoltropfen mit ihrer hohen Grenzflächenspannung liegen bei der ersten Meßstelle direkt oberhalb des Verteilers in großen Tropfen von ca. 10,5 mm Durchmesser vor, n-Butylacetat-Tropfen mit einer mittleren Grenzflächenspannung besitzen einen Sauterdurchmesser von ca. 8 mm. Die kleinsten Tropfen von ca. 1,5 mm Durchmesser entstehen beim n-Butanol, das die kleinste Grenzflächenspannung aufweist.

Beim Butylacetat-System wie auch beim Toluol-System besitzen die Tropfen eine ausreichende Größe, um auf ihrem Weg durch die Kolonne gespalten zu werden. Bei den n-Butanol-Tropfen mit ihrer Größe von ca. 1,5 mm am Fuß der Kolonne ist der Effekt der Spaltung nicht so prägnant. Der Sauterdurchmesser nähert sich hier mit zunehmender Kolonnenhöhe einem gleichbleibenden Wert von ca. 1,1 mm an, d.h. verglichen mit den anderen beiden Stoffsystemen findet nur eine geringfügige absolute Verringerung des Sauterdurchmessers über der Kolonnenhöhe um ca. 0,4 mm statt. Trotz dieser geringen Größenunterschiede ist der Effekt der Spaltung jedoch deutlich sichtbar. Relativ zur Starttropfengröße verringert sich der Sauterdurchmesser um ca. 25 % durch Spaltung.

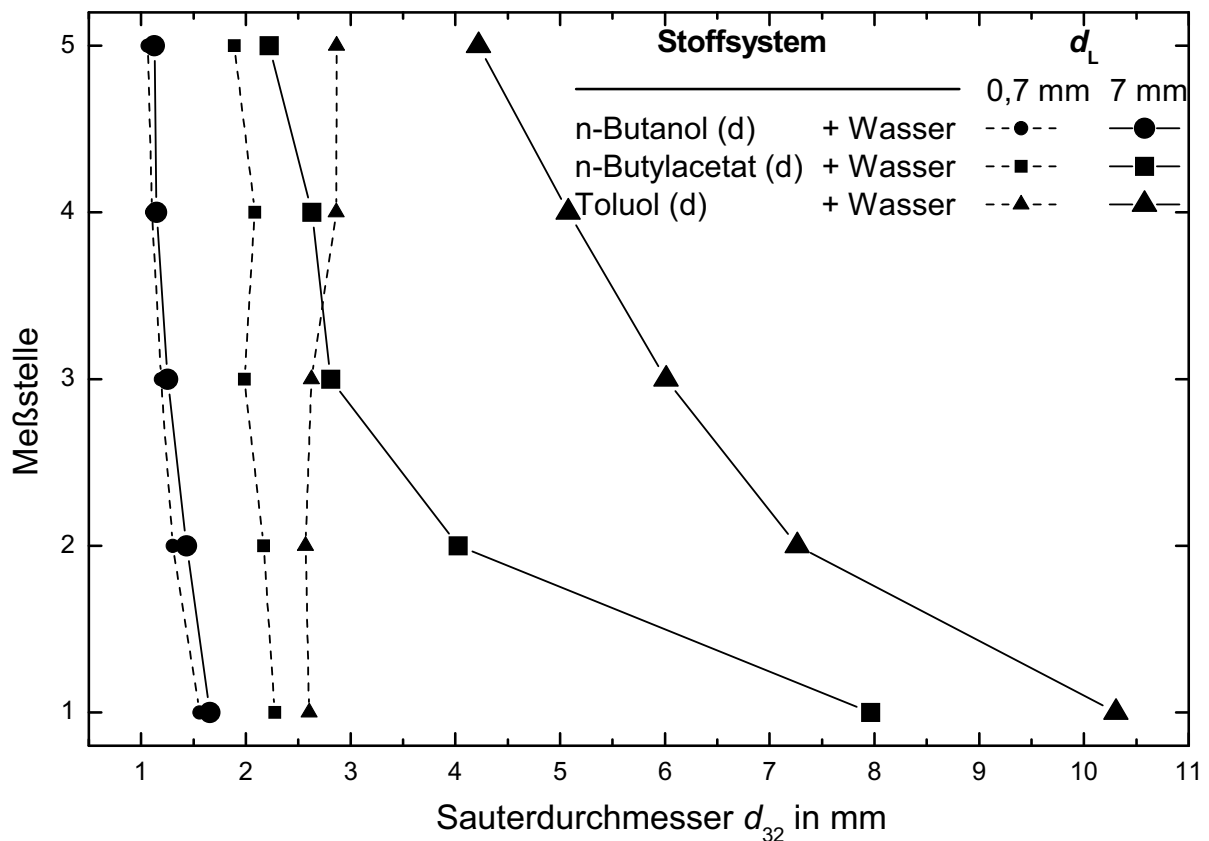


Abb. 4-5: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe für verschiedene Stoffsysteme. Pall-Ringe, $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$, $\dot{V}_d = 20 \text{ l/h}$.

Ein Unterschied zwischen den Messungen mit dem Butylacetat-Stoffsystem und dem Toluol-System besteht darin, daß sich bei den Butylacetat-Messungen bei Einsatz der beiden Verteiler die Sauterdurchmesser auf Höhe der 5. Meßposition (0,575 m) annähern (vgl. ebenso die Messungen mit n-Butylacetat und Interpack-Füllkörpern in Abb. 4-3), d.h. das Gleichgewicht zwischen Spaltungs- und Koaleszenzprozessen ist nahezu erreicht. Beim Toluol-System unterscheiden sich die Sauterdurchmesser bei den beiden eingesetzten Verteilern an dieser Meßposition zumeist, die Sauterdurchmesserdifferenzen betragen bis zu 4 mm. Hier ist in dieser Meßhöhe noch kein gleich bleibendes Tropfenspektrum erreicht (vgl. Abb. 4-5).

Bei den Messungen mit dem n-Butanol-System ist der Größenunterschied der eingespeisten Tropfen zwischen den eingesetzten Dispersphasenverteilern (0,7 mm oder 7 mm Bohrungsdurchmesser) von ca. 0,1 mm so gering (vgl. Abb. 4-5), daß die Effekte von Spaltung und Koaleszenz hier nicht wie bei den anderen Stoffsystemen eindeutig getrennt werden können. Auch der Einfluß der Pulsationsbedingungen und

des Dispersphasen-Volumenstroms auf die Tropfengröße ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht deutlich (siehe Abb. 4-6). Zwar liegen die Sauterdurchmesser mit zunehmender Kolonnenhöhe bei kleinem Volumenstrom bei kleineren Werten und auch der Einfluß der Pulsationsstärke ist tendenziell auszumachen, aber die Tropfengrößen-Unterschiede liegen in einer Größenordnung von lediglich ca. 0,1 mm bzw. bei ca. 10 % relativer Abweichung. Die Größenunterschiede der erzeugten Tropfen scheinen sehr groß zu sein, jedoch ist eine Streuung der Sauterdurchmesser an Meßstelle 1 um ca. 0,5 mm ebenso beim Butylacetat- und Toluol-System auszumachen.

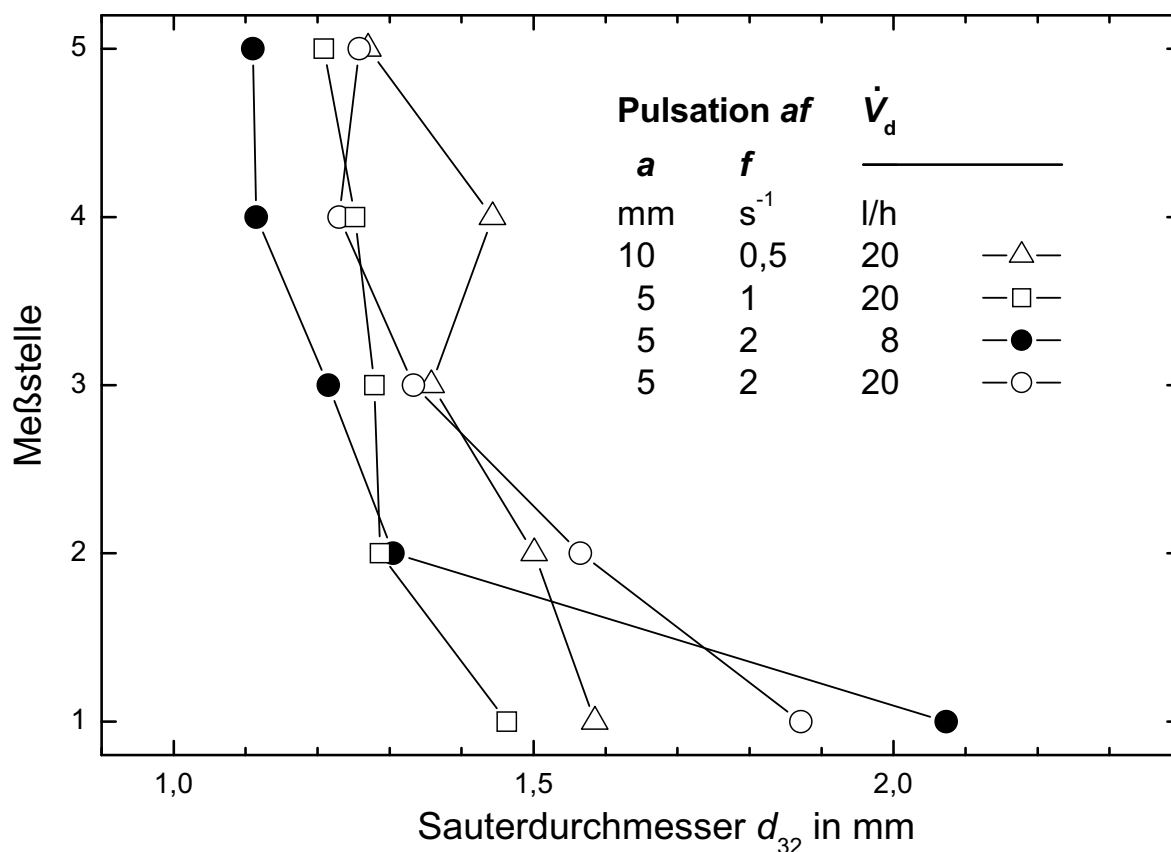


Abb. 4-6: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. n-Butanol (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm).

4.6 Einfluß der Füllkörperart auf die Tropfengröße

Um universelle Modelle zur Beschreibung des Tropfenverhaltens abzuleiten, wurde zusätzlich in Experimenten die Füllkörperart variiert. Die Abbildungen 4-7 bis 4-9 zeigen anhand von Beispielen den Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe bei Einsatz verschiedener Einbauten (Pall-Ringe und Interpack-Füllkörper, vgl. Kap. 3.1.4). Abb. 4-7 zeigt exemplarisch die Sauterdurchmesser-Verläufe entlang der Kolonne bei einer geringen Pulsation von $af = 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$ und dem Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser. Tendenziell liegen die Sauterdurchmesser bei Experimenten mit Interpackfüllkörpern bei kleineren Werten, wobei die Durchmesser lediglich um ca. 0,5 mm bis 1 mm voneinander abweichen.

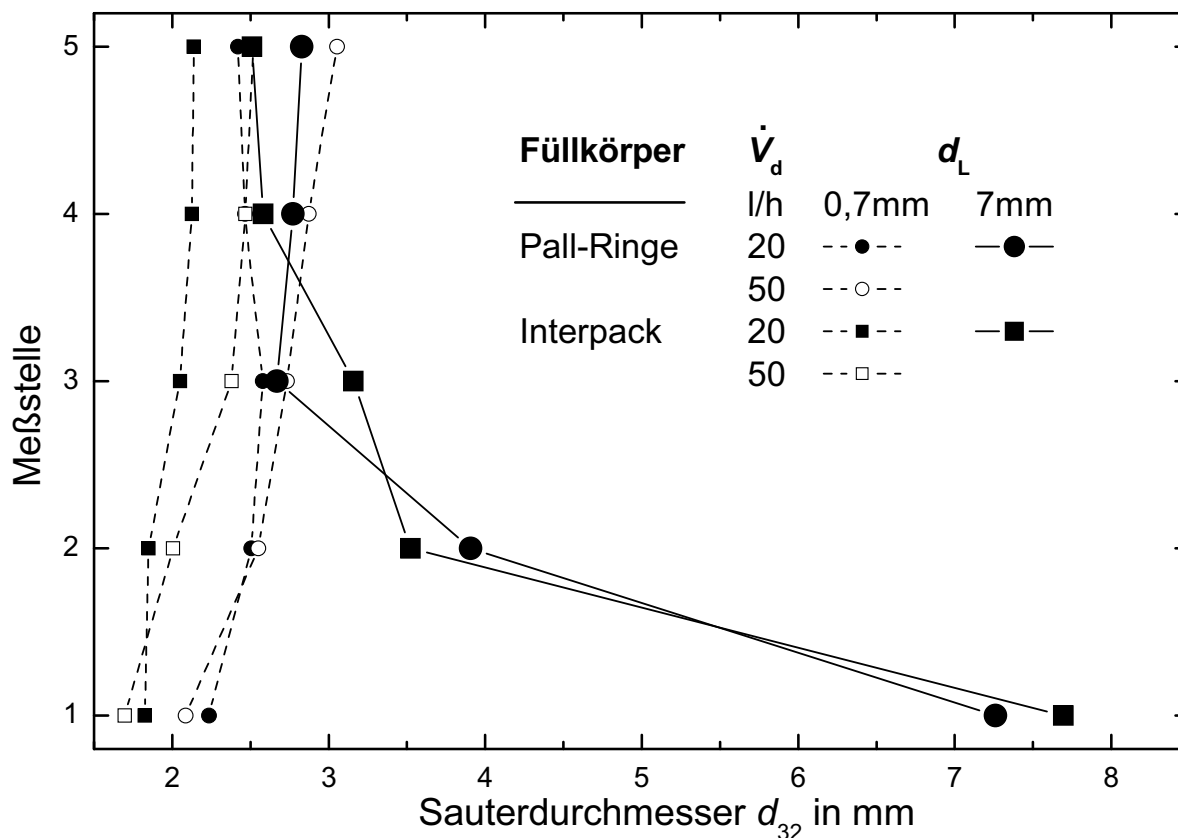


Abb. 4-7: Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe über der Kolonnenhöhe bei unterschiedlichen Füllkörpern. n-Butylacetat (d) + Wasser, $af = 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$.

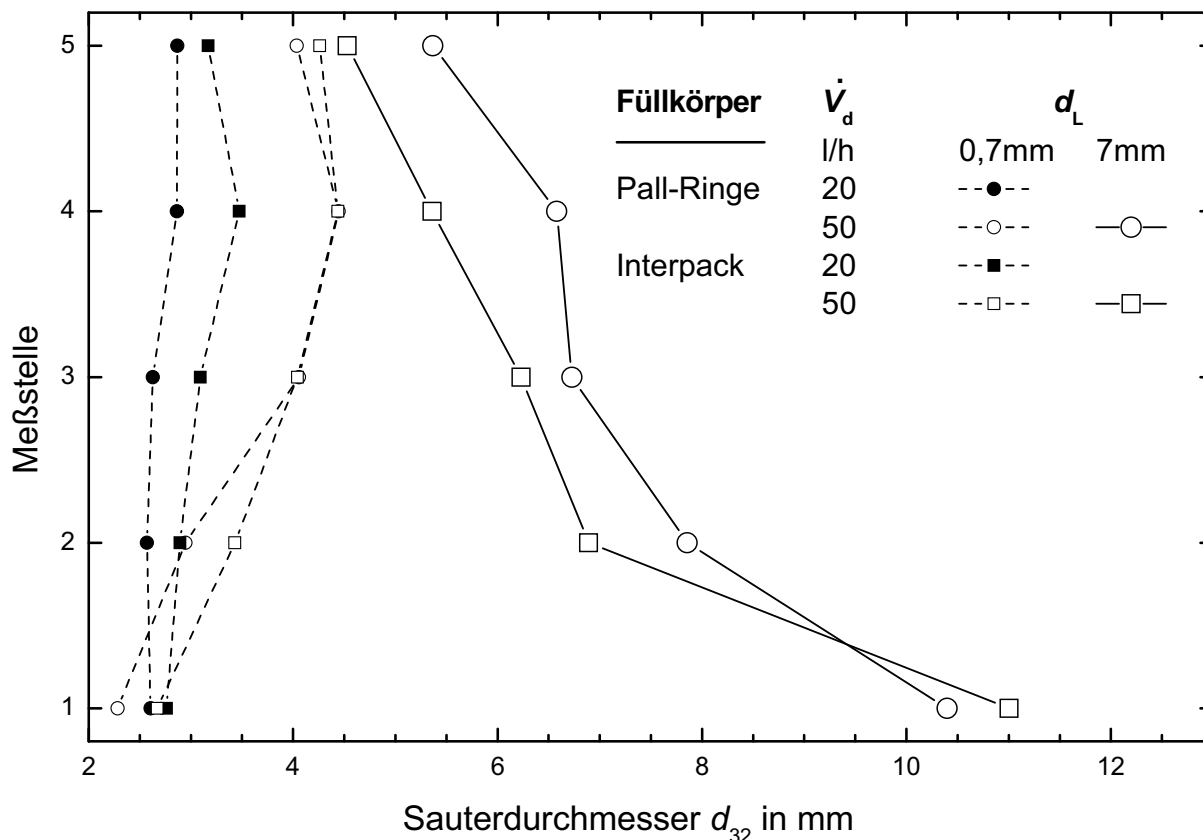


Abb. 4-8: Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe bei unterschiedlichen Füllkörpern. Toluol (d) + Wasser, $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$.

Abb. 4-8 zeigt Meßergebnisse mit Toluol (d) + Wasser bei einer hohen Pulsation von $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$. Bei Messungen mit Verteiler 1 ($d_L = 0,7 \text{ mm}$) liegt der Sauterdurchmesser direkt oberhalb des Verteilers zwischen 2 und 3 mm. Bei geringem Volumenstrom der dispersen Phase und dementsprechend geringem Holdup in der Meßzelle findet nur wenig Koaleszenz statt, so daß der Sauterdurchmesser nur wenig anwächst. Insgesamt liegt hier bei Versuchen mit Pall-Ringen ein etwas kleinerer Sauterdurchmesser vor. Bei größerem Volumenstrom an disperser Phase und damit vermehrter Koaleszenz ist bei den verschiedenen Füllkörper-Einbauten jedoch kaum ein Unterschied zu erkennen. Lediglich der Sauterdurchmesser an der höchsten Meßstelle in der Kolonne differiert um ca. 0,15 mm. Mit Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$) zur Erzeugung großer Tropfen liegen die gemessenen Sauterdurchmesser entlang der Kolonne wiederum bei Verwendung von Interpack-Füllkörpern bei kleineren Werten.

Da die Butanol-Messungen sehr wenig variierende Sauterdurchmesser zeigten, war bei diesem Stoffsystem auch nur ein geringer Unterschied zwischen den Füllkörperarten auszumachen (vgl. Abb. 4-9). In der Abbildung sind der Übersicht halber nur

die Ergebnisse mit Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm) gezeigt, die Messungen mit Verteiler 1 ($d_L = 0,7$ mm) zeigten jedoch nahezu gleiche Sauterdurchmesser-Verläufe, wie bereits in Abb. 4-5 deutlich wird.

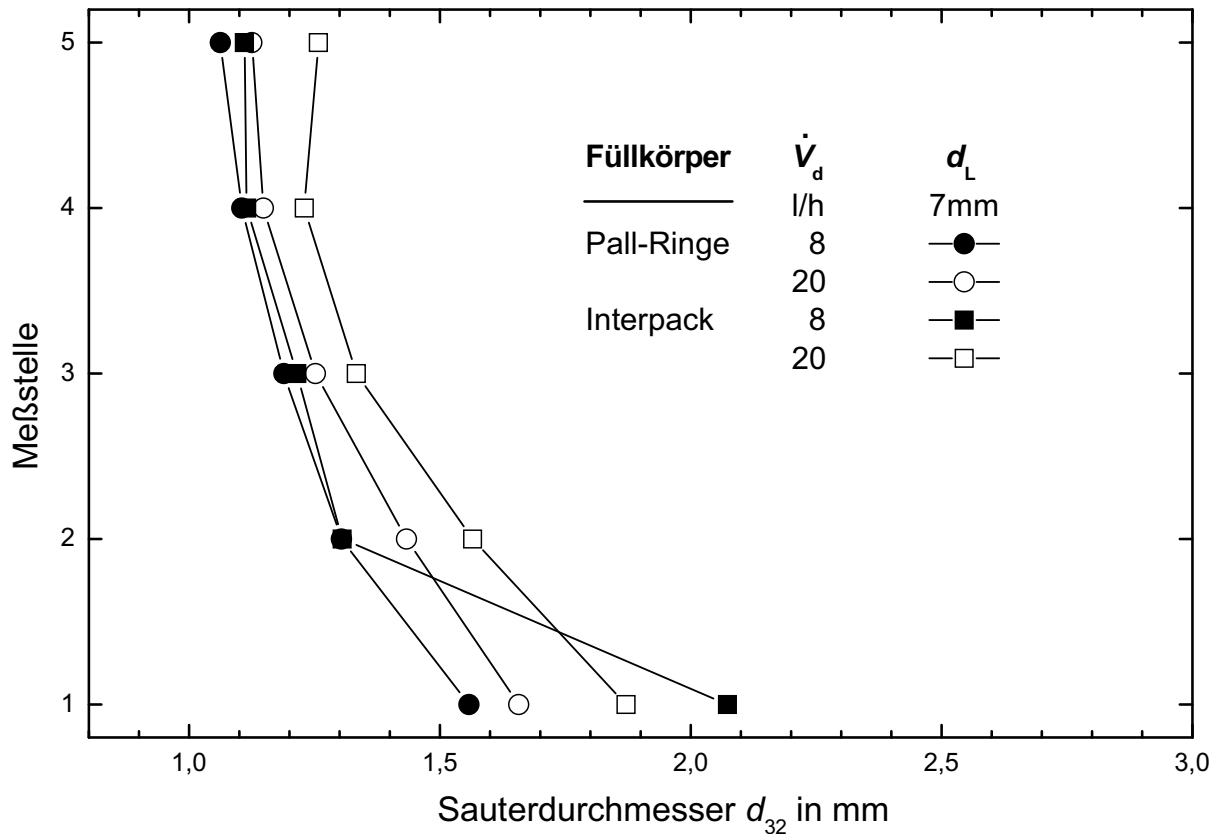


Abb. 4-9: Vergleich der Sauterdurchmesser-Verläufe bei unterschiedlichen Füllkörpern. n-Butanol (d) + Wasser, $af = 5$ mm x 2 s⁻¹, Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm).

Insgesamt zeigt ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse für die zwei eingesetzten Füllkörperarten unabhängig vom eingesetzten Stoffsystem keine signifikanten Unterschiede. Obwohl die Struktur der Pall-Ringe verschachtelter ist – d.h. die abgeschätzte Kantenlänge pro Volumen ist hier um 15 % größer – und dadurch mehr Spaltung erwarten lassen würde, liegen die gemessenen Tropfendurchmesser in der Gesamtheit bei nahezu gleichen Werten. Bei der Einspeisung großer Toluol- und n-Butylacetat-Tropfen zeigt sich bei den Pall-Ringen sogar eine leichte Tendenz zu größeren Tropfendurchmessern. Bei den Toluol-Messungen mit Verteiler 1 ist die Tendenz allerdings umgekehrt. Der Quotient aus Oberfläche und Volumen ist für bei-

de Füllkörperarten gleich groß (siehe Tabelle 3-2). Dieser gilt als verantwortlich für die Scherung der Strömung. Hinsichtlich dieses Aspekts würde auch kein Unterschied zwischen den Füllkörperarten erwartet werden. Abschließend kann festgestellt werden, daß die Unterschiede der getesteten Füllkörperarten nicht markant genug sind, um Einflüsse auf die Tropfenspaltung oder auch die -koaleszenz eindeutig festzustellen.

4.7 Experimentelle Untersuchung der Tropfenspaltung bei sehr kleinem Holdup

Die bei einem sehr kleinen Dispersphasen-Holdup durchgeführten Messungen wurden zur Modellvalidierung im Grenzbetriebsbereich durchgeführt, daher wurde bewußt im technisch nicht relevanten Bereich der Kolonne gearbeitet. Es wurde versucht, möglichst einzelne, gleich große n-Butylacetat-Tropfen hintereinander in die Kolonne zu speisen, um Koaleszenzvorgänge nahezu auszuschalten und so die Spaltung separat zu untersuchen. Durch gleich große nacheinander aufsteigende Tropfen sollte möglichst verhindert werden, daß sich Tropfen während ihres Aufstiegs gegenseitig einholen und koaleszieren können. Dadurch sollten Hinweise auf einen Grenzdurchmesser, ab dem eine Spaltung erst möglich ist, und die bei Spaltprozessen entstehende Tochtertropfenverteilung erhalten werden.

Die Einspeisung einzelner Tropfen erwies sich jedoch als schwierig, da die Pumpe zur Förderung der dispersen Phase in diesem Bereich nicht gleichmäßig arbeitete; das Spektrum direkt oberhalb des Dispersphasenverteilers war nicht ausreichend reproduzierbar. Im Experiment war zu beobachten, daß keine reproduzierbare Monodispersion erzeugt werden konnte.

Abb. 4-10 zeigt, daß die entsprechenden Sauterdurchmesser der Meßstelle 1 in einem weiten Bereich von ca. 4,3 mm bis ca. 8 mm bei Einsatz eines einzigen Verteilers ($d_L = 4$ mm) streuen. Dabei unterscheiden sich die Sauterdurchmesser auch bei gleichen Pulsationsbedingungen, also bei Wiederholung des Experiments. Dies bedeutet, daß eine Rückwirkung der Pulsation auf die Tropfenerzeugung nicht ursächlich für die Abweichung zu sein scheint. Da durch konsequente Anwendung von Absatzversuchen eine Beeinflussung der Tropfenerzeugung durch Stoffsystemverunreinigungen ausgeschlossen sein sollte, scheint eine ungleichmäßige Förderung der

Pumpe im Bereich sehr kleiner Volumenströme die Ursache für die unterschiedlichen Startbedingungen darzustellen.

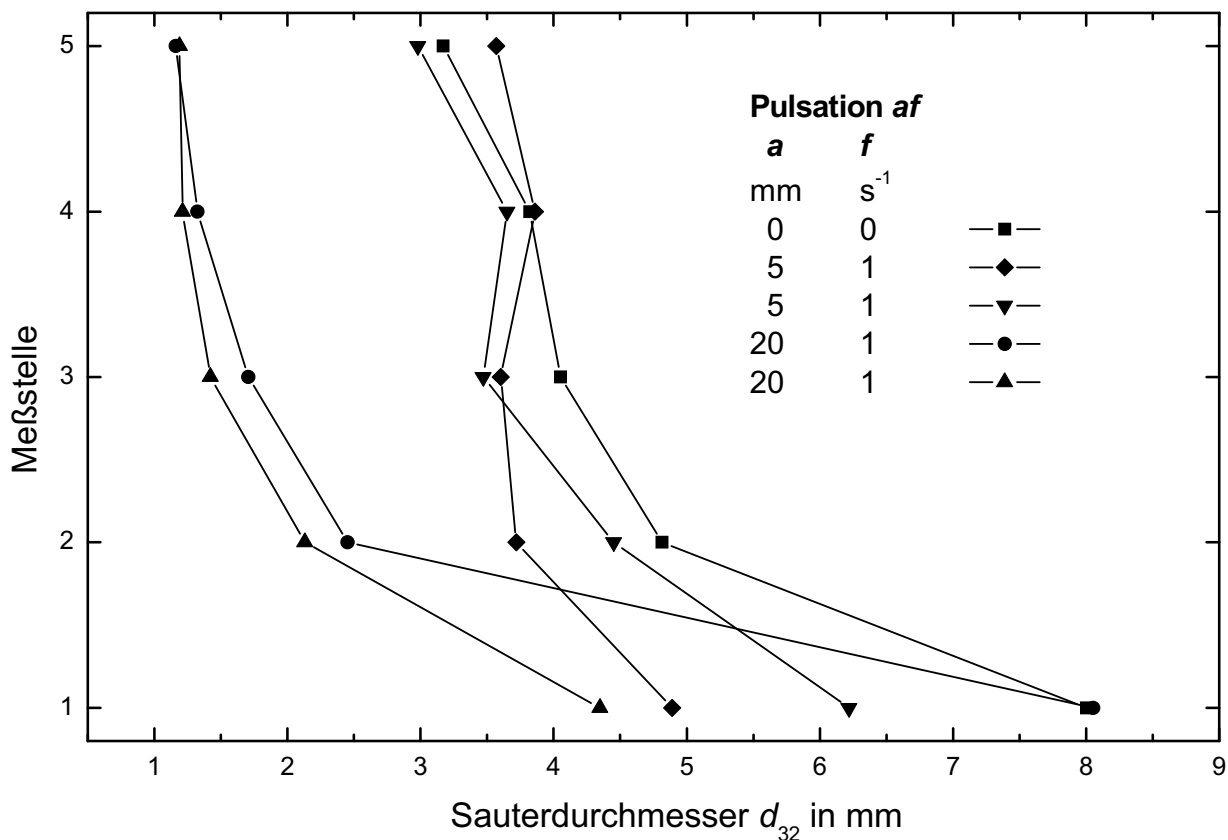


Abb. 4-10: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, $\dot{V}_d \approx 0$ l/h, Verteiler 3 ($d_L = 4$ mm).

Zudem konnte spätestens nach Durchtritt des ersten Packungsabschnitts ein Zerfall der einzelnen Tropfen in viele kleinere Tropfen beobachtet werden, die wiederum koaleszieren können, d.h. die Koaleszenz größtenteils auszuschalten war nicht möglich. Man erkennt, daß beispielsweise bei den beiden Experimenten mit einer Pulsation von $af = 20$ mm \times 1 s^{-1} die Sauterdurchmesser-Abnahme von Meßstelle 1 zu Meßstelle 2 sehr unterschiedlich ist. Dies läßt vermuten, daß die Koaleszenz nicht ausgeschaltet werden konnte und die Spaltung nicht wie geplant separat untersucht werden konnte.

Abbildung 4-10 bestätigt, daß die Sauterdurchmesser-Verläufe wie bereits in Abb. 4-3 gezeigt von der Pulsationsgeschwindigkeit af abhängen. Bei Experimenten ohne Pulsation ($af = 0$ $mm s^{-1}$) bzw. mit einer geringen Pulsation von $af = 5$ $mm \times 1$ s^{-1} liegen größere Sauterdurchmesser vor als bei Versuchen mit hoher Pulsation von

$af = 20 \text{ mm} \times 1 \text{ s}^{-1}$, d. h. mit zunehmender Pulsationsgeschwindigkeit findet eine stärkere Spaltung statt. Somit konnten die Experimente bei kleinem Holdup mit in die Auswertung aufgenommen werden, das ursprüngliche Ziel, die Spaltung separat zu untersuchen, konnte jedoch nicht erreicht werden.

In den in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnissen konnten Parametereinflüsse nachgewiesen und quantifiziert werden. So konnte der Einfluß von Pulsationsbedingungen, Dispersphasen-Volumenstrom und des Stoffsystems deutlich dargestellt werden. Die Ergebnisse stellen die Basis für die nachfolgende Modellierung dar.

5. Theoretische Untersuchungen

Nachdem die Meßergebnisse im vorangegangenen Kapitel präsentiert wurden, stellt sich nun die Frage, wie Tropfenspaltung und -koaleszenz in einer Füllkörperkolonne beschrieben werden können. Im folgenden werden Ansätze zur Modellierung von Spaltungs- und Koaleszenzprozessen vorgestellt. Die Modellierung wird zusammen mit einer am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik entwickelten Sedimentationsmodellierung (vgl. Kapitel 6.1.3) die Grundlage für eine Kolonnensimulation bilden. In diesem Kapitel wird der Schwerpunkt auf die physikalischen Zusammenhänge von Spaltung und Koaleszenz gelegt. Auf die Einbindung der Modellierung in die Simulation soll zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 6 eingegangen werden.

5.1 Modellierung der Tropfenspaltung

Bei der Modellierung der Tropfenspaltung in Füllkörperkolonnen wurde zum Teil auf die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen in Siebbodenkolonnen und Kolonnen mit geordneten Packungen zurückgegriffen (siehe Kapitel 2.4), da für diese beiden Kolonnentypen umfangreiche Studien vorliegen. Im Gegensatz dazu liegen für Polydispersionen in Füllkörper-Kolonnen keine neueren Arbeiten vor.

Bei Spaltungsvorgängen in geordneten Packungen wurden von Leu die Packungskanten als eine mögliche Dispergierstelle ausgemacht [47]. Analog dazu wird in einer Füllkörperkolonne von einer Tropfenspaltung an Füllkörperkanten ausgegangen. Dies stimmt mit eigenen Erfahrungen an der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Meßzelle überein. Dort konnte die Passage von Tropfen durch außen gelegene Bereiche der Füllkörperpackung ohne den Einsatz einer besonderen Meßtechnik beobachtet werden. Tropfenspaltung wurde dabei ausschließlich beim Auftreffen auf Füllkörperkanten beobachtet. Die Frage, wo sich die Tropfen in der Kolonne spalten, wirkt sich auf die nachfolgende Modellierung des Spaltungsvorgangs aus.

Das Modell der Tropfenspaltung läßt sich in folgende Teilschritte untergliedern:

- Das Modell zur Bestimmung des Grenzdurchmessers,
- das Modell der Spaltwahrscheinlichkeit und
- das Modell der Tochtertropfenverteilung.

Der Grenzdurchmesser – der maximale stabile Tropfendurchmesser d_{stab} – oberhalb dessen Größe eine Spaltung erst möglich ist bzw. unterhalb dessen Größe eine Spaltung aufgrund der stabilisierenden Grenzflächenkräfte nicht mehr erfolgen kann, wird ähnlich der Modellierung von Siebbodenkolonnen [56] formuliert. Dort wurde erstmals eine Energiebilanz von kinetischer und Oberflächenenergie aufgestellt (siehe Kapitel 2.4). Ansätze zur Spaltungsbeschreibung mit Hilfe der Kolmogoroff-Theorie [42] wurden hingegen nicht in Betracht gezogen. Auf die Problematik der Übertragung dieser Theorie auf Kolonnen wurde in Kapitel 2.4 eingegangen.

Der Ansatz für Füllkörperkolonnen wird im folgenden vorgestellt. Anhand der Energiebilanz

$$E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = E_{\text{erzeugte Oberfläche}} + E_{\text{dissipiert}} \quad (5-1)$$

über potentieller, kinetischer, dissipierter Energie und Grenzflächenenergie lässt sich der Grenzdurchmesser ermitteln. Betrachtet wird die aufgrund der Aufstiegshöhe in der Kolonne vorliegende potentielle Energie eines Tropfens und die kinetische Energie (linke Seite der Gleichung 5-1). Bei der Tropfenspaltung findet eine Vergrößerung der Tropfenoberfläche statt. Die dazu notwendige Energie wird durch Umwandlung von potentieller bzw. kinetischer Energie bereit gestellt, zusätzlich müssen Energieverluste berücksichtigt werden. In dem Grenzfall, in dem der Tropfen gerade die kritische Größe für eine Spaltung erreicht, d.h. sich beim Auftreffen auf eine Füllkörperkante gerade spalten kann, besitzt er aufgrund seiner Größe ausreichende kinetische Energie, die zur Erzeugung von neuer Tropfenoberfläche notwendig ist. Die Änderungen von potentieller und dissipierter Energie sind dabei ebenfalls zu berücksichtigen. In diesem Grenzfall sind beide Seiten der Gleichung 5-1 identisch. Detailliert lässt sich

$$\left(\Delta\rho \frac{\pi}{6} d_{\text{MT}}^3 \right) gh + \frac{1}{2} \left((\rho_d + 0,6\rho_c) \frac{\pi}{6} d_{\text{MT}}^3 \right) v_{\text{max}}^2 = \pi\sigma(d_{\text{TT1}}^2 + d_{\text{TT2}}^2 - d_{\text{MT}}^2) \quad (5-2)$$

mit

$$h = d_{\text{MT}} \quad (5-3)$$

schreiben, wobei ρ_c und ρ_d die Dichten der kontinuierlichen und dispersen Phase sind, d_{MT} bzw. d_{TT} den Muttertropfen- bzw. die Tochtertropfendurchmesser und σ die Grenzflächenspannung bezeichnen. Bei der Beschreibung der potentiellen Energie

(erster Term in Gl. 5-2) wird davon ausgegangen, daß der Tropfen während des Spaltprozesses die Strecke $h = d_{MT}$ zurücklegen muß, damit er durch eine Füllkörperkante zertrennt werden kann. Daraus ergibt sich die Definition in Gl. 5-3. Bei der Formulierung der kinetischen Energie (2. Term in Gl. 5-2) wird berücksichtigt, daß mit einem Tropfen kontinuierliche Phase mitgeschleppt wird. Die Grenzflächenenergie des sich spaltenden Muttertropfens wird frei und die Grenzflächenenergie der zwei entstehenden Tochtertropfen muß aufgewendet werden (vgl. Gl. 5-2, rechte Seite). Für die Spaltung in mehr als zwei Tochtertropfen würde noch mehr Energie für die noch größere erzeugte Oberfläche benötigt. Zur Bestimmung des Grenzdurchmessers ist daher die Spaltung in zwei Tropfen relevant, bei dem die bei der Spaltung zu erzeugende Oberflächenenergie minimal ist.

Da die zwei Tochtertropfen aus dem Muttertropfenvolumen entstehen, kann die Größe der neuen Oberfläche eindeutig beschrieben werden. Die erzeugte Gesamtoberfläche der zwei Tochtertropfen wird maximal, wenn zwei gleich große Tropfen entstehen:

$$\begin{aligned}
 d_{TT1}^2 + d_{TT2}^2 - d_{MT}^2 &= 2d_{TT}^2 - d_{MT}^2 = 2 \left(\left(\frac{6}{\pi} V_{TT} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^2 - d_{MT}^2 = 2 \left(\left(\frac{6}{\pi} \frac{V_{MT}}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^2 - d_{MT}^2 \\
 &= 2 \left(\left(\frac{d_{MT}^3}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^2 - d_{MT}^2 = \left(2^{\frac{1}{3}} - 1 \right) d_{MT}^2
 \end{aligned} \tag{5-4}$$

Allerdings können auch unterschiedlich große Tochtertropfen anstatt zweier gleich großer Tropfen entstehen, was mit Hilfe einer Konstanten C_{TT} wie folgt beschrieben werden kann:

$$d_{TT1}^2 + d_{TT2}^2 - d_{MT}^2 = C_{TT} \left(2^{\frac{1}{3}} - 1 \right) d_{MT}^2 \tag{5-5}$$

Dieser Fall, bei dem die Energie für die erzeugte Oberfläche kleiner ist, ist für die Berechnung des Grenzdurchmessers von Bedeutung. Durch Einführung der Konstanten C_{TT} kann gleichzeitig der bisher nicht beschriebene Term des Energieverlustes berücksichtigt werden unter der Annahme, daß der Energieverlust $E_{dissipiert}$ ein Vielfa-

ches oder ein Bruchteil der zu überwindenden Oberflächenenergie ist (vgl. Gl. 5-1). Die Anzahl der Unbekannten reduziert sich somit. Der Term der Grenzflächenenergie in Gl. 5-2 berücksichtigt also bei Einsetzen von Gl. 5-5 neben unterschiedlich großen Tochtertropfenoberflächen gleichzeitig auch die auftretenden Energieverluste $E_{\text{dissipiert}}$ durch Reibung.

Für den Grenzfall, in dem der Tropfen sich aufgrund seiner Größe gerade spalten kann, ist die bei seiner Größe maximal mögliche Aufprallgeschwindigkeit auf eine Füllkörperkante relevant. Mit der Relativgeschwindigkeit v_{rel} des Tropfens zur Kolonnenwand ergibt sich unter Berücksichtigung der Füllkörperpulsation eine maximal mögliche Geschwindigkeit zu

$$v_{\text{max}} = \pi af + v_{\text{rel}} \quad (5-6)$$

Die Gln. 5-2, 5-3, 5-5 und 5-6 lassen sich zusammenfassen.

$$\left(\Delta\rho \frac{\pi}{6} d_{\text{MT}}^3 \right) g d_{\text{MT}} + \frac{1}{2} \left((\rho_d + 0,6\rho_c) \frac{\pi}{6} d_{\text{MT}}^3 \right) (\pi af + v_{\text{rel}})^2 = \pi\sigma C_{\text{TT}} \left(2^{\frac{1}{3}} - 1 \right) d_{\text{MT}}^2$$

$$\Leftrightarrow d_{\text{MT}}^2 \Delta\rho g \frac{\pi}{6} + d_{\text{MT}} \frac{\pi}{12} (\pi af + v_{\text{rel}})^2 (\rho_d + 0,6\rho_c) = \pi\sigma C_{\text{TT}} \left(2^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \quad (5-7)$$

Da hier der Grenzfall betrachtet wird, entspricht der Muttertropfendurchmesser d_{MT} dem stabilen Grenztropfendurchmesser d_{stab} und es folgt eine Beziehung des sich gerade noch spaltenden Muttertropfens, also von d_{stab} .

$$d_{\text{stab}}^2 + d_{\text{stab}} \frac{(\pi af + v_{\text{rel}})^2 (\rho_d + 0,6\rho_c)}{2\Delta\rho g} - \frac{6C_{\text{TT}}\sigma(2^{\frac{1}{3}} - 1)}{\Delta\rho g} = 0 \quad (5-8)$$

Wie in Abschnitt 4.3 anhand von Meßergebnissen gezeigt wurde, ist weiterhin eine Abhängigkeit der Tropfengröße von der Pulsationsbeschleunigung af^2 gegeben, die Gl. 5-8 nicht berücksichtigt. Daher wird der sich aus Gl. 5-8 ergebende stabile Tropfendurchmesser zusätzlich um einen empirischen Term erweitert, der den Einfluss der Pulsationsbeschleunigung berücksichtigt:

$$d_{\text{stab}} = d_{\text{stab, Energiebilanz}} \frac{1}{1 + C_P \frac{af^2}{g}} \quad (5-9)$$

C_P ist dabei eine Konstante, g die Erdbeschleunigung. Der Ansatz wurde so gewählt, um eine dimensionslose Form zu erhalten und die Abhängigkeiten gemäß den aus den Meßergebnissen gewonnenen Erkenntnissen wiederzugeben.

Ist der sogenannte Muttertropfendurchmesser d_{MT} nun größer als d_{stab} , kann eine Spaltung erfolgen. Die Spaltwahrscheinlichkeit des Tropfens steigt mit seinem Durchmesser in der Form

$$p_S = C_S \frac{d_{MT}}{d_{FK}^2} (2af + v_{rel}) \left(\frac{d_{MT} - d_{stab}}{d_{MT}} \right)^{1,5} \Delta t \quad (5-10)$$

an. Mit zunehmender Tropfengeschwindigkeit und Dauer eines Zeitinkrements Δt steigt die Spaltwahrscheinlichkeit ebenfalls an, des weiteren ist sie von der Füllkörperabmessung d_{FK} und Stoffdaten abhängig, die in der Proportionalitätskonstanten C_S erfaßt werden. Die Verwendung des Zeitinkrements Δt entspricht der gängigen Formulierung von Wahrscheinlichkeiten im Zeit-orientierten Monte-Carlo-Algorithmus (vgl. Kapitel 2.2.2) und stellt somit ein Vorgriff auf die in Kapitel 6 beschriebene Simulation dar. Die Zeitabhängigkeit der Spaltungswahrscheinlichkeit laut Gl. 5-10 hängt also hier vom Simulationsalgorithmus ab und stellt keine rein physikalische Abhängigkeit dar. Die empirische Beziehung in Gl. 5-10 wurde in Anlehnung an Leu [47] formuliert, der die Spaltwahrscheinlichkeit in geordneten Packungen untersucht hat (vgl. Gl. 2-43). In einem Experiment werden dort einzelne Tropfen eines bestimmten Durchmessers nacheinander in eine geordnete Packung geleitet und eine Zerfallswahrscheinlichkeit ermittelt, die den Anteil von gespaltenen Tropfen zur Gesamtanzahl aller eingeleiteten Tropfen wiedergibt. Diese Größe entspricht der hier formulierten Spaltwahrscheinlichkeit p_S eines Tropfens. Ist p_S gleich null, wird der Tropfen innerhalb des Zeitintervalls nicht gespalten, bei dem Wert eins wird er auf jeden Fall gespalten, dazwischen wird er entsprechend seiner Wahrscheinlichkeit unter Berücksichtigung gleichzeitig möglicher Koaleszenzprozesse gespalten. Zusätzlich wurden die Geschwindigkeitsabhängigkeit und der Füllkörper-Einfluß eingefügt. Wie die Spaltwahrscheinlichkeit in den Simulationsalgorithmus implementiert ist, soll in Kapitel 6 beschrieben werden. Ebenso wird dort auf die Wahl des Zeitinkrements Δt eingegangen. Mit ihr werden nach Gl. 5-10 theoretisch mögliche, aber nicht sinnvolle Werte für p_S größer eins ausgeschlossen.

Abbildung 5-1 verdeutlicht die hier aufgezeigte Spaltungsmodellierung des Grenzdurchmessers und der Spaltwahrscheinlichkeit ähnlich der in der Literatur geläufigen grafischen Darstellung (siehe Abb. 2-2). Aufgetragen ist der Muttertropfendurchmesser über der Füllkörperpulsation.

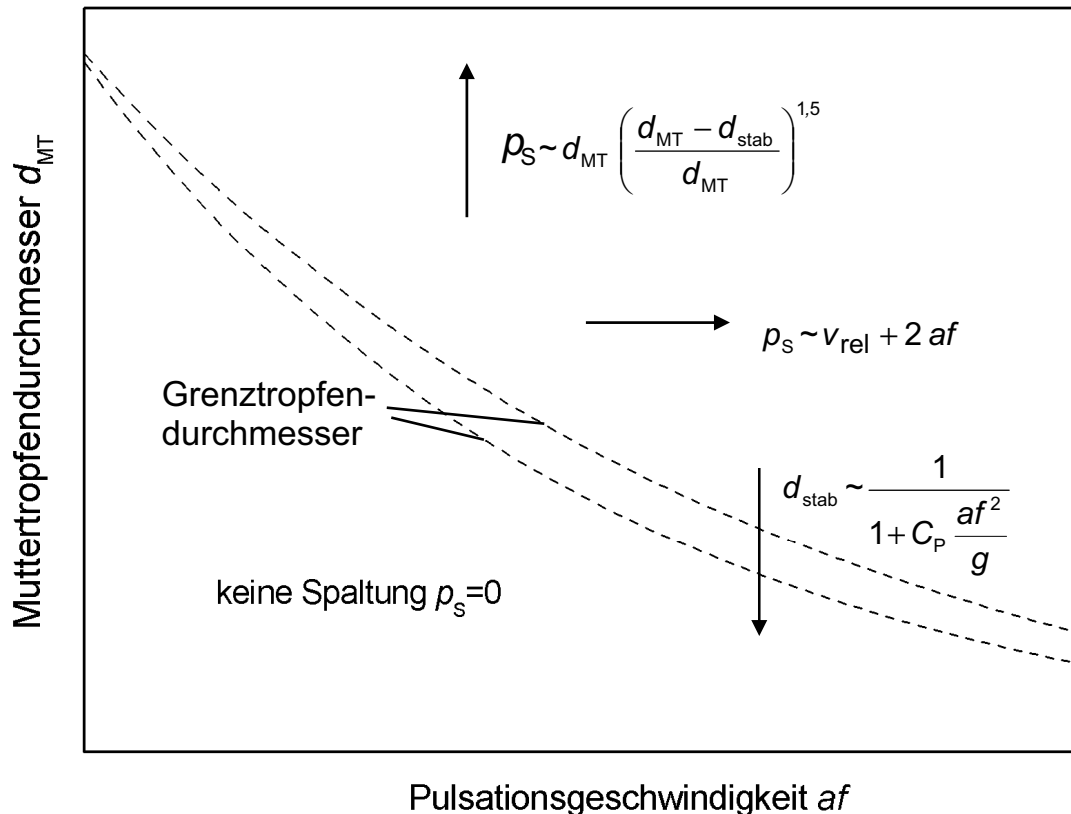


Abb. 5-1: Grafische Darstellung der Spaltungsmodelle (Gln. 5-8 bis 5-10).

Man erkennt in der Abbildung die Grenzdurchmesser, also die d_{stab} -Linien, die mit zunehmender Pulsationsgeschwindigkeit af abnehmen. Zusätzlich werden sie mit zunehmender Pulsationsbeschleunigung af^2 verkleinert, was eine Erweiterung zu der geläufigen grafischen Darstellung bedeutet. Unterhalb der Grenzdurchmesser findet keinerlei Spaltung statt. Im Gebiet oberhalb des Grenzdurchmessers, in dem Spaltung auftritt, nimmt die Spaltwahrscheinlichkeit mit größer werdendem Muttertropfendurchmesser gemäß der von Leu gefundenen Gesetzmäßigkeit zu. Zusätzlich steigt die Spaltwahrscheinlichkeit mit zunehmender Pulsationsgeschwindigkeit und Tropfengeschwindigkeit.

Ein weiterer Aspekt bei der Untersuchung von Spaltprozessen konzentriert sich auf die entstehenden Tropfen bzw. auf die sogenannte Tochtertropfenverteilung. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, daß die Spalt Ereignisse in Füllkörperpackungen denen in geordneten Packungen sehr ähnlich sind. Daher wird die Tochtertropfenverteilung ebenso an die experimentellen Untersuchungen von Leu [47] angelehnt (vgl. Kapitel 2.4). Aus dem qualitativen Verlauf der dort gefundenen Tochtertropfenverteilungen wurde eine Berechnungsfunktion zur Ermittlung des Tochtertropfendurchmessers ermittelt, die sich in einen Simulations-Algorithmus implementieren läßt.

Bei einer Spaltwahrscheinlichkeit größer als null kann nun ein Tropfen in zwei unterschiedlich große Tochtertropfen TT1 bzw. TT2 gemäß

$$d_{TT1} = \left(\frac{1}{3} + 0,460367(s_1) \frac{1}{4} \right) d_{MT} \quad (5-11)$$

mit der Zufallszahl s_1 zwischen 0 und 1 bzw.

$$V_{TT2} = V_{MT} - V_{TT1} \quad (5-12)$$

geteilt werden, wobei bei 95 % aller Spalt Ereignisse ein weiterer Sekundärtropfen mit dem Durchmesser

$$d_{TT,3} = d_{TT,2} 0,7937s_2 \quad (5-13)$$

abgespalten wird, der dann zu einer entsprechenden Verkleinerung des Tochtertropfenvolumens V_{TT2} führt. s_2 ist dabei wiederum eine Zufallszahl zwischen 0 und 1.

Abbildung 5-2 verdeutlicht die Tochtertropfenverteilung (anzahlbezogene relative Häufigkeit, siehe Gl. 4-1), wie sie sich aus den Gln. 5-11 bis 5-13 bei der Betrachtung einer Vielzahl von Spalt Ereignissen ergibt. Da Gl. 5-11 eine Zufallszahl s enthält, gilt wie für alle Monte-Carlo-Simulationen, daß eine ausreichende Zahl von Spalt Ereignissen betrachtet werden muß, um eine stationäre Tochtertropfenverteilung zu erhalten. Die in Abb. 5-2 gezeigte Verteilung ist auf den Muttertropfendurchmesser normiert und somit von ihm unabhängig. Sie gilt daher auch für alle Stoffsysteme. Es entsteht eine bimodale Verteilung, bei der sowohl große Tropfen mit ca. $\frac{3}{4}$ des Ursprungsdurchmessers als auch viele kleine Tropfen vorliegen.

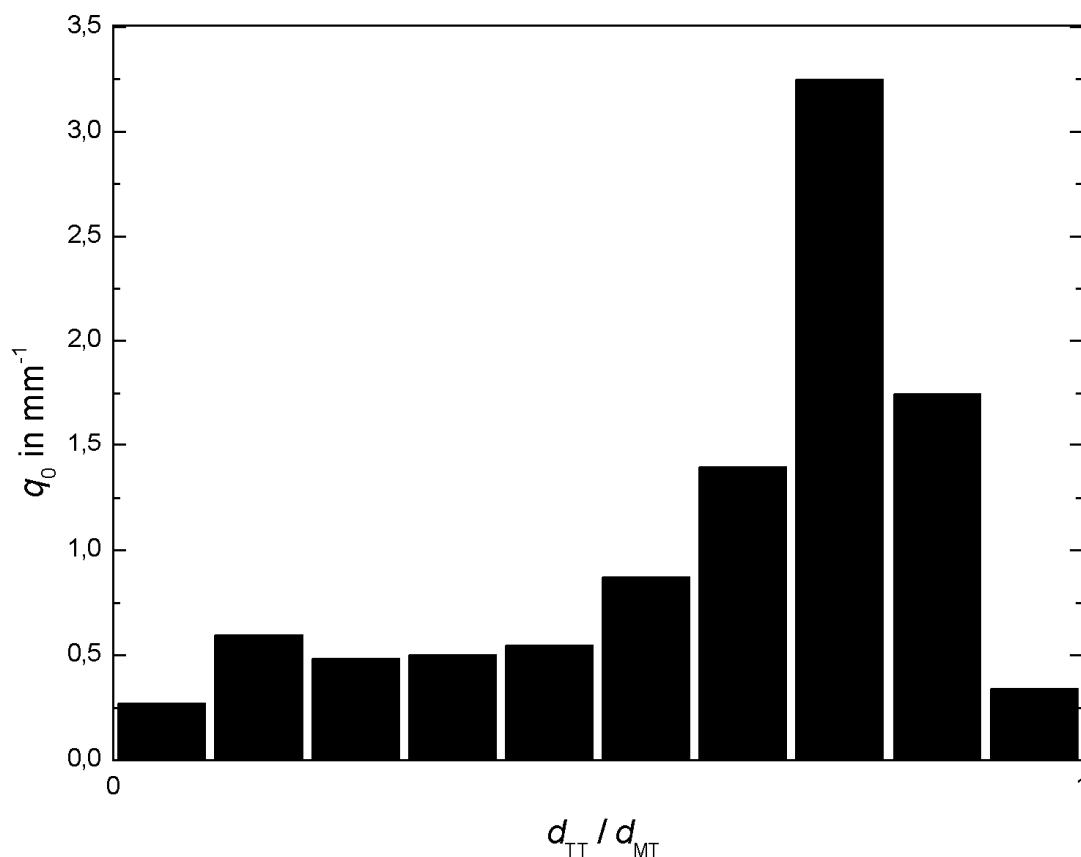


Abb. 5-2: Tochtertropfenverteilung (anzahlbezogene relative Häufigkeit q_0).

5.2 Modellierung der Tropfenkoaleszenz

Ebenso wie Tropfen sich offenbar nur im Bereich der Füllkörper spalten, wird von einer Koaleszenz ebenfalls nur in diesem Bereich ausgegangen (vgl. Kapitel 3.1.2). Die Füllkörper sorgen dafür, daß Tropfen teilweise ihre Geschwindigkeit verlieren, so daß sie von nachkommenden Tropfen eingeholt werden können. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für eine Koaleszenz erhöht. Wie bereits erwähnt, sollen die Füllkörper jedoch keine Koaleszenzhilfe in der Weise bieten, daß Tropfen auf den Füllkörpern anhaften und durch Koaleszenz anwachsen können.

Für die Tropfenkoaleszenz wird eine Koaleszenzwahrscheinlichkeit eines einzelnen Tropfens ähnlich der Spaltungswahrscheinlichkeit formuliert. Bei einer Wahrscheinlichkeit von null wird ein Tropfen innerhalb eines Zeitinkrements Δt nicht koaleszieren, bei einem Wert von eins koalesziert er in jedem Fall. Dieses konstante Zeitintervall ist ebenfalls wie bei der Spaltwahrscheinlichkeit ein Tribut an den gewählten Simulations-Algorithmus.

Auf die widersprüchlichen empirischen Ergebnisse in der Literatur, die durch den Apparat-Einfluß und unterschiedliche Stoffsystemreinheit entstehen, wurde bereits in Abschnitt 2.3 eingegangen. So wird in einem empirischen Ansatz die Koaleszenzwahrscheinlichkeit abhängig vom Tropfendurchmesser d_{Tr} , vom lokalen Holdup ε und von einer Konstanten C_K formuliert, die Stoffwerte oder ggf. weitere Einflußparameter beinhaltet.

$$p_K = C_K d_{Tr}^{\kappa_1} \varepsilon^{\kappa_2} \Delta t \quad (5-14)$$

Es ist plausibel, daß mit zunehmendem Holdup mehr Tropfen auf engem Raum vorliegen, und so die Trefferwahrscheinlichkeit und die Wahrscheinlichkeit zum Zusammenschluß zweier Tropfen erhöht werden. Dies ähnelt den Überlegungen der kinetischen Gastheorie (siehe Kapitel 2.3). Die Tropfengröße wird in Gl. 5-14 ebenso als Einflußgröße auf die Wahrscheinlichkeit formuliert. Beim Koaleszenzvorgang muß der zwischen zwei sich annähernden Tropfen liegende Flüssigkeitsfilm verdrängt werden und eine Verformung der Oberflächen findet statt. Da die Film- und die Stabilität der Oberfläche je nach Tropfengröße unterschiedlich ist (vgl. Kapitel 2.3), kann die Tropfenkoaleszenz beeinflusst werden. Mit zunehmender Tropfengröße ändert sich auch die Aufstiegsgeschwindigkeit, und es ändert sich das Bewegungsverhalten in der Füllkörperpackung, was das Koaleszenzverhalten ebenfalls verändern kann. Aufgrund der Vielzahl von physikalischen Effekten ist eine eindeutige Voraussage hinsichtlich des Einflusses der Tropfengröße auf die Koaleszenzwahrscheinlichkeit nicht möglich. Eventuell können sich unterschiedliche Effekte ausgleichen, so daß die Tropfengröße keinen Einfluß mehr auf die Koaleszenzwahrscheinlichkeit hat.

Um die Zahl der Parameter zunächst zu beschränken, wurden die Exponenten des Durchmesser- und Holdup-Einflusses unter Berücksichtigung einiger ausgewählter Versuche zu

$$\kappa_1 = 0 \text{ und } \kappa_2 = 1 \quad (5-15)$$

gesetzt. Wie die Implementierung der Koaleszenzwahrscheinlichkeiten einzelner Tropfen in den Simulationsalgorithmus erfolgt und wie die Koaleszenz von zwei Tropfen unter Berücksichtigung der Einzeltropfenwahrscheinlichkeit berechnet wird, ist im anschließenden Kapitel 6 beschrieben.

Aus der vorgestellten Modellierung von Spaltung und Koaleszenz ergeben sich 4 Parameter, die noch unbekannt sind und die an Meßergebnisse angepaßt werden müssen:

- Faktor Tochtertropfenoberfläche / Energiedissipation C_{TT}
- Pulsationsbeschleunigungseinfluß C_P
- Proportionalitätsfaktor Spaltung C_S
- Proportionalitätsfaktor Koaleszenz C_K

Die hier dargestellten Modelle wurden in das ReDrop-Simulationsprogramm implementiert, auf das im nächsten Kapitel eingegangen wird.

6. Das Simulationswerkzeug und die Simulationsdurchführung

In diesem Kapitel wird das am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen entwickelte Simulationsprogramm ReDrop (**R**epresentative **D**rops) für Extraktionskolonnen vorgestellt. Zunächst wird ein knapper Überblick über das Funktionsprinzip und den groben Ablauf gegeben. Für eine weitere Lektüre sei auf vorangegangene Entwicklungsarbeiten verwiesen [23], [25]. Die in Kapitel 5 vorgestellten Modelle bilden die Grundlage für die Berechnungen zur Tropfenspaltung und -koaleszenz im ReDrop-Programm. Zusätzlich wird die verwendete Modellierung für die Sedimentationsgeschwindigkeiten vorgestellt. Auf die prinzipiell mit diesem Programm mögliche Stoffaustauschberechnung wird nicht eingegangen, da hier ausschließlich Rechnungen ohne Stoffaustausch durchgeführt wurden. Weiterhin wird in diesem Kapitel auf die Durchführung der Simulationen und die Strategie bei der Parameteranpassung eingegangen.

6.1 Das ReDrop-Programm

Ziel der Simulation ist es, die örtlichen und zeitlichen Änderungen charakteristischer Eigenschaften der Tropfenpopulation in einer Extraktionskolonne vorherzusagen. Im ReDrop-Programm werden Monte-Carlo-Methoden (vgl. Kapitel 2.2.2) benutzt, mit denen sich prinzipiell approximative Lösungen für analytisch nicht oder nur aufwendig lösbare Probleme finden lassen. Sie eignen sich daher auch für die bisher nur unter vereinfachenden Annahmen lösbaren Tropfenpopulationsbilanzen (vgl. Gl. 2-11). Bei einer Monte-Carlo-Simulation wird nicht die gesamte Population bilanziert, sondern es wird eine kleine, repräsentative Probe an Tropfen betrachtet. Dadurch wird die für die Simulation notwendige Rechenzeit verringert. Andererseits muß die repräsentative Probe groß genug gewählt werden, so daß alle charakteristischen Eigenschaften der gesamten Population richtig wiedergegeben werden. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wird bei der ReDrop-Simulation im allgemeinen die Tropfenanzahl auf 500 bis ca. 1000 pro Meter Kolonnenhöhe beschränkt, indem ein geringerer Kolonnendurchmesser als der reale Durchmesser gewählt wird. Die Simulations-Kolonnenhöhe entspricht der tatsächlichen Höhe. Bis auf die Wandeinflüsse unterliegen die Tropfen dabei allen relevanten physikalischen Prozessen.

Bei der Simulation der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Labormeßzelle (s. Kap. 3.1.2) wurde der Durchmesser abhängig von den Betriebsbedingungen so gewählt, daß sich die repräsentative Tropfenanzahl innerhalb der Grenztropfenanzahl von 1000 bzw. 5000 befand. Die Tropfenanzahl wurde so gewählt, um die Spaltungs- und Koaleszenzprozesse in der Füllkörperkolonne genau abbilden zu können. Bei einem anderen Kolonnentyp kann ggf. mit weniger Tropfen gerechnet werden. Tabelle 6-1 zeigt Anhaltswerte für die Größenordnung des Simulations-Kolonnendurchmessers anhand einiger Simulationsbeispiele. Gleichzeitig wird der Einfluß des Simulations-Kolonnendurchmessers und der Betriebsbedingungen auf die sich einstellende Tropfenanzahl widergespiegelt.

Simulations-Kolonnendurchmesser (realer Durchmesser 0,05m)	Betriebsbedingungen		Tropfenanzahl in Simulations-Kolonne (stationärer Zustand)
	Volumenstrom disperse Phase	Pulsationsbedingungen (Hub; Frequenz)	
0,04 m	20 l/h	0 mm; s ⁻¹	ca. 2000
0,04 m	20 l/h	20 mm; 0,5 s ⁻¹	ca. 3300
0,03 m	50 l/h	20 mm; 0,5 s ⁻¹	ca. 3080
0,02 m	20 l/h	10 mm; 2 s ⁻¹	ca. 4110
0,015 m	50 l/h	10 mm; 2 s ⁻¹	ca. 4050

Tab. 6-1: Zusammenhang zwischen gewähltem Kolonnendurchmesser und Gesamttropfenanzahl der Simulation (Labormeßzelle, n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper).

In der linken Spalte der Tab. 6-1 ist der gewählte Kolonnendurchmesser angegeben, der kleiner als der reale Durchmesser ist. In den nächsten Spalten sind die Betriebsbedingungen angegeben. Die letzte Spalte gibt die Tropfenanzahl in der Simulations-Kolonne an, die sich im stationären Zustand einstellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Pulsation der Kolonnendurchmesser kleiner gewählt werden kann. Die Tropfenanzahl liegt ungefähr zwischen 2000 und 4000 Tropfen, obwohl der Simulations-Durchmesser mit zunehmender Pulsationsstärke reduziert wurde. Mit höherem Volumenstrom der dispersen Phase nimmt die Tropfenanzahl ebenfalls zu, d. h. für diesen

Fall kann der Kolonnendurchmesser ebenfalls reduziert werden, um Rechenzeit zu sparen.

6.1.1 Programmüberblick

Abb. 6-1 zeigt den Programmablauf im Überblick. Es handelt sich um einen Zeitorientierten Monte-Carlo-Algorithmus (vgl. Kapitel 2.2.2).

Initialisierung						
Vorgabe der Kolonnendaten, Betriebsparameter, Stoffdaten, Simulationsvorgaben, Startwerte für Modellparameter						
Einlesen der Meßwerte (Tropfengrößenverteilungen, Holdup)						
Diskretisierung der Tropfendurchmesser, Kolonnenhöhe						
Berechnung/Speichern der Geschwindigkeiten für diskrete Tropfendurchmesser unter Berücksichtigung von Schwarmverhalten und Packungseinfluß						
Erste Tropfen einspeisen						
	<table border="1"> <tr> <td>Abruf der Tropfengeschwindigkeit</td> </tr> <tr> <td>Neue Höhe des Tropfens in der Kolonne berechnen</td> </tr> <tr> <td>Löschen austretender Tropfen</td> </tr> <tr> <td>Berechnung Spalt- und Koaleszenzwahrscheinlichkeit</td> </tr> <tr> <td>Ggf. Kennzeichnung der Tropfen für Spaltung oder Koaleszenz</td> </tr> </table>	Abruf der Tropfengeschwindigkeit	Neue Höhe des Tropfens in der Kolonne berechnen	Löschen austretender Tropfen	Berechnung Spalt- und Koaleszenzwahrscheinlichkeit	Ggf. Kennzeichnung der Tropfen für Spaltung oder Koaleszenz
Abruf der Tropfengeschwindigkeit						
Neue Höhe des Tropfens in der Kolonne berechnen						
Löschen austretender Tropfen						
Berechnung Spalt- und Koaleszenzwahrscheinlichkeit						
Ggf. Kennzeichnung der Tropfen für Spaltung oder Koaleszenz						
	Berechnungen für jeden Tropfen					
	Holdup-Berechnung für diskrete Höhenelemente					
	Vergleich von Meßwerten mit Simulationsergebnissen, Fehlerberechnung					
	Aufbereitung interaktive Bildschirmmaske (Tropfengrößenverteilungen, Holdup, Fehler etc.)					
	Weitere Tropfen einspeisen					
	Spaltungs- und Koaleszenzereignisse gekennzeichneter Tropfen durchführen					
Berechnungen für äquidistante Zeitintervalle Δt						
Ausgabe Modellparameter (Spaltungs- und Koaleszenzparameter), Fehlerausgabe						
Programmende						

Abb. 6-1: Übersicht über das ReDrop-Simulationsprogramm.

Nach der Initialisierung werden Kolonnenabmessungen, die Betriebsparameter und Stoffdaten eingelesen. Ebenso werden Simulationsvorgaben wie z. B. ein konstantes

Simulationszeitintervall Δt und Startwerte für die zu ermittelnden Modellparameter eingegeben. Zum späteren Vergleich mit den Simulationsergebnissen werden gemessene Tropfengrößenverteilungen und Holdup-Meßwerte aus Meßwertdateien eingelesen. Für die Berechnungen ist vorab eine Diskretisierung der Tropfendurchmesser und der Kolonnenhöhe notwendig. Zusätzlich werden die Geschwindigkeiten für verschiedene Tropfendurchmesser und Holdup-Werte unter Berücksichtigung des Packungseinflusses ermittelt, die im Laufe der Simulation abgefragt werden können.

Zu Beginn der Berechnung ist die gesamte Kolonne mit der kontinuierlichen Phase gefüllt. Die ersten Tropfen werden gemäß der vorgegebenen Phasenbelastung, der direkt oberhalb des Verteilers gemessenen Tropfengrößenverteilung und dem gewählten Zeitintervall eingespeist. In äquidistanten Zeitschritten von beispielsweise 0,05 s werden nun Berechnungen zur Sedimentation, zum Tropfenein- und -austritt, zur Holdup-Bestimmung, zur Spaltung und Koaleszenz, zur grafischen Ausgabe usw. durchgeführt. Prinzipiell sind ebenfalls Berechnungen zum Stoffaustausch unter Berücksichtigung der axialen Vermischung im Apparat möglich, allerdings wurden diese Optionen in Abb. 6-1 nicht dargestellt, da im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen ohne Stoffaustausch durchgeführt wurden. Die Abfolge der Berechnungen ergibt sich zum Teil aus den Stoffaustauschberechnungen und ist somit nicht zwangsläufig anhand dieser gekürzten grafischen Übersicht begründbar.

Die Berechnungen pro Zeitintervall Δt beinhalten Einzelberechnungen, die nacheinander für jeden Tropfen des Probenensembles durchgeführt werden. Zunächst wird die bereits berechnete Tropfengeschwindigkeit des aktuellen Tropfens übernommen und der Tropfen auf seine neu berechnete Positionshöhe verschoben. Ein oberhalb der Kolonnenhöhe befindlicher Tropfen wird gelöscht. Über die in Kapitel 5 vorgestellte Modellierung wird für den aktuellen Tropfen die Spaltungs- und Koaleszenzwahrscheinlichkeit berechnet (s. Gl. 5-10 und 5-14). Anschließend erfolgt unter Berücksichtigung der berechneten Wahrscheinlichkeiten ggf. eine Kennzeichnung des Tropfens für die zu einem späteren Zeitpunkt im Programm durchzuführende Spaltung oder Koaleszenz.

Nachdem alle Tropfen des Probenensembles in der Kolonne verschoben und alle zu spaltenden und koaleszierenden Tropfen markiert worden sind, muß die Holdup-Berechnung für alle diskreten Höhenabschnitte aktualisiert werden. Um die Simula-

tionsergebnisse mit den eingelesenen Meßwerten vergleichen zu können, werden die Tropfengrößenverteilungen berechnet. Eine Fehlerberechnung wird durchgeführt und die Bildschirmausgabe vorbereitet. Danach werden weitere Tropfen eingespeist und anschließend die Spaltungs- und Koaleszenzereignisse durchgeführt. Die gespaltenen Tropfen behalten die gleiche Kolonnenhöhe wie die Muttertropfen. Bei der Koaleszenz werden zwei in der Kolonnenhöhe benachbarte Tropfen gesucht, die sich zu einem größeren Tropfen zusammenschließen. Gemäß den experimentellen Beobachtungen koaleszieren nur Tropfen, die sich in einem der Packungsabschnitte befinden. Die neue Höhe des entstehenden Tropfens wird unter Berücksichtigung der potentiellen Energie entsprechend dem Volumenverhältnis beider Ursprungstropfen ermittelt.

$$h_{Tr,neu} = \frac{h_{Tr1}V_{Tr1} + h_{Tr2}V_{Tr2}}{V_{Tr1} + V_{Tr2}} \quad (6-1)$$

Die Berechnungen werden für weitere Zeitintervalle durchgeführt, so daß sich die Kolonne langsam mit Tropfen füllt, Tropfen wieder austreten und nach ca. 10-minütiger Simulation an einem PC (Pentium II, 300 MHz) ein stationärer Zustand erreicht wird. Abb. 6-2 zeigt die Bildschirmausgabe des ReDrop-Programms. Links ist die Kolonne mit den Packungsabschnitten und den durchströmenden Tropfen zu sehen. Rechts daneben sind sowohl die gemessenen, als auch die berechneten Tropfenspektren grafisch dargestellt. Die Sauterdurchmesser d_{32} werden jeweils für das berechnete und das gemessene Spektrum angegeben. Auf den ebenfalls ausgegebenen Fehler F und die Definition des Gesamtfehlers wird später eingegangen. Wiederum rechts daneben kann das berechnete Holdup-Profil bzw. ein Konzentrationsprofil bei Simulationen mit Stoffaustausch online beobachtet werden. In diesem Beispiel ist die Konzentration Null, nur der Holdup ist dargestellt. Man erkennt deutlich, daß der Holdup in den Packungsabschnitten höher ist als in den Freiräumen zwischen den Abschnitten. Weiterhin werden verschiedene Eingangs- und Simulationsparameter als Textausgabe bereitgestellt. Auf diese Weise können die Simulationsfortschritte am Bildschirm verfolgt werden. Hierauf soll nicht im Detail eingegangen werden. Die Modellparameter können dabei interaktiv verändert werden. Nach Erreichen des stationären Zustands kann die Simulation manuell oder durch ein vorgegebenes Abbruchkriterium beendet werden. Als Ergebnis werden die jeweiligen verwendeten Modellparameter und der ermittelte Fehler ausgegeben.

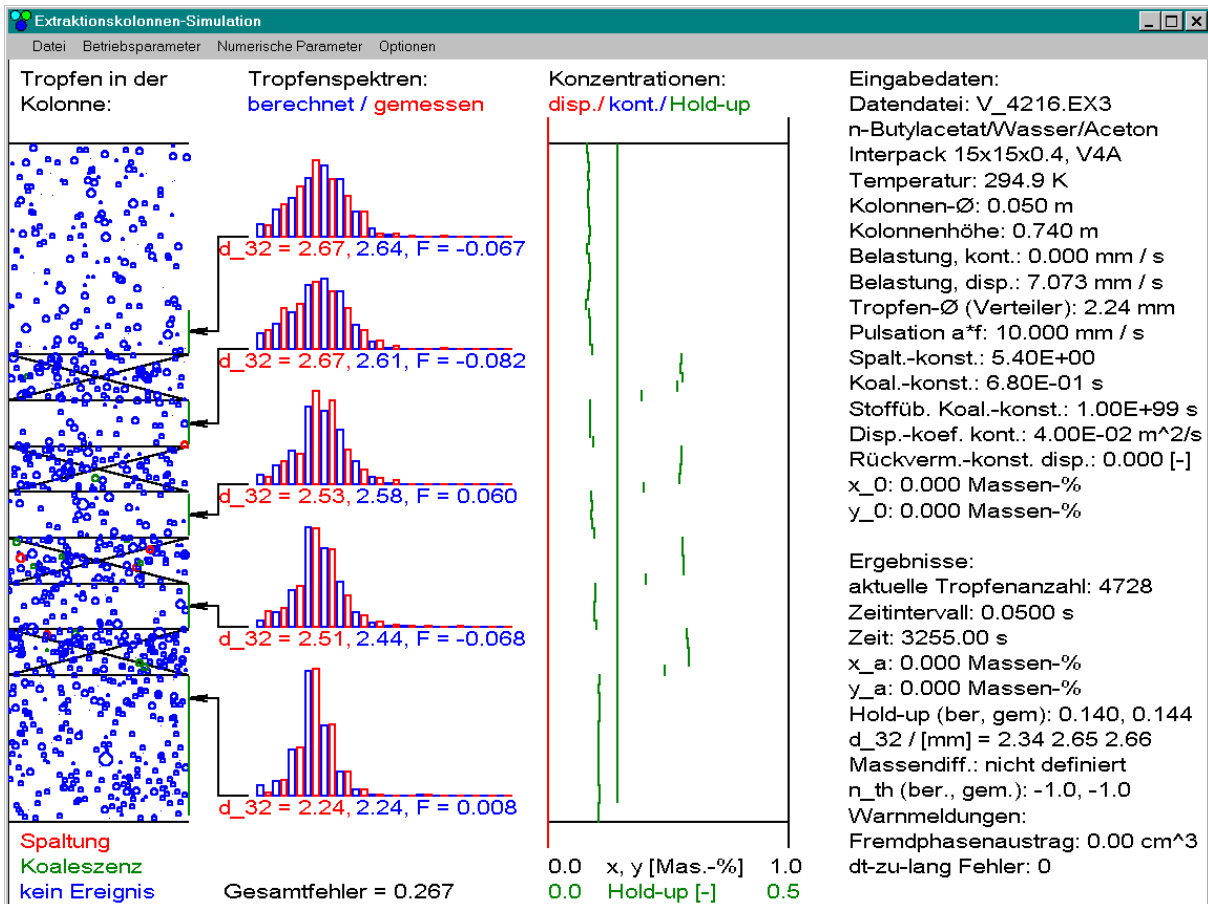


Abb. 6-2: Bildschirmausgabe des ReDrop-Programms.

6.1.2 Verwendung von Zufallszahlen im ReDrop-Programm

Weiteres Charakteristikum der Monte-Carlo-Simulation ist die Verwendung von Zufallszahlen, mit denen statistische Prozesse abgebildet werden können. Auf diese Weise können beispielsweise die Tropfenspaltung und -koaleszenz einzelner Tropfen gemäß zuvor bestimmter Spalt- und Koaleszenzwahrscheinlichkeiten im ReDrop-Programm simuliert werden. Wie schon in Abb. 2-1 grafisch verdeutlicht wurde, wird eine Zufallszahl s zwischen 0 und 1 verwendet, die darüber entscheidet, ob ein Tropfen gespalten wird, ob er mit einem zweiten Tropfen koalesziert oder ob er unverändert bleibt. Die Breite der Zufallszahlenintervalle entspricht dabei dem den Spalt- und Koaleszenzwahrscheinlichkeiten p_s und p_k . Um die Wahrscheinlichkeiten genau wiedergeben zu können, müssen aus statistischen Gründen ausreichend viele Tropfen in die Rechnung einbezogen werden. Dies verdeutlicht noch einmal die bereits erwähnte Notwendigkeit einer Mindestgröße des Probenensembles, die in Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Simulationsergebnisse zu 1000 Tropfen eruiert wurde.

6.1.3 Verwendetes Sedimentationsmodell

Bei der Berechnung der Tropfengeschwindigkeiten für diskrete Tropfendurchmesser innerhalb der Startroutine des ReDrop-Programms wurde auf vorherige Arbeiten am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen [25] zurückgegriffen. In diesen Arbeiten wurde die Tropfenbewegung unter Berücksichtigung des Schwarmeinflusses und des Einbauteneinflusses experimentell untersucht und modelliert.

Zur Berechnung der Tropfenschwarksedimentation unter Einbauteneinfluß ist zunächst die Bestimmung der Einzeltropfengeschwindigkeit im unendlich ausgedehnten Fluid notwendig, da sie im allgemeinen die Basis für die Schwarmmodelle ist (vgl. Kapitel 2.1.2). Experimentelle Ergebnisse von Hoting [27] zur Einzeltropfengeschwindigkeit sind in Abb. 6-3 für das Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser zu sehen. Es ist zu erkennen, daß kleine Tropfen zunächst wie starre Kugeln sedimentieren und somit aller Wahrscheinlichkeit nach keine innere Zirkulation aufweisen. Mit zunehmendem Tropfendurchmesser nähert sich die Tropfengeschwindigkeit dem Grenzwert für eine ideal bewegliche Phasengrenze an, was auf eine zunehmende innere Zirkulation hindeutet.

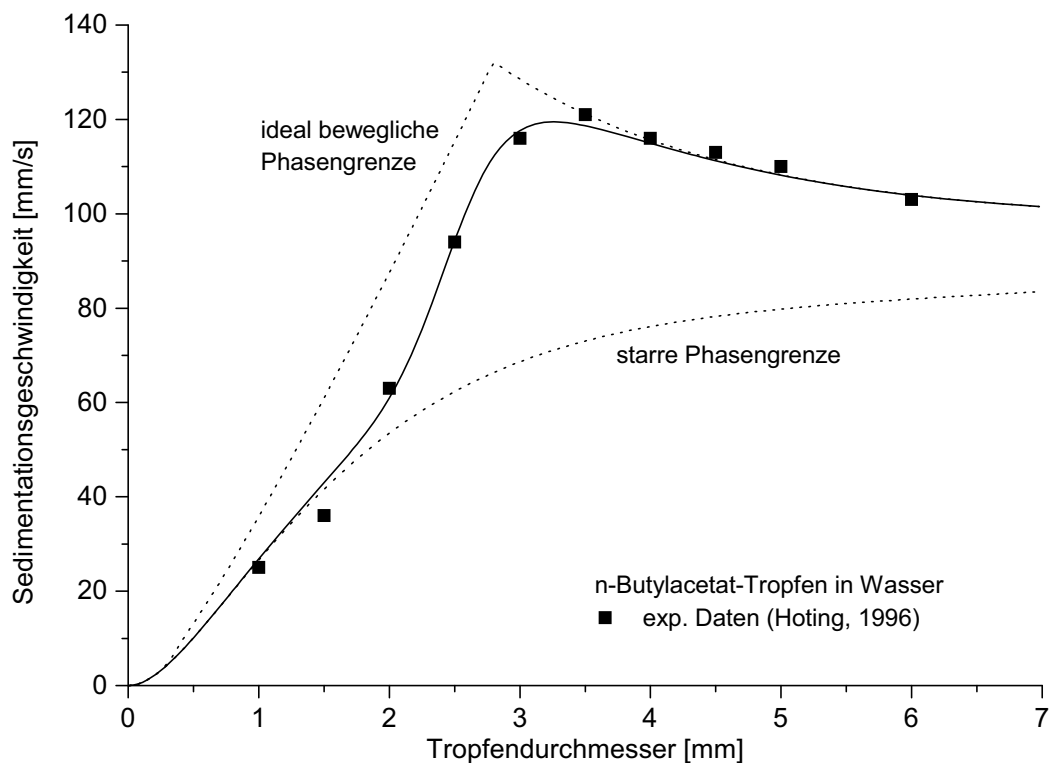


Abb. 6-3: Gemessene Einzeltropfensedimentationsgeschwindigkeiten.

Die im Diagramm dargestellte Kurve, die die Meßpunkte annähert, sowie die gestrichelt dargestellten Grenzkurven für starre bzw. bewegliche Tropfen resultieren aus Modellrechnungen, die im Anhang 9.4 ausführlich beschrieben werden. Bei der Auswahl der Modelle wurde auf eine universelle Anwendbarkeit Wert gelegt, daher sind reine Meßwertkorrelationen von Beginn an aus [30], [34], [36], [39], [43].

Die in den Modellrechnungen enthaltenen Sedimentationsparameter sind an Meßwerte anzupassen, die in ausreichender Anzahl für verschiedene Stoffsysteme vorliegen. Tabelle 9-3 im Abschnitt 9.5 des Anhangs gibt die in dieser Arbeit verwendeten, an experimentelle Daten angepaßten Sedimentationsparameter für die drei hier verwendeten Stoffsysteme wieder.

Bei der Berechnung des Füllkörpereinflusses auf die Tropfengeschwindigkeit wird auf ein Modell von Mersmann [51] zurückgegriffen, das durch den Schwarmeinfluß von Gayler et al. [13] erweitert wird. Diese Vorgehensweise hat sich bei vorangegangenen Simulationen mit dem ReDrop-Programm bereits bewährt [2], [25].

6.2 Durchführung der Simulationsrechnungen im Labor- und Technikumsmaßstab

Nachdem die in Kapitel 5 vorgestellten Modellansätze in das ReDrop-Programm (Code siehe Anhang 9.6) implementiert wurden, wurden die in der Labormeißzelle durchgeführten experimentellen Untersuchungen unter Vorgabe der jeweiligen Betriebsbedingungen simuliert.

Um die Messungen mit den Simulationsergebnissen zu vergleichen, wurde ein geeigneter Fehler definiert, der die Abweichung an jeder der 5 Meß- bzw. Simulationspositionen in der Kolonne wiedergibt. Das Spektrum direkt oberhalb des Dispersphasenverteilers wurde allerdings wie schon erwähnt der Simulation vorgegeben. Für die Güte der Simulation ist einerseits die Wiedergabe der Tropfenoberfläche (relevant für Stoffaustausch) und des Tropfenvolumen (wesentlich für die Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit) wichtig, andererseits kann die Qualität der Spaltungssimulation gerade an kleinen Tropfen mit geringer Oberfläche und geringem Volumen gut beobachtet werden. Daher wurden als Kompromiß zwischen diesen Anforderungen die durchmesserbezogenen relativen Häufigkeiten von Tropfen (Gl. 4-1 mit $m = 1$) für die

Fehlerberechnung herangezogen. Die Berechnung wurde so programmiert, daß eine Umstellung auf anzahl-, oberflächen- oder volumenbezogene Häufigkeiten möglich ist, um so die Anpassung überprüfen zu können. Um naturgemäß vorliegende statistische Schwankungen innerhalb der Spektren nicht zu unnötig großen Fehlerwerten führen zu lassen, wurden die Summenkurven der Tropfenspektren miteinander verglichen. Als Gütekriterium für die Abweichung von gemessenen und berechneten Spektren wurde die Flächenabweichung der auf den Durchmesser bezogenen Summenhäufigkeiten definiert:

$$F = \sum_{i=1}^{i_{\max}} \left[\frac{\Delta d_{Tr,i}}{d_{32}^{\exp}} \sum_{k=1}^i \left(\Delta d_{Tr,k} \left| q_{1,k}^{\exp} - q_{1,k}^{\text{ber}} \right| \right) \right] \quad (6-1)$$

d_{32}^{\exp} ist hierbei der experimentell ermittelte Sauterdurchmesser.

Dieser so ermittelte Fehler wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

$$\min \left(\sum_{\text{alle Experimente}} F^2 \right) \quad (6-2)$$

über alle für ein Stoffsystem durchgeführten Experimente minimiert, indem Parameterkombinationen von Hand systematisch variiert wurden. Die Anpassung wurde per Hand vorgenommen, da zumindest ein einfacher Lösungsalgorithmus lokale Minima, aber nicht das absolute Minimum gefunden hätte. Insgesamt wurden die Parameter für jedes der drei verwendeten Stoffsysteme an ca. 20, jeweils aus 5 Spektren bestehende Versuche angepaßt.

Die Simulationen mit dem ReDrop-Programm wurden auf die Technikums-extraktionskolonne ausgedehnt. Aufgrund der im Vergleich zu den Meßzellenuntersuchungen nicht gleichermaßen strikt eingehaltenen Stoffsystemreinheit (vgl. Kapitel 3.2) wurde keine exakte Anpassung vorgenommen. Vielmehr sollte die prinzipielle Übertragbarkeit der Simulationen auf den Technikumsmaßstab gezeigt werden. Da das Tropfenspektrum oberhalb des Dispersphasenverteilers im Gegensatz zu den Meßzellenuntersuchungen nicht fotografiert wurde, wurde der Simulation das Spektrum an der ersten Meßstelle nach dem ersten Packungsabschnitt (Höhe 290 mm) vorgegeben und die Simulation ab dieser Höhe gestartet und die weiteren Spektren

entlang der Kolonne berechnet. Im weiteren wurde analog zu der Laborkolonnen-Simulation verfahren.

7. Darstellung und Diskussion der Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen gezeigt. Dabei werden die experimentell ermittelten Tropfengrößen den aus der Simulation erhaltenen Tropfengrößen gegenüber gestellt. Dieser Vergleich wird sowohl für Berechnungen im Labormaßstab als auch im Technikumsmaßstab angestellt. Die Simulationsrechnungen wurden dabei wie in Abschnitt 6.2 beschrieben durchgeführt.

Um das Modell für die Tropfenspaltung zunächst separat ohne gleichzeitige Koaleszenz zu validieren, wurden Simulationen durchgeführt und mit Literaturangaben für geordnete Packungen verglichen. Dazu wurden Zwischenergebnisse der Spaltungsberechnung während der Simulation in eine Ausgabedatei geschrieben, um diese mit in der Literatur beschriebenen experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können. Das Augenmerk wurde auf die Modellierung des Grenztröpfendurchmessers d_{stab} gelegt, da die weiteren Spaltungsberechnungen bereits an experimentelle Ergebnisse mit geordneten Packungen angelehnt wurden (vgl. Kapitel 5.1). Für die Koaleszenz wurden keine geeigneten Literaturdaten gefunden, so daß die Validierung des Koaleszenzmodells anhand der eigenen Meßdaten durchgeführt wurde.

7.1 Validierung der Spaltungssimulation

Um die in die Simulation implementierte Spaltungsmodellierung zu untersuchen, wurden aus dem Programmmodul zur Beschreibung der Spaltung berechnete Grenztröpfendurchmesser d_{stab} in eine Ausgabedatei geschrieben.

In Abbildung 7-1 sind diese berechneten Werte Meßergebnissen einer anderen Forschergruppe [27] gegenüber gestellt, die geordnete Packungen untersucht hat. Dabei ist der Grenztröpfendurchmesser über der Pulsationsgeschwindigkeit für das Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser aufgetragen. Die Meßergebnisse sind durch quadratische Symbole dargestellt. Ermittelt wurden die Grenztröpfendurchmesser in einer Einzeltropfen-Meßzelle, in der einzelne Tropfen durch ein Packungsabschnitt (Montz-Pak B1-350[®]) geleitet und anschließend aufgefangen wurden. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung entsprechen den Messungen von Leu und wurden in Kapitel 5.1 kurz beschrieben.

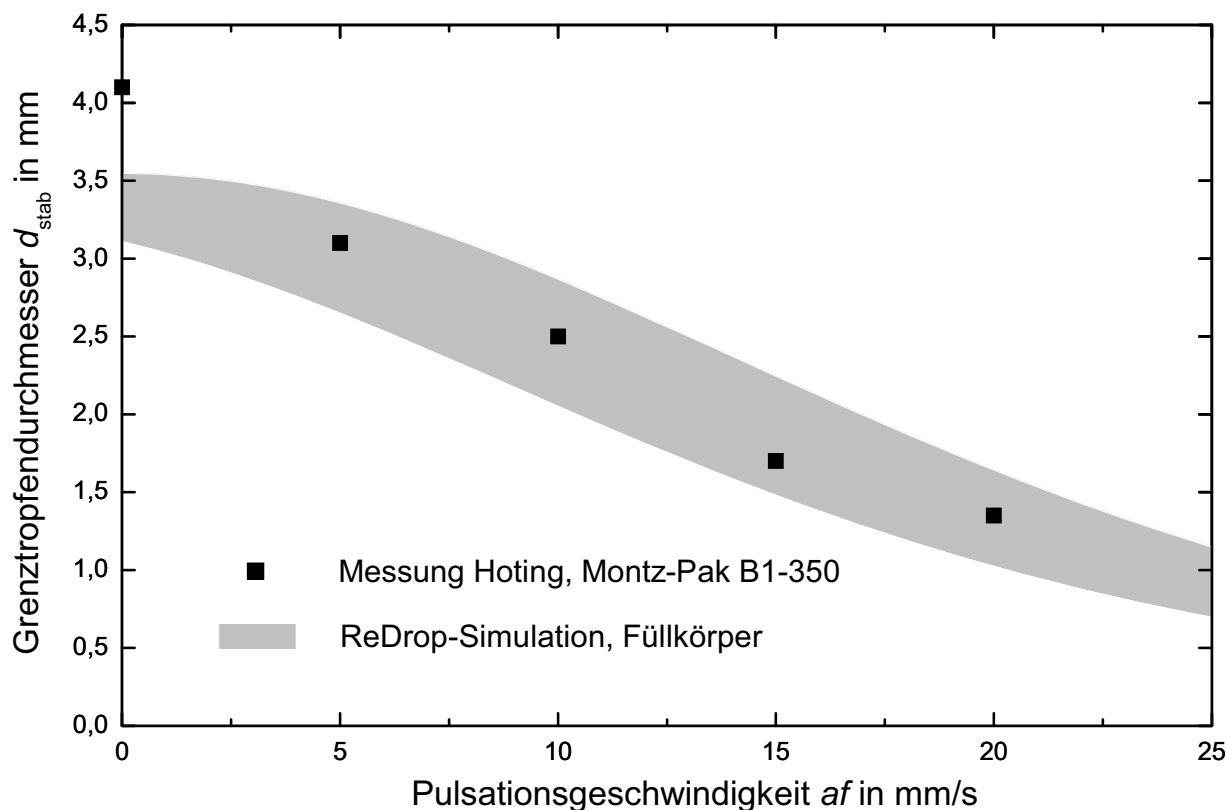


Abb. 7-1: Vergleich der Berechnung ($C_{TT} = 0,653$; $C_P = 100$) des Grenztropfendurchmessers mit Meßergebnissen für geordnete Packungen [27]. n-Butylacetat (d) + Wasser.

Die mit den Gln. 5-8 und 5-9 berechneten Werte der ReDrop-Simulation geben einen Grenztropfendurchmesser-Bereich wieder (eingefärbte Fläche), da der stabile Durchmesser zusätzlich zur Pulsationsgeschwindigkeit von der Tropfengeschwindigkeit bzw. der kinetischen Energie der Tropfen abhängt. Die Parameter C_{TT} und C_P der Simulation sind nach der in Kapitel 6.2 beschriebenen Methode angepaßt worden, so daß sie die in dieser Arbeit ermittelten Meßergebnisse optimal wiedergeben. Abb. 7-1 zeigt, daß anhand der ReDrop-Simulation die experimentellen Ergebnisse sehr gut beschrieben werden können.

Auch für das Stoffsystem Toluol (d) + Wasser wurde in Abb. 7-2 ein Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Grenzdurchmessern angestellt. Die grafische Darstellung wurde wie in der vorangehenden Abbildung gewählt.

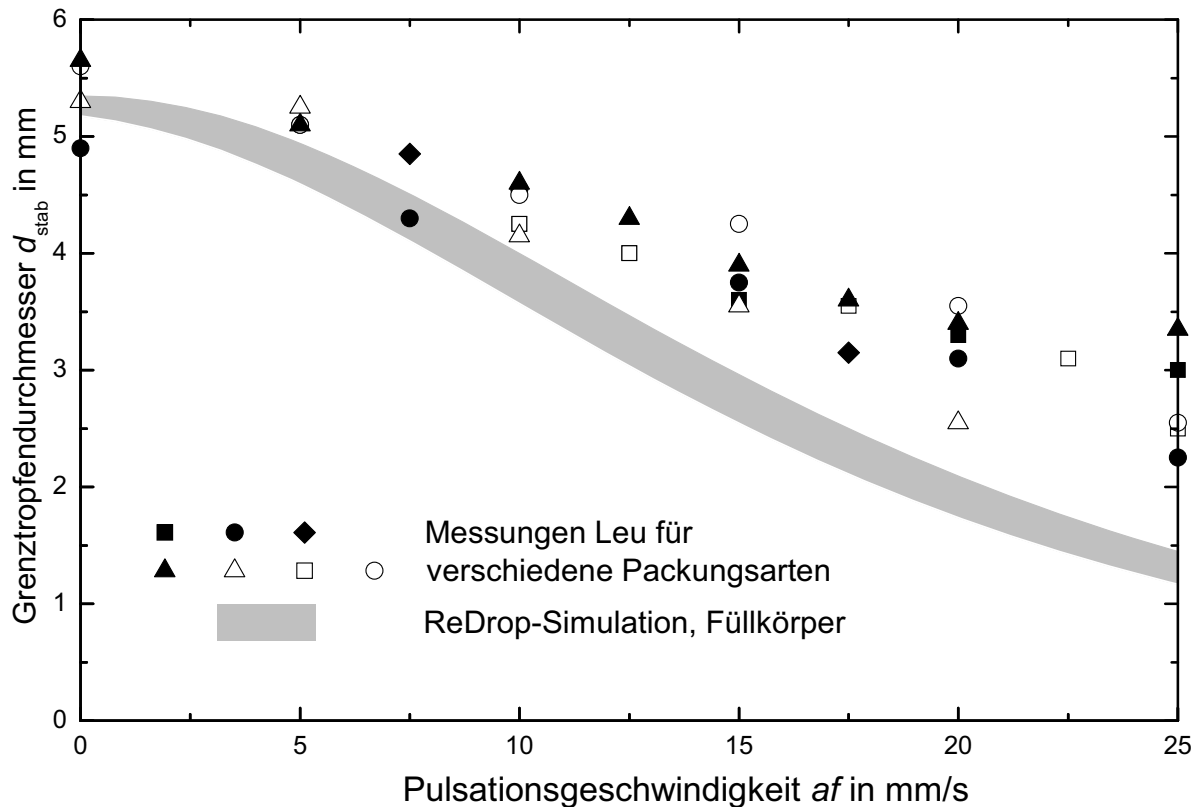


Abb. 7-2: Vergleich der Berechnung ($C_{TT} = 0,699$; $C_P = 210$) des Grenztropfendurchmessers mit Meßergebnissen für geordnete Packungen [47]. Toluol (d) + Wasser.

Die errechneten Werte sind beim Toluol-System deutlich niedriger als die von Leu [47] gemessenen Grenztropfendurchmesser bei verschiedenen geordneten Packungsarten. Lediglich im Bereich ohne bzw. geringer Pulsation stimmen Messung und Simulation überein. Abb. 7-2 zeigt, daß von einer direkten Vergleichbarkeit von Spaltprozessen in geordneten Packungen und Füllkörper-Einbauten nicht ausgegangen werden kann. Daß aber auch beim Toluol-System der Trend qualitativ richtig vorhergesagt wird, zeigt, daß der vorgestellte Modellansatz die Größen in einen prinzipiell richtigen Zusammenhang bringt.

7.2 Ergebnisse der Meßzellen-Simulation

Nachdem die Grenztropfendurchmesser-Berechnung durch oben gezeigte Übereinstimmung mit Messwerten gestützt werden konnte, werden im folgenden Simulationsergebnisse gezeigt, in welche die Spaltungs-, die Koaleszenzberechnungen wie auch die Sedimentationsrechnungen einfließen.

Tabelle 7-1 zeigt die angepaßten Modell-Parameter (vgl. Kapitel 5.2) im Überblick für alle eingesetzten Stoffsysteme. Die Tabelle umfaßt sowohl die Spaltungs- als auch die Koaleszenzparameter. Die Parameter wurden wie in Kapitel 6.2 beschrieben ermittelt. Die Werte der Parameter werden im folgenden im Zuge der Gegenüberstellung von Meß- und Simulationsergebnissen für jedes Stoffsystem diskutiert. Vorab sei bereits erwähnt, daß für das Butylacetat-System sowohl für die Meßzellen-Simulationen als auch für die Technikumskolonnen-Simulationen ein nahezu identischer Parametersatz zur Beschreibung ausreichend ist. Darauf wird zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 7.3 näher eingegangen.

	C_{TT}	C_P	C_S	C_K in s^{-1}
n-Butylacetat (d) + Wasser (Meßzelle)	0,653	100	2,5	1
Toluol (d) + Wasser	0,699	210	1	0,40
n-Butanol (d) + Wasser	0,630	65	3,49	2,25
n-Butylacetat (d) + Wasser (Technikumskolonne)	0,653	220	2,5	1

Tab. 7-1: Angepaßte Modell-Parameter.

Um zunächst die Eindeutigkeit der angepaßten Parameter zu demonstrieren, ist in Abbildung 7-3 beispielhaft eine Parametervariation dargestellt. Zu sehen sind in der Labormeißzelle bestimmte Sauterdurchmesser mit dem Butylacetat-Stoffsystem bei einer Pulsation von 20 mm x 0,5 s^{-1} und einem Dispersphasen-Volumenstrom von 50 l/h. Neben der optimalen Anpassung mit den in Tabelle 7-1 angegebenen Werten sind weitere Anpassungen gezeigt, bei denen die Proportionalitätskonstante für die Koaleszenz C_K halbiert wurde. Dieser weiteren Anpassungen zeigen, daß trotz gleichzeitiger Änderung der Proportionalitätskonstanten für die Spaltung C_S keine optimale Anpassung an die Meßwerte mehr möglich ist. Dies verdeutlicht, daß die angepaßten Parameter eindeutig bestimmbar sind und daß keinesfalls verschiedene Parameterkombinationen gleich gute Ergebnisse liefern können. Die Parameter für

den Tochtertröpfchen- und Dissipationseinfluß C_{TT} und den Pulsationseinfluß C_P wurden in diesem Beispiel konstant gehalten.

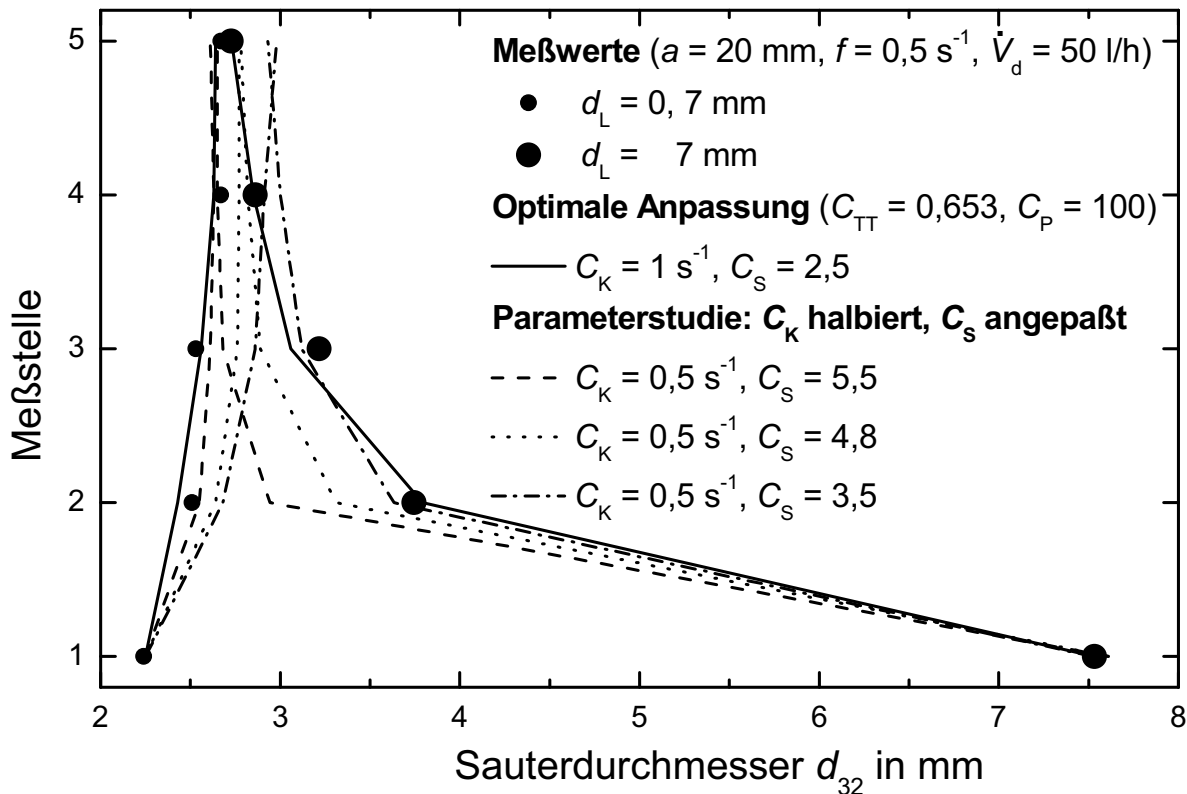


Abb. 7-3: Parameterstudie für n-Butylacetat (d) + Wasser und Interpack-Füllkörper.

Die mit den optimalen Parametern erzielten Simulationsergebnisse werden im folgenden vorgestellt. Zunächst werden Ergebnisse für Berechnungen im Labormaßstab gezeigt. Können der Einfluß des Stoffsystems, der Füllkörperpulsation und des Dispersphasen-Volumenstroms, der – wie in Abschnitt 4 dargestellt – anhand von Experimenten ermittelt wurde, richtig wiedergegeben werden? Dies sollen die nachfolgenden Grafiken zeigen. Dabei wurden die Simulationsergebnisse jeweils in einem Diagramm für ein Stoffsystem zusammengestellt. Da der Einfluß der Füllkörperart auf die Tropfenspektren sehr gering und nicht eindeutig ausfiel (vgl. Meßergebnisse in Kap. 4.6), wurde die Füllkörperart in der Simulation nicht variiert. In die Simulation geht zwar die Füllkörper-Abmessung als Einflußgröße auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und die Spaltwahrscheinlichkeit ein, diese ist jedoch für beide in den Experimenten verwendeten Füllkörper gleich (siehe Tabelle 3-2).

Abb. 7-4 zeigt berechnete Tropfenspektren, die Meßergebnissen gegenübergestellt sind. Es handelt sich um die Berechnung bei einer mittleren Pulsation von $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ und einem dispersen Volumenstrom $\dot{V}_d = 20 \text{ l/h}$ für das Butylacetat-System. Die Tropfenspektren sind ihrer Meßhöhe entsprechend übereinander angeordnet, Meßergebnisse mit Verteiler 1 ($d_L = 0,7 \text{ mm}$) finden sich auf der linken Seite der Abbildung, mit Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$) auf der rechten Seite. Die gemessenen Spektren sind mit schraffierten Flächen, die berechneten Spektren mit Umrißlinien eingetragen.

Das unterste Spektrum, welches der Simulationsrechnung vorgegeben wurde, zeigt natürlich eine perfekte Übereinstimmung. Die weiteren 4 Spektren wurden dann mit Hilfe der Berechnung von Sedimentation und Spaltung bzw. Koaleszenz errechnet. Man erkennt eine gute Übereinstimmung von Simulationsergebnissen und Meßergebnissen. Beim Einsatz von Verteiler 1 nehmen die Tropfendurchmesser durch Spaltung nur leicht ab, was die Simulation gut widerspiegelt. Bei Verwendung von Verteiler 2 spalten sich die Tropfen stark, die berechneten und gemessenen Spektren zeigen auch hier einen nahezu gleichen Verlauf, wobei die Simulation bei Verteiler 2 etwas zu große Sauterdurchmesser liefert. Bei dieser Messung ist ab Meßstelle 4 der Sauterdurchmesser bei Verwendung von Verteiler 2 kleiner als bei Verteiler 1, d.h. es wird nicht nur ein Gleichgewichts-Tropfenspektrum mit zunehmender Kolonnenhöhe erreicht, sondern die Sauterdurchmesser-Verläufe kreuzen sich. Dieser bei einigen wenigen Experimenten mit dem n-Butylacetat-System auftretende Effekt kann mit dem hier erarbeiteten Modell nicht wiedergegeben werden.

Die gute Übereinstimmung von ReDrop-Simulationen und Meßergebnissen zeigt sich auch im Vergleich der Sauterdurchmesser, wie Abb. 7-5 veranschaulicht. Das Diagramm zeigt wiederum Experimente (Symbole) mit dem Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser und Interpack-Füllkörpern bei unterschiedlicher Pulsation und verschiedenen Dispersphasen-Volumenströmen sowie die zugehörigen Simulationsergebnisse (Linien). Man erkennt, daß die Durchmesser bei starker Pulsation von $10 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ sowohl bei Einsatz von Verteiler 1 als auch Verteiler 2 stark abnehmen. Verglichen damit ist bei den Versuchen ohne Pulsation die Abnahme der Sauterdurchmesser entlang der Kolonnenhöhe wesentlich geringer.

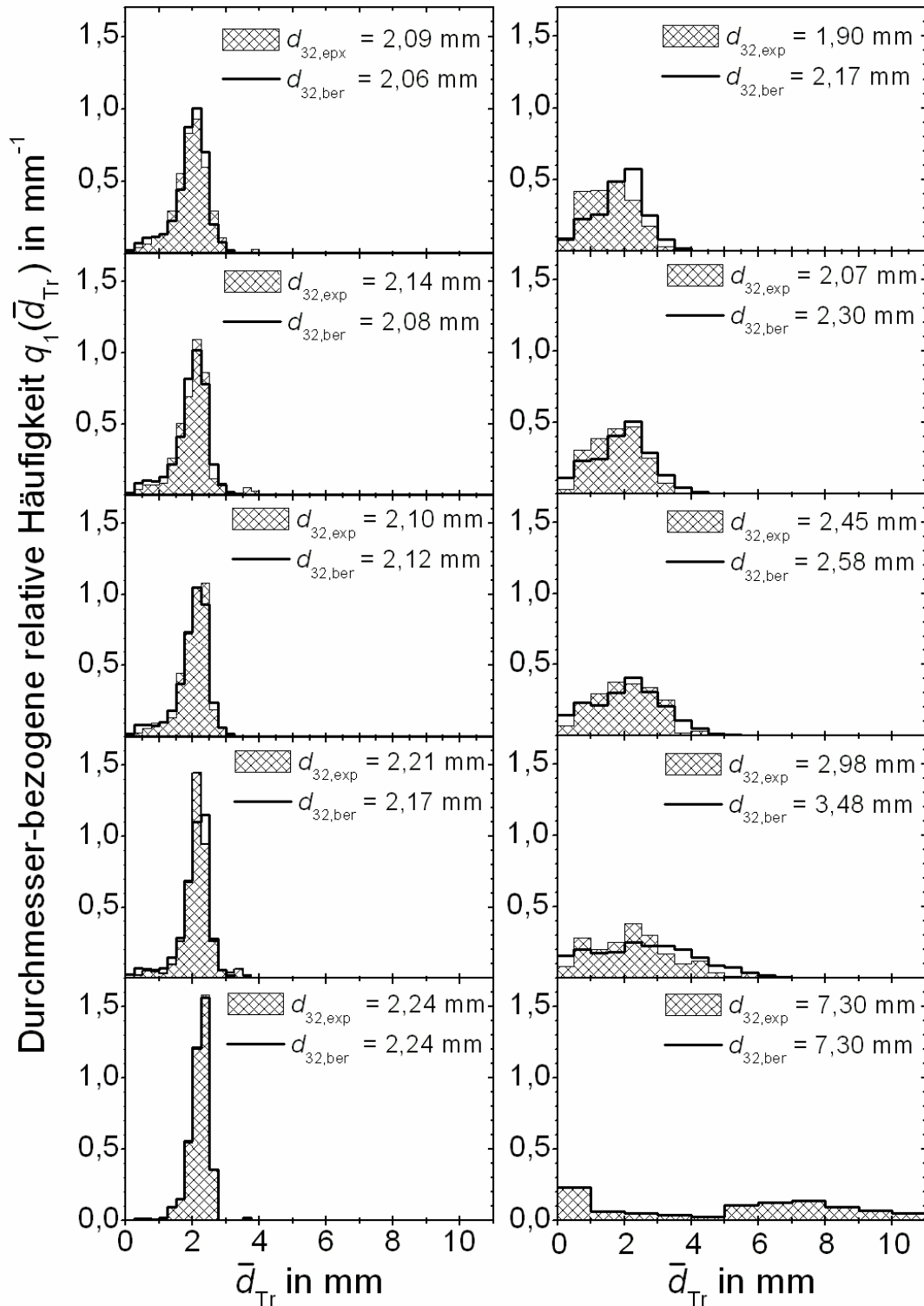


Abb. 7-4: Relative Häufigkeit q_1 pro Tropfengrößenklasse an jeweils 5 Tropfengrößenmeßstellen mit Angabe des experimentell ermittelten Sauterdurchmessers $d_{32,exp}$ und des berechneten Sauterdurchmessers $d_{32,ber}$, links: Verteiler 1 ($d_L = 0,7$ mm), rechts: Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm). Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,653$; $C_P = 100$; $C_S = 2,5$; $C_K = 1 \text{ s}^{-1}$. n-Butylacetat (d) + Wasser.

Zusätzlich wird der Einfluß der Pulsationsbeschleunigung af^2 auf die Tropfengröße bei Vergleich der Rechnungen bei einer Pulsation von $af = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ und $af = 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ s}^{-1}$ bei ansonsten gleichen Betriebsbedingungen deutlich. Ebenso wird der Einfluß des Dispersphasen-Volumenstroms auf die Tropfengröße von der Simulation gut wiedergegeben, wie die Rechnungen ohne Pulsation bei einem Volumenstrom von 20 l/h bzw. 50 l/h zeigen. Sowohl die Sauterdurchmesser-Zunahme über der Kolonnenhöhe bei Einsatz von Verteiler 1 ($d_L = 0,7 \text{ mm}$), als auch die Abnahme des Sauterdurchmessers bei Einsatz von Verteiler 2 ($d_L = 7 \text{ mm}$) kann mit Hilfe der Simulation gut vorhergesagt werden. Insgesamt werden die Abhängigkeiten von der Pulsationsgeschwindigkeit, der Pulsationsbeschleunigung und vom Holdup mit den optimal eingestellten Parametern für das Butylacetat-System recht genau vorhergesagt.

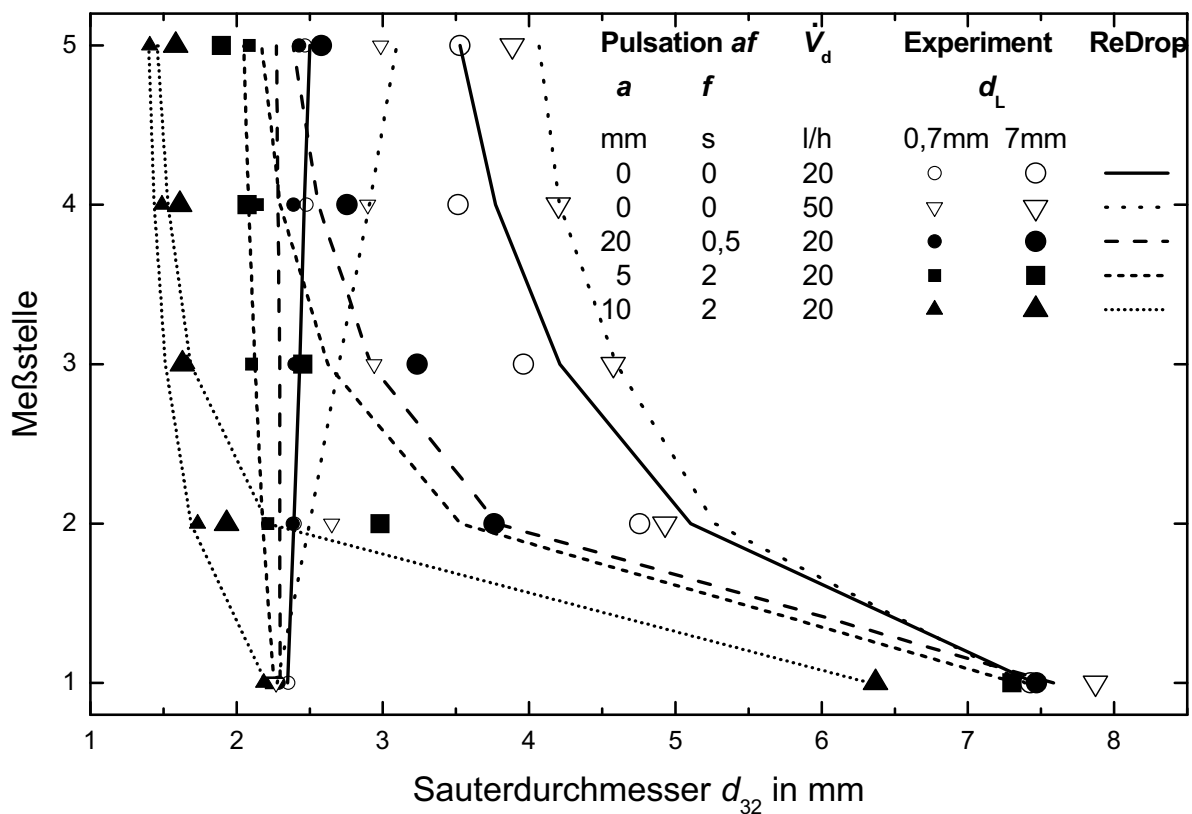


Abb. 7-5: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe, Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,653$; $C_P = 100$; $C_S = 2,5$; $C_K = 1 \text{ s}^{-1}$. n-Butylacetat (d) + Wasser.

Abb. 7-6 zeigt exemplarisch die Simulationsergebnisse für das Toluolsystem mit Interpack-Füllkörpern (8 von insgesamt 15 Experimenten). Dargestellt sind wiederum die Sauterdurchmesser-Verläufe beim Einsatz der beiden Dispersphasenverteiler.

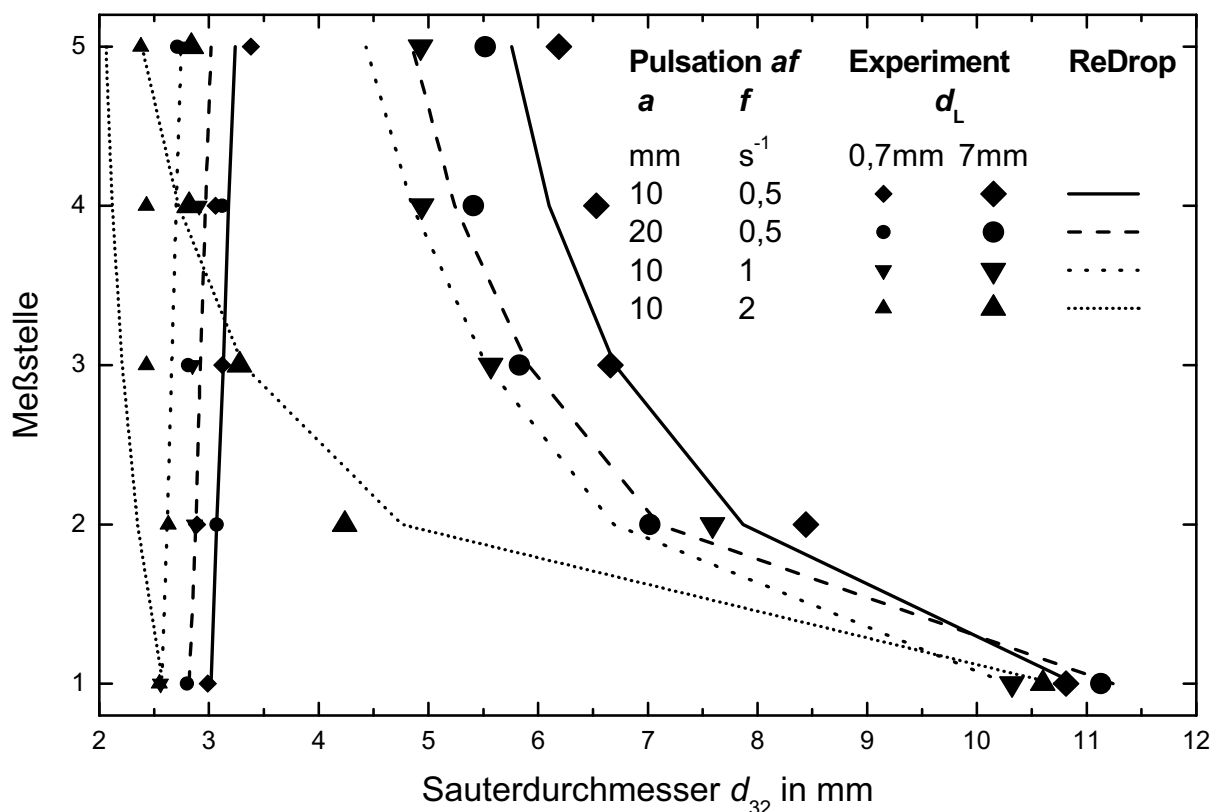


Abb. 7-6: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe, Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,699$; $C_P = 210$; $C_S = 1$; $C_K = 0,4 s^{-1}$. Toluol (d) + Wasser, $\dot{V}_d = 20$ l/h.

Es konnten lediglich die bei kleinem Dispersphasen-Volumenstrom von 20 l/h durchgeführten Versuche in der Simulation berücksichtigt werden. Eine Simulation mit 50 l/h Dispersphasen-Strom war nicht möglich, da das Sedimentationsmodell für das Toluol-System die Holdup-Werte von ca. 20 % nicht wiedergeben konnte. Es setzte ein Aufstauen von sehr kleinen langsamen Tropfen in den Füllkörper-Abschnitten ein. Durch diesen Umstand war lediglich eine qualitative Auswertung des Holdup-Einflusses möglich. Allerdings zeigte sich bei dieser Auswertung, daß beim koaleszenzgehemmten Toluol-System der Einfluß des Holdup auf die Tropfengröße gering ist. Bei Einspeisung großer Tropfen war kein Einfluß, bei kleinen eingespeisten Trop-

fen nur ein sehr geringer Einfluß zu erkennen. Das heißt die Koaleszenzeinflüsse lassen sich beim Toluol-System kaum analysieren, zur Festlegung der Modellstrukturen eignet sich das Butylacetat-System besser. Daher wurde die Simulation auf den Dispersphasen-Strom von 20 l/h beschränkt.

In der Abbildungs-Unterschrift sind die optimalen Parameterwerte C_{TT} , C_P , C_S und C_K für das Toluol-System angegeben, die verwendeten Sedimentations-Parameter sind im Anhang in Tabelle 9-3 angegeben. Deutlich wird die Koaleszenzhemmung durch den Parameter C_K von $0,4 \text{ s}^{-1}$ (gegenüber 1 s^{-1} für n-Butylacetat). Der Vergleich zeigt eine prinzipiell gute Übereinstimmung von Simulation und Messung. Der Einfluß von Pulsationsgeschwindigkeit und -beschleunigung auf die Spaltung ist vor allem bei der Einspeisung großer Tropfen von ca. 11 mm sichtbar. Bei kleinen eingespeisten Tropfen von 2,5 bis 2,9 mm Größe wird die nur geringe Koaleszenz von Toluoltropfen durch die geringe Zunahme der Sauterdurchmesser über der Kolonnenhöhe deutlich. Simulation und Messung zeigen hier ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die Spaltung bei einer Pulsation von $10 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ fällt in der Simulation etwas zu stark im Vergleich zu den Meßergebnissen aus. Insgesamt können die Sauterdurchmesser-Verläufe jedoch gut wiedergegeben werden.

Abbildung 7-7 zeigt die Simulationsrechnungen für das Stoffsystem n-Butanol (d) + Wasser im Vergleich mit den Meßergebnissen. Auch für das Stoffsystem mit niedriger Grenzflächenspannung zeigen die Sauterdurchmesser eine gute Übereinstimmung. Bei der Messung mit einer Pulsation von $5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ und einem Dispersphasen-Volumenstrom von 8 l/h konnte an der Meßstelle 2 kein Sauterdurchmesser ermittelt werden, so daß diese Meßstelle zwangsläufig von der Parameteranpassung ausgenommen werden mußte.

Die berechneten Sauterdurchmesser werden mit zunehmender Kolonnenhöhe kleiner. Am stärksten sind diese Spaltungseffekte bei einer Pulsation von $5 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ sichtbar, wobei die Tropfengrößenunterschiede – wie schon in Kapitel 4 diskutiert – beim n-Butanol-System klein sind. Der Spaltungsparameter liegt beim n-Butanol-System im Vergleich zu Toluol und Butylacetat mit einem Wert von 3,49 am höchsten. Der Einfluß des Holdup auf die Koaleszenz ist sehr gering, aber doch erkennbar, sowohl in den Meßergebnissen als auch in den Simulationsergebnissen. Dies zeigt

der Vergleich bei einem Dispersphasen-Volumenstrom von 8 l/h bzw. 20 l/h bei einer Pulsation von 5 mm x 2 s⁻¹.

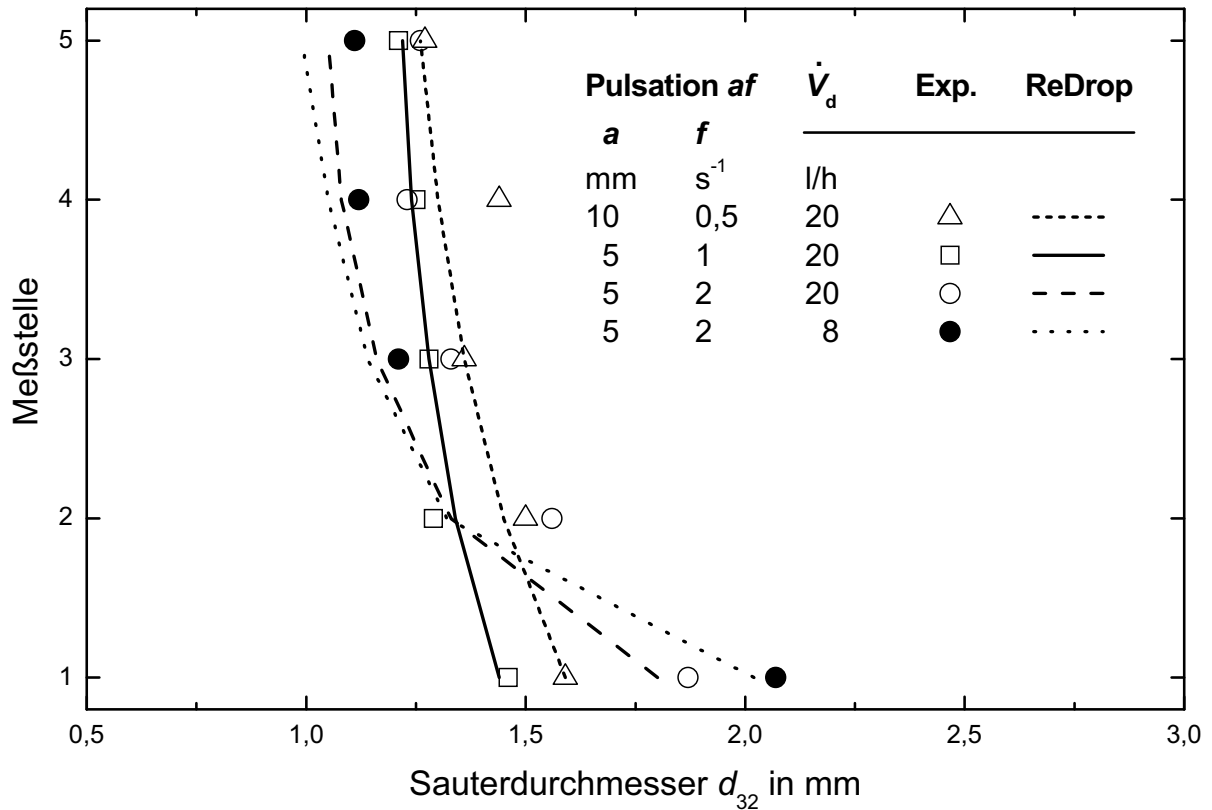


Abb. 7-7: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,63$; $C_P = 65$; $C_S = 3,49$; $C_K = 2,25 \text{ s}^{-1}$. n-Butanol (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Verteiler 3 ($d_L = 7 \text{ mm}$).

7.3 Ergebnisse der Technikumskolonnen-Simulation

Die Simulation der Technikumskolonne wurde wie in Kapitel 6.2 beschrieben durchgeführt. Das erste gemessene Spektrum bei 0,29 m Höhe wurde in der Simulation vorgegeben und die Spektren auf Höhe der weiteren Meßpositionen berechnet. An einigen Stellen liegen bei einer Kolonnenhöhe von 4,0 m keine Messwerte vor, daher konnten an diesen Punkten keine Parameteranpassungen vorgenommen werden.

Abb. 7-8 zeigt die gemessenen Sauterdurchmesser an 4 bzw. zum Teil an 3 Meßpositionen. Dargestellt sind der Übersicht halber 6 von insgesamt 8 ausgewerteten Experimenten.

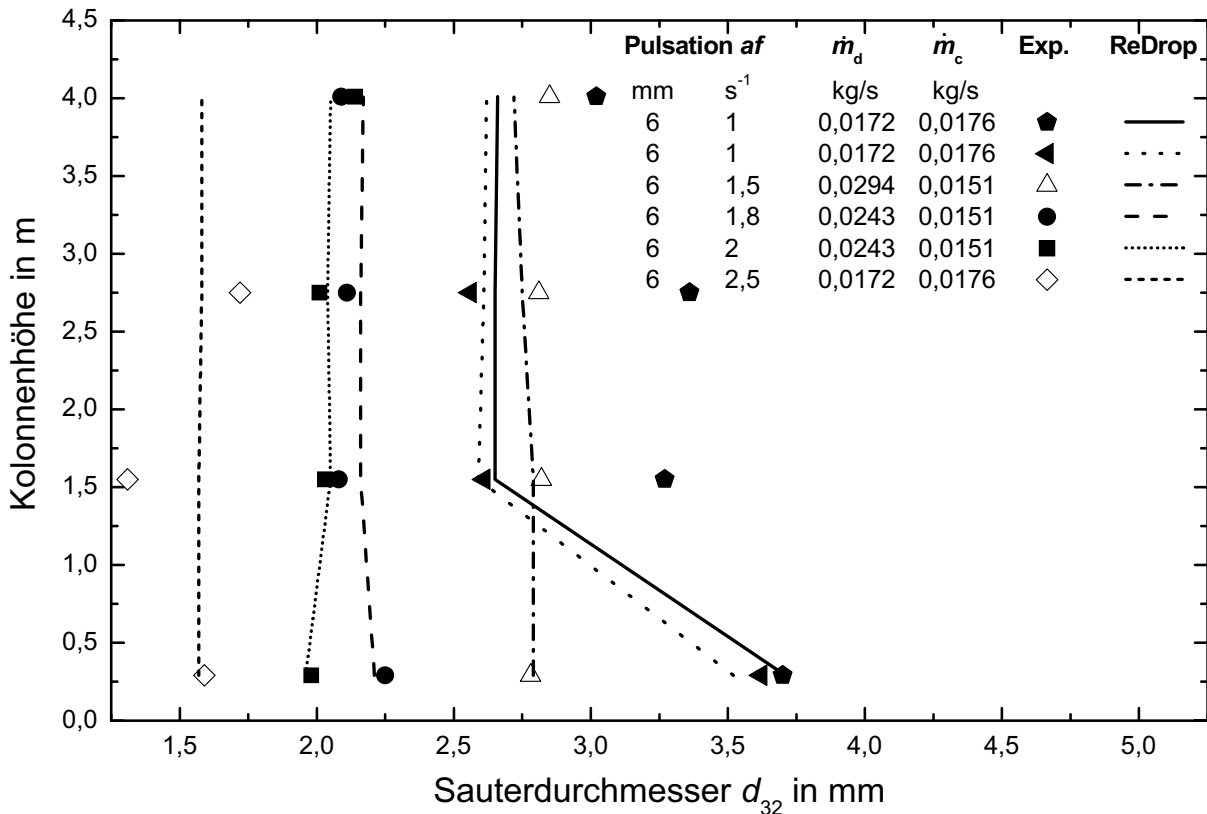


Abb. 7-8: Sauterdurchmesser-Verlauf über der Kolonnenhöhe. Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation. Angepaßte Parameter: $C_{TT} = 0,653$; $C_P = 220$; $C_S = 2,5$; $C_K = 1 s^{-1}$. n-Butylacetat (d) + Wasser, Interpack-Füllkörper, Technikumskolonne.

Da die Meßwerte stark streuen, wurde keine exakte Anpassung vorgenommen. Vielmehr soll die prinzipielle Übertragbarkeit der Simulationen mit nahezu gleichen Parametern auf den Technikumsmaßstab gezeigt werden. Die Streuung der Meßwerte wird anhand der Ergebnisse bei einer Pulsation $af = 6 \text{ mm} \times 1 \text{ s}^{-1}$ deutlich, diese Messung wurde zweimal durchgeführt. Eine der Meßreihen wird exzellent von dem Modell beschrieben, die andere zeigt deutliche Abweichungen trotz gleicher Bedingungen. Ebenso streuen die Werte bei einer Pulsationsstärke von $af = 6 \text{ mm} \times 2,5 \text{ s}^{-1}$ stark. Der Einfluß des Dispersphasen-Volumenstroms wird richtig wiedergegeben.

Das heißt bei einem erhöhten Volumenstrom von 0,0294 kg/s bzw. 0,0243 kg/s werden die Ergebnisse bei einer Pulsation von $af = 6 \text{ mm} \times 1,5 \text{ s}^{-1}$, $af = 6 \text{ mm} \times 1,8 \text{ s}^{-1}$ und $af = 6 \text{ mm} \times 2 \text{ s}^{-1}$ richtig wiedergegeben. Der gleichbleibende Sauterdurchmesser wird bei der überwiegenden Anzahl der Experimente ab der zweiten Meßstelle und einer Höhe von 1,55 m nahezu erreicht. Das heißt ab dieser Höhe stehen Spaltungs- und Koaleszenzprozesse im Gleichgewicht. Die Simulationsrechnungen geben diesen Sachverhalt ebenfalls gut wieder.

Die Rechnungen wurden mit nahezu gleichen Parametern wie die Meßzellen-Simulationen mit dem gleichen Stoffsystem durchgeführt, das heißt trotz sehr unterschiedlicher Betriebsparameter ist ein Parametersatz für ein Stoffsystem charakteristisch (in diesem Fall n-Butylacetat (d) + Wasser). Mit diesem Parametersatz können sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab die Tropfenspektren gut wiedergegeben werden. Die in der Abbildungs-Unterschrift angegebenen Parameter für die Technikumskolonnen-Simulationen zeigen, daß lediglich der zur Berechnung des stabilen Tropfendurchmessers notwendige Parameter C_P abweicht. Die dadurch bewirkte Abweichung des stabilen Tropfendurchmessers um ca. 10 % war zu erwarten, da es sich nicht um ein Stoffsystem vergleichbar hoher Reinheit wie bei den Meßzellen-Untersuchungen handelte (vgl. Kapitel 3.2).

Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse eine gute Übereinstimmung für die verschiedenen Stoffsysteme. Die Effekte von Pulsationsgeschwindigkeit, -beschleunigung und des Dispersphasen-Volumenstroms auf die Tropfengröße werden von der Simulation gut wiedergegeben, sowohl im Vergleich mit Meßzellen-Untersuchungen als auch mit Technikums-Untersuchungen. Das Modell für Spaltung und Koaleszenz erwies sich als geeignet bei der Vorhersage der Tropfengrößen. Für die Stoffsysteme n-Butylacetat (d), Toluol (d) und n-Butanol (d) + Wasser konnten die optimalen Modell-Parameter zur Beschreibung der umfangreichen Meßergebnisse ermittelt werden.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Verbesserung der Berechenbarkeit von pulsierten Füllkörper-Extraktionskolonnen. Während bisher angewandte Modelle häufig noch die Polydispersität der Tropfen vernachlässigen, versprechen neuere Berechnungsansätze, die auf der Bilanzierung der Tropfenpopulation im Extraktionsapparat basieren, genauere Ergebnisse. Mit diesen Ansätzen können die Spaltung und Koaleszenz von Tropfen und dadurch die Tropfengrößenänderungen im Apparat berücksichtigt werden. Diese sind wichtig, da sie mit den Stoffaustausch- und Sedimentationsvorgängen wechselwirken. Für die neueren Berechnungsansätze müssen Kenntnisse über das Spaltungs- und Koaleszenzverhalten vorliegen, beispielsweise müssen die Spalt- und Koaleszenzfrequenzen bzw. -wahrscheinlichkeiten bekannt sein.

Um das Spaltungs- und Koaleszenzverhalten in pulsierten Füllkörper-Extraktionskolonnen zu untersuchen, wurden Experimente in einer Labormesszelle durchgeführt. Die Tropfenspektren wurden dabei fotografisch entlang der Kolonnenhöhe bestimmt und ausgewertet. Die Messungen ohne Stoffaustausch wurden mit drei Standardtestsystemen der Flüssig-Flüssig-Extraktion [52] n-Butylacetat (d), Toluol (d) und n-Butanol (d) + Wasser durchgeführt, die durch verschiedene Grenzflächenspannungen gekennzeichnet sind. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Dispersphasenverteilern konnte die Tropfengröße der in die Meßzelle eingespeisten Dispersion derart eingestellt werden, daß im einen Fall die Spaltprozesse, im anderen Fall die Koaleszenzprozesse überwogen. Die Tropfengrößen wurden im sogenannten Kolonnen-Einlaufbereich vor Erreichen des Gleichgewichts zwischen Spaltung und Koaleszenz untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß die Meßmethode geeignet ist, um die Spaltung und Koaleszenz zu untersuchen. Das Versuchsprogramm sah eine Untersuchung der fluiddynamischen Einflüsse durch Variation der Pulsationsbedingungen und des Volumenstroms der dispersen Phase vor. Die Experimente wurden jeweils mit Interpack-Füllkörpern und mit Pall-Ringen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß nicht nur die Pulsationsintensität af , sondern auch die Pulsationsbeschleunigung af^2 die Tropfengröße im Apparat beeinflusst. Dies wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Ein Einfluß des Dispersphasen-Volumenstroms konnte in den Experimenten deutlich beobachtet werden. Bei den Stoffsystemen n-Butylacetat (d) und

Toluol (d) + Wasser waren die Auswirkungen auf die genannten Einflußfaktoren sehr signifikant, beim Butanol-System waren sie aufgrund geringer Tropfengrößenunterschiede erkennbar, aber weniger deutlich.

Unter Berücksichtigung der im Experiment gewonnenen Erkenntnisse wurden Modelle für das Spaltungs- und Koaleszenzverhalten erstellt. Dazu wurde eine Energiebilanz für einen sich an einer Füllkörperkante spaltenden Tropfen formuliert, anhand derer sich der stabile Grenztröpfendurchmesser ermitteln läßt, mit dessen Hilfe sich die Tropfenpopulation in spaltbare und nicht spaltbare Tropfen aufteilen läßt. Für die Spaltwahrscheinlichkeit und Tochtertröpfenverteilung wurden Modelle angelehnt an Literaturdaten für geordnete Packungen erstellt, da die Spaltvorgänge an Füllkörperkanten denen in strukturierten Packungen ähnlich sein dürften. Für die Koaleszenzwahrscheinlichkeit eines Tropfens wurde ein empirischer Ansatz gewählt, der den Einfluß des Tröpfendurchmessers und des Holdup sowie weiterer Einflußfaktoren wie bspw. Stoffeigenschaften berücksichtigt.

Diese Modelle wurden in das am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen entwickelte Simulationsprogramm ReDrop (**Representative Drops**) für Extraktionskolonnen implementiert. Das Simulationsprogramm verwendet zur Lösung der Tropfenpopulationsbilanz einen Monte-Carlo-Algorithmus und benutzt zur Berechnung von Wahrscheinlichkeiten Zufallszahlen (statistische Abbildung von Zufallsprozessen). In der Simulation werden die Tropfeneinspeisung, die Tropfenbewegung durch Sedimentation sowie die Spalt- und Koaleszenzprozesse abgebildet. Die errechneten Tropfenspektren werden den gemessenen Tropfenspektren in einer Bildschirmausgabe gegenüber gestellt. Die mit dem Programm prinzipiell mögliche Berechnung des Stoffaustauschs spielte für die hier vorgenommene Auswertung der Experimente keine Rolle.

Aus den implementierten Modellen zur Spaltung und Koaleszenz ergaben sich vier anzupassende Parameter. Zur Optimierung der Parameter wurde ein geeigneter Fehler zur Beschreibung der Abweichung zwischen gemessenen Tropfenspektren und Simulationsergebnissen definiert. Für jedes Stoffsystem wurden die Parameter systematisch innerhalb sinnvoller Grenzen variiert und über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Mit der vorgenommenen Parameteranpassung zeigte sich eine gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Daten. Die fluid-

dynamischen Einflußfaktoren sowie der Einfluß des Stoffsystems konnten von der Simulation gut wiedergegeben werden.

Zusätzlich wurde die Berechnung des stabilen Grenztropfendurchmessers (Spaltmodell) separat mit Literaturdaten für geordnete Packungen verglichen. Für das n-Butylacetat-System ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung von Meßdaten und ReDrop-Simulationsergebnissen. Beim Toluol-System zeigten die Ergebnisse trotz Abweichungen einen tendenziell ähnlichen Verlauf.

Weiterhin wurden Simulationen für das n-Butylacetat-Stoffsystem im Technikumsmaßstab durchgeführt und mit Meßdaten einer Technikumskolonnen aus früheren Projekten am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen verglichen. Mit einem nahezu identischen Parametersatz wie in den Meßzellen-Simulationen konnten die gemessenen Tropfengrößen für die unterschiedlichen Betriebsbedingungen gut wiedergegeben werden. Da das im Technikumsapparat eingesetzte Stoffsystem nicht von vergleichbar hoher Reinheit wie im Meßzellenversuch war, wick lediglich ein Parameter ab. Dies bedeutet, daß ein Parametersatz existiert, der für ein Stoffsystem spezifisch ist, und mit dem sich trotz unterschiedlicher Betriebsparameter die Tropfengrößen gut beschreiben lassen. Die prinzipielle Übertragbarkeit der Modelle auf Literaturdaten und Technikumsergebnisse ist erstaunlich, da viele Forschergruppen vermutlich wegen der Empfindlichkeit der Stoffsysteme auf Spuren-Verunreinigungen oder oberflächenaktive Substanzen häufig keine Übertragbarkeit eigener Modelle auf andere Meßergebnisse zeigen konnten.

Es konnte ein Modell zur Berechnung von Spalt- und Koaleszenzprozessen vorgestellt werden, welches eine sehr gute Übereinstimmung mit umfangreichen experimentellen Daten im Labormaßstab und Technikumsmaßstab zeigt. Diese vorgestellten Ansätze vervollständigen das Simulationsprogramm ReDrop um die Berechnung der Tropfenpopulationsprozesse in pulsierten Füllkörperkolonnen und ermöglichen somit nun auch die Simulation dieses Kolonnentyps.

9. Anhang

9.1 Fehlerbetrachtung

Zur Beurteilung des Meßverfahrens bezüglich Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen wurden folgende Punkte untersucht:

- Stoffsystemreinheit
- Fotografie und Bildauswertung
- Einfluß von Packungszwischenräumen auf die Koaleszenz und Spaltung

Stoffsystemreinheit

Vor jeder Meßreihe wird die Reinheit des Stoffsystems anhand eines Absetzversuchs [24] untersucht. Zusätzlich erfolgt regelmäßig eine optische Kontrolle der Apparatur auf eventuelle Verunreinigungen durch Fremdpartikel. Wird das Stoffsystem in die Versuchsanlage gefüllt, werden möglichst viele Versuche an einem Tag bzw. an aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt. Bei gealtertem oder verunreinigtem Stoffsystem verändert sich die Dispersion, und es entstehen deutlich kleinere Tropfen als bei sauberen Stoffen. Dadurch sind die Aussagen über die Spaltung und Koaleszenz anhand der Tropfengröße nicht mehr vergleichbar. Im extremen Fall trennt sich das Stoffsystem am Überlauf der Kolonne nicht mehr vollständig in zwei Phasen, so daß wäßrige Phase in den Vorlagebehälter für die organische Phase mitgeschleppt wird, dann ist eine Messung prinzipiell nicht mehr möglich.

Fotografie und Bildauswertung

Beim Fotografieren durch den die Kolonne umschließenden Sichtkasten und die gewölbte Kolonnenwand lassen sich optische Verzerrungen durch Lichtbrechung nicht ganz vermeiden. Da nicht alle Tropfen in einer Bildebene liegen, sondern über den Kolonnenquerschnitt verteilt sind, entsteht zusätzlich ein perspektivischer Fehler. Um diese Fehler zu bestimmen, wurden Testfotografien durchgeführt. Über ein an verschiedenen Stellen in der Kolonne positioniertes Lineal, konnte der optische Randeffekt, der perspektivische Fehler, der Einfluß der Brechung und die Tiefenschärfe beurteilt werden. Anhand der Testfotografien wurde der maximale relative Fehler des

Tropfendurchmessers zu 4 % durch Lichtbrechung und den perspektivischen Fehler bestimmt.

Durch die Bildverarbeitung entsteht ein absoluter Fehler von $\pm 0,09$ mm, der sich bei der manuellen Markierung der Tropfen per Mausklick an der Bildschirmoberfläche durch die Pixel-Darstellung der Fotografie ergibt. Die grafische Auswertung ist weiterhin individuellen Schwankungen unterworfen. Es zeigte sich, daß bei der Auswertung derselben Fotovorlage durch unterschiedliche Personen verschiedene Ergebnisse erhalten wurden. Die fotografierten Tropfen liegen teilweise hintereinander und überdecken sich dadurch. Die Auswahl der zu vermessenden Tropfen, deren Form man noch sicher zu erkennen glaubt, wird je nach Person unterschiedlich getroffen. Dabei spielt die Auswahl kleiner Tropfen (< 3 mm) bezüglich des Sauterdurchmessers keine große Rolle, wohingegen sich das Markieren oder Nichtmarkieren eines einzigen großen Tropfens (> 10 mm) deutlich sichtbar (bis ca. 10 Prozent) auf den Sauterdurchmesser der Tropfenverteilung auswirkt. Daher wurde besonders bei großen Tropfen auf eine genaue Auswertung geachtet. Damit konnte eine Reproduzierbarkeit des Sauterdurchmessers bei der Auswertung besser als 5 % erreicht werden.

Einfluß von Packungszwischenräumen auf die Koaleszenz und Spaltung

In Extraktionskolonnen sind die Füllkörperpackungen als Schüttungen über der gesamten Kolonnenhöhe ausgeführt. In dieser Versuchsanlage wurde die Packung in vier Packungsabschnitte unterteilt, um dazwischen die fotografische Aufnahme der Tropfenspektren realisieren zu können. Dies wirft die Frage auf, ob die konstruktive Variante die zu untersuchenden Vorgänge beeinflusst. In Vorversuchen wurden daher eine zusammenhängende Packung mit einer durch zwei Zwischenräume à 50 mm unterteilten Packung verglichen und die Tropfengrößen jeweils ober- und unterhalb der Packung bestimmt. Die Meßergebnisse in Abbildung 9.1 zeigen, daß die Packungszwischenräume bei der Tropfenspaltung und -koaleszenz keine Rolle spielen, das heißt die Tropfenspektren für die beiden Anordnungen stimmen im Rahmen der eben diskutierten Meßgenauigkeit überein. Diese Beobachtung stimmt auch mit Widmers Untersuchung [78] überein, der eine wesentliche Änderung der Tropfengröße erst bei einer füllkörperfreien Höhe von 150 mm findet.

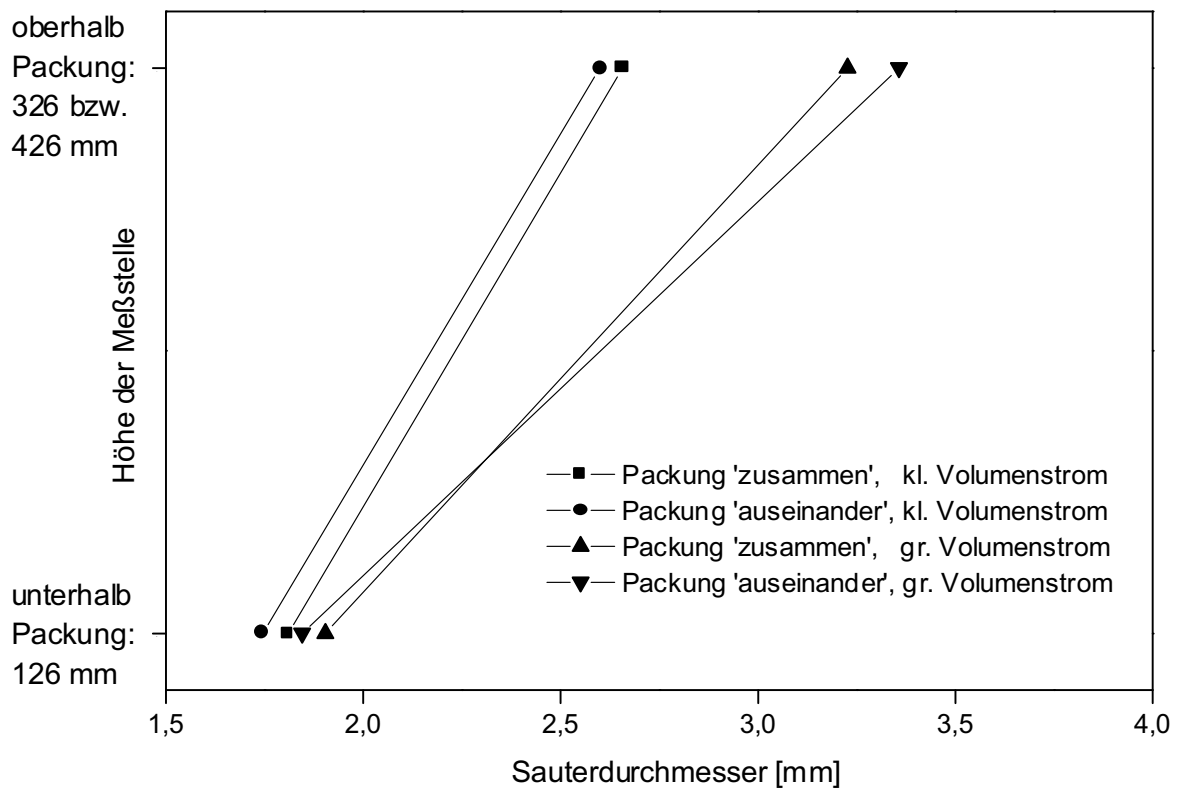


Abb. 9-1: Einfluß der Packungszwischenräume auf den Sauterdurchmesser.

9.2 Dispersphasenverteiler

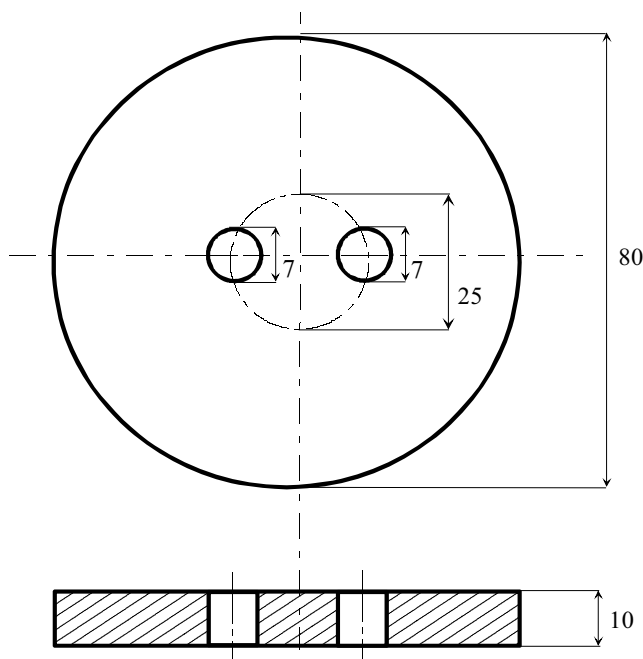


Abb. 9-2: Skizze großer Dispersphasenverteiler: Verteiler 2 ($d_L = 7$ mm).

9.3 Versuchsübersicht

Stoffsystem	Füllkörper	Pulsation af [mm s ⁻¹]	Intensität af [mm s ⁻¹]	Beschleunigung af^2 [mm s ⁻²]	Dispersionsverteiler (Lochanzahl, Lochdurchmesser)	Dispersionsvolumenstrom [l/h]			
n-Butylacetat (d) + Wasser	Interpack	0 mm x 0 s ⁻¹	0	0		20			
						50			
					3 x 7 mm	20			
						50			
					20 x 0,5	10	5	50 x 0,7 mm	20
									50
								3 x 7 mm	20
									50
					5 x 2	10	20	50 x 0,7 mm	20
									50
								3 x 7 mm	20
									50
					10 x 2	20	40	50 x 0,7 mm	20
									50
								3 x 7 mm	20
									50
					20 x 0,25	5	1,25	50 x 0,7 mm	20
									50
								2x7mm	20
									50
					10 x 0,5	5	2,5	50 x 0,7 mm	20
									50
								2 x 7 mm	20
									50
					20 x 0,5	10	5	50 x 0,7 mm	20
									50
								2 x 7 mm	20
									50
					10 x 1	10	10	50 x 0,7 mm	20
									50
			2 x 7 mm	20					

Stoffsystem	Füllkörper	Pulsation af [mm s ⁻¹]	Intensität af [mm s ⁻¹]	Beschleunigung af^2 [mm s ⁻²]	Dispersionsverteiler (Lochanzahl, Lochdurchmesser)	Dispersionsvolumenstrom [l/h]	
n-Butylacetat (d) + Wasser	Interpack	10 mm x 1s ⁻¹	10	10	50 x 0,7 mm	50	
		20 x 1	20	20	50 x 0,7 mm	20	
						50	
						2 x 7 mm	20
						50	
		10 x 2	20	40	50 x 0,7 mm	20	
						50	
						2 x 7 mm	20
						50	
		Pall-Ringe	0 x 0	0	0	50 x 0,7 mm	20
						50	
			20 x 0,315	6,3	1,985	50 x 0,7 mm	20
						50	
						2 x 7 mm	20
						50	
		20 x 0,5	10	5	50 x 0,7 mm	20	
					50		
					2 x 7 mm	20	
					50		
		5 x 2	10	20	50 x 0,7 mm	20	
					50		
					2 x 7 mm	20	
					50		
		10 x 2	20	40	50 x 0,7 mm	20	
					50		
					2 x 7 mm	20	
					50		
		Interpack	0 x 0	0	0	1 x 4 mm	≈ 0
			20 x 1	20	20	1 x 4 mm	≈ 0
			5 x 1	5	5	1 x 4 mm	≈ 0

Stoffsystem	Füllkörper	Pulsation af [mm s ⁻¹]	Intensität af [mm s ⁻¹]	Beschleunigung af^2 [mm s ⁻²]	Dispersphasenverteiler	Dispersphasen-Volumenstrom [l/h]	
Toluol (d) + Wasser	Pall-Ringe	5 x 2	10	20	50 x 0,7 mm	20	
					2 x 7 mm	20	
						1 x 7 mm	50
		10 x 2	20	40	50 x 0,7 mm	20	
						50	
		Interpack	10 x 0,5	5	2,5	50 x 0,7 mm	20
						1 x 7 mm	50
			20 x 0,5	10	5	50 x 0,7 mm	20
						1 x 7 mm	20
			10 x 1	10	10	50 x 0,7 mm	20
							20
						1 x 7 mm	20
						2 x 7 mm	50
			5 x 2	10	20	50 x 0,7 mm	20
							50
						1 x 7 mm	20
							50
			10 x 2	20	40	50 x 0,7 mm	20
						2 x 7 mm	50
							20
n-Butanol (d) + Wasser	Interpack	10 x 0,5	5	2,5	50 x 0,7 mm	20	
					2 x 7 mm	20	
		5 x 1	5	5	2 x 7 mm	20	
-		20 x 0,5	10	5	50 x 0,7 mm	20	
					2 x 7 mm	20	
-		5 x 2	10	20	50 x 0,7 mm	20	
					2 x 7 mm	20	
						8	
	Pall-Ringe	5 x 2	10	20	50 x 0,7 mm	20	
						8	
					2 x 7 mm	20	
						8	

Tab. 9-1: Versuchsübersicht Meßzelle (3 Stoffsysteme, 2 Füllkörperarten, Pulsationsbedingungen und Dispersphasen-Volumenströme).

Stoffsystem	Füllkörper	Pulsation af [mm s ⁻¹]	Intensität af [mm s ⁻¹]	Beschleunigung af^2 [mm s ⁻²]	Dispersphasenverteiler (Lochanzahl, Lochdurchmesser)	Dispersphasenvolumenstrom [l/h]
n-Butylacetat (d) + Wasser	Interpack	0 x 0	0	0	Kapillarverteiler	70
		6 x 0,5	3	1,5	“	70
		6 x 1	6	6	“	70
		6 x 1,5	9	13,5	“	> 70
		6 x 1,8	10,8	19,44	“	> 70
		6 x 2	12	24	“	70
		6 x 2,5	15	37,5	“	70

Tab. 9-2: Versuchsübersicht Technikumsanlage [2].

9.4 Beschreibung des ReDrop-Sedimentationsmodells

Ausgangspunkt der Sedimentations-Modellierung ist das Kräftegleichgewicht am Tropfen, das in dimensionsloser Form

$$Ar = 0,75 Re_{\infty}^2 c_w \quad (9-1)$$

lautet. Dabei ist der Widerstandsbeiwert

$$c_w = \frac{F_w}{A} \frac{2}{\rho_c v_{\infty}^2}, \quad (9-2)$$

die Archimedeszahl

$$Ar = \frac{|\rho_c - \rho_d| g d^3 \rho_c}{\eta_c^2} \quad (9-3)$$

und die Reynoldszahl

$$Re = \frac{\rho_c v_{\infty} d}{\eta_c}. \quad (9-4)$$

Für sehr kleine Blasen und Tropfen mit innerer Zirkulation gilt das Stokes'sche Widerstandsgesetz mit der Erweiterung von Hadamard und Rybczynski [19]:

$$c_w = \frac{24}{Re_\infty K_{HR}} \text{ mit } K_{HR} = \frac{3(\eta_c + \eta_d)}{2\eta_c + 3\eta_d} \text{ für } 0 < Re < 0,1. \quad (9-5)$$

Bei höheren Geschwindigkeiten bzw. Reynoldszahlen ist die Trägheit des umgebenden Fluids mit zu berücksichtigen. Eine analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen ist dann nicht mehr möglich. Ihme et al. [33] führten für den Grenzfall starrer Kugeln umfangreiche numerische Berechnungen durch, die sie mit

$$c_w = \frac{24}{Re_{\infty, \text{starr}}} + \frac{5,48}{Re_{\infty, \text{starr}}^{0,573}} + 0,36 \text{ für } 0 < Re_{\infty, \text{starr}} < 80 \quad (9-6)$$

zufriedenstellend korrelieren konnten. Diese Gleichung in Verbindung mit Gl. 9-1 ist nicht analytisch nach der Sedimentationsgeschwindigkeit auflösbar. Durch Auftragen von $Re_{\infty, \text{starr}}$ über Ar konnte jedoch folgende empirische Gleichung, die die Geschwindigkeit explizit enthält, gefunden werden:

$$Re_{\infty, \text{starr}} = \frac{Ar}{18(0,0545Ar^{5/12} + 1)^{6/5}}. \quad (9-7)$$

Ähnlich wie Ihme et al. führten auch Haas et al. [18] numerische Berechnungen durch. Sie betrachteten den Grenzfall kugelförmiger Blasen mit innerer Zirkulation bei Vernachlässigung der inneren Viskositäts- und Trägheitskräfte. Auch sie korrelieren die numerischen Ergebnisse mit einer empirischen Gleichung:

$$c_w = \frac{14,9}{Re_{\infty, \text{Blase}}^{0,78}} \text{ für } 1,4 < Re_{\infty, \text{Blase}} < 200. \quad (9-8)$$

Hier tritt das Problem auf, daß der Geschwindigkeitsverlauf bei $Re = 1,4$ einen Knick und eine leichte Unstetigkeit aufweist, wenn bis $Re = 1,4$ mit Gl. 9-5 gerechnet wird. Zur Vermeidung dieses Problems wurde folgende Korrelation entwickelt, die auch den Bereich kleiner Reynoldszahlen mit einbezieht:

$$Re_{\infty, \text{Blase}} = \frac{Ar}{12(0,029Ar + 1)^{1/5}}. \quad (9-9)$$

Gl. 9-7 bzw. 9-9 gelten nur für die beiden Grenzfälle $\eta_d \rightarrow \infty$ bzw. $\eta_d \rightarrow 0$. Um eine Beziehung für alle Viskositäten zu erhalten, wird gemäß

$$Re_{\infty, \text{zir}} = Re_{\infty, \text{starr}} (1 - a_2) + Re_{\infty, \text{Blase}} a_2 \quad \text{mit } a_2 = 2K_{\text{HR}} - 1 \quad (9-10)$$

zwischen den Grenzfällen interpoliert [32]. Die bisher aufgeführten theoretischen Ergebnisse lassen nur starre oder ideal bewegliche Phasengrenzen zu. Der experimentell zu beobachtende Übergang von starren auf bewegliche Tropfen bei einer bestimmten Tropfengröße wird durch

$$Re_{\infty, \text{kl}} = Re_{\infty, \text{zir}} (1 - a_3) + Re_{\infty, \text{starr}} a_3 \quad \text{mit } a_3 = \frac{1}{1 + (d / d_{\text{sb}})^{10}} \quad (9-11)$$

erreicht. Der Übergangstropfendurchmesser d_{sb} resultiert aus einer Anpassung an Meßwerte. Der Index kl der Reynoldszahl Re deutet an, daß die Beziehung nur für kleinere, d. h. nicht oszillierende Tropfen gilt. Der Bereich der oszillierenden und deformierten Tropfen wird nach Maneri [23] berechnet:

$$v_{\infty, \text{gr}} = \sqrt{\frac{2P_1 \sigma}{d \rho_c} + \frac{P_2 g d |\rho_c - \rho_d|}{2 \rho_c}} \quad (9-12)$$

Die beiden Parameter P_1 und P_2 sind erforderlich, um Vereinfachungen, die bei der theoretischen Ableitung der Gleichung gemacht wurden, auszugleichen. Aus den beiden Gleichungen 9-11 und 9-12 ergibt sich schließlich die Einzeltropfengeschwindigkeit zu

$$v_{\infty} = \left(\left(Re_{\infty, \text{kl}} \frac{\eta_c}{d \rho_c} \right)^{a_4} + (v_{\infty, \text{gr}})^{a_4} \right)^{1/a_4} \quad \text{mit } a_4 = 4 \quad (9-13)$$

Die drei in dieser Gleichung enthaltenen Parameter d_{sb} , P_1 und P_2 sind an Meßwerte anzupassen. Prinzipiell können auch der Exponent in Gl. 9-11 und der Wert von a_4 in Gleichung 9-13 als anzupassende Parameter angesehen werden, da die angegebenen Werte zwar häufig brauchbare Übergänge zwischen den einzelnen Gleichungen liefern, doch vom physikalischen Standpunkt aus durchaus veränderlich sein dürften.

9.5 Stoffsystem-Eigenschaften und Simulationsvorgaben

	n-Butylacetat (d) + Wasser	Toluol (d) + Wasser	n-Butanol (d) + Wasser
Reinheitsangabe lt. Hersteller (Merck)	technisch rein	technisch rein	technisch rein
Absetzzeit [24]	Charge 1: 18 – 22 s Charge 2: 12 – 17 s	10 - 13 s	25 - 28 s
Dichte organische Phase	881,8 kgm ⁻³	865,9 kgm ⁻³	846 kgm ⁻³
Dichte Wasser-Phase	997,7 kgm ⁻³	998,1 kgm ⁻³	985,6 kgm ⁻³
Oberflächen- spannung	0,0141 Nm ⁻¹	0,0340 Nm ⁻¹	0,00175 Nm ⁻¹
Sedimentations- parameter	$d_{sb} = 2,388 \text{ mm}$ $P_1 = 1,883 \text{ m}^{-1}$ $P_2 = 0,5223$	$d_{sb} = 2,0 \text{ mm}$ $P_1 = 1,65 \text{ m}^{-1}$ $P_2 = 0,85$	$d_{sb} = 2,835 \text{ mm}$ $P_1 = 2,532 \text{ m}^{-1}$ $P_2 = 0,381$

Tab. 9-3: Stoffsystem-Eigenschaften und Sedimentationsparameter.

9.6 ReDrop Programmcode

```

//*****
//inline
void markieren(void)
{
    double zufall,          // Zufallszahl zw. 0 und 1: Koaleszenz-, Spalt- bzw. keine Markierung
           pk,              // Koaleszenzwahrscheinlichkeit
           ps,              // Spaltwahrscheinlichkeit
           sum_p;          // Hilfsvariable für Markieren, Summe der Wahrscheinlichkeiten

    //*****
    // *** Spaltwahrscheinlichkeit ***
    //*****

    // Berechnung des gerade noch stabilen Muttertropfen-Durchmessers
    // nur größere Tropfen können prinzipiell gespalten werden
    phi_mt_stab = (pi * hub * freq + v_abs);
    phi_mt_stab = phi_mt_stab * phi_mt_stab * spalt_c1;
    phi_mt_stab = -0.5 * phi_mt_stab + sqrt(0.25 * phi_mt_stab * phi_mt_stab - spalt_c2);
    // Abhängigkeit des d_stab von der Füllkörperbeschleunigung:
    phi_mt_stab = phi_mt_stab * 1.0 / (1.0 + d_stab_korr * hub * freq * freq / gg);

    // Tropfen größer stabiler Tropfen -> Spaltwahrscheinlichkeit berechnen
    if (phi1i > phi_mt_stab) {

        // Spaltwahrscheinlichkeit
        ps = dt * ks * phi1i / (f_d * f_d) * (2.0 * hub * freq + v_abs)
            * pow((phi1i - phi_mt_stab) / phi1i, nd_sp);
        } else ps = 0.0;

        ps = pi * hub * freq + v_abs;
        pk = phi1i - spalt_const / (ps * ps);    //spalt_const aus Stoffwerten bei startwerte berechnet

        if (pk > 0.0) {
            ps = 2.0 * hub * freq + v_abs;
            //entgeltige Berechnung der Spaltwahrscheinlichkeit
            ps = dt / ks * sqrt(sqrt(pk)) * ps * ps * pow(phi1i, nd_sp);
        } else ps = 0.0;

        ps = dt / ks * pow(phi1i, nd_sp);
    }

```

```

//*****
//*** Koaleszenzwahrscheinlichkeit ***
//*****

pk = pow(eps_p[kk], ne_ko) * (pow(phi1i, nd_ko)) * dt / kt;

// Stoffaustauscheinfluß auf die Koaleszenz
if (dm > 0.0) {
    merk = 222816.92 * dm / (dt * phi2i); // 100 * Argument -> 700000/pi statt 7000/pi
    if (merk > 999.9) merk = 999.9;
    i_merk = (int) merk;
    if (!(kk < z_h) && (kk >= 0)) fehler(123);
    pk = pow(eps_p[kk], ne_ko) / (1.0 - eps_p[kk]) * dt * (pow(phi1i, nd_ko) / kt
        + (tanh_c[i_merk] + merk * tanh_a[i_merk]) / (7000.0 * kd));
} else {
    if (!(kk < z_h) && (kk >= 0)) fehler(124);
    pk = pow(eps_p[kk], ne_ko) / (1.0 - eps_p[kk]) * dt * (pow(phi1i, nd_ko) / kt
        + dm / (dt * pi * phi2i * kd));
}
} else {

    ps = 0.0;
    if (!(kk < z_h) && (kk >= 0)) fehler(125);
    pk = eps_p[kk] * eps_p[kk] * eps_p[kk] * dt / (phi1i * kt);
}

//*****
//*** Tropfenmarkierung ***
//*****

zufall = rand1 * (ranqd2() + 1); // Zufallszahl berechnen
sum_p = ps + pk;
if (sum_p > 1) { // zu langes Zeitelement, so daß (ps + pk) > 1 wird
    warn++;
    zufall = zufall * sum_p;
}

//*** Zufällig Spaltung oder Koaleszenz für den Tropfen festlegen: ***

if ((zufall < ps) && (mar[ii] != 2))
    mar[ii] = 1; // Tropfen für Spaltung markieren
else
    if ((zufall < sum_p) && (mar[ii] != 2)) {
        mar[ii] = 2; // Tropfen für Koaleszenz markieren
        anz_koa++;
    }
//*** ansonsten: weder Spaltung noch Koaleszenz, Tropfen "lebt" weiter ***
}

```

9.7 Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	m	Pulsationshub: 2 x Amplitude
$A(v,t)$	m^{-3}	Anzahlverteilungsdichte
C_K	$s^{-1}m^{-k}$	Simulationsparameter für die Koaleszenz
C_P	-	Simulationsparameter
C_S	-	Simulationsparameter für die Spaltung
C_{TT}	-	Simulationsparameter
c_w	-	Widerstandsbeiwert
d	m	Durchmesser
d_{FK}	m	Charakteristische Füllkörperlänge
d_L	m	Bohrungsdurchmesser des Dispersphasenverteilers
D_R	M	Durchmesser Rührer
d_{sb}	m	Sedimentationsparameter
d_{stab}	m	Stabiler Tropfendurchmesser
$\bar{d}_{Tr,k}$	m	Mittlerer Tropfendurchmesser der k -ten Klasse
$\Delta d_{Tr,k}$	m	Klassenbreite der k -ten Klasse
d_{32}	m	Sauterdurchmesser
e	Wkg^{-1}	Spezifische Leistung
E	Nm	Energie
f	s^{-1}	Pulsationsfrequenz
$f(v)$	-	Austrittsfrequenz aus dem Rührkessel
F	-	Abweichung Experiment/Simulation
g	ms^{-2}	Erdbeschleunigung
$g(v)$	s^{-1}	Spaltfrequenz für eine Tropfengrößenklasse
h	m	Aufstiegshöhe
$h(v,v')$	s^{-1}	Kollisionsfrequenz für ein Tropfenpaar
K	-	Anzahl Koaleszenzereignisse
K_{HR}	-	Hadamardkonstante
\dot{m}	kgs^{-1}	Massenstrom
Δn_k	-	Tropfenanzahl pro Klasse
n	-	Tropfenanzahl

n	s^{-1}	Rührerdrehzahl
ρ_K	-	Koaleszenzwahrscheinlichkeit
ρ_S	-	Zerfallswahrscheinlichkeit
P	-	Wahrscheinlichkeitsverteilung
P_1	m^{-1}	Sedimentationsparameter
P_2	-	Sedimentationsparameter
q	m^{-1}	Relative Häufigkeit
r	s^{-1}	Tropfeninteraktionsrate
s	-	Zufallszahl 0...1
Δt	s	Konstantes Simulationszeitintervall
V	m^3	Tropfenvolumen
v	ms^{-1}	Geschwindigkeit
\dot{V}_d	m^3s^{-1}	Volumenstrom an disperser Phase

Griechische Symbole

α	m^{-1}	Spezifische Tropfenoberfläche
ε	-	Holdup an disperser Phase: Tropfenvolumenanteil
η	Pas	Viskosität
φ	-	Öffnungsverhältnis (Siebboden bzw. Dispersphasenverteiler)
κ_1	-	Simulationsparameter
κ_2	-	Simulationsparameter
$\lambda(v, v')$	-	Koaleszenzeffizienz für ein Tropfenpaar
π	-	Kreiszahl = 3,14...
ρ	kgm^{-3}	Dichte
$\Delta\rho$	kgm^{-3}	Dichteunterschied dispers/kontinuierlich
σ	Nm^{-1}	Grenzflächenspannung
τ	s	Variables Simulationszeitintervall
ω	m^3s^{-1}	Koaleszenzfrequenz nach der kinetischen Gastheorie
$\omega(d, d')$	s^{-1}	Koaleszenzrate

Tiefgestellte Indizes

c	Kontinuierliche (continuous) Phase
d	Disperse Phase
Diss	Dissipation
gr	Groß
<i>i</i>	Zählvariable
<i>k</i>	Tropfengrößenklasse
kin	Kinetisch
kl	Klein, nicht oszillierend
Kol	Kolonne
<i>m</i>	<i>m</i> =0: Tropfenanzahl, <i>m</i> =1: Tropfendurchmesser, <i>m</i> =2: Tropfenoberfläche, <i>m</i> =3: Tropfenvolumen
MT	Muttertropfen bei der Tropfenspaltung
pot	Potentiell
R	Rührer
rel	Relativ
rs	Relativwert im Schwarm
sb	Übergang starr/bewegliche Phasengrenze
Tr	Tropfen
TT	Tochertropfen bei der Tropfenspaltung
zir	Zirkulierend
∞	Im unendlich ausgedehnten Fluid

Dimensionslose Kennzahlen (Definitionen s. Seite 105)

Ar	-	Archimedeszahl
Re	-	Reynoldszahl

9.8 Literaturverzeichnis

- [1] Andersson, K. E. B., Pressure drop in ideal fluidization, *Chem. Eng. Sci.*, **15**: 276-297, 1961.
- [2] Arimont, K., *Berechnung des Extraktionsprozesses in pulsierten Füllkörperkolonnen*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 482, VDI-Verlag Düsseldorf, 1997.
- [3] Arimont, K., Soika, M. und Henschke, M., Simulation einer pulsierten Füllkörperextraktionskolonne, *Chem. Ing. Tech.*, **68**(3): 276-279, 1996.
- [4] Aufderheide, E. und Vogelpohl, A., Zum Verweilzeitverhalten beider Phasen in pulsierten Siebboden-Extraktionskolonnen, *Chem. Ing. Tech.*, **58**(9): 754-755, 1984.
- [5] Ban, T., Study of drop coalescence behaviour for liquid-liquid extraction operation, *Chem. Eng. Sci.*, **55**: 5385-5391, 2000.
- [6] Billet, R. und Maćkowiak, J., Beitrag zur Auslegung von Flüssig-Flüssig-Extraktoren mit regellosen Schüttungen und geordneten Kolonneneinbauten, *Chem. Ing. Tech.*, **57**(1), MS1304/85, 1985.
- [7] Blaß, E. et al., Zur Auslegung von Apparaten für die Flüssig/Flüssig-Extraktion, *Chem. Ing. Tech.*, **47**(5): 169-182, 1975.
- [8] Blaß, E. et al., Fortschritte auf dem Gebiet der Flüssig/Flüssig-Extraktion, *Chem. Ing. Tech.*, **57**(7): 565-581, 1985.
- [9] Coulaloglou, C. A. und Tavlarides, L. L., Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions, *Chem. Eng. Sci.*, **32**: 1289, 1977.
- [10] Coulaloglou, C. A. und Tavlarides, L. L., Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels, *AIChE Journal*, **22** (2): 289-296, 1976.
- [11] Cruz-Pinto, J. J. C. und Korchinsky, W. J., Drop breakage in counter current flow liquid-liquid extraction columns, *Chem. Eng. Sci.*, **36**: 687-694, 1981.
- [12] Diemer, R. B. und Olson, J. H., A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 3 – generalized daughter distribution functions, *Chem. Eng. Sci.*, **57**: 4187-4198, 2002.
- [13] Gayler, R. und Pratt, H. R. C., Liquid-liquid extraction: Part V, further studies of droplet behavior in packed columns, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **31**: 69-77, 1953.
- [14] Goldmann, G., *Ermittlung und Interpretation von Kennlinienfeldern einer gerührten Extraktionskolonne*, Dissertation, TU München, 1986
- [15] Göttert, W., *Wissensbasierte Auswahl und Auslegung von Extraktoren*, Shaker-Verlag, Reihe Verfahrenstechnik, ISBN 3-86111-290-2, Aachen, 1993.
- [16] Godfrey, J. C. und Slater, M. J. (Hrsg.), *Liquid-liquid extraction equipment*, John Wiley & Sons, New York, 151-152, 1994.
- [17] Grassmann, P., Widmer, F. und Sinn, H., *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, de Gruyter Verlag, 1995.

- [18] Haas, U., Schmidt-Traub, H. und Brauer, H., Umströmung kugelförmiger Blasen mit innerer Zirkulation, *Chem. Ing. Tech.*, **44**(18): 1060-1068, 1972.
- [19] Hadamard, J., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **152**: 1735, 1911.
- [20] Hamilton, J. A. und Pratt, H. R. C., Droplet coalescence and breakage rates in a packed liquid extraction column, *AIChE J.*, **10**: 442 ff, 1984.
- [21] Haverland, H. und Vogelpohl, A., Experimentelle Untersuchung der Tropfendispergierung in einer pulsierten Siebbodenkolonne, *Chem. Ing. Tech.*, **60**(6), MS1683/88, 1988.
- [22] Haverland, H., *Untersuchung zur Tropfendispergierung in flüssigkeitspulsierten Siebboden-Extraktionskolonnen*, Dissertation Technische Universität Clausthal, 1988.
- [23] Henschke, M. und Pfennig, A., *Simulations of packed extraction columns with the REDROP model*, 12th International Congress of chemical and Process Engineering, Chisa, Praha, Czech Republic, 25-30 August, 1996.
- [24] Henschke, M., *Dimensionierung liegender Flüssig-flüssig Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 379, VDI-Verlag Düsseldorf, 1995.
- [25] Henschke, M., *Auslegung pulsiertes Siebboden-Extraktionskolonnen*, D 82: Habilitationsschrift RWTH Aachen, Shaker Verlag, 2004.
- [26] Henschke, M. und Pfennig, A., *Calculation of liquid-liquid-extraction columns with the REDROP-Model based on Laboratory-Scale Experiments*, ISEC 11.-16. July 1999, Barcelona, Spain.
- [27] Hoting, B., *Untersuchung zur Fluidodynamik und Stoffübergang in Extraktionskolonnen mit strukturierten Packungen*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 439, VDI-Verlag Düsseldorf, 1996.
- [28] Hoting, B., Qi, M. und Vogelpohl, A., *Determination of single drop mass transfer coefficients in a laboratory-scale standard apparatus*, Proceedings of the ISEC, 1993.
- [29] Howarth, W. J., Coalescence of drops in a turbulent flow field, *Chem. Eng. Sci.* **19**(33), 1964.
- [30] Hu, S. und Kintner, R. C., The fall of single liquid drops through water, *AIChE J.*, **1**(1): 42-48, 1955.
- [31] Hufnagl, H., *Dynamisches Verhalten einer Flüssig/Flüssig-Extraktionskolonne*, Dissertation, TU München, 1992.
- [32] Husung, G., *Untersuchung zur Dimensionierung von Drehscheibenextraktoren*, Dissertation TU Graz, 1976.
- [33] Ihme, F., Schmidt-Traub, H. und Brauer, H., Theoretische Untersuchung über die Umströmung und den Stoffübergang an Kugeln, *Chem. Ing. Tech.*, **44**(5): 306-313, 1972.
- [34] Ishii, M. und Zuber, N., Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows, *AIChE J.*, **25**(5): 843-855, 1979.
- [35] Jirincy, V., Kratky, M. und Prochazka, J., Counter-current flow of dispersed and continuous phase – I. Discrete polydispersed model, *Chem. Eng. Sci.* **34**: 1141, 1979.

- [36] Johnson, A. I. und Braid, L., The velocity of fall of circulating and oscillating liquid drops through quiescent liquid phases, *Can. J. Chem. Eng.*, **35**: 165-172, 1957.
- [37] Karlin, S. und Taylor, H. M., A first course in stochastic processes, *Academic Press*, New York, 1975.
- [38] Karpacheva, S. M., Zakharov, E. I. und Kiseleva, L. F., Study of the motion of a disperse phase in a pulsed packed column, *J. Appl. Chem. USSR*, **37**: 2668-2677, 1964.
- [39] Klee, A. J. und Treybal, R. E., Rate of rise or fall of liquid drops, *AIChE J.*, **2**(4): 444-447, 1956.
- [40] Klinger, S., Henschke, M. und Pfennig, A., Untersuchung von Spaltungs- und Koaleszenzvorgängen in einer Meßzelle mit pulsierten Füllkörpern, *Chem. Ing. Tech.*, **74**(3): 256-260, 2002.
- [41] Köhler, V., *Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung von Koaleszenzraten in Flüssig/Flüssig-Dispersionen*, Dissertation Technische Universität Graz, 1998.
- [42] Kolmogoroff, A. N., *Sammelband zur statistischen Theorie der Turbulenz*, Kapitel über die Zerstäubung von Tropfen in einer Flüssigkeit, Akademie Verlag Berlin, 1958.
- [43] Krishna, P. M., Venkateswarlu, D. und Narasimhamurty, G. S. R., Fall of liquid drops in water, *J. of Chem. and Eng. Data*, **4**(4): 336-343, 1959.
- [44] Kronberger, T., *Numerische Simulation von Tropfenpopulationen in Extraktionskolonnen*, Dissertation, Universität Linz, 1995.
- [45] Kumar, A., Vohra, D. K. und Hartland, S., *Can. J. Chem. Eng.*, **58**(4): 154-159, 1982.
- [46] Laso, M., Steiner, L. und Hartland, S., Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions-I. Derivation of a simplified model, *Chem. Eng. Sci.*, **42**(10): 2429-2436, 1987.
- [47] Leu, J. T., *Beitrag zur Fluiddynamik von Extraktionskolonnen mit geordneten Packungen*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 413, VDI-Verlag Düsseldorf, 1995.
- [48] Lo, T. C., Baird, M. H. I. und Hanson, C. (Hrsg.), *Handbook of solvent extraction*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [49] Maneri, C. C., New look at wave analogy for prediction of bubble terminal velocities, *AIChE J.*, **41**(3): 481-487, 1995.
- [50] Marr, R., Husung, G. und Moser, F., Hydrodynamische Auslegung von Drehscheibenextraktoren, *Chem. Ing. Tech.*, **47**, MS198/75, 1975.
- [51] Mersmann, A. Zum Flutpunkt in Flüssig/Flüssig-Gegenstromkolonnen, *Chem. Ing. Tech.*, **52**(12): 933-942, 1980.
- [52] Misek, T., Berger, R. und Schröter, J., *Standard test systems for liquid extraction*, The Institution of Chemical Engineers, Warwickshire, 2. Auflage, 1985.
- [53] Mlynek, Y., und Resnick, W., Drop sizes in an agitated liquid-liquid system, *AIChE J.*, **18**: 122 ff, 1972.

- [54] Park, J. Y. und Blair, L. M., The effect of coalescence on drop size distribution in an agitated liquid-liquid dispersion, *Chem. Eng. Sci.*, **30**: 1057 ff, 1975.
- [55] Pfennig, A. und Schwerin, A., Influence of electrolytes on liquid-liquid extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**: 3180-3188, 1998.
- [56] Pietzsch, W., *Beitrag zur Auslegung pulsierter Siebbodenextraktoren*, Dissertation TU München, 1984.
- [57] Pietzsch, W. und Blaß, E., *Chem. Ing. Tech.*, **57**(10): 237, 1985.
- [58] Pietzsch, W. und Blaß, E., A new method for the prediction of liquid pulsed sieve-tray extractors, *Chem. Eng. Technol.*, **10**: 73-86, 1987.
- [59] Pilhofer, T. und Mewes, D., *Siebboden-Extraktionskolonnen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- [60] Pilhofer, T., Flutpunkt von Flüssig/Flüssig-Sprühkolonnen, *Chem. Ing. Tech.*, **48**(3): 237, 1976.
- [61] Qui, M., Haverland, H. und Vogelpohl, A., Auslegung von pulsieren Siebboden- und Sprühkolonnen für die Extraktion auf der Basis von Einzeltropfenuntersuchungen, *Chem. Ing. Tech.*, **72**(3): 203, 2000.
- [62] Rajamani, K., Pate, W. T. und Kineeberg, D. J., Time-driven and event-driven Monte Carlo simulations of liquid-liquid dispersions, a comparison, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**: 746, 1986.
- [63] Rauscher, H., *Untersuchungen an einer pulsierter Siebbodenextraktionskolonne bei extremen Phasenverhältnissen*, Dissertation, TU München, 1992.
- [64] Reissingner, K.-H., *Auslegung pulsierter Siebboden-Extraktoren unter Berücksichtigung von Tropfengrößen und Verweilzeitverteilungen*, Dissertation, TU Graz, 1985.
- [65] Rohlfing, E., *Untersuchungen zum fluiddynamischen Verhalten in einer pulsierter Füllkörperextraktionskolonne*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 276, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992.
- [66] Sattler, K., *Thermische Trennverfahren*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage, 1995.
- [67] Seibert, A. F. und Fair, J. R., Hydrodynamics and mass transfer in spray and packed liquid-liquid extraction columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(3): 470-481, 1988.
- [68] Simon, M., *Koaleszenz von Tropfen und Tropfenschwärmen*, Dissertation Universität Kaiserslautern, 2004.
- [69] Simon, M., Schmidt, S. A. und Bart, H.-J., Bestimmung der Zerfalls- und Koaleszenzparameter in Flüssig-Flüssig-Systemen auf der Grundlage von Einzeltropfenexperimenten, *Chem. Ing. Tech.*, **74**(3): 247-256, 2002.
- [70] Sovova, H., Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel—II. Comparison of model and experiments, *Chem. Eng. Sci.*, **36**(9):1567-1573, 1981.
- [71] Spaay, N. M., Simons, A. J. F. und ten Brink, G. P., *Design and operation of a pulsed packed column for liquid-liquid extraction*, Proc. Isec 1971, Vol. 1: 281-298, London, 1971.

- [72] Steiner, L., *Rechnerische Erfassung der Arbeitsweise von Flüssig-flüssig Extraktionskolonnen*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 154, VDI-Verlag Düsseldorf, 1988.
- [73] Steiner, L. Zamboni, M. und Hartland, S., *Breakage and coalescence rates in turbulent dispersions*, 12th International Congress of chemical and Process Engineering, Chisa, Praha, Czech Republic, 25-30 August, 1996.
- [74] Tobin, T., Muralidhar, H., Wright, H., und Ramkrishna, D., Determination of coalescence frequencies in liquid-liquid dispersions: Effect of drop size dependence, *Chem. Eng. Sci.*, **45**: 3491 ff, 1990.
- [75] Thornton, J. D., Liquid-liquid extraction part XIII: The effect of pulse wave-form and plate geometry on the performance and throughput of a pulsed column, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **35**: 316-330, 1957.
- [76] Tsouris, C. und Tavlarides, L. L., Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions, *AIChE J.*, **40**(3): 395-406, 1994.
- [77] Valentas, K. J., Bilous, O. und Amundson, N. R., Analysis of breakage in dispersed phase systems, *I & EC Fundamentals*, **5**(2) : 271-279, 1966.
- [78] Widmer, F., Tropfengröße, Tropfenverhalten und Stoffaustausch in pulsierten Füllkörper-Extraktionskolonnen, *Chem. Ing. Tech.*, **39**: 900-906, 1967.
- [79] Wright, H. und Ramkrishna, D., Solution of inverse problems in population balances – I. Aggregation an kinetics, *Comp. Chem. Eng.*, **16**: 1019-1038, 1992.
- [80] Zamponi, G., Stichlmair, J., Gertlauer, A. und Gilles, E. D., Simulation of the transient behaviour of a stirred liquid-liquid extraction column, *Computers and Chemical Engineering*, **20**: 963-968, 1996.

Sigrid Karin Irene Klinger

geboren am 30.04.1967 in Bremen, ledig

Ausbildung	Juli 1973 - Juni 1986	Bremen
	Grundschule, Gymnasium	
	Sept. 1986 - Jan. 1989 Messerschmitt-Bölkow-Blohm	Bremen
	Betriebliche Ausbildung zur Datenverarbeitungs-Kauffrau	
Studium	Okt. 1989 - Mai 1998	RWTH Aachen
	Maschinenbaustudium, Fachrichtung Verfahrenstechnik	
Berufstätigkeit	Jan. 1989 - Juli 1989 Messerschmitt-Bölkow-Blohm	Bremen
	Systementwicklerin (Datenverarbeitungs-Kauffrau)	
	Sept. 1998 - Dez. 2002 Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen	Aachen
	Wissenschaftliche Mitarbeiterin	
	Seit Nov. 2003 Gesellschaft für Industrieforschung mbH	Alsdorf
	Diplom-Ingenieurin für Regelungstechnik im Bereich Getriebesteuerung und -versuch	