

Dispergierung und Phasentrennung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Joachim Ritter

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technische Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Hein Auracher

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Helmut E. Siekmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. Januar 2002

Berlin 2002

D 83

Abstract

Ritter, Joachim

Dispergierung und Phasentrennung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen

Die Flüssig/flüssig-Extraktion als ein Beispiel für schwer beschreibbare Systeme gewinnt zunehmend an Bedeutung als energiesparende und umweltschonende Alternative zur rektifikativen Trennung, so dass hier Forschungsbedarf besteht. Bei niedriger Anzahl der erforderlichen Trennstufen werden bevorzugt Mixer-Settler-Anlagen eingesetzt. Sie zeichnen sich vor allem durch ihre Flexibilität und die Möglichkeit aus, von außen auf Phasenanteil und Tropfengröße Einfluss nehmen zu können. Sowohl der Stofftransport im Rührbehälter als auch die Phasentrennung im Abscheider werden entscheidend von der erzeugten Tropfengrößenverteilung der dispersen Phase bestimmt, so dass eine bessere Kenntnis dieser gekoppelten Prozesse auch im Sinne der nachhaltigen Entwicklung Optimierungspotentiale birgt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist zum einem die experimentelle Untersuchung technisch relevanter gerührter Flüssig/flüssig-Systeme in einer Mixer-Settler-Versuchsanlage der Nennweite DN 300. Zentraler Punkt hierbei sind die verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Beeinflussung der gebildeten Tropfengrößenverteilung bei Dispersphasenanteilen zwischen 1 und 50 %. Besonderes Augenmerk wird auf den Anteil der sogenannten Feinsttropfen ($d_p < 100 \mu m$) gelegt. Dieser Fraktion ist in bisherigen Untersuchungen kaum Beachtung geschenkt worden, obgleich sie wesentlich die Trenngüte bestimmt.

Zum anderen wird mithilfe eines Tropfenpopulationsbilanzmodells und vergleichend mit einer Monte-Carlo-Simulation das Verhalten der Flüssig/flüssig-Dispersion exemplarisch simuliert, um die Leistungsfähigkeit heutiger Modelle anhand eigener experimenteller Daten zu validieren.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlichen Mitarbeiter mit Lehraufgaben am Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Herrn Professor Dr.-Ing. Matthias Kraume. Er hat die Arbeit angeregt, gefördert und in vielfältiger Weise unterstützt. So war durch ihn ein enger Kontakt und Austausch mit Mitarbeitern der BASF AG möglich geworden, der zum Gelingen der Arbeit wesentlich beigetragen hat. Die offene und vertrauensvolle Zusammenarbeit sowie seine stete Bereitschaft für konstruktive Diskussionen haben die Arbeit sehr befruchtet.

Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut E. Siekmann danke ich herzlich für die gründliche Durchsicht des Manuskriptes, vielfältige Fachdiskussionen und das der Arbeit entgegen gebrachte, große Interesse.

Herrn Professor Dr.-Ing. Hein Auracher gilt mein ausdrücklicher Dank für die Übernahme des Vorsitzes im Prüfungsausschuss.

Den vielen, ehemaligen Kolleginnen und Kollegen sowie allen Mitarbeiterinnen und -arbeitern des Institutes danke ich für die kollegiale und konstruktive Zusammenarbeit und das kameradschaftliche Arbeitsklima.

Nicht zuletzt möchte ich allen Studierenden, die mich über Studien- und Diplomarbeiten oder Praktika unterstützt haben, meinen ganz besonderen Dank für die geleisteten Beiträge und die gemeinsame Zeit aussprechen.

Leverkusen, im Februar 2002

Joachim Ritter

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Dispergierung	3
2.1.1	Theorie der homogenen isotropen Turbulenz	3
2.1.2	Ähnlichkeitstheorie	9
2.1.3	Mindestenergieeintrag	11
2.2	Koaleszenz	14
2.2.1	Einflussparameter	15
2.2.2	Modelle	17
2.3	Mechanistische Modelle	19
2.3.1	Turbulenzstabilisierte Dispersion	21
2.3.2	Weiterentwicklungen	23
2.3.3	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	26
2.4	Maßstabsübertragung	28
2.5	Tropfengrößenverteilungen	32
2.6	Tropfenpopulationsbilanzen	33
3	Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	37
4	Experimentelle Arbeiten	39
4.1	Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen	39

4.2	Stoffsysteme	49
4.3	Messtechnik	51
4.3.1	Grenzflächencharakterisierung	51
4.3.2	Tropfengrößenverteilung	53
4.3.3	Feinsttropfenanteil	58
5	Mathematische Modellierung	61
5.1	Populationsbilanz	61
5.1.1	Kollisionsfrequenz	66
5.1.2	Koaleszenzrate	68
5.1.3	Dispergierrate	73
5.1.4	Tochertropfenverteilung	75
5.2	Monte-Carlo-Simulation	75
6	Ergebnisse der experimentellen Arbeiten	79
6.1	Diskontinuierliche Versuche	79
6.1.1	Stoffsysteme	79
6.1.2	SAUTER-Durchmesser	89
6.1.3	Maßstabsübertragung	91
6.1.4	Tropfengrößenverteilung	101
6.2	Kontinuierliche Versuche	107
6.2.1	Einfluss der Betriebsparameter	107
6.2.2	Einfluss der Geometrie	115
7	Ergebnisse der theoretischen Arbeiten	129
7.1	Vergleich der Berechnungsverfahren	130
7.2	Variation des Leistungseintrages	131
7.3	Variation des Dispersphasenanteils	133
8	Zusammenfassung	137
	Anhang	141

Kapitel 1

Einleitung

Im Zuge der zunehmenden Globalisierung sehen sich die Unternehmen der stoffwandelnden Industrie mit steigenden Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit, aber auch an die Umweltverträglichkeit ihrer Produkte sowie ihrer Produktionsverfahren konfrontiert. Diesen Anforderungen gerecht zu werden, wird in Zukunft noch deutlich an Gewicht gewinnen.

Nicht zuletzt mit der Agenda 21 ist ein Prozess in Gang gesetzt worden, der das Ziel verfolgt, in Zukunft nicht mehr vom Naturkapital selbst, sondern von dessen Zinsen zu leben. Dazu sind nationale Nachhaltigkeitsstrategien in allen Bereichen der Gesellschaft und der Wirtschaft zu erarbeiten [Fric 96]. Das Konzept der nachhaltigen Entwicklung (sustainable development) findet breite Unterstützung von Umweltorganisationen bis zu Industrieverbänden [Enqu 97]. Allein die praktische Umsetzung solcher Ansätze ist bei weitem noch nicht als abgeschlossen zu bezeichnen.

Für die stoffwandelnde, vor allem die chemische Industrie lassen sich konkrete Ziele und Maßnahmen ableiten wie zum Beispiel, noch viel stärker als bisher Stoff- und Energieströme im Kreis zu führen, produkt- und produktionsintegrierten Umweltschutz in die Tat umzusetzen.

Das stellt Forderungen an die Prozessauswahl und -führung, die zu immer kom-

plexeren stofflichen und thermischen Kopplungen führen. Zur Modellierung und Auslegung solcher Anlagen sowie zu deren sicherem Betrieb sind detaillierte Kenntnisse der einzelnen Grundoperationen und deren Kopplung erforderlich. Bei in der Verfahrenstechnik häufig eingesetzten Grundoperationen wie Rektifizieren existieren mittlerweile leistungsfähige Simulatoren, die das Verhalten der Apparate gut abbilden. Bei der Simulation von Flüssig/flüssig-Systemen ist man vor allem wegen der noch immer nur in Ansätzen verstandenen Koaleszenz von einer befriedigenden Lösung weit entfernt.

Die Flüssig/flüssig-Extraktion als ein Beispiel für derartige Systeme gewinnt zunehmend an Bedeutung als energiesparende und umweltschonende Alternative zur rektifikativen Trennung, so dass hier Forschungsbedarf besteht. Bei niedriger Anzahl der erforderlichen Trennstufen werden bevorzugt Mixer-Settler-Anlagen eingesetzt. Sie zeichnen sich vor allem durch ihre Flexibilität und die Möglichkeit aus, von außen auf Phasenanteil und Tropfengröße Einfluss nehmen zu können. Sowohl der Stofftransport im Rührbehälter als auch die Phasentrennung im Abscheider werden entscheidend von der erzeugten Tropfengrößenverteilung der dispersen Phase bestimmt, so dass eine bessere Kenntnis dieser gekoppelten Prozesse auch im Sinne der nachhaltigen Entwicklung Optimierungspotentiale birgt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist zum einem die experimentelle Untersuchung technisch relevanter gerührter Flüssig/flüssig-Systeme in einer Mixer-Settler-Versuchsanlage der Nennweite DN 300. Zentraler Punkt hierbei sind die verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Beeinflussung der gebildeten Tropfengrößenverteilung bei Dispersphasenanteilen zwischen 1 und 50 %. Besonderes Augenmerk wird auf den Anteil der sogenannten Feinsttropfen ($d_p < 100 \mu m$) gelegt. Dieser Fraktion ist in bisherigen Untersuchungen kaum Beachtung geschenkt worden, obgleich sie wesentlich die Trenngüte bestimmt.

Zum anderen wird mithilfe eines Tropfenpopulationsbilanzmodells und vergleichend mit einer Monte-Carlo-Simulation das Verhalten der Flüssig/flüssig-Dispersion exemplarisch simuliert, um die Leistungsfähigkeit heutiger Modelle anhand der eigenen experimentellen Daten zu validieren.

Kapitel 2

Stand des Wissens

2.1 Dispergierung

Unter Dispergierung in Flüssig/flüssig-Systemen versteht man das Zerteilen der ersten, als dispers bezeichneten, in der zweiten Phase, die im Folgenden kontinuierliche Phase genannt wird. Dabei ist zunächst unerheblich, welche die leichtere und welche die schwerere Phase ist. In Rührbehältern findet nach heutigem Verständnis der Tropfenzerfall durch die kinetische Energie der Turbulenzelemente statt [Liep 88, Kipk 81]. Daher ist zunächst die Betrachtung der Turbulenz erforderlich.

2.1.1 Theorie der homogenen isotropen Turbulenz

In Rührbehältern spricht man von vollständig ausgebildeter Turbulenz ab einer REYNOLDS-Zahl

$$Re \equiv \frac{nd^2}{\nu} \quad (2.1)$$

von 10^4 . Ab dieser REYNOLDS-Zahl herrscht im gesamten Flüssigkeitsvolumen turbulente Strömung. Solange die Trombenbildung vernachlässigbar ist, ändert sich am qualitativen Strömungszustand nichts mehr. In bewehrten Behältern

ist dann der dimensionslose Leistungseintrag, der als NEWTON-Zahl

$$Ne \equiv \frac{P}{\rho n^3 d^5} \quad (2.2)$$

bezeichnet wird, keine Funktion der REYNOLDS-Zahl mehr. Diese der Strömung zugeführte Energie wird in wandfernen Gebieten vollständig in kinetische Energie der Zusatz-(Wirbel-)Bewegung umgewandelt und in Wärme dissipiert. In wandnahen Bereichen wird ein beträchtlicher Teil ($\approx 40\%$) der kinetischen Energie der Hauptströmung entzogen und direkt in Wärme umgewandelt [Liep 88], was zur Folge hat, dass weniger Energie für die Turbulenzerzeugung zur Verfügung steht. Wandnahe Bereiche spielen in Rührbehältern allerdings eine untergeordnete Rolle und werden hier nicht weiter betrachtet.

Messtechnisch charakterisieren lässt sich eine turbulente Strömung, deren Geschwindigkeitskomponenten in kartesischen Koordinaten

$$w_i(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} w_x \\ w_y \\ w_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

üblicherweise in mittlere und Schwankungsgeschwindigkeitskomponenten

$$w_i(\vec{x}, t) = \overline{w_i}(\vec{x}) + w_i'(\vec{x}, t) \quad (2.4)$$

aufgeteilt werden, durch

- die Effektivwerte der Schwankungsbewegung

$$\sqrt{\overline{w_i'^2}} \quad (2.5)$$

- und die Turbulenzintensität

$$Tu \equiv \sqrt{\frac{\overline{w_i'^2}}{3\overline{w}^2}}. \quad (2.6)$$

Eine quantitative Betrachtung der Turbulenz wird häufig mit Hilfe von Energiespektren durchgeführt. Der über Laser-DOPPLER-(LDA)[Cost 88, Kres 93b]

oder Heißfilmanemometrie [Trag 99a] aufgenommene zeitliche Verlauf der örtlichen Geschwindigkeitskomponente w_x wird hierbei über eine FOURIER-Analyse (FFT) in sinusförmige Verläufe mit Frequenzen $f_1 \dots f_n$ aufgespalten, so dass unter der Annahme schlupffreier Mitbewegung der Wirbel in der Strömung diesen Frequenzen Wellenlängen zugeordnet werden können:

$$\lambda = \frac{\overline{w_x}}{f} = \frac{2\pi}{k}. \quad (2.7)$$

Geschwindigkeitsschwankungen lassen sich so als ein Energiespektrum $E_x(f)$ darstellen:

$$\overline{w_x'^2} = \int E_x(f) df. \quad (2.8)$$

Mit Gl. (2.7) ergibt sich für das Energiespektrum als Funktion der Wellenzahl k

$$E_x(k) = \frac{\overline{w_x}}{2\pi} E_x(f). \quad (2.9)$$

Experimentelle Untersuchungen zum Beispiel von TRÄGÅRDH und WERNES-SON [Trag 99a] zeigen deutlich, dass eine Unterteilung der Turbulenz in Makro- und Mikroturbulenz zulässig und sinnvoll ist, wie aus Abbildung 2.1 deutlich wird.

Im Bereich der Makroturbulenz, das heißt der großen Wirbel mit kleinen Wellenzahlen, ist im Rührbehälter aufgrund der vom Rührer induzierten langwelligen Instationaritäten keine Gesetzmäßigkeit erkennbar.

Der Bereich der Mikroturbulenz schließt sich ab einer Wellenzahl k_m an. Er spaltet sich seinerseits auf in den Trägheitsunterbereich ($k_m < k < k_K$), in dem vor allem Trägheitskräfte wirksam sind, und den Dissipationsbereich ($k > k_K$), in dem die kinetische Energie in laminar fließenden Wirbeln dissipiert. Im messtechnisch relativ leicht zugänglichen Trägheitsunterbereich wird immer wieder folgender Zusammenhang festgestellt:

$$E_x(k) \sim \varepsilon_M^{2/3} k^{-5/3}. \quad (2.10)$$

Dieses Ergebnis ist 1941 von KOLMOGOROFF [Kolm 41a] auf theoretischem Weg vorhergesagt worden. Er führte den auch heute noch gebräuchlichen Begriff der

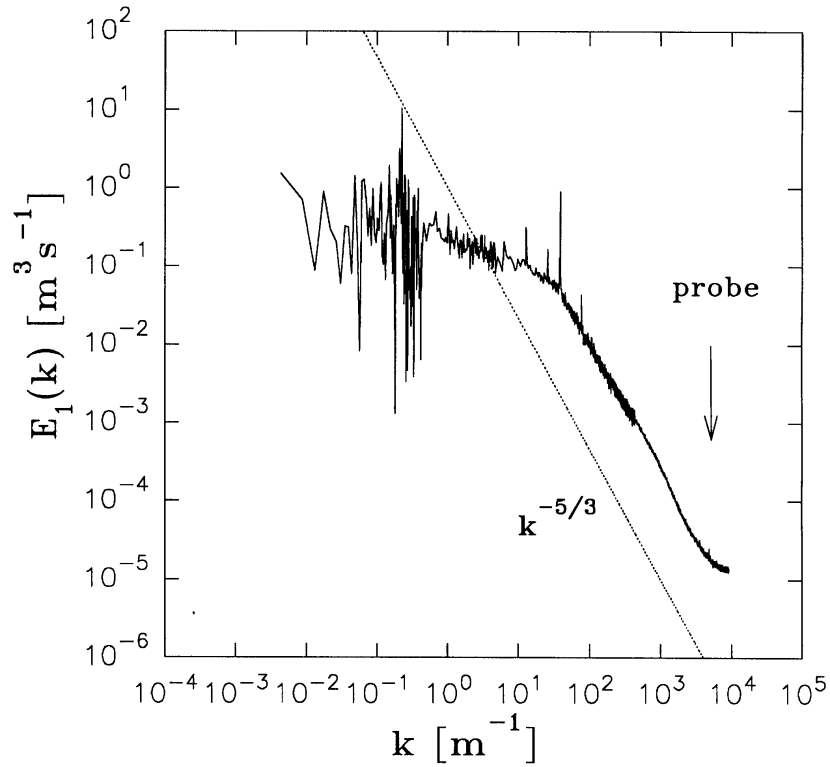


Abbildung 2.1: Energiespektrum im Rührernahbereich [Trag 99a]

lokal homogenen isotropen Turbulenz ein. Wie bei der stationären Strömung, bei welcher der Mittelwert der gemessenen Geschwindigkeitskomponente zeitlich konstant ist, wird die analoge räumliche Eigenschaft Homogenität genannt (Zitat [Rott 72]: *Bei einem homogenen Turbulenzfeld in einem unbegrenzten Raum V sind die Geschwindigkeitskomponenten statistische Verteilungsfunktionen, die ortsunabhängig sind.*). So wie in Gl. (2.4) die zeitlich gemittelte Geschwindigkeit $\overline{w_i}(\vec{x})$ definiert war als

$$\overline{w_i}(\vec{x}) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} w_i(\vec{x}, t') dt', \quad (2.11)$$

lautet die Berechnungsvorschrift für den Mittelwert in einer homogenen Strömung mit

$$w_i(\vec{x}, t) = \overline{w_i}(t) + w_i'(\vec{x}, t) \quad (2.12)$$

wie folgt:

$$\overline{w_i}(t) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iiint w_i(\vec{x} + \vec{\xi}, t) d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3. \quad (2.13)$$

Wenn man nun ein mit $\overline{w_i}$ bewegtes Koordinatensystem einführt, kann man sich, ohne die Allgemeingültigkeit der Betrachtung zu beschneiden, auf $\overline{w_i} = 0$ beschränken, was den mathematischen Aufwand deutlich verringert. Offensichtlich ist die Annahme der Homogenität der Turbulenz nur außerhalb des Bereichs der Makroturbulenz zulässig, weswegen Kolmogoroff sich bei seiner Herleitung auf lokal homogene Turbulenz im Bereich der Mikroturbulenz beschränkt.

Die zweite Annahme, die er trifft, ist die der Isotropie der Turbulenz im betrachteten Bereich. Sie ist durch die Bedingung definiert, dass der Mittelwert einer beliebigen aus Schwankungsgeschwindigkeitskomponenten $w'_i w'_j$ gebildeten Funktion unverändert bleibt, wenn das Koordinatensystem beliebig gedreht oder an einer Ebene gespiegelt wird [Tayl 35]. Seiner Vorstellung folgend wird die kinetische Energie der primär (im Rührbehälter durch die Rührorgane) erzeugten Turbulenzelemente, deren Abmessungen im Bereich der turbulenz erzeugenden Einbauten (Rührerdurchmesser) liegen, auf die nächst kleineren Turbulenzelemente übertragen, diese übergeben die kinetische Energie ihrerseits weiter an die nächst kleineren und so weiter in der Art einer Kaskade. Das Aufbrechen der langwelligen Bewegung in immer kleinere Elemente wird einer fluiddynamischen Instabilität zugeschrieben. Mit kleiner werdenden Abmessungen wachsen die Zähigkeitskräfte, bis ihre Größe in laminar fließenden Elementen mit Wellenzahlen $k > k_K$ ausreicht, um die zugeführte mechanische Energie in Wärme zu dissipieren (Dissipationsbereich). Dieser Energieübertragungsmechanismus bis zu den kleinsten Turbulenzelementen wird häufig auch Energiekaskade [Mers 88] genannt.

Als Grenze zwischen den beiden Bereichen definiert Kolmogoroff über eine Ähnlichkeitshypothese ein Längenmaß λ_K , das allein durch die kinematische Viskosität ν und die massebezogene lokale Energiedissipation ε_M bestimmt ist:

$$\lambda_K = (\nu^3 / \varepsilon_M)^{1/4}. \quad (2.14)$$

Dieses Maß wird Mikromaßstab der Turbulenz genannt und gilt als grober Schätzwert für die Grenze zwischen Trägheits- und Dissipationsbereich. Eine weitere dimensionsanalytische Hypothese führt zu einem Zusammenhang zwischen ε_M , einem Abstand r zwischen zwei Punkten und der Geschwindigkeit w_r , mit der sich die beiden Punkte voneinander entfernen. Dabei sei r so groß, dass Viskositätseinflüsse vernachlässigt werden können. Mithilfe des π -Theorems nach BUCKINGHAM lässt sich aus drei Variablen und zwei Dimensionen

$$\pi_1 = w_r^a \varepsilon_M^b r \quad (2.15)$$

formulieren. Die Dimensionsanalyse liefert

$$\pi_1 = w_r^{-3} \varepsilon_M r \quad (2.16)$$

oder

$$w_r \sim \varepsilon_M^{1/3} r^{1/3}. \quad (2.17)$$

Dieser als RICHARDSON-Gesetz bekannte Zusammenhang führt unter der Annahme von $r \sim 1/k$ und unter Anwendung der Gln. (2.8) und (2.9) zu Gl. (2.10).

Während im Trägheitsunterbereich mit Wellenzahlen $k_m < k < k_K$ die Gl. (2.10) gilt, kann nach LIEPE [Liep 88] für den sich anschließenden Dissipationsbereich mit $k > k_K$

$$E_x(k) \sim \varepsilon_M^2 \nu^{-4} k^{-7} \quad (2.18)$$

angegeben werden [Fort 74]. TAYLOR [Tayl 35] zeigt, dass für die Dissipation aus der Energietransportgleichung in turbulenter Strömung

$$\begin{aligned} \varepsilon_M = \nu \left(2 \left[\left(\frac{\partial w_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_z}{\partial z} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial w_y}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_z}{\partial y} + \frac{\partial w_y}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x} \right)^2 \right) \quad (2.19) \end{aligned}$$

wieder unter der Annahme isotroper Turbulenz zu

$$\varepsilon_M = 15 \nu \frac{w'^2}{\lambda_K^2} \quad (2.20)$$

vereinfacht werden kann. LAUNDER und SPALDING [Laun 73] stellen bei der Ableitung des $k-\varepsilon$ -Modells eine Verbindung zwischen dieser Energiedissipation und der turbulenten kinetischen Energie der Strömung

$$k_t = \frac{1}{2} w_i' w_j' \quad (2.21)$$

über die Einführung eines Makromaßstabes Λ der Turbulenz her. Eine dimensionsanalytische Betrachtung der drei Größen liefert:

$$\pi_1 = \Lambda k_t^{-3/2} \varepsilon_M \quad (2.22)$$

oder

$$\varepsilon_M \sim \frac{k_t^{3/2}}{\Lambda}. \quad (2.23)$$

Aus Gl. (2.23) wird mit Gl. (2.21)

$$\varepsilon_M \sim \frac{w'^3}{\Lambda}. \quad (2.24)$$

Der Makromaßstab der Turbulenz wird in der Rührtechnik in der Regel mit dem Durchmesser d des turbulenz erzeugenden Rührers gleichgesetzt. Diese Proportionalität stellt eine Möglichkeit dar, aus örtlichen Geschwindigkeitsmessungen über die Schwankungsgeschwindigkeiten auf die lokale Energiedissipationsrate im Rührbehälter zu schließen. Die Proportionalitätsfaktoren liegen nach KRESTA [Kres 93b] bei 10, MERSMANN [Mers 87] teilt Werte zwischen 5,5 und 7,2 mit.

Zwischen Mikro- (Gl. (2.20)) und Makromaßstab (Gl. (2.24)) der Turbulenz besteht damit folgender Zusammenhang:

$$\lambda_K \sim \sqrt{\Lambda \frac{\nu}{w'}}. \quad (2.25)$$

2.1.2 Ähnlichkeitstheorie

Die im vorigen Abschnitt dargelegte Theorie stellt die Grundlage für die Maßstabsübertragung in der Rührtechnik dar. Gemäß der Ähnlichkeitstheorie sind

zwei Prozesse dann physikalisch ähnlich, wenn neben der geometrischen Ähnlichkeit auch alle anderen relevanten dimensionslosen Kennzahlen jeweils dieselben Zahlenwerte haben. Da sich diese Forderung in der Praxis häufig nicht einhalten lässt, muss mit partieller Ähnlichkeit unter Verzicht auf die Übereinstimmung weniger relevanter Kennzahlen gearbeitet werden. In der Rührtechnik sind im allgemeinen je nach Rühraufgabe die Effekte der Makro- oder der Mikroturbulenz relevant. Die Tropfenzerteilung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen wird allgemein als allein von der Mikroturbulenz bestimmt angesehen, was bei Betrachtung der Größenverhältnisse auch plausibel scheint. Tropfen können nur von Turbulenzelementen, deren Abmessungen in ihrer Größenordnung liegen, zerteilt werden. Aus Gl. (2.10) wird ersichtlich, dass im Trägheitsunterbereich die massebezogene Energiedissipation ε_M der bestimmende Parameter ist. Dies führt zu der sehr häufig angewandten Maßstabsübertragungsregel konstanten spezifischen Leistungseintrages in Modell und Hauptausführung. KIPKE [Kipk 82a] weist allerdings darauf hin, dass eine leichtfertige Übertragung von Versuchsergebnissen im Labormaßstab auf die Hauptausführung zu groben Fehlauslegungen führen kann, weil sich die physikalischen Vorgänge in beiden Systemen nicht gleichen. Als Beispiel sei die natürliche Konvektion genannt, die beim Rühren in Wasser erst ab Behältergrößen $D > 1\text{ m}$ beobachtet wird [Zlok 99].

Mit den abgeleiteten Gleichungen kann nur das Übertragungsverhalten im Trägheitsunterbereich untersucht werden. Seine Existenz ist nicht selbstverständlich, wie die Betrachtung der begrenzenden Wellenzahlen k_m und k_K zeigt. k_K ist mit dem Mikromaßstab verknüpft

$$k_K \sim 1/\lambda_K, \quad (2.26)$$

so dass sie bei gleichem massebezogenem Leistungseintrag unabhängig von dem Maßstabsübertragungsfaktor

$$\mu = \frac{D_H}{D_M} \quad (2.27)$$

ist. Der Makromaßstab Λ ist aber sehr wohl eine Funktion des Maßstabes, so dass durchaus bei kleinen Behälterdurchmessern k_m in k_K übergeht. Es exi-

stiert dann als Konsequenz kein Trägheitsunterbereich und alle Gesetzmäßigkeiten, die darauf fußen, sind hinfällig. LIEPE [Liep 88] gibt für die Existenz eines Trägheitsunterbereiches die Beziehung

$$\frac{\Lambda}{\lambda_K} > 150 \dots 200 \quad (2.28)$$

an. Versuchsergebnisse aus Systemen mit kleineren Verhältnissen können im Ähnlichkeitstheoretischen Sinne folglich nicht benutzt werden.

2.1.3 Mindestenergieeintrag

Gleichgültig, welche Maßstabsübertragungsregel zum Tragen kommt, muss als Mindestanforderung an die Rührwirkung in einem Flüssig/flüssig-System die eine Phase vollständig in der anderen dispergiert sein. In Systemen mit Dispersphasenanteilen $> 10\%$ und leichter disperger Phase sammelt sich diese zwangsläufig in Gebieten niedrigen Druckes wie zum Beispiel in der Nähe der Welle und bildet dort eine zusammenhängende Phase. So wichtig die Überschreitung dieses Mindestenergieeintrages für den Stofftransport in der Praxis auch ist, seine Bestimmung ist offenbar mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Sind die Behälterwände transparent, so kann optisch die Drehzahl bestimmt werden, ab der an der Wand keine zusammenhängende Phase mehr vorliegt. Die Verhältnisse in Rührerwellennähe bleiben dann unberücksichtigt. Prinzipiell ist das Problem dem Aufwirbeln von Feststoffen in Fest/flüssig-Systemen ähnlich. In beiden Systemen ist mit einer starken Beeinflussung durch den Rührertyp zu rechnen. Bei den Flüssig/flüssig-Systemen kommt noch die erzeugte Partikelgröße als Freiheitsgrad hinzu. In einer Arbeit von NAGATA [Naga 50] wird dieser Frage zum ersten Mal nachgegangen. Er findet bei einem 4-Blattrührer mit $d/D = 0,33$ und $h_b = 0,2d$ für die minimale Drehfrequenz

$$n_{min} = \frac{C}{d^{0,66}} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right)^{0,26} \left(\frac{\eta_c}{\rho_c} \right)^{1/9} \quad (2.29)$$

mit einem Proportionalitätskoeffizienten C , wenn alle anderen Größen in SI-Einheiten eingegeben werden. Dies gilt auch für die folgenden Gln (2.30) bis

(2.34). VAN HEUVEN und BEEK [Heuv 71] teilen für den Scheibenrührer im vollbewehrten Rührbehälter folgende Gleichung mit:

$$n_{min} = 3,28 \frac{g^{0,38} \Delta \rho^{0,38} \eta_c^{0,08} \sigma^{0,08} (1 + 2,5\varphi)^{0,9}}{d^{0,77} \bar{\rho}^{0,54}}. \quad (2.30)$$

Die Dichte der Dispersion entspricht $\bar{\rho} = \varphi \rho_d + (1 - \varphi) \rho_c$. Gl. (2.30) hat eine gewisse Ähnlichkeit mit Ergebnissen von ZWIETERING [Zwie 58], die in Fest/flüssig-Systemen erzielt wurden und sich folgendermaßen zusammenfassen lassen:

$$n_{min} = C \left(\frac{D}{d} \right)^\alpha \frac{g^{0,45} \Delta \rho^{0,45} \eta_c^{0,1} d_p^{0,1} (100\varphi_M)^{0,13}}{d^{0,85} \rho_c^{0,55}}. \quad (2.31)$$

C und α sind hierbei rührertypabhängige Konstanten, φ_M ist der massebezogene Dispersphasenanteil. Für die Maßstabsübertragung bei geometrischer Ähnlichkeit ist die Abhängigkeit vom Rührerdurchmesser d - hier also der Exponent 0,77 bzw. 0,85 - besonders interessant. SKELLAND und SEKSARIA [Skel 78] formulieren ebenfalls eine zusammenfassende Gleichung für Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben- und Impellerrührer:

$$n_{min} = C d^\alpha \Delta \rho^{0,25} \eta_c^{1/9} \eta_d^{-1/9} \sigma^{0,3}. \quad (2.32)$$

C und α sind wieder rührertypabhängige Konstanten. In einer späteren Arbeit erweitern SKELLAND und RAMSAY [Skel 87] die Gleichung, indem sie eigene neue mit denen von VAN HEUVEN und BEEK kombinieren. Die nun auf eine größere Zahl experimenteller Ergebnisse fußende Gleichung lautet:

$$n_{min} = C \left(\frac{D}{d} \right)^\alpha \frac{g^{0,42} \Delta \rho^{0,25} \bar{\eta}^{0,08} \varphi^{0,05}}{d^{0,71} \bar{\rho}^{0,54}}. \quad (2.33)$$

Die Viskosität der Dispersion wird hierbei mit $\bar{\eta} = \frac{\eta_c}{1-\varphi} \left(1 + \frac{1,5\eta_d\varphi}{\eta_d+\eta_c} \right)$ bestimmt. Wieder fällt die erstaunliche Ähnlichkeit mit den Ergebnissen von ZWIETERING auf. GROSSMANN [Gros 83] gibt für Scheibenrührer folgende Gleichung an:

$$n_{min} = \left(\frac{1}{5d^{0,765}} \right) \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,353} \left(g \frac{\Delta \rho}{\eta_c} \right)^{0,294} \left(\frac{D}{d} \right) \left(\frac{h_B}{D} \right)^{0,4} \left(\frac{(1 + 3,5\varphi)^{0,59}}{(1 - \varphi)^{-1,37}} \right). \quad (2.34)$$

Die Beziehungen lassen sich nach ZLOKARNIK [Zlok 99] auf den Zusammenhang $n_{min} d^b = idem$ zurückführen, wobei b Werte zwischen 0,67 und 1,10 annimmt. Bei vollturbulenter Strömung und geometrischer Ähnlichkeit folgt für die volumenspezifischen Leistungseinträge in Modell (M) und Hauptausführung (H):

$$\frac{(P/V)_H}{(P/V)_M} \sim \mu^{(2-3b)}. \quad (2.35)$$

Bei Betrachtung von Abbildung 2.2 stellen sich die Werte für b für eine sichere Maßstabsübertragung als nicht geeignet heraus. Bis auf [Skel 78] liegen alle Ergebnisse zwischen den beiden häufig benutzten Regeln konstanten spezifischen Leistungseintrages und konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit (gestrichelte Gerade in Abbildung (2.2)).

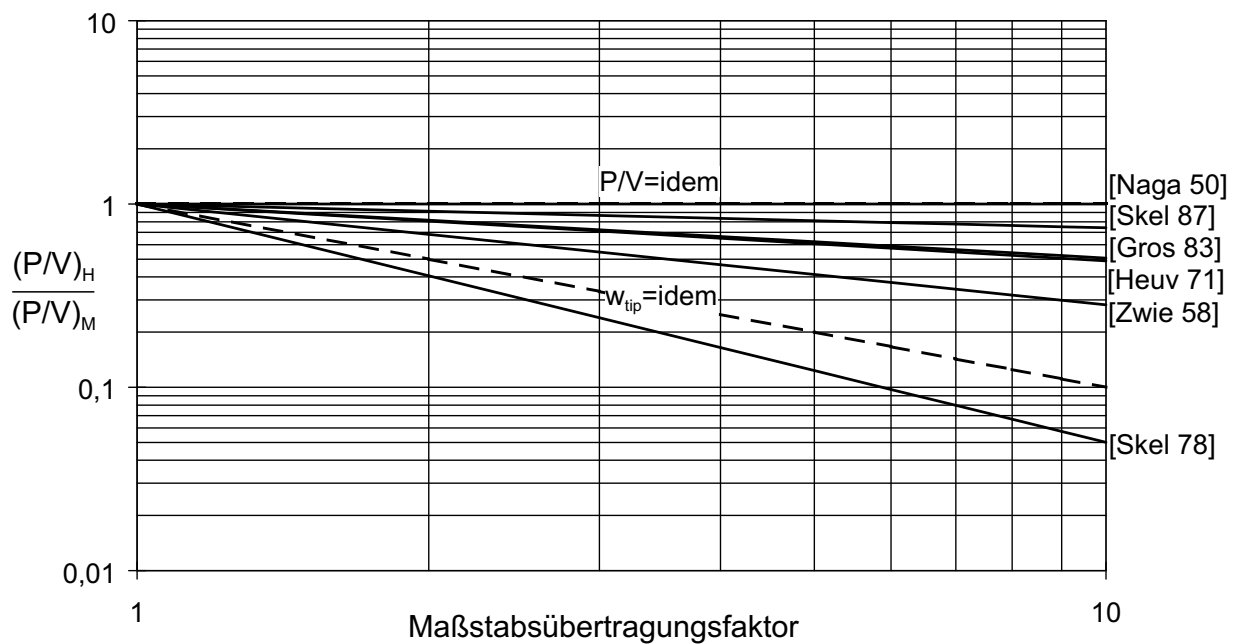


Abbildung 2.2: Verhältnis der volumenspezifischen Leistungseinträge $\frac{(P/V)_H}{(P/V)_M}$ in Modell- und Hauptausführung als Funktion des Übertragungsfaktors μ

Schon bei einem Maßstabsübertragungsfaktor von $\mu = 10$ ergeben sich Unterschiede der im Verhältnis zum Modell benötigten spezifischen Rührleistung in der Hauptausführung zwischen 5 und 100%. Zu einem fast identischen Ergebnis

kommen KRAUME und ZEHNER [Krau 95] bei einem Vergleich der in der Literatur mitgeteilten Gleichungen für das Aufwirbeln von Feststoffen in gerührten Suspensionen. Mithilfe einer von GODFREY und JOHANSSON [Godf 96b] entwickelten Messtechnik, welche die Lichttransmission in einer brechungsindexangepassten Dispersion mit angefärbter disperser Phase misst und so die momentane Verteilung derselben detektiert, wird Gl. (2.33) von SKELLAND und RAMSAY für Scheibenrührer und einen Bodenabstand von $0,5H$ bei $H/D = 1$ bestätigt, allerdings nicht für $0,3H$, bei dem das Optimum des Bodenabstandes bezüglich der Verteilung der dispersen Phase zu finden ist.

Festzuhalten bleibt, dass selbst die vermeintlich simple Forderung vollständiger Dispergierung bei einer Maßstabsübertragung kein triviales oder gar gelöstes Problem in der Rührtechnik darstellt.

2.2 Koaleszenz

Unter Koaleszenz wird das Zusammenfließen zweier fluider Partikeln oder einer fluiden Partikel mit ihrer Mutterphase verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit ist primär der Koaleszenzvorgang zwischen Tropfen von Interesse, da dieser das Tropfengrößenspektrum der Dispersion im Rührbehälter beeinflusst. Die Koaleszenz mit der Mutterphase findet bei Extraktionsprozessen in dafür vorgesehenen Abscheidern statt.

Die Vereinigung zweier Tropfen kann nach CHESTERS [Ches 91] in drei Teilvorgänge zerlegt werden:

1. Kollision der Tropfen durch Schwankungen im turbulenten Geschwindigkeitsfeld der Strömung, ggf. Verformung und Induktion einer Schwingung durch die entgegengewirkende Grenzflächenkraft,
2. Abfließen (Drainage) des Films zwischen den Tropfen,
3. Zerreißen des Films nach Erreichen einer kritischen Filmdicke und Zusammenfließen der beiden Tropfen, ggf. unter Bildung von Sekundärtropfen.

Die Koaleszenzzeit wird im wesentlichen durch das Abfließen des Films zwischen den Tropfen bestimmt [Blas 89], weswegen diesem Teil besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Hierbei spielen eine Reihe von Einflussparametern eine bedeutende Rolle.

2.2.1 Einflussparameter

Die Ausbildung einer Kontaktfläche ist abhängig vom Kräfteverhältnis zwischen anziehenden Kräften, zum Beispiel LONDON-VAN DER WAALS- Kräften [Lond 30], und die Kugelform stabilisierenden Kräften durch die Wirkung der Grenzflächenspannung σ .

Der Tropfeninnendruck p_I als Maß für die Widerstandskraft gegen Verformung verhält sich umgekehrt proportional zum Radius R , wie sich aus einer Kräftebilanz mit

$$p_I = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.36)$$

zeigen lässt [Baeh 94]. Zu einer Abweichung von der Kugelform und Ausbildung einer Kontaktfläche kann es also erst ab einer bestimmten Tropfengröße kommen. WASAN et al. [Wasa 93] geben einen Durchmesser von $d_p = 100 \mu m$ an, unterhalb dessen in üblichen Flüssig/flüssig-Systemen keine Verformung durch Gravitationskräfte möglich ist. IVANOV et al. [Ivan 99b] teilen $80 \mu m$ als Grenze mit. SCHUBERT und DANNER [Schu 99] berichten von einem starken Einfluss der Tropfengröße schon in diesem Größenbereich. Sie stellen experimentell eine Steigerung der Koaleszenzzeit um zwei Größenordnungen bei einer Erhöhung des äquivalenten Durchmessers $d_{p,\ddot{a}q}$, definiert durch

$$d_{p,\ddot{a}q} = \frac{4R_1R_2}{R_1 + R_2}, \quad (2.37)$$

von 25 auf $55 \mu m$ fest.

Die häufig zu findende Definition des äquivalenten Durchmessers $d_{p,\ddot{a}q}$ [Ches 91, Wasa 93, Schu 99, Ivan 99a] als Vergleichsradius bei der Kollision unterschiedlich großer Tropfen ermöglicht die Übertragung der Vorgänge während der Koaleszenz zwischen zwei gleich großen Tropfen ($R_1 = R_2$) auf Vorgänge zwi-

schen unterschiedlich großen Tropfen, da der kleinere der beiden Radien für die benötigte Koaleszenzzeit relevanter ist. Um die Ergebnisse auf die Koaleszenz zwischen einem Tropfen und einer ebenen Grenzfläche ($R_2 \rightarrow \infty$) anzuwenden, nimmt $d_{p,\ddot{a}q}$ den Wert $4R_1$ an. Anschaulich heißt das, dass der Tropfen aufgrund seines höheren Innendrucks bei Kontakt mit einer ebenen Phasengrenzfläche diese verformt. Die mit den gleichen Tropfen durch Kollision hervorgerufenen Verformungen an Tropfen, die größer als $4R_1$ sind, lassen sich mit denen an ebenen Phasengrenzflächen vergleichen.

Bei Verformung der betrachteten Tropfen selbst, wie sie bei Tropfendurchmessern $d_p \geq 1\text{ mm}$ visuell beobachtbar sind, zeigen experimentelle Untersuchungen von HARTLAND und ROBINSON [Hart 70] sowie HODGSON und WOODS [Hodg 69] beim Koaleszenzvorgang eines Tropfens mit seiner Mutterphase den als "Dimpling" bezeichneten Effekt, dass die Schichtdicke in der Mitte der Kontaktfläche ein Maximum aufweist und zum Rand hin mit der Kontaktzeit kleiner wird. Das so gebildete Schichtdickenminimum am Rand, das den Abfluss des Films behindert, wird als Barriere-Ring bezeichnet. HODGSON und WOODS zeigen, dass die Ursache dieses "Dimpling" auf eine Rückströmung von außen in den Film hinein zurückzuführen ist. Die Rückströmung, auch als MARANGONI-Effekt bekannt, wird verursacht durch während der Drainage selbst induzierte Konzentrationsgradienten grenzflächenaktiver Substanzen auf der Grenzfläche. Neben diesem Barriere-Ring behindern nach HARTLAND [Hart 81] und LIU und LI [Liu 99] immobilisierte Phasengrenzflächen und eine damit einhergehende erhöhte Grenzflächenviskosität den Abfluss des Films.

Außer bei überlagerter Sedimentation spielt die Gravitation über die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ als treibende Kraft der Koaleszenz in turbulenten Strömungen keine wesentliche Rolle, wie WASAN et al. [Wasa 95] berichten. Auch die Grenzflächenspannung als weiterer Stoffsystemparameter kann nach ihrer Meinung als irrelevant eingestuft werden, ganz im Gegensatz zur Grenzflächenviskosität, die wesentlich durch grenzflächenaktive Substanzen beeinflusst wird.

Der Einfluss hochfrequenter Schwingungen ist zum ersten Mal experimentell von SCHUBERT und DANNER [Schu 99] nachgewiesen worden. Die Untersu-

chungen zeigen, dass auf einen der beiden Tropfen übertragene Schwingungen mit Frequenzen zwischen 10^2 und 10^4 /s zu drastischen Verringerungen der Koaleszenzzeit bis zur Grenze der Messbarkeit führen. Diese Frequenzen sind in turbulenten Strömungen im Trägheitsunterbereich (Gl. (2.10)) vorhanden und beeinflussen die Koaleszenz in solchen Systemen vermutlich wesentlich.

Neben Verunreinigungen oder grenzflächenaktiven Komponenten kann auch eine in der kontinuierlichen Phase gelöste Komponente beim Übergang in die disperse Phase den schon erwähnten MARANGONI-Effekt erzeugen [Hart 81]. Infolge des kleinen Filmvolumens verringert sich dort die Konzentration deutlich, was ebenfalls zu Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche führt und die Koaleszenz behindert.

Bei entgegengesetzter Stofftransportrichtung bewirkt der resultierende Gradient der Grenzflächenspannung eine Förderung des Abflusses und beschleunigt so die Koaleszenz. CHESTERS et al. [Ches 99] teilen Verkürzungen der Koaleszenzzeit um zwei Größenordnungen mit bei Überkonzentrationen in der dispersen Phase von wenigen Prozent.

2.2.2 Modelle

Die vorhandenen Modelle zur Beschreibung der Tropfen/Tropfen-Koaleszenz lassen sich mit dem Grad der Beweglichkeit der Phasengrenzflächen in drei Fälle einteilen:

- Tropfen mit starrer Grenzfläche in radialer und tangentialer Richtung,
- Tropfen mit in radialer Richtung beweglicher, aber in tangentialer Richtung starrer Grenzfläche,
- Tropfen mit in radialer und tangentialer Richtung beweglicher Grenzfläche.

TAYLOR [Tayl 24] leitet für die Annäherungsgeschwindigkeit zweier in beiden Richtungen starrer gleich großer Tropfen mit Radius R und einem minimalen

Abstand von h mit $h \ll R$

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2hF}{3\pi\eta_c R^2} \quad (2.38)$$

in Folge einer Anziehungskraft F für eine laminare Verdrängungsströmung zwischen den Tropfen ab.

Bei einer Verformung der im nächsten Fall nur noch in tangentialer Richtung starren Tropfen leiten MACKAY und MASON[Mack 63] analog zum ersten Fall für zwei sich annähernde, planparallele Scheiben folgende Gleichung ab:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2h^3 F}{3\pi\eta_c R_A^4}. \quad (2.39)$$

R_A bezeichnet den Radius der Kontaktfläche. Die Größe dieser Kontaktfläche, die als Scheibe konstanter Dicke (Scheibenmodell) angenommen wird, hängt von der einwirkenden Kraft F ab. Da sich der Überdruck im Film proportional zum Tropfeninnendruck ändert, kann man

$$F \sim \pi R_A^2 \frac{2\sigma}{R} \quad (2.40)$$

schreiben. R_A aus Gl. (2.40) in Gl. (2.39) eingesetzt, ergibt

$$-\frac{dh}{dt} \sim \frac{8\pi\sigma^2 h^3}{3\eta_c R^2 F}. \quad (2.41)$$

Im Gegensatz zum in beiden Richtungen starren Tropfen führt nun eine Erhöhung der Anziehungskraft zu einer Verlangsamung der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen. Lediglich Kollisionen bei geringen Geschwindigkeitsunterschieden ermöglichen die Koaleszenz, weil nur dann die benötigte Koaleszenzzeit kleiner ist als die Kontaktzeit. Eine Erhöhung der Kraft vergrößert den Film, während der Überdruck im Film konstant und proportional zu $2\sigma/R$ bleibt. Folglich steigt die Koaleszenzzeit.

BLASS et al. [Bla 89] geben für diesen Fall einen guten Überblick über Einzeltropfen-Koaleszenzmodelle an ebenen Phasengrenzen:

- Scheibenmodell von CHARLES und MASON [Char 60],
- Zylindermodell von HODGSON und WOODS [Hodg 69],

- Dimplemodell von CHEN et al. [Chen 84].

Die Anwendbarkeit solcher Modelle auf Dispersionen mit mittleren Tropfengrößen von weniger als 1 mm muss allerdings wegen der im vorigen Abschnitt erwähnten Effekte [Schu 99] in Frage gestellt werden.

Für in beiden Richtungen bewegliche Phasengrenzflächen findet CHESTERS [Ches 91] unter der Verwendung des Scheibenmodells für laminare Strömung im Film

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma h}{3\eta_c R}. \quad (2.42)$$

Danach haben weder die Größe des Films noch die Anziehungskraft einen Einfluss auf die Filmdrainage.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bereits die Unterscheidung verschiedener Fälle der Beweglichkeit der Phasengrenzfläche zu diametralen Ergebnissen bei der fluiddynamischen Modellierung führt, ohne dass grenzflächenaktive Substanzen, elektrische Effekte oder Stofftransport berücksichtigt werden.

2.3 Mechanistische Modelle

Ziel des Dispergierens im Rührbehälter ist in erster Linie die Erhöhung der für den Stofftransport zur Verfügung stehenden spezifischen Phasengrenzfläche a . Dies wird durch Betrachtung der Berechnungsgleichung für den Stofftransport ersichtlich:

$$\dot{N}_1 = V_B k a \Delta c_1 = \dot{V}_B (c_{1,ein} - c_{1,aus}) \quad (2.43)$$

Bei in der Regel gegebenem Behältervolumen V_B , Volumenstrom $\dot{V}_B$ und Konzentrationen $c_{1,ein}$, $c_{1,aus}$ der ein- und ausströmenden Komponente 1 sind der Stoffdurchgangskoeffizient k und die spezifische Phasengrenzfläche $a \equiv A/V_B$ die einzigen Parameter, mit denen aus verfahrenstechnischer Sicht der Stoffstrom $\dot{N}_1$ intensiviert werden kann. Bei der Extraktion in Mixer-Settlern mit intensiver Vermischung der kontinuierlichen Phase liegt häufig der Hauptwiderstand gegen Stofftransport in der dispersen Phase, so dass der Stoffdurch-

gangskoeffizient k dem Stoffübergangskoeffizient β_d gleichgesetzt werden kann. Tropfen mit Durchmessern von weniger als 1 mm können in technischen Systemen als zwar deformierbare, aber in tangentialer Richtung starre Kugeln betrachtet werden, weil stets vorhandene Verunreinigungen die Viskosität an der Phasengrenzflächen erhöhen und sie tangential auf diese Weise immobilisieren [Ivan 99b]. Eine innere Zirkulationsströmung kann sich dann nicht ausbilden. Bei geringer Eindringtiefe bezogen auf den Tropfendurchmesser kann gemäß der Penetrationstheorie von einem durchmesserunabhängigen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_d \sim \sqrt{D_{12}}$ ausgegangen werden [Wess 99]. Bei fortschreitender Ausbildung eines Konzentrationsprofils im Tropfen folgt wegen des rein diffusiven Stofftransportes $\beta_d \sim 1/d_p$.

Damit kommt der spezifischen Phasengrenzfläche a eine tragende Rolle zu. In einem Kontrollvolumen V' , in welchem sich ein kugelförmiger Tropfen mit der Oberfläche A'_d und dem Volumen V'_d befindet, lautet die Berechnungsgleichung für die Phasengrenzfläche unter der Annahme, dass überall der gleiche Dispersphasenanteil φ

$$\varphi = \frac{V_d}{V_B} = \frac{V'_d}{V'} \quad (2.44)$$

vorliegt (vollständige Durchmischung):

$$a' = \frac{A'_d}{V'} = \varphi \frac{\pi d_p^2}{\frac{\pi}{6} d_p^3} = \frac{6\varphi}{d_p}. \quad (2.45)$$

Über alle Tropfen summiert, ergibt sich mit dem SAUTER-Durchmesser d_{32}

$$d_{32} \equiv \frac{\sum_i d_p^3}{\sum_i d_p^2} \quad (2.46)$$

für die spezifische Phasengrenzfläche a :

$$a = 6\varphi \frac{\sum_i d_p^2}{\sum_i d_p^3} = \frac{6\varphi}{d_{32}}. \quad (2.47)$$

Zur Berechnung der spezifischen Phasengrenzfläche ist also der SAUTER-Durchmesser erforderlich, welcher über eigene experimentelle Ergebnisse oder solchen aus der Literatur bestimmt werden muss.

2.3.1 Turbulenzstabilisierte Dispersion

SHINNAR [Shin 61] hat ein auch heute noch gebräuchliches Modell zur physikalischen Beschreibung gerührter Flüssig/flüssig-Systeme veröffentlicht. In diesem Modell werden die relevanten Energien in Bezug zueinander gesetzt und auf diese Weise Gleichungen für den maximalen bzw. minimalen Tropfendurchmesser abgeleitet.

Zur Berechnung des größten Tropfens, dessen Grenzflächenenergie noch ausreicht, einer Zerteilung durch die turbulente kinetische Energie zu entgehen, fordert SHINNAR die Gleichheit dieser beiden Energien:

$$\frac{E_{kin}}{E_\sigma} \sim \frac{\rho \overline{w'^2} d_{p,max}^3}{\sigma d_{p,max}^2} = 1. \quad (2.48)$$

Mit dem RICHARDSON-Gesetz (Gl. (2.17)) und unter der Annahme, dass sich die Schwankungsgeschwindigkeiten w' als Oszillationen an gegenüberliegenden Punkten auf der Phasengrenzfläche eines Tropfens übertragen lassen, folgt:

$$\frac{E_{kin}}{E_\sigma} \sim \frac{\rho (n^3 d^2 d_{p,max})^{2/3} d_{p,max}}{\sigma} = \frac{\rho n^2 d^3}{\sigma} \frac{d_{p,max}^{5/3}}{d^{5/3}} = 1. \quad (2.49)$$

Mit der in der Rührtechnik gebräuchlichen Definition der WEBER-Zahl [Shin 61]

$$We \equiv \frac{\rho n^2 d^3}{\sigma} \quad (2.50)$$

folgt:

$$\frac{d_{p,max}}{d} \sim We^{-0,6} \quad (2.51)$$

oder als Funktion des in der Praxis gebräuchlichen volumenspezifischen Leistungseintrages $\varepsilon = P/V$:

$$d_{p,max} \sim \varepsilon^{-0,4}. \quad (2.52)$$

Der maximale Tropfendurchmesser $d_{p,max}$ ist somit nur von ε abhängig.

So, wie die Existenz eines größten stabilen Einzeltropfens aus dem Verhältnis zwischen turbulenter kinetischer und Grenzflächenenergie abgeleitet wird, kann auch eine untere Grenze des Tropfendurchmessers durch den Vergleich

von turbulenter kinetischer und Adhäsionsenergie bestimmt werden. DERJAGUIN [Derj 34] bestimmt die Adhäsionsenergie zwischen zwei Tropfen in einer umgebenden Flüssigkeit mithilfe der Grenzflächenenergien. Nach seiner Vorstellung wirken am Berührungspunkt ($h = h_0$) zweier sphärischer Partikeln auf jeder Seite der Phasengrenzfläche Adhäsionskräfte F_A mit der Kraftdichte $f(h_0)$, die den Grenzflächenspannungskräften F_σ der einzelnen Partikeln genau gegenüberstehen und diese auslöschen:

$$f(h_0) = 2\sigma. \quad (2.53)$$

Die Integration dieser molekularen Wechselwirkungen führt zu einem Ausdruck für die Adhäsionsenergie E_A , die zu überwinden ist, um zwei sich berührende sphärische Partikeln vollständig voneinander zu trennen:

$$E_A = 2\pi \frac{d_{p1}d_{p2}}{d_{p1} + d_{p2}} \int_{h_0}^{\infty} f(h)dh. \quad (2.54)$$

SHINNAR vereinfacht Gl. (2.54), indem er von zwei gleichgroßen Tropfen ausgeht. Der Vergleich mit Gl. (2.37) zeigt jedoch, dass sich mithilfe des äquivalenten Durchmessers allgemein

$$E_A = B(h_0)d_{p,\ddot{a}q} \quad (2.55)$$

mit der lediglich vom minimalen Abstand h_0 abhängigen Funktion

$$B(h_0) = \pi \int_{h_0}^{\infty} f(h)dh \quad (2.56)$$

schreiben lässt. Die Adhäsionsenergie E_A wächst proportional zu d_p , während die turbulente kinetische Energie proportional zu d_p^3 zunimmt, so dass ein Tropfendurchmesser $d_{p,min}$ existiert, bei dem die turbulente kinetische Energie gerade ausreicht, um zwei Tropfen wieder voneinander zu trennen und Koaleszenz zu vermeiden. Dieser Fall wird durch folgende Relation beschrieben:

$$\frac{E_{kin}}{E_A} = \frac{\overline{\rho w_{p,min}'^2} d_{p,min}^3}{B(h_0)d_{p,min}} = 1. \quad (2.57)$$

Analog zu Gl. (2.51) folgt nun

$$\frac{d_{p,min}}{d} \sim (Wed)^{-0,375} \quad (2.58)$$

oder als Funktion des volumenspezifischen Leistungseintrages ε

$$d_{p,min} \sim \varepsilon^{-0,25}. \quad (2.59)$$

Solange dieser Tropfendurchmesser kleiner als $d_{p,max}$ ist, finden zwischen Tropfen, die in dem von $d_{p,min}$ und $d_{p,max}$ eingegrenzten Größenbereich liegen, weder Zerteilungs- noch Koaleszenzvorgänge statt. Die Dispersion wird nach SHINNAR als turbulenzstabilisiert bezeichnet.

ZWIETERING [Zwie 58] teilt als Ergebnis umfangreicher experimenteller Arbeiten in Suspensionen u. a. eine Abhängigkeit der größten Partikel, die noch suspendiert wird, von der Drehzahl mit:

$$d_{p,max} \sim n^5. \quad (2.60)$$

Diese Abhängigkeit wird durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt [Krau 98] und auf Flüssig/flüssig-Systeme übertragen, um die minimale Dispergierleistung zu bestimmen. Mit Gl. (2.2) folgt dann wieder im vollturbulenten Bereich:

$$d_{p,max} \sim \varepsilon^{5/3}. \quad (2.61)$$

Tropfen einer turbulenzstabilisierten Dispersion müssen im von diesen drei Proportionalitäten gebildeten Dreieck liegen (Abbildung (2.3)).

2.3.2 Weiterentwicklungen

Maximaler stabiler Tropfendurchmesser

KUMAR et al. [Kuma 86] erweitern das Modell des Tropfenzerfalls nach SHINNAR durch die Betrachtung von Verformungen, hervorgerufen durch Druckschwankungen an der Phasengrenzfläche. Diesen Verformungen steht neben der Grenzflächenenergie, die bei KUMAR et al. nur bis zu einem bestimmten Verformungsgrad stabilisierend wirkt, noch die Viskosität der dispersen Phase η_d

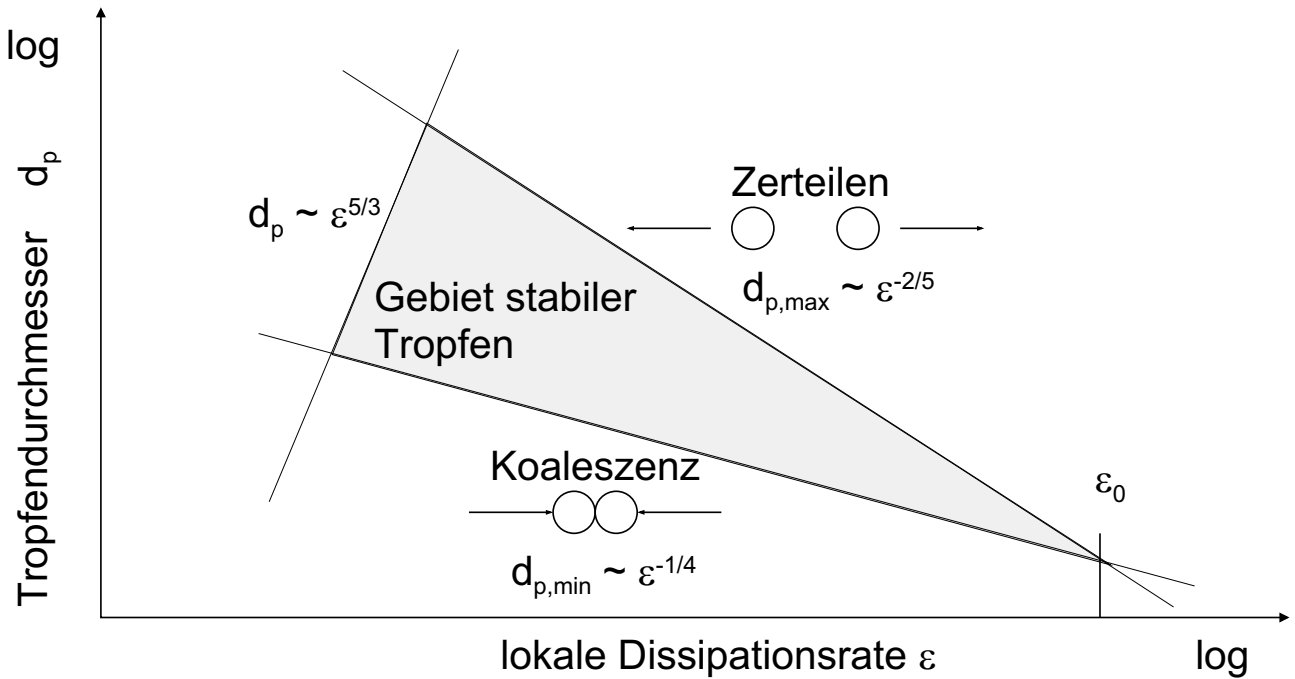


Abbildung 2.3: Turbulenzstabilisierte Dispersion in Form der Abhängigkeit des Tropfendurchmessers von der lokalen Energiedissipationsrate ε in doppeltlogarithmischer Darstellung nach SHINNAR [Shin 61]

entgegen. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht nur der Einfluss viskoser Fluide als disperse Phase, sondern auch nicht-NEWTONsches Verhalten gut abgebildet werden kann. Bei $\eta_d < 20 \text{ mPa s}$ wird das Modell von SHINNAR [Shin 61] bestätigt.

Der von KUMAR et al. [Kuma 91] erstmalig systematisch untersuchte Zusammenhang, dass der größte stabile Tropfen keine monoton steigende Funktion des Dispersphasenanteils ist, sondern bei $\varphi = 0,4$ bis $0,6$ ein Maximum aufweist und dann wieder deutlich sinkt, führt die Autoren zu der Vermutung, dass neben turbulenten Druckschwankungen auch die von VAN'T RIET und SMITH [Riet 73] visualisierten Scherströmungen um die Rührerblätter sowie Dehnströmungen, wie sie zuerst von TAYLOR [Tayl 34] untersucht worden sind, als Zerteilmeechanismen bei hohen Dispersphasenanteilen zunehmende Relevanz besitzen.

1998 revidieren KUMAR et al. [Kuma 98] ihre Ansicht bezüglich des Einflusses

ses der Scherströmungen aufgrund gezielter experimenteller Untersuchungen. Da die Viskosität des Zweiphasengemisches stark mit dem Dispersphasenanteil zunimmt [Pal 96], sind ihrer Meinung nach ausschließlich Dehnströmungen um die Rührerblätter für das Absinken von $d_{p,max}$ mit steigendem Dispersphasenanteil φ verantwortlich.

Minimaler stabiler Tropfendurchmesser

HOWARTH [Howa 64] nimmt neben der Adhäsion als treibende Kraft spontane Koaleszenz ohne Filmdrainage bei Kollisionen mit Geschwindigkeitsunterschieden, die einen kritischen Wert übersteigen, an, ohne dass Adhäsionsenergien erforderlich sind. Diese plausible Modellvorstellung wird in der Folge nicht weitergeführt.

COULALOGLOU und TAVLARIDES [Tavl 77] vergleichen unter der Annahme einer konstanten Anziehungskraft die Zeit, die für Filmdrainage und Aufbruch erforderlich ist, mit der Lebensdauer eines Wirbels, in dem sich die beiden Tropfen befinden. Unsicherheiten bestehen in der Bestimmung der kritischen Filmdicke kurz vor dem Zerreißen des Films. Wenn diese Dicke mit heutigen Modellen abgeschätzt wird, ergeben sich sehr geringe Koaleszenzraten [Kuma 93a], woraus sehr kleine $d_{p,min}$ folgen.

KUMAR et al. [Kuma 93a] erweitern das Modell von COULALOGLOU und TAVLARIDES, indem sie nichtzentrische Kollisionen unterschiedlich großer Tropfen zulassen. Zum einen stellen sie fest, dass nicht zwangsläufig zentrische Kollisionen am häufigsten zur Koaleszenz führen, weil diese auch mit den größten Deformationen verbunden sind. Zum anderen sagt ihr Modell voraus, dass die Koaleszenz gleich großer Tropfen am unwahrscheinlichsten ist. Bei deformierten (großen) Tropfen ist dies auf die behinderte Filmdrainage zurückzuführen, bei starren (kleinen) Tropfen auf zu geringe Anziehungskräfte. Diese theoretische Vorstellung stimmt mit experimentellen Ergebnissen von SHINNAR [Shin 61] überein, der relativ enge Tropfengrößenverteilungen in turbulenzstabilisierten Systemen im Vergleich zu nicht turbulenzstabilisierten Systemen beobachtet. KUMAR et al. [Kuma 93a] begründen das mit der Koaleszenz kleinster Trop-

fen mit größeren Tropfen, bevor der stationäre Zustand erreicht wird. In nicht turbulenzstabilisierten Systemen werden kontinuierlich kleine Tropfen erzeugt, so dass die Verteilung auch im stationären Zustand relativ breit bleibt. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass bei einer Viskosität der dispersen Phase von $\eta_d = 125 \text{ mPa s}$ in Wasser als kontinuierliche Phase mit $\eta_c = 1 \text{ mPa s}$ und üblichen Betriebsbedingungen ($n < 420 \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 25 \text{ mN/m}$) $d_{p,min}$ größer ist als $d_{p,max}$, Koaleszenz- und Zerteilungsvorgänge also nebeneinander ablaufen. Das stimmt mit experimentellen Ergebnissen von PARK und BLAIR [Park 75] überein, die in reinen Systemen bei niedrigen Werten von η_d keine Turbulenzstabilisierung beobachten. Die starke Betonung des Koaleszenzeinflusses auf die Tropfengrößenverteilung hat zur Folge, dass gemäß des Modells von KUMAR et al. unterhalb eines kritischen Leistungseintrages nicht mit turbulenzstabilisierten Dispersionen zu rechnen ist. Das steht in klarem Gegensatz zum Modell von SHINNAR und wird von LIU und LI [Liu 99] korrigiert. Sie begründen den Widerspruch der experimentellen Ergebnisse von PARK und BLAIR mit dem Modell von SHINNAR damit, dass zum einen im Gegensatz zu SHINNAR mit reinen Systemen gearbeitet wurde und zum anderen die disperse Phase eine geringere Viskosität als die kontinuierliche aufwies. In ihrem Modell untersuchen LIU und LI den Einfluss der Beweglichkeit der Phasengrenzfläche. Sie kommen zu dem Schluss, dass in reinen Systemen bei Viskositätsverhältnissen $\eta_d/\eta_c < 1$ keine turbulenzstabilisierten Dispersionen zu erwarten sind. Bei Immobilisierung der Phasengrenzflächen durch höhere Viskositätsverhältnisse oder grenzflächenaktive Substanzen sinkt die Koaleszenzneigung, was kleinere $d_{p,min}$ zur Folge hat. In diesem Fall muss ein kritischer Leistungseintrag überschritten werden, um eine Turbulenzstabilisierung der Dispersion zu vermeiden; dies steht wiederum im Einklang mit dem Modell nach SHINNAR.

2.3.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Der Tropfendurchmesser $d_{p,max}$ des größten stabilen Tropfens ist nach SPROW [Spro 67b] linear mit dem prozesstechnisch wesentlich wichtigeren SAUTER-

Durchmesser d_{32} verknüpft. Diese weit verbreitete Annahme stützt sich auf eine Vielzahl experimenteller Ergebnisse auch aus jüngerer Vergangenheit [Broo 96, Bald 97b].

Übersichten in [Tavl 76, Godf 89, Broo 96] geben einen Eindruck von der Fülle der Untersuchungen, die das Modell der Tropfenzerteilung nach SHINNAR bestätigen. Allein GODFREY [Godf 89] listet über 20 Berechnungsgleichungen für d_{32} auf. Der überwiegende Teil der mitgeteilten Gleichungen lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

$$\frac{d_{32}}{d} = C_1 We^{-0,6} (1 + C_2 \varphi). \quad (2.62)$$

Hierbei sind C_1 und C_2 systemabhängige Konstanten, die zwischen 0,027 [Broo 96] und 0,081 [Tavl 76] für C_1 bzw. zwischen 0,97 [Cala 86b] und 23,3 [Nien 98b] für C_2 liegen. Auffällig ist, dass die Abhängigkeit von der WEBER-Zahl durch den Dispersphasenanteil nicht beeinflusst wird. Das lässt den Schluss zu, dass gemäß Kap. 2.3.1 turbulenzstabilisierte Dispersionen untersucht wurden, deren SAUTER-Durchmesser lediglich durch Zerteilungsvorgänge über $d_{p,max}$ bestimmt waren. Dies ist entweder bei Dispersphasenanteilen von wenigen Prozent oder durch Stabilisierung der Phasengrenzfläche über die Zugabe einer grenzflächenaktiven Substanz möglich. In der Regel war eine der beiden Maßnahmen bei den experimentellen Untersuchungen erforderlich, um den SAUTER-Durchmesser bestimmen zu können.

RODGER [Rodg 56a] findet eine deutlich niedrigere exponentielle Abhängigkeit von der WEBER-Zahl. Der Exponent beträgt -0,36, was SHINNAR [Shin 61] als Beispiel eines Systems deutet, dessen Tropfengrößen durch Koaleszenzvorgänge bestimmt sind. Sein Modell liefert unter der Annahme, dass wieder ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem mit Gl. (2.57) definierten minimalen Tropfendurchmesser $d_{p,min}$ und d_{32} besteht, einen Exponenten von -0,375 (Gl. (2.58)).

KIPKE [Kipk 81] und BROOKS [Broo 79] teilen Exponenten von -0,30, HARTLAND et al. [Hart 87b] von -0,40 und NIENOW et al. [Nien 98b] von -0,43 mit. Besonders zu nennen sind hier Untersuchungen von NISHIKAWA et al.

[Nish 87b], der bei niedrigen Leistungseinträgen die Tropfenzerteilung, bei hohen Leistungseinträgen jedoch die Koaleszenz als den SAUTER-Durchmesser bestimmenden Vorgang ansieht. Seine experimentell ermittelten d_{32} fallen zunächst mit einem Exponenten von -0,6 über der WEBER-Zahl, gehen dann aber über in einen Bereich, der durch einen Exponenten von -0,375 sehr gut approximiert werden kann.

Eine ähnliche Abnahme der Abhängigkeit von der WEBER-Zahl stellen KONNO und SAITO [Konno 87] fest, allerdings liegt ihr Exponent bei niedrigen Leistungseinträgen bei -0,93, was von BALDYGA [Bald 93] als das Ergebnis seltener, jedoch sehr energiereicher Energiedissipationsspitzen gedeutet wird. Er leitet den oben genannten Exponenten unter Nutzung eines multifraktalen Modells der Energiedissipation von MENEVEAU und SREENIVASAN [Mene 91] ab.

2.4 Maßstabsübertragung

Der vielfach experimentell bestätigte Zusammenhang gemäß Gl. (2.51) führt bei geometrischer Ähnlichkeit unter der Annahme einer linearen Verknüpfung von $d_{p,max}$ und d_{32} direkt zur Maßstabsübertragungsregel des gleichen spezifischen Leistungseintrages in Modell und Hauptausführung (Gl. (2.52)). Zudem ist dann die Übertragung der Bedingung der vollständigen Dispergierung auf die Hauptausführung sichergestellt (Abbildung (2.2) auf S. 13). Darin ist die häufige Anwendung dieser Regel in der industriellen Praxis begründet.

Für den Fall, dass die Tropfenzerteilung der bestimmende Vorgang für die Tropfengrößenverteilung ist, führen Untersuchungen zum Verhalten des Verhältnisses zwischen maximaler und mittlerer Energiedissipationsrate $\varepsilon_{max}/\bar{\varepsilon}$ teilweise zu bestätigenden, teilweise aber auch zu widersprechenden Ergebnissen. MERSMANN und LAUFHÜTTE [Mers 85] leiten für lokale Energiedissipationsraten aus der Turbulenztheorie folgende Gleichung ab:

$$\varepsilon_{lok} \sim \frac{w'^3}{d}. \quad (2.63)$$

Sie gehen dabei von TAYLORS [Tayl 35] theoretischen Ergebnissen zur Ener-

giedissipation in turbulenten Strömungen aus (Gl. (2.20)). Weiterhin existiert nach TAYLOR ein Zusammenhang zwischen Mikro- und Makromaßstab der Turbulenz (Gl. (2.25)). Der Makromaßstab als Maß für die größten Wirbel liegt in der Größenordnung der turbulenzerzeugenden Einbauten. In der Rührtechnik wird hier der Rührerdurchmesser gewählt:

$$\Lambda \sim d. \quad (2.64)$$

Gln. (2.20), (2.25) und (2.64) führen auf die Beziehung gemäß Gl. (2.63).

OLDESHUE [Olde 89] teilt für das oben genannte Verhältnis einen Proportionalitätsfaktor von 100 mit, WICHTERLE [Wich 95] von 200. Beide plädieren folgerichtig für konstante spezifische Leistungseinträge bei Prozessen, die wie das Dispergieren im Trägheitsunterbereich stattfinden.

HENZLER und BIEDERMANN [Henz 96] beurteilen die maximale Energiedissipationsrate in Rührbehältern über die Zerstörung poröser Partikeln einer Suspension und bestätigen ebenfalls die Regel konstanter spezifischer Leistungseinträge in solchen Systemen.

LDA-Geschwindigkeitsmessungen von KRESTA und ZHOU [Kres 96b] zeigen einen klaren linearen Zusammenhang zwischen Rührerumfangsgeschwindigkeit w_{tip} und lokaler Geschwindigkeitsschwankung, wenn die Strömung vollständig turbulent ist. Weiterhin können sie durch Messungen in unmittelbarer Nähe der Rührerblätter bestätigen, dass die maximale Energiedissipation ε_{max} proportional zu n^3 ist. Das entspricht Gl. (2.63), solange der Maßstab konstant ist. Auf Messungen bei Variation des Verhältnisses zwischen Rührer- und Behälterdurchmesser gestützt, schlagen sie $n^3 d^2$, also konstanten spezifischen Leistungseintrag, als Maßstabsübertragungsregel für gleiche maximale Energiedissipationsraten vor. Die sehr detaillierten Angaben ermöglichen einen Vergleich mit $n^3 d^3$, was konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit entspricht. Es zeigt sich, dass diese Regel ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit für gleiche maximale Energiedissipationsraten genutzt werden kann, weil die Unterschiede im d/D -Verhältnis zu gering sind.

OGAWA und KURODA [Ogaw 95] vergleichen Maßstabsübertragungsregeln als

Funktion des Energiespektrums. Sie unterteilen für die Wahl der geeigneten Regel den Maßstabsübertragungsfaktor μ in zwei Bereiche. Für $\mu < 3$ finden sie gleiche Rührerumfangsgeschwindigkeiten als korrekte Regel und deuten dies physikalisch mit gleichen turbulenten kinetischen Energien k_t gemäß Gl. (2.21). Bei Maßstabsübertragungsfaktoren $\mu > 3$ führt gleicher spezifischer Leistungseintrag zu übereinstimmenden Ergebnissen, wenn der relevante Mischprozess im Bereich des Mikromischens [Mers 88] liegt. Der Mikromaßstab λ_K wird gemäß Gl. (2.14) außer von der Viskosität nur vom spezifischen Leistungseintrag bestimmt.

TRÄGÅRDH und WERNERSSON [Trag 99b] bestätigen in Behältern im industriellen Maßstab mit Innendurchmessern $D = 800, 1880$ und 2090 mittels Heißfilmanemometrie sowohl den Zusammenhang zwischen maximaler kinetischer turbulenter Energie k_{max} und Rührerumfangsgeschwindigkeit gemäß $k_t \sim (nd)^2$ als auch zwischen maximaler lokaler Energiedissipationsrate ε_{max} und $n^3 d^2$, wobei die Abhängigkeit vom Durchmesser nicht eindeutig zu klären ist. Die physikalische Deutung von OGAWA und KURODA wird mit diesen Ergebnissen jedoch gestützt.

Für Flüssig/flüssig-Systeme wird der Vorschlag von OGAWA und KURODA [Ogaw 95] von einigen experimentellen Untersuchungen ebenfalls bestätigt. OKUFI et al. [Okuf 90] messen in verschiedenen Rührbehältern mit Innendurchmessern $D = 110, 220$ und 440 identische spezifische Phasengrenzflächen, wenn die Rührerumfangsgeschwindigkeiten konstant sind. Sie teilen abweichend von Gl. (2.62) folgende Gleichung mit:

$$\frac{d_{32}}{d} = 0,126 W e^{-0,6} (1 + 2 \varphi) \left(\frac{d}{d_0} \right)^{-0,4} d. \quad (2.65)$$

d_0 ist ein Vergleichsrührerdurchmesser mit $d_0 = 36,7 \text{ mm}$.

Auch KONNO und SAITO [Konno 87] können mit der Gleichung

$$\frac{d_{32}}{d} = 0,3 W e^{-0,93} \left(1 + 0,6 \left(\frac{W e^{1,2}}{Re^*} \right)^{0,63} \right) \quad (2.66)$$

eigene und Messwerte von CALABRESE et al. [Cala 86c] besser korrelieren. Re^*

wird hierbei mit der Dichte der kontinuierlichen ρ_c und der dynamischen Viskosität der dispersen Phase η_d gebildet. Nach Umformung lässt sich Gl. (2.66) auch als Proportionalität

$$d_{32} \sim \frac{1}{n^{0,98} d^{0,79}} \quad (2.67)$$

ausdrücken. Dieses Ergebnis führt zu einer Maßstabsübertragungsregel, die zwischen konstantem spezifischem Leistungseintrag ($n^1 d^{2/3} = \text{const.}$) und konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit ($nd = \text{const.}$) liegt.

NISHIKAWA et al. [Nish 87b] leiten aus den im letzten Abschnitt erwähnten Abweichungen von Gl. (2.62) folgende Regel für die Maßstabsübertragung ab:

$$n^3 d^2 D \frac{Ne}{\pi/4} = \text{const.} \quad (2.68)$$

Bei gleichem Verhältnis von d/D folgt hier die Rührerumfangsgeschwindigkeit als Maßstabsübertragungsregel.

KRESTA und ZHOU [Kres 98a] bilden aus maximaler Energiedissipationsrate ε_{max} und $n d^2$ ($= Re \nu$) das Produkt und teilen die Gleichheit des erhaltenen Terms zur korrekten Maßstabsübertragung

$$d_{32} = 118,6(\varepsilon_{max} n d^2)^{-0,27} = \text{idem} \quad (2.69)$$

als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen mittels Phasen-DOPPLER-Partikelanalyse (PDPA) mit. Mit Gl. (2.63) folgt:

$$d_{32} = 118,6\left(\frac{w'_{max}}{d} n d^2\right)^{-0,27}. \quad (2.70)$$

Unter der Annahme, dass die maximale Geschwindigkeitsschwankung w'_{max} proportional zur Rührerumfangsgeschwindigkeit ist [Kres 96b], folgt ebenfalls die Rührerumfangsgeschwindigkeit als konstant zu haltende Größe für die Maßstabsübertragung bei gleicher Geometrie:

$$d_{32} \sim (n^4 d^4)^{-0,27}. \quad (2.71)$$

2.5 Tropfengrößenverteilungen

Da die PDPA auf Einzeltropfenmessungen beruht, ist mit ihr nicht nur die Bestimmung mittlerer Tropfengrößen, sondern auch die kompletter Tropfengrößenverteilungen möglich. Bei Tropfengrößen kleiner als $200\text{ }\mu\text{m}$ sind dieser nichtintrusiven Messtechnik allerdings beim Dispersphasenanteil enge Grenzen gesetzt. KRESTA und ZHOU [Kres 98b] geben $\varphi = 0,0003$ als obere Grenze an. Unterhalb dieser Grenze sind zuverlässige Messungen der Tropfengrößenverteilung möglich. Messungen mit verschiedenen Rührern zeigen ausnahmslos eine Abnahme der Standardabweichung s der Verteilungen mit steigendem Leistungseintrag. Die SAUTER-Durchmesser dagegen liefern kein einheitliches Bild, was mit Koaleszenzvorgängen trotz des niedrigen Dispersphasenanteils erklärt wird. Die Verteilungen ändern bei Steigerung des Leistungseintrages stark ihre Form. Bimodale Verteilungen entstehen und werden durch das Zusammenrücken ihrer Maxima bei weiterer Steigerung des Leistungseintrages wieder zu Normalverteilungen. Dies macht zum einen deutlich, dass der SAUTER-Durchmesser zur Beschreibung der Verteilung nur sehr eingeschränkt genutzt werden kann, zum anderen wird verständlich, warum in der Literatur mit weitaus geringeren technischen Mitteln eine Vielzahl von Verteilungsfunktionen zur Beschreibung der gemessenen Tropfengrößenverteilungen gefunden wird. So haben CHEN und MIDDLEMAN [Chen 67] und BROWN und PITT [Brow 72] übereinstimmend für die Volumendichteverteilung q_3

$$q_3\left(\frac{d}{d_{32}}\right) = \frac{1}{C_1\sqrt{\pi}} \exp\left(-C_2\left(\frac{d}{d_{32}} - C_3\right)^2\right) \quad (2.72)$$

mit geringen Abweichungen bei den Konstanten C_1, C_2 und C_3 gefunden. Andere Autoren bestätigen die Beobachtungen und teilen ebenfalls Normalverteilungen zur Beschreibung der gemessenen Verteilungen mit [Fisc 71, Tsuk 74, Drin 80, Lee 83, Cala 86a, Cala 86b, Cohe 90, Konn 93, Chat 94].

KEYEY und GLEN [Keey 69] finden für die Anzahldichteverteilung logarithmisch normalverteilte Funktionen der Form

$$q_0(d) = \frac{1}{\log s \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{\log d - \log d_{10}}{2(\log s)^2} \right) \quad (2.73)$$

mit dem arithmetischen Mittelwert d_{10} und der Standardabweichung s . Auch hierfür finden sich experimentelle Bestätigungen [Juda 75, Kipk 81, Bonn 85]. Bimodale Verteilungen teilen [Liep 88, Chat 91, Warn 98, Nien 98b] mit. NIENOW et al. [Nien 98b] stellen ähnliche Veränderungen der Verteilung wie [Kres 98b] bei Leistungseintragssteigerung fest. Sie zeigen zudem, dass es sowohl bei normalen als auch bei logarithmisch normalen Verteilungsfunktionen kein konstantes Verhältnis zwischen d_{32} und den beiden begrenzenden Tropfendurchmessern $d_{p,min}$ und $d_{p,max}$ geben kann, und stellen damit die Anwendbarkeit vom Modell nach SHINNAR zur Berechnung eines SAUTER-Durchmessers in Frage.

2.6 Tropfenpopulationsbilanzen

Bei der theoretischen Beschreibung der Tropfengrößenverteilung hat sich die integrale Massen- oder bei inkompressiblen Fluiden die Volumenbilanzierung etabliert [Tavl 77]. Betrachtet wird die zeitliche Änderung der Anzahl der Tropfen $N(V_p, t)$ mit dem Volumen V_p in einem Kontrollvolumen V . Dazu wird ein geschlossenes System betrachtet (keine konvektiven Transportströme). Weiterhin impliziert diese Bedingung, dass das System thermodynamisch im Gleichgewicht ist (keine diffusiven Transportströme). Dann ist

$$\frac{\partial N(V_p, t)}{\partial t} = Q_{V_p} - S_{V_p}. \quad (2.74)$$

Q_{V_p} und S_{V_p} stehen für Quell- und Senkenterme. Es können vier Fälle unterschieden werden, die in Tabelle 2.4 dargestellt sind.

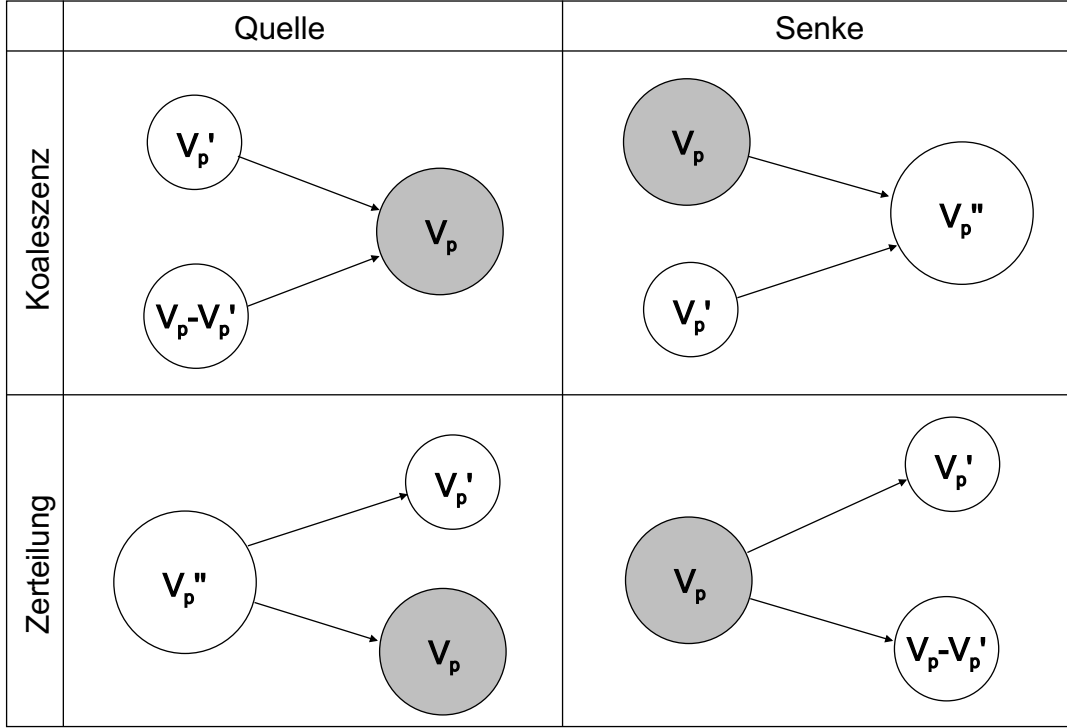


Abbildung 2.4: Quell- und Senkenterme der Populationsbilanz

- Quellterm durch die Koaleszenz $Q_{V_p,K}$ zweier kleinerer Tropfen

$$Q_{V_p,K} = \frac{1}{2} \int_0^{V_p} \theta(V_p - V_p', V_p') \alpha(V_p - V_p', V_p') N(V_p - V_p', t) N(V_p', t) dV_p' \quad (2.75)$$

mit der Kollisionsfrequenz $\theta(V_p - V_p', V_p')$ der beiden Tropfen mit den Volumina $V_p - V_p'$ und V_p' sowie der entsprechenden Koaleszenzeffizienz $\alpha(V_p - V_p', V_p')$ nach der Kollision,

- Quellterm durch die Zerteilung $Q_{V_p,Z}$ größerer Tropfen

$$Q_{V_p,Z} = \int_{V_p}^{\infty} \beta(V_p'') \gamma(V_p, V_p'') v(V_p'') N(V_p'', t) dV_p'' \quad (2.76)$$

mit der Dispergierrate $\beta(V_p'')$ des Tropfens mit dem Volumen V_p'' , der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\gamma(V_p, V_p'')$ der Bildung eines Tochtertropfens mit dem Volumen V_p aus der Zerteilung eines Tropfens mit dem

Volumen V_p'' und der Anzahl der bei der Zerteilung des Tropfens mit dem Volumen V_p'' gebildeten Tochtertropfen $v(V_p'')$,

- Senkenterm durch Koaleszenz $S_{V_p,K}$ mit anderen Tropfen,

$$S_{V_p,K} = N(V_p, t) \int_0^\infty \theta(V_p, V_p') \alpha(V_p, V_p') N(V_p', t) dV_p' \quad (2.77)$$

- Senkenterm durch Zerteilung $S_{V_p,Z}$

$$S_{V_p,Z} = \beta(V_p) N(V_p, t). \quad (2.78)$$

Die Bestimmung des Produktes aus Koaleszenzeffizienz $\alpha(V_p, V_p')$ und Kollisionsfrequenz $\theta(V_p, V_p')$, häufig als Koaleszenzrate bezeichnet, sowie der Dispergierrate $\beta(V_p)$ erfolgt in der Regel aus der Analyse experimenteller Daten [Hart 87a, Ramk 84]. Gl. (2.74) gilt nur für die Tropfen mit dem Volumen V_p . Zur Bestimmung eines Tropfengrößenspektrums muss die gesamte Tropfenpopulation betrachtet werden. Bei der numerischen Lösung stellt sich dann das Problem der Diskretisierung des Spektrums in einzelne Tropfengrößenklassen. Bei einer arithmetischen Diskretisierung entspricht das Tropfenvolumen der Klasse j der Summe des Volumens des Tropfens der nächstkleineren Klasse $j - 1$ und des Volumens des kleinsten Tropfens. Das führt zu einer Tropfenklassenanzahl von 8000, wenn ein Spektrum von $100 - 2000 \mu m$ abgedeckt werden soll. Für jede Klasse sind dann Koaleszenz- und Dispergierrate zu bestimmen. Hier wird der Aufwand derartiger Modelle deutlich. In den letzten Jahren sind Diskretisierungstechniken entwickelt worden, die bei akzeptabler Genauigkeit zu deutlichen Verringerungen der Klassenanzahl führen [Wulk 98]. Bei der Modellierung selbst sind von TAVLARIDES und TSOURIS [Tavl 94] ebenfalls deutliche Fortschritte erzielt worden. Sie stellen ein Modell vor, bei dem sowohl Koaleszenz- als auch Dispergierraten als Produkt erfolgreicher Kollisionen zwischen zwei Tropfen bzw. zwischen einem Tropfen und einem Wirbel beschrieben werden. Dabei nutzen sie für die Kollisionsfrequenzen Zusammenhänge aus

der kinetischen Gastheorie und zur Beschreibung der Größe sowie der kinetischen Energie der Wirbel die Turbulenztheorie nach Kolmogoroff [Kolm 41a] und können so die Anzahl experimentell zu bestimmender Parameter deutlich reduzieren.

Kapitel 3

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

In der industriellen Praxis werden Mixer-Settler-Anlagen (Abbildung 4.5 auf S. 45) bei der Extraktion bevorzugt dann eingesetzt, wenn die Zahl der erforderlichen Trennstufen nicht größer als zwei ist. Im Rührbehälter erfolgt die Dispergierung des Zweiphasengemisches. Dabei ist die Größe der für den Stofftransport zur Verfügung stehenden spezifischen Phasengrenzfläche über den Dispersphasenanteil und die Drehfrequenz einstellbar. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Verweilzeit den stofftransportspezifischen Erfordernissen anzupassen, so dass sich diese Anlagen durch ihre hohe Flexibilität auszeichnen. Neben diesen Freiheitsgraden sind es ihre universellen Einsatzmöglichkeiten, welche die dominierende Stellung von Mixer-Settler-Anlagen begründen.

Die Phasentrennung im Abscheider wird wie der Stofftransport im Rührbehälter entscheidend von der Tropfengrößenverteilung bestimmt. Hier ist es aber nicht wie beim Stofftransport der SAUTER-Durchmesser, sondern der Anteil an Feinsttropfen mit Durchmessern unter $100\,\mu m$, der die Trenngüte bestimmt. Diese Tropfen verbleiben aufgrund ihrer niedrigen Aufstiegsgeschwindigkeiten in der kontinuierlichen Phase als Resttrübe und machen in der Regel

eine aufwendige Nachbehandlung erforderlich.

Erstes Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der Herkunft dieses Feinsttropfenanteils und die Untersuchung von Möglichkeiten, ihn zu senken. Diesem Punkt wurde in der Vergangenheit kaum Beachtung geschenkt, weil das vorrangige Ziel bei der Extraktion, der Stofftransport durch eine möglichst große Phasengrenzfläche, im Mittelpunkt des Interesses stand. Laut einer Studie [Tatt 94] wird das wirtschaftliche Potential der Verringerung oder gar der Vermeidung von Nachbehandlungsprozessen allein im Bereich der Rühr- und Mischtechnik auf 0,5 bis 10 Millionen US-Dollar pro Jahr und Produkt geschätzt.

Zweites Ziel ist die experimentelle Bestimmung der Maßstabsübertragungsregel, welche beiden Forderungen, nämlich gleiche spezifische Phasengrenzfläche und gleiche Trenngüte, am bestem gerecht wird. Mit der bislang in der Industrie eingesetzten Regel des konstanten spezifischen Leistungseintrages zur Maßstabsvergrößerung werden häufig erhöhte Feinsttropfenanteile im Abscheider der Hauptausführung festgestellt, was neben den schon erwähnten Zusatzkosten durch Nachbehandlung auch erhebliche Kosten durch den Lösungsmittelverlust mit sich bringt, wie zum Beispiel bei der Kupfer-Extraktion [Jack 74]. Da diese Regel auf Messungen in stabilisierten oder in Systemen mit niedrigen Dispersphasenanteilen φ fußt, soll deren Gültigkeit mit einer entsprechenden Messtechnik bei technisch relevanten Dispersphasenanteilen bis zu Werten von $\varphi = 0,5$ überprüft werden.

Als **drittes Ziel** sollen die dabei gewonnenen Erkenntnisse in eine Modellierung des Flüssig/flüssig-Systems in Form einer Tropfenpopulationsbilanz einfließen. Durch eine experimentell fundierte Auswahl der Modellansätze soll die Leistungsfähigkeit heutiger Beschreibungsmodelle und deren Grenzen aufgezeigt werden. Vor allem die Beschreibung der Koaleszenz ist mit erheblichen Unsicherheiten verbunden und soll mithilfe der experimentellen Ergebnisse verbessert werden.

Kapitel 4

Experimentelle Arbeiten

4.1 Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen

Ein Großteil der Versuche wird in diskontinuierlich betriebenen Rührbehältern verschiedener Nennweiten durchgeführt. Die Behälter der Nennweiten $DN\ 150$, $DN\ 190$, $DN\ 300$ und $DN\ 400$ weisen für das Verhältnis von Füllhöhe H zu Behälterinnendurchmesser D einen Wert von 1 auf. Geometrische Vorlage ist der Standardrührbehälter des Fachausschusses 'Mischvorgänge' der Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC). In Abbildung 4.1 auf S. 40 ist der Rührbehälter mit den relevanten Abmessungen bezogen auf den Behälterinnendurchmesser D dargestellt. Alle Behälter bestehen aus Glas und weisen fertigungsbedingt Abweichungen vom Nennmaß von mehreren Millimetern auf, vor allem am Übergang des Klöpperbodens zum zylindrischen Teil.

Sämtliche übrigen Einbauten einschließlich der Rührer sind aus Edelstahl (1.4571) gefertigt. Die Kanten sind entgratet.

Die in diesen Behältern eingesetzten Scheibenrührer sind ebenfalls geometrisch ähnlich (Abbildung 4.2 auf S. 40). Die geometrischen Verhältnisse beziehen sich auf den Rührerdurchmesser d .

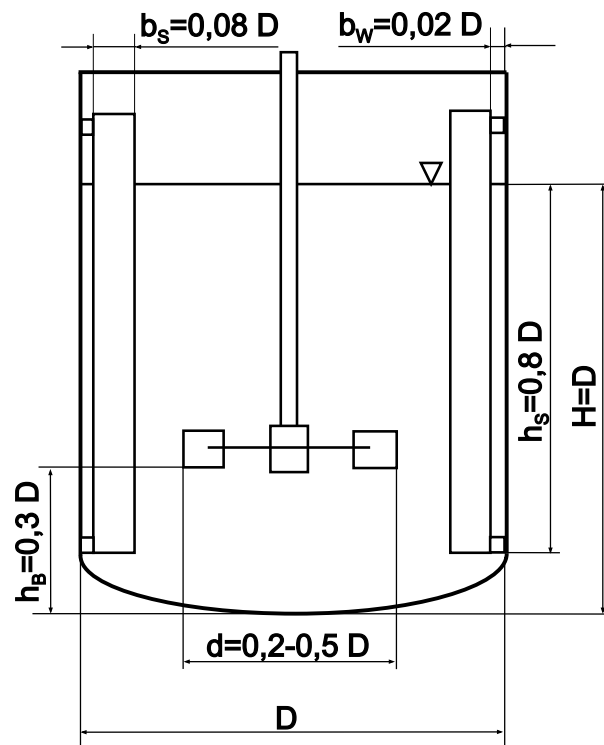


Abbildung 4.1: Rührbehälter $H/D = 1$

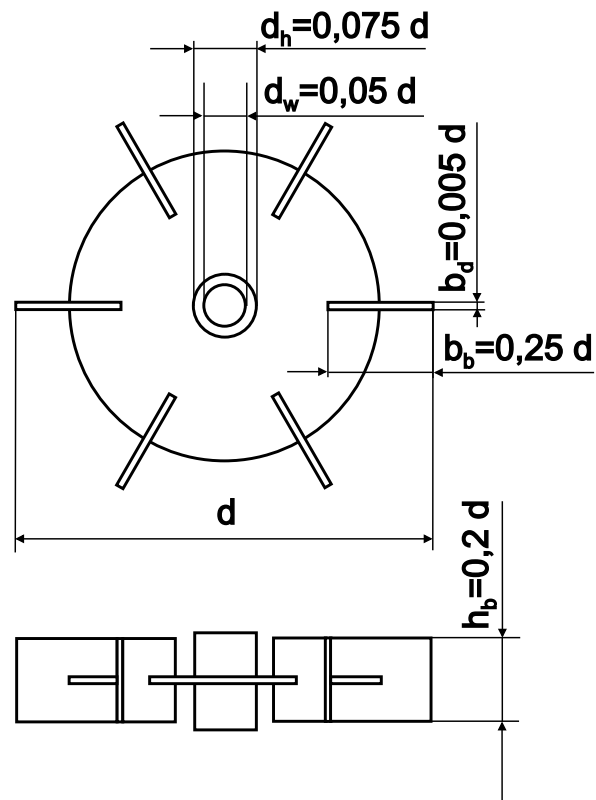


Abbildung 4.2: Scheibenrührer

Mithilfe einer Endoskopmesstechnik [Ritt 99], die in Abschnitt 4.3.2 näher erläutert wird, können an verschiedenen Orten im Rührbehälter Tropfengrößenverteilungen gemessen werden. Die Beeinflussung der Strömung durch diese intrusive Messtechnik ist vergleichsweise gering, der Durchmesser des Endoskopes beträgt 7 mm . Nicht-intrusive Messtechniken sind derzeit nicht in der Lage, bei technisch relevanten Volumenanteilen der dispersen Phase die Tropfengrößenverteilung zu messen.

Im Rahmen einer Forschungs Kooperation mit der BASF AG werden noch zwei weitere Rührbehälter der Nennweiten $DN\ 100$ und $DN\ 450$ eingesetzt. Diese Behälter weisen im Vergleich zu den vorhergehenden eine schlankere Bauform auf, die sich in einem größeren H/D -Verhältnis von $1,6$ widerspiegelt. Hierdurch ist die vergleichende Untersuchung ein- und zweistufiger Rührerkonfigurationen bei gleichem Füllstand möglich, wie in Abbildung 4.3 dargestellt ist.

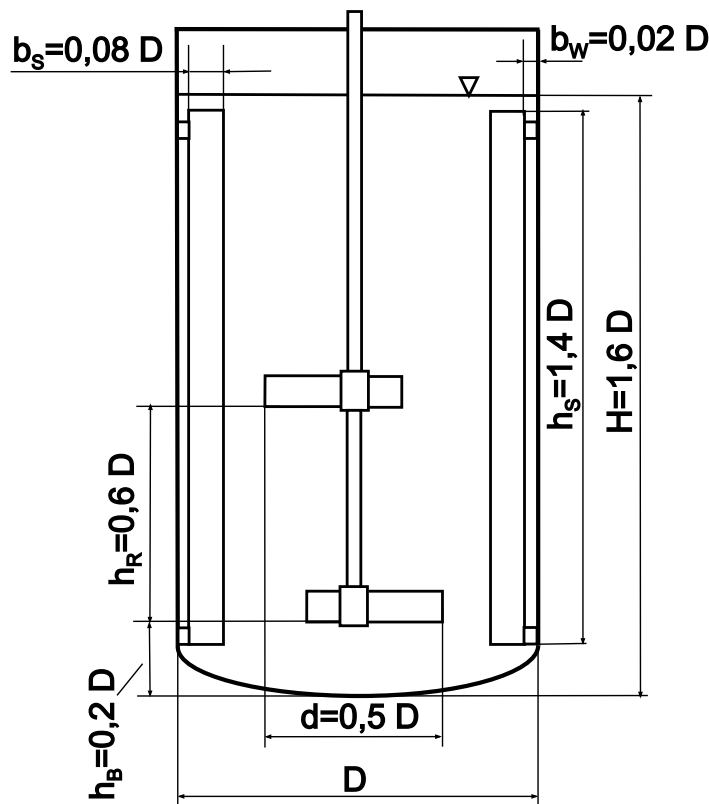


Abbildung 4.3: Rührbehälter $H/D = 1,6$ mit Impellerrührern

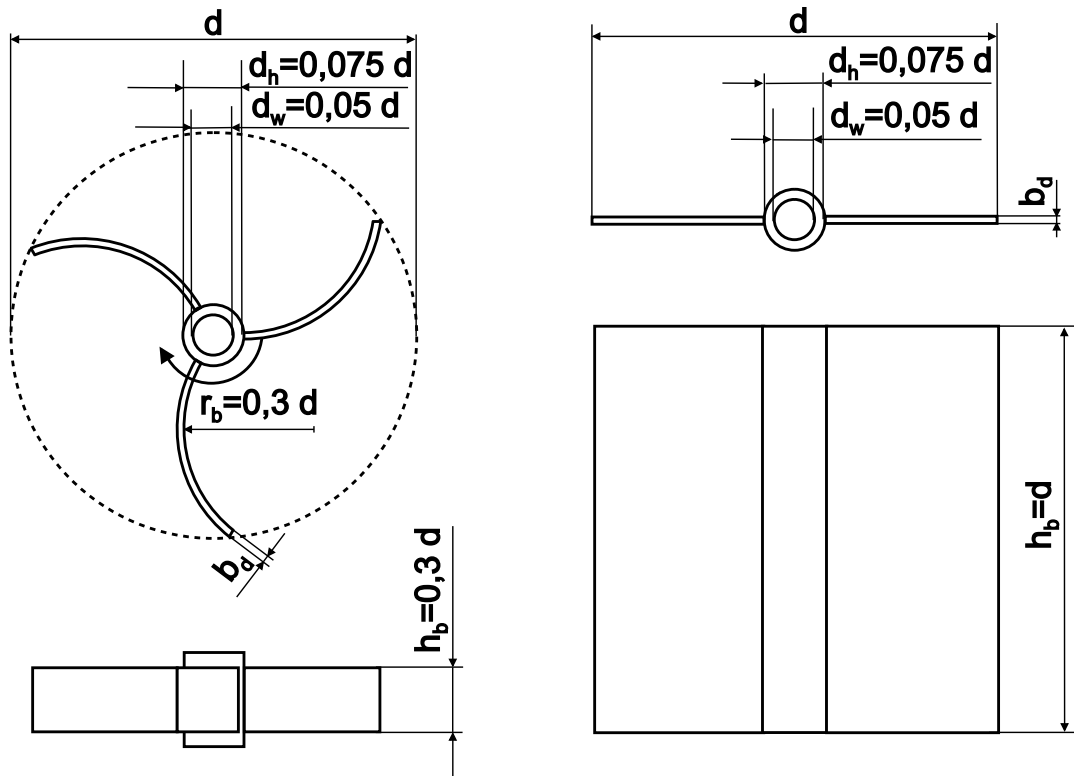


Abbildung 4.4: Impeller- und Blattrührer

Die beiden eingesetzten Rührer (Abbildung 4.4) besitzen Durchmesser, die $0,5D$ entsprechen. Die Blattdicken b_d sind aus fertigungstechnischen Gründen nicht geometrisch ähnlich. Sie betragen bei den Rührern für den Behälter mit der Nennweite $DN\ 100$ 2 mm und für den Behälter mit der Nennweite $DN\ 450$ 3 mm . In Tabelle 4.1 sind die NEWTON-Zahlen der beiden Rührer aufgelistet.

Tabelle 4.1: Ne-Zahlen der Rührertypen für die diskontinuierlichen Versuche in den Behältern $DN\ 100$ und $DN\ 450$

Zweistufiger Impellerrührer	6,3
Blattrührer	7,5

Bei diesen Versuchen steht keine Endoskopmesstechnik zur Verfügung, so dass die Messung der Tropfengrößenverteilung hier entfällt. Stattdessen wird der in der Praxis häufig problematische, verbleibende Feinsttropfenanteil der dis-

persen Phase nach bestimmten Absetzzeiten an einem bestimmten Ort im Rührbehälter gemessen.

Die simultane Messung von Tropfengrößenverteilung und Feinsttropfenanteil gelingt nur in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage. Die Versuche zum Einfluss der Rührerart und -geometrie sowohl auf die Tropfengrößenverteilung als auch auf den Feinsttropfenanteil werden in einer solchen kontinuierlich betriebenen Mixer-Settler-Anlage mit einem Rührbehälter der Nennweite $DN\ 300$ durchgeführt (Abbildung 4.5 auf S.45). Auch er weist ein H/D -Verhältnis von 1 auf und entspricht bezüglich der Geometrie dem Standardrührbehälter der GVC. Im Gegensatz zu den diskontinuierlich betriebenen Rührbehältern verfügt dieser über einen Doppelmantel, so dass die Temperatur im System konstant gehalten werden kann, was aufgrund der langen Versuchszeiten von mehreren Tagen und des permanenten Leistungseintrages über Pumpen und Rührer erforderlich ist, um Stoffeigenschaften konstant halten zu können.

Die Abscheiderauslegung erfolgt nach einem Konzept von HENSCHKE [Hens 95], bei dem Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche dimensioniert werden. Der Innendurchmesser des temperierbaren Teils beträgt hiernach $80\ mm$, dessen Länge $650\ mm$. Laut Herstellerangaben liegt der maximale Volumenstrom bei $100\ l/h$ bei einer minimalen Dichtedifferenz von $\Delta\rho = 50\ kg/m^3$. Beim eingesetzten Stoffsystem Toluol in entionisiertem Wasser mit $\Delta\rho = 138\ kg/m^3$ zeigt der Versuch eine Obergrenze von $120\ l/h$. Die mittlere Verweilzeit im 20 Liter fassenden Rührbehälter beträgt folglich minimal 10 Minuten.

Für konstante, reproduzierbare und pulsationsfreie Volumenströme beider Phasen sorgt je eine Zahnradpumpe ($\dot{V}_{max} = 200\ l/h$, $p_{max} = 6\ bar$). Über das Verhältnis der Volumenströme wird der Phasenanteil am Rührbehältereintritt bestimmt. Nur mit exakt arbeitenden Pumpen ist dieser zuverlässig konstant zu halten. Die Zusammensetzung des Zweiphasengemisches am Rührbehälteraustritt entspricht dem am Eintritt, weil der Austrittsstutzen unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche liegt.

Um eine Aufkonzentrierung der im Abscheider nicht koaleszierten Feinsttropfen mit Durchmessern $d_p \leq 100\ \mu m$ im Flüssigkeitskreislauf zu verhindern,

wird die wässrige Phase durch ein PTFE(Polytetrafluorethylen)-Filter geleitet. Aufgrund der sehr guten Benetzbarkeit der lipophilen Oberfläche durch die organische Phase kommt es am Filter zu Koaleszenz der in der wässrigen Phase verbliebenen Feinsttropfen. Nach dem Transport durch das Filter wird die organische Phase als große Tropfen durch die Strömung abgerissen und gelangt wieder in den Rührbehälter. Einen Eindruck der Wirksamkeit dieses einfachen Feinsttropfenkoaleszierers vermittelt Abbildung 4.6. Mit einem Volumenstrom von 40 l/h wird eine Dispersion (Toluol in Wasser, Phasenanteil $\varphi = 0,1$) durch zwei PTFE-Filter der Porengröße $0,5$ und $5\text{ }\mu\text{m}$ (maximale verfügbare Porenweite bei PTFE-Laborfiltern) geleitet. Die Porengröße des ersten Filters ist offenbar zu klein. Die Tropfen werden nach dem Durchtritt wieder in Tropfen mit Durchmessern $d_p < 50\text{ }\mu\text{m}$ zerteilt. Eine Vergrößerung der Kanaldurchmesser durch den Einsatz eines Filters mit $5\text{ }\mu\text{m}$ Porengröße führt dazu, dass diese Tropfengrößenfraktion nicht mehr vorhanden ist. Das Ergebnis bestätigt sich auch bei anderen Volumenströmen, so dass bei allen kontinuierlichen Versuchen Filter mit $5\text{ }\mu\text{m}$ Porengröße eingesetzt werden, um eine Kumulation von Feinsttropfen im Kreislauf sicher ausschließen zu können.

Zur Messung der Tropfengrößenverteilung im Rührbehälter in Abhängigkeit der Betriebsparameter Verweilzeit t_V , Dispersphasenanteil φ und spezifischer Leistungseintrag P/V wird dasselbe Endoskop wie bei den diskontinuierlichen Versuchen in den Behälterdeckel montiert. Aufgrund der aus optischen Gründen klein gehaltenen Länge des Endoskopes liegt bei diesen Versuchen der Messort konstant 50 mm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Da die Endoskop-Messtechnik einen Messbereich von 30 bis $1000\text{ }\mu\text{m}$ besitzt, die Durchmesser der feinsten Tropfen aber darunter liegen, muss dieser Teil des Tropfengrößenspektrums als Feinsttropfenanteil über eine Probennahme der wässrigen Phase am Ablauf des Abscheiders spektrophotometrisch bestimmt werden.

Neben den Betriebsparametern wird die Auswirkung der Vordispergierung in statischen Mischern auf die Tropfengrößenverteilung im Rührbehälter untersucht. Hierzu kommen 2×4 Mischelemente SMX der Firma Sulzer Chemtec AG für DN 6 zum Einsatz. In Abbildung 4.7 auf S. 46 ist der Aufbau dargestellt.

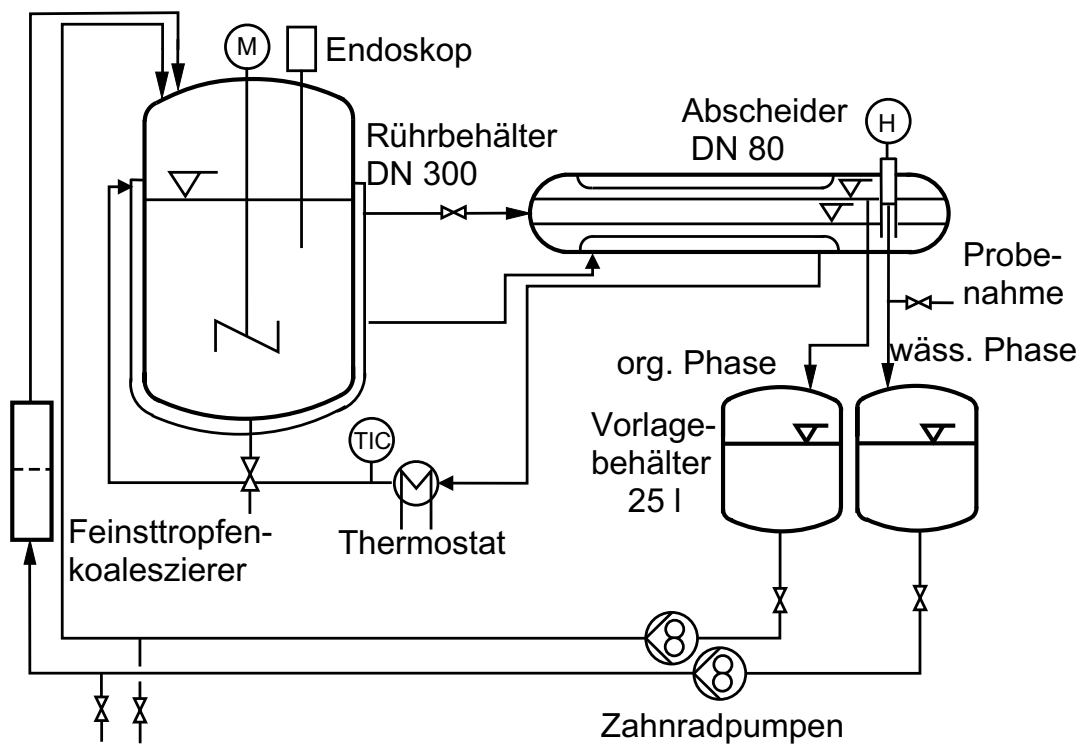


Abbildung 4.5: Mixer-Settler-Anlage

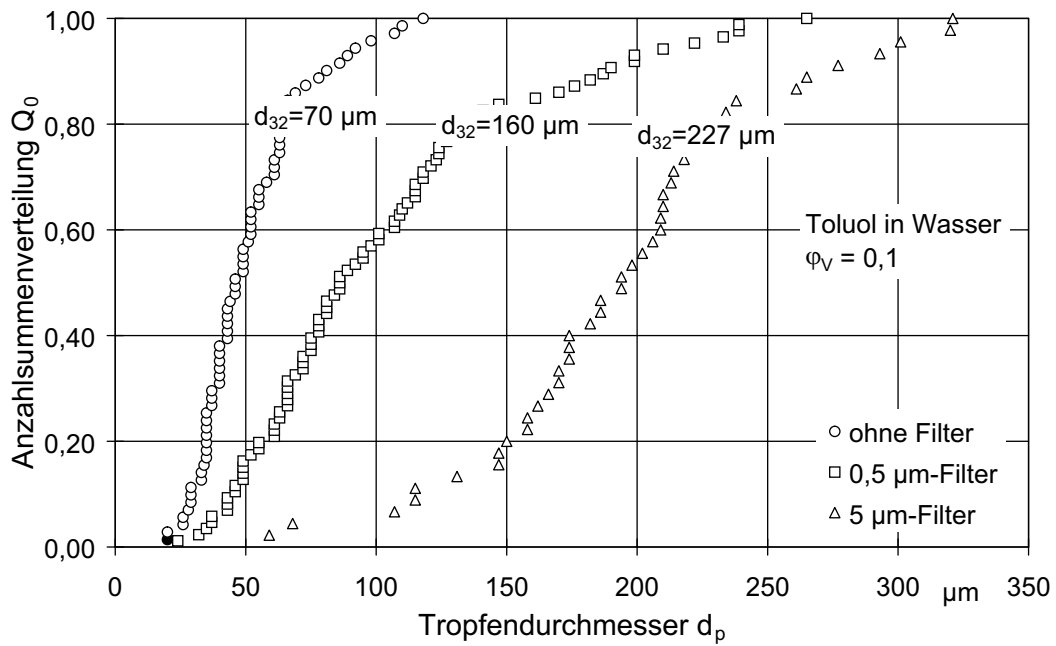


Abbildung 4.6: Feinstropfenkoaleszenz an PTFE-Filtern

Neben den Volumenströmen der beiden Phasen wird der Druckverlust der sta-

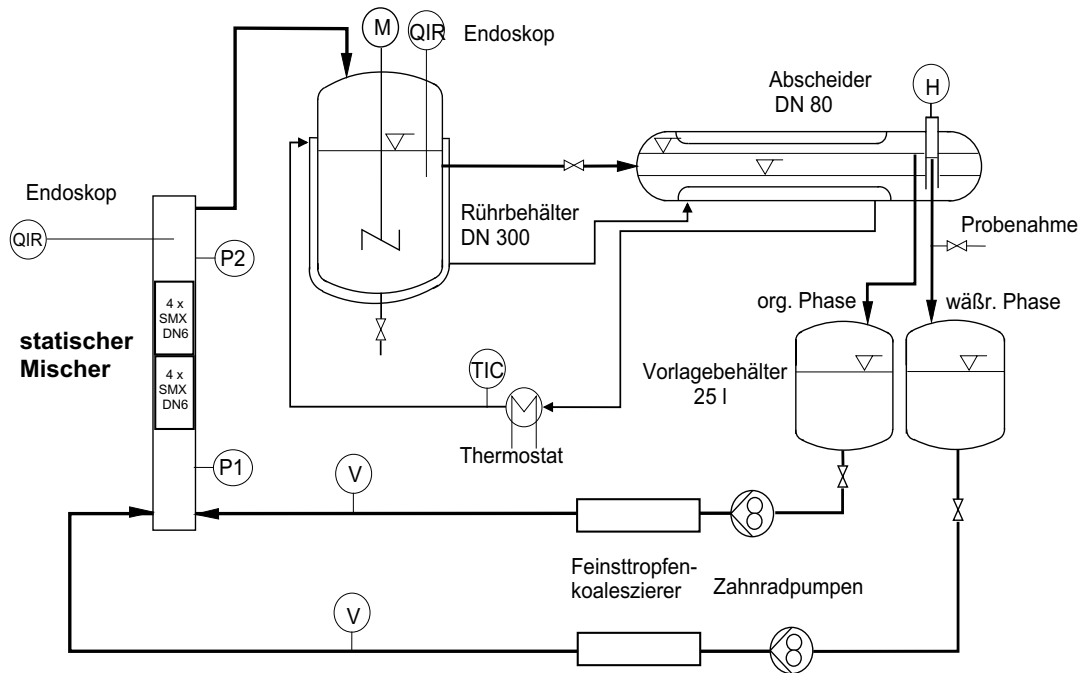


Abbildung 4.7: Aufbau der Mixer-Settler-Anlage mit statischen Mixern

tischen Mischer zur Bestimmung des Leistungseintrages in den statischen Mixern gemessen. Die Effizienz der Vordispergierung wird durch endoskopische Messung des Tropfengrößenspektrums direkt hinter den statischen Mixern bestimmt und mit den Spektren im Rührbehälter mit und ohne statische Mischer bei sonst gleichen Bedingungen verglichen. Unmittelbar vor und hinter den statischen Mixern wird der Druck gemessen, um den spezifischen Leistungseintrag in dem eingeschlossenen Volumen gemäß

$$\frac{P}{V} = \frac{\Delta p \dot{V}}{V} \quad (4.1)$$

berechnen zu können. Der Innendurchmesser beträgt 6 mm , die Länge des Rohrabschnitts 60 mm .

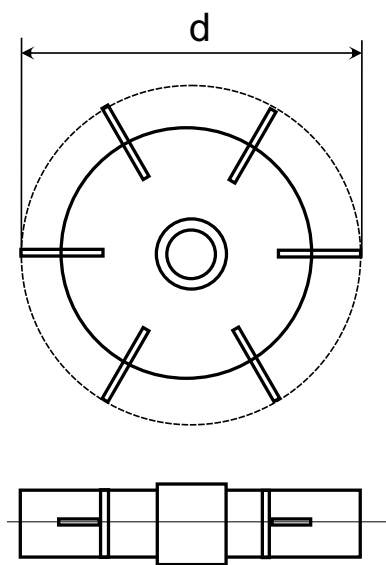
Um die Möglichkeiten der Beeinflussung der Tropfenpopulation durch geometrische Variationen untersuchen zu können, werden in der Anlage ohne statische Mischer (Abbildung 4.5) verschiedene Rührertypen eingesetzt. Zum Einsatz kommen

- der Scheibenrührer als Radialförderer,
- der Schrägblattrührer als axialförderndes Dispergierorgan und
- der Propellerrührer wegen seiner vermeintlich besonders schonenden Dispergiereigenschaften,
- der nachgebaute HE-3 als weiteres axialförderndes Dispergierorgan,
- der Blattrührer als Rührer mit sehr hoher Ne-Zahl.

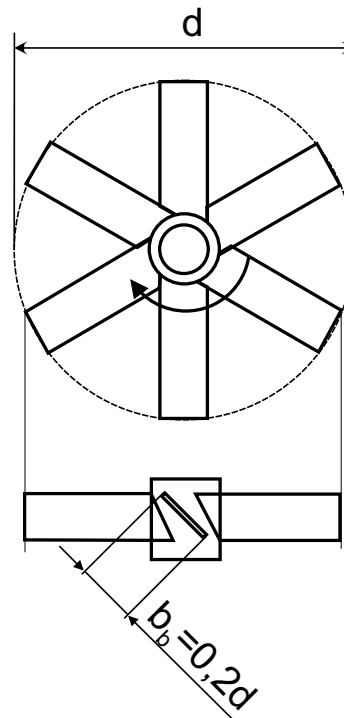
Die Rührerdurchmesser d der in Abbildung 4.8 auf S. 48 dargestellten Rührertypen betragen jeweils $0,3 D$. Die Blattdicke b_d ist bei Scheiben-, Schrägblatt-, HE-3 und Blattrührer mit 2 mm gleich. Verglichen werden die Tropfengrößenverteilungen und der gebildete Feinsttropfenanteil bei gleichem Leistungseintrag.

Bei diesen Versuchen stellt sich die Rührerumfangsgeschwindigkeit w_{tip} als einflussreicher Parameter für die Feinsttropfenkonzentration heraus, so dass in weiteren Versuchen bei gleichem Leistungseintrag Scheibenrührer mit unterschiedlichen Verhältnissen von Rührer- zu Behälterdurchmesser d/D betrachtet werden. Die Einbauhöhe wird ebenso wie die Blattdicke (2 mm) konstant gehalten. Alle übrigen Maße der Scheibenrührer werden mit d skaliert (Abbildung 4.2). Die drei Scheibenrührer haben Durchmesser von $0,2 D$, $0,3 D$ und $0,5 D$. In Tabelle 4.2 sind die eingesetzten Rührer mit den gemessenen NEWTON-Zahlen dargestellt.

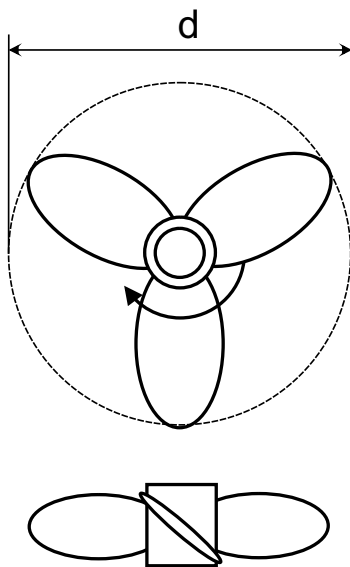
Als eine weitere Option zur Reduktion des Feinsttropfenanteils wird die Dicke und die Form der Rührblätter am Scheibenrührer mit dem Verhältnis $d/D = 0,5$ variiert. Bei der Messung der NEWTON-Zahlen fällt der starke Abfall der Werte mit steigender Blattdicke b_d auf (Tabelle 4.3). Da sich die geometrischen Änderungen vor allem in der unmittelbaren Umströmung der Rührblätter auswirken müssen, liegt die Vermutung nahe, dass sich der Feinsttropfenanteil, da er nur in den Zonen maximaler Energiedissipation erzeugt werden kann, durch eine entsprechende Anpassung der Geometrie verringern lässt. Bei dem Schei-



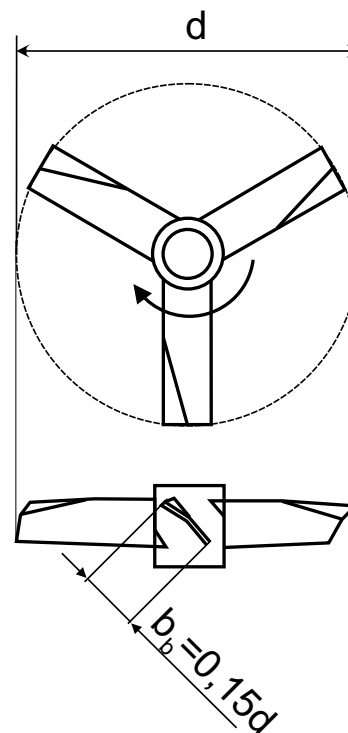
a.) Scheibenrührer



b.) Schrägblattrührer



c.) Propellerrührer



d.) HE-3 Nachbau

Abbildung 4.8: In der Mixer-Settler-Anlage verglichene Rührertypen

Tabelle 4.2: Ne-Zahlen der Rührertypen für die kontinuierlichen Versuche

d/D	0,2	0,3	0,5
Scheibenrührer	4,4	4,0	4,1
Schrägblattrührer	-	1,5	-
Propellerrührer	-	0,4	-
HE-3 Nachbau	-	0,4	-
Blattrührer	-	7,5	-

Tabelle 4.3: Ne-Zahlen der Scheibenrührer $d/D = 0,5$ mit verschiedenen Blattdicken

Blattdicke b_d	2 mm	5 mm	5 mm, rund
Ne-Zahl	4,1	3,9	3,4

benrührer *5 mm, rund* entspricht der Radius der Abrundung an allen Kanten der Blätter der halben Blattdicke.

4.2 Stoffsysteme

Bei allen Versuchen wird die organische Phase in der wässrigen Phase dispergiert. Dies ist der in der Praxis wesentlich häufigere Fall. Durch die Polarität der kontinuierlichen Phase erhalten die Ionenstärke I , definiert als Funktion der Ionenwertigkeit z_i und der Ionenkonzentration c_i

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i, \quad (4.2)$$

und der pH-Wert starken Einfluss auf die Koaleszenzeigenschaften der Dispersionen. Als wässrige Phase wird daher neben entionisiertem Wasser auch Wasser mit definierten Ionenarten und -stärken untersucht. Auch der pH-Wert wird variiert.

In Tabelle 4.4 sind die Stoffeigenschaften der untersuchten Dispersphasen dargestellt. Die Werte gelten für eine Temperatur von 20°C :

Tabelle 4.4: Stoffeigenschaften der untersuchten Dispersphasen bei 20°C

Stoffeigenschaft	ρ_d	η_d	σ
Einheit	kg/m^3	$10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$	$10^{-3}\text{N}/\text{m}$
Tetralin	967	2,3	26
Toluol	860	0,6	30
Hexan	660	0,3	35

Abweichungen der Grenzflächenspannungen von Literaturwerten liegen im Reinheitsgrad der Chemikalien begründet. Tetralin zeichnet sich durch eine Dichte aus, die der des Wassers sehr ähnlich ist. Dadurch ist der Mindestenergieeintrag sehr niedrig, und die Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers von der WEBER-Zahl kann in einem großen Bereich bis zur Eigenbegasung untersucht werden. Aus dem gleichen Grund sind die Auswirkungen unterschiedlicher Ionenstärken und pH-Werte in diesem System gut zu beobachten.

Detaillierte GC-Analysen zeigen eine unerwartete chemische Langzeitinstabilität. Es kommt, wahrscheinlich katalysiert durch Metalloberflächen, zu Oxidationsreaktionen des Tetralins. Die Oxidationsprodukte weisen eine höhere Löslichkeit in Wasser und Lichtabsorption auf, was die Feinsttropfenanalysen verfälscht. Daher wird dieses System für weitere Untersuchungen in der kontinuierlich betriebenen Mixer-Settler-Anlage nicht benutzt.

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem System Tetralin-Wasser werden analoge Versuche mit Hexan/Wasser durchgeführt. Hexan unterscheidet sich in allen drei betrachteten Stoffeigenschaften stark von Tetralin. Zur gleichzeitigen Untersuchung der Beeinflussung der Tropfengrößenverteilung und des Feinsttropfenanteils eignet sich dieses System nicht, weil mit der spektrophotometrischen Feinsttropfenmesstechnik nur aromatische Verbindungen detektiert werden können.

Als drittes Modellstoffsystem wird Toluol/Wasser eingesetzt. Toluol ist spektrophotometrisch nachweisbar, stabil und zeichnet sich durch Stoffeigenschaften aus, die zwischen denen der beiden anderen Systemen liegen.

4.3 Messtechnik

4.3.1 Grenzflächencharakterisierung

Zur Beschreibung koaleszierender Flüssig/flüssig-Systeme ist die Kenntnis der Stoffeigenschaften Dichte ρ , Viskosität η und Grenzflächenspannung σ nicht ausreichend [Ramk 92b]. Das Koaleszenzverhalten wird maßgeblich beeinflusst durch die Phasengrenzflächenadsorption von

- grenzflächenaktiven Substanzen (Tensiden), die sich durch ihren amphiphilen Charakter auszeichnen,
- Makromolekülen oder Feststoffen, die sterische Barrieren bilden,
- Ionen, die zur Ladungstrennung und Ausbildung von elektrischen Doppelschichten führen.

Während die ersten beiden Punkte unmittelbar einsichtig sind, soll der dritte Punkt genauer betrachtet werden, weil Flüssig/flüssig-Systeme mit wässriger kontinuierlicher Phase besonders sensibel auf Veränderungen des Ionenhaushaltes reagieren. Analog zum von DÖRFLER [Doer 94] vorgestellten Hg-Tropfen in Schwefelsäure kommt es bei organischen Tropfen in wässrigen Lösungen zu einer spezifischen Ionenadsorption an der Phasengrenzfläche (Abbildung (4.9)). Dies wird mit der besseren Löslichkeit von Anionen in der organischen Phase erklärt. Nach der nach den Entwicklern DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK benannten DLVO-Theorie reichern sich speziell OH^- -Ionen an der Phasengrenzfläche von Tropfen in Öl-in-Wasser-Emulsionen an. Um nach außen Elektroneutralität zu wahren, baut sich um diese sogenannte innere HELMHOLTZ-Schicht eine äußere HELMHOLTZ-Schicht aus Kationen auf.

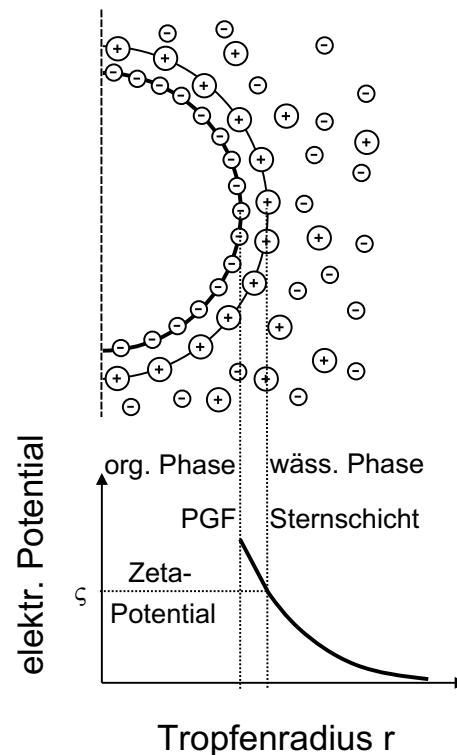


Abbildung 4.9: Potentialverlauf um einen Öltropfen

Die aufgrund ihrer Hydratisierung größeren Kationen können innerhalb dieser Schicht nicht vollständige Elektroneutralität herstellen. Das Restpotential wird Zeta-Potential genannt und durch diffuse Ladungsträger außerhalb der beiden HELMHOLTZ-Schichten, die auch als STERN-Schicht (nach STERN [Ster 24]) bezeichnet werden, abgebaut. Im Gegensatz zum Potential an der Phasengrenzfläche oder innerhalb der Schicht ist das Zeta-Potential messtechnisch erfassbar: Nach NITZSCHE und SIMON [Nitz 97] kommt es beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zu geringfügigen Störungen der Doppelschicht. Die nicht mehr gegebene Elektroneutralität führt zu einer Beschleunigung des Tropfens im elektrischen Feld. Weitere, nicht ausreichend gebundene Ionen werden abgestreift. Aus dem Kräftegleichgewicht zwischen COULOMB- und Reibungskraft folgt eine stationäre Wanderungsgeschwindigkeit, die in neueren Zeta-Potential-Messgeräten mittels LDA bestimmt wird. Die gesamte Messmethode wird Laser-DOPPLER-Elektrophorese genannt. Das Zeta-Potential von Tropfen, deren Durchmesser wesentlich größer ist als die Dicke der Doppelschicht,

ist nach NITZSCHE und SIMON keine Funktion des Tropfendurchmessers. Dies ist bei Tropfen größer als $10\ \mu\text{m}$ in der Regel der Fall. Aus den Werten des Zeta-Potentials der Einzeltropfen lassen sich dann Aussagen zum Koaleszenzverhalten ableiten. Zeta-Potentiale zwischen 0 und $-50\ \text{mV}$ finden sich in gut koaleszierenden Flüssig/flüssig-Systemen, Werte darunter deuten auf eine zunehmende Koaleszenzhemmung durch die Wirkung der Doppelschicht hin.

4.3.2 Tropfengrößenverteilung

Die zu bestimmenden Tropfendurchmesser liegen in der Regel unter 1 mm. Bei technisch relevanten Dispersphasenanteilen φ zwischen 0,05 und 0,5 liegt die maximale optische Eindringtiefe aufgrund der Brechung und Reflexion an den Phasengrenzflächen bei wenigen Millimetern. KRESTA und ZHOU [Kres 98a] geben als obere Grenze des nichtintrusiven Phasen-DOPPLER-Partikelanalysators (PDPA) $\varphi = 0,0003$ an, um größere Eindringtiefen zu ermöglichen. Sollen Messungen an verschiedenen Orten innerhalb der Dispersion vorgenommen werden, müssen diese intrusiv erfolgen. Die Störung der Strömung und damit des Gleichgewichts zwischen Dispergierung und Koaleszenz muss dabei so klein wie möglich gehalten werden. Probenehmende Messtechniken scheiden wegen der unvermeidlichen Änderung dieses Gleichgewichtszustandes in koaleszierenden Systemen von vornherein aus.

Zum besseren Verständnis der Vorgänge in der Dispersion ist die Kenntnis der Tropfengrößenverteilung erforderlich. Die alleinige Bestimmung der spezifischen Phasengrenzfläche durch Streulichtmesssonden ist hierbei nicht ausreichend. Das am Institut entwickelte Endoskop (Abbildung 4.10) erfüllt alle Anforderungen, solange die Unterschiede in den Brechungsindices der beiden Flüssigkeiten sichtbare Phasengrenzflächen erzeugen. Um die optische Transparenz zwischen Linse und Messort zu gewährleisten, ist ein Schutzrohr mit Fenster über das eigentliche Endoskop gestülpt. Der Außendurchmesser des Schutzrohres beträgt $7\ \text{mm}$. Die erforderliche Lichtleistung wird über die Optik umschließende Lichtleiterkabel zugeführt. Eine leistungsfähige Gasentladungs-

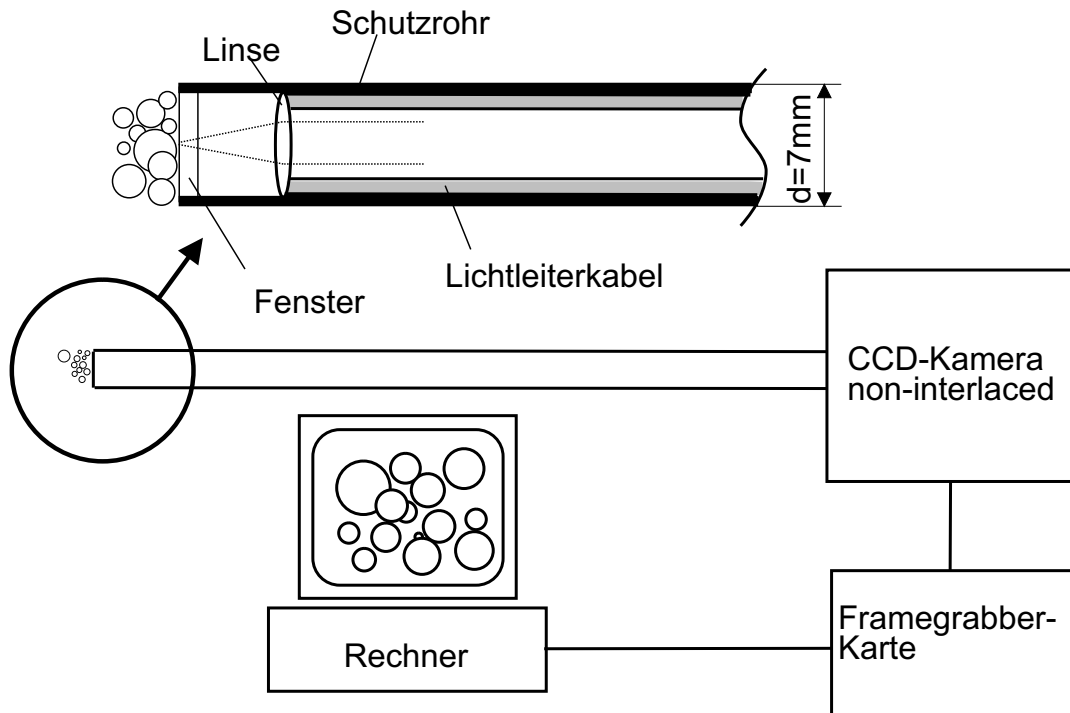


Abbildung 4.10: Endoskop mit Kamera, Framegrabber und PC

lampe mit einer Entladungsenergie von 5 J/Blitz bei einer Halbwertszeit der Entladung von $5 \mu\text{s}$ lässt die scharfe Abbildung von Tropfen mit Geschwindigkeiten bis zu 1 m/s zu (Abbildung 4.11). Die Kreise in den Tropfenzentren sind Reflexionen der um die Linse angeordneten Lichtleiterkabel.

Der Tiefenschärfebereich der Linse liegt bei $400 \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich ein Fehler von bis zu $\pm 10 \%$, bezogen auf den einzelnen Tropfendurchmesser. Dieser Fehler ließe sich nur durch eine größere Linse mit kleinerem Tiefenschärfebereich verringert. Das Endoskop sollte aber, um nicht als zusätzlicher Stromstörer eingestuft werden zu müssen, so dünn wie möglich sein. Zudem heben sich fehlerhafte Größenmessungen, die durch den variablen Abstand zur Linse zustande kommen, im Mittel gegenseitig auf, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Tropfen vor und hinter dem Tiefenschärfebereich gleich ist.

Durch die Beeinflussung der Strömung ist eine Entmischung der dispersen Phase in der Nähe des Beobachtungsfensters denkbar. Zur Kontrolle der Repräsentanz wird in einem zuvor bei konstantem Abstand (in einer Ebene) charakte-

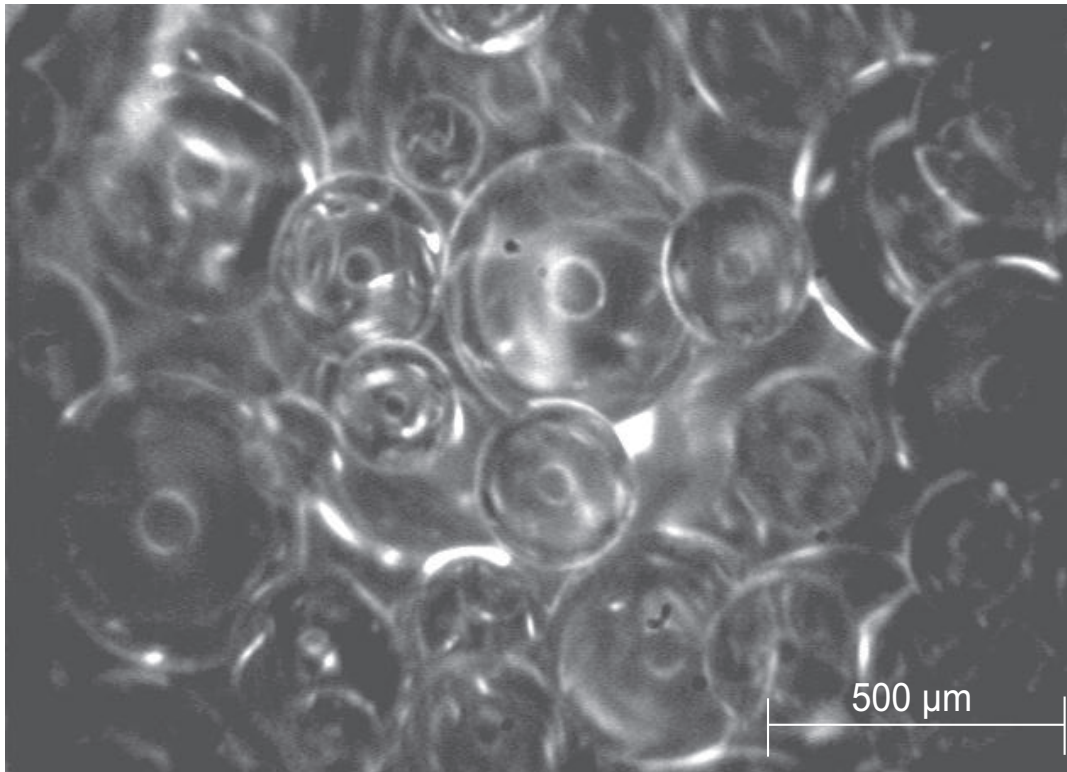


Abbildung 4.11: Toluoltropfen in Wasser bei $\varphi = 0,5$

risierten bidispersen System Glaskugeln in Wasser die entsprechende Partikelgrößenverteilung in der Suspension (im Volumen) gemessen (Abbildung 4.12). Es zeigt sich deutlich, dass trotz des hohen Dichteunterschiedes zum Wasser und einer bewusst unvorteilhaften Anströmung des Endoskopes von hinten durch Positionierung in Wellennähe oberhalb der Rührerblätter des axial nach unten fördernden Schrägblattrührers keine Selektion der Partikeln stattfindet. Die eingesetzten Fraktionen mit SAUTER-Durchmessern von $217\,\mu\text{m}$ und $381\,\mu\text{m}$ werden repräsentativ gemessen. Die im Mittel um den Faktor 5,4 schwereren großen Glaskugeln gelangen trotz ihrer höheren Trägheit in den Tiefenschärfbereich des Endoskopes. Bei flüssigen Zweiphasensystemen mit kleinerer Dichtedifferenz ist daher ebenfalls mit einer repräsentativen Messung aller Tropfengrößen zu rechnen.

Aus Abbildung 4.11 ist ersichtlich, dass eine automatisierte Tropfengrößenbestimmung mittels digitaler Bilddatenverarbeitung aufgrund der vielfältigen Reflexionen und Brechungen an den Phasengrenzflächen, die ein System bei

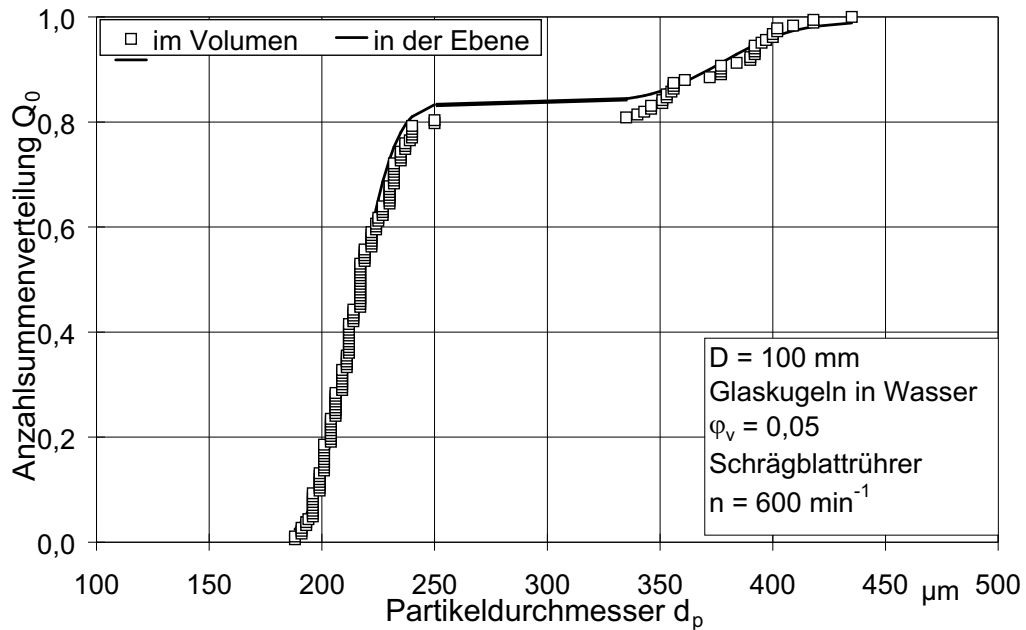


Abbildung 4.12: Zur Repräsentanz der gemessenen Partikelgrößenverteilungen am Beispiel eines bidispersen Systems Glaskugeln in Wasser bei $\varphi = 0,05$

technisch relevanten Dispersphasenanteilen mit sich bringt, bei der Kantendetektion eines einzelnen Tropfens große Fehlerpotentiale birgt. Weder mit kommerzieller Bilddatenverarbeitungs-Software noch mit einem eigenen Programm ist es gelungen, die Fehlerrate der digitalen Auswertung auf ein akzeptables Maß zu senken. Da die visuelle Auswertung derzeit unverzichtbar scheint, wird sie durch ein Hilfsprogramm unterstützt, so dass die Auswertung von mehreren 100 Tropfen innerhalb einer Stunde möglich wird.

Um den zeitlichen Aufwand bei der Bestimmung eines Tropfengrößenspektrums in einem erträglichen Rahmen zu halten, andererseits aber auch verlässliche Aussagen bezüglich der Tropfengrößenverteilung und des SAUTER-Durchmessers machen zu können, muss die erforderliche Anzahl der auszuwertenden Tropfen N_p (Stichprobenumfang) abgeschätzt werden. Der Vertrauensbereich $m_{\overline{d_{10}}}$ für den statistischen Mittelwert d_{10} ist gegeben durch [Dubb 90]:

$$m_{\overline{d_{10}}} = \pm \frac{t s}{\sqrt{N_p}}. \quad (4.3)$$

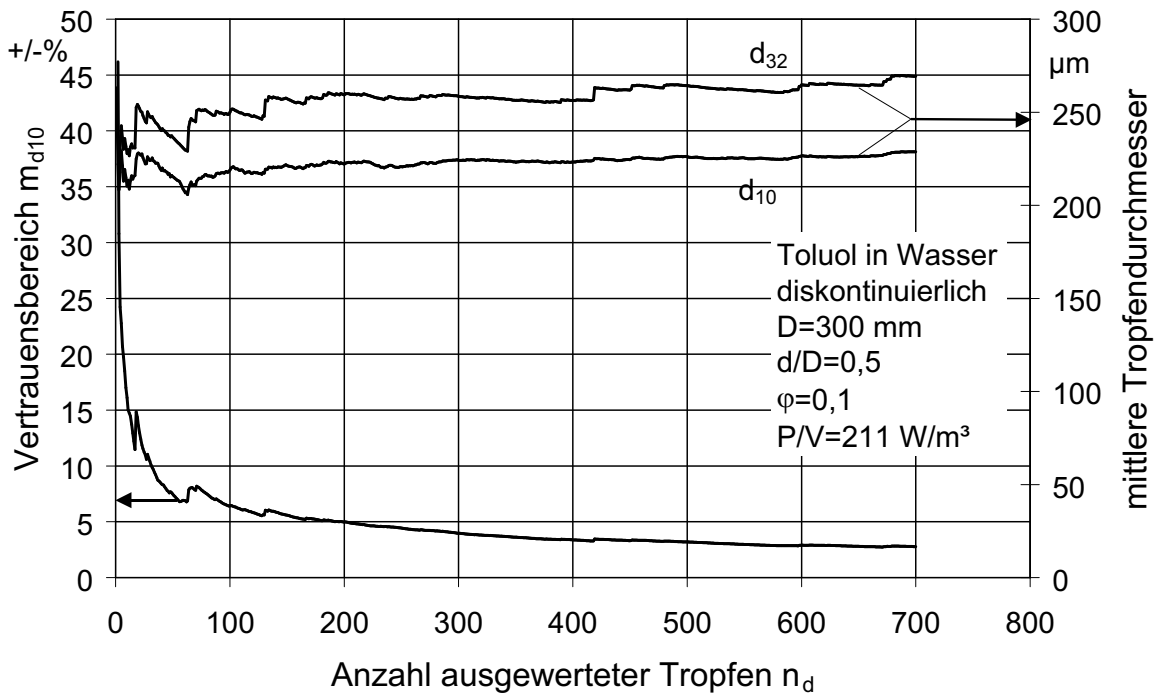


Abbildung 4.13: Erforderliche Anzahl ausgewerteter Tropfen

Mit t wird der Korrekturfaktor nach STUDENT bezeichnet, der eine Funktion der statistischen Sicherheit P_t ist und Tabellen entnommen werden kann [Dubb 90]. s ist die Standardabweichung der Stichprobe und wird definiert durch:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N_p - 1} \left(\sum_{i=1}^{N_p} d_{p,i}^2 - d_{10} \sum_{i=1}^{N_p} d_{p,i} \right)}. \quad (4.4)$$

Eine Steigerung der Anzahl der Tropfengrößenmessungen wirkt proportional zu $1/\sqrt{N_p}$ auf den Vertrauensbereich $m_{d_{10}}$, mit steigendem N_p wird die Verbesserung des Vertrauensbereichs immer geringer. Weiterhin ist aus Gl. (4.3) ersichtlich, dass auch die Standardabweichung der Verteilung den Vertrauensbereich und damit die erforderliche Anzahl auszuwertender Tropfen bestimmt. Aus diesem Grund muss die Anzahl experimentell bestimmt werden. In Abbildung 4.13 ist der auf den Mittelwert bezogene Vertrauensbereich über der Anzahl ausgewerteter Tropfen exemplarisch dargestellt. Das gut koaleszierende System Toluol/Wasser zeichnet sich durch eine breite Tropfengrößenverteilung

aus. Bei einer gewählten statistischen Sicherheit P_t von 99 % unterschreitet der Vertrauensbereich $m_{d_{10}}$ bezogen auf d_{10} den Wert von 5 %, wenn 200 Tropfen ausgewertet worden sind. Mit einer Sicherheit von 99 % verändert also ein weiterer ausgewerteter Tropfen den arithmetischen Mittelwert nicht stärker als um 5 % nach oben oder unten.

Bei der Berechnung des SAUTER-Durchmessers wirken sich große Tropfen wesentlich stärker aus, wie an den größeren Schwankungen deutlich zu erkennen ist. Aber auch hier verändert sich d_{32} nur noch um weniger als 5 % bei einer Steigerung der Anzahl ausgewerteter Tropfen von 200 auf 700, so dass unter Berücksichtigung der übrigen Messungenauigkeiten 200 Tropfen als minimale Anzahl gewählt werden.

Festzuhalten bleibt, dass mit dieser Tropfenmesstechnik die repräsentative, örtlich aufgelöste Tropfengrößenbestimmung in koaleszierenden Systemen bei technisch relevanten hohen Dispersphasenanteilen gelingt.

4.3.3 Feinsttropfenanteil

Bei den diskontinuierlichen Versuchen nach Abschalten des Rührers sowie bei den kontinuierlichen Versuchen am Ablauf des Abscheiders befindet sich noch ein geringer Anteil disperser Phase in der kontinuierlichen Flüssigkeit, der sich in einer Trübung widerspiegelt. Die Tropfengrößen dieser als Feinsttropfenanteil bezeichneten Fraktion des Tropfengrößenspektrums liegen teilweise außerhalb des Messbereichs der Endoskopmesstechnik zwischen 1 und $100\ \mu\text{m}$. Zur zuverlässigen Bestimmung zumindest des Phasenanteils dieser Tropfengrößenfraktion ist daher eine alternative Messtechnik erforderlich. Eine direkte Messung des Phasenanteils im zweiphasigen System durch Zentrifugieren o. ä. ist aufgrund der geringen Mengen ($< 0,1\ \%$) und der großen Fehler durch Adhäsion an Glaswänden nicht sinnvoll. Daher wird eine extraktive Methode entwickelt, mit der die Konzentrationsmessung dieses Anteils in einer homogenen Lösung gelingt. Mit Hilfe der Spektrophotometrie sind solche quantitativen Analysen auf einfache Weise möglich, sofern eine Wellenlänge existiert, die vom extrahierten

Stoff stark und vom Extraktionsmittel nicht oder nur schwach absorbiert wird. Aromatische Kohlenwasserstoffe zeichnen sich wegen des Benzolringes durch eine hohe Absorption im UV-Bereich aus. Alkane zeigen diese Eigenschaft nicht. Daher ist die Bestimmung des Feinsttropfenanteils von Hexan in Wasser mit dieser Methode nicht möglich. Vielmehr wird Hexan hier als Extraktionsmittel für die aromatischen Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Die Lichtintensität I_0 des durch die aromatifreie Vergleichslösung geleiteten Strahls wird mit der Intensität I der Probenlösung in Quarzküvetten der Dicke s verglichen. Als Ergebnis des Vergleichs wird nach LAMBERT die Extinktion bestimmt:

$$E \equiv \lg \frac{I_0}{I} = k_1 s. \quad (4.5)$$

Nach BEER ist die Konstante k_1 linear mit der Konzentration der absorbierenden Komponente verknüpft,

$$k_1 = k_2 c, \quad (4.6)$$

so dass Konzentrationen in der Regel mit dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz aus gemessenen Extinktionen E bei konstanter Schichtdicke bzw. Küvettengeometrie ermittelt werden:

$$E = k_3 c. \quad (4.7)$$

Die Konstante k_3 ist über eine Kalibrierung zu bestimmen.

Bei einer Wellenlänge von 250 nm ist die Lichtabsorption durch die Benzolringe signifikant und wird zur Bestimmung der Konzentration gewählt. Bei der Kalibrierung zeigt sich, dass durch die Wahl eines quadratischen Zusammenhangs zwischen Extinktion und Konzentration

$$E = k_4 c^2 + k_5 c + k_6 \quad (4.8)$$

bei gleicher Genauigkeit gegenüber dem linearen Zusammenhang der Messbereich deutlich erweitert werden kann. Die Konstanten k_4 bis k_6 müssen über die Kalibrierung ermittelt werden. Da sie nicht nur von stoffspezifischen, sondern auch von gerätespezifischen Größen wie zum Beispiel der Güte des Photomultipliers im Spektrophotometer abhängen, sind die Werte nicht übertragbar und werden daher hier nicht aufgeführt.

Bei den diskontinuierlichen Versuchen wird bei beiden Behältern auf derselben Höhe (65 mm oberhalb des Bodens) bei bestimmten Absetzzeiten nach Abstellen des Rührers eine repräsentative Probe gezogen und spektrophotometrisch analysiert.

In analoger Weise erfolgt bei den kontinuierlichen Versuchen die Probennahme aus dem Abscheiderablauf in verschließbare Gefäße, die vorher mit der entsprechenden Menge Hexan gefüllt worden sind, so dass nach Extraktion der aromatischen Verbindungen aus dem Wasser ohne weitere Verdünnung die Konzentrationsbestimmung über Extinktionsmessung erfolgen kann.

Der Vergleich mit gaschromatografischen Messungen zeigt relative Abweichungen unter 5 % bei der Analyse von Toluoltropfen in Wasser. Wiederfindungsexperimente ergeben, dass nahezu 100 % des gelösten und dispersen Toluols nach der Extraktion in Hexan gelöst vorliegen. Die Werte schwanken zwischen 2 und 3 % um den Erwartungswert.

Mithilfe dieser Messtechnik wird auch die Löslichkeit von Toluol in Wasser bestimmt, weil die Werte aus der Literatur massebezogen bei 20°C zwischen 450 ([Step 79]) und 580 ppm ([Arlt 79]) liegen. Eigene Messungen ergeben einen Wert von 455 ppm, was den unteren Wert bestätigt.

Bei den diskontinuierlichen Versuchen in den Behältern mit den Nennweiten DN 100 und DN 450 steht ein Laserbeugungsspektrometer (MasterSizer, Malvern Instruments) zur Bestimmung des Tropfengrößenspektrums des Feinstropfenanteils zur Verfügung. Um Koaleszenzvorgänge nach der Probennahme zu vermeiden, werden die Proben in eine Emulgatorlösung (SDS: Sodiumdodecylsulfat) gezogen und dort sofort stabilisiert. Nun können sie den Erfordernissen des Messgerätes entsprechend verdünnt werden.

Kapitel 5

Mathematische Modellierung

5.1 Populationsbilanz

In Abschnitt 2.6 wurden die einzelnen Terme der Populationsbilanz vorgestellt. Die aufgeführten und von der jeweiligen Tropfengröße abhängigen Dispergier- und Koaleszenzraten sind dabei nicht weiter erläutert worden. Ihre experimentelle Bestimmung ist zum einen sehr aufwendig, und zum anderen sind die Ergebnisse nicht auf andere Systeme übertragbar. Daher wird in diesem Abschnitt eine weitgehend physikalisch fundierte Modellierung der Dispergier- und Koaleszenzprozesse in Form einer Populationsbilanz vorgestellt. Zum Verständnis des Modells von TAVLARIDES und TSOURIS [Tavl 94] ist eine detaillierte Formulierung der Bilanz, wie sie von GERSTLAUER [Gers 99] vorgeschlagen wird, erforderlich:

HULBURT und KATZ [Hulb 64] unterteilen die Eigenschaften eines Individuums einer dispersen Phase in interne Koordinaten $\vec{e}$ und externe Koordinaten $\vec{x}$:

$$\vec{e} = \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_i \\ \vdots \\ e_m \end{pmatrix} \quad \vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Während die externen Koordinaten Ortskoordinaten darstellen, beinhalten die internen Koordinaten die Partikeleigenschaften, wie zum Beispiel den Durchmesser oder auch die Konzentration einer Komponente.

Zur Beschreibung der dispersen Phase zu einem bestimmten Zeitpunkt dient die Anzahldichtefunktion $f(\vec{e}, \vec{x}, t)$. Die Gesamtzahl an Individuen, die sich zum Zeitpunkt t im Volumen $V_{\vec{e}}$ im Raum der Eigenschaftskordinaten und $V_{\vec{x}}$ im Raum der Ortskoordinaten befinden, ist:

$$N(t) = \int_{V_{\vec{x}}} \int_{V_{\vec{e}}} f(\vec{e}, \vec{x}, t) dV_{\vec{e}} dV_{\vec{x}}. \quad (5.2)$$

Die Einheit von f ist allgemein:

$$[f(\vec{e}, \vec{x}, t)] = \frac{\text{Anzahl}}{m^3 \prod_{i=1}^m [e_i]}. \quad (5.3)$$

Im vorliegenden Fall sind die Individuen Tropfen der dispergierten Phase, deren Anzahl durch Dispergierung und Koaleszenz verändert wird. Gestützt auf experimentelle Ergebnisse im System Toluol/Wasser wird die Tropfengrößenverteilung als ortsunabhängig angenommen. Außerdem wird nur die Größe des Tropfens als Eigenschaftskordinate berücksichtigt. Wenn zudem nur kugelförmige Tropfen angenommen werden, was sich im betrachteten System experimentell außerhalb des Rührerausströmbereichs ebenfalls bestätigen lässt, kann die Anzahldichtefunktion für die Eigenschaftskordinate d_p oder äquivalent für V_p

vereinfacht werden zu $f_{d_p}(d_p, t)$ und $f_{V_p}(V_p, t)$. Die Einheiten dieser beiden Größen sind:

$$[f_{d_p}] = \frac{\text{Anzahl}}{m^3 m} \quad [f_{V_p}] = \frac{\text{Anzahl}}{m^3 m^3}. \quad (5.4)$$

Da die Gesamtzahl der Tropfen $N(t)$ im betrachteten Kontrollvolumen unabhängig von der Eigenschaftskoordinate ist, muss folgende Beziehung gelten:

$$N(t) = \int_0^\infty f_{V_p}(d_p, t) dV_p = \int_0^\infty f_{d_p}(d_p, t) dd_p. \quad (5.5)$$

Die Berechnungsgleichungen für die erforderlichen Anzahldichtefunktionen werden zunächst mit der Eigenschaftskoordinate V_p formuliert und dann mit

$$V_p = k_V d_p^3 \quad (5.6)$$

transformiert, wobei der konstante Faktor k_V bei Kugeln $\pi/6$ beträgt. Für das differentielle Volumen dV_p folgt dann durch Ableiten von Gl. (5.6):

$$dV_p = 3k_V d_p^2 dd_p. \quad (5.7)$$

Aus Gl. (5.5) folgt, dass die Anzahldichtefunktionen f_{V_p} und f_{d_p} über folgende Beziehung miteinander verknüpft sein müssen:

$$f_{V_p}(V_p, t) = \frac{f_{d_p}(d_p, t)}{3k_V d_p^2}. \quad (5.8)$$

Die Bilanz der Anzahl der Tropfen im Kontrollvolumen lässt sich bei der Betrachtung des absatzweise betriebenen Rührbehälters ohne Transportströme in den Behälter folgendermaßen vereinfachen:

$$\frac{dN(t)}{dt} = Q - S. \quad (5.9)$$

Der Quellterm Q und der Senkenterm S geben an, wieviele Tropfen pro Zeit im Kontrollvolumen entstehen bzw. verschwinden. Sie können ebenfalls als Integral der Quelldichtefunktion geschrieben werden:

$$Q - S = \int_0^\infty f_{V_p}^{Q-S}(V_p, t) dV_p. \quad (5.10)$$

Dabei wird weiterhin vereinfachend angenommen, dass die Quelldichtefunktion ortsunabhängig ist. Da das Kontrollvolumen zeitinvariant ist, gilt:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_0^\infty \frac{\partial f_{V_p}(V_p, t)}{\partial t} dV_p. \quad (5.11)$$

Für die integrale Bilanz ergibt sich:

$$\int_0^\infty \frac{\partial f_{V_p}(V_p, t)}{\partial t} dV_p = \int_0^\infty f_{V_p}^{Q-S}(V_p, t) dV_p. \quad (5.12)$$

Die lokale Bilanz lautet dann:

$$\frac{\partial f_{V_p}(V_p, t)}{\partial t} = f_{V_p}^{Q-S}(V_p, t) \quad (5.13)$$

Die Ableitung physikalisch fundierter Quelldichtefunktionen ist das Ziel der nächsten Abschnitte.

Ein besonderer Vorteil der Formulierung als Dichtefunktionen ist darin begründet, dass anstelle der Anzahldichtefunktion auch die Dichtefunktion einer anderen extensiven Zustandsgröße Ψ beschrieben werden kann. Diese Dichtefunktion ergibt sich aus der Multiplikation der Anzahldichtefunktion und der Zustandsgröße Ψ :

$$f^\Psi = \Psi(\vec{e}) f(\vec{e}, \vec{x}, t). \quad (5.14)$$

Bei der Herleitung der Dispergierrate wird zum Beispiel die Energiedichtefunktion gesucht. Die Anzahldichtefunktion ist hier die Wirbelpopulation (Index e =eddy). Durch Multiplikation mit der Energie eines einzelnen Wirbels als Funktion der Wellenzahl k folgt für die Energiedichtefunktion:

$$f_{k,e}^E(k) = e(k) f_{k,e}(k, t). \quad (5.15)$$

In einer ausgebildeten turbulenten Strömung ist die Anzahldichtefunktion der Wirbelpopulation zeitinvariant. Anstelle der so gewonnenen Energiedichtefunktion $f_{k,e}^E$ findet man in der Literatur die in Kapitel 2.1 eingeführte massebezogene Energiedichtefunktion $E(k)$, die dort Energiespektrum genannt wurde:

$$E(k) = \frac{1}{\rho_c} f_{k,e}^E(k). \quad (5.16)$$

Durch die Betrachtung der Anzahldichtefunktionen lassen sich also Gleichungen für die Dispergier- und Koaleszenzraten, die auf physikalischen Modellvorstellungen fußen, ableiten und leicht in die Bilanz integrieren.

Die lokale Populationsbilanz kann so als Produkt von Zustandsgrößen wie Dispergier- oder Koaleszenzraten und den zugehörigen Anzahldichteverteilungen formuliert werden. Zur besseren Übersicht werden die Bilanzen getrennt voneinander für reine Dispergierung und reine Koaleszenz erstellt. Vereinfachend wird angenommen, dass ein Tropfen nur in zwei Tochtertropfen dispergiert wird. Ebenso gilt für die Koaleszenz, dass sich nur zwei Tropfen zu einem größeren verbinden. Für die reine Dispergierung lautet die lokale Populationsbilanz (Bezeichnungen wie in Abbildung 2.4):

$$\frac{df_{V_p}(V_p, t)}{dt} = -\beta(V_p)f_{V_p}(V_p, t) + \int_{V_p}^{\infty} \beta(V_p'')\gamma(V_p, V_p'')v(V_p'')f_{V_p}(V_p'', t)dV_p'' \quad (5.17)$$

$\beta(V_p)$ ist die Dispergierrate mit der Einheit s^{-1} . Die Anzahl der bei der Dispergierung des Tropfens V_p'' entstandenen Tropfen ist $v(V_p'')$. Sie wird hier auf Zwei festgelegt. $\gamma(V_p, V_p'')$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Tochtertropfen. Für sie muss ebenfalls eine Annahme getroffen werden (S. 75).

Für reine Koaleszenz lautet die lokale Bilanz:

$$\begin{aligned} \frac{df_{V_p}(V_p, t)}{dt} = & -f_{V_p}(V_p, t) \int_0^{\infty} \theta(V_p, V_p')\alpha(V_p, V_p')f_{V_p}(V_p', t)dV_p' + \\ & + \frac{1}{2} \int_0^{V_p} \theta(V_p - V_p', V_p')\alpha(V_p - V_p', V_p')f_{V_p}(V_p - V_p', t)f_{V_p}(V_p', t)dV_p' \end{aligned} \quad (5.18)$$

$\theta(V_p, V_p')$ beschreibt die Kollisionsfrequenz zweier Tropfen. Abhängig von der Koaleszenzeffizienz $\alpha(V_p, V_p')$ führt dies zu einer Verringerung der Population der Tropfen mit dem Volumen V_p . Das Produkt aus Kollisionsfrequenz θ und Koaleszenzeffizienz α wird im folgenden Koaleszenzrate R genannt.

Die vier Größen Kollisionsfrequenz θ , Koaleszenzrate R , Dispergierrate β und Tochtertropfen-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion γ müssen noch beschrieben

werden.

5.1.1 Kollisionsfrequenz

Sowohl Dispergier- als auch Koaleszenzrate werden in Anlehnung an einen Ansatz von PRINCE und BLANCH [Prin 90] als Ergebnis einer erfolgreichen Kollision zweier Individuen modelliert. Bei der Dispergierung kollidiert ein Tropfen mit einem Wirbel, bei der Koaleszenz kollidieren zwei Tropfen miteinander. Die Möglichkeit, dass nicht jede Kollision zu einer Dispergierung oder Koaleszenz führt, wird über Effizienzfaktoren bei der Berechnung der entsprechenden Raten berücksichtigt. Die Kollisionsfrequenz wird analog zur kinetischen Gastheorie [Kenn 38] für Moleküle berechnet (Abbildung 5.1).

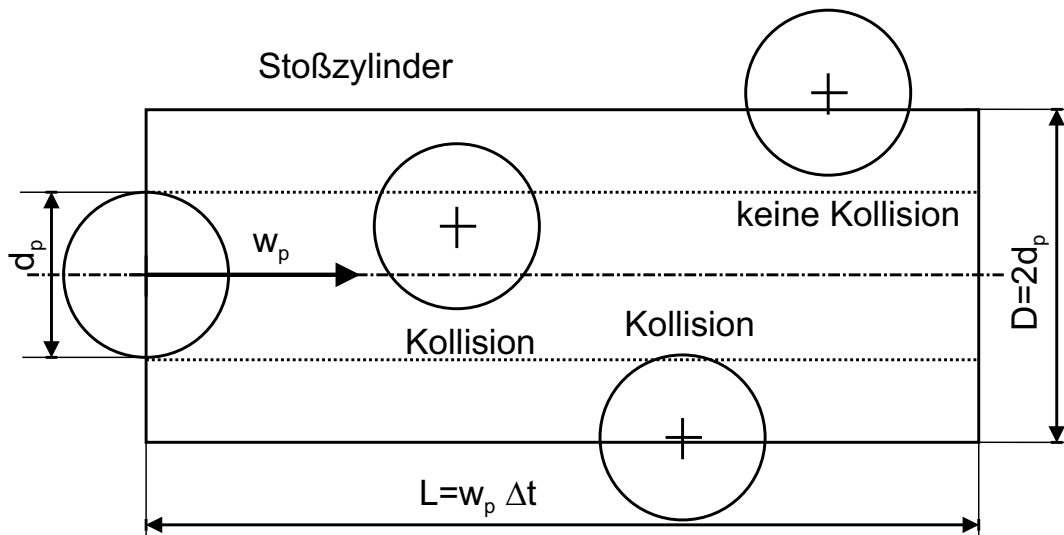


Abbildung 5.1: Stoßzylinder zur Modellierung der Kollisionsfrequenz

Dabei wird von einer Partikel ausgegangen, die während der Zeit Δt mit der Geschwindigkeit w_p einen Zylinder mit dem Querschnitt πd_p^2 und der Länge $w_p \Delta t$ durchdringt. Befindet sich das Zentrum einer gleichgroßen weiteren Partikel, die relativ zur ersten als ruhend angenommen wird, in diesem Zylinder, kommt es zur Kollision. Für Partikeln unterschiedlicher Größe lässt sich in analoger Weise eine Kollisionsfrequenz ableiten:

$$\theta(d_p, d'_p) = \frac{\pi}{4} (d_p + d'_p)^2 w_r. \quad (5.19)$$

TAVLARIDES und TSOURIS [Tavl 94] setzen für die Relativgeschwindigkeit w_r

$$w_r = (w_p^2 + w_{p'}^2)^{1/2}. \quad (5.20)$$

Um der turbulenzdämpfenden Wirkung der dispersen Phase Rechnung zu tragen, nutzen sie einen Ansatz von DOULAH [Doul 75]. Er kann zeigen, dass die Erhöhung der effektiven Viskosität ν^* der Dispersion im Vergleich zur (kinematischen) Viskosität der reinen kontinuierlichen Phase ν_c mit einer Verringerung der Energiedissipation einher geht:

$$\frac{\varepsilon_{M,c}}{\varepsilon_M^*} = \left(\frac{\nu^*}{\nu_c} \right). \quad (5.21)$$

Dieses Phänomen wird u.a. mit zusätzlicher Dissipation infolge der Oszillation und Bildung neuer Phasengrenzflächen und dem konvektive Transport der dispersen Phase erklärt. In Flüssig/flüssig-Dispersionen sind die Dichtedifferenzen häufig sehr gering, so dass Gl. (5.21) auch für dynamische Viskositäten formuliert werden kann. Für die Viskosität der Dispersion teilt TAYLOR [Tayl 32] die Gleichung

$$\eta^* = \eta_c \left[1 + 2,5\varepsilon \left(\frac{\eta_d + 0,4\eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right) \right] \quad (5.22)$$

mit. TAVLARIDES und TSOURIS formulieren hieraus einen Dämpfungsfaktor unter Nutzung von Gl. (2.17):

$$DF(\varphi) = \frac{\overline{w_{r,c}'^2}}{\overline{w_r^{*'}^2}} = \left(\frac{\varepsilon_{M,c}}{\varepsilon_M^*} \right)^{2/3} = \left[1 + 2,5\varphi \left(\frac{\eta_d + 0,4\eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right) \right]^2. \quad (5.23)$$

Zur Beschreibung der mittleren Tropfengeschwindigkeit $\overline{w_p}$ nutzen sie eine Gleichung von HINZE [Hinz 59]:

$$\overline{w_p^2} = \frac{2}{3} \int_k^\infty E(k) dk. \quad (5.24)$$

Mit der Gleichung von BATCHELOR [Batc 70] für das Energiespektrum $E(k)$

$$E(k) = 1,7\varepsilon_M^{2/3} k^{-5/3}, \quad (5.25)$$

die sich von der von KOLMOGOROFF theoretisch abgeleiteten Gl. (2.10) nur um den quantifizierten Proportionalitätsfaktor unterscheidet, und durch Substitution von k durch $2/d_p$ folgt nach Integration:

$$\overline{w_p^2} = 1,07 \varepsilon_M^{2/3} d_p^{2/3}. \quad (5.26)$$

Damit lässt sich die Kollisionsfrequenz für Tropfen/Tropfen-Kollisionen formulieren:

$$\theta(d_p, d'_p) = \frac{\pi (d_p + d'_p)^2}{4 DF(\varphi)^{1/2}} \sqrt{1,07 \varepsilon_M^{1/3} (d_p^{2/3} + d'^{2/3}_p)^{1/2}}. \quad (5.27)$$

Bei der Kollision zwischen einem Tropfen und einem Wirbel ist die Vorgehensweise analog. Der Durchmesser d'_p wird durch $2/k$ ersetzt. Für die Geschwindigkeit des Wirbels nutzen TAVLARIDES und TSOURIS eine Gleichung von AZBEL [Azbe 81]:

$$w_e^2(k) = 8,2 \left(\frac{\varepsilon_M}{k} \right)^{2/3}. \quad (5.28)$$

Damit folgt für die Kollisionsfrequenz zwischen Tropfen und Wirbel:

$$\theta(d_p, k) = \frac{\pi (d_p + 2/k)^2}{4 DF(\varphi)^{1/2}} \varepsilon_M^{1/3} (1,07 d_p^{2/3} + 8,2 k^{-2/3})^{1/2}. \quad (5.29)$$

5.1.2 Koaleszenzrate

Die Transformation der Populationsbilanz für reine Koaleszenz von V_p als unabhängiger Variablen zu d_p führt unter Berücksichtigung der Gln. (5.7) und (5.8) zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{d_p}(d_p, t)}{\partial t} = & -f_{d_p}(d_p, t) \int_0^\infty R(d_p, d'_p) f_{d_p}(d'_p, t) dd'_p + \\ & + \frac{d_p^2}{2} \int_0^{d_p} R\left((d_p^3 - d'^3_p)^{1/3}, d'_p\right) f_{d_p}\left((d_p^3 - d'^3_p)^{1/3}, t\right) \\ & f_{d_p}(d'_p, t) \frac{1}{(d_p^3 - d'^3_p)^{2/3}} dd'_p. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Die Koaleszenzrate R wird als Produkt aus Kollisionsfrequenz $\theta(d_p, d'_p)$ und Koaleszenzeffizienz $\alpha(d_p, d'_p)$ berechnet:

$$R(d_p, d'_p) = \theta(d_p, d'_p) \alpha(d_p, d'_p). \quad (5.31)$$

Die Koaleszenzeffizienz wird nach einem Vorschlag von TAVLARIDES und COULALOGLOU [Tavl 77] als Funktion zweier charakteristischer Zeiten, der erforderlichen Koaleszenzzeit $\bar{\tau}$ und der Kontaktzeit $\bar{T}$ beschrieben:

$$\alpha(d_p, d'_p) = \exp \left(-\frac{\bar{\tau}(d_p, d'_p)}{\bar{T}(d_p, d'_p)} \right). \quad (5.32)$$

Sie nehmen weiter an, dass die Kontaktzeit der Lebensdauer des sie umhüllenden Wirbels entspricht. Die Lebensdauer wird nach LEVICH [Levi 62] wie folgt abgeschätzt:

$$\bar{T}(d_p + d'_p) \sim \frac{(d_p + d'_p)^{2/3}}{\varepsilon_M^{1/3}}. \quad (5.33)$$

Bei der Bestimmung der Koaleszenzzeit nutzen sie das Scheibenmodell von MCKAY und MASON [MacK 63]. Durch Ableitung von Gl. (2.41) unter Nutzung von Gl. (2.37) formulieren sie für die mittlere Koaleszenzzeit

$$\bar{\tau} = \frac{3}{16} \frac{\eta_c F}{\pi \sigma^2} \left(\frac{1}{h_k^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \left(\frac{d_p d'_p}{d_p + d'_p} \right)^2 \quad (5.34)$$

mit der Anfangsfilmdicke h_0 und der kritischen Filmdicke h_k . Für die Kraft setzen sie

$$F \sim \rho_c w_r^2 \left(\frac{d_p d'_p}{d_p + d'_p} \right)^2. \quad (5.35)$$

Mit dem RICHARDSON-Gesetz in Gl. (2.17) folgt für die mittlere Koaleszenzzeit:

$$\bar{\tau} \sim \frac{\eta_c \rho_c \varepsilon_M^{2/3}}{\sigma^2} (d_p + d'_p)^{2/3} \left(\frac{d_p d'_p}{d_p + d'_p} \right)^4. \quad (5.36)$$

Für die Koaleszenzeffizienz nach [Tavl 77] ergibt sich dann:

$$\alpha(d_p, d'_p) = \exp \left(-K_E \frac{\eta_c \rho_c \varepsilon_M}{\sigma^2} \left(\frac{d_p d'_p}{d_p + d'_p} \right)^4 \right). \quad (5.37)$$

Die Konstante wird von TAVLARIDES und COULALOGLOU aus Experimenten zu $K_E = 1,83 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ bestimmt. Bei den Experimenten zeigen sich bei höheren Dispersphasenanteilen φ Diskrepanzen zwischen Modell und Experiment. Sie führen das auf die Dämpfung der Turbulenz durch die dispergierte Phase zurück, setzen $\varepsilon_M = \varepsilon_M^*$ und berücksichtigen den Effekt über Gl. (5.23). Damit folgt für die Koaleszenzeffizienz:

$$\alpha(d_p, d'_p) = \exp \left(-K_E \frac{\eta_c \rho_c \varepsilon_{M,c}}{\sigma^2 D F(\varphi)^{3/2}} \left(\frac{d_p d'_p}{d_p + d'_p} \right)^4 \right). \quad (5.38)$$

In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse der Modellierung der Koaleszenzrate dargestellt. Der Durchmesser der kleinsten Tropfen entspricht dem Mikromaßstab der Turbulenz bei dem gewählten Leistungseintrag. Durch die Wahl des geometrischen Modells als Diskretisierungsmethode ergeben sich die übrigen Tropfendurchmesser. Nach diesem Modell ist die Koaleszenzeffizienz zwischen

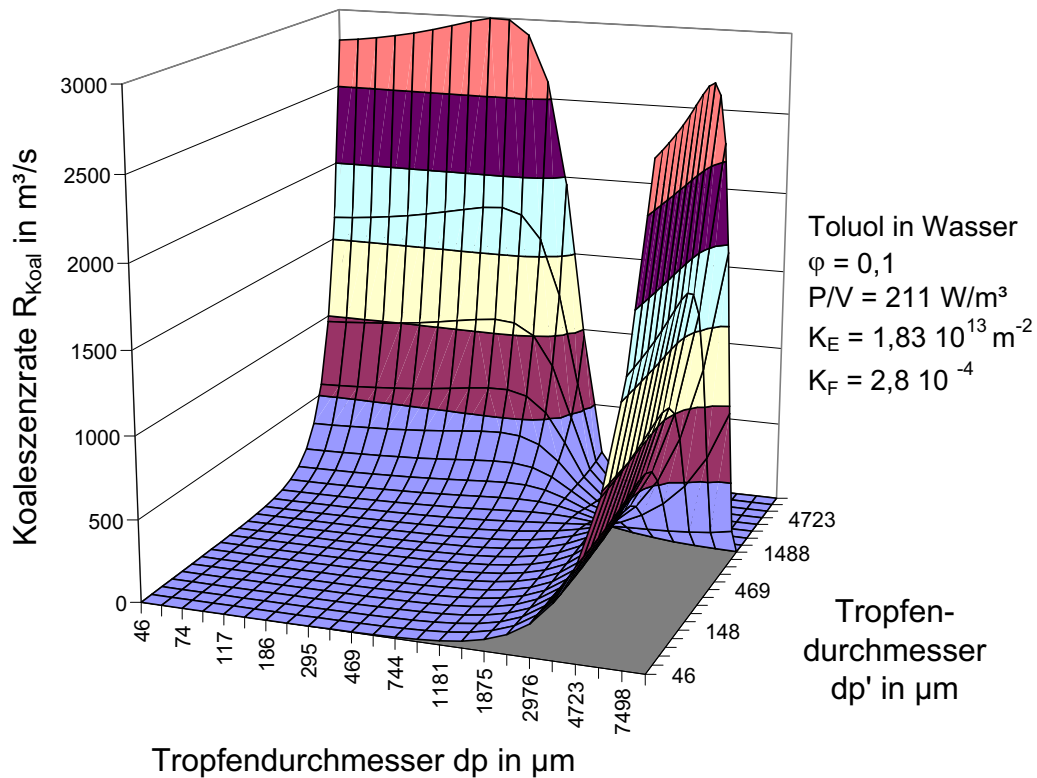


Abbildung 5.2: Koaleszenzrate nach TAVLARIDES und COULALOGLOU

großen Tropfen am geringsten. Hauptursache dafür ist die große erforderliche Koaleszenzzeit aufgrund der Ausbildung einer Kontaktfläche entsprechend dem Scheibenmodell nach CHARLES und MASON [Char 60]. Gl. (2.41) verdeutlichte den Zusammenhang zwischen Filmdrainage und Kraft.

Ein später ebenfalls von TAVLARIDES zusammen mit TSOURIS [Tavl 94] entwickelter Ansatz zur Beschreibung der Koaleszenzzeit unter Berücksichtigung der tangentialen Mobilität der Phasengrenzfläche kommt unter der Annahme sphärischer Partikeln zu dem Ergebnis, dass große Tropfen bei gegebenem Leistungseintrag wesentlich schneller koaleszieren als kleine. Sie finden für die Koaleszenzeffizienz

$$\alpha(d_p, d'_p) = \exp \left(-K_E \frac{\eta_c G(d_p, \ddot{a}_q, h, \eta_d/\eta_c) DF(\varphi)^{3/2}}{\rho_c \varepsilon_{M,c}^{2/3} (d_p + d'_p)^{2/3}} \frac{n d}{(D^2 H)^{1/3}} \right) \quad (5.39)$$

mit einer halbempirischen Funktion $G(d_p, \ddot{a}_q, h, \eta_d/\eta_c)$, die im vorliegenden Fall den Wert 0,0104 annimmt. Abbildung 5.3 zeigt zum Vergleich das Ergebnis der Modellierung der Koaleszenzrate nach diesem Konzept. In analoger Weise, wie in Gl. (2.38) nach TAYLOR [Tayl 24] für starre Tropfen die Filmdrainage mit steigender Kraft beschleunigt wird, steigt auch hier die Koaleszenzeffizienz α mit dem Leistungseintrag ε_M . Dieses Ergebnis steht in diametralem Widerspruch zu dem aus [Tavl 77]. Die vermeintliche Verfeinerung des Modells durch die Berücksichtigung der tangentialen Beweglichkeit führt durch die Annahme radial starrer Kugeln zu dem gegenläufigen Effekt.

Eigene Beobachtungen zeigen bei der Kollision von Tropfen mit Durchmessern $d_p > 100\mu m$ im Rührerausströmgebiet deutliche radiale Verformungen, weswegen in dieser Arbeit zur Beschreibung der Koaleszenzeffizienz der mit dem Scheibenmodell arbeitende Ansatz von TAVLARIDES und COULALOGLOU Anwendung findet. Weiterhin kann eine Adsorption von Feinsttropfen an der Grenzfläche größerer Tropfen außerhalb des Rührerausströmgebietes beobachtet werden. Die also offenbar sehr langen Kontaktzeiten im Vergleich zu denen gleich großer Tropfen stützen ebenfalls diesen Ansatz, der höhere Koaleszenzraten zwischen unterschiedlich großen als zwischen gleich großen Tropfen voraussagt. Das Modell von TAVLARIDES und TSOURIS überschätzt die Koales-

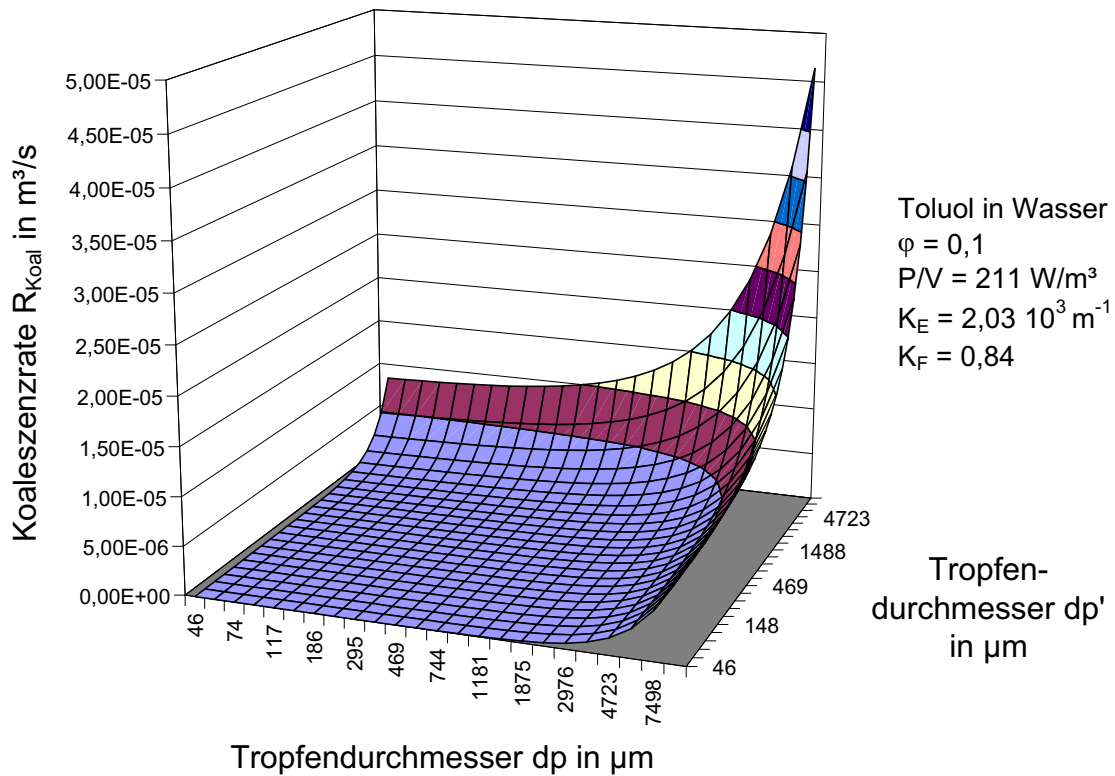


Abbildung 5.3: Koaleszenzrate nach TAVLARIDES und TSOURIS

zenzeffizienz großer Tropfen, weil es keine koaleszenzverzögernde Verformung zulässt. Die Koaleszenzrate R stellt sich mit dem hier gewählten Modell von TAVLARIDES und COULALOGLOU folgendermaßen dar:

$$R(d_p, d'_p) = K_F \frac{\varepsilon_M}{DF(\varphi)^{1/2}} (d_p + d'_p) \left(d_p^{2/3} + d'^{2/3}_p \right)^{1/2} \exp \left(-K_E \frac{\eta_c \rho_c \varepsilon_M}{\sigma^2 DF(\varphi)^{3/2}} \left(\frac{d_p d'_p}{d_p + d'_p} \right)^4 \right). \quad (5.40)$$

Der Faktor K_F fasst die Konstanten zusammen und wird wie der Faktor K_E als globaler Anpassparameter genutzt. Dies erscheint legitim, weil die genutzten Gleichungen entweder aus Messungen in bestimmten Stoffsystemen stammen oder das Ergebnis von Dimensionsanalysen sind und lediglich als proportionale Zusammenhänge vorliegen.

5.1.3 Dispergierrate

Die Transformation der Populationsbilanz für reine Dispergierung von V_p als unabhängiger Variablen zu d_p führt unter Berücksichtigung der Gln. (5.7) und (5.8) zu:

$$\frac{df_{d_p}(d_p, t)}{dt} = -\beta(d_p)f_{d_p}(d_p, t) + \int_{d_p}^{\infty} \beta(d_p'')\gamma(d_p, d_p'')v(d_p'')f_{d_p}(d_p'', t)dd_p''. \quad (5.41)$$

Die Dispergierrate $\beta(d_p)$ wird wieder dem Vorschlag von PRINCE und BLANCH folgend als Produkt zwischen Kollisionsfrequenz $\theta(d_p, k)$ und Dispergiereffizienz $B(d_p, k)$ beschrieben. Beide Größen sind Funktionen des Tropfendurchmessers d_p und der Wellenzahl k des mit dem Tropfen kollidierenden Wirbels. Um eine Dispergierrate $\beta(d_p)$ zu erhalten, die nur vom Tropfendurchmesser abhängt, muss das Produkt der Kollisionsfrequenz, der Dispergiereffizienz und der Anzahldichteverteilung des betrachteten Wirbels $f_{k,e}(k)$ über alle zum Dispergieren des betrachteten Tropfens relevanten Wellenzahlen integriert werden:

$$\beta(d_p) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \theta(d_p, k)B(d_p, k)f_{k,e}(k) dk. \quad (5.42)$$

Analog zur Koaleszenzeffizienz wird die Dispergiereffizienz $B(d_p, k)$ als e-Funktion definiert:

$$B(d_p, k) = \exp\left(-\frac{E_{\overline{\sigma}}(d_p)}{e(k)}\right). \quad (5.43)$$

$E_{\overline{\sigma}}$ ist das arithmetische Mittel der maximal und minimal aufzuwendenden Grenzflächenbildungsenergie. $e(k)$ ist die Energie eines Einzelwirbels :

$$e(k) = \frac{1}{2} \frac{\pi}{6} \rho_c \left(\frac{2}{k}\right)^3 w_e^2(k). \quad (5.44)$$

Mit der Wirbelgeschwindigkeit gemäß Gl. (5.28) lautet die Energie eines Einzelwirbels:

$$e(k) = 5,47\rho_c\pi\varepsilon_M^{2/3}k^{-11/3}. \quad (5.45)$$

Bei der Dispergierung eines Tropfens in zwei gleich große Tropfen mit dem Durchmesser $d_p/(2^{1/3})$ ist die neu zu bildende Grenzfläche am größten:

$$E_{\sigma,max} = 2\pi\sigma \left(\frac{d_p}{2^{1/3}} \right)^2 - \pi\sigma d_p^2. \quad (5.46)$$

Die minimale Grenzflächenbildungsenergie ist bei Abspaltung des kleinsten möglichen Tropfens mit $d_{p,min}$ erforderlich:

$$E_{\sigma,min} = \pi\sigma(d_{p,min})^2 + \pi\sigma(d_p^3 - d_{p,min}^3) - \pi\sigma d_p^2. \quad (5.47)$$

Für den Mittelwert $E_{\bar{\sigma}}$ folgt dann:

$$E_{\bar{\sigma}}(d_p) = \frac{\pi\sigma}{2} \left(2 \left(\frac{d_p}{2^{1/3}} \right)^2 + (d_{p,min})^2 + (d_p^3 - d_{p,min}^3) - d_p^2 \right). \quad (5.48)$$

Bei der Bestimmung der Anzahldichteverteilung der Wirbel wird der bereits in den Gln.(5.15) und (5.16) erwähnte Zusammenhang zwischen Energiespektrum $E(k)$ und Einzelwirbelenergie $e(k)$ genutzt:

$$E(k) = \frac{1}{\rho} e(k) f_{k,e}(k). \quad (5.49)$$

Wenn man Gl. (5.25) und (5.45) in Gl. (5.49) einsetzt, erhält man die zeitgemittelte Anzahldichtefunktion $f_{k,e}$ der Wirbel:

$$f_{k,e}(k) = \frac{1,7\rho_c \varepsilon_M^{2/3} k^{-5/3}}{5,47\rho_c \pi \varepsilon^{2/3} k^{-11/3}} = 0,1k^2. \quad (5.50)$$

Damit folgt für die Dispergierrate $\beta(d_p)$:

$$\beta(d_p) = 0,1 \frac{\pi}{4} \varepsilon_M^{1/3} \int_{2/d_p}^{2/d_{p,min}} \frac{(d_p + 2/k)^2}{DF(\varphi)^{1/2}} (1,07d_p^{2/3} + 8,2k^{-2/3})^{1/2} \exp \left(- \frac{E_{\bar{\sigma}}(d_p)}{e(k)} \right) k^2 dk. \quad (5.51)$$

5.1.4 Tochtertropfenverteilung

Die Anzahl der bei einer erfolgreichen Dispergierung eines Tropfens gebildeten Tropfen $v(V_p)$ wird mangels gesicherter experimenteller Daten durchgehend auf Zwei gesetzt. Auch die Tochtertropfen-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\gamma(V_p, V_p')$ wird willkürlich gewählt. Sie wird als Gauß'sche Normalverteilung mit der Varianz $\sigma_G = \frac{V_p'}{10}$ angenommen:

$$\gamma(V_p, V_p') = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{\left(V_p - \frac{V_p'}{2} \right)^2}{2\sigma_G^2} \right). \quad (5.52)$$

Zur Transformation in die Eigenschaftskoordinate d_p wird die Vorschrift

$$\gamma(d_p, d_p') = 3k_V d_p^2 \gamma(V_p, V_p') \quad (5.53)$$

gewählt.

5.2 Monte-Carlo-Simulation

Die Hauptschwierigkeit beim Lösen der abgeleiteten Integro-Differential-Gleichungen besteht in einer problembezogenen Diskretisierung der betrachteten Eigenschaftskoordinate Tropfendurchmesser d_p . Eine geometrische Diskretisierung des Tropfengrößenspektrums gemäß

$$V_{d_{p,i}} = 2V_{d_{p,i-1}} \quad (5.54)$$

führt zwar zu einer niedrigen und damit numerisch beherrschbaren Anzahl von Tropfengrößenklassen, fordert aber sowohl bei der Koaleszenz als auch bei der Dispergierung den jeweils unwahrscheinlichsten Fall der Koaleszenz aus zwei gleich großen oder Dispergierung in zwei gleich große Tropfen. Eine arithmetische Diskretisierung gemäß

$$V_{d_{p,i}} = V_{d_{p,i-1}} + V_{d_{p,min}}, \quad (5.55)$$

die diese Einschränkungen nicht erforderlich macht, erzeugt zu viele Klassen für eine effiziente Lösung der Gleichungen. Als Kompromiss ist ein leistungsfähiger Algorithmus (Galerkin h-p-Methode) zur Diskretisierung in dem Programm PARSIVAL (**PAR**ticle **SI**ze **EVAL**uation) [Wulk 98] implementiert. Die Diskretisierung wird dynamisch und vollständig adaptiv durchgeführt.

Im Rahmen einer Forschungs Kooperation mit der BASF AG wurden mithilfe dieses Programms Tropfengrößenverteilungen durch Lösen der Populationsbilanzgleichung berechnet und mit entsprechenden experimentell bestimmten Verteilungen verglichen.

Eine Möglichkeit, ohne Lösen der vollständigen Populationsbilanz für den hier betrachteten Fall und ohne Diskretisierung der Eigenschaftskoordinate d_p Tropfengrößenverteilungen berechnen zu können, stellt die Betrachtung des Systems nach Art eines Monte-Carlo-Verfahrens dar. Hierbei wird eine vorher festgelegte Anzahl von Tropfen mit einer beliebigen Anfangsgrößenverteilung gewählt. Aus der Menge der Tropfen wird ein Tropfen durch einen Zufallsgenerator ausgewählt. Es werden nun vereinfachend zunächst ausschließlich die Senkenterme der Gln. (5.30) und (5.41) betrachtet. Für reine Koaleszenz folgt

$$\frac{\partial f_{d_p}(d_p, t)}{\partial t} = -f_{d_p}(d_p, t) \int_0^\infty R(d_p, d'_p) f_{d_p}(d'_p, t) dd'_p \quad (5.56)$$

und für reine Dispergierung

$$\frac{df_{d_p}(d_p, t)}{dt} = -\beta(d_p) f_{d_p}(d_p, t). \quad (5.57)$$

Der ausgewählte Tropfen soll entweder durch Koaleszenz oder durch Dispergierung verschwinden. Allen Ereignissen, die dies zur Folge haben, können reelle Zahlen aus den abgeleiteten Koaleszenz- und Dispergierraten zugeordnet werden. Da die einzelnen Ereignisse paarweise disjunkt sind - der Tropfen kann nur mit einem Tropfen koaleszieren oder dispergiert werden -, ist eine Addition der reellen Zahlen gemäß den Axiomen zur Wahrscheinlichkeitsrechnung nach KOLMOGOROFF (z.B. [Dubb 90]) zulässig. Die Ereignisse bilden ein vollständiges System, weil der Tropfen in jedem Fall verschwindet, die Summe aller Ereig-

nisse also das sichere Ereignis ist. Durch Division der einzelnen Raten mit ihrer Summe ist eine Normierung möglich, die als Ergebnis Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse im Sinne KOLMOGOROFFs darstellen. Da sich die Anzahl der betrachteten Tropfen nach einem Koaleszenz- oder Dispergierungsereignis verändert, wird sie durch Addition oder Subtraktion eines Tropfens mit einem zufällig zwischen den aktuellen Extrema des Tropfendurchmessers $d_{p,min}$ und $d_{p,max}$ ausgewählten Durchmesser d_p auf den Ausgangswert gesetzt.

Die Dispergierrate nach Gl. (5.42) besitzt die Einheit $[\beta(d_p)] = 1/s$. Um die Koaleszenzraten R mit diesen addieren zu können, müssen sie zunächst noch mit der Anzahldichtefunktion $f_{d_p}(d'_p, t)$ multipliziert werden. Dazu muss das betrachtete Kontrollvolumen bekannt sein. Es errechnet sich aus:

$$V_{MC} = \frac{\pi/6 \sum_i d_{p,i}^3}{\varphi}. \quad (5.58)$$

Jeder einzelne Tropfen besitzt in diesem Volumen die Anzahldichte von Eins. Es ist also zulässig, $f_{d_p}(d_p, t)$ durch $1/V_{MC}$ zu ersetzen. Die Wahrscheinlichkeit W des beispielhaft herausgegriffenen Ereignisses der Koaleszenz des betrachteten Tropfens mit dem Durchmesser d_p mit einem Tropfen des Durchmessers d'_p errechnet sich dann folgendermaßen:

$$W(Koaleszenz \text{ von } d_p \text{ mit } d'_p) = \frac{R(d_p, d'_p)/V_{MC}}{\beta(d_p) + \frac{1}{V_{MC}} \sum_i R_i(d_p, d'_p)}. \quad (5.59)$$

Allen anderen möglichen Ereignissen können in analoger Weise Wahrscheinlichkeiten zugeordnet werden. Das tatsächlich stattfindende Ereignis wird wieder durch den Zufallsgenerator aus der Menge der möglichen Ereignisse ausgewählt, indem eine Zahl zwischen Null und Eins gesucht wird. Die errechneten Wahrscheinlichkeiten werden aufaddiert, bis die gewählte Zahl erreicht ist. Das zuletzt aufaddierte Ereignis ist das gesuchte. Die zunächst ausgeklammerten Quellterme in den Gln. (5.30) und (5.41) finden dadurch Berücksichtigung, dass die durch das ausgewählte Ereignis entstehenden Tropfen der Menge der Tropfen zugeführt werden.

Der enorme Vorteil dieses speziell auf den hier untersuchten Fall zugeschnittenen Rechenverfahrens liegt im geringen Rechenaufwand mit entsprechenden

Rechenzeiten gegenüber der wesentlich allgemeiner einsetzbaren Programmierung der kompletten Populationsbilanz inklusive dynamischer und adaptiver Diskretisierung, wie sie im kommerziellen Programm PARSIVAL implementiert ist.

Kapitel 6

Ergebnisse der experimentellen Arbeiten

6.1 Diskontinuierliche Versuche

6.1.1 Stoffsysteme

Tetralin/Wasser

Das Stoffsystem Tetralin/Wasser zeichnet sich durch eine sehr niedrige Dichtedifferenz von $\Delta\rho = 31 \text{ kg/m}^3$ aus. Es eignet sich besonders für die im nächsten Abschnitt dokumentierten Untersuchungen zur Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers d_{32} vom spezifischen Leistungseintrag P/V , weil schon sehr kleine Werte für P/V für eine vollständige Dispergierung ausreichend sind und so für den spezifischen Leistungseintrag ein großer Bereich zur Verfügung steht. An zwei weiteren Stoffsystemen Toluol/Wasser und Hexan/Wasser wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse überprüft.

Zuvor muss die Frage der Abhängigkeit des Koaleszenzverhaltens von pH-Wert, Ionenstärke und -art beantwortet werden. Die Grenzflächenspannung erfährt durch die pH-Wert- und Ionenstärkevariationen keine signifikanten Änderun-

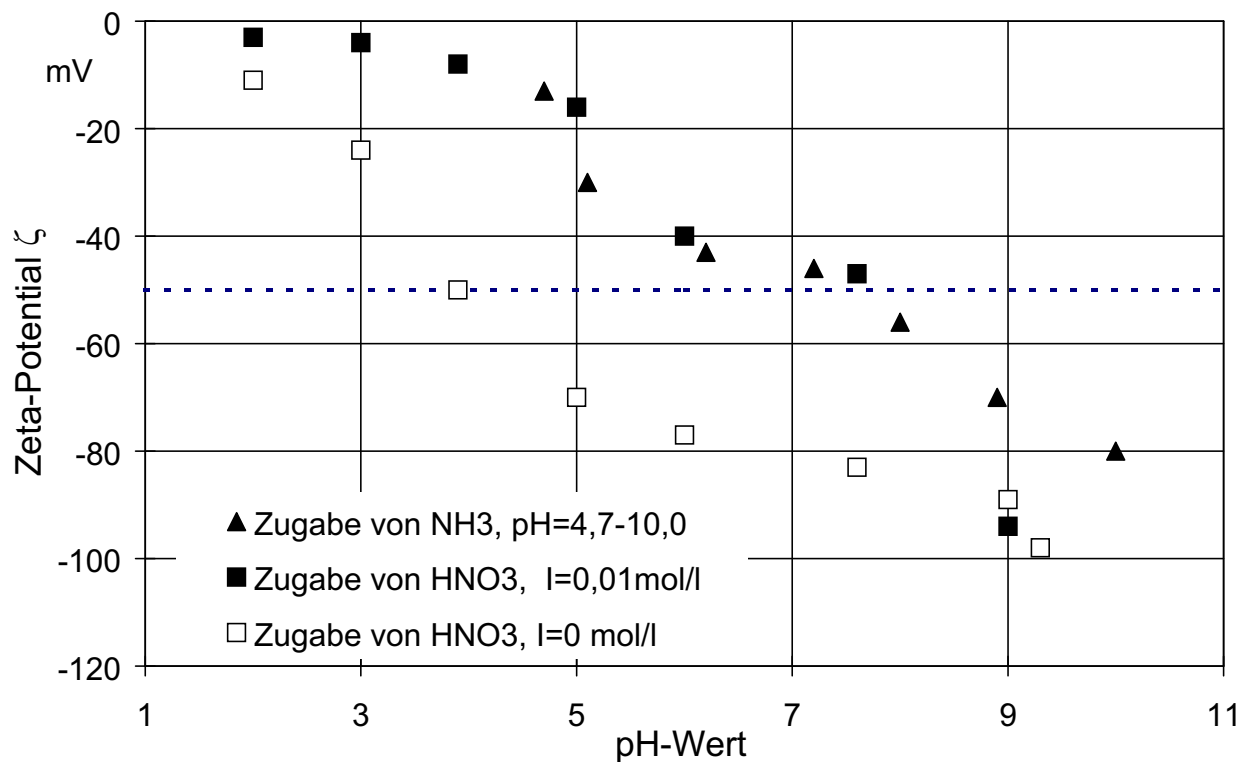


Abbildung 6.1: Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes

gen, so dass sie zur Charakterisierung des Koaleszenzverhaltens als ungeeignet erscheint. In Abbildung 6.1 ist als Maß für das Koaleszenzverhalten das Zeta-Potential ζ als Funktion des pH-Wertes für das System Tetralin/Wasser aufgetragen. Als Erfahrungswert für eine grobe Abschätzung zum Trennverhalten in diesem System ist der Wert von -50 mV als gestrichelte Linie hervorgehoben. Werte zwischen 0 und -50 mV deuten auf gute Koaleszenzeigenschaften hin, bei niedrigeren Werten ist zunehmend mit Koaleszenzhemmung durch die Ausbildung abstoßender elektrochemischer Doppelschichten zu rechnen. Tetralintropfen in entionisiertem Wasser, welches mit NaCl auf eine definierte Ionenstärke von $I = 0,01 \text{ mol/l}$ eingestellt ist, zeigen bei einer Erhöhung des pH-Wertes durch Zugabe von NH_3 eine deutliche Verringerung des Zeta-Potentials. Bei $\text{pH} = 7$ bis 8 wird der Wert $\zeta = -50 \text{ mV}$ unterschritten. Eine anschließende Absenkung des pH-Wertes durch Zugabe von HNO_3 erhöht das Zeta-Potential wieder reversibel.

Ohne vorherige $NaCl$ -Zugabe muss die OH^- -Ionenkonzentration (bzw. der pH-Wert) wesentlich stärker reduziert werden ($pH \approx 4$), damit der Wert von -50 mV überschritten werden kann.

Die Versuche bestätigen die DLVO-Theorie (vergl. Abschnitt 4.3.1 auf S. 51), wonach OH^- -Ionen in Öl/Wasser-Dispersionen spezifisch an der Phasengrenzfläche adsorbiert werden, und es durch Ladungsausgleich zur Ausbildung einer koaleszenzhemmenden elektrochemischen Doppelschicht kommt. Diese Doppelschicht ist umso ausgeprägter, je größer die Konzentration an OH^- -Ionen und je niedriger die (Gesamt-)Ionenstärke ist. Ihre Ausdehnung wird über die freien Kationen bestimmt. Bei Ionenstärken nahe Null führt die Adsorption von OH^- -Ionen an der Tropfengrenzfläche zur Ausbildung einer ausgedehnten Ladungswolke, welche der Annäherung zweier Tropfen entgegenwirkt. Bei höheren Ionenstärken komprimieren die Kationen die Doppelschicht und neutralisieren die Tropfen nach außen zunehmend, so dass bei Annäherung zweier Tropfen die Anziehungskräfte überwiegen und es zu Koaleszenz kommen kann.

Neben der Ionenstärke ist auch die Art der Ionen von großer Bedeutung. In Abbildung 6.2 sind Zeta-Potentiale von Tetralintropfen über der Leitfähigkeit in der kontinuierlichen Phase als Maß für die Anzahl freier Ionen dargestellt. Die Zugabe von den pH-Wert nicht veränderndem $NaCl$ zeigt einen kontinuierlichen Anstieg des Zeta-Potentials, wie es die Theorie erwarten lässt. Die zusätzlichen Ionen verbessern den Ladungsausgleich in der Umgebung der Tropfen, das Zeta-Potential nähert sich dem isoelektrischen Punkt ($\zeta = 0\text{ mV}$). Bei Zugabe von den pH-Wert verringerndem NH_4NO_3 setzt der Effekt erst bei wesentlich höheren Werten der Leitfähigkeit ein. Offenbar überwiegt zunächst der Einfluss der hohen OH^- -Konzentration bei einem anfänglichen pH-Wert von 9,2. Erst bei einer Leitfähigkeit über 1 mS/cm steigt das Zeta-Potential signifikant.

Schließlich führt eine Erhöhung der Leitfähigkeit in einer $NaCl$ -Lösung der Ionenstärke $I = 0,01\text{ mol/l}$ durch Zugabe von NH_3 (Δ) zu einer deutlichen Reduktion des Zeta-Potentials aufgrund der pH-Wert-Steigerung. Der koaleszenzfördernde Effekt der Steigerung der Leitfähigkeit um zwei Größenordnun-

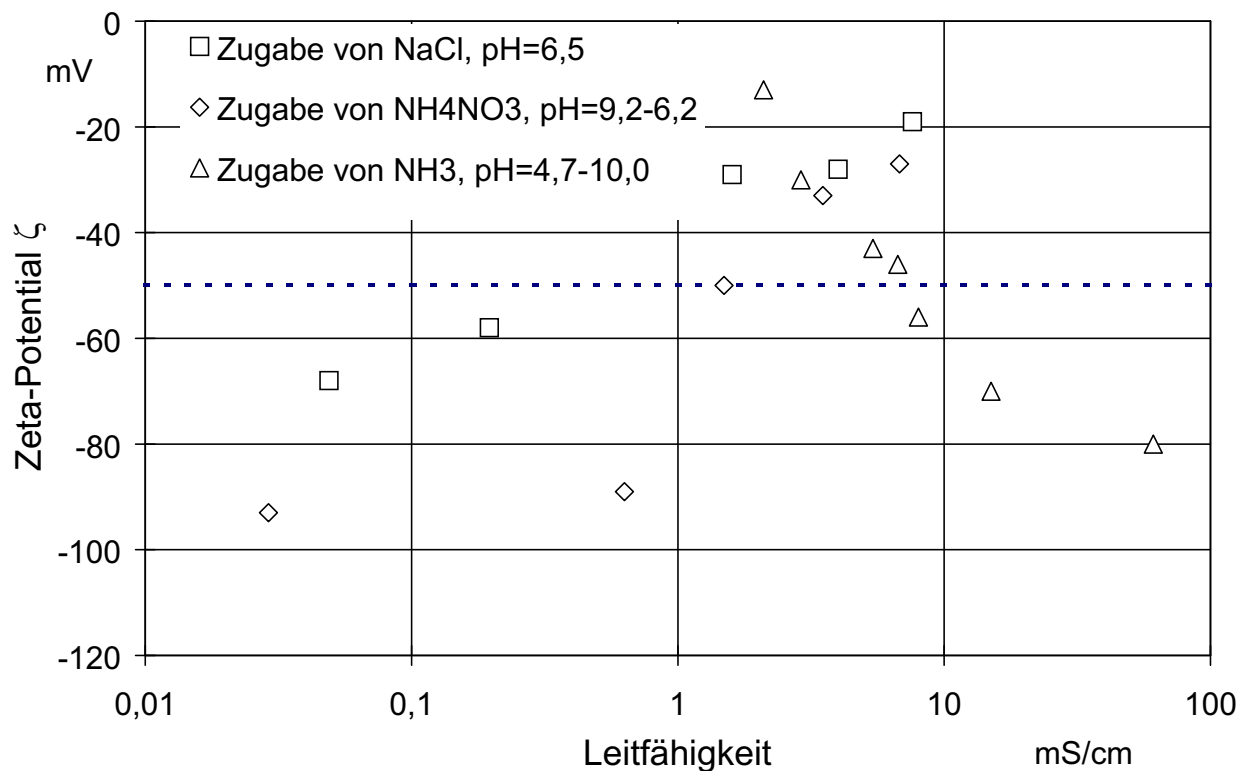


Abbildung 6.2: Zeta-Potential als Funktion der Leitfähigkeit

gen tritt in den Hintergrund.

Diese Beispiele unterstreichen die Komplexität der Wechselwirkungen an den Tropfengrenzflächen. Neben dem pH-Wert und der Ionenstärke ist offenbar noch die Art der Ionen, ihre Größe und Ladungsverteilung von großer Bedeutung für das Zeta-Potential und damit für das Koaleszenzverhalten.

Die makroskopischen Auswirkungen der Änderungen des Zeta-Potentials auf die Phasentrennzeiten sind für das ruhende System Tetralin/Wasser beispielhaft in Abbildung 6.3 dargestellt. Nach einer 30-minütigen Dispergierung wird der Rührer ausgestellt und die Phasentrennung beobachtet. Die Phasentrennzeit wird so definiert, dass die Grobtrennung abgeschlossen ist. Feine, mit dem bloßen Auge nicht mehr zu erkennende Tropfen verbleiben in der kontinuierlichen Phase als Feinsttropfenanteil und werden nicht berücksichtigt. Bei dem hohen pH-Wert von 9,4 ist erst ab einer Ionenstärke von $0,1 \text{ mol/l}$ - was einem sehr hohen Salzgehalt von $5,8 \text{ g/l NaCl}$ entspricht - keine weitere Beschleuni-

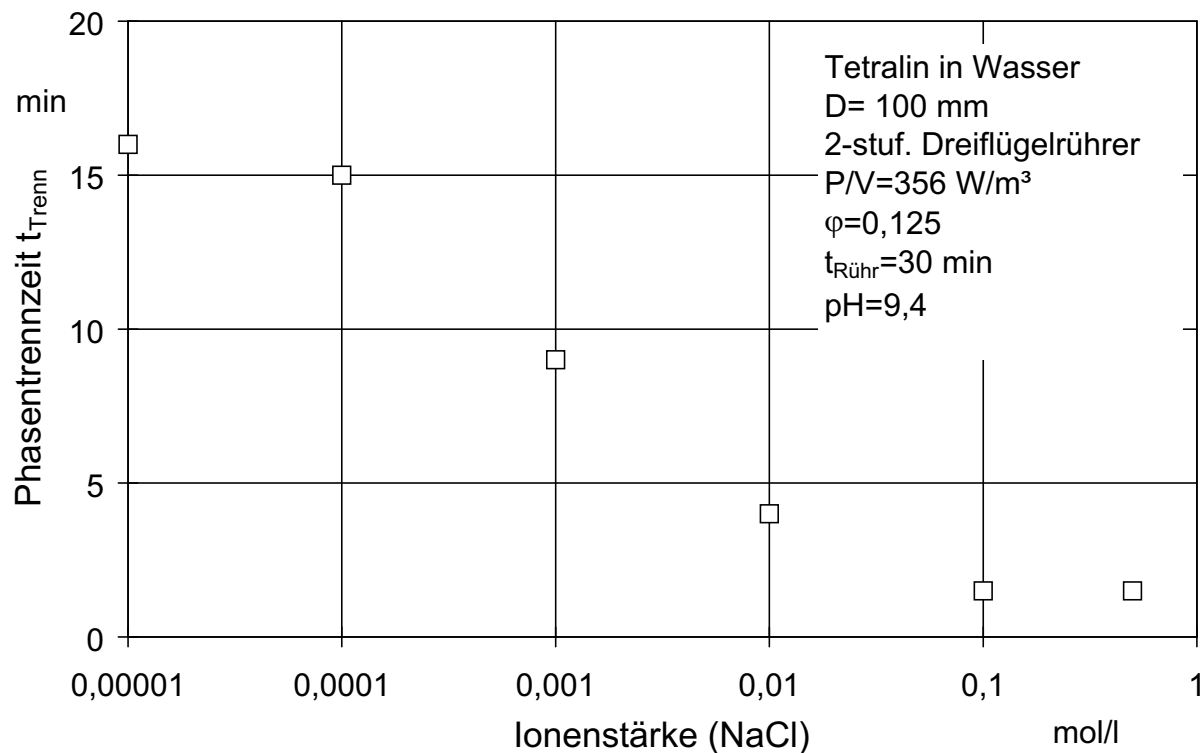


Abbildung 6.3: Phasentrennzeit als Funktion der Ionenstärke

gung der Koaleszenz zu beobachten. Vorher führt die Kompression der Doppelschicht zum Abbau der abstoßenden im Vergleich zu den anziehenden Kräften und begünstigt die Koaleszenz. Dadurch gebildete große Tropfen steigen wesentlich schneller auf, so dass die Phasentrennung früher beendet ist.

Langzeitversuche mit diesem System zeigen, dass durch die Absorption von CO_2 aus der Umgebungsluft das Konstanthalten des pH-Wertes auf einem beliebigen Niveau ohne ständige Überdeckung mit einem Spülgas oder weitere Zugabe von Säure oder Lauge nicht möglich ist. Im Folgenden entsprechen daher alle pH-Werte in den verschiedenen Systemen dem Wert, der sich automatisch nach entsprechender Kontaktzeit an der Umgebungsluft einstellt. Eine Pufferung der wässrigen Lösungen erscheint aus den oben genannten Gründen nicht sinnvoll.

Während der Dispergierung sind die Auswirkungen der Ionenstärkenvariation weniger deutlich beobachtbar. In Abbildung 6.4 zeigen die endoskopisch ge-

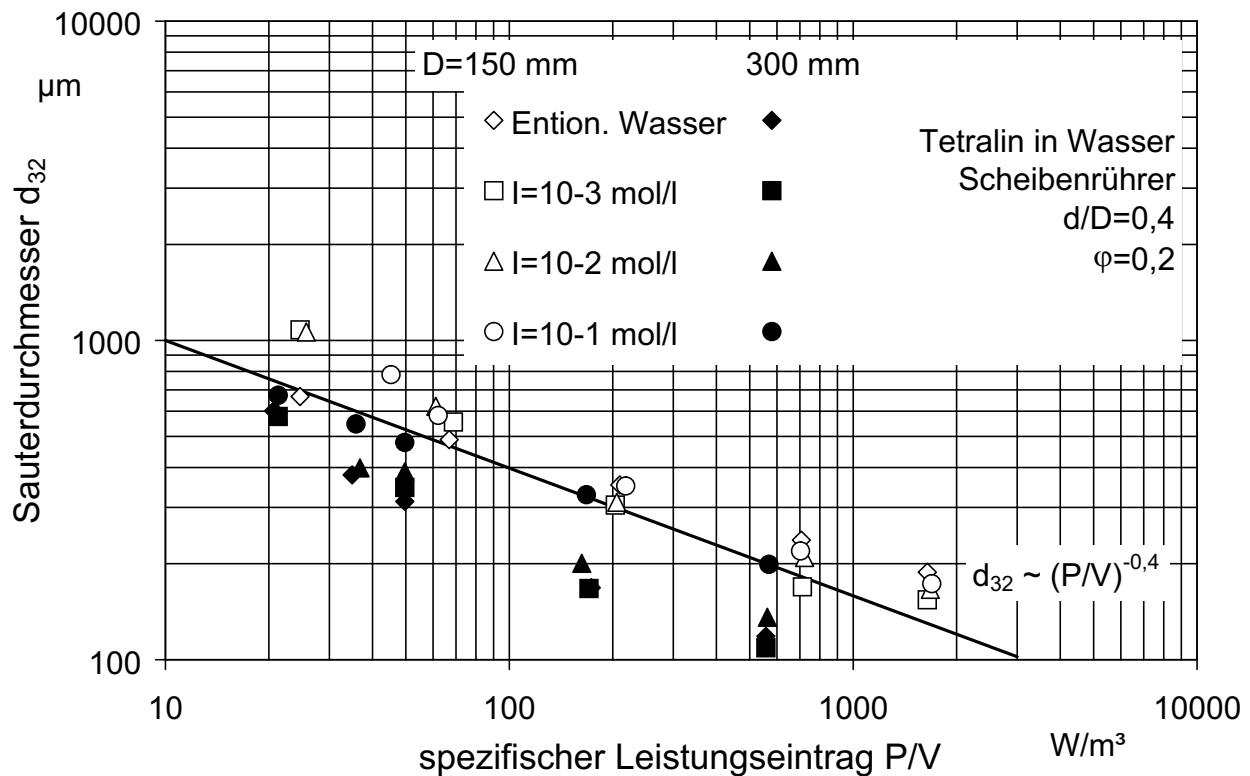


Abbildung 6.4: SAUTER-Durchmesser als Funktion des spezifischen Leistungseintrages bei verschiedenen Ionenstärken

messenen SAUTER-Durchmesser d_{32} beim System Tetralin/Wasser im Behälter der Nennweite $DN\ 300$ (volle Symbole) den mit den obigen Erläuterungen erwarteten Verlauf größer werdender Tropfen mit steigender Ionenstärke bei konstantem P/V . Im geometrisch ähnlichen Behälter der Nennweite $DN\ 150$ (leere Symbole) ist eine derartige Gesetzmäßigkeit nicht zu erkennen.

Die Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers vom spezifischen Leistungseintrag lässt sich nur im Mittel durch den abgeleiteten Exponenten -0,4 (Gl. (2.52) auf S. 21) beschreiben. Die tatsächlichen Werte schwanken zwischen -0,30 und -0,77, wobei alle Messungen eine stärker oder schwächer ausgeprägte Abflachung bei größeren spezifischen Leistungseinträgen erkennen lassen.

Auffällig ist überdies, dass das Maßstabsübertragungskriterium konstanten spezifischen Leistungseintrages bei diesem Stoffsystem zu kleineren SAUTER-Durchmessern d_{32} im Behälter $DN\ 300$ führt als nach den Versuchen im

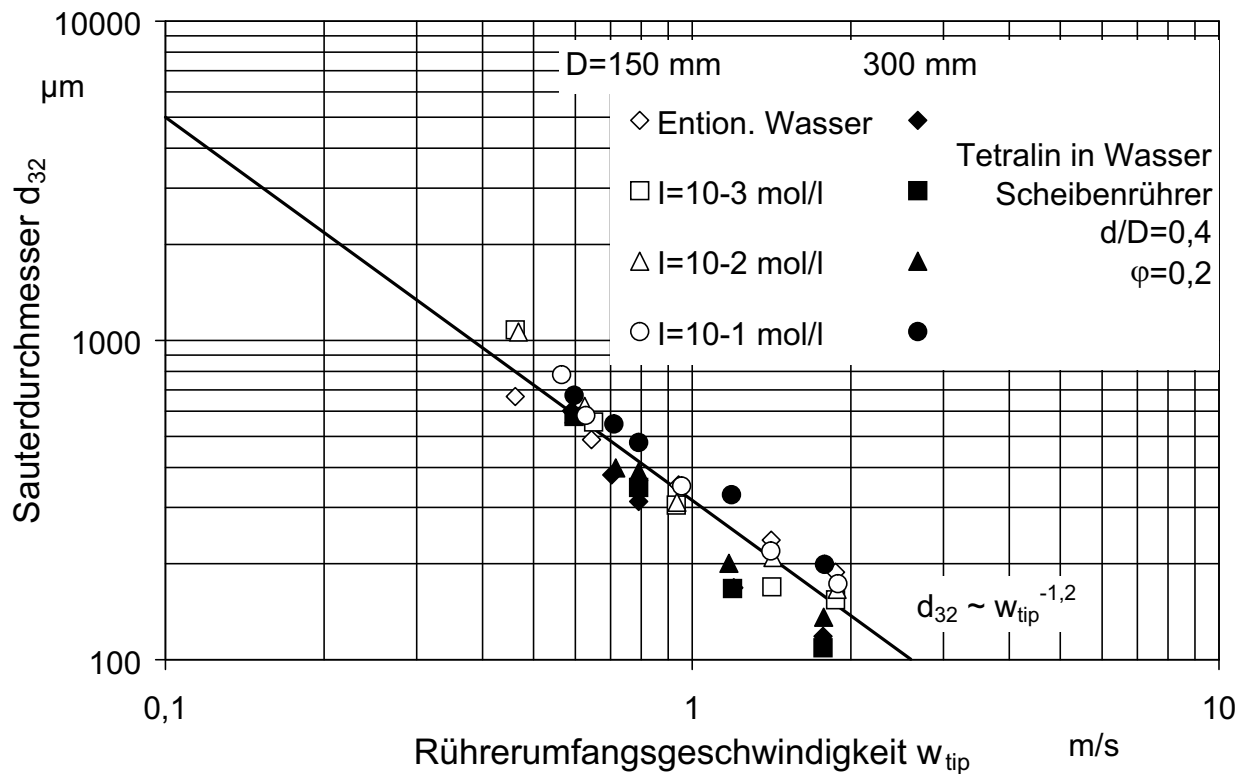


Abbildung 6.5: SAUTER-Durchmesser als Funktion der Rührerumfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen Ionenstärken

Behälter $DN\ 150$ zu erwarten wäre.

Eine Auftragung der Messdaten über der Rührerumfangsgeschwindigkeit w_{tip} in Abbildung 6.5 offenbart das für dieses System geeignetere Übertragungskriterium konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit. Unabhängig von der Ionenstärke und damit vom Koaleszenzverhalten führt diese Maßstabsübertragungsregel zu identischen Tropfendurchmessern.

Toluol/Wasser

Die Beeinflussung der Ionenstärke über die Zugabe von NaCl zeigt im zweiten Stoffsystem Toluol/Wasser gänzlich andere Ergebnisse. In Abbildung 6.6 sind diese zusammenfassend dargestellt. Entgegen den Erwartungen, wonach eine Erhöhung der Ionenstärke bei einem konstantem pH-Wert durch verbesserte Koaleszenz zu größeren Tropfen führen müsste - wie es auch im selben

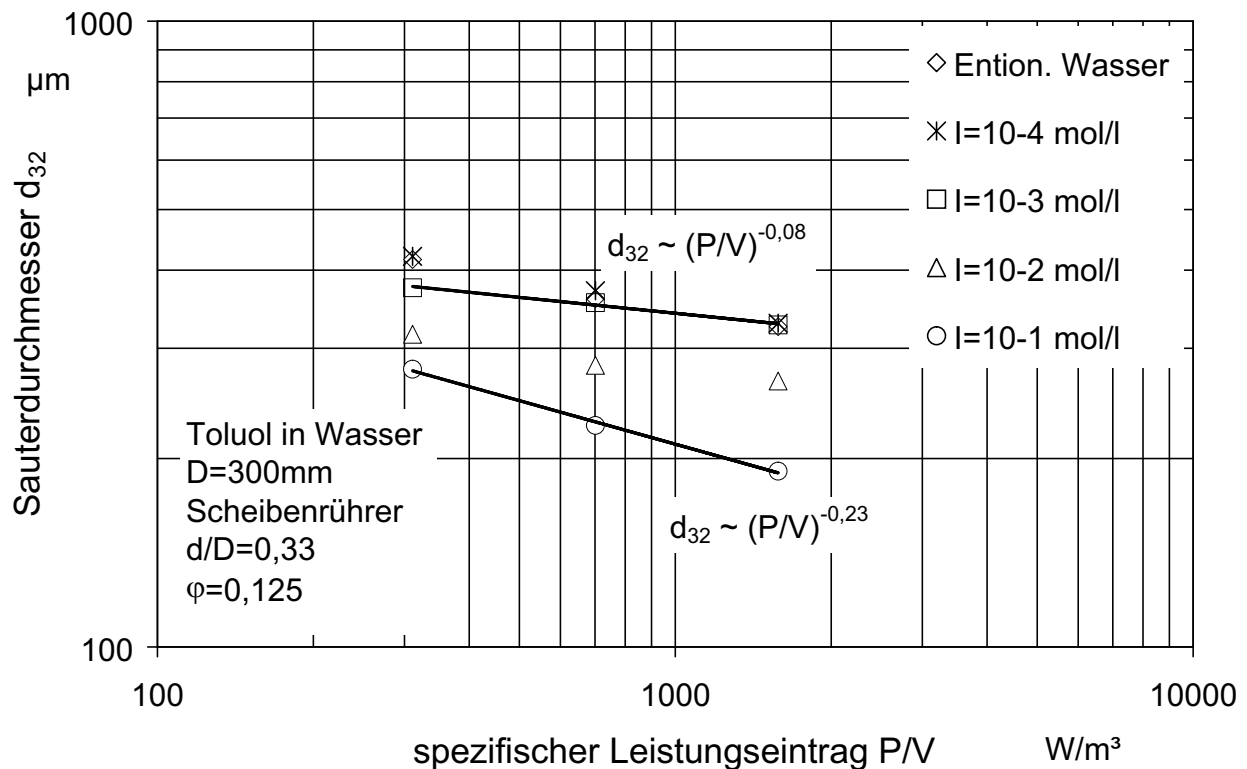


Abbildung 6.6: SAUTER-Durchmesser als Funktion des spezifischen Leistungseintrages bei verschiedenen Ionenstärken im System Toluol/Wasser

Behälter und mit derselben Messtechnik im System Tetralin/Wasser gemessen worden ist -, wird in diesem System das genaue Gegenteil beobachtet. Die SAUTER-Durchmesser zeigen bei steigenden Ionenstärken durchgehend eine deutlich fallende Tendenz, die außerhalb der Messungenauigkeiten liegt. Da sich aber die elektrochemische Doppelschicht zweifelsohne durch die Ionen verkleinert hat, kann aus den Messungen geschlossen werden, dass der Abbau der Doppelschicht die abstoßenden Kräfte derart verringert, dass im bewegten System eine Kollision immer seltener zu einer bleibenden Koaleszenz führt, sondern dass durch die ungebremste Annäherung der Tropfen noch zu viel kinetische Energie vorhanden ist und der koaleszierte Tropfen erneut zerteilt wird. Bei kleineren Ionenstärken wirkt die Doppelschicht hier als Puffer, der die Kollision abbremst und so bei erfolgreicher Koaleszenz eine erneute Zerteilung verhindert.

An dieser Stelle lässt sich zusammenfassend festhalten, dass

- der pH-Wert großen Einfluss auf das Koaleszenzverhalten hat ([Ramk 92a, Ramk 92b]), weil das Potential der elektrochemischen Doppelschicht mit der OH^- -Ionen-Konzentration verknüpft ist,
- ein beliebiger, aber fester pH-Wert nur unter Luftabschluss aufrechterhalten werden kann (CO_2 -Absorption),
- nicht nur die Ionenstärke, sondern auch die Ionenart das Zetapotential auf komplexe Weise beeinflussen,
- die Variation der Ionenstärke in ruhenden und bewegten Systemen je nach Stoffsystem unterschiedliche Auswirkungen auf die Tropfengröße hat.

Im Folgenden werden daher nur noch Ergebnisse aus Systemen bei $pH = 6-6,5$ in salzfreien Lösungen (Entionisiertes Wasser, $I = 0$) dargestellt.

Hexan/Wasser

Die bisherigen Ergebnisse der beiden Stoffsysteme legen die Vermutung nahe, dass das unterschiedliche Verhalten der Flüssig/flüssig-Systeme mit den Stoffeigenschaften Grenzflächenspannung σ , dynamische Viskosität der dispersen Phase η_d und Dichtedifferenz $\Delta\rho$ erklärt werden kann. Tabelle 4.4 auf S. 50 zeigt, dass Hexan bezüglich dieser Eigenschaften Werte besitzt, die gegenüber den beiden ersten Systemen Tetralin und Toluol in dieser Reihenfolge stetige Veränderungen mit sich bringen. Es ist daher zu vermuten, dass das Verhalten dieses Stoffsystems bei der Dispergierung im Vergleich zu den beiden anderen Stoffsystemen ebenfalls stetige Änderungen zeigt.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 6.7 die SAUTER-Durchmesser der drei verschiedenen Stoffsysteme bei gleichen Randbedingungen als Funktion der WEBER-Zahl We dargestellt. Entgegen den Erwartungen liegen die Messwerte von Hexan/Wasser im untersuchbaren Drehzahlbereich vom Mindestenergieeintrag bis zur Eigenbegasung zwischen denen von Tetralin und

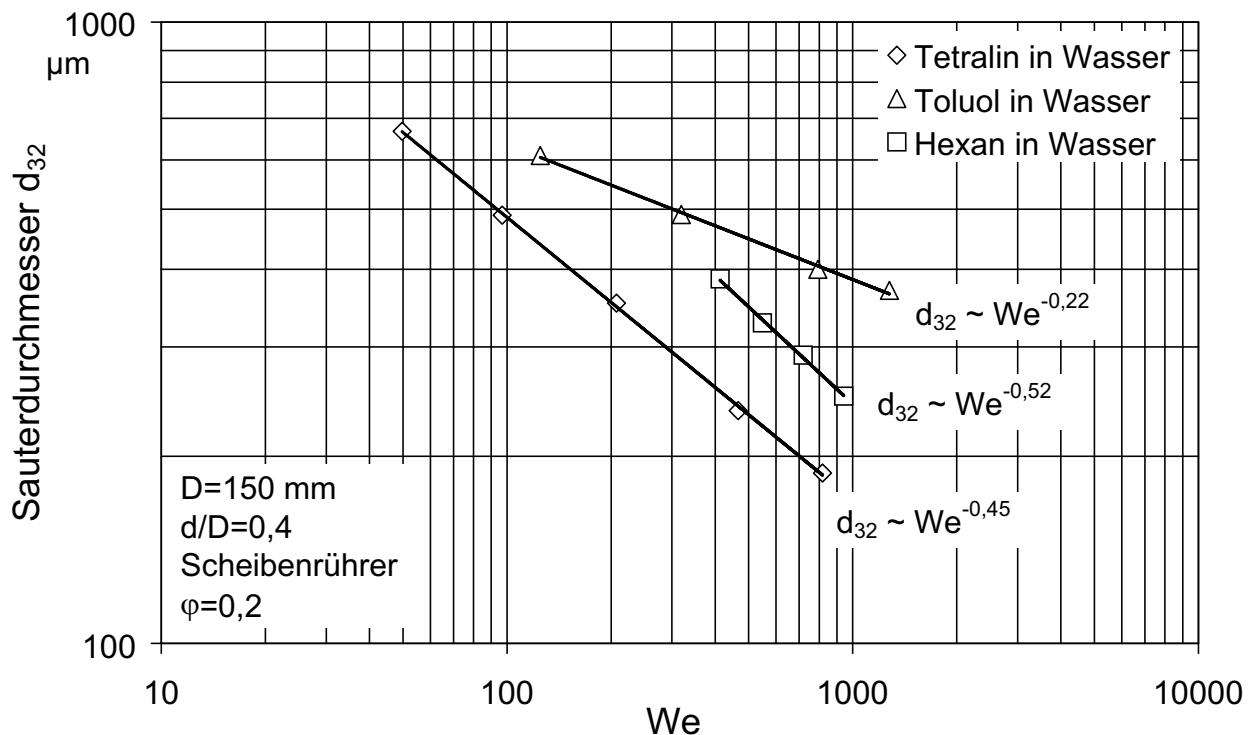


Abbildung 6.7: SAUTER-Durchmesser der untersuchten Stoffsysteme als Funktion des spezifischen Leistungseintrages

Toluol. Die Steigung der Kurve weist zudem eine noch stärkere Abhängigkeit von der WEBER-Zahl auf als die des Systems Tetralin/Wasser. Der theoretisch abgeleitete Exponent von -0,6 wird bei dem hier betrachteten Phasenanteil von $\varphi = 0,2$ von keinem der Systeme erreicht. Die Exponenten variieren von -0,22 für Toluol/Wasser bis -0,52 für Hexan/Wasser. Vor diesem Hintergrund scheint eine stoffsystem-unspezifische Beschreibung in der Form von Gl. (2.62) auf S. 27 bei dem betrachteten, technisch relevanten Dispersphasenanteil nicht sinnvoll. Zudem weist jede der untersuchten organischen Phasen Verunreinigungen im Bereich unter 1% auf. Die neben den untersuchten Effekten bekannten Auswirkungen von Tensiden und Makromolekülen, die sich zu sterischen Barrieren (vergl. S. 51) an der Phasengrenzfläche formieren können, auf das Koaleszenzverhalten sind zu vielschichtig, als dass eine Gleichung sie beschreiben könnte [Doer 94]. Neben dem elektrochemischen Zu-

stand (Zeta-Potential) [Ster 24, Simo 96, Nitz 97, Ripp 99] beeinflussen Tenside und Makromoleküle [Hart 81, Rich 82, Wasa 95, Liu 99] zudem die Beweglichkeit der Phasengrenzflächen. Die radiale und tangentielle Beweglichkeit [Tavl 77, Ramk 88, Ches 91] der Phasengrenzflächen bestimmt wesentlich das Koaleszenzverhalten wie auch die Ausprägung des Marangoni-Effektes (vergl. S. 16) [Thor 81, Blas 89, Karb 94].

Eine für alle Stoffsysteme gültige Maßstabsübertragungsregel ist vor diesem Hintergrund nicht zu erwarten. Das von SHINNAR [Shin 61] vorgestellte Konzept muss - wie der Autor selber schreibt - als grober Rahmen betrachtet werden. Die willkürliche Extraktion eines seiner Ergebnisse für reine Dispergierung und Ableitung der Maßstabsübertragungsregel konstanten spezifischen Leistungseintrages (vergl. S. 21) ist für koaleszierende Flüssig/flüssig-Systeme fraglich. Vielmehr scheinen bei der Fülle von verfahrenstechnisch nicht beeinflussbaren stoffsystemspezifischen Parametern Versuche zur Maßstabsübertragung am jeweiligen Stoffsystem unumgänglich. Eine Abkehr von dieser in der Industrie praktizierten Vorgehensweise durch rein theoretische Betrachtungen ist derzeit nicht in Sicht.

6.1.2 SAUTER-Durchmesser

Um die verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter wie Drehzahl, Phasenanteil, Verweilzeit usw. untersuchen zu können, werden alle weiteren Versuche, falls nicht ausdrücklich betont, ausschließlich im System Toluol/Wasser durchgeführt, weil unter den drei bisher betrachteten nur dieses System die Anforderungen bezüglich Langzeitstabilität und photometrischer Nachweisbarkeit des Feinstropfenanteils erfüllt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können aus den oben genannten Gründen nur in qualitativer Form auf andere Stoffsysteme übertragen werden. Auf eine Quantifizierung in Form von Korrelationen wird daher auch weitgehend verzichtet.

In Abbildung 6.8 sind SAUTER-Durchmesser als Funktion des spezifischen Leistungseintrages mit dem Dispersphasenanteil als Parameter im System Tolu-

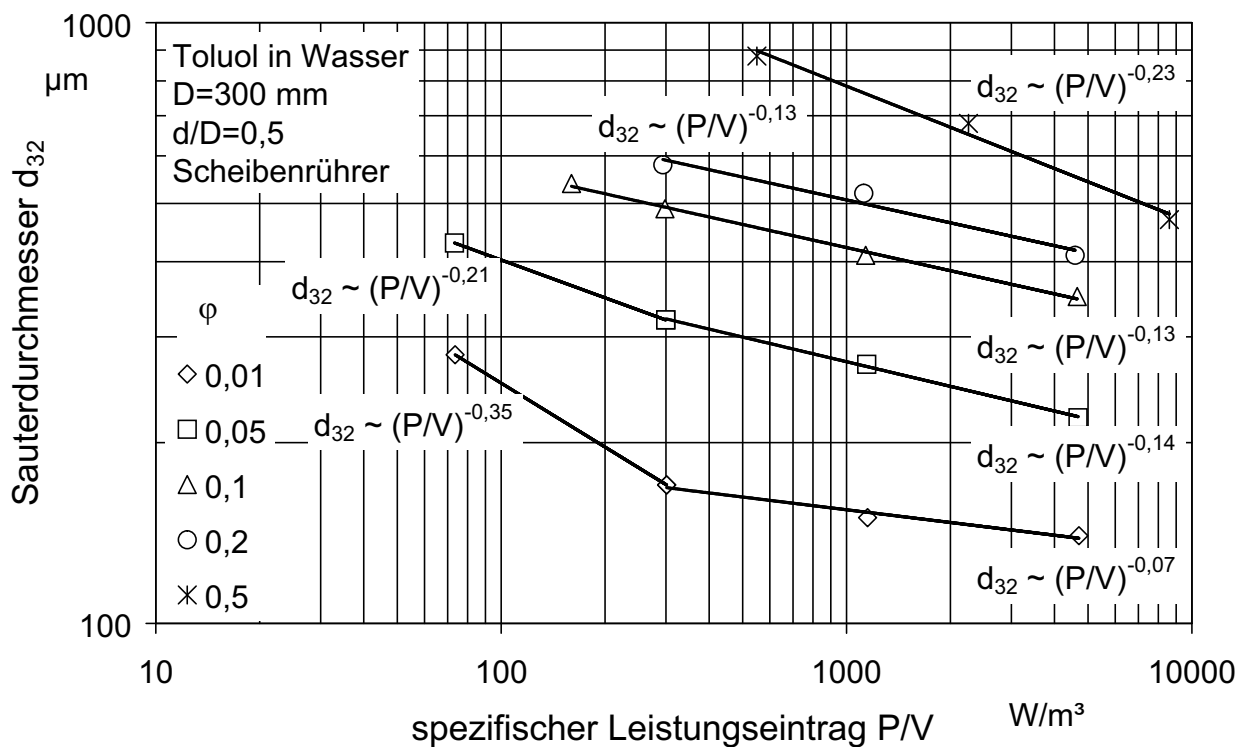


Abbildung 6.8: SAUTER-Durchmesser bei verschiedenen Phasenanteilen im System Toluol/Wasser

ol/Wasser aufgetragen. Der Wert des Exponenten von -0,4 wird bei keinem Phasenanteil erreicht. Selbst bei $\varphi = 0,01$ mit niedrigen Kollisionsraten zeigt sich ab einem spezifischen Leistungseintrag von 300 W/m^3 eine wesentlich geringere Abhängigkeit. Lediglich bei kleineren Werten wird mit -0,35 der theoretische Wert annähernd erreicht. Dies bestätigt die Beobachtungen von NISHIKAWA ET AL. [Nish 87b], wonach im niedrigen Bereich des spezifischen Leistungseintrages Dispergierungsvorgänge den SAUTER-Durchmesser bestimmen, während bei höheren Leistungseinträgen die Koaleszenzvorgänge dominierenden Einfluss auf d_{32} gewinnen. Er beobachtet ebenfalls Exponenten von nahezu -0,4 im ersten Fall, die abklingen bis auf Werte von -0,25 in koaleszenzbestimmten Bereichen des Leistungseintrages im System Bienenwachs/Wasser. Wenn aber dieser Exponent keine Konstante ist, lässt sich der spezifische Leistungseintrag nicht als alleiniger Parameter für die Maßstabsübertragung ableiten.

Zur detaillierteren Untersuchung dieser offenen Frage wird im Folgenden die Tropfengrößenverteilung - soweit mit der Endoskop-Messtechnik messbar - als Vergleichsparameter für zwei unterschiedliche Maßstabsübertragungskriterien herangezogen. Zusätzlich dient die Messung der Konzentration der dispersen in der wässrigen Phase nach der Phasentrennung der Bestimmung des Feinsttropfenanteils als Bewertungskriterium, weil zum Beispiel bei der Extraktion nicht nur große Phasengrenzflächen, sondern auch gute Trenneigenschaften durch enge Verteilungen und niedrigen Feinsttropfenanteil gefordert werden.

6.1.3 Maßstabsübertragung

Das von SHINNAR [Shin 61] vorgeschlagene Modell zur Beschreibung gerührter Flüssig/flüssig-Systeme führt bei Vernachlässigung der Koaleszenz zum experimentell häufig beobachteten Maßstabsübertragungskriterium konstanten spezifischen Leistungseintrages (S. 28). Neuere Arbeiten, zum Beispiel [Okuf 90], stellen dieses Kriterium häufig in Frage und schlagen konstante Rührerumfangsgeschwindigkeit als alternatives Kriterium vor. In einer Arbeit von KRESTA und ZHOU [Kres 98b] werden mittels PDPA (S.53) Tropfengrößenverteilungen in einer Dispersion mit einem Phasenanteil von maximal $\varphi = 0,0003$ bestimmt. Es zeigt sich, dass bei diesem extrem niedrigen Phasenanteil das Produkt aus spezifischem Leistungseintrag und REYNOLDS-Zahl

$$\left(\frac{P}{\rho V}\right) Re = idem. \quad (6.1)$$

das beste Kriterium für die Maßstabsübertragung ist. Bei geometrischer Ähnlichkeit geht dieses Kriterium ebenfalls in das konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit über. Daher werden die beiden Kriterien hier miteinander verglichen. In Abbildung 6.9 sind Tropfengrößenverteilungen in drei verschiedenen, geometrisch ähnlichen Behältergrößen bei einem Dispersphasenanteil von $\varphi = 0,05$ dargestellt, und zwar im oberen Diagramm bei konstantem spezifischen Leistungseintrag und im unteren Diagramm bei konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit. Der spezifische Leistungseintrag liegt bei allen Versuchen

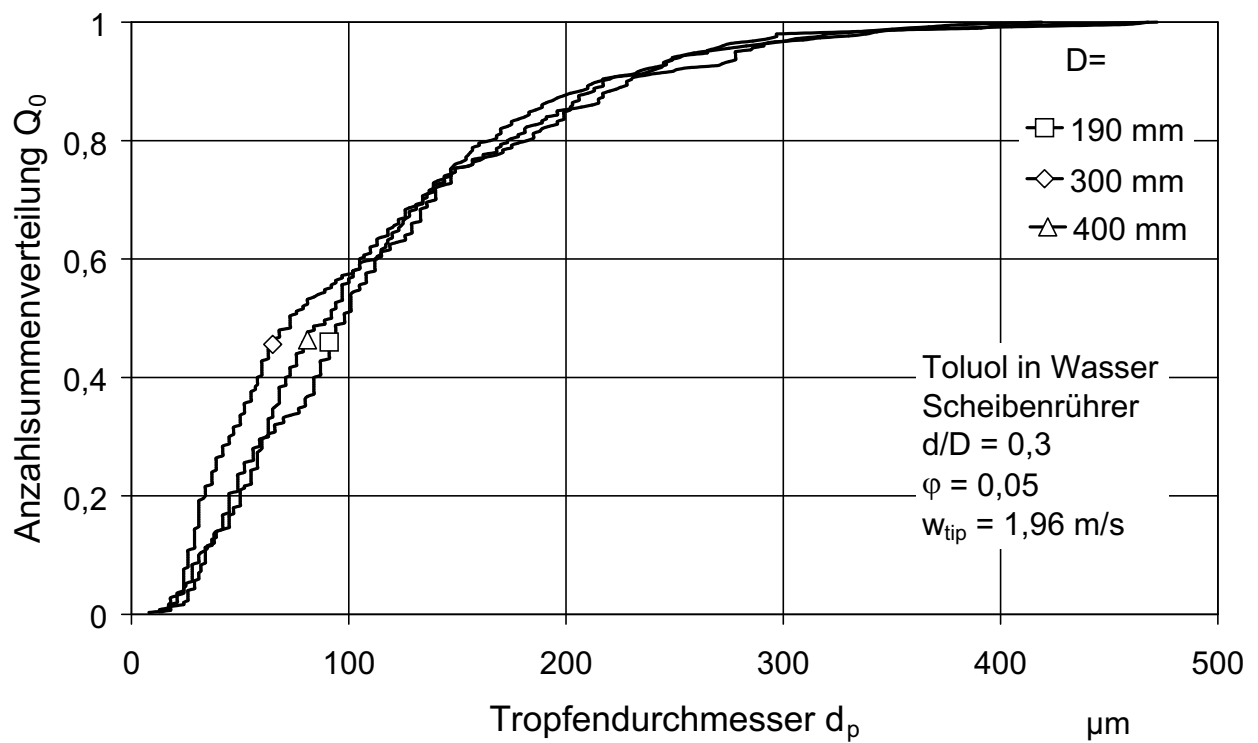
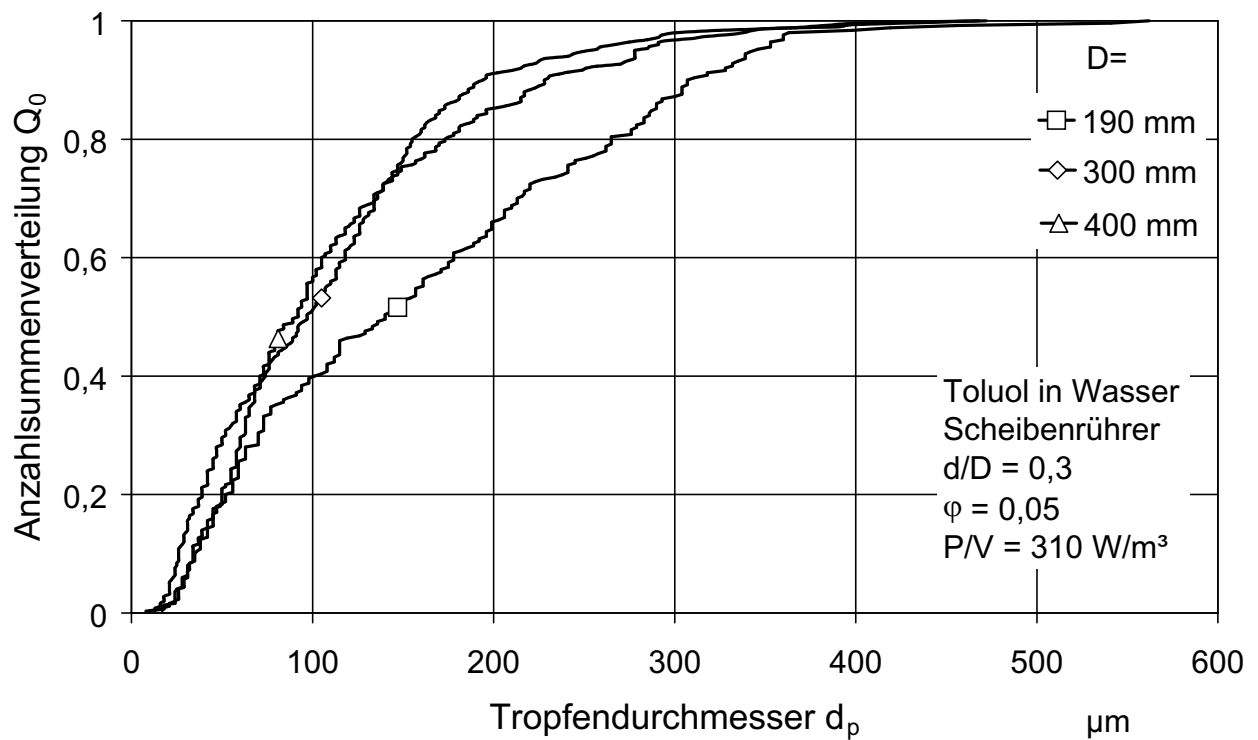


Abbildung 6.9: Vergleich der Maßstabsübertragungskriterien konstanten spezifischen Leistungseintrages (oben) und konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit (unten) anhand der Tropfengrößenverteilungen

über 300 W/m^3 . Gemäß Gl. (2.28) auf S. 11 ergibt sich für den Quotienten aus Makro- und Mikromaßstab der Turbulenz ein Wert von 250, so dass bei allen Versuchen die Existenz des Trägheitsunterbereiches gewährleistet ist. Das betrachtete Stoffsystem stellt sich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, als wenig sensitiv gegenüber Variationen des Messortes heraus. Es ist daher ausreichend, Tropfengrößenverteilungen aus der gleichen Zone des Rührbehälters zu vergleichen. Hier werden Messungen in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche zur Bewertung der Maßstabsübertragungsregeln herangezogen. Für den - aus praktischer Sicht immer noch vergleichsweise niedrigen - Dispersphasenanteil von $\varphi = 0,05$ kann das experimentelle Ergebnis von KRESTA und ZHOU [Kres 96b] bestätigt werden. Konstante Rührerumfangsgeschwindigkeit liefert für die drei untersuchten Behältergrößen mit Innendurchmessern von 190, 300 und 400 mm besser übereinstimmende Tropfengrößenverteilungen als konstanter spezifischer Leistungseintrag. Das klassische Maßstabsübertragungskriterium zeigt bei diesem Phasenanteil die in der industriellen Praxis häufig beobachtete Tendenz zu kleineren Tropfen bei steigender Behältergröße. Offenbar führt hier die mit dem Vergrößerungsmaßstab $\mu \equiv \frac{D_2}{D_1}$ steigende Umfangsgeschwindigkeit gemäß

$$\frac{n_2 d_2}{n_1 d_1} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{1/3} \quad (6.2)$$

bei geometrischer Ähnlichkeit zu steigenden lokalen Energiedissipationsraten, die im wenig koaleszierenden System bei $\varphi = 0,05$ entsprechend kleinere Tropfen generieren. KRESTA und ZHOU haben im einphasigen System die Proportionalität zwischen maximaler Energiedissipation ε_{max} und n^3 bei gleichbleibender Geometrie mittels LDA-Messungen eindrucksvoll nachgewiesen, was die kleineren Tropfen erklärt, wenn die lokale Energiedissipationsrate die für die Tropfenzerkleinerung verantwortliche Größe ist. Die zweite von ihnen überprüfte Abhängigkeit zum Reziprokwert einer charakteristischen Längenabmessung ist weniger stichhaltig und widerspricht den eigenen Ergebnissen gemäß Gl. (6.1). Diese charakteristische Längenabmessung wird häufig mit $d/10$ abgeschätzt. Zugrunde liegt die Überlegung, dass beim Scheibenrührer die Blattbreite in der Regel $d/5$ beträgt. Die zum Antrieb eines der beiden Toruswirbel

zur Verfügung stehende Blattbreite beträgt dann $d/10$. Es ist anschaulich aber schwer vorstellbar, dass die Länge dieser Kante, die gewöhnlich im Bereich mehrerer Zentimeter liegt, Einfluss auf die Bildung von Tropfen hat, die zum Teil kleiner sind als $100\ \mu\text{m}$.

Bei den eigenen Untersuchungen mit höheren Dispersphasenanteilen von $\varphi = 0,1; 0,2$ und $0,5$ sind die experimentellen Ergebnisse ebenfalls weniger deutlich, weil zunehmend Koaleszenzvorgänge die Effekte überlagern. In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind daher neben den SAUTER-Durchmessern lediglich Tendenzen der Verteilungen mit steigendem Behälterdurchmesser dargestellt. Konstanter spezifischer Leistungseintrag führt im untersuchten System zu tendenziell kleineren Tropfen bei größer werdendem Behälterdurchmesser, konstante Rührerumfangsgeschwindigkeit zu tendenziell größeren. Während im Bereich niedriger Dispersphasenanteile die Tropfengrößen durch die lokalen Strömungsbedingungen in der unmittelbaren Umgebung des Rührers bestimmt werden, die Rührerumfangsgeschwindigkeit also die korrekte Größe für die Maßstabsübertragung zu sein scheint, führen Koaleszenzvorgänge bei dieser Übertragungsregel und höheren Dispersphasenanteilen aufgrund des niedrigeren spezifischen Leistungseintrages in größeren Behältern zu größeren Tropfen. Hier scheint also der spezifische Leistungseintrag die bessere Maßstabsübertragungsregel zu sein, um sicherzugehen, dass genügend spezifische Phasengrenzfläche in der Hauptausführung für Stofftransportvorgänge zur Verfügung steht.

Tabelle 6.1: SAUTER-Durchmesser bei gleichem spezifischen Leistungseintrag

φ	d_{32}			Tendenz
	D=190mm	D=300mm	D=400mm	
0,05	288	215	233	$\searrow$
0,1	353	291	328	$\searrow$
0,2	556	408	454	$\searrow$
0,5	672	613	630	$\rightarrow$

Tabelle 6.2: SAUTER-Durchmesser bei gleicher Rührerumfangsgeschwindigkeit

φ	d_{32}			Tendenz
	D=190mm	D=300mm	D=400mm	
0,05	225	221	233	→
0,1	275	267	328	↗
0,2	374	340	454	↗
0,5	574	463	630	→

Je nach Koaleszenzneigung kann dies jedoch zu längeren Phasentrennzeiten führen, was bei der Dimensionierung der Phasentrennapparate berücksichtigt werden muss. Es sind vor allem die Feinstropfen mit Durchmessern $d_p < 50 \mu m$ zu nennen.

Zur Klärung der Frage des für die Bildung der Tropfen verantwortlichen Mechanismus' und der daraus ableitbaren Konsequenzen für die Maßstabsübertragung werden in Behältern mit Innendurchmessern von 100 und 450 mm entsprechende Versuche durchgeführt (Abbildung 4.3 auf S. 41). Da bei diesen Versuchen die Konzentration der Dispersphase zu bestimmten Zeiten nach dem Abschalten des Rührers gemessen wird, kommt hier zur besseren Reproduzierbarkeit der Messungen das System Tetralin/Wasser zum Einsatz. Die sehr geringen Dichtedifferenzen ermöglichen die Probennahme an einer definierten Höhe oberhalb des Bodens mit signifikanten Dispersphasenanteilen auch noch nach 10, 13 und 20 Minuten. Die Messwerte sind nicht mit Feinstropfenanteilen, die am Abscheiderablauf der kontinuierlichen Mixer-Settler-Anlage vorliegen, zu verwechseln. In Abbildung 6.10 sind die gemessenen Dispersphasenanteile als Funktion des spezifischen Leistungseintrages zum einen und der Rührerumfangsgeschwindigkeit zum anderen dargestellt. Bei allen Probenahmezeiten zeigt sich, dass der Dispersphasenanteil bei gleichem P/V mit steigender Behältergröße deutlich zunimmt (oberer Teil). Die Auslegung eines Abscheiders mithilfe der Absetzzeiten des kleinen Behälters würde demnach ei-

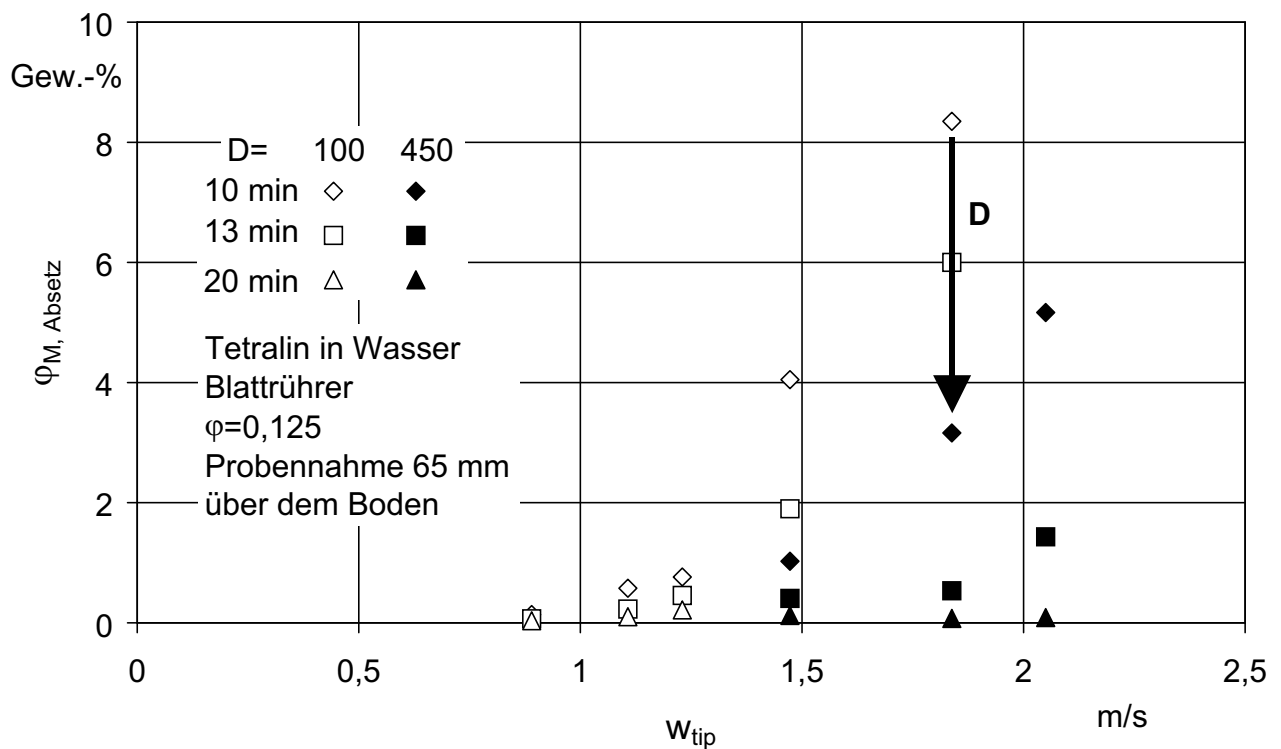
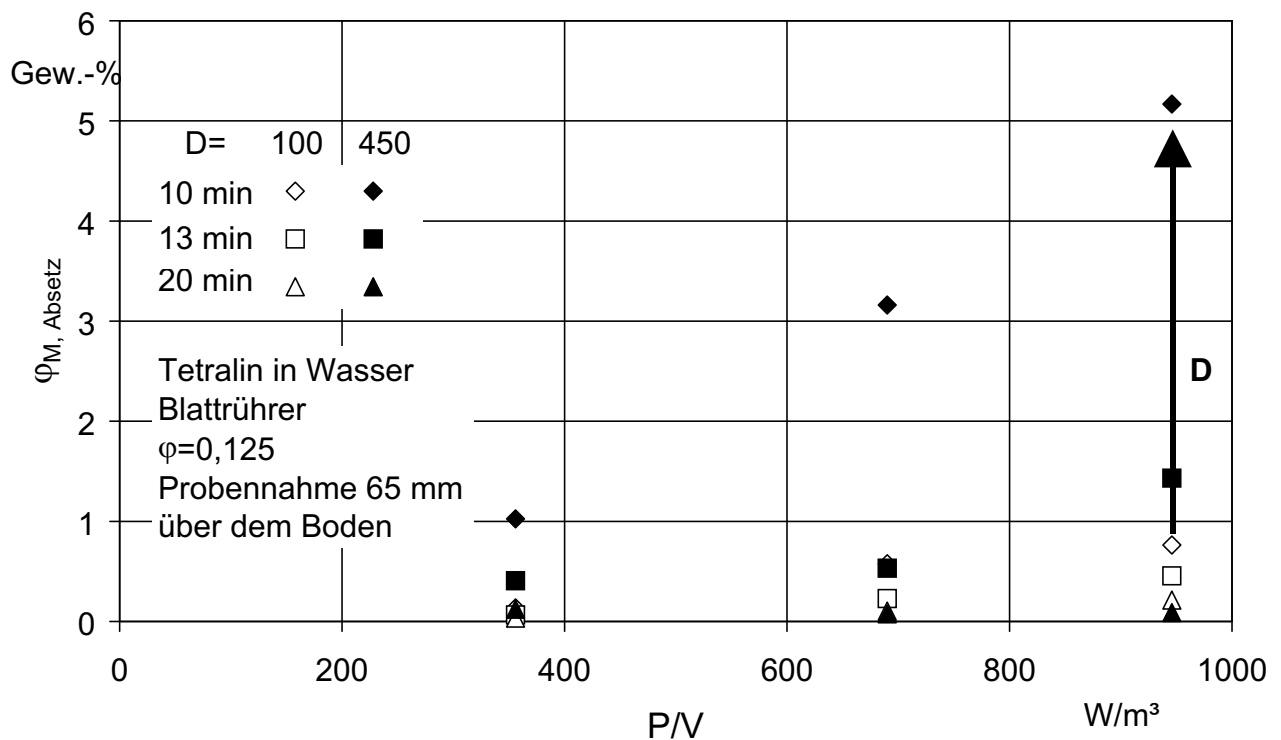


Abbildung 6.10: Vergleich der Maßstabsübertragungskriterien konstanten spezifischen Leistungseintrages (oben) und konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit (unten) anhand des Dispersphasenanteils nach bestimmten Absetzzeiten

ne Verschlechterung der Trenngüte mit diesem Maßstabsübertragungskriterium erwarten lassen. Bei gleicher Rührerumfangsgeschwindigkeit (unterer Teil) ist eine ebenso deutliche Abnahme des Dispersphasenanteils bei der Vergrößerung des Maßstabes zu beobachten. Hier würde eine Überdimensionierung des Abscheiders die Folge sein. Die bei den Tropfengrößenverteilungen beobachteten Tendenzen werden hier also bestätigt. Bei Rührerumfangsgeschwindigkeiten $w_{tip} \geq 1,5 \text{ m/s}$ ist die Phasentrennung im Behälter mit $D = 100 \text{ mm}$ deutlich langsamer als im Behälter mit $D = 450 \text{ mm}$. Die Dispersphasenanteile liegen über 5%. Eine mögliche Erklärung sind Koaleszenzvorgänge während der Sedimentation, die im größeren Behälter aufgrund der höheren Turbulenz (Re -Zahl) häufiger stattfinden. Die koaleszierten Tropfen steigen schneller auf und verringern dadurch den verbleibenden Dispersphasenanteil. Um diese Vermutung zu überprüfen, werden Versuche im selben Maßstab $DN 100$ mit zwei verschiedenen Rührern durchgeführt (vergl. Abbildung 4.4 auf S. 42). Bei gleichem spezifischen Leistungseintrag zeigt der strömungsgünstigere Impellerrührer höhere Dispersphasenanteile als der Blattrührer. Bei der Auftragung der Messergebnisse über der Rührerumfangsgeschwindigkeit in Abbildung 6.11 zeigt sich, dass dies der entscheidende Parameter für die Tropfenbildung ist. Im hier untersuchten System Tetralin/Wasser kann eine Abhängigkeit in der Form

$$\varphi_{M, Absetz} \sim w_{tip}^{5,7} \quad (6.3)$$

formuliert werden, wobei der Wert des Exponenten um $+/- 0,3$ schwankt. Fraglich ist noch, ob die Konzentrationserhöhung auf eine stärkere Zerteilung der Tropfen aufgrund der höheren Geschwindigkeit der Rührerblätter und einer damit verbundenen längeren Absetzzeit oder auf eine Erhöhung der Anzahl der kleinen Tropfen zurückzuführen ist. Zunächst kann festgehalten werden, dass bei der Rührerauswahl, falls die Bildung von Feinsttropfen vermieden werden muss, darauf zu achten ist, dass Rührer mit möglichst niedriger Umfangsgeschwindigkeit und damit großer Ne -Zahl ausgewählt werden. 'Strömungsgünstigere' Rührer benötigen zum Eintrag einer bestimmten erforderlichen Energie höhere Drehfrequenzen und damit bei gleichem Rührerdurchmesser höhere Um-

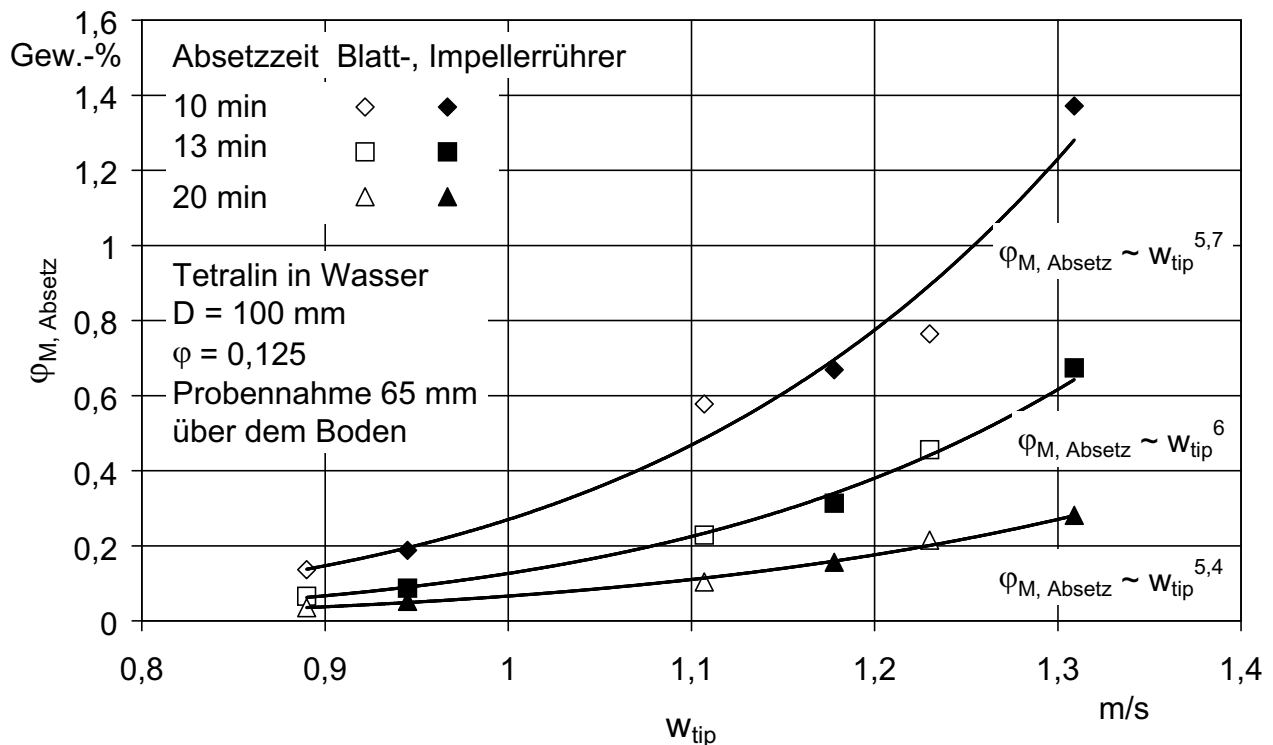


Abbildung 6.11: Dispersphasenanteile als Funktion der Rührer-
umfangsgeschwindigkeit bei P/V zwischen 200 W/m^3 und 1000 W/m^3

fangsgeschwindigkeiten.

Mithilfe eines Laserbeugungsspektrometers (S. 60) ist die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung der Feinstropfenfraktion nach Stabilisierung mit SDS (Sodiumdodecylsulfat) möglich. Abbildung 6.12 zeigt das Ergebnis der Messungen bei verschiedenen Leistungseinträgen mit dem zweistufigen Impellerrührer. Messungen, die zu Tropfengrößen $< 2 \mu\text{m}$ führen, stellen sich durch Kontrollmessungen im Messbereich zwischen $0,003$ und $6,5 \mu\text{m}$ als Artefakte heraus. Folglich existiert im hier untersuchten System eine untere Grenze von $2 \mu\text{m}$ für den kleinsten Tropfendurchmesser. Es ist ersichtlich, dass die Steigerung des Leistungseintrages nicht zu einer Verschiebung des Spektrums der Feinstropfen führt. Die gemessenen höheren Feinstropfenanteile entstehen folglich nur durch eine größere Anzahl an Feinstropfen. Der Vergleich der Spektren in den beiden Behältern bei konstantem Leistungseintrag in Abbildung 6.13 zeigt

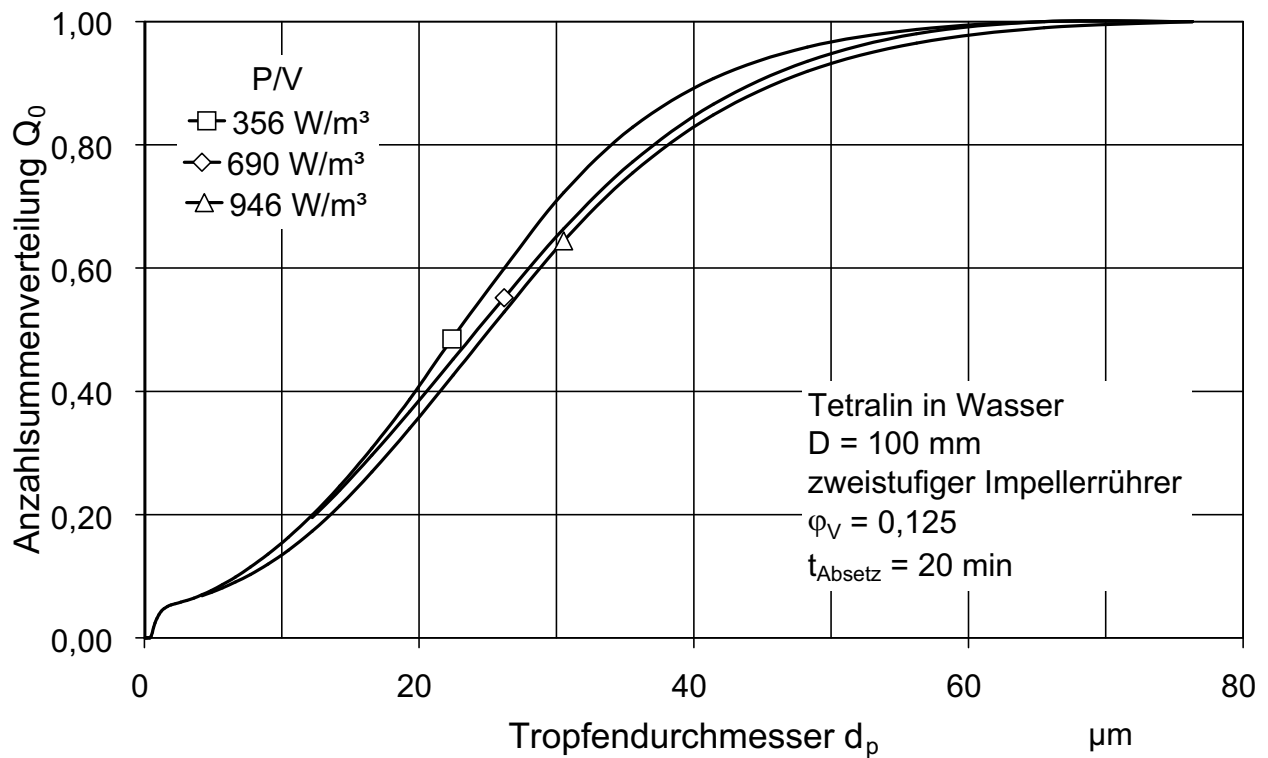


Abbildung 6.12: Größenverteilung der Feinsttropfen bei verschiedenen Leistungseinträgen

darüber hinaus, dass ebenfalls die Tropfengrößenverteilungen der Feinsttropfen nahezu identisch sind und die Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen allein auf die unterschiedliche Anzahl der gebildeten Tropfen zurückzuführen sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Feinsttropfenanteil nach einer bestimmten Absetzzeit bei der Maßstabsvergrößerung die gleichen, nur wesentlich signifikanteren Tendenzen zeigt wie die Tropfengrößenverteilung während des Rührens. Bei einer Maßstabsvergrößerung mit konstantem spezifischen Leistungseintrag werden deutlich mehr Feinsttröpfchen gebildet, bei konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit hingegen sinkt der Feinsttropfenanteil. Ein rührertypunabhängiger Exponent von 5,7 in Gl. (6.3) für das untersuchte Stoffsystem offenbart die zentrale Rolle, welche die Umfangsgeschwindigkeit bei der Feinsttropfenbildung spielt. Die Tatsache, dass sich bei der untersuchten

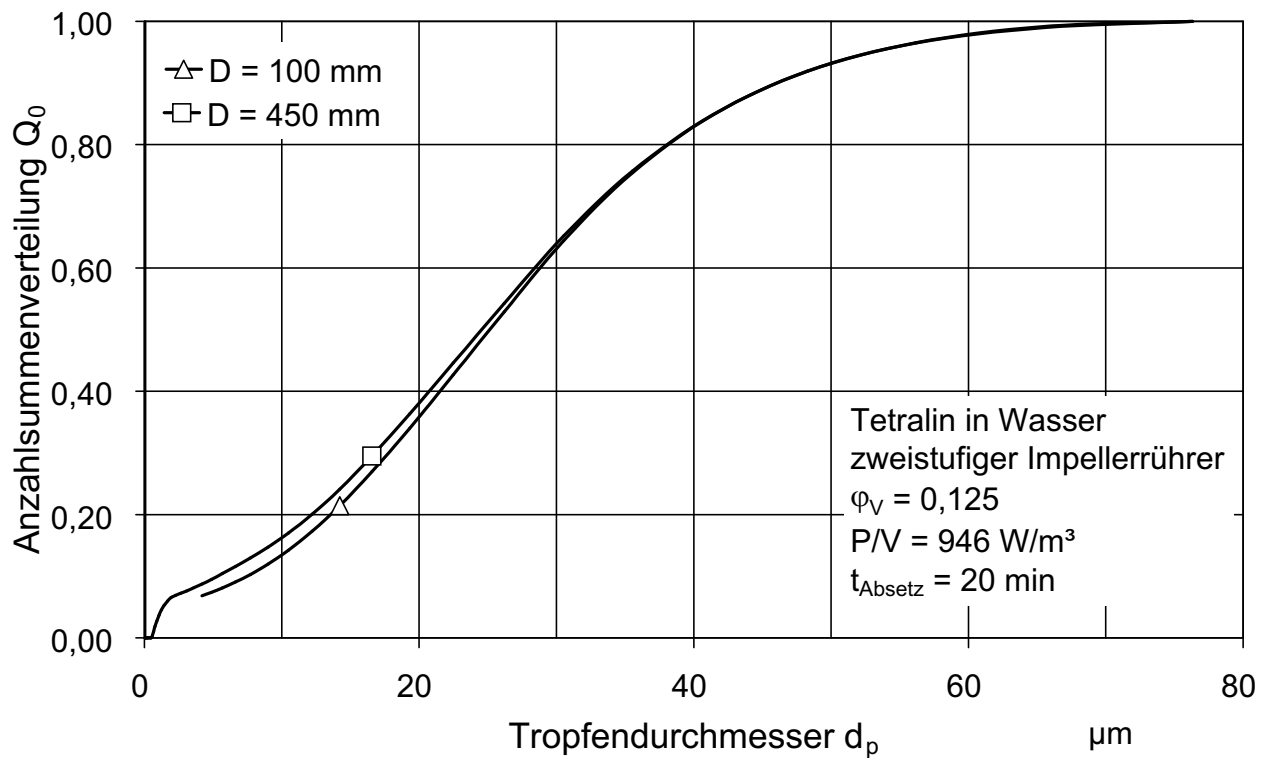


Abbildung 6.13: Größenverteilung der Feinsttropfen bei verschiedenen Behältergrößen

Maßstabsvergrößerung mit konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit geringere Konzentrationen ergeben, ist teilweise damit zu erklären, dass mit dem Behälterdurchmesser die Re -Zahl steigt. Höhere Trägheitskräfte und größere Turbulenz führen nach Abschalten des Rührers zu längeren Zeiten bis zum Erliegen der Strömung. In dieser Zeit kommt es zu Tropfen-Tropfen-Koaleszenz durch Kollisionen, was sich in größeren Behältern stärker auswirkt als in kleinen. Dieser häufig beobachtete Effekt der Tropfen/Tropfen-Koaleszenz wird bei der Extraktion durch sogenanntes Nachrühren bei wesentlich niedrigeren Drehzahlen als während der eigentlichen Extraktion ausgenutzt. Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, dass aufgrund dieser genannten Koaleszenzvorgänge neben der gewählten Maßstabsübertragungsregel Grenzflächeneigenschaften, die durch den pH-Wert oder Verunreinigungen beeinflusst werden, die Tropfengrößenverteilung massiv verändern.

6.1.4 Tropfengrößenverteilung

Messort

Zur Aufklärung der örtlichen Abhängigkeit werden die Tropfengrößenverteilungen in zwei verschiedenen Höhen, nämlich in der Rührerebene ($h_{Mess} = 0,33 D$) und in der Nähe der Oberfläche ($h_{Mess} = 0,95 D$) gemessen und miteinander verglichen. Die radiale Koordinate der Messung liegt bei $0,25 D$. Es zeigt sich bei allen Versuchen in den Behältern mit $D = 190, 300$ und 400 mm bei Dispersphasenanteilen von $\varphi = 0,05; 0,1; 0,2$ und $0,5$, dass im untersuchten System nur sehr geringe örtliche Unterschiede der Tropfengrößenverteilungen zwischen den beiden Messpunkten vorliegen. In Abbildung 6.14 sind örtliche Tropfengrößenverteilungen des Systems Toluol/Wasser aufgetragen. Sowohl im kleinsten untersuchten Behälter bei niedrigem Dispersphasenanteil $\varphi = 0,05$ als auch im größten untersuchten Behälter bei $\varphi = 0,5$ verändert sich die Tropfengrößenverteilung kaum mit dem Ort der Messung. Da sich die Tropfengrößenverteilungen mit dem Dispersphasenanteil deutlich verändern, muss daraus geschlossen werden, dass der überwiegende Teil der Koaleszenzvorgänge im unmittelbaren Rührernahbereich stattfindet, wie auch die Zerteilungsvorgänge aufgrund der inhomogenen Verteilung der kinetischen Energie hier erfolgen.

Art der Verteilung

Die Art der experimentell bestimmten Tropfengrößenverteilungen ist in mehreren Arbeiten (vergl. Abschnitt 2.5 auf S. 32) untersucht worden. Allerdings beschränken sich die Untersuchungen meist auf den Vergleich der experimentellen Verteilungen mit analytischen Funktionen [Bayv 85]. Der Versuch einer physikalischen Deutung der Verteilung findet selten statt und wird hier unternommen:

Die Beobachtung, dass die Summe unabhängiger Zufallsgrößen einer Gaußschen Normalverteilung folgt, wenn nur deren Anzahl genügend groß ist, mündet in den zentralen Grenzwertsatz der Statistik (Grenzwertsatz von LJAPUNOFF). Unter der Annahme, dass die Bildung eines jeden Tropfens ein unabhängiges

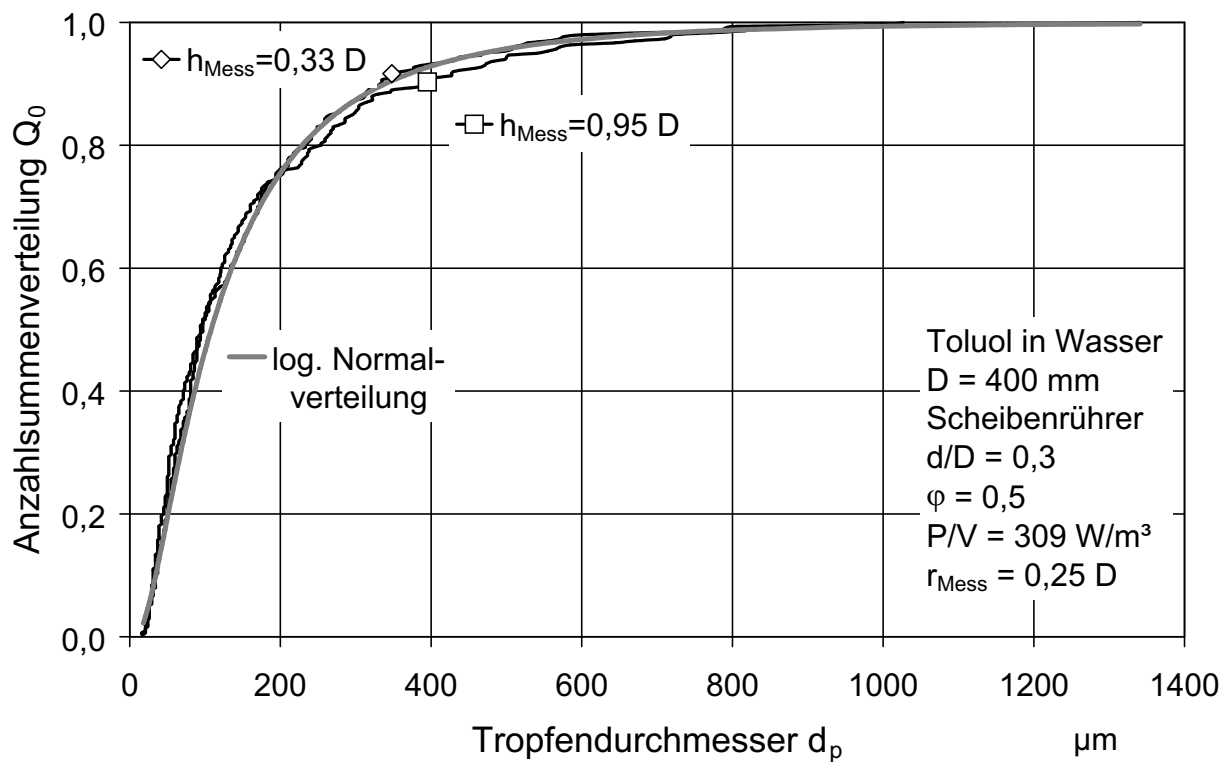
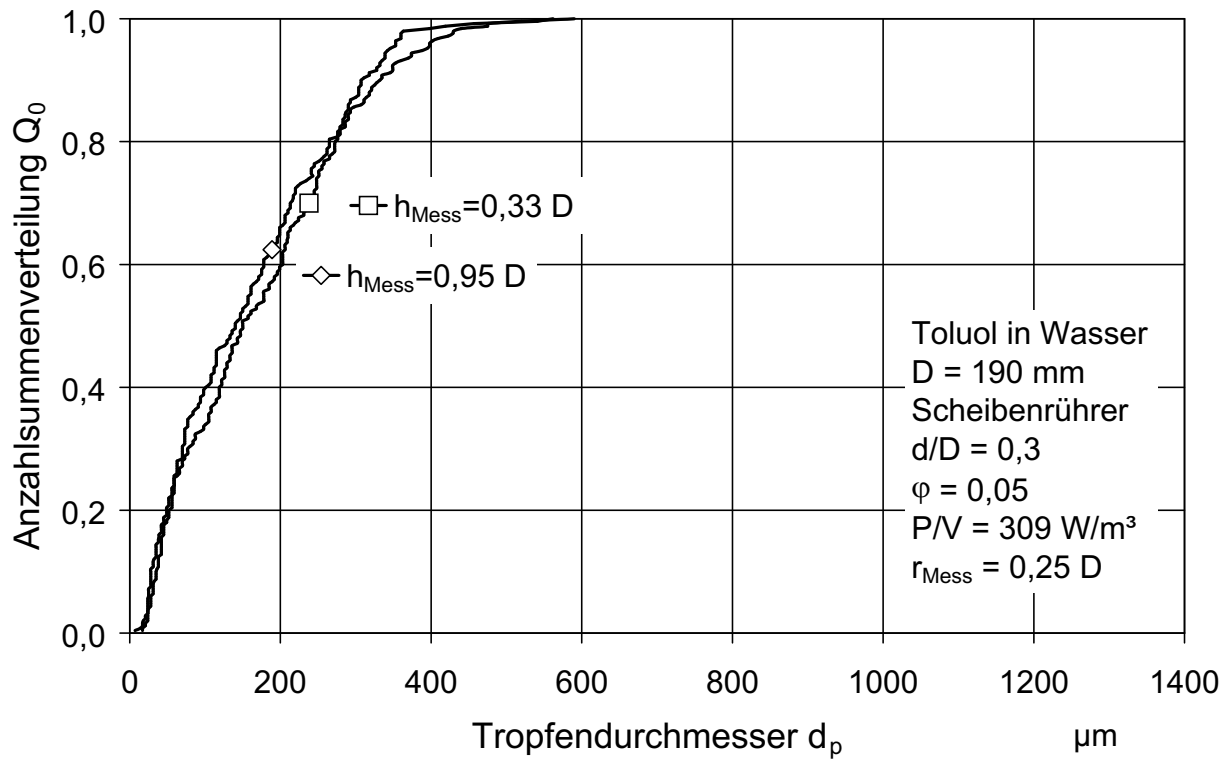


Abbildung 6.14: Tropfengrößenverteilungen in Rührer- und Oberflächennähe

Zufallsereignis ist, folgt bei hinreichend großer Anzahl ausgewerteter Tropfen ein normalverteiltes Tropfengrößenspektrum. Diese Annahme impliziert den Extremfall 1, dass selbst der kleinste Tropfen, der erzeugt werden kann, keines vorbereitenden Zerteilungsereignisses bedarf. Die stationäre Tropfengrößenverteilung in koaleszierenden Systemen ist dann das Ergebnis unabhängiger Zufallsereignisse, nämlich Zerteilung und Koaleszenz der Tropfen selbst, deren Durchmesser folglich normalverteilt um einen Mittelwert gestreut sind.

Der andere Extremfall 2 ist bei der instationären Größenverteilung von Feststoffen während der Zerkleinerung zu beobachten. Hier werden häufig logarithmisch normalverteilte Spektren gemessen. EPSTEIN [Epst 47] erklärt das Zustandekommen dieser Verteilung auf anschauliche Weise. Er setzt voraus, dass die Partikelgrößenverteilungen Ergebnisse diskreter Zerteilungsschritte sind. Die Zerteilungswahrscheinlichkeit β sei unabhängig vom Partikeldurchmesser, Vorhandensein anderer Partikeln und vom Zerteilungsschritt. Die Tochterpartikelverteilungsfunktion sei darüberhinaus unabhängig von der Größe der zerteilten Mutterpartikel. Ausgehend von der Partikel 1 mit dem Durchmesser d_{p1} beschreibt EPSTEIN das Ereignis der Zerteilung der Partikel analog zu Abschnitt 5.1 als Verknüpfung aus Anzahlverteilungsdichte der Partikel 1 und der Zerteilungswahrscheinlichkeit β . Das Produkt aus beiden ist die Anzahlverteilungsdichte der Partikel 2.

$$f(d_{p2}) = \beta f(d_{p1}). \quad (6.4)$$

Das Ereignis der Zerteilung der Partikel 2 wird analog dazu als Verknüpfung aus Anzahlverteilungsdichte der Partikel und der gleichen Zerteilungswahrscheinlichkeit beschrieben.

$$f(d_{p3}) = \beta f(d_{p2}). \quad (6.5)$$

Die Anzahlverteilungsdichte der Partikel j stellt sich dann als Produkt aus der Anzahldichte Verteilung der Partikel 1 und $j - 1$ Zerteilungswahrscheinlichkeiten dar. Durch Logarithmieren wird aus dem Produkt eine Summe aus dem Logarithmus der Anzahldichte Verteilung von Partikel 1 und den $j - 1$ Logarithmen

der Zerteilungswahrscheinlichkeiten.

$$\log f(d_{pn}) = \log f(d_{p1}) + \sum_{j=1}^{n-1} \log \beta. \quad (6.6)$$

Unter der Annahme, dass diese Größen voneinander unabhängig sind, folgt, dass sich der Logarithmus der gesuchten Verteilungsfunktion gemäß zentralem Grenzwertsatz der Statistik einer Normalverteilung asymptotisch annähert, wenn j hinreichend groß ist. Wenn der Logarithmus der Verteilungsfunktion der Partikeldurchmesser einer Normalverteilung folgt, dann sind die Partikeldurchmesser selbst logarithmisch normalverteilt. Da sich die Bildung der immer kleiner werdenden kleinsten Partikeln als vom Zeitschritt n abhängiges Ereignis darstellt, welches immer unwahrscheinlicher wird, bildet sich die für logarithmische Normalverteilungen typische asymmetrische Verteilung aus.

Im hier untersuchten Messbereich zwischen 30 und 1000 μm ist weder ausschließlich mit dem einen noch mit dem anderen Extremfall zu rechnen. Die Entstehung der kleinsten Tropfen ist abhängig von der Tochtertropfenverteilung und deren Koaleszenzverhalten. Beide sind nur qualitativ verstandene Prozesse, die zudem stark durch Verunreinigungen beeinflusst werden. Je breiter die Tochtertropfenverteilung ist, desto weniger hängt die Bildung der kleinsten Tropfen von vorhergehenden Dispergierprozessen ab. Im Extremfall 1 folgt eine Normalverteilung. Werden die Tropfen dagegen immer in zwei gleichgroße Tropfen zerteilt, entsteht eine logarithmisch normalverteilte Funktion. Die Bildung der kleinsten Tropfen wird dann unwahrscheinlicher, weil eine Reihe von Dispergierschritten ohne zwischenzeitliche Koaleszenz stattgefunden haben muss. Die Folge ist eine geringere Häufigkeit dieser Tropfen und eine logarithmische Normalverteilung.

Bis auf die Systeme, die bewusst mit einer koaleszenzhemmenden Substanz versetzt werden (nächster Abschnitt), lassen sich annähernd alle gemessenen Tropfengrößenverteilungen entweder durch logarithmisch normalverteilte Funktionen, wie in Abbildung 6.14 auf S. 102 unten dargestellt, oder durch normalverteilte Funktionen abbilden. In Abschnitt (6.2) wird daher zur Darstellung

der Verteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz übergegangen. Je nach Achsen-
teilung der Abszisse werden damit entweder Normalverteilungen der Tropfen-
durchmesser oder deren Logarithmen als Geraden dargestellt.

Koaleszenzhemmung

Polyvinylalkohol (PVA) dient hier als Koaleszenzhemmer. In Vorversuchen hat
sich gezeigt, dass im System Toluol/Wasser ab Konzentrationen von 300 mg
PVA pro Liter Toluol keine weitere Veränderung des Koaleszenzverhaltens zu
beobachten ist. Die durch intensives Rühren erzeugten Dispersionen trennen
sich auch nach Wochen nicht wieder ohne zusätzliche Maßnahmen. Das in die-
ser Konzentration dem Stoffsystem zugeführte PVA erzeugt bei keinem Versuch
den erwarteten Effekt, das Tropfenspektrum einheitlich zu kleineren Tropfen
zu verschieben, sondern führt zu bimodalen Tropfengrößenverteilungen (Ab-
bildung 6.15). Würde keine Koaleszenz stattfinden, dann müsste nach endli-
cher Zeit der rechte Teil der bimodalen Verteilung zugunsten des linken ver-
schwinden. Da dies nicht beobachtet wird, muss es zu Koaleszenzvorgängen
kommen. Dargestellt sind die Verteilungen, die in der Nähe der Flüssigkeits-
oberfläche gemessen wurden. Die Unterschiede zwischen den Verteilungen in
Rührer- und in Oberflächennähe sind wie im reinen Stoffsystem Toluol/Wasser
sehr gering. Daher müssen die Koaleszenzvorgänge im direkten Ausströmbe-
reich der Scheibenrührer stattfinden. Da sich im Ruhezustand keinerlei Ko-
aleszenz zeigt, übertreffen die wirkenden Kräfte die des Auftriebes in einer
sedimentierten Schicht deutlich.

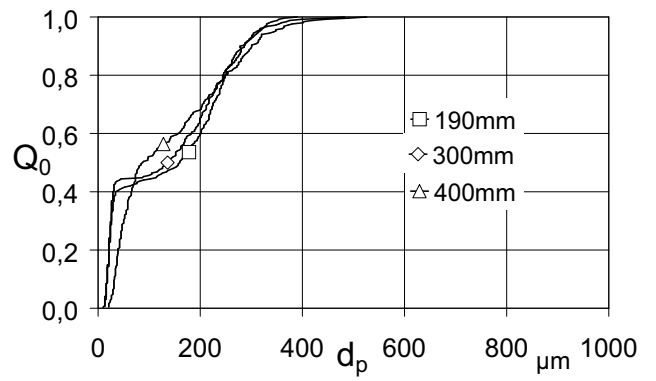
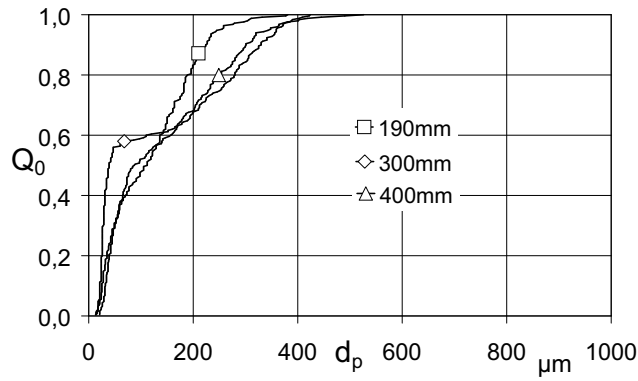
Der Vergleich der beiden Maßstabsübertragungskriterien zeigt hier bei allen
untersuchten Dispersphasenanteilen bessere Übereinstimmung der Verteilun-
gen in den Behältern mit Innendurchmessern $D = 190, 300$ und 400 mm bei
konstanter Rührerumfangsgeschwindigkeit.

Das bestätigt die Hypothese, dass die beobachtete tendenzielle Vergrößerung
der Tropfen im reinen System Toluol/Wasser mit steigenden Dispersphasenan-
teilen bei der Maßstabsvergrößerung mit konstanter Rührerumfangsgeschwin-
digkeit auf zunehmende Koaleszenzvorgänge zurückzuführen ist. Dies wird hier

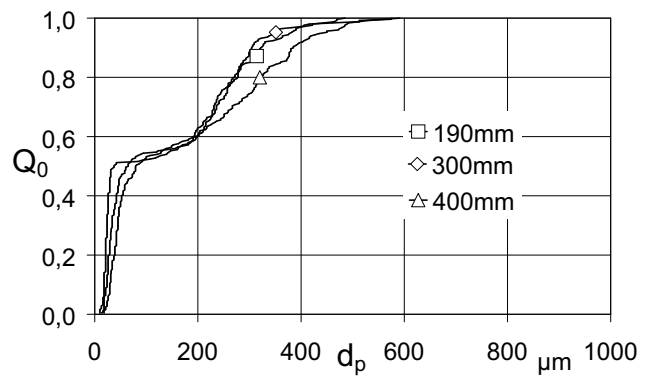
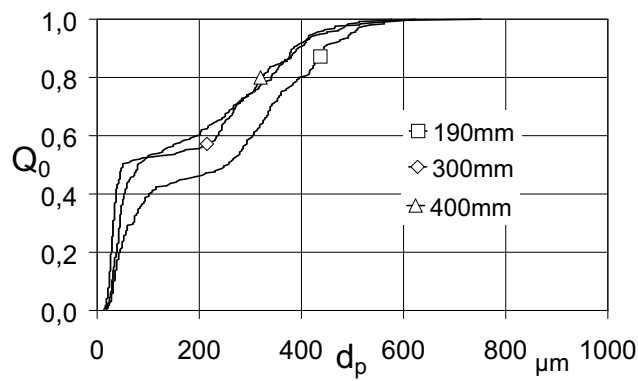
$$P/V = 310 \text{ W/m}^3$$

$$w_{tip} = 1,96 \text{ m/s}$$

$$\varphi = 0,05$$



$$\varphi = 0,1$$



$$\varphi = 0,2$$

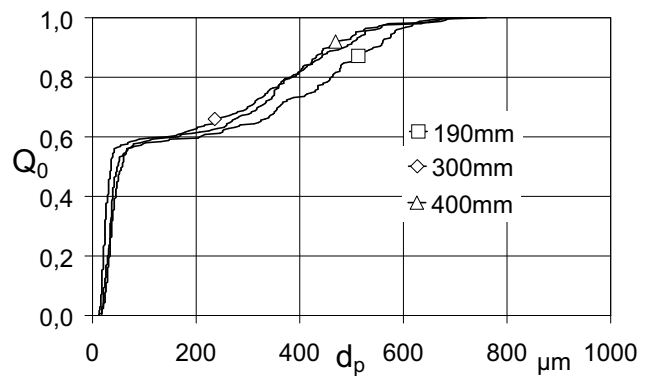
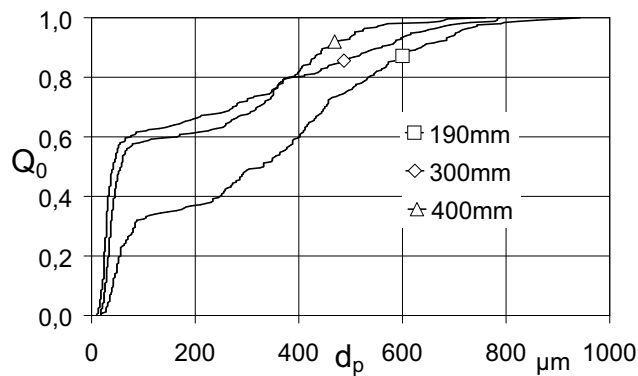


Abbildung 6.15: Tropfengrößenverteilungen in koaleszenzgehemmten Systemen (PVA)

nicht beobachtet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Dispersphasenanteil nach bestimmten Absetzzeiten (Abb. 6.11) werden ebenfalls untermauert. Für die Zerteilung der Tropfen sind die fluiddynamischen Bedingungen im Rührernahbereich entscheidend. Diese werden vor allem durch die maximalen Geschwindigkeiten an den Rührerblattspitzen bestimmt.

6.2 Kontinuierliche Versuche

In diesem Abschnitt werden die Versuchsergebnisse der kontinuierlichen Versuche diskutiert. Es werden vor allem Möglichkeiten untersucht, engere Tropfengrößenverteilungen für optimale Bedingungen bzgl. Stofftransport, aber gleichzeitig auch bzgl. Abtrennbarkeit des Zweiphasengemisches zu erzeugen. Im ersten Abschnitt werden die Auswirkungen verschiedener Betriebsparameter diskutiert, während in Abschnitt 6.2.2 Geometrievariationen im Vordergrund stehen.

6.2.1 Einfluss der Betriebsparameter

Verweilzeit

Die Versuchsanordnung erlaubt die Variation der Verweilzeit im Rührbehälter zwischen $t_V = 10 \text{ min}$ und diskontinuierlichem Betrieb ($t_V = \infty$). In diesem, vor allem durch die Kapazität des Abscheiders, begrenzten Bereich ist der Einfluss der Verweilzeit auf die Tropfengrößenverteilung generell gering. In Abbildung 6.16 zeigt sich selbst bei niedrigem Leistungseintrag $P/V < 100 \text{ W/m}^3$ und kleinem Dispersphasenanteil $\varphi = 0,05$ - also für eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Zerteilung und Koaleszenz ungünstigen Bedingungen - keine nennenswerte Auswirkung der Verweilzeit auf die Tropfengrößenverteilung. Im hier untersuchten zerteilungsdominierten Bereich ($P/V < 300 \text{ W/m}^3$) wäre eine Verschiebung des Spektrums zu höheren Tropfendurchmessern durch unvollständige Dispergierung bei Reduktion der Verweilzeit am

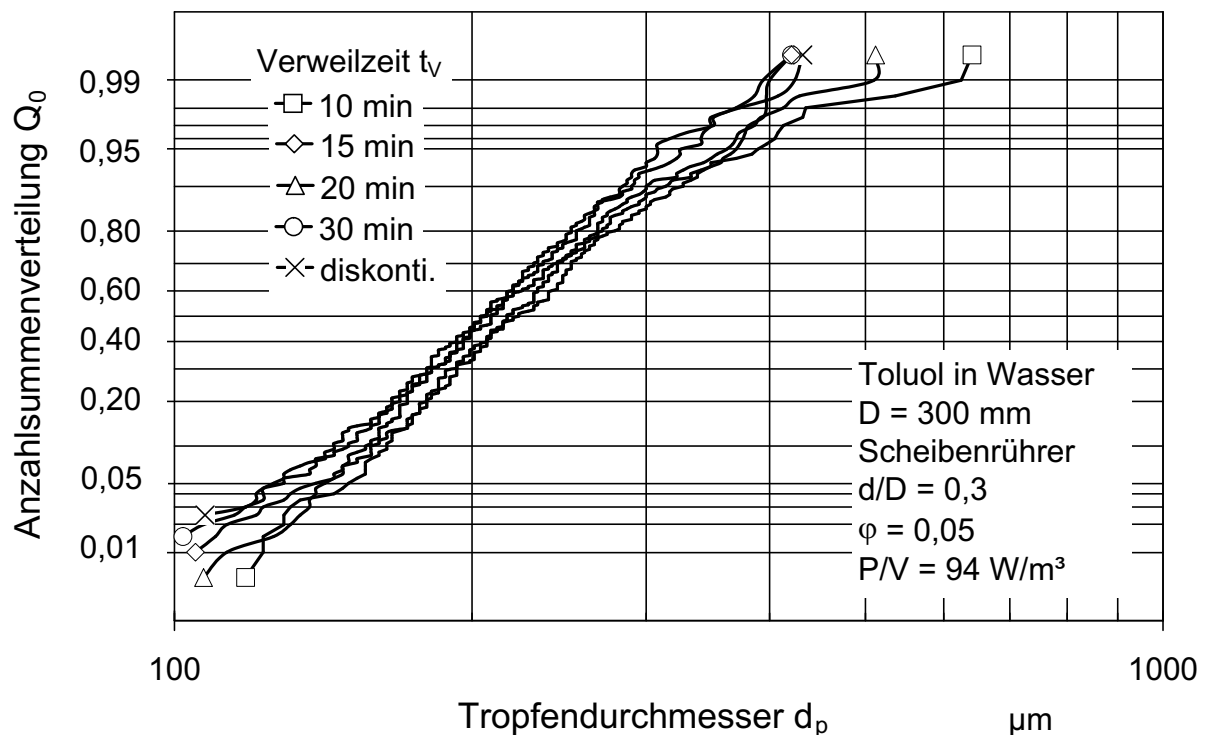


Abbildung 6.16: Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Verweilzeiten

wahrscheinlichsten gewesen. Die Unterschiede der Durchmesser bleiben jedoch bis auf die Randbereiche der Verteilung unter $25 \mu m$, was im Bereich der Messungenauigkeiten liegt.

Gleichwohl wird die Mixer-Settler-Versuchsanlage genutzt, um neben den Tropfengrößenverteilungen simultan den Anteil der ansonsten messtechnisch kaum zugänglichen Feinstropfen am Ablauf des Abscheiders bei konstanten Verweilzeiten zu erfassen.

Phasenanteil

In Abbildung 6.17 sind Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Dispersphasenanteilen im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz nach RUMPF und EBERT [Rump 64] aufgetragen. Die Verteilungen der Tropfendurchmesser bei $\varphi = 0,01$ und $0,05$ lassen sich in dieser Darstellung weitgehend mit einer Geraden beschreiben, folgen also einer logarithmischen Funktion. Bei höheren Dis-

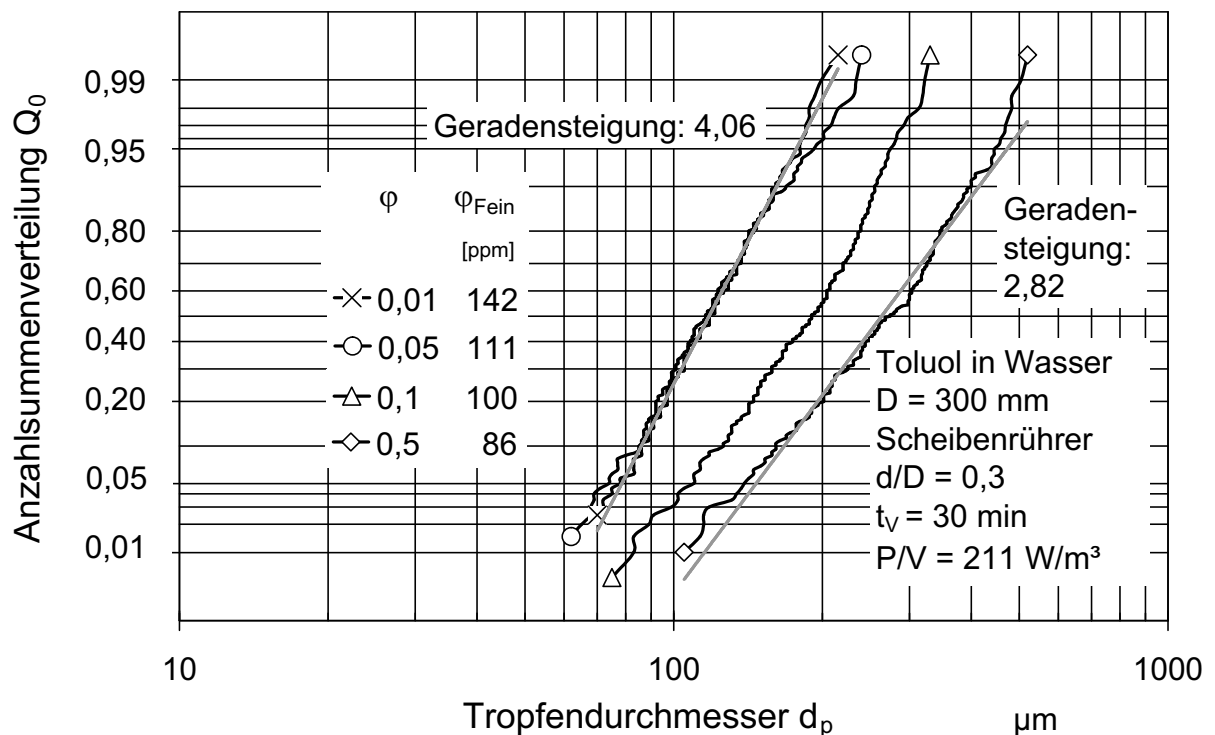


Abbildung 6.17: Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Dispersphasenanteilen

persphasenanteilen zeigen sich in diesem System Koaleszenzeffekte, welche die Verteilungen zunehmend in Richtung Normalverteilung verbiegen. Die auf S. 101 vorgestellte Modellvorstellung zum Zustandekommen der Verteilungen wird hier bestätigt. Bei niedrigen Dispersphasenanteilen werden die gemessenen Verteilungen am besten durch logarithmisch normalverteilte Funktionen beschrieben. Neben einer generellen Verschiebung der Verteilungen zu größeren Durchmessern bei einer Steigerung des Dispersphasenanteils fällt die geringere Steigung der approximated Geraden auf. Sie sind ein Maß für die Standardabweichung der Verteilungen. Je größer die Steigung, desto enger ist die Verteilung. Der höhere Phasenanteil hat zur Folge, dass vor allem die kleinsten Tropfen durch Koaleszenz verschwinden und die Existenz der übrigen Tropfen zunehmend unabhängig voneinander ist. Die Konsequenz ist eine Normalverteilung der Tropfengrößen. Bei welchen Dispersphasenanteilen eher logarithmisch nor-

malverteilte oder normalverteilte Funktionen erwartet werden können, ist wieder in starkem Maße von den Koaleszenzeigenschaften des Systems abhängig. Deswegen kann die beobachtete Veränderung des Spektrums nicht verallgemeinert werden. Geringe Verunreinigungen der Flüssigkeiten können die Koaleszenzeigenschaften deutlich verändern. Das ist auch der Grund dafür, dass hier keine weitere Korrelation zur Abhängigkeit der Tropfengrößenverteilung oder des SAUTER-Durchmessers vom Dispersphasenanteil (vergleiche Abschnitt 2.3.3 auf S. 26) mitgeteilt wird.

Aus praktischer Sicht ist beim Betrieb eines Abscheiders in jedem Fall eine deutliche Verbesserung der Trenngüte durch Steigerung des Dispersphasenanteils wegen der Koaleszenz der kleinsten Tropfen möglich, auch wenn die Verteilung insgesamt breiter wird. Das wird durch die am Abscheiderablauf gemessenen Dispersphasenanteile bestätigt. Höhere Dispersphasenanteile im Rührbehälter führen zu niedrigeren Dispersphasenanteilen nach der Phasentrennung.

Leistungseintrag

Der Einfluss des spezifischen Leistungseintrages auf die mittleren Tropfengrößen im diskontinuierlichen Betrieb ist in Abschnitt 6.1.2 beschrieben worden. Die aus der Literatur bekannten hohen Exponenten zur Beschreibung der Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers vom spezifischen Leistungseintrag wurden nicht erreicht. Zudem war eine starke Abhängigkeit vom Stoffsystem zu erkennen.

Eine detailliertere Darstellung der Tropfengrößenverteilungen zeigt beispielhaft Abbildung 6.18. Die Steigerung des spezifischen Leistungseintrages führt neben der zu erwartenden Verschiebung der Verteilungen zu kleineren Durchmessern im betrachteten Bereich auch zu leicht steileren Verteilungen. Die eingezeichneten Steigungen der approximierten Geraden dienen ein weiteres Mal der Veranschaulichung. Wieder zeigen die Verteilungen den Verlauf logarithmisch normalverteilter Funktionen.

Dem Ziel einer möglichst homogenen Verteilung kann also hier durch Steigerung des Leistungseintrages nähergekommen werden, allerdings erhöht sich im

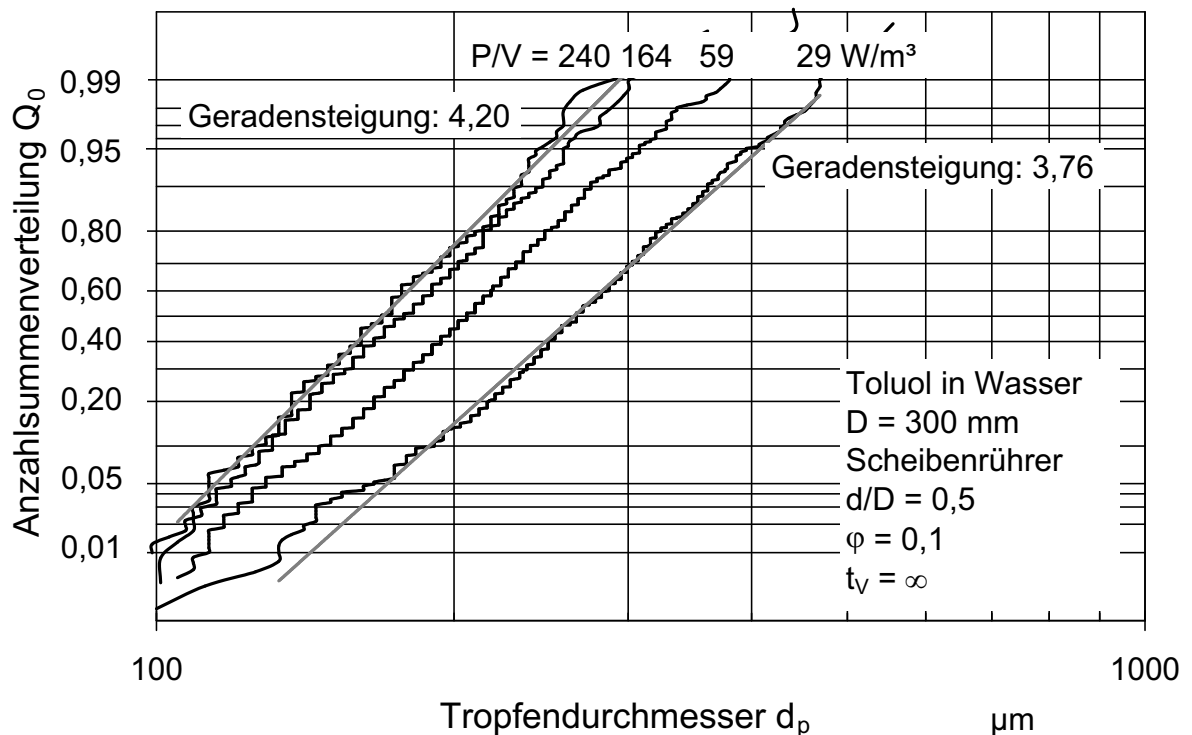


Abbildung 6.18: Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Leistungseinträgen, zerteilungsdominiert

untersuchten System der Anteil der Tropfen mit Durchmessern $< 100 \mu\text{m}$ auf ca. 1 %. Eine Verallgemeinerung der quantitativen Aussage ist wegen der starken Beeinflussung der Koaleszenzeigenschaften durch Verunreinigungen nicht möglich.

So ist in Abbildung 6.19 bei unwesentlich höherem Phasenanteil von $\phi = 0,125$ im System Toluol/Wasser mit Toluol einer anderen Charge, ansonsten aber identischen Versuchsbedingungen eine wesentlich breitere Verteilung zu beobachten. Die Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers vom spezifischen Leistungseintrag beträgt $d_{32} \sim (P/V)^{-0,14}$ bei untersuchten spezifischen Leistungseinträgen zwischen 211 und 5308 W/m^3 . Die Messkurven können gut durch Normalverteilungen approximiert werden (Geraden bei Auftragung im Wahrscheinlichkeitsnetz mit arithmetischer Abszisse), was ebenfalls auf ein koaleszenzbestimmtes System schließen lässt. Ob ein flüssiges Zweiphasenge-

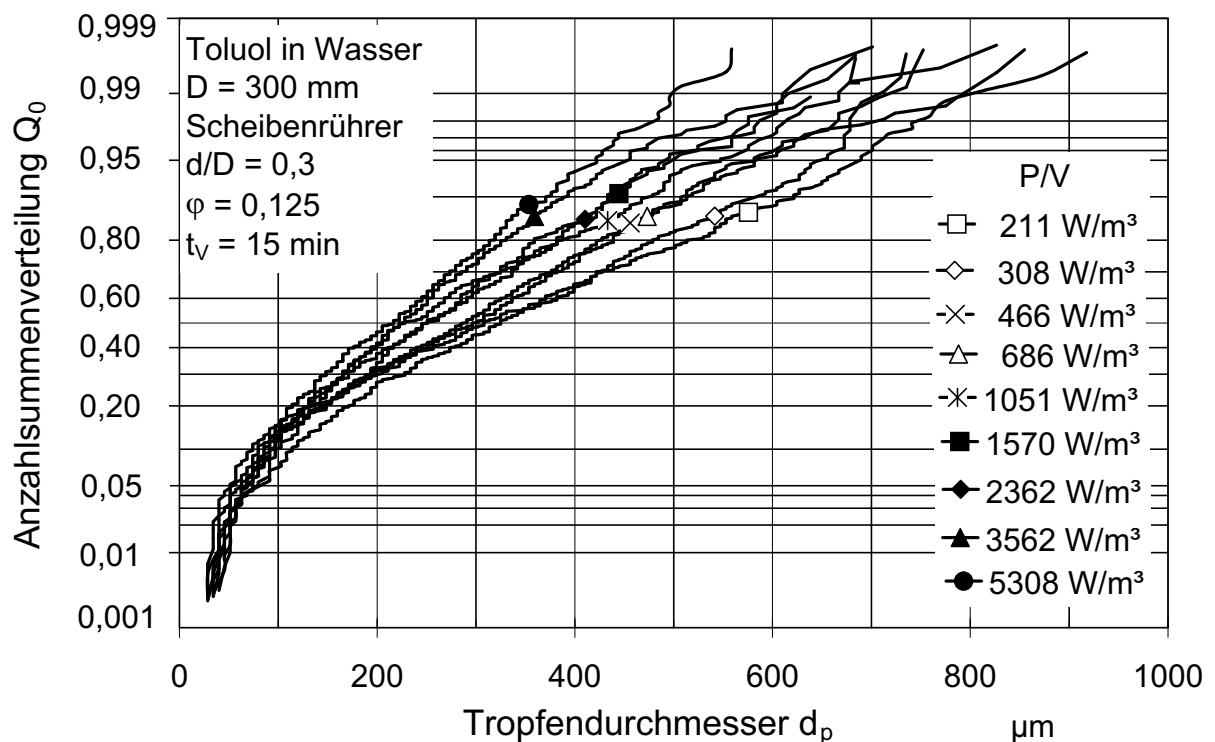


Abbildung 6.19: Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Leistungseinträgen, koaleszenzdominiert

misch zerteilungs- oder koaleszenzdominiert ist, wird also in erster Linie nicht durch Prozessparameter wie Dispersphasenanteil oder Leistungseintrag, sondern durch Veränderungen der Koaleszenzeigenschaften über zum Beispiel Verunreinigungen mit grenzflächenaktiven Substanzen bestimmt.

Vordispersgierung

Einer der größten Nachteile von Rührbehältern ist die inhomogene, undefinierte Verteilung des Leistungseintrages im Rührgut. Demgegenüber zeichnen sich statische Mischer durch definiertere Strömungsverhältnisse aus. Zudem ist der mögliche spezifische Leistungseintrag wegen des geringen Volumens der Dissoziationszone gegenüber dem des Rührbehälters um Größenordnungen höher. In Abbildung 6.20 sind SAUTER-Durchmesser des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit vom spezifischen Leistungseintrag bei verschiedenen Dispers-

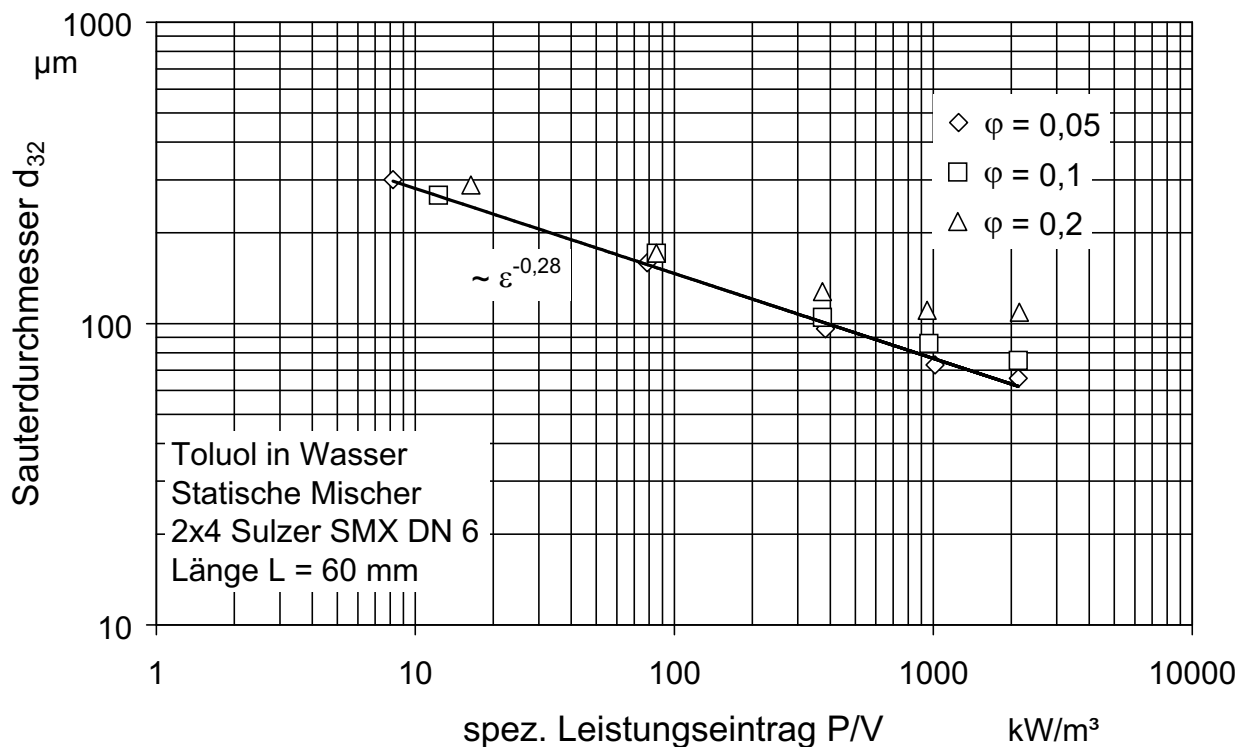


Abbildung 6.20: Vordispergieren mit statischen Mixern

phasenanteilen dargestellt. Gemessen wurde ebenfalls mit dem Endoskop direkt hinter den statischen Mixern. Wie schon bei den Systemen im Rührbehälter beobachtet, findet sich keine Abhängigkeit mit einem Exponenten von -0,4, sondern geringere Werte um -0,28. Zweitens zeigt sich auch hier im koaleszierenden System Toluol/Wasser bei höheren Leistungseinträgen eine Abflachung. Diese Abflachung tritt bei höheren Dispersphasenanteilen bereits bei kleineren spezifischen Leistungseinträgen auf. Das Modell von NISHIKAWA [Nish 87b] wird auch in dieser Konfiguration bestätigt. Mit zunehmendem Leistungseintrag und Dispersphasenanteil ist das Tropfengrößenspektrum koaleszenzdominiert, und die Abhängigkeit vom spezifischen Leistungseintrag verringert sich im Vergleich zu der im zerteilungsdominierten Bereich.

Zur Beurteilung der Möglichkeit, durch Vordispergieren eines koaleszierenden Systems Einfluss auf die Form und Steilheit der Tropfengrößenverteilung nehmen zu können, wird in Abbildung 6.21 der Vergleich durchgeführt. Bei einer

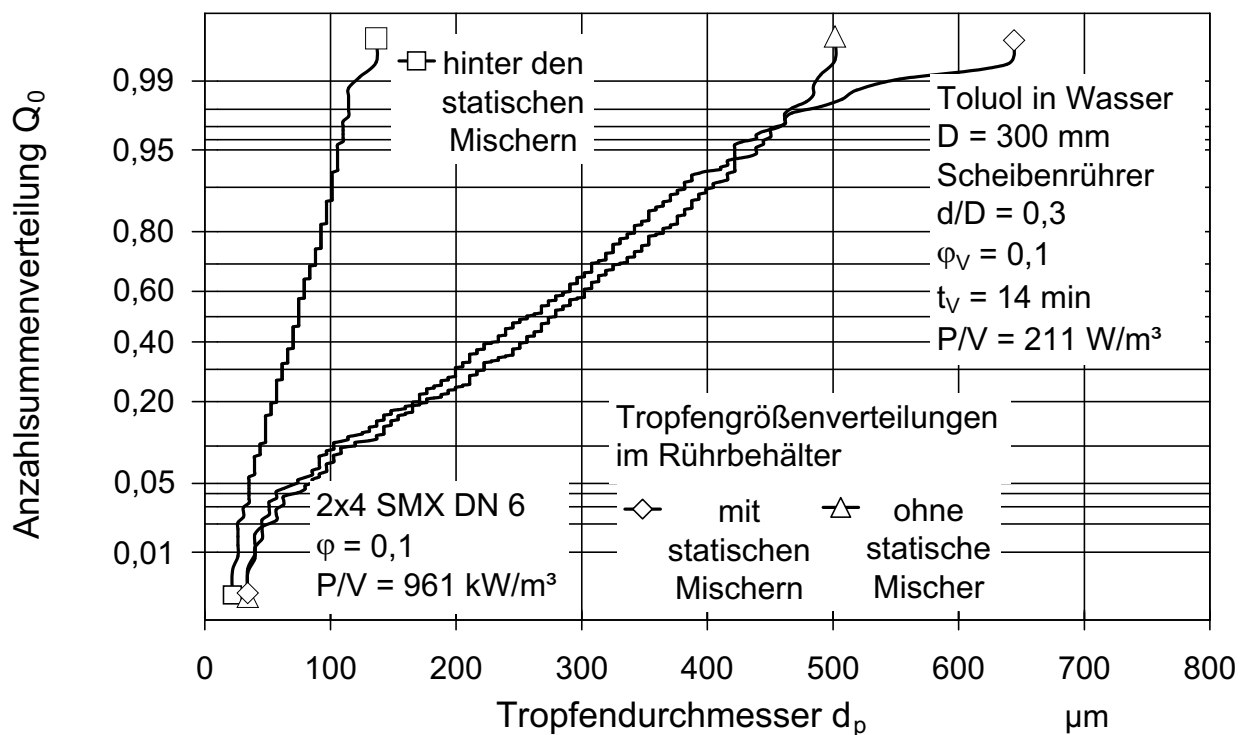


Abbildung 6.21: Einfluss des Vordispersierens mit statischen Mixern auf die Tropfengrößenverteilung im Rührbehälter

Verweilzeit im Rührbehälter von $t_V = 14 \text{ min}$ und einem Dispersphasenanteil von $\varphi = 0,1$ finden sich nur marginale Unterschiede der Tropfengrößenverteilung. Das direkt hinter dem statischen Mischer gemessene Tropfengrößenspektrum rekoalesziert im Rührbehälter, so dass annähernd der identische Zustand erreicht wird. Um die Breite der Verteilung der Tropfengrößen im Rührbehälter nachhaltig zu beeinflussen, eignet sich diese Methode in koaleszierenden Systemen nicht. Gleichwohl können die durch die hohen spezifischen Leistungseinträge möglichen homogenen Tropfengrößenverteilungen in statischen Mixern zum Beispiel bei schnellen chemischen Reaktionen von großem Vorteil sein. In Systemen, die auf hohe Leistungseinträge mit der Bildung schwer trennbarer Feinstropfen reagieren, muss die kleinere spezifische Phasengrenzfläche durch höhere Verweilzeit im Abscheider kompensiert werden.

6.2.2 Einfluss der Geometrie

Zur besseren Dispergierung zweier flüssiger, nicht mischbarer Phasen im Rührbehälter werden häufig Rührer empfohlen, die bei einer möglichst niedrigen Ne-Zahl eine große makroskopische Förderwirkung erzielen. Klassische Propellerrührer oder aber Neuentwicklungen wie zum Beispiel der axialfördernde dreiblättrige HE-3 von Chemineer stehen für derartige Rührorgane. Es wird damit die Vorstellung vermittelt, dass mit niedrigerer Ne-Zahl eine schonendere Dispergierung möglich ist. Mit schonender Dispergierung wird auch eine homogenere Tropfengrößenverteilung durch das Vermeiden lokaler Energiedissipationsmaxima verbunden. Beides ist falsch. Die mittlere massebezogene Energiedissipationsrate ε_M ergibt sich mit der Definition der Ne-Zahl (Gl. (2.2) auf S. 4) zu

$$\varepsilon_M = \frac{Ne n^3 d^5}{V}. \quad (6.7)$$

Mit Gl. (2.63) auf S. 28 folgt in der Nähe der Rührerblattspitzen mit $w' \sim n d$ für das Verhältnis beider Raten:

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_M} \sim \frac{1}{Ne} \left(\frac{d}{D} \right)^{-3}. \quad (6.8)$$

Aus diesem Zusammenhang ist zu lesen, dass für eine homogene Verteilung der Energie, also möglichst kleine Quotienten $\varepsilon_{max}/\varepsilon_M$, große Ne-Zahlen und große d/D -Verhältnisse erforderlich sind. Beides ist bei Propellerrührern in Standardkonfiguration ($d/D = 0,3$) nicht gegeben.

Im Folgenden soll geklärt werden, ob und wie weit sich die Betrachtungen der Energiedissipationsraten in einphasigen Systemen auf den vorliegenden Fall einer Flüssig/flüssig-Dispersion übertragen lassen. Zunächst werden verschiedene Rührer bzgl. der erzeugten Tropfengrößenverteilungen, aber auch des Feinstropfenanteils miteinander verglichen, um die Relevanz der Unterschiede der Energiedissipationsraten in koaleszierenden Systemen zu prüfen. Im zweiten Abschnitt werden die Einflussmöglichkeiten durch Variation von d/D am Beispiel des Scheibenrührers erörtert. Im letzten Abschnitt folgen Versuchsergeb-

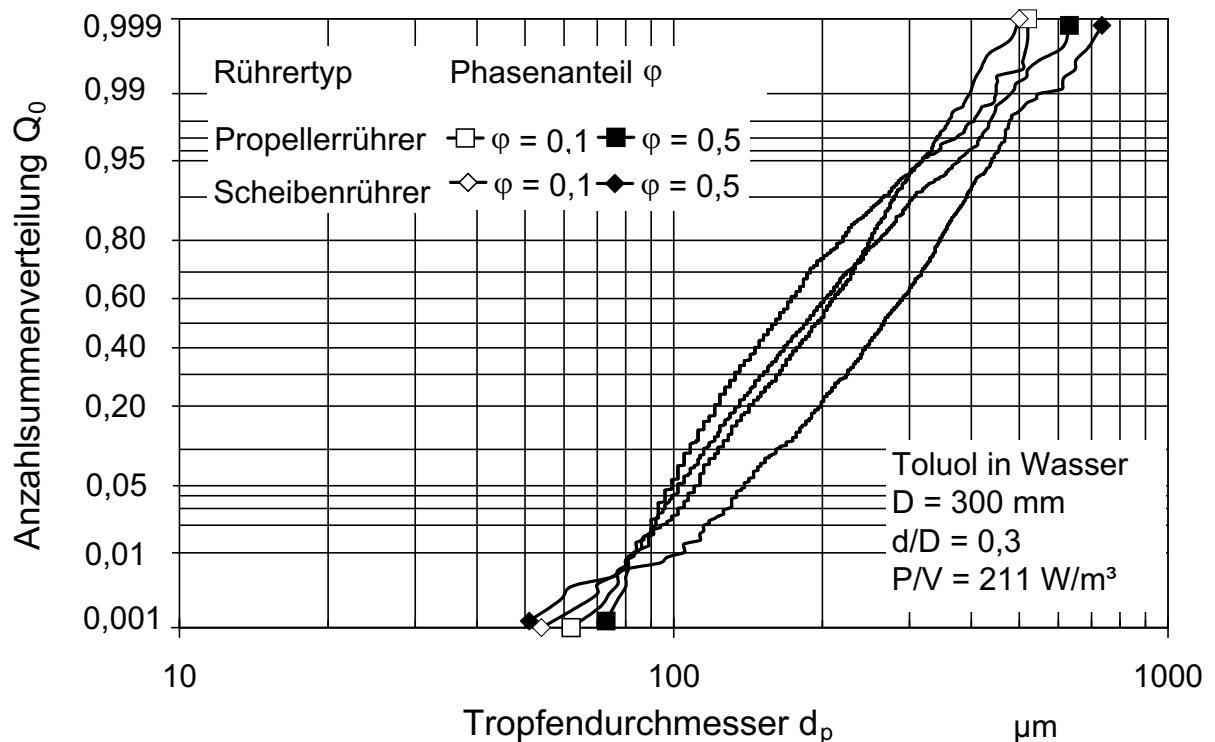


Abbildung 6.22: Tropfengrößenverteilungen eines axial- und eines radialfördernden Rührers im zerteilungsdominierten Bereich kleiner Leistungseinträge

nisse zur weiteren Optimierung des Tropfengrößenspektrums hinsichtlich Homogenität durch Modifikationen der Rührerkanten des Scheibenrührers.

Rührertyp

In Abbildung 6.22 sind Tropfengrößenverteilungen im Rührbehälter mit einem Innendurchmesser von $D = 300 \text{ mm}$ bei einem konstanten spezifischen Leistungseintrag von $P/V = 211 \text{ W/m}^3$ für zwei Rührertypen, Propeller- und Scheibenrührer, dargestellt. Die Ne-Zahlen der beiden unterscheiden sich signifikant um einen Faktor > 10 . Weiterhin sind die erzeugten Geschwindigkeitsfelder grundlegend unterschiedlich. Der Propeller ist ein axial-, der Scheibenrührer ein radialförderndes Rührorgan. Analog zu den diskontinuierlichen Versuchen bei spezifischen Leistungseinträgen $P/V < 300 \text{ W/m}^3$ im System Toluol/Wasser ist auch hier die Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers vom spe-

zifischen Leistungseintrag stärker ausgeprägt ($d_{32} \sim (P/V)^{-0,24}$ bei $\varphi = 0,1$) als bei höheren Werten für P/V , bei denen d_{32} von P/V nur noch mit einem Exponenten von ca. $-0,14$ abhängt (vergleiche Abbildung 6.8 auf S. 90). Ein weiteres Indiz für die Berechtigung der Aufteilung des spezifischen Leistungseintrages in einen niedrigen Bereich, der durch Dispergiervorgänge, und einen Bereich höherer Leistungseinträge, der durch Koaleszenzvorgänge dominiert wird, zeigt sich bei der Darstellung der Verteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz. Bei den hier untersuchten niedrigen spezifischen Leistungseinträgen von $P/V \leq 300 \text{ W/m}^3$ lassen sich die gemessenen Kurven im System Toluol/Wasser wieder gut durch logarithmisch normalverteilte Funktionen abbilden. Mit logarithmischer Abszissenteilung ergeben sich annähernd Geraden. Auffällig ist die konvexe Krümmung der Kurven für den Propellerrührer, die zu einer die spezifische Phasengrenzfläche signifikant verringernden Verbreiterung des Spektrums führt. Der Scheibenrührer zeigt den gegensätzlichen Effekt, die Kurven sind konkav gekrümmt. Da der integrale spezifische Leistungseintrag identisch ist, kann die Ursache nur in der unterschiedlichen Verteilung der Energie und im Geschwindigkeitsfeld liegen. WILLE [Will 00] kann mit Hilfe von PDA zeigen, dass im nicht koaleszierenden System der Propellerrührer wesentlich kleinere Tropfen erzeugt als der Scheibenrührer. Er vergleicht auch die Großraumströmung der unterschiedlichen Rührer mittels PIV. Die Messungen zeigen deutlich die Zonen hoher axialer Beschleunigung oberhalb und Verzögerung unterhalb des Propellerrührers. In diesen Zonen werden die Tropfen Dehnspannungen ausgesetzt, die nach WILLE mitverantwortlich für die guten Dispergierleistungen (kleine Tropfen) der Axialförderer sind. In koaleszierenden Systemen führen die Kollisionen in den Verzögerungszonen jedoch verstärkt zu Koaleszenz. Dies scheint ein Grund für die Abflachung der Kurven des Propellerührers (Verbreiterung des Spektrums) bei den höheren Tropfengrößen zu sein. Die gerichtete axiale Strömung zusammen mit der hohen erforderlichen Umfangsgeschwindigkeit des Propellerrührers wirken sich negativ im Sinne einer möglichst homogenen Tropfengrößenverteilung aus. Im zerteilungsdominierten Bereich niedriger spezifischer Leistungseinträge schlägt sich der zu

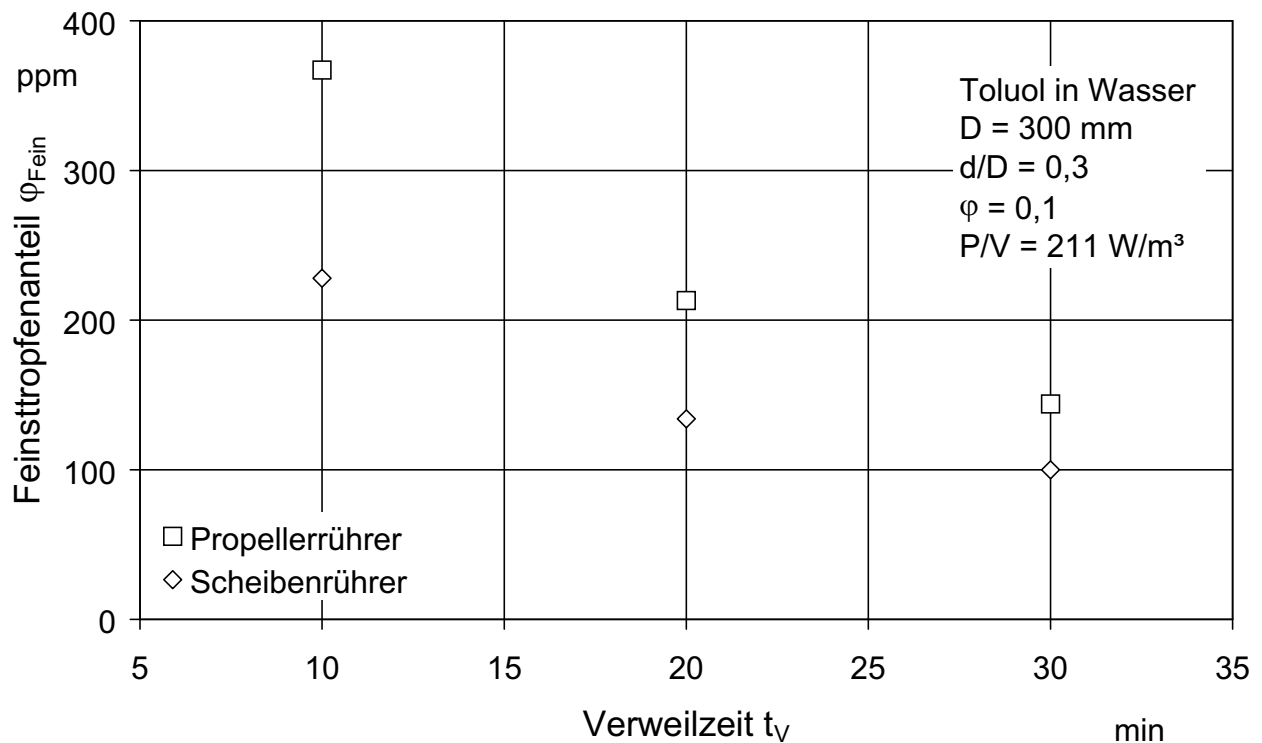


Abbildung 6.23: Feinstropfenanteile eines axial- und eines radialfördernden Rührers im zerteilungsdominierten Bereich kleiner Leistungseinträge

Beginn des Abschnitts erwähnte Zusammenhang zwischen Rührertyp und maximaler Energiedissipationsrate erwartungsgemäß in einer entsprechenden Verschiebung der Tropfengrößenverteilungen zu größeren Tropfen mit steigender Ne-Zahl nieder. Die Analyse der volumetrischen Feinstropfenanteile am Abscheiderablauf in der wässrigen Phase φ_{Fein} bestätigen den Zusammenhang.

In Abbildung 6.23 sind die Feinstropfenanteile der beiden Rührer bei verschiedenen Verweilzeiten im Rührbehälter dargestellt. Mit steigender Verweilzeit steigt auch die zur Sedimentation zur Verfügung stehende Zeit im Abscheider, wodurch der Feinstropfenanteil allgemein sinkt. Auffällig ist der deutliche Unterschied zwischen Propeller- und Scheibenrührer. Hier sind die Folgen der unterschiedlichen Rührerumfangsgeschwindigkeiten ausgeprägt.

Für einen Dispersphasenanteil von $\varphi = 0,02$ und $0,125$ sind in Abbildung

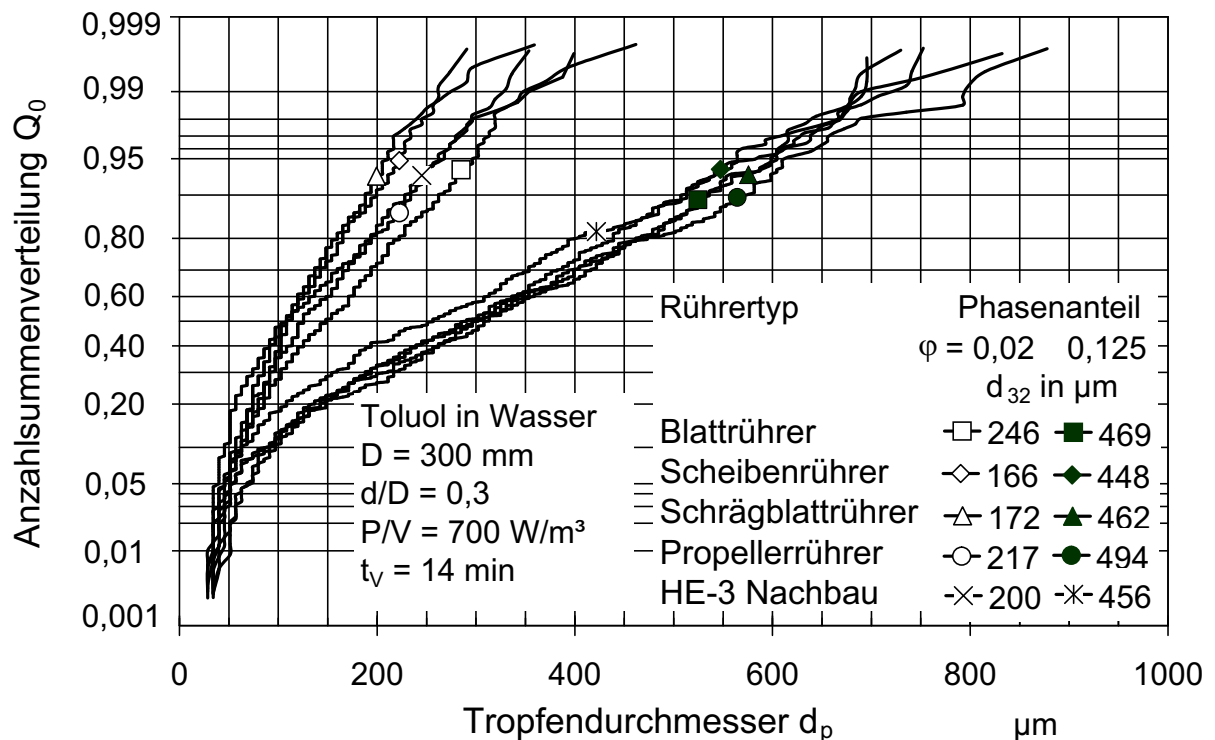


Abbildung 6.24: Tropfengrößenverteilungen verschiedener Rührer im koaleszenzdominierten Bereich größerer Leistungseinträge

6.24 die Tropfengrößenverteilungen bei einem höheren Leistungseintrag von $P/V = 700 \text{ W/m}^3$ aufgetragen. Deutlich ist die Auswirkung der Variation des Phasenanteils zu erkennen. Unabhängig vom Phasenanteil lassen sich alle Verläufe im Wahrscheinlichkeitsnetz mit arithmetischer Abszissenteilung ab Tropfengrößen $d_p = 100 \mu\text{m}$ gut durch Geraden approximieren, stellen also annähernd Normalverteilungen dar. Darunter scheinen logarithmische Normalverteilungen vorzuherrschen, was aber wegen der Begrenzung des Messbereiches des Endoskopes unter $100 \mu\text{m}$ nicht sicher bestätigt werden kann. Der auf S. 101 aufgestellten Hypothese folgend, ist eine Normalverteilung ein Zeichen für ein koaleszenzdominiertes System. Diese Dominanz nimmt mit dem Phasenanteil zu, der Einfluss der Rührertypen, die in erster Linie für die Dispergierung verantwortlich sind, ist bei $\varphi = 0,125$ sehr gering. Beim Phasenanteil von $\varphi = 0,02$ sind die Unterschiede noch etwas größer. Die bei zerteilungsdominier-

ten Systemen erwartete und beim Vergleich von Scheiben- und Propellerrührer beobachtete Reihenfolge aufgrund der unterschiedlichen Drehzahlen bei gleichem spezifischem Leistungseintrag zeigt sich in diesem koaleszenzdominierten System jedoch nicht. Die Verläufe der axialfördernden Rührer HE-3 und Propeller werden einerseits vom Blattrührer, andererseits von Schrägblatt- und Scheibenrührer eingeschlossen.

Die Tropfengrößenverteilung in koalszenzdominierten Systemen wird also nicht in erster Linie durch die lokalen Energiedissipationsraten gemäß Gl. (6.8) auf S. 115 bestimmt. Hier ergibt sich entsprechend den Ne-Zahlen ein Faktor von ca. 19 zwischen Propeller- und Blattrührer, der aber offenbar bei den Verteilungen keinen signifikanten Niederschlag findet. Vielmehr ist der mittlere spezifische Leistungseintrag hier für die Tropfengrößenverteilung maßgebend.

Bei der Untersuchung der Feinsttropfenanteile wird der Einfluss der Rührerart offensichtlich (Abbildung 6.25). Die unter sonst identischen fluiddynamischen Bedingungen gemessenen Feinsttropfenanteile am Abscheiderablauf zeigen teilweise Unterschiede von über 300 %. Die hohen Werte des HE-3 Nachbaus sind eventuell auf Abweichungen von Details der Geometrie (90°-Winkel an allen Kanten der Rührblätter im Gegensatz zum Original) zurückzuführen. Im Vergleich zum Propellerrührer ist bei identischer (gemessener) Ne-Zahl eine deutliche Zunahme der Feinsttropfen festzustellen. Propeller-, Schrägblatt- und Scheibenrührer liegen im gesamten beobachteten Bereich des spezifischen Leistungseintrages von $P/V = 300 \text{ W/m}^3$ bis $P/V = 1600 \text{ W/m}^3$ in einem Band mit einer Breite von 50 – 150 ppm. Die niedrigsten Werte für φ_{Fein} erzeugt der Blattrührer. Im Bereich der Feinsttropfen ist die Reihenfolge gemäß Gl. (6.8) auf S. 115 wieder gegeben. Hier sind die lokalen Energiedissipationsmaxima neben Stoffsystemspezifika die bestimmenden Faktoren. Der ursprüngliche Dispersphasenanteil im Rührbehälter spielt in diesem Tropfengrößenbereich eine untergeordnete Rolle.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zum Rührertyp stellt Abbildung 6.26 dar. Die beiden Zielgrößen Feinsttropfenanteil φ_{Fein} und SAUTER-Durchmesser d_{32} sind übereinander bei den untersuchten spezifischen Leistungseinträgen auf-

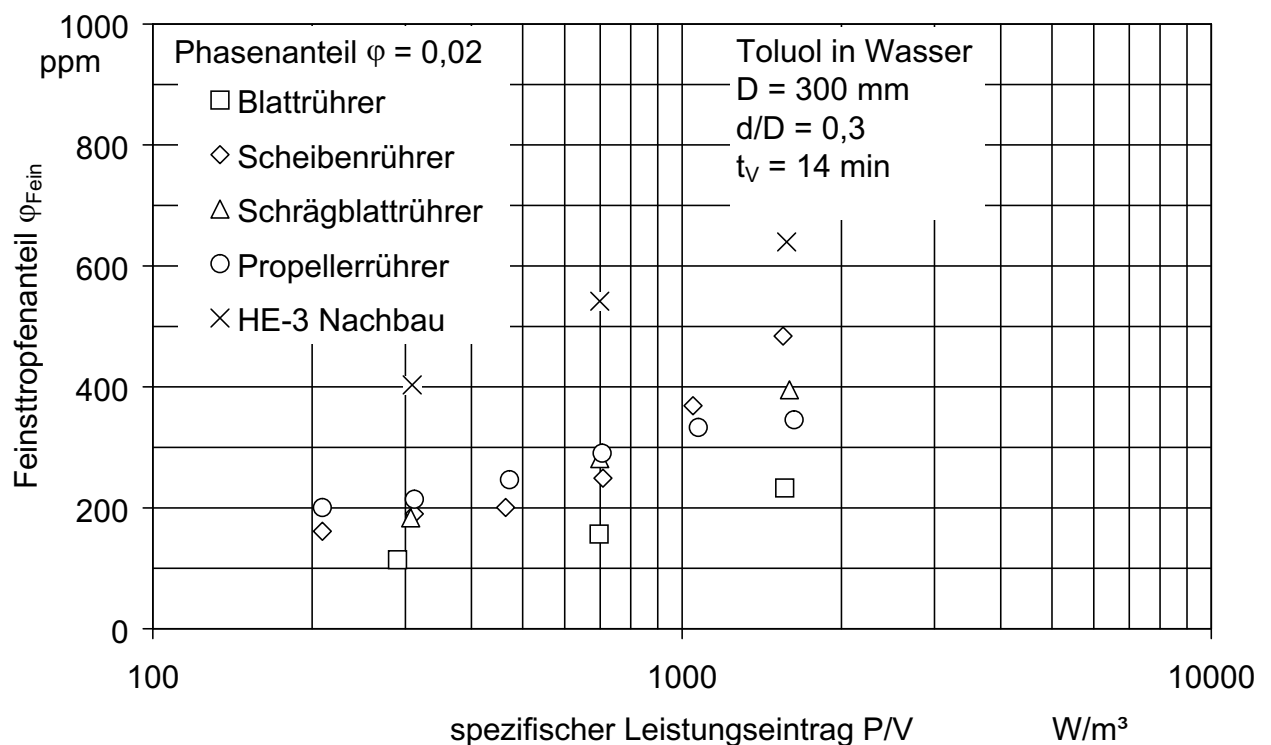
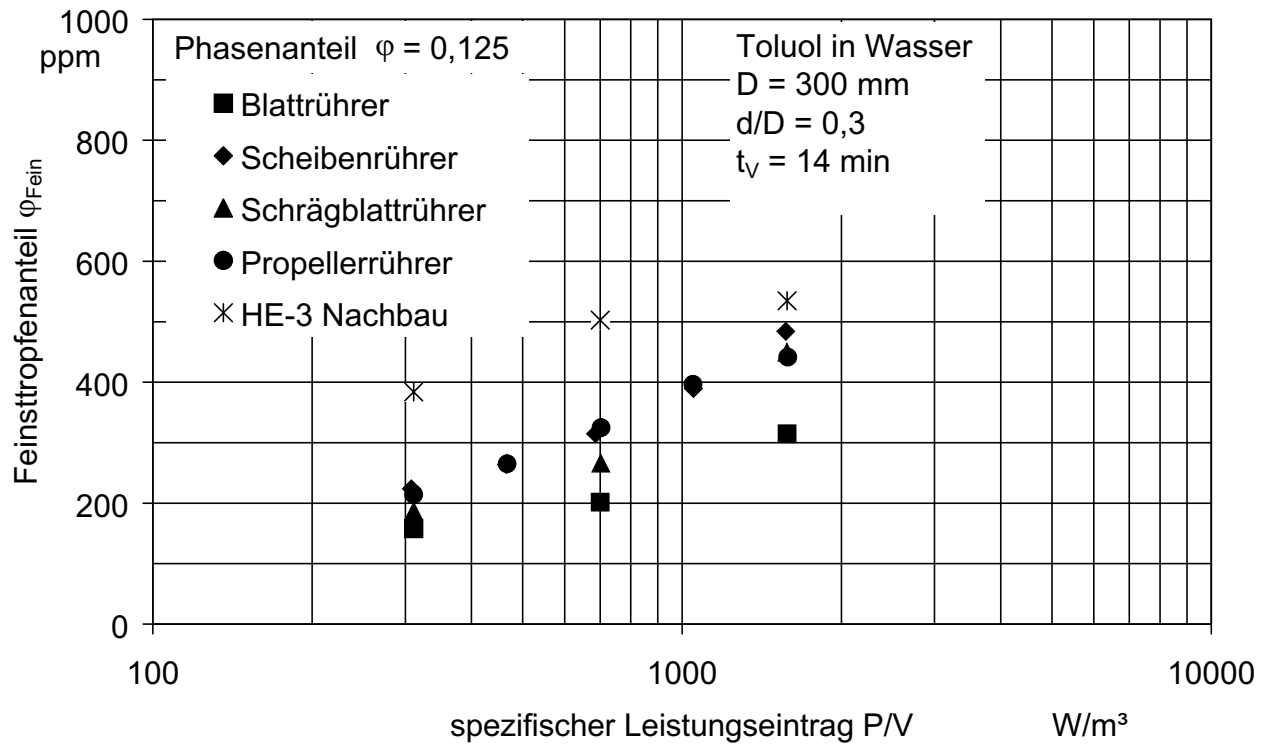


Abbildung 6.25: Feinstropfenanteile verschiedener axial- und radialfördernder Rührer im koaleszenzdominierten Bereich größerer Leistungseinträge

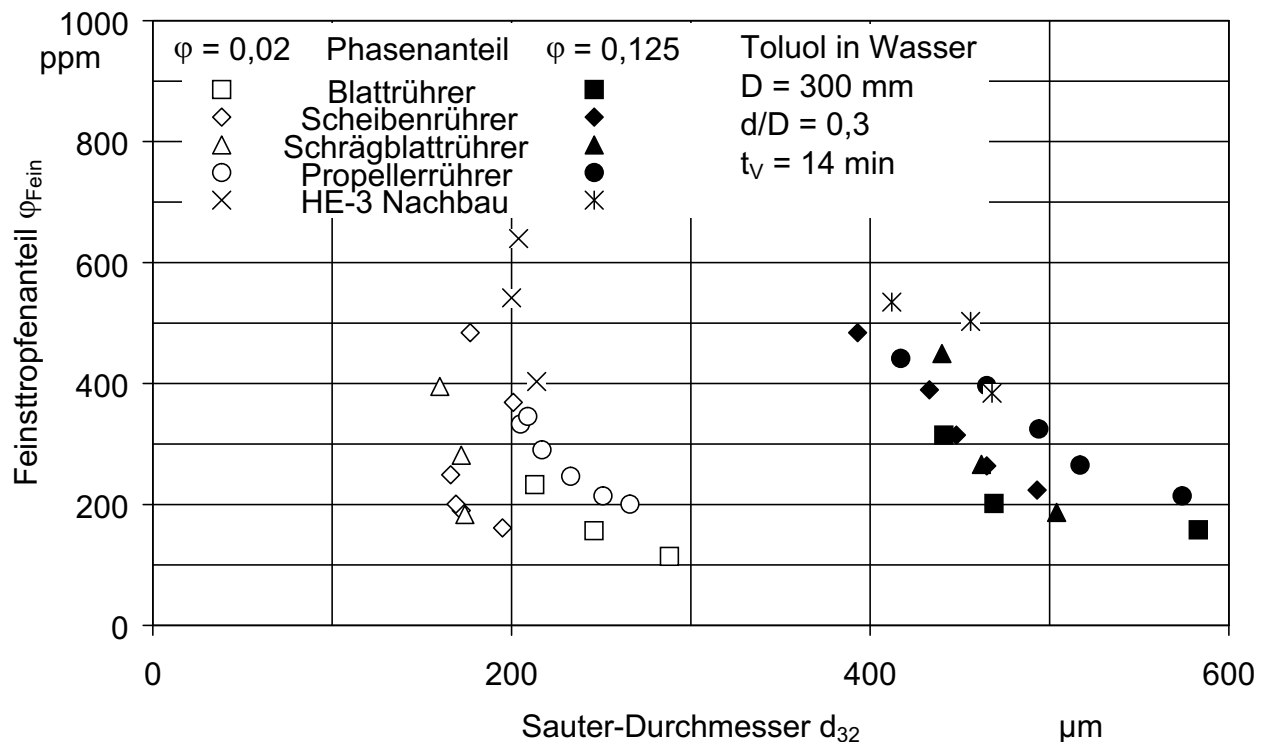


Abbildung 6.26: Feinsttropfenanteile und SAUTER-Durchmesser verschiedener axial- und radialfördernder Rührer

getragen. Von einer Ausnahme abgesehen, sind kleinere SAUTER-Durchmesser mit höherem spezifischen Leistungseintrag verbunden, wenngleich der theoretische Wert der Abhängigkeit bei weitem nicht erreicht wird. Sichtbar wird nun, dass die axialfördernden Rührer HE-3 Nachbau und Propellerrührer bei vergleichbaren SAUTER-Durchmessern wegen der zu deren Generierung erforderlichen hohen Umfangsgeschwindigkeiten mehr Feinsttropfen produzieren als Blatt-, Scheiben- und Schrägblattrührer. Im Sinne der Optimierung beider Prozessschritte, Dispergierung zum Zweck des Stofftransportes und Phasentrennung, liegen Schrägblatt- und Scheibentrührer im üblichen Bereich des spezifischen Leistungseintrages zum Dispergieren zweier Flüssigkeiten ($< 1000 \text{ W/m}^3$) im Vorteil. Beide Zielgrößen zeigen für diese Rührer leichte Minima auf.

Zur detaillierten Analyse der maßgeblichen Effekte werden im Folgenden keine

Rührertypen mehr variiert, weil die grundsätzlich unterschiedlichen Strömungsformen der radial- und axialfördernden Rührer eine eindeutige Zuordnung der Messergebnisse erschweren. Stattdessen wird der Scheibenrührer näher untersucht.

Rührerdurchmesser

In Abbildung 6.27 werden dazu Tropfengrößenverteilungen und Feinsttropfenanteile bei Scheibenrührern verschiedener Durchmesser miteinander verglichen. Der Dispersphasenanteil im Rührbehälter beträgt $\varphi = 0,1$, der spezifische Leistungseintrag liegt bei $P/V = 211 \text{ W/m}^3$ und damit sehr niedrig. Die Verläufe zeichnen sich durch eine annähernd logarithmische Normalverteilung aus. Dies ist wieder gemäß der auf S. 101 aufgestellten Hypothese ein Zeichen für ein zerteilungsdominiertes System als Folge von ungewollten Verunreinigungen und des niedrigen spezifischen Leistungseintrages. Damit erklärt sich auch der Einfluss des Rührerdurchmessers auf die Tropfengrößenverteilung in diesem System. Mit kleiner werdendem Rührerdurchmesser verschiebt sich das Spektrum der Tropfengrößen bei gleichem spezifischem Leistungseintrag nach links und folgt damit Gl. (6.8) auf S. 115. Auch die SAUTER-Durchmesser spiegeln die Abhängigkeit vom Rührerdurchmesser wider. Die Feinsttropfenanalyse offenbart die Sensitivität dieses Systems gegenüber maximalen Energiedissipationsraten ε_{max} . Während bei einem Durchmesser Verhältnis von $d/D = 0,5$ fast kein Feinsttropfenanteil am Abscheiderablauf mehr vorliegt, nähert sich dieser Wert bei $d/D = 0,2$ der 1000 ppm-Marke bei einer Verweilzeit von 10 min im Rührbehälter.

Abbildung 6.28 zeigt die Ergebnisse des analogen Versuchs bei höherem spezifischem Leistungseintrag und einer anderen Charge Toluol. Ab einer Tropfengröße von $100 \mu\text{m}$ sind die Tropfengrößen normalverteilt. Der Vergleich mit Abbildung 6.27 zeigt hier wesentlich breitere Verteilungen bei gleichem Dispersphasenanteil. Da der spezifische Leistungseintrag zudem gesteigert worden ist, kann die Verbreiterung nur mit unterschiedlicher Verunreinigung erklärt werden. Die Analyse der Tropfengrößenspektren zeigt mit guter Näherung

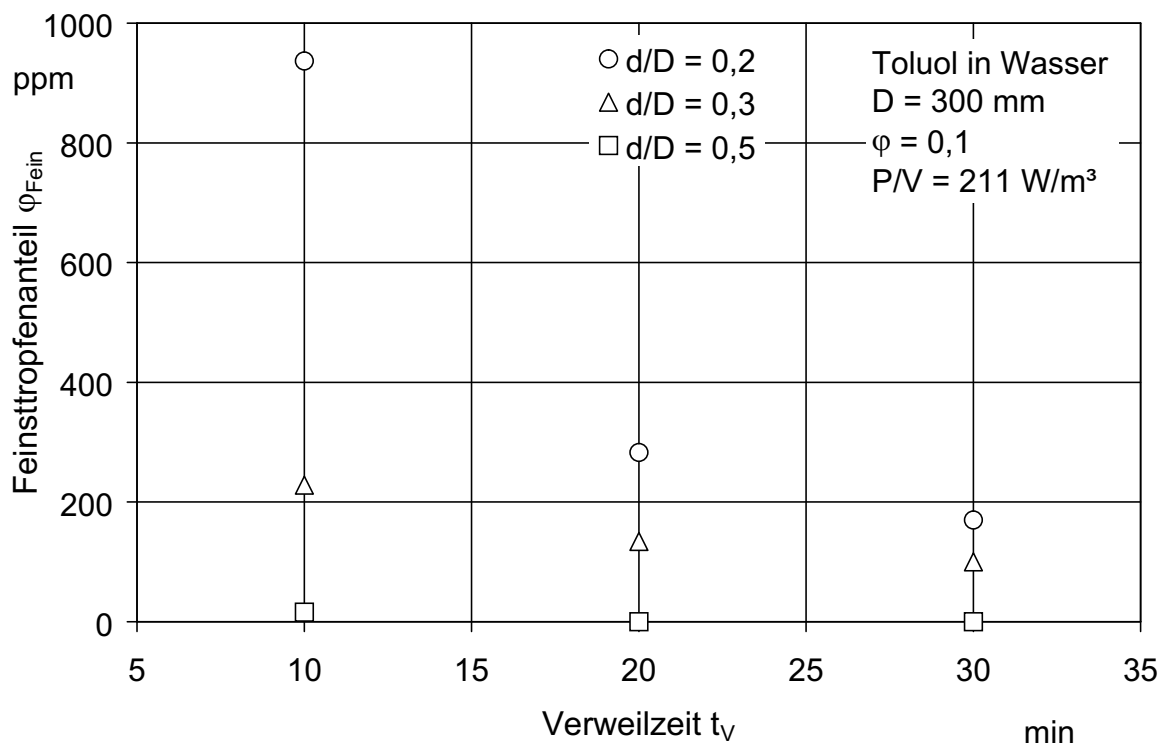
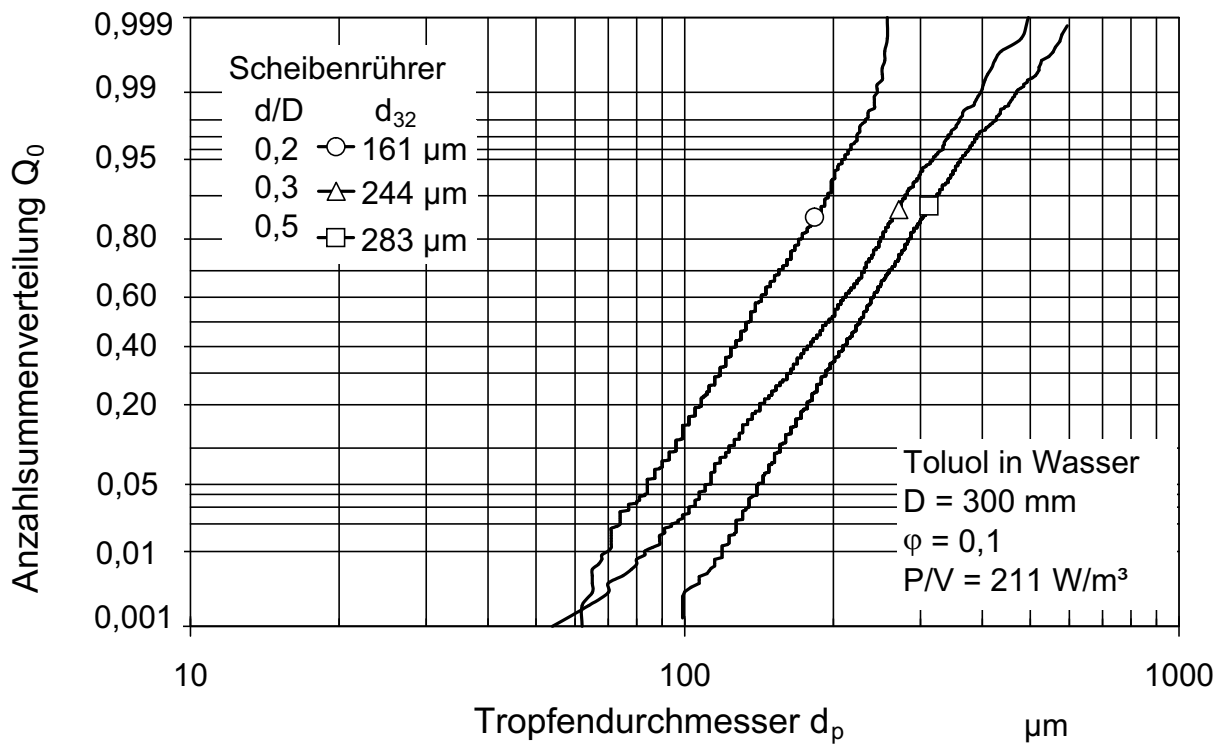


Abbildung 6.27: Tropfengrößenverteilungen und Feinsttropfenanteile bei verschiedenen Rührerdurchmessern im zerteilungsdominierten Bereich

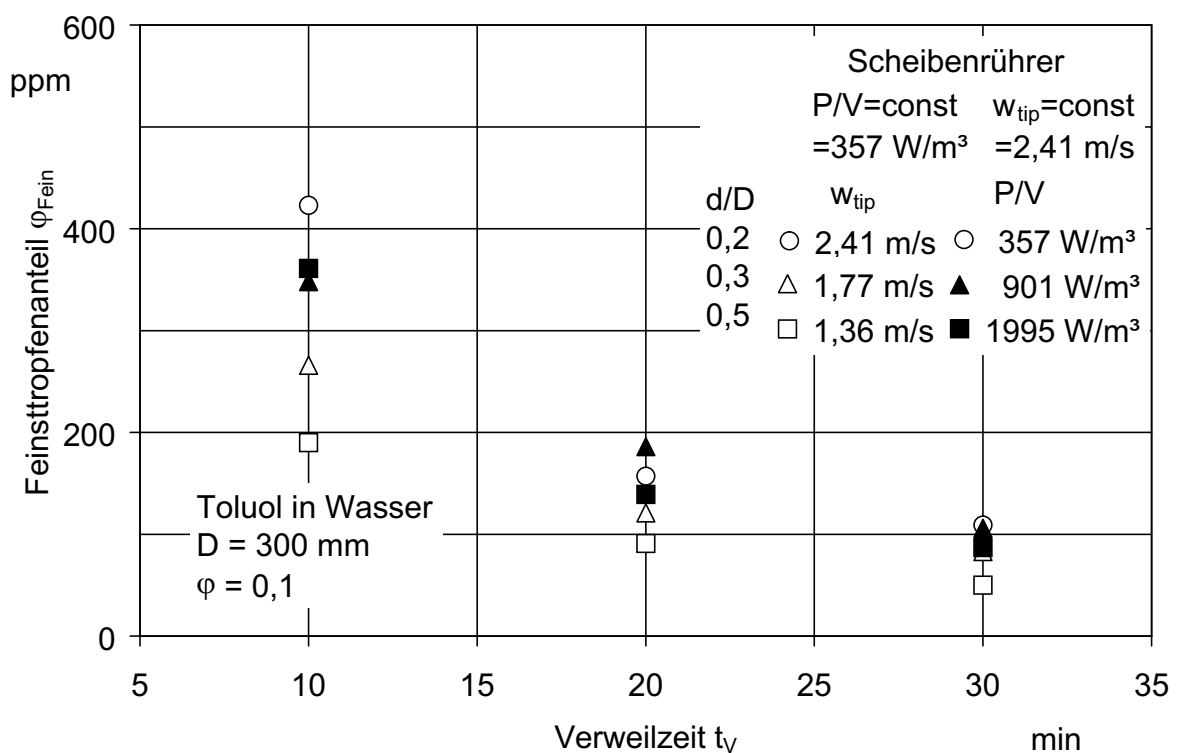
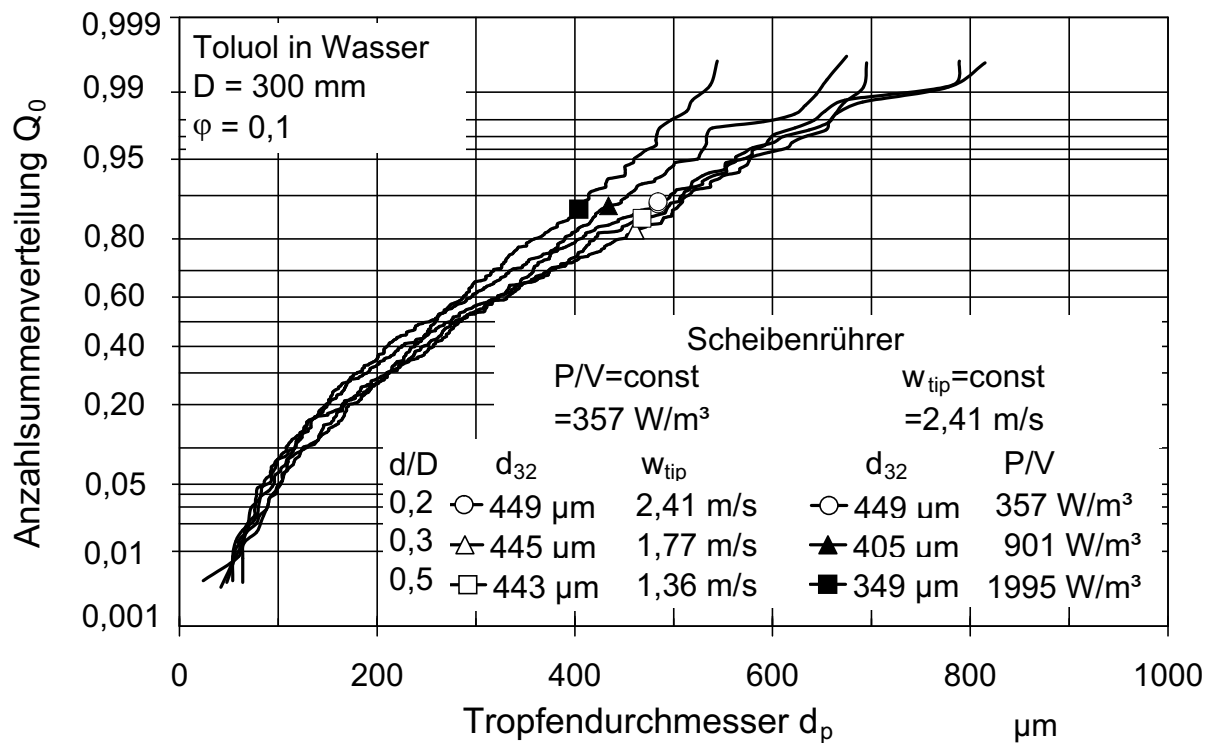


Abbildung 6.28: Tropfengrößenverteilungen und Feinsttropfenanteile bei verschiedenen Rührerdurchmessern im koaleszenzdominierten Bereich

Normalverteilungen, so dass dieses System als koaleszenzdominiert bezeichnet werden kann. Eine Vergrößerung des Rührerdurchmessers bei konstantem spezifischem Leistungseintrag führt daher nicht zur vorher beobachteten Verschiebung des Tropfengrößenspektrums in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Variationen der Rührertypen im koaleszenzdominierten Bereich. Im Gegenteil führt konstante Rührerumfangsgeschwindigkeit hier wegen des deutlichen Anstiegs des spezifischen Leistungseintrages bei Rührerdurchmesservergrößerung zu kleineren Tropfengrößen. Die Auswirkungen auf die Feinsttropfenanteile sind weniger stark ausgeprägt im Vergleich zum zerteilungsdominierten System. Der starke Anstieg der gemessenen Konzentrationen bei kleinem Rührerdurchmesser ist aber auch zu beobachten, so dass hier ebenfalls festgestellt werden kann, dass, obwohl das Tropfengrößenspektrum mit Durchmessern $d_p > 100 \mu m$ unbeeinflusst von den Rührerdurchmessern bleibt, die höheren lokalen Energiedissipationsspitzen bei kleinerem Rührerdurchmesser einen messbaren Effekt auf die Feinsttropfenanteile haben. Die Messergebnisse bei gleicher Umfangsgeschwindigkeit bestätigen dies. Die Konzentrationen des Feinsttropfenanteils am Abscheiderablauf liegen in einem engen Band von $70 ppm$ auf einem vergleichsweise hohen Niveau bei einer Verweilzeit von $10 min$ im Rührbehälter.

Rührerblattdicke

Die Messungen der Ne-Zahlen der Rührer mit $d/D = 0,5$ zeigten einen deutlichen Effekt zum einen der Blattdicke und zum anderen der Kantenform (Tabelle 4.3 auf S. 49). Dies ist mit dem bei dickeren Blättern kleiner werdendem Druckwiderstand zu erklären. In Analogie zum axial angeströmten Zylinder konstanten Durchmessers, aber variabler Länge, bei dem sich die Druckdifferenz an den Stirnflächen mit steigender Länge verringert, führen dickere Blätter beim Scheibenrührer auch zu einem niedrigeren Druckwiderstand. Die Erhöhung des Reibungswiderstandes macht sich beim Zylinder erst ab Längen, die mehr als das Doppelte des Durchmessers betragen, nennenswert bemerkbar und spielt bei den Betrachtungen für den Scheibenrührer folglich keine Rolle. Den gleichen Effekt der Verringerung der Ne-Zahlen mit steigender Blattdicke haben

auch RUTHERFORD ET AL. [Ruth 96] festgestellt. Sie haben überdies radiale Geschwindigkeitsprofile im Rührerausströmbereich per LDA gemessen und konsistent zu den Messungen der Ne-Zahlen mit steigender Blattdicke kleiner werdende maximale radiale Geschwindigkeiten nachgewiesen. Noch stärker als die Blattdicke ist die Form der Kanten für die Ne-Zahl ausschlaggebend, wie die Reduktion von $Ne = 3,9$ auf $Ne = 3,4$ bei gleicher Blattdicke zeigt. Die Kanten sind mit einem Radius gerundet, welcher der halben Blattdicke entspricht. Die des Scheibenrührers mit $Ne = 3,9$ sind lediglich entgratet. Der Unterschied ist auf zusätzliche Ablösewirbel zurückzuführen, die bei den nur entgrateten Blättern eine stärkere Energiedissipation erzeugen. Offensichtlich kann über geometrische Details an den Rührerblättern die Ne-Zahl nennenswert beeinflusst werden. Der Frage, ob sich diese Variationen bei Feinsttropfenanteilen in der kontinuierlich betriebenen Mixer-Settler-Versuchsanlage im System Toluol/Wasser widerspiegelt, wird in entsprechenden Versuchen nachgegangen und diskutiert. Der spezifische Leistungseintrag schwankt zwischen $P/V = 200 \text{ W/m}^3$ und $P/V = 3000 \text{ W/m}^3$. Die Drehzahlen der beiden miteinander verglichenen Rührer ($d = 150 \text{ mm}$; Blattdicke 2 mm , entgratet; Blattdicke 5 mm , Kantenradius $2,5 \text{ mm}$) sind gleich, um den Effekt der unterschiedlichen Blattumströmung bei sonst identischen Bedingungen (Umfangsgeschwindigkeit) messen zu können.

Tabelle 6.3: Feinsttropfenanteile am Abscheiderablauf der Mixer-Settler-Anlage im System Toluol/Wasser bei $\varphi = 0,05$ und $t_V = 14 \text{ min}$

n min^{-1}	w_{tip} m/s	φ_{Fein} ppm	
		2 mm, entgratet	5 mm, rund
145	1,15	102	102
250	1,96	180	166
350	2,75	270	268

Tabelle 6.3 zeigt, dass in diesem System der erwartete Effekt ausbleibt. Die gemessenen Werte können als im Rahmen der Messgenauigkeit identisch bezeichnet werden. Sie lassen den Schluss zu, dass die maximalen Energiedissipationsraten nicht an den Rührerblattoberflächen durch Ablösung, sondern in den Nachlaufwirbeln erreicht werden. Ansonsten hätte eine Steigerung des Leistungseintrages um 20 % über die Ne-Zahlen bei konstanter Drehzahl zu einer Erhöhung des Feinsttropfenanteils führen müssen.

Um hier in Zukunft detailliertere Untersuchungen durchführen zu können, sind verfeinerte Messtechniken, aber unter Umständen auch sensitivere Stoffsysteme erforderlich bzw. wünschenswert.

Kapitel 7

Ergebnisse der theoretischen Arbeiten

Zur Einordnung der theoretischen Ergebnisse und Überprüfung der eingesetzten Modelle werden Messdaten aus dem Stoffsystem Toluol in Wasser benutzt. Die Messdaten entstammen Versuchen im Rührbehälter der Nennweite DN 300 mit einem Scheibenrührer, der einen Durchmesser von 150 mm aufwies. Gemäß den Vereinfachungen bei der Modellierung wurde der Rührbehälter absatzweise betrieben, so dass keinerlei Transportströme in der Bilanz zu berücksichtigen sind. Alle Prozessgrößen werden als ortsunabhängig betrachtet. Zunächst werden die beiden Berechnungsmethoden miteinander verglichen, um zu prüfen, ob die Vereinfachungen bei der Monte-Carlo-Simulation zulässig sind. Im zweiten Schritt werden die theoretischen Ergebnisse über die Anpassparameter K_F und K_E an experimentelle Ergebnisse eines Betriebspunktes angenähert. Die Auswirkungen von Parametervariationen werden aufgezeigt. Es werden die errechneten Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Leistungseinträgen und Dispersphasenanteilen mit den gemessenen verglichen.

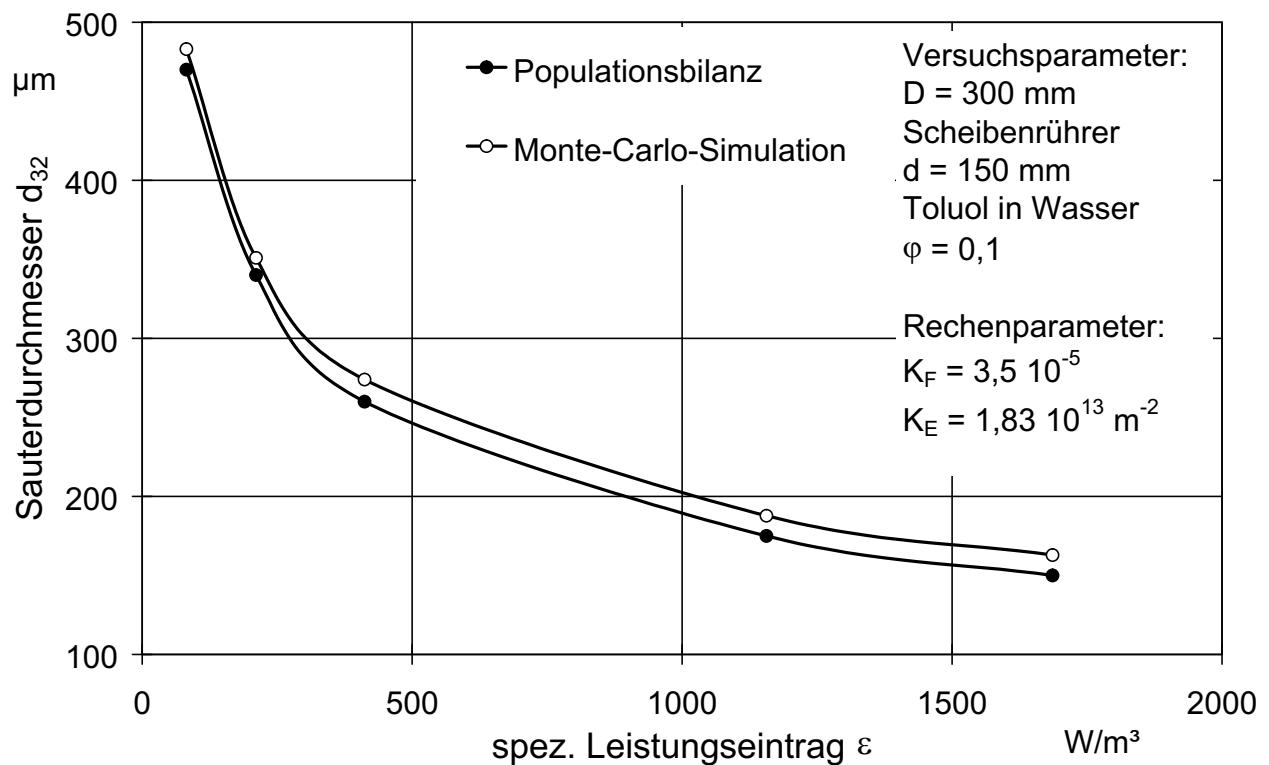


Abbildung 7.1: Vergleich der Simulationsergebnisse nach dem Monte-Carlo-Verfahren mit denen der Tropfenpopulationsbilanz

7.1 Vergleich der Berechnungsverfahren

Zum Vergleich der beiden Verfahren wird mit beiden die sich im oben beschriebenen absatzweise betriebenen Rührbehälter einstellende Tropfengrößenverteilung im System Toluol in Wasser bei einem Dispersphasenanteil $\varphi = 0,1$ berechnet. Für den Parameter K_E wird zunächst der Wert von TAVLARIDES und COULALOGLOU [Tavl 77] übernommen. Der Wert für K_F wird eigenen experimentellen Daten bei einem spezifischen Leistungseintrag $\varepsilon = 412 \text{ W/m}^3$ und einem Dispersphasenanteil $\varphi = 0,1$ angepasst. Er erhöht sich von $2,8 \cdot 10^{-6}$ auf $3,5 \cdot 10^{-5}$.

Beim Monte-Carlo-Verfahren wird eine Menge von 100 Tropfen betrachtet. Es werden jeweils die stationären Endwerte der SAUTER-Durchmesser aus den Tropfengrößenverteilungen berechnet.

In Abbildung 7.1 ist eine geringe Differenz zwischen den beiden Verfahren

bezüglich der errechneten SAUTER-Durchmesser d_{32} von ca. $10\mu m$ erkennbar. Dies bestätigt sich auch bei anderen Rechnungen und muss als systematischer Fehler des einen oder anderen Rechenverfahrens gewertet werden. Da der Quellcode des kommerziellen Programms PARSIVAL nicht vorliegt, ist eine detailliertere Analyse nicht möglich. Alle im Folgenden dargestellten Rechnungen werden sowohl mit dem einen als auch mit dem anderen Verfahren durchgeführt, wobei sich keine Differenzen zeigen, die den oben genannten Wert überschreiten. Es wird daher auf die Darstellung der Ergebnisse eines Verfahrens, nämlich der Populationsbilanz, verzichtet.

7.2 Variation des Leistungseintrages

Da sowohl die Dispergier- als auch die Koaleszenzraten über Kollisionsfrequenzen und entsprechende Effizienzen unter Zuhilfenahme der kinetischen Gastheorie und anderer anerkannter Modelle als Funktionen des Leistungseintrages beschrieben werden, scheint die grundsätzliche Extrapolierbarkeit des Modells diesbezüglich gegeben zu sein. In Abbildung 7.2 ist das Ergebnis von Parametervariationen von K_F und K_E dargestellt. Zum Vergleich sind Messwerte des entsprechenden Versuchs eingetragen. Bei der ersten Anpassung wird der Wert für K_E von TAVLARIDES und COULALOGLOU übernommen. K_F wird am in der Mitte liegenden spezifischen Leistungseintrag von $\varepsilon = 412 W/m^3$ an das experimentelle Ergebnis angepasst und beträgt dann $3,5 \cdot 10^{-5}$. Dieser Parametersatz zeigt bei spezifischen Leistungseinträgen $\varepsilon < 1000 W/m^3$ zu hohe Werte für den SAUTER-Durchmesser. Die Steigung der verbindenden Geraden im doppeltlogarithmischen Diagramm beträgt -0,36. Eine Verringerung des Parameters K_E im Exponenten von Gl. (5.40) um den Faktor 100 auf $1,83 \cdot 10^{11} m^{-2}$ in der zweiten Anpassung führt nicht in erster Linie zu einer generellen Verkleinerung der Tropfen - bei $\varepsilon = 82 W/m^3$ steigt der SAUTER-Durchmesser sogar leicht an -, sondern zu steileren Verläufen über dem spezifischen Leistungseintrag. Der Zusammenhang folgt nun $d_{32} \sim \varepsilon^{-0,4}$, wie es nach der Turbulenztheorie in zerteilungsdominierten Systemen zu erwarten ist, trifft die Messpunkte aber

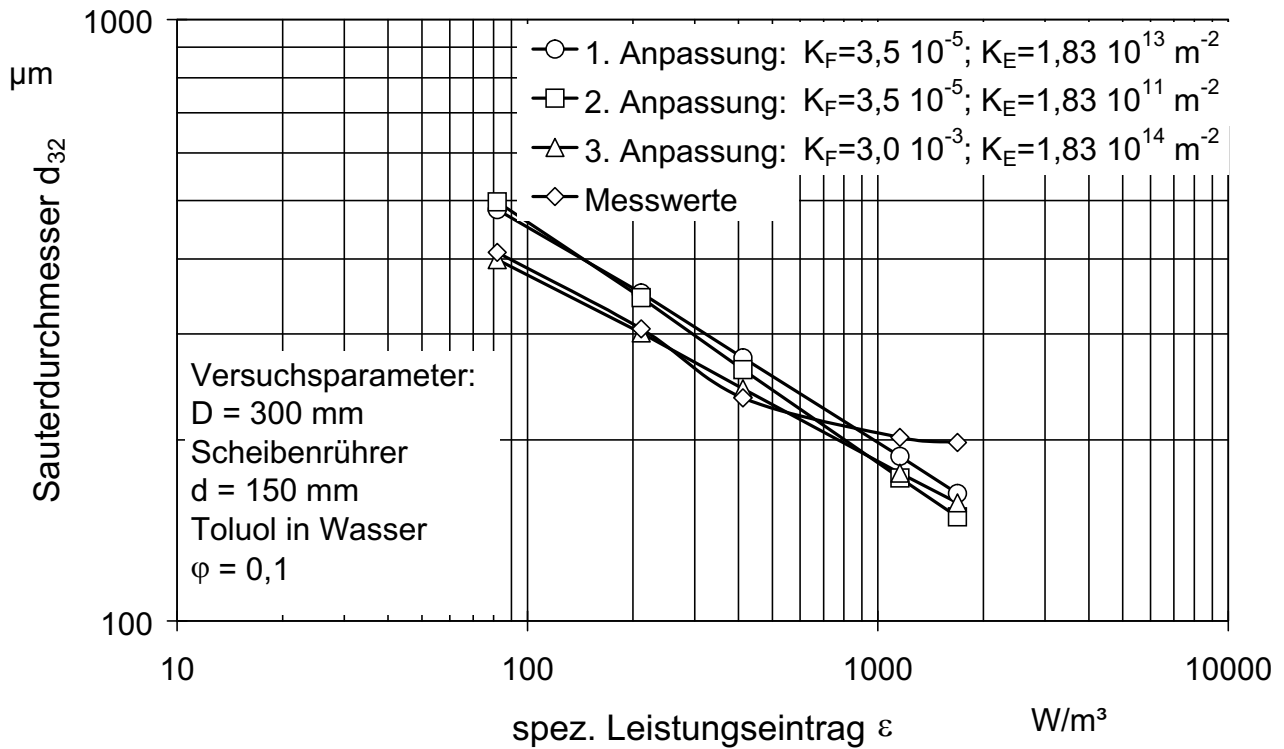


Abbildung 7.2: Variation der Parameter K_F und K_E

weniger gut. Wieder wird K_F anhand des mittleren spezifischen Leistungseintrages von 412 W/m^3 angepasst. Um die geringere Steigung der experimentellen Ergebnisse abbilden zu können, wird in einer dritten Anpassung der Wert von K_E um den Faktor 10 zum Ausgangswert auf $1,83 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ erhöht. Mit einem Wert von $3,0 \cdot 10^{-3}$ für K_F gelingt nun die Abbildung der Versuchsergebnisse unterhalb von $\varepsilon = 1000 \text{ W/m}^3$ mit gutem Erfolg. Die Steigung der verbindenden Geraden beträgt $-0,31$. Oberhalb von $\varepsilon = 1000 \text{ W/m}^3$ misslingt die Modellierung dieses Stoffsystems. Offenbar erhält ein anderer als der modellierte turbulente Kollisionsmechanismus für die Koaleszenz vorherrschenden Einfluss. Ortsaufgelöste Tropfengrößenmessungen (Abschnitt 6.1.4) ließen erkennen, dass der größte Teil der Koaleszenzvorgänge im Rührerausströmbereich stattfindet. Dort ist die Strömung anisotrop. Die vom Scheibenrührer erzeugte, tangential nach außen gerichtete Strömung wird stark abgebremst. Dadurch induzierte - offenbar sehr zahlreiche - Kollisionen kommen nicht durch Turbulenz

zustände und sind vom implementierten Modell folglich auch nicht abbildbar. Eine detailliertere Auswertung der Rechenergebnisse ist durch Vergleich der Tropfengrößenverteilungen möglich (Abbildung 7.3 auf S. 134). Es zeigt sich, dass die Verteilungen trotz Anpassung der Parameter K_F und K_E bei der Simulation qualitativ nicht richtig bestimmt werden. Die vor allem bei den niedrigen spezifischen Leistungseinträgen gemessene Verbreiterung des Tropfengrößenspektrums wird bei der Simulation nicht erfasst. Allgemein weisen die engen Verteilungen der Simulation darauf hin, dass die Annahme eines örtlich konzentrierten Systems in Bezug auf den spezifischen Leistungseintrag unzulässig war und hier der Weg einer Zellenmodellierung, wie er von ALOPAEUS [Alop 99] vorgeschlagen wird, zu beschreiten ist. Durch Unterteilung des Flüssigkeitsgebietes in Zonen und Integration von Strömungsmess- oder -simulationsergebnissen in das Modell lassen sich die im Rührbehälter örtlich stark schwankenden Energiedissipationsraten besser abbilden, so dass zum Beispiel auch das Entstehen von Tropfen mit Durchmessern $d_p < 300 \mu m$ bei einem mittleren spezifischen Leistungseintrag von $82 W/m^3$ simuliert werden könnte.

7.3 Variation des Dispersphasenanteils

In Abbildung 7.4 auf S. 135 sind die Tropfengrößenverteilungen bei einem festen spezifischen Leistungseintrag $\varepsilon = 412 W/m^3$ und verschiedenen Dispersphasenanteilen φ aufgetragen. Die Vorgehensweise zur Anpassung des Parameters K_F entspricht der im letzten Abschnitt. Für einen Wert von $K_F = 4,0 \cdot 10^{-7}$ ergibt sich mit $K_E = 1,83 \cdot 10^{13} m^{-2}$ eine sehr gute Übereinstimmung der SAUTER-Durchmesser bei einem spezifischen Leistungseintrag von $\varepsilon = 412 W/m^3$ und einem Dispersphasenanteil von $\varphi = 0,1$. Der Vergleich der Tropfengrößenverteilungen offenbart aber, dass im Gegensatz zur Extrapolation des Leistungseintrages hier eine weitere Anpassung der Parameter zwecklos ist. Die Tendenz größer werdenden Tropfen bei Steigerung des Dispersphasenanteils weist zwar in die richtige Richtung, die Sensitivität des gewählten Modells reicht aber bei weitem nicht aus, um die Verschiebung gemeinsam mit einer deutlichen

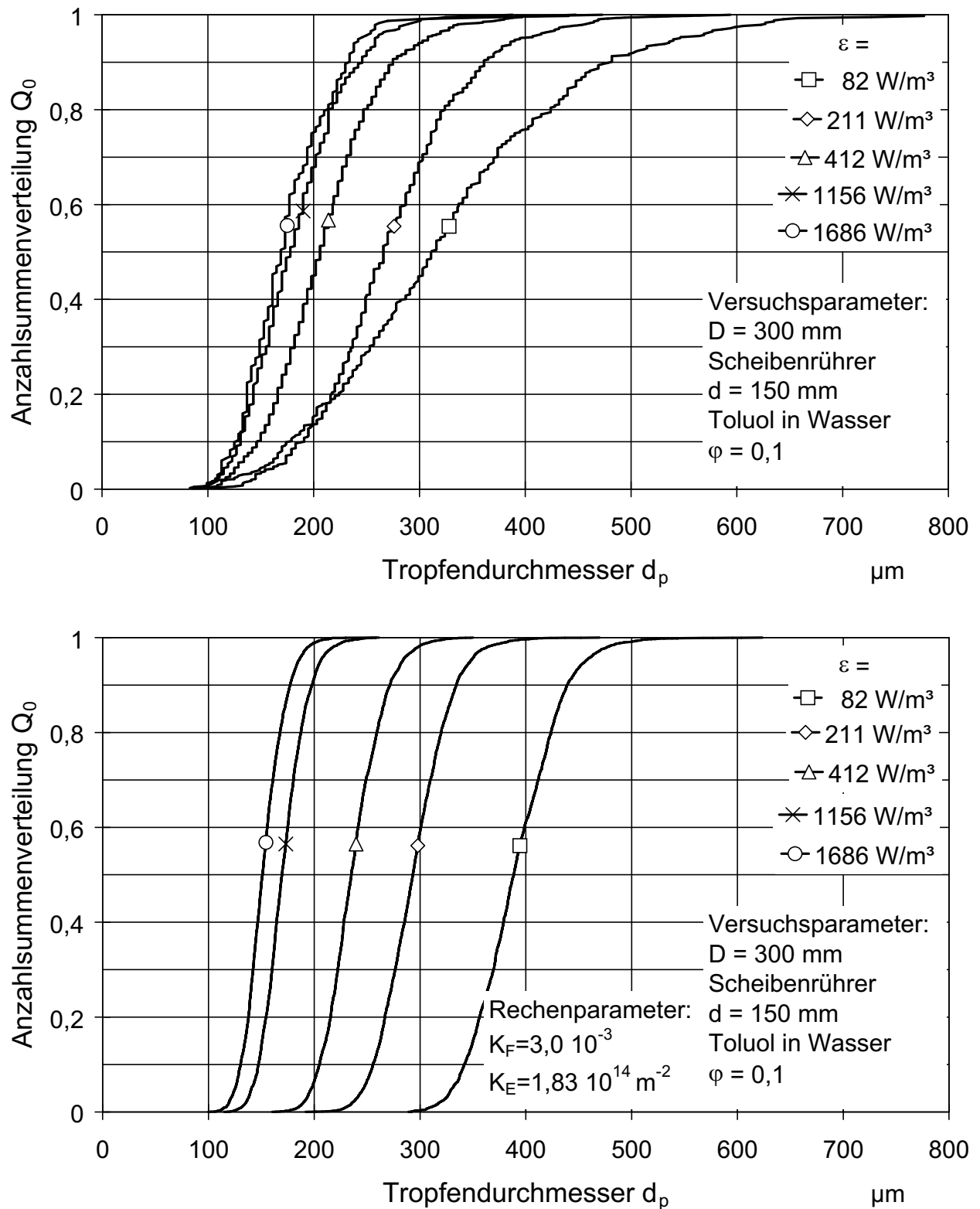


Abbildung 7.3: Gemessene und berechnete Tropfengrößenverteilungen als Funktionen des spezifischen Leistungseintrages

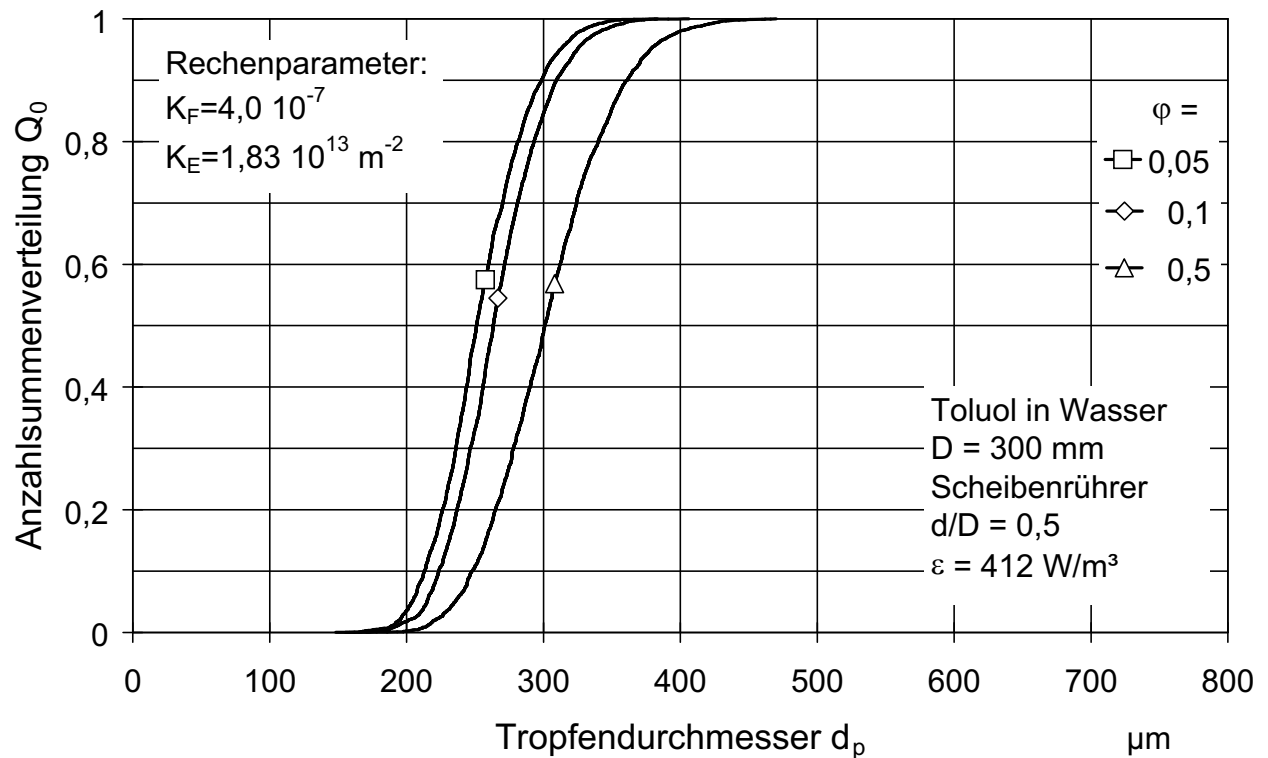
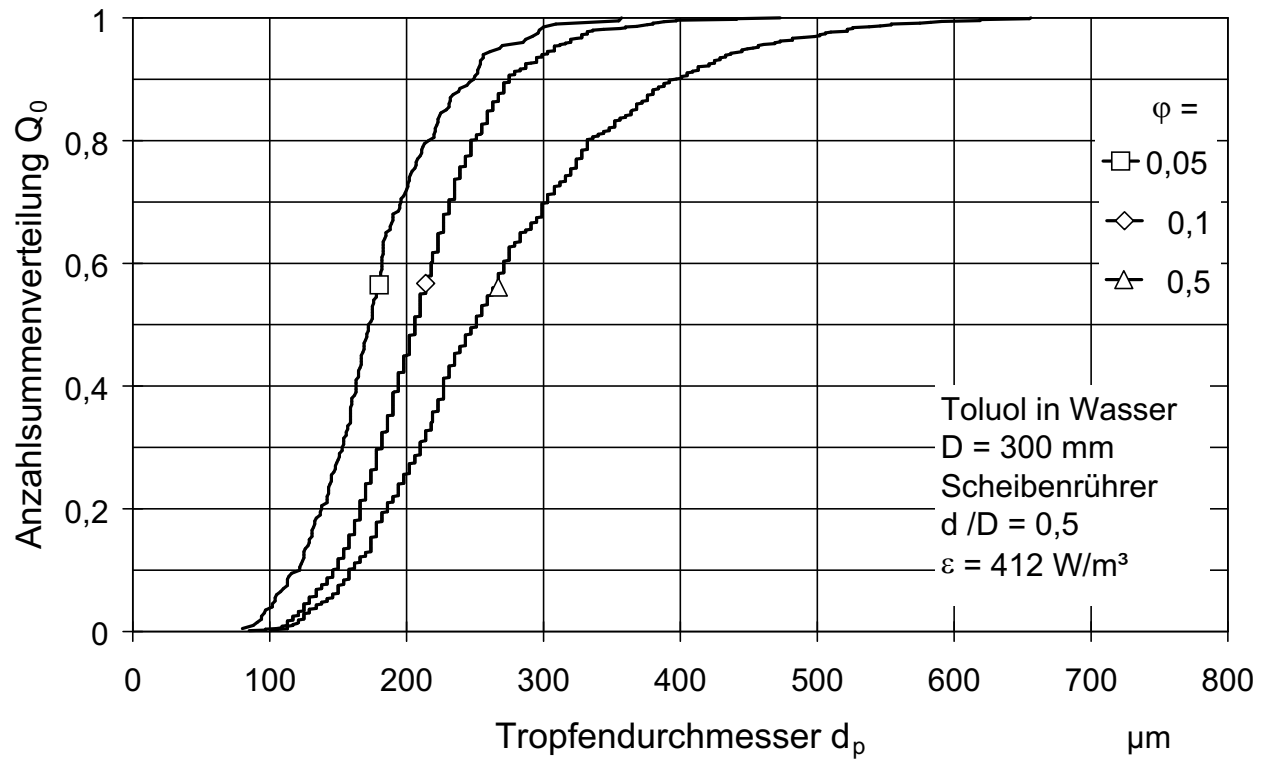


Abbildung 7.4: Gemessene und berechnete Tropfengrößenverteilungen als Funktionen des Dispersphasenanteils

Verbreiterung des Tropfengrößenspektrums korrekt wiedergeben zu können. Auf eine entsprechende Anpassung der Parameter wird aus diesem Grunde verzichtet. Die Berücksichtigung des Dispersphasenanteils über einen Dämpfungsfaktor $DF(\varphi)$, der lediglich die durch die zweite Phase hervorgerufene Turbulenzdämpfung erfasst, ist offenbar nicht ausreichend, um die breiter werdenden Tropfengrößenverteilungen bei steigendem φ zu erklären. Wieder kann die Anisotropie der Rühreraustrittsströmung mit einer Vielzahl erzwungener Kollisionen infolge der starken Abbremsung dazu dienen, die Differenzen zwischen Modell und Messung bei höheren Dispersphasenanteilen zu erklären, weil nicht nur der spezifische Leistungseintrag, sondern auch die Anzahl der vorhandenen Tropfen die Kollisionsraten bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Anpassung der Simulationsergebnisse bei niedrigen spezifischen Leistungseinträgen $\varepsilon < 500 \text{ W/m}^3$ und Dispersphasenanteilen $\varphi \leq 0,1$ durch zwei globale Parameter K_E und K_F mit gutem Erfolg möglich ist. Allein dies ist bemerkenswert, zumal in einem anderen Modell [Hart 87a] pro betrachteter Tropfengrößenklasse zwei Konstanten experimentell bestimmt werden müssen. Die starke Abhängigkeit des Zusammenhangs zwischen SAUTER-Durchmesser und Leistungseintrag vom gewählten Stoffsystem, wie sie im vorigen Kapitel beschrieben wurde, stellt allerdings die Abbildung eines beliebigen Stoffsystems ohne experimentelle Grundlage sehr in Frage. Das ist nicht verwunderlich, werden doch die Tropfengrößen durch Stoff- und Grenzflächeneigenschaften beeinflusst, die schwer zu beschreiben oder gar zu modellieren sind. Die im wesentlichen in Rührernähe stattfindende Koaleszenz wird vom Modell bei höheren Leistungseinträgen und Dispersphasenanteilen unterschätzt, vermutlich, weil die Kollisionen der Anisotropie der Rühreraustrittsströmung und nicht der modellierten Turbulenz geschuldet sind. Bei der Betrachtung des Einflusses des Phasenanteils fällt die viel zu geringe Sensitivität des Modells als Folge einer unvollständigen Erfassung in Form eines Terms, der nur die Turbulenzdämpfung beinhaltet, auf. Hier ist ein erheblicher Modellierungsbedarf erkennbar, der nur durch gezielte Forschungsaktivitäten - unter anderem der Grenzflächenphysik - gedeckt werden kann.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Zur Überprüfung und Erweiterung der Modellvorstellung bei der Dispergierung und Phasentrennung gerührter Flüssig/flüssig-Systeme wurden sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Versuche durchgeführt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Die Ergebnisse wurden zudem zur Validierung existierender Tropfenpopulationsmodelle herangezogen. Der experimentelle Teil bestand zunächst in der Entwicklung einer optischen Messtechnik, die es erlaubt, bei beliebigen Dispersphasenanteilen Tropfengrößenspektren zwischen 30 und 1000 μm zu vermessen. Weiterhin musste zur Bestimmung der Trenngüte in einer kontinuierlichen Mixer-Settler-Anlage eine Methode zur Quantifizierung der Feinsttropfenanteile am Abscheiderablauf entwickelt werden. Der theoretische Teil beinhaltet die Lösung der Populationsbilanz in einer vereinfachten Monte-Carlo-Simulation. Die Methode wurde durch Abgleich mit extern ermittelten Ergebnissen der Lösung der kompletten Populationsbilanz überprüft.

Die diskontinuierlichen Versuche führen zu folgenden Ergebnissen:

Die Koaleszenz wird im wesentlichen durch Parameter, die nicht über $\Delta\rho$, η oder σ beschrieben werden, beeinflusst. Eine Möglichkeit, die anziehenden und abstoßenden Kräfte an der Tropfengrenzfläche näherungsweise und integral zu messen, ist die Bestimmung des Zeta-Potentials. Die Messungen zeigen,

dass neben dem pH-Wert und der Ionenstärke auch die Ionenart das Zeta-Potential und damit das Koaleszenzverhalten auf komplexe Art beeinflussen. Diese Beeinflussung äußert sich in ruhenden und bewegten Systemen zudem unterschiedlich. Der Vergleich verschiedener Flüssig/flüssig-Systeme bezüglich der Abhängigkeit des SAUTER-Durchmessers von der We-Zahl zeigt starke und unterschiedliche Diskrepanzen zum theoretisch vorhergesagten Zusammenhang. Eine Verbindung zu den Größen $\Delta\rho$, η und σ ist nicht zu erkennen. Eine für alle Stoffsysteme gültige Berechnungsformel für den SAUTER-Durchmesser, welche die genannten Effekte nicht berücksichtigt, ist vor diesem Hintergrund nicht zu erwarten. Die Ableitung der Maßstabsübertragungsregel konstanten spezifischen Leistungseintrages aus dem Modell von SHINNAR [Shin 61] allein unter Berücksichtigung reiner Dispergierung ist für koaleszierende Systeme fraglich. Die Vielzahl verfahrenstechnisch nicht beeinflussbarer Parameter macht eine rein theoretische Beschreibung solcher Systeme mithilfe der Ähnlichkeitstheorie schwer vorstellbar. So bleibt auch in Zukunft nur der Weg über das Experiment in einem Maßstab, der den Anforderungen der Turbulenztheorie (Wirbelkaskade) genügt. Die Übertragbarkeit der vorliegenden Ergebnisse auf andere Stoffsysteme ist folglich nur in qualitativer Form möglich. Allgemeingültige Korrelationen werden aus diesem Grund nicht mitgeteilt. Die Beobachtung von NISHIKAWA [Nish 87b], wonach in niedrigen Bereichen des spezifischen Leistungseintrages eine stärkere Beeinflussung des SAUTER-Durchmessers durch Steigerung des spezifischen Leistungseintrages auf die Dominanz von Zerteilungsvorgängen und umgekehrt in Bereichen höherer spezifischer Leistungseinträge auf die Dominanz von Koaleszenzvorgängen zurückzuführen sind, wird experimentell bestätigt. Damit ist der Maßstabsübertragungsregel konstanten spezifischen Leistungseintrages die theoretische Grundlage entzogen. Neuere Untersuchungen mit modernen Lasermesstechniken zeigen bei sehr niedrigen Dispersphasenanteilen, dass vielmehr die Rührerumfangsgeschwindigkeit der ausschlaggebende Parameter für die Maßstabsvergrößerung ist. Für Dispersphasenanteile unter 5% kann dies auch bestätigt werden, während bei höheren Dispersphasenanteilen die Koaleszenzeffekte überwiegen, so dass keine

klare Aussage getroffen werden kann. Die Betrachtung der kleinsten Tropfen der Dispersion durch Absetzversuche zeigt jedoch eindeutig, dass deren Entstehung mit der Rührerumfangsgeschwindigkeit verknüpft ist. Wird die Koaleszenz in einem System mit einem Dispersphasenanteil über 5% durch Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen gehemmt, dann bestätigt sich auch hier durch Vergleich der Tropfengrößenverteilung in Behältern mit Innendurchmessern zwischen 190 und 400 *mm* die Rührerumfangsgeschwindigkeit als maßgeblicher Parameter für die Maßstabsübertragung.

Um Möglichkeiten, das Tropfengrößenspektrum einzuengen, untersuchen zu können, wurden kontinuierliche Versuche in einer Mixer-Settler-Anlage mit einem Rührbehälterdurchmesser von 300 *mm* durchgeführt. Anhand der gemessenen Tropfengrößenverteilungen wird auf theoretisch abgeleiteter Grundlage zwischen zerteilungs- und koaleszenzdominierten Systemen unterschieden. Hier zeigt sich, dass die Angabe einer Grenze zwischen den beiden Systemen durch die Angabe von Dispersphasenanteil und spezifischem Leistungseintrag, wie sie von NISHIKAWA [Nish 87b] vorgeschlagen wird, unter praktischen Gesichtspunkten kaum möglich ist, weil diese Grenze in erster Linie vom Koaleszenzverhalten der Flüssig/flüssig-Dispersion bestimmt wird.

Eine Möglichkeit der definierteren Dispergierung besteht im Einbau von statischen Mischern in den Rohrleitungen, die zum Rührbehälter führen. Die Messergebnisse direkt hinter den statischen Mischern bestätigen zwar ebenfalls die Einteilung in zerteilungs- und koalszenzdominierte Systeme, die Vordispergierung führt aber nicht zu einer signifikanten Änderung der Tropfengrößenverteilung im Rührbehälter bei den gewählten Prozessbedingungen.

Vergleiche verschiedener Rührertypen zeigen stärkere Möglichkeiten der Einflussnahme auf die Breite der Verteilung. Ein theoretisch herleitbarer Zusammenhang (Gl. 6.8) zwischen maximaler und mittlerer Energiedissipationsrate lässt sich qualitativ in seiner Auswirkung auf die untersuchten Flüssig/flüssig-Systeme zeigen. Rührer mit niedrigem Leistungsbeiwert erzeugen durch höhere Umfangsgeschwindigkeiten bei gleichem spezifischem Leistungseintrag mehr Feinsttropfen, verbreitern also das Tropfengrößenspektrum. Das Optimum bei

den untersuchten Rührertypen bezüglich geringer Breite der Verteilung wird von Scheiben- und Schrägblattrührer erreicht. Größere Rührerdurchmesser führen zu einer zusätzlichen Reduktion der Breite der Verteilung, weil wieder die Umfangsgeschwindigkeit gesenkt werden kann. Eine weitere Verringerung der Breite der Verteilung durch Abrunden der Kanten der Blätter des Scheibenrührers war im betrachteten System mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachweisbar.

Die vereinfachte Berechnung der Populationsbilanz mit einer Monte-Carlo-Methode hat sich als zulässig herausgestellt. Mit den derzeit verfügbaren Tropfenpopulationsmodellen ist es möglich, durch Variation nur zweier Parameter das Verhalten einer Flüssig/flüssig-Dispersion bei Variation des Leistungseintrages näherungsweise zu beschreiben. Die Defizite heutiger Modellierungen liegen bei der Beschreibung der Koaleszenz, weswegen die Vorhersagen der Auswirkung von Steigerungen des Dispersphasenanteils als unbefriedigend zu bezeichnen sind. Hier, genauso wie bei den experimentellen Arbeiten, ist ein erheblicher Bedarf zur Modellbildung erkennbar, die nur durch Berücksichtigung aller relevanten Grenzflächeneffekte erfolgen kann.

Anhang

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
--------	---------	-------------

Lateinische Symbole

A	m^2	Fläche
a	$1/m$	spezifische Phasengrenzfläche
B	-	Dispergiereffizienz
DF	-	Dämpfungsfaktor
c	mol/m^3	Konzentration
D	m	Behälterinnendurchmesser
d	m	Rührerdurchmesser
d_{32}	m	SAUTER-Durchmesser
E	J	Energie
$E(k)$	m^3/s^2	Energiespektrum
$\vec{e}$	e_i	Vektor der Eigenschaftskordinaten
F	N	Kraft
f	$1/s$	Frequenz
f	$Anzahl/(m^3 \prod e_i)$	Anzahldichtefunktion
$f(h)$	N/m	Kraftdichte
g	m/s^2	Erdbeschleunigung

H	m	Flüssigkeitsfüllhöhe
h	m	(vertikaler) Abstand
I	$1/m^3$	Ionenstärke
I	cd	Lichtintensität
k	$1/m$	Wellenzahl
k	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient
N	<i>Anzahl</i>	Partikel- bzw. Tropfenanzahl
$\dot{N}$	mol/s	Stoffstrom
n	$1/s$	Drehzahl
P	W	Rührleistung
p	bar	(Relativ-)Druck
Q	—	Summenverteilung
Q	$Anzahl/s$	Quellterm
q	$1/m$	Dichteverteilung
R	$m^3/(Anzahl\ s)$	Koaleszenzrate
r	m	Abstand
S	$Anzahl/s$	Senkenterm
s	m	Standardabweichung
$\overline{T}$	s	Kontaktzeit
t	s	Zeit
t	—	Korrekturfaktor nach STUDENT
V	m^3	Volumen
$\dot{V}$	m^3/s	Volumenstrom
w	m/s	Geschwindigkeit
$\overline{w_i}$	m/s	mittlere Geschwindigkeit
w'	m/s	Schwankungsgeschwindigkeit
$\vec{x}$	m	Ortsvektor

Dimensionslose Kennzahlen

Ne	-	NEWTON-Zahl $\equiv P/(\rho n^3 d^5)$
------	---	---------------------------------------

Re	-	REYNOLDS-Zahl $\equiv n d^2 / \nu$
Tu	-	Turbulenzintensität $\equiv \sqrt{w_i'^2 / 3 \bar{w}^2}$
We	-	WEBER-Zahl $\equiv \rho n^2 d^3 / \sigma$

Griechische Symbole

α	$1/(Anzahl\ m^3)$	Koaleszenzeffizienz
β	$1/s$	Zerteilungsrate
γ	$1/m$	Tochertropfenwahrscheinlichkeitsdichtefunktion
ε	W/m^3	Energiedissipationsrate
ζ	V	Zeta-Potential
η	$kg/(m\ s)$	dynamische Viskosität
Θ	$1/s$	Kollisionsfrequenz
Λ	m	Makromaßstab der Turbulenz
λ	m	Wellenlänge
μ	-	Maßstabsübertragungsfaktor $\equiv D_H/D_M$
ν	m^2/s	kinematische Viskosität
ξ	m	Ortsvektor
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/m	Grenzflächenspannung
$\bar{\tau}$	s	Koaleszenzzeit
v	$Anzahl$	Anzahl der Tochertropfen
φ	-	Dispersphasenanteil
ψ		extensive Zustandsgröße

Indices

A	Adhäsion
$\ddot{a}q$	äquivalent

B	Boden
c	kontinuierliche Phase
d	disperse Phase
e	Wirbel (eddy)
H	Hauptausführung
I	Innen
i	$i \equiv x, y, z$
K	Kolmogoroff
K	Koaleszenz
kin	kinetisch
lok	lokal
M	Modellmaßstab
M	massebezogen
m	mikro-
max	maximal
min	minimal
p	Partikel bzw. Tropfen
R	Radius
r	relativ
t	turbulent
σ	Grenzfläche
0; 3	Anzahl-; Massen-
*	Dispersion

Studien- und Diplomarbeiten

Studien- und Diplomarbeiten

Chronologische Aufstellung der im Rahmen dieser Forschungsarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin und bei der BASF AG, Ludwigshafen durchgeführten Studien- und Diplomarbeiten:

THOMAS, SABINE: Bestimmung der Phasengrenzfläche zweiphasiger Systeme mittels einer Streulichtmethode, Ludwigshafen, im Juni 1996

WIDJAJA, AGNES: Charakterisierung von Flüssig/flüssig-Systemen anhand diskontinuierlicher Absetzversuche zur Abscheiderauslegung, Berlin, im Januar 1997

TRIBALLIER, MARC: Theoretische und experimentelle Untersuchung des Abscheiderverhaltens gerührter Flüssig/flüssig-Systeme, Berlin, im Februar 1997

SCHULZE, KAI: Tropfenbilanzmodelle in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Berlin, im August 1997

BÜLOW, ANDRÉ: Untersuchung der Dispergiereigenschaften verschiedener Rührorgane in Flüssig/flüssig-Systemen, Ludwigshafen, im Dezember 1997

CWIDAK, SÉBASTIEN: Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Berlin, im Februar 1998

ALLWARDT, CEDERICK: Untersuchung der Tropfengrößenverteilung und des Feinsttropfenanteils in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Berlin, im April 1998

SPUHL, OLIVER: Untersuchungen zum Einfluss der Rührergeometrie auf die Tropfengrößenverteilung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Berlin, im Juli 1998

JUST, OLIVER: Untersuchung der Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen bezüglich Ortsunabhängigkeit und Maßstabsübertragung, Berlin, im Oktober 1998

WACHTEL, MICHAEL: Untersuchung der Dispergiereigenschaften eines

Flüssig/flüssig-Systems in Mixer-Settler-Anlagen unterschiedlicher Größe, Ludwigshafen, im November 1998

ORHAN, GAELLE: Modellierung und Simulation von Dispergierungs- und Koaleszenzprozessen in gerührten Flüssig/flüssig-Dispersionen, Ludwigshafen, im Februar 1999

FAYASSE, PIERRE-MARIE: Untersuchungen zum Einfluss des Phasenanteils und der Rührergeometrie auf die Tropfengrößenverteilung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Berlin, im März 1999

KOLB, PETER: Untersuchungen zur Maßstabsübertragung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen bezüglich der Feinsttropfenbildung, Ludwigshafen, im April 1999

ERNST, SUSANNE: Einfluss des Stoffsystems, insbesondere der Dichtedifferenz, auf die Feinsttropfenbildung beim Scale-up in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Ludwigshafen, im August 1999

HASSMANN, PETER: Einfluss des Stoffsystems auf die Tropfengrößenverteilung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, Berlin, im Oktober 1999

Literaturverzeichnis

- [Alop 99] ALOPAEUS, V.; KOSKINEN, J. ET AL.: Simulation of the Population Balances for Liquid-Liquid Systems in a Nonideal Stirred Tank, Part 1: Description and Qualitative Validation of the Model, Chem. Eng. Sci., 54(1999), S. 5887-5899.
- [Arlt 79] ARLT, W.; MACEDO, M. E. A. ET AL.: Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, 5(Part 1), DECHEMA, (1979).
- [Azbe 81] AZBEL, D.: Two-Phase Flows in Chemical Engineering, Cambridge University Press, (1981).
- [Baeh 94] BAEHR, H. D.; STEPHAN, K.: Wärme- und Stoffübertragung(1994), S. 697.
- [Bald 93] BALDYGA, J.; BOURNE, J. R.: Drop Breakup and Intermittent Turbulence, Journal of Chemical Engineering of Japan, 26(6)(1993), S. 738-741.
- [Bald 97b] BALDYGA, J.; PODGORSKA, W. ET AL.: Turbulent Dispersion of Drops in Intermittent Turbulence, Récents Progrès en Génie des Procédés, 11(52)(1997), S. 247-254.
- [Batc 70] BATCHELOR, G. K.: Theory of Homogeneous Turbulence, Cambridge University Press, (1970).

- [Bayv 85] BAYVEL, L. P.: An Analysis of Drop Size Distribution Data to Obtain the 'Best' Fit to Standard Distributions and Distribution Parameters, Atomisation and Spray Technology, 1(1)(1985), S. 3-20.
- [Blas 89] BLASS, E.; LÖBMANN, A. ET AL.: Ist hydrodynamische Modellierung tragfähig für die Auslegung von Schwerkraftabscheidern?, Chem.-Ing.-Tech., 61(8)(1989), S. 597-610.
- [Bonn 85] BONNET, J. C.; JEFFREYS, G. V.: Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics of a Scheibel Extractor, AIChE Journal, 31(5)(1985), S. 788-794.
- [Broo 79] BROOKS, B. W.: Drop Size Distributions in an Agitated Liquid/Liquid Dispersion, Trans IChemE, 57(1979), S. 210-212.
- [Broo 96] BROOKS, B. W.; ZERFA, M.: Prediction of Vinyl Chloride Drop Sizes in Stabilised Liquid-Liquid Agitated Dispersion, Chem. Eng. Sci., 51(12)(1996), S. 3223-3233.
- [Brow 72] BROWN, D. E.; PITTS, K.: Drop Size Distribution of Stirred Non-Coalescing Liquid-Liquid System, Chem. Eng. Sci., 27(1972), S. 577-583.
- [Cala 86a] CALABRESE, R. V.; CHANG, T. P. K. ET AL.: Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors Part I: Effect of Dispersed-Phase Viscosity, AIChE Journal, 32(4)(1986), S. 657-666.
- [Cala 86b] CALABRESE, R. V.; WANG, C. Y.: Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors Part II: Relative Influence of Viscosity and Interfacial Tension, AIChE Journal, 32(4)(1986), S. 667-676.
- [Cala 86c] CALABRESE, R. V.; WANG, C. Y. ET AL.: Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors Part III: Correlations for Mean Size and Drop Size Distribution, AIChE Journal, 32(4)(1986), S. 677-681.

- [Char 60] CHARLES, G. E.; MASON, S. G.: The Mechanism of Partial Coalescence of Liquid Drops at Liquid/Liquid Interfaces, *Journal of Colloid Science*, 15(1960), S. 105-122.
- [Chat 91] CHATZI, E. G.; BOUTRIS, C. J. ET AL.: On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels 1. Effects of Temperature and Impeller Speed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(3)(1991), S. 536-543.
- [Chat 94] CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C.: Drop Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersion Systems: Effect of the Degree of Hydrolysis of PVA Stabilizer, *Chem. Eng. Sci.*, 49(24B)(1994), S. 5039-5052.
- [Chen 67] CHEN, H. T.; MIDDLEMAN, S.: Drop Size Distribution in Agitated Liquid-Liquid Systems, *AIChE Journal*, 13(5)(1967), S. 989-995.
- [Chen 84] CHEN, J. D.; HAHN, P. S. ET AL.: Coalescence Time for a Small Drop or Bubble at a Fluid-Fluid Interface, *AIChE Journal*, 30(4)(1984), S. 622-630.
- [Ches 91] CHESTERS, A. K.: The Modelling of Coalescence Processes in Fluid-Fluid Dispersions: A Review of Current Understanding, *Trans IChemE, Part A*, 69, Rugby, (1991), S. 259-270.
- [Ches 99] CHESTERS, A. K.; SABONI, A. ET AL.: The Influence of Inter-Phase Mass Transfer on the Drainage of Partially-Mobile Liquid Films Between Drops Undergoing a Constant Interaction Force, *Chem. Eng. Sci.*, 54(1999), S. 461-473.
- [Cohe 90] COHEN, R. D.: Steady-State Cluster Size Distribution in Stirred Suspensions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(12)(1990), S. 2133-2138.
- [Cost 88] COSTES, J.; COUDERC, J. P.: Study by Laser Doppler Anemometry of the Turbulent Flow Induced by a Rushton Turbine in a Stirred Tank: Influence of the Size of the Units II. Spectral Analysis and Scales of Turbulence, *Chem. Eng. Sci.*, 43(1988), S. 2765-2772.

- [Derj 34] DERJAGUIN, B.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, Kolloid-Zeitschrift, 69(2)(1934), S. 155-164.
- [Doer 94] DÖRFLER, H.-D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH, (1994).
- [Doul 75] DOULAH, M. S.: An Effect of Hold-Up on Drop Sizes in Liquid-Liquid Dispersions, Ind. Eng. Chem. Fundam., 14(2)(1975), S. 137-138.
- [Drin 80] DRINKENBURG, A. H.; MOLAG, M. ET AL.: Droplet Breakup and Distribution in Stirred Immiscible Two-Liquid Systems, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19(3)(1980), S. 275-281.
- [Dubb 90] BEITZ, W.; KÜTTNER, K.-H.: Taschenbuch für den Maschinenbau, Dubbel, Springer-Verlag, (1990).
- [Enqu 97] ENQUETE-KOMMISSION "SCHUTZ DES MENSCHEN UND DER UMWELT": Konzept Nachhaltigkeit Fundamente für die Gesellschaft von morgen, Zwischenbericht, 1/97, Bonner Universitäts-Buchdrucke, Bonn, (1997).
- [Epst 47] EPSTEIN, B.: The Mathematical Description of Certain Breakage Mechanisms Leading to the Logarithmico-Normal Distribution, J. F. I.(1947), S. 471-477.
- [Fisc 71] FISCHER, A.: Die Tropfengröße in Flüssig-Flüssig-Rührextraktionskolonnen, verfahrenstechnik, 5(9)(1971), S. 360-365.
- [Fort 74] FORT, I.; PLACEK, J. ET AL.: Turbulent Characteristics of the Velocity Field in a System with Turbine Impeller and Radial Baffles, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 39(1974), S. 1810-1823.
- [Fric 96] FRICKE, W.; OETZEL, V.: Zukunft der Industriegesellschaft, Reihe Forum humane Technikgestaltung), Friedrich-Ebert-Stiftung, Bonn, (1996).

- [Gers 99] GERSTLAUER, A.: Herleitung und Reduktion populationsdynamischer Modelle am Beispiel der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Fortschritts-Berichte VDI, 3(612), VDI-Verlag, (1999).
- [Godf 89] GODFREY, J. C.; OBI, F. I. N. ET AL.: Measuring Drop Size in Continuous Liquid-Liquid Mixers, Chem. Eng. Progress)(1989), S. 61-69.
- [Godf 96b] GODFREY, J. C.; JOHANSSON, A. C.: Dispersed Phase Distribution in Liquid-Liquid Mixing in an Agitated Tank, IChemE Symp. Ser., 140(1996), S. 203-211.
- [Gros 83] GROSSMANN, H.-G.: Dispergieren, Fortschritte der Verfahrenstechnik, 21(1983), S. 163-184.
- [Hart 70] HARTLAND, S.; ROBINSON, D.: Unsymmetrical Drainage beneath a Rigid Sphere Approaching a Deformable Liquid-Liquid Interface, Chem. Eng. Sci., 25(1970), S. 277-281.
- [Hart 81] HARTLAND, S.: Koaleszenz in dichtgepackten Gas/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Dispersionen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85(1981), S. 851-863.
- [Hart 87a] HARTLAND, S.; LASO, M. ET AL.: Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Agitated Dispersions I. Derivation of a Simplified Model, Chem. Eng. Sci., 42(10)(1987), S. 2429-2436.
- [Hart 87b] HARTLAND, S.; LASO, M. ET AL.: Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Agitated Dispersions II. Experimental Determination of Breakage and Coalescence Rates in a Stirred Tank, Chem. Eng. Sci., 42(10)(1987), S. 2437-2445.
- [Hens 95] HENSCHKE, M.: Dimensionierung liegender Flüssig-flüssig-Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche, VDI Fortschritts-Berichte, 3(379), VDI-Verlag, (1995).

- [Henz 96] HENZLER, H.-J. ; BIEDERMANN, A.: Modelluntersuchungen zur Partikelbeanspruchung in Reaktoren, Chem.-Ing.-Tech., 68(12)(1996), S. 1546-1561.
- [Heuv 71] HEUVEN, J. W.; BEEK, W. J.: Power Input, Drop Size and Minimum Stirrer Speed For Liquid-Liquid Dispersions in Stirred Vessels, Proc. Int. Solvent Extraction Conference(1971), S. 70-81.
- [Hinz 59] HINZE, J. O.: Turbulence, Mc Graw-Hill, (1959).
- [Hodg 69] HODGSON, T. D.; WOODS, D. R.: The Effect of Surfactants on the Coalescence of a Drop at an Interface II, Journal of Colloid and Interface Science, 30(4)(1969), S. 429-446.
- [Howa 64] HOWARTH, W. J.: Coalescence of Drops in a Turbulent Flow Field, Chem. Eng. Sci., 19(1964), S. 33-38.
- [Hulb 64] HULBURT, H.; KATZ, S.: Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation, Chem. Eng. Sci., 19(1964), S. 555-574.
- [Ivan 99a] IVANOV, I. B.; KRALCHEVSKY, P. A. ET AL.: Flocculation and Coalescence of Micron-Size Emulsion Droplets, Colloids and Surfaces A, 152(1999), S. 161-182.
- [Ivan 99b] IVANOV, I. B.; VALKOVSKA, D. S. ET AL.: Surfactants Role on the Deformation of Colliding Small Bubbles, Colloids and Surfaces A, 156(1999), S. 547-566.
- [Jack 74] JACKSON, I. D.; SCUFFHAM, J. B. ET AL.: An Improved Settler Design in Hydrometallurgical Solvent Extraction Systems, Proc. Int. Solvent Extraction Conference, 1(1974), S. 567-589.
- [Juda 75] JUDAT, H.: Der Einfluß des Rührertyps auf die Teilchengrößenverteilung im System flüssig/flüssig, VDI-Berichte, 232(1975), S. 363-370.
- [Karb 94] KARBSTEIN, H.: Untersuchung zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1994).

- [Keey 69] KEEY, R. B.; GLEN, J. B.: Area-Free Mass Transfer Coefficients for Liquid Extraction in a Continuously Worked Mixer, *AIChE Journal*, 15(6)(1969), S. 942-947.
- [Kenn 38] KENNARD, E. H.: *Kinetic Theory of Gases*, Mc Graw-Hill, (1938).
- [Kipk 81] KIPKE, K.-D.: Tropfengrößenverteilung in gerührten Flüssig/flüssig-Dispersionen, *verfahrenstechnik*, 15(8)(1981), S. 563-566.
- [Kipk 82a] KIPKE, K.-D.: Offene Fragen in der Rührtechnik, *Chem.-Ing.-Tech.*, 54(5)(1982), S. 416-425.
- [Kole 93] KOLEV, N. I.: Fragmentation and Coalescence Dynamics in Multiphase Flows, *Exp. Therm. and Fluid Sci.*, 6(3)(1993), S. 211-251.
- [Kolm 41a] KOLMOGOROFF, A.: The Local Structure of Turbulence in Incompressible Viscous Fluid for Very Large Reynolds Numbers, *Compt. Rend. (Doklady) de l'Acad. des Sci. de l'URSS*, 30(4)(1941), S. 301-305.
- [Konn 87] KONNO, M.; SAITO, S.: Correlation of Drop Sizes in Liquid-Liquid Agitation at Low Dispersed Phase Volume Fractions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 20(5)(1987), S. 533-535.
- [Konn 93] KONNO, M.; SAITO, S. ET AL.: Correlation of Transient Drop Sizes in Breakup Process in Liquid-Liquid Agitation, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26(1)(1993), S. 37-40.
- [Krau 95] KRAUME, M.; ZEHNER, P.: Konzept zur Maßstabsübertragung beim Suspendieren im Rührbehälter, *Chem.-Ing.-Tech.*, 67(3)(1995), S. 280-288.
- [Krau 98] KRAUME, M.: *Suspendieren, Mischen und Rühren*, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1998).
- [Kres 93b] KRESTA, S. M.; WOOD, P. E.: The Flow Field Produced by a Pitched Blade Turbine: Characterization of the Turbulence and Estimation of the Dissipation Rate, *Chem. Eng. Sci.*, 48(10)(1993), S. 1761-1774.

- [Kres 96b] KRESTA, S. M.; ZHOU, G.: Impact of Tank Geometry on the Maximum Turbulence Energy Dissipation Rate for Impellers, *AIChE Journal*, 42(9)(1996), S. 2476-2490.
- [Kres 98a] KRESTA, S. M.; ZHOU, G.: Correlation of Mean Drop Size and Minimum Drop Size with the Turbulence Energy Dissipation and the Flow in an Agitated Tank, *Chem. Eng. Sci.*, 53(11)(1998), S. 2063-2079.
- [Kres 98b] KRESTA, S. M.; ZHOU, G.: Evolution of Drop Size Distribution in Liquid-Liquid Dispersions for Various Impellers, *Chem. Eng. Sci.*, 53(11)(1998), S. 2099-2113.
- [Kuma 86] KUMAR, R.; LAGISETTY, J. S. ET AL.: Breakage of Viscous and Non-Newtonian Drops in Stirred Dispersions, *Chem. Eng. Sci.*, 41(1)(1986), S. 65-72.
- [Kuma 91] KUMAR, R.; GANDHI, K. S. ET AL.: Alternative Mechanisms of Drop Breakage in Stirred Vessels, *Chem. Eng. Sci.*, 46(10)(1991), S. 2483-2489.
- [Kuma 93a] KUMAR, R.; GANDHI, K. S. ET AL.: A New Model for Coalescence Efficiency of Drops in Stirred Dispersions, *Chem. Eng. Sci.*, 48(11)(1993), S. 2025-2038.
- [Kuma 98] KUMAR, R.; GANDHI, K. S. ET AL.: Alternative Mechanisms of Drop Breakup in Stirred Vessels, *Chem. Eng. Sci.*, 53(18)(1998), S. 3269-3280.
- [Laun 73] LAUNDERS, B. E.; SPALDING, D. B.: The Numerical Computation of Turbulent Flows, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 3(1973), S. 269-289.
- [Lee 83] LEE, J.; HONG, P. L.: Unsteady-State Liquid-Liquid Dispersions in Agitated Vessels, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22(1983), S. 130-135.

- [Levi 62] LEVICH, V. G.: Physicochemical Hydrodynamics, Englewood Cliffs, New York, (1962).
- [Liep 88] LIEPE, F.; MEUSEL, W. ET AL.: Stoffvereinigung in fluiden Phasen Ausrüstungen und ihre Berechnung, Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 4, VCH, (1988).
- [Liu 99] LIU, S.; LI, D.: Drop Coalescence in Turbulent Dispersions, Chem. Eng. Sci., 54(1999), S. 5667-5675.
- [Lond 30] LONDON, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekülkräfte, Zeitschrift für Physik, 63(1930), S. 245-279.
- [MacK 63] MACKAY, G. D. M.; MASON, S. G.: The Gravity Approach and Coalescence of Fluid Drops at Liquid Interfaces, Canadian Journal of Chemical Engineering, 41(1963), S. 203ff..
- [Mene 91] MENEVEAU, C.; SREENIVASAN, K. R.: The Multifractal Nature of Turbulent Energy Dissipation, Journal of Fluid Mechanics, 224(1991), S. 429-484.
- [Mers 85] MERSMANN, A. B.; LAUFHÜTTE, H. D.: Dissipation of Power in Stirred Vessels, 5th European Conference on Mixing(1985), S. 331-340.
- [Mers 87] MERSMANN, A. B.; LAUFHÜTTE, H. D.: Local Energy Dissipation in Agitated Turbulent Fluids and Its significance for the Design of Stirring Equipment, Chem. Eng. Technol., 10(1987), S. 56-63.
- [Mers 88] MERSMANN, A.; GEISLER, R. ET AL.: Makro- und Mikromischen im Rührkessel, Chem.-Ing.-Tech., 60(12)(1988), S. 947-955.
- [Naga 50] NAGATA, S.: Studies on Agitation of Two Immiscible Liquids, Trans. Soc. Chem. Eng. Japan, 8(1950), S. 43-58.
- [Nien 98b] NIENOW, A. W.; PACEK, A. W. ET AL.: On the Sauter mean Diameter and Size Distributions in Turbulent Liquid-Liquid dispersions in a Stirred Vessel, Chem. Eng. Sci., 53(11)(1998), S. 2005-2011.

- [Nish 87b] NISHIKAWA, M.; MORI, F. ET AL.: Scale-Up of Liquid-Liquid Phase Mixing Vessel, Journal of Chemical Engineering of Japan, 20(5)(1987), S. 454-459.
- [Nitz 97] NITZSCHE, R.; SIMON, F.: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität, tm - Technisches Messen, 64(3)(1997), S. 106-113.
- [Ogaw 95] OGAWA, K.; KURODA, C.: A New Scale-Up Rule and Evaluation of Traditional Rules from a Viewpoint of Energy Spectrum Function, AIChE Symposium Series, 91(305)(1995), S. 95-101.
- [Okuf 90] OKUFI, S.; PEREZ DE ORTIZ, E. S. ET AL.: Scale-Up of Liquid-Liquid Dispersions in Stirred Tanks, The Can. J. of Chem. Eng., 68(6)(1990), S. 400-406.
- [Olde 89] OLDESHUE, J. Y.: Fluid Mixing in 1989, Chem. Eng. Progress(1989), S. 33-41.
- [Pal 96] PAL, R.: Effect of Droplet Size on The Rheology of Emulsions, AIChE Journal, 42(11)(1996), S. 3181-3190.
- [Park 75] PARK, J. Y.; BLAIR, L. M.: The Effect of Coalescence on Drop Size Distribution in an Agitated Liquid-Liquid Dispersion, Chem. Eng. Sci., 30(9)(1975), S. 1057-1064.
- [Prin 90] PRINCE, M. J.; BLANCH, H. W.: Bubble Coalescence and Break-Up in Air-Sparged Bubble Columns, AIChE Journal, 36(10)(1990), S. 1485-1497.
- [Ramk 84] RAMKRISHNA, D.; NARSIMHAN, G. ET AL.: Breakage Functions for Droplets in Agitated Liquid-Liquid Dispersions, AIChE Journal, 30(3)(1984), S. 457-467.

- [Ramk 88] RAMKRISHNA, D.; MURALIDHAR, R. ET AL.: Coalescence of Rigid Droplets in a Stirred Dispersion II. Band-Limited Force Fluctuations, Chem. Eng. Sci., 43(7)(1988), S. 1559-1568.
- [Ramk 92a] RAMKRISHNA, D.; TOBIN, T.: Coalescence of Charged Droplets in Agitated Liquid-Liquid Dispersions, AIChE Journal, 38(8)(1992), S. 1199-1205.
- [Ramk 92b] RAMKRISHNA, D.; TOBIN, T. ET AL.: An Investigation of Drop Charge Effects on Coalescence in Agitated Liquid-Liquid Dispersions, AIChE Symposium Series, 88(286)(1992), S. 60-64.
- [Rich 82] RICHTER, L.; KRETZSCHMAR G.: Möglichkeiten der Umnetzung auf Polytetrafluorethylen, Tenside Detergents, 19(6)(1982), S. 347-349.
- [Riet 73] VAN'T RIET, K.; SMITH, J. M.: The behaviour of gas-liquid mixtures near Rushton Turbine Blades, Chem. Eng. Sci., 28(1973), S. 1031-1037.
- [Ripp 99] RIPPERGER, S.; HINZE, F. ET AL.: Praxisrelevante Zetapotentialmessungen mit unterschiedlichen Meßmethoden, Chem.-Ing.-Tech., 71(4)(1999), S. 338-347.
- [Ritt 99] RITTER, J.; KRAUME, M.: Inline-Meßtechnik zur Tropfengrößenbestimmung in flüssigen Zweiphasensystemen bei hohen Dispersphasenanteilen, Chem.-Ing.-Tech., 71(7)(1999), S. 717-720.
- [Rodg 56a] RODGER, W. A.; TRICE, V. G.: Light Transmittance as a Measure of Interfacial Area in Liquid-Liquid Dispersions, AIChE Journal, 2(2)(1956), S. 205-210.
- [Rodg 56b] RODGER, W. A.; TRICE, V. G. ET AL.: Effect of Fluid Motion on Interfacial Area of Dispersions, Chem. Eng. Progress, 52(12)(1956), S. 515-520.
- [Rott 72] ROTTA, J. C.: Turbulente Strömungen, B. G. Teubner, Stuttgart, (1972).

- [Rump 64] RUMPF, H.; EBERT, K. F.: Darstellung von Kornverteilungen und Berechnung der spezifischen Oberfläche, Chem.-Ing.-Tech., 36(5)(1964), S. 523-537.
- [Ruth 96] RUTHERFORD, K.; MAHMOUDI, S. M. S. ET AL.: The Influence of Rushton Impeller Blade and Disk Thickness on the Mixing Characteristics of Stirred Vessels, Trans IChemE, Part A, 74(1996), S. 369-378.
- [Schu 99] SCHUBERT, H.; DANNER, T.: Investigations On Droplet Coalescence Process in Emulsions, Second European Congress of Chemical Engineering, 2, Montpellier, (1999).
- [Shin 61] SHINNAR, R.: On The Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels, Journal of Fluid Mechanics, 10(1961), S. 259-275.
- [Simo 96] SIMON, F.; JACOBASCH, H.-J. ET AL.: Elektrokinetische Meßmethoden: Grundlagen und Anwendungen, tm - Technisches Messen, 63(12)(1996), S. 439-446.
- [Skel 78] SKELLAND, A. H. P.; SEKSARIA, R.: Minimum Impeller Speeds for Liquid-Liquid Dispersion in Baffled Vessels, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17(1)(1978), S. 56-61.
- [Skel 87] SKELLAND, A. H. P.; RAMSAY, G. G.: Minimum Agitator Speeds for Complete Liquid-Liquid Dispersion, Ind. Eng. Chem. Res., 26(1)(1987), S. 77-81.
- [Spro 67b] SPROW, F. B.: Drop Size Distributions in Strongly Coalescing Agitated Liquid-Liquid Systems, AIChE Journal, 13(5)(1967), S. 995-998.
- [Step 79] STEPHEN, H.; STEPHEN, T.: Solubilities of inorganic and organic compounds, Part 1: Binary Systems, Pergamon Press, (1979).
- [Ster 24] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, Zeitschrift für Elektrochemie, 30(1924), S. 508-516.

- [Tatt 94] TATTERSON, G. B.: Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes, Mc Graw-Hill, New York, (1994).
- [Tavl 76] TAVLARIDES, L. L.; COULALOGLOU, C. A.: Drop Size Distributions and Coalescence Frequencies of Liquid-Liquid Dispersions in Flow Vessels, AIChE Journal, 22(2)(1976), S. 289-297.
- [Tavl 77] TAVLARIDES, L. L.; COULALOGLOU, C. A.: Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions, Chem. Eng. Sci., 32(3)(1977), S. 1289-1297.
- [Tavl 94] TAVLARIDES, L. L.; TSOURIS, C.: Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions, AIChE Journal, 40(3)(1994), S. 395-406.
- [Tayl 24] TAYLOR, P.: Proc. Roy. Soc. (London), A108(1924), S. 11ff..
- [Tayl 32] TAYLOR, G. I.: The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid, Proc. Roy. Soc. (London), A146(1932), S. 501ff..
- [Tayl 34] TAYLOR, G. I.: The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow, Proc. Roy. Soc. (London), 146(1934), S. 501-523.
- [Tayl 35] TAYLOR, G. I.: Statistical Theory of Turbulence, Proc. Roy. Soc. (London), 151(1935), S. 421-465.
- [Thor 81] THORNTON, J. D.; ANDERSON, T. J.: Surface Renewal Phenomena in Liquid-Liquid Droplet Systems with and without Mass Transfer, Int. J. of Heat and Mass Transfer, 24(11)(1981), S. 1847-1848.
- [Trag 99a] TRÄGARDH, C.; WERNERSSON, E. S.: Scale-Up of Rushton Turbine-Agitated Tanks, Chem. Eng. Sci., 54(1999), S. 4245-4256.
- [Trag 99b] TRÄGARDH, C.; WERNERSSON, E. S.: Turbulence Characteristics in Turbine-Agitated Tanks of Different Sizes and Geometries, Chem. Eng. J., 72(1999), S. 97-107.

- [Tsuk 74] TSUKIYAMA, S.; TAKAMURA, A. ET AL.: The Increasing Rate of Droplets Number on Mechanical Liquid-Liquid Dispersion, Chem. Pharm. Bull., 22(8)(1974), S. 1902-1909.
- [Warn 98] WARNECKE, H.-J. ; CHEN, Z. ET AL.: A Population Balance Model for Disperse Systems: Drop Size Distribution in Emulsion, Chem. Eng. Sci., 53(5)(1998), S. 1059-1066.
- [Wasa 93] WASAN, D.; LOBO, L. ET AL.: Dispersion Coalescence: Kinetic Stability of Creamed Dispersions, AIChE Journal, 39(2)(1993), S. 322-334.
- [Wasa 95] WASAN, D. T.; ADERANGI, N.: Coalescence of Single drops at a Liquid-Liquid Interface in the Presence of Surfactants/Polymers, Chem. Eng. Comm., 132(1995), S. 207-222.
- [Wess 99] WESSELINGH, J. A.; BOLLEN, A. M.: Single Particles, Bubbles and Drops: Their Velocities and Mass Transfer Coefficients, Trans IChemE, Part A, 77(1999), S. 89-96.
- [Wich 95] WICHTERLE, K.: Drop Break-Up by Impellers, Chem. Eng. Sci., 50(22)(1995), S. 3581-3586.
- [Will 00] WILLE, M.: Zum Einfluss makroskopischer Dehnströmungen auf die Tropfenbeanspruchung beim Flüssig/Flüssig-Dispergieren in turbulenten Rührerströmungen, Dissertation, Shaker Verlag, Universität Dortmund, (2000).
- [Wulk 98] WULKOW, M.: Benutzerhandbuch PARSIVAL, Benutzerhandbuch PARSIVAL, Fa. CiT GmbH, Rastede, (1998).
- [Zlok 99] ZLOKARNIK, M.: Theorie und Praxis, Rührtechnik, Springer-Verlag, Berlin, (1999), S. 335.
- [Zwie 58] ZWIETERING, T. N.: Suspending of Solid Particles in Liquid by Agitators, Chem. Eng. Sci., 8(1958), S. 244-253.

Lebenslauf

Name:	Joachim Ritter
Geburtsdatum:	29.05.1967
Geburtsort:	Karlsruhe
Familienstand:	verheiratet, 3 Kinder
Schule:	06/86 Abitur an der Theodor-Heuss-Schule, Homberg/Efze (Hessen)
Wehrdienst:	10/86 -12/87
Studium:	04/88 Immatrikulation an der Technischen Universität Berlin, Studiengang Masch.-bau 10/88 Wechsel des Studiengangs zur Energie- und Verfahrenstechnik 03/91 Vordiplom 03/92 Auslandsstudium in Frankreich an der -07/92 ENSME in Saint Étienne 09/94 Diplom
Berufstätigkeit:	10/94 wissenschaftlicher Mitarbeiter mit -10/99 Lehraufgaben am Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin seit 01/00 Leitender Mitarbeiter bei der Bayer AG, Leverkusen