

Untersuchungen zu Druckentlastungsvorgängen nicht-schäumender, schäumender sowie reaktiver dreiphasiger Systeme

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Marco Poli
aus Berlin

Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Enders

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. J. Steinbach

Gutachter: Dr.-Ing. J. Schmidt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. November 2007

Berlin 2008

D83

**Non quia difficilia sunt non audemus,
sed quia non audemus difficilia sunt**

Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht,
sondern es ist schwer, weil wir es nicht wagen

(Lucius Annaeus Seneca)

* 4 v. Chr. - Córdoba

† 65 n. Chr. - Rom

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Anlagen- und Sicherheitstechnik der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach in der Zeit von 2003 bis 2007.

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung aller bedanken, die die Anfertigung der vorliegenden Arbeit ermöglicht haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. J. Steinbach für die wissenschaftliche Betreuung und die zahlreichen wertvollen und richtungsweisenden Anregungen. Sein entgegengebrachtes Vertrauen ermöglichte mir ein selbstständiges und eigenverantwortliches Arbeiten an der mir übertragenen wissenschaftlichen Thematik.

Frau Prof. Dr. rer. nat. S. Enders, der Leiterin des Fachgebietes Thermodynamik und thermische Verfahrenstechnik, danke ich für die freundliche und schnelle Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die äußerst angenehme und wertvolle Zusammenarbeit im DECHEMA/ProcessNet-Arbeitsausschuss „Sicherheitsgerechtes Auslegen von Chemieapparaten“ möchte ich Herrn Dr.-Ing. Jürgen Schmidt und den Mitgliedern danken.

Zur Modellierung der Prozesse bei der Notentspannung stellte Prof. Dr.-Ing. L. Friedel (TU-HH) die wissenschaftliche Verwendung des Programmcodes SAFIRE/Vent zur Verfügung. Hierfür und für die Bereitschaft fachliche Diskussionen zu führen möchte ich mich bedanken.

Weiterhin danke ich Dr.-Ing. Acikalin, Dr.-Ing. Löwe und besonders Dr.-Ing. Bundschuh sowie den anderen Kollegen, Laboranten, der Werkstatt, Studien- und Diplomarbeiten für die Hilfsbereitschaft und vielen interessanten Diskussionen. Frau Schmidt möchte ich besonders für Ihre moralische Unterstützung danken.

Auch bei allen an dieser Stelle nicht namentlich genannten Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für Prozess- und Verfahrenstechnik, die durch ihre kritischen Diskussionen und tatkräftige Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und besonders herzlich bei Mirja bedanken. Sie haben mich immer in meinem Vorhaben unterstützt und dadurch das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht.

Kurzfassung

POLI, Marco

Untersuchung zu Druckentlastungsvorgängen nicht-schäumender, schäumender sowie reaktiver dreiphasiger Systeme.

Druckbehälter bzw. Reaktoren müssen gegen eine Überschreitung des zulässigen Behälterdruckes mit Hilfe von Druckentlastungsarmaturen geschützt werden, um auch bei Betriebsstörungen den mechanischen, chemischen und thermischen Beanspruchungen sicher zu genügen. Derzeitige Auslegungsmethoden gelten jedoch nur für ein- oder zweiphasige Druckentlastungssysteme. Bei zusätzlichem Vorhandensein eines Feststoffs ist ein dreiphasiges Abströmen möglich, wobei die geringen Kenntnisse über die fluid- und thermodynamischen Vorgänge im Behälter die Notwendigkeit weitergehender Untersuchungen begründen. In der vorliegenden Arbeit werden daher systematisch die Druckentlastungsvorgänge von nicht-schäumenden, schäumenden sowie reaktiven dreiphasigen Systemen in Abhängigkeit von den Feststoffeigenschaften beschrieben.

Im Labormaßstab konnte festgestellt werden, dass sich nicht-schäumende dreiphasige Systeme weitestgehend auf zweiphasige Systeme reduzieren lassen. Bei schäumenden dreiphasigen Systemen ist hingegen das Entlastungsverhalten stark vom Partikeldurchmesser, von der Oberflächenspannung, von der Art und Konzentration des Tensids sowie von der eingetragenen Rührerleistung abhängig. Zudem ist bei charakteristischem Aufwallverhalten mit einem deutlich langsameren Druckabbau und mit einem höheren Massenausstrag zu rechnen. Ferner wurde die Anwendbarkeit bestehender ein- und zweiphasiger Druckentlastungsmodelle auf dreiphasige Systeme mit Hilfe der Simulationsumgebungen SAFIRE/Vent (TU-HH) und gProms[®] geprüft.

Durch die neuen Erkenntnisse aus dieser Arbeit lassen sich Notenspannungseinrichtungen anhand der abgeleiteten Auslegungsempfehlungen genauer berechnen und das dreiphasige Entlastungsverhalten im Prozess genauer vorhersagen. Zudem konnten neue Ansätze zur Modellierung des Feststoffaustrags abgeleitet werden, die für zukünftige Forschungsarbeiten bei der Entwicklung von Modellen zur Beschreibung von heterogenen reaktiven Gemischen mit dreiphasigem Aufwallen und Abströmen dienen.

Abstract

POLI, Marco

Investigations of pressure relief scenarios of non-foaming, foaming as well as reactive three-phase systems.

Pressure vessels and/or reactors have to stand the mechanical, chemical and thermal stresses safely for the intended mode of operation. During operational upset conditions, these can be protected against excessive pressures by pressure relief devices. However, current design methods are applicable only to one- or two-phase pressure relief systems. But in the presence of solids, a three-phase discharge is possible. The lack of knowledge on the fluid- and thermodynamic behaviour in the reactor under these conditions justifies the investigations presented here. The pressure relief behaviour of non-foaming, foaming as well as reactive three-phase systems has been studied systematically by taking the solid properties into account.

Experimental results have shown that on bench scale non-foaming three-phase systems behave like two-phase systems. However, the pressure relief of foaming three-phase systems differs and depends on surface tension, type and concentration of surfactant, particle diameter as well as the stirrer speed. The pressure drop in the reactor is significantly slower and the mass discharge is higher due to the typical level swell.

Furthermore with the help of the simulation tools SAFIRE/Vent (TU-HH) and gProms[®] the applicability of two-phase pressure relief models has been tested for three-phase systems.

Results of this work contribute significantly to a better design of pressure relief devices and help to make a more precise prediction of three-phase pressure relief behaviour. Moreover, the new approach can be applied for the modelling of solids discharge. It serves as a basis for future research work to develop a model for heterogeneous reactive mixtures with three-phase pressure relief.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	IX
Symbolverzeichnis	X
1. Einleitung	1
2. Grundlagen zur Druckentlastung	2
2.1 Allgemeines zur Druckentlastung	2
2.2 Druckentlastungsverlauf	4
2.3 Thermo- und fluiddynamische Vorgänge	8
2.3.1 Dampfdruck- und gasentlösende Systeme	9
2.3.2 Siedeverzug	10
2.3.3 Blasenbildung und Blasenwachstum	12
2.3.4 Fluiddynamik	16
2.3.5 Schäumende Systeme	25
2.3.6 Partikelaustragung durch Blasen	28
2.4 Reaktionskinetik	30
3. Relevante Forschungsergebnisse (Stand des Wissens)	32
3.1 Druckentlastung ohne überlagerte Reaktion	32
3.2 Druckentlastung schäumender mehrphasiger Systeme	34
3.3 Druckentlastung mit überlagerter Reaktion	35
3.4 In Betracht kommende Reaktionssysteme	36
3.5 Fazit aus dem Stand des Wissens und Ableitung des Forschungsbedarfs	43
4. Versuchsanlage und Versuchsdurchführung	47
4.1 Versuchsapparaturen	47
4.1.1 ADC II und Versuchsbehälter	47
4.1.2 Kamera, Objektive und Beleuchtung	50
4.1.3 DSC/DTA	51
4.1.4 Sonstige Apparaturen	52
4.2 Versuchsdurchführungen	54
4.2.1 Nicht-reagierende dreiphasige Systeme	54
4.2.2 Dreiphasige Systeme mit überlagerter Reaktion	56
4.3 Charakterisierung verwendeter Stoffe	59
4.3.1 Flüssigkeiten	59
4.3.2 Feststoffe	60
4.3.3 Tenside und Additive	62
5. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse	64
5.1 Nicht-reagierende dreiphasige Systeme	64
5.1.1 Druckverläufe	65
5.1.2 Temperaturverlauf	74
5.1.3 Massenausstrag	75
5.1.4 Aufwallverhalten	79
5.1.5 Siedeverzug und heterogene Keimbildung	82
5.2 Schäumende dreiphasige Systeme	89
5.2.1 Charakteristika schäumender dreiphasiger Systeme	89
5.2.2 Druckverlauf und Massenausstrag	93
5.2.3 Aufwallverhalten	106
5.2.4 Siedeverzug	110
5.3 Dreiphasige Systeme mit überlagerter Reaktion	114
5.3.1 Eignung der Versuchsapparatur und Versuchsbedingungen	114

5.3.2	Einflussfaktoren: Partikelgröße, Rührerdrehzahl, Phi-Faktor.....	119
5.3.3	Einfluss unterschiedlicher Feststoffpartikel.....	128
5.4	Videometrische Beobachtungen an einer Glasblende.....	134
6.	Simulation der mehrphasigen Druckentlastung.....	141
6.1	Simulationsumgebungen	141
6.1.1	SAFIRE/Vent.....	142
6.1.2	gProms.....	143
6.2	Modellauswahl	144
6.2.1	Szenario	145
6.2.2	Reaktor	145
6.2.3	Untermodele für den Massenstrom.....	146
6.2.4	Untermodele für das Aufwallverhalten.....	148
6.2.5	Stoffeigenschaften	150
6.3	Parameterstudien und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.....	151
6.3.1	Nicht-schäumende dreiphasige Systeme.....	151
6.3.2	Schäumende dreiphasige Systeme	157
6.3.3	Siedeverzug dreiphasiger Systeme	163
6.4	Modellempfehlungen für dreiphasige Systeme	170
6.4.1	Nicht-schäumende Systeme	170
6.4.2	Schäumende Systeme	171
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	174
A	Anhang	178
A.1	Definitionen und Gleichungen.....	178
A.2	Parameterstudie nicht-schäumender Systeme.....	180
A.3	Parameterstudie schäumender Systeme	184
A.4	Parameterstudie des Siedeverzugs.....	187
A.5	Ermittlung der Reaktorparameter für die Simulation	188
A.6	Input-File für nicht-schäumende dreiphasige Druckentlastung	189
A.7	Input-File für schäumende dreiphasige Druckentlastung	193
A.8	Erläuterungen zum Input-File.....	196
A.9	Siedeverzugmodell in gProms	198
	Literaturverzeichnis.....	200

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung von charakteristischen mehrphasigen Druckverläufen.....	5
Abb. 2.2: Schematische Druckverläufe mit zugehörigem Aufwallverhalten für ein nicht-schäumendes System (links) und ein stark schäumendes System (rechts).....	6
Abb. 2.3: Einflussbereich des Feststoffs auf die Druckentlastungsprozesse.....	8
Abb. 2.4: Typische Druckentlastungsverläufe unterschiedlicher Druckentlastungssysteme.....	9
Abb. 2.5: Unterscheidung von Druckentlastungssystemen nach der Cox Chart Methode.....	10
Abb. 2.6: Darstellung der Randwinkel, die eine Reduzierung der kritischen Bildungsenergie im Vergleich zur homogenen Nukleierung zur Folge haben [22].....	14
Abb. 2.7: Strömungsbilderkarte und Strömungsformen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten von Luft und Wasser im vertikalen Rohr [25].....	23
Abb. 2.8: Strömungsbilderkarte und Strömungsformen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten von Luft und Wasser im horizontalen Rohr [25].....	24
Abb. 2.9: Charakterisierung des Schaums anhand des Gasanteils ϕ [48].....	26
Abb. 2.10: Randwinkel θ an der Phasengrenze zwischen Blase, Feststoff und Flüssigkeit [63].....	29
Abb. 3.1: Charakteristischer Verlauf beim gestörten Betrieb eines durchgehenden Hybridsystems.....	36
Abb. 3.2: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid.....	37
Abb. 3.3: Reaktionsmechanismus von der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids [76].....	38
Abb. 3.4: Übersicht und Struktur der behandelten Themen dieser Arbeit.....	44
Abb. 4.1: Schematischer Aufbau des Versuchsstands des ADCII.....	47
Abb. 4.2: Versuchsbehälter: Glasreaktor (links) und Metalldewar (rechts).....	48
Abb. 4.3: Bildausschnitt der montierten Glasblendenkonstruktion an der Abblaseleitung des ADCII.....	50
Abb. 4.4: Vereinfachte Konstruktionszeichnung der Glasblendenkonstruktion mit Flanschen.....	50
Abb. 4.5: Thermal Screening Unit (TS ^U): (1) Testzelle, (2) Drucksensor, (3) Temperatursensor, (4) Heizkammer.....	52
Abb. 4.6: Ausbildung einer Mischungslücke des heterogenen Reaktionssystems Essigsäureanhydrid und Wasser bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min.....	58
Abb. 4.7: Spezifische Wärmekapazitäten der eingesetzten Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur. Messdaten aus DTA-Analysen nach der Saphier-Methode. Fluidaten aus [88] entnommen.....	62
Abb. 5.1: Reproduzierbarkeit des Druckverlaufs im Glasreaktor und im Dewar für ein zweiphasiges System aus Wasser unter Standardbedingungen.....	65
Abb. 5.2: Vergleich der feststoffabhängigen Druckverläufe mit dem Verlauf einer Entlastung aus einem Glasreaktor ohne Feststoffbeteiligung. Als Sonderfälle wurden ein stark schäumendes und ein gelbildendes System untersucht. Feststoffe decken einen Dichtebereich von 0,6-2,7 g/cm ³ und mittlere Partikelgrößen von 18-63 μm ab.....	66
Abb. 5.3: Siedeverzugsverläufe von verschiedenen dreiphasigen und zweiphasigen Systemen.....	67
Abb. 5.4: Aufnahmen der Feststoffoberflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop: Glatte kugelförmige Strukturen (oben) und fragmentförmige raue Strukturen (unten).....	68
Abb. 5.5: Einfluss der Oberflächenstruktur auf den Druckverlauf.....	69
Abb. 5.6: Einfluss der Partikeldurchmesser auf den Druckverlauf bei gleicher Feststoffbeschaffenheit (Dewar).....	69
Abb. 5.7: Einfluss der mittleren Partikeldurchmesser auf den Druckverlauf unterschiedlicher Partikel.....	70
Abb. 5.8: Einfluss der Rohdichte auf den dreiphasigen Druckverlauf.....	71
Abb. 5.9: Einfluss quellender Partikel auf die dreiphasige Druckentlastung.....	72
Abb. 5.10: Darstellung des thermodynamischen Ungleichgewichts bei mehrphasiger Druckentlastung des Glasreaktors im log P-T-Diagramm.....	74
Abb. 5.11: Aufwallverhalten untersuchter Stoffsysteme unter gleichen Randbedingungen. Nicht-schäumende Systeme (a-d) und schäumende Systeme (e-f).....	80
Abb. 5.12: Prozentualer Feststoffaustrag bezogen auf die Gesamtanfangsmasse an Feststoff in ungerührten und gerührten Systemen [9].....	81
Abb. 5.13: Beobachtung der ersten Blasenbildungen im Dewar (links oben: 2-phasig; links unten: 3-phasig) und im Glasreaktor (rechts: 3-phasig) bei $t=0\text{s}$ und $t=0,1\text{s}$	83

Abb. 5.14: Reaktoreinbauten und Oberflächen des Dewars und Glasreaktors.	84
Abb. 5.15: Druck- und Temperaturverläufe bei Variation der Phasenzahl und Beschaffenheit des Reaktors [90].	85
Abb. 5.16: Log P-T-Diagramm mit Gleichgewichtsdaten von Wasser und Messdaten aus der Druckentlastung des Glasreaktors mit unterschiedlichen dreiphasigen Feststoff-Wasser-Systemen.	86
Abb. 5.17: Druck- und Temperaturverläufe vom PTFE-Wasser-System bei Variation der Dewarbeschichtung im Vergleich zur zweiphasigen Druckentlastung.	87
Abb. 5.18: Vergleich nicht-schäumender und schäumender Systeme. Auswirkungen der Schaumstärke auf den Druck-Zeit-Verlauf.	90
Abb. 5.19: Blasenregime bei unterschiedlich starker Schaumbildung:	92
Abb. 5.20: Oberflächenspannung von Falterol und Celluloseether in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration bei Umgebungsbedingungen.	94
Abb. 5.21: Einfluss des Partikeldurchmessers für verschiedene Glaskugelfractionen bei nicht-schäumenden und schäumenden dreiphasigen Systemen bei einer konstanten Falterolkonzentration von 1,1 g/l.	95
Abb. 5.22: Einfluss der Falterolkonzentration bei einer Glaskugelfraktion von 0-50 μm im Glasreaktor.	96
Abb. 5.23: Einfluss der Falterolkonzentration bei einer Glaskugelfraktion von 40-70 μm im Glasreaktor.	97
Abb. 5.24: Einfluss auf den Massenaustrag in Abhängigkeit von der Falterolkonzentration bei einer Glaskugelfraktion von 40-70 μm im Glasreaktor.	98
Abb. 5.25: Einfluss der Rührerdrehzahl bei konstanter Falterolkonzentration und einer Glaskugelfraktion von 40-70 μm im Glasreaktor.	99
Abb. 5.26: Einfluss der Rührerdrehzahl beim System Wasser, PVC und Celluloseether im Dewar.	100
Abb. 5.27: Einfluss der Tensidart bei konstanter Cellulosekonzentration und unterschiedlicher Falterolkonzentration im Glasreaktor.	101
Abb. 5.28: Druckverlauf bei konstanter Cellulosekonzentration und unterschiedlichen Glaskugelfraktion im Glasreaktor.	102
Abb. 5.29: Einfluss des Phi-Faktors bzw. des Versuchsbehälters auf den Druckverlauf für unterschiedlich stark schäumende Systeme.	105
Abb. 5.30: Blasengröße in Abhängigkeit von der Falterolkonzentration.	106
Abb. 5.31: Blasengrößen u. -struktur zu unterschiedlichen Zeiten von zwei unterschiedlich schäumenden dreiphasigen Systemen: links(PVC, Celluloseether, Wasser); rechts(SiLibeads, Falterol, Wasser).	107
Abb. 5.32: Blasengrößen u. -struktur zu unterschiedlichen Zeiten von zwei unterschiedlich schäumenden dreiphasigen Systemen: links (PVC, Celluloseether, Wasser); rechts (SiLibeads, Falterol, Wasser).	108
Abb. 5.33: Ausbildung einer Schaumkrone mit einer konstanten Blasenfrontgeschwindigkeit entlang eines linearen Druckverlaufs.	109
Abb. 5.34: Phänomenologische Beschreibung des Druckverlaufs beim stark schäumenden Vestolit-System.	109
Abb. 5.35: Druckverlauf des Siedeverzugs in Abhängigkeit der Falterolkonzentration.	110
Abb. 5.36: Druckverlauf des Siedeverzugs in Abhängigkeit der Tensidart.	111
Abb. 5.37: Zweiphasige Druckentlastung mit überlagerter Hydrolysereaktion bei unterschiedlichen Ansprechdrücken.	116
Abb. 5.38: Vergleich der adiabatischen Temperaturverläufe für eine zwei- und dreiphasige durchgehende Hydrolysereaktion im Dewar.	117
Abb. 5.39: Reproduzierbarkeit der Druck- und Temperaturverläufe des pseudo-dreiphasigen Referenzsystems mit 2,85 – 3 mm Glaskugeln des Typs Silibead und überlagerter Hydrolysereaktion im Dewar.	118
Abb. 5.40: Einfluss der Partikelgröße auf den Druck- und Temperaturverlauf dreiphasiger reaktiver Systeme bei $P_{\text{set}} = 3$ barg.	120
Abb. 5.41: Einfluss der Partikelgröße auf den Siedeverzug dreiphasiger reaktiver Systeme.	121
Abb. 5.42: Vergleich der dreiphasigen Druckentlastung bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten und überlagerter Reaktion bei $P_{\text{set}} = 3$ barg.	122
Abb. 5.43: Vergleich dreiphasiger reaktiver Systeme bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen in der ersten Sekunde der Druckentlastung.	123
Abb. 5.44: Vergleich der Druck- und Temperaturverläufe reaktiver dreiphasiger Systeme bei unterschiedlichem Phi-Faktor und einer Rührerdrehzahl von 650 U/min bei $P_{\text{set}} = 3$ barg.	125
Abb. 5.45: Einfluss des Phi-Faktors in den erste Sekunden der dreiphasigen Druckentlastung mit überlagerter Reaktion bei $P_{\text{set}} = 3$ barg und einer Rührerdrehzahl von 650 U/min.	125

VIII

Abb. 5.46: Aufwallverhalten und schematischer Druckverlauf eines Silibead-Systems bei überlagerter Hydrolysereaktion.	127
Abb. 5.47: Druckentlastungsverläufe unterschiedlicher Feststoff-Systeme bei überlagerter Hydrolysereaktion und Variation der Dewarbeschichtung (PFA bzw. Edelstahl).	129
Abb. 5.48: Druckentlastungsverläufe eines reaktiven Hybridsystems aus CaCO ₃ bei überlagerter Hydrolysereaktion sowie der Verdrängungsreaktion und Variation der Dewarbeschichtung (PFA bzw. Edelstahl).	131
Abb. 5.49: Prinzipielle Vorgehensweise bei der Auswertung der videometrischen Bildsequenzen.	135
Abb. 5.50: Schematische Druckentlastungsverläufe eines nicht-schäumenden (oben) und eines stark schäumenden dreiphasigen Systems (unten) mit skizzierten Aufwallverhalten im Reaktor und Aufnahmen von charakteristischen Strömungszuständen im Glasreaktor und an einer Glasblende in der Abblaseleitung zu verschiedenen Zeitpunkten der Druckentlastung.	137
Abb. 5.51: Zuordnung der beobachteten Strömungszustände in einer Strömungsbilderkarte mit Strömungsformen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten von Luft und Wasser im horizontalen Rohr.	138
Abb. 6.1: Programm zur dynamischen Simulation von Druckentlastungsszenarien nach DIERS [31].	142
Abb. 6.2: Klassifizierung der Modelle zur Berechnung der kritischen Massenstromdichte [37].	146
Abb. 6.3: Typen von idealisiertem Phasenseparationsverhalten [95].	149
Abb. 6.4: Vergleich gemessener und simulierter Druckverläufe bei unterschiedlichen Feststoffdichten.	152
Abb. 6.5: Ermittelter Dampfmassenstrom aus den gemessenen und simulierten Temperaturverlauf.	154
Abb. 6.6: Druckverläufe optimierter Modellsätze für das System aus PTFE und Wasser.	155
Abb. 6.7: Vergleich der simulierten und gemessenen Daten ausgewählter Falterol-Silibeads-Systeme.	158
Abb. 6.8: Zusammenhang zwischen den Verteilungsparameter C ₀ und der Oberflächenspannung optimierter Druckverläufe der Falterol Silibead Systeme.	159
Abb. 6.9: Vergleich der simulierten und gemessenen Daten der PVC-Celluloseether-Systeme.	160
Abb. 6.10: Verlauf des Feststoffaustrags für verschiedene Aufwallmodelle.	162
Abb. 6.11: Zusammenhang zwischen volumetrischem Dampfanteil und Massendampfanteil bei 6 bar absolut für vier organische Lösungsmittel [112].	164
Abb. 6.12: Schematische Darstellung des Bilanzraumes zur Modellierung des Siedeverzugsverhaltens.	165
Abb. 6.13: Aufwallverhalten und Blasengrößen r eines zweiphasigen Systems:	165
Abb. 6.14: Validierung des Siedeverzugmodells anhand zweiphasiger Druckentlastungen.	166
Abb. 6.15: Abhängigkeiten ausgewählter Modellierungsparameter (rot).	167
Abb. 6.16: Anpassung der 2-phasigen Modellierungsparameter an den gemessenen Siedeverzügen dreiphasiger Systeme.	168
Abb. A.1: Parameterstudie für nicht-schäumende dreiphasige Systeme.	183
Abb. A.2: Parameterstudie für schäumende dreiphasige Systeme.	186
Abb. A.3: Auswirkungen der Modellparameteränderungen auf den Siedeverzugsverlauf.	187

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1: Literaturangaben der Formalkinetik für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid.....	39
Tab. 3.2: Literaturangaben ermittelter Reaktionsenthalpien der Hydrolysereaktion.....	39
Tab. 4.1: Daten der Dewar und des Glasreaktors.....	48
Tab. 4.2: Technische Daten zur verwendeten GC-Säule [84].....	53
Tab. 4.3: Standardeinstellungen für die Siebanalyse.....	53
Tab. 4.4: Daten zu den verwendeten flüssigen Chemikalien.....	59
Tab. 4.5: Wertebereich der eingesetzten Feststoffdaten.....	60
Tab. 4.6: Übersicht über die verwendeten Feststoffe mit REM-Aufnahmen (ZELMI, TU Berlin) der Feststoffpartikel bei 250 bis 1500-facher Vergrößerung.....	61
Tab. 5.1: Reproduzierbarkeit des Massenaustrags eines zweiphasig druckentlasteten Systems im Glasreaktor und im Dewar unter gleichen Randbedingungen.....	75
Tab. 5.2: Prozentualer Massenaustrag untersuchter Feststoff-Wasser-Systeme bei gleichen Druckentlastungsbedingungen im Glasreaktor. Abkürzungen: G=Gesamt; S=Feststoff; L=Flüssigkeit; Index 0=Anfangsfüllmenge.....	76
Tab. 5.3: Flüssigkeits- und Feststoffaustrag in Ma-% in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (Dewar).....	78
Tab. 5.4: Massenaustrag bei Variation der Phasenzahl und Beschaffenheit des Reaktors [90].....	85
Tab. 5.5: Massenaustrag vom PTFE-Wasser-System bei Variation der Dewarbeschichtung im Vergleich zur zweiphasigen Druckentlastung.....	87
Tab. 5.6: Größenordnungen des Massenaustrags unterschiedlicher Druckentlastungssysteme.....	91
Tab. 5.7: Flüssigkeits- und Feststoffaustrag in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (Glasreaktor).....	95
Tab. 5.8: Flüssigkeits- und Feststoffmassenaustrag in Abhängigkeit der Falterolkonzentration für das System SiLibeads (0-50 µm) und Wasser im Glasreaktor.....	96
Tab. 5.9: Flüssigkeits- und Feststoffmassenaustrag in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl beim System SiLibeads (40-50 µm) und Wasser im Glasreaktor.....	99
Tab. 5.10: Flüssigkeits- und Feststoffmassenaustrag in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl beim System PVC + Celluloseether und Wasser im Dewar.....	100
Tab. 5.11: Flüssigkeits- und Feststoffmassenaustrag bei konstanter PVC-Celluloseether-Konzentration in Abhängigkeit der zusätzlichen Falterol-Mengen beim System SiLibeads (40-50 µm) und Wasser im Glasreaktor.....	102
Tab. 5.12: Massenaustrag bei konstanter Celluloseether-Konzentration (1,1 g/l) in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser des Systems SiLibeads und Wasser im Glasreaktor.....	103
Tab. 5.13: Einfluss des Phi-Faktors bzw. des Versuchsbehälters auf den Massenaustrag.....	105
Tab. 5.14: Erreichte Maximalzustände im Dewar bei Variation der Starttemperatur.....	115
Tab. 5.15: Eckdaten zur zweiphasigen Druckentlastung mit überlagerter Hydrolysereaktion bei unterschiedlichen Ansprechdrücken.....	116
Tab. 5.16: Ermittelte Reaktionsdaten der zweiphasigen Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid und Wasser im Dewar bei einem Molverhältnis von 2:3.....	119
Tab. 5.17: Vergleich des integralen Massenaustrags bei unterschiedlichen Partikelgrößen.....	121
Tab. 5.18: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Massenaustrag.....	124
Tab. 5.19: Zustände beim Ansprechen des Druckentlastungsventils.....	124
Tab. 5.20: Einfluss der Wärmekapazität der Reaktoren auf den integralen Massenaustrag bei einer Rührerdrehzahl von 650 U/min.....	126
Tab. 5.21: Massenaustrag bei reaktiven Systemen mit unterschiedlichen Feststoffen und bei konstantem Feststoff- sowie Flüssigkeitsvolumen.....	132
Tab. 5.22: Größenordnungen der Leerrohrgeschwindigkeiten bei einzelnen Strömungsformen von Luft und Wasser im horizontalen Rohr.....	136
Tab. 6.1: Vergleich des Massenaustrags aus Messungen und Simulationen.....	153
Tab. 6.2: Vergleich der Massenausträge aus Messungen mit Simulationen für das PTFE-System.....	156
Tab. 6.3: Vergleich der gemessenen und simulierten Massenausträge.....	161

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche, Strömungsquerschnitt	m ²
c	Konzentration	mol l ⁻¹
C ₀	Radialer Verteilungsparameter	--
c _p , (\bar{c}_p)	(mittlere) spezifische Wärmekapazität	J g ⁻¹ K ⁻¹
C _p , (\bar{C}_p)	(mittlere) Wärmekapazität	J K ⁻¹
d	Durchmesser	m
E _A	Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹
F	Kraft	N
f ₀	Füllgrad zum Anfangszeitpunkt	--
G	Gesamtmasse	kg
g	Erdbeschleunigung	m s ⁻²
j	Gesamtvolumenstromdichte	m s ⁻¹
k	Geschwindigkeitskonstante bei Reaktion n-ter Ordnung	(l/mol) ⁿ⁻¹ s ⁻¹
k _∞	Häufigkeitsfaktor einer Reaktion n-ter Ordnung	(l/mol) ⁿ⁻¹ s ⁻¹
k ₀	Heterogenitätsfaktor	--
L	Flüssigkeitsmasse	kg
m	Masse	kg
p	Druck	N m ⁻²
P	Leistung	J s ⁻¹
r	Radius	m
R	Universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S	Feststoffmasse	kg
S	Schlupf	--
T	Temperatur	K, °C
t	Zeit	s
u _{drift}	Dampfdriftgeschwindigkeit	m s ⁻¹
V	Volumen	m ³
W	Arbeit	J
w	Geschwindigkeit	m s ⁻¹
X	Umsatz	--

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
γ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
Δh_{LV}	massenspezifische Verdampfungsenthalpie	J g^{-1}
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
ΔT_{ad}	Adiabatische Temperaturerhöhung	K
ε	Volumetrischer Dampfgehalt	--
ρ	Dichte	kg m^{-3}
η	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
η	Wirkungsgrad der Heizspirale	--
ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
φ	Gasvolumenanteil in Schäumen	--
φ_{m}	Feststoffmassenanteil	--
σ	Grenzflächenspannung	N m^{-1}
ϕ	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit	--

Abkürzungen und Indizes

Symbol	Bedeutung
0	Ausgangs- oder Anfangszustand
abs	absolut
B	Blase
barg	Einheit für Überdruck in bar (gauge)
ESA	Essigsäureanhydrid
g	Gas bzw. Dampf
ges	gesamt
H	Haft
krit	kritisch
l	flüssig
max	maximal
min	minimal
P	Partikel
R	Reaktor
S	Siedepunkt
set	Zustand bei Ansprechdruck bzw. –temperatur
v	Dampf

1. Einleitung

Für die Dimensionierung von ein- und zweiphasigen Druckentlastungseinrichtungen an druckführenden Behältern oder Reaktoren existieren zahlreiche technische Regeln und Berechnungsmodelle. Da die Druckentlastungsvorgänge bei dreiphasigen Dampfdrucksystemen, bestehend aus Feststoff, Flüssigkeit und dem zugehörigen Dampf und/oder einem permanenten Gas, nicht ausreichend untersucht worden sind, existieren hierfür noch keine Auslegungsvorschriften. Aus diesem Grund werden in der chemischen Industrie häufig stark konservative Annahmen getroffen, die zu erheblichen Überdimensionierungen der Druckentlastungseinrichtungen führen können.

Das langfristige Forschungsziel ist daher die Entwicklung von Regeln bzw. das Erkennen zugrunde liegender Gesetzmäßigkeiten zur Auslegung von Notentspannungseinrichtungen für die Druckentlastung heterogener reaktiver Gemische mit dreiphasigem Abströmen.

Hierfür werden im experimentellen Teil dieser Arbeit die Mechanismen der dreiphasigen Druckentlastung nicht-schäumender, schäumender sowie thermisch durchgehender Systeme charakterisiert. An einem adiabaten Druckkalorimeter wird das Druckentlastungsverhalten unter Berücksichtigung der aus der Literatur bekannten Wechselwirkungen der fluid-dynamischen, thermodynamischen und reaktionskinetischen Vorgänge beim Aufwallen sowie beim Abströmen des mehrphasigen Gemisches untersucht. Der Einfluss unterschiedlicher Feststoffeigenschaften auf den Druck- und Temperaturverlauf sowie der transiente Massenausstrag stehen dabei im Vordergrund der Untersuchungen. Erweitert werden die Ergebnisse durch die optische Erfassung des Aufwall- und Abströmverhaltens mit einer schnellen CCD-Kamera.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wird die Eignung der bewährten zweiphasigen Modelle zur Beschreibung dreiphasiger schäumender sowie nicht-schäumender Druckentlastungsverläufe in Abhängigkeit diverser Feststoffeigenschaften mit Hilfe der Simulationsumgebungen SAFIRE/Vent (TU-HH) und gProms[®] geprüft und bewertet.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse werden Auslegungsempfehlungen gegeben und neue Ansätze zur Modellierung dreiphasiger Druckentlastungssysteme abgeleitet.

2. Grundlagen zur Druckentlastung

In diesem Kapitel werden nach einem historischen Abriss die wesentlichen theoretischen Grundlagen der Druckentlastung dargestellt. Auf diesem Stand der Wissenschaft ist die vorliegende Arbeit aufgebaut. Es werden sowohl thermo- als auch fluiddynamische Vorgänge beschrieben, die einen Druckentlastungsverlauf entscheidend beeinflussen. Insbesondere sollen bekannte Einflüsse der Stoffeigenschaften auf das Druckentlastungsverhalten mehrphasiger reaktiver und nicht-reaktiver Systeme dargestellt werden.

2.1 Allgemeines zur Druckentlastung

In der chemischen Industrie werden überwiegend chemische Reaktionen in Druckbehältern durchgeführt. Überschreitungen des zulässigen Innendrucks von druckführenden Behältern können beispielsweise durch externen Energie- bzw. Substanzeintrag (Beheizung oder Druckanschlüsse) sowie von internen Energieeinträgen (exotherme Reaktion) hervorgerufen werden [1]. Als Teil eines sicherheitstechnischen Schutzkonzeptes werden Reaktoren durch Druckentlastungsarmaturen geschützt, damit diese auch bei Betriebsstörungen, zum Beispiel bei einem Ausfall der Kühlung, noch den mechanischen, chemischen und thermischen Beanspruchungen genügen.

Die Vorgänge nach dem Ansprechen der Sicherheitseinrichtungen werden als Druckentlastung bezeichnet. Ziel ist dabei das unkontrollierte Ausströmen oder Bersten von Druckbehältern bzw. Reaktoren durch Reduzierung der inneren Energie des Systems zu verhindern und den Druck bis unterhalb des tolerierbaren Berstdruckes zu führen. Realisiert wird diese Energiedissipation bei Dampfdrucksystemen durch Austragen von Masse und Nutzung der Verdampfungskühlung, wobei sich gegenüber Entlastungsbeginn eine niedrigere Temperatur des Systems mit entsprechendem Dampfdruck einstellt.

Ein wesentlicher Schritt bei der Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen ist daher die Berechnung der benötigten Druckentlastungsfläche und des sicher abzuführenden Massenstroms [1, 2].

Wird der durchströmbare Querschnitt einer Entlastungsarmatur zu groß bemessen, können an nachgeschalteten Abblaseleitungen und Apparaten neue Gefahren durch Kapazitätsüberschreitungen entstehen. Beispielsweise können plötzliche Entlastungen und große austretende

Massenströme sehr große Impulskräfte verursachen oder Druckschwankungen hervorrufen, die zu starken mechanischen Belastungen der gesamten Anlage führen [3]. Ein zu gering bemessener Entlastungsquerschnitt kann hingegen aufgrund der zu geringen Energie-dissipation zum Bersten des Apparates führen [4].

In der Druckbehälterverordnung (DruckbehV) von 1980 wurde daher gefordert, dass Druckbehälter für die vorgesehene Betriebsweise den mechanischen, chemischen und thermischen Beanspruchungen sicher genügen müssen [5]. Die Anforderungen sind in den AD-Merkblättern „Sicherheitseinrichtungen gegen Drucküberschreitung“ zusammengefasst [2]. Druckbehälter müssen demnach mit Sicherheitsarmaturen, wie Sicherheitsventile oder Berstscheiben, ausgerüstet werden, um den Behälter vor unzulässigen Betriebsbedingungen, d.h. einem Überschreiten des Auslegungsdrucks zu schützen.

Die Druckbehälterverordnung wurde im Zuge der europäischen Neuordnung zum 1. Januar 2003 aufgehoben. Enthaltene Regelungen sind in die europäischen Druckgeräterichtlinie und in die Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) überführt und durch die technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS) ergänzt worden. Der „Stand der Technik“ wird heute in weiteren Vorschriften, wie zum Beispiel den EN-Normen, den DIN-Normen oder den VDI-Richtlinien, aktualisiert. Bezüglich der Auslegung von Sicherheitsarmaturen für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Druckentlastungssysteme mit dreiphasigem Abströmen besteht noch Forschungsbedarf. Daher sind diese nicht in den genannten Regelwerken enthalten.

Mit der Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen für mehrphasige Systeme beschäftigt sich die Sicherheitstechnik systematisch erst seit den letzten 40 Jahren. Auf Grund der hohen Komplexität der physikalischen und chemischen Vorgänge gestaltet sich die Auslegung von Sicherheitsarmaturen in diesem Bereich meist schwierig.

Aus dieser Motivation heraus schloss 1976 das American Institute of Chemical Engineers (AIChE) das industrielle Technologiebündnis „Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS)“ mit Ingenieuren, Wissenschaftlern und der Industrie. Das Ziel der DIERS-User-Group war es nicht nur, über Sicherheitstechnik zu diskutieren, sondern aktive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen für zweiphasige reaktive Prozessströme zu leisten. 1986 wurden die gewonnenen Erkenntnisse im DIERS Workbook [6] zusammengefasst. Die beschriebenen DIERS-Methoden wurden bis heute weiterentwickelt und in rechnergestützte Simulations-

umgebungen implementiert. Sie bilden die Grundlage für Untersuchungen zu mehrphasig abströmenden Druckentlastungssystemen.

Die Methoden zur Auslegung von zweiphasigen Systemen, wie Flüssigkeit/Gas oder Flüssigkeit/Dampf, gelten als gut erforscht und haben sich etabliert (ISO 4126). Einen Überblick über Auslegungskriterien von Druckentlastungseinrichtungen zweiphasiger Strömungen stellt die Health and Safety Executive (HSE) in [7] bereit. Es existieren jedoch nur wenige Empfehlungen zur Auslegung von Entlastungssystemen, wenn die Druckentlastung dreiphasig erfolgt und Feststoffpartikel mit ausgetragen werden. Damit ein Modell zur Berechnung der dreiphasigen Druckentlastung eines durchgehenden Reaktors entwickelt werden kann, sind Kenntnisse über das Aufwall- bzw. das Abströmverhalten notwendig. Erst dann können Voraussagen über transiente Massenströme der festen, flüssigen und dampfförmigen Phase sowie den damit verbundenen Energieaustrag abgeleitet werden. Erst seit der Jahrtausendwende wurden dreiphasige Systeme von der HSE [8] und von R. Beyer [9] systematisch untersucht. Deren experimentelle Ergebnisse werden im Kap. 3 zusammengefasst.

2.2 Druckentlastungsverlauf

Die Druckentlastung bei einem mehrphasigen System mit einer überlagerten chemischen Reaktion ist grundlegend mit der Entlastung eines entsprechenden nicht-reaktiven Systems vergleichbar. Beide Entlastungsvorgänge zeigen einen ähnlichen charakteristischen Ablauf, der sich am schematisierten Druckverlauf in Abb. 2.1 verfolgen lässt. Größere Unterschiede können sich ergeben, wenn die Energiezufuhr bei exothermer fortschreitender Reaktion größer ist als der Energiebetrag, der durch die Entlastung und den Stoffaustrag abgeführt wird. In diesem Fall kann es zu einem sehr starken Wiederanstieg des Behälterdrucks, der weit über dem Entlastungsdruck liegen kann [10], kommen. In welchem Ausmaß ein unzulässiger Überdruck bei dreiphasigen Systemen entstehen kann, ist noch zu untersuchen und Gegenstand dieser Arbeit.

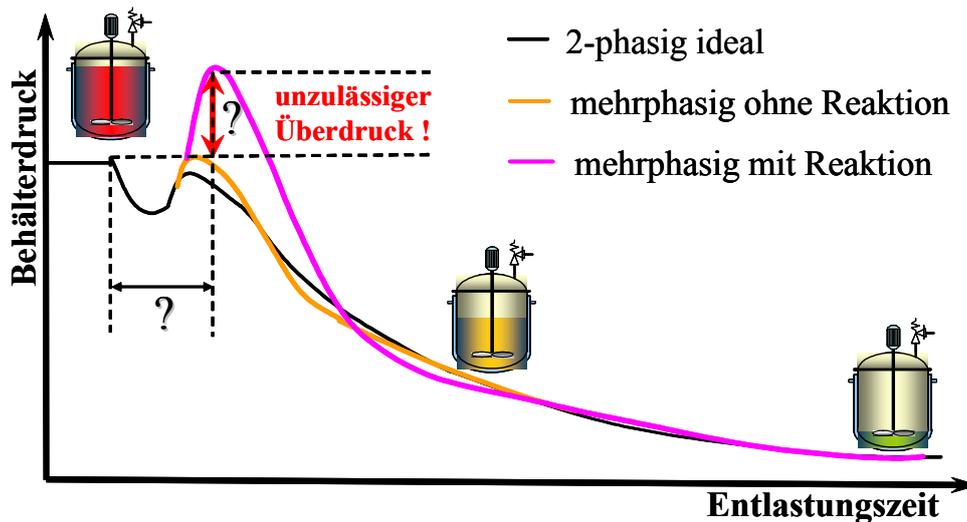


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von charakteristischen mehrphasigen Druckverläufen.

Die komplexen Vorgänge und die Vielzahl von möglichen Druckentlastungsszenarien machen eine Unterteilung des Forschungsbereiches notwendig. Es wird bei Druckentlastungssystemen durchgehender Reaktionen zwischen Dampfdrucksystemen, gasabsplattend Systemen und Hybridsystemen unterschieden. Letztere enthalten sowohl kondensierbare Dämpfe als auch Permanentgas [1]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Druckentlastung nur bei Dampfdrucksystemen betrachtet. Diese unterscheiden sich im Entlastungsverhalten deutlich von den gasabsplattend Systemen.

Eine Unterscheidung der Systeme nach Anzahl der zu erwartenden Phasen des Entlastungsstromes ist für die Wahl der Auslegungsvorschriften ebenfalls von Bedeutung. Ob ein System ein-, zwei-, drei- oder mehrphasig entlastet wird, hängt neben den Stoffeigenschaften unter anderem vom Design und der Befüllung des Behälters ab. So kann beispielsweise eine Druckentlastung bodenseitig oder domseitig am Reaktor erfolgen.

Eine weitere Unterteilung von Druckentlastungssystemen erfolgt mit Hilfe der Trägheit der beteiligten Fluide in niedrigviskos (Viskosität $< 0,1 \text{ Pa s}$) und hochviskos (Viskosität $> 0,1 \text{ Pa s}$) [11], bzw. durch das Aufwallverhalten bei stark turbulenten (churn turbulent flow) oder eher laminaren Strömungszuständen (bubbly flow). Schäumende Systeme werden dadurch gekennzeichnet, dass sie ein im Vergleich zu nicht-schäumendem System höheren Gas- oder Dampfanteil in der flüssigen Phase besitzen.

Der Druckverlauf einer zweiphasigen domseitigen Druckentlastung eines Dampfdrucksystems und die Vorgänge in einem Reaktor sind von zahlreichen Autoren [3, 9, 12, 13] beschrieben worden, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nur auf relevante Grundlagen eingegangen wird. In Abb. 2.2 sind schematisch der Druckverlauf sowie das charakteristische Aufwallverhalten eines niedrigviskosen, feststofffreien, nicht-schäumenden und nicht-reagierenden Systems

dargestellt. Das Verhalten eines entsprechenden schäumenden Systems wird dem ebenfalls in Abb. 2.2 gegenübergestellt.

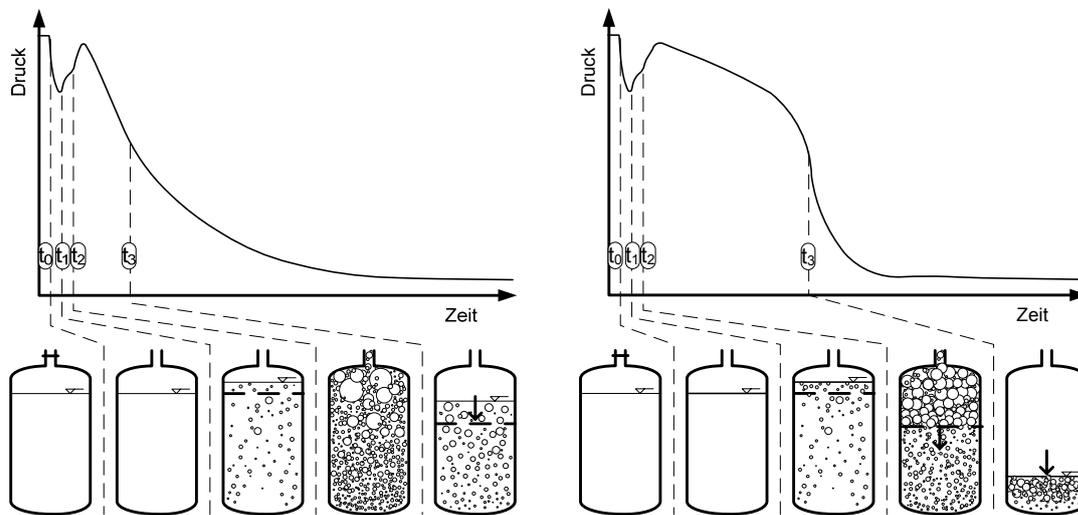


Abb. 2.2: Schematische Druckverläufe mit zugehörigem Aufwallverhalten für ein nicht-schäumendes System (links) und ein stark schäumendes System (rechts).

Der Vorgang lässt sich in vier Abschnitte unterteilen. Ausgehend von einem geschlossenen Behälter liegt der Reaktorinhalt im thermischen und fluiddynamischen Gleichgewichtszustand vor. Die Druckentlastung beginnt bei t_0 mit dem Öffnen der Sicherheitsarmatur. Im ersten Abschnitt zwischen t_0 und t_1 baut sich der Druck bei zunächst gleich bleibender Temperatur aufgrund des Siedeverzuges sehr schnell ab. Der einphasige Entlastungsstrom enthält nur Dampf aus dem Gasraum. Durch das entstehende thermodynamische Ungleichgewicht erfolgt bei t_1 eine Spontanverdampfung der überhitzten Flüssigkeit. Die Zeitspanne zwischen plötzlicher Drucksenkung und dem Einsatz der Verdampfung wird als Siedeverzugszeit definiert. Ab dem Zeitpunkt der ersten Blasenbildung kühlt sich das System bis zum momentan vorliegenden Gleichgewichtszustand ab. Der resultierende Dampfmassenstrom kann ab t_1 so groß werden, dass ein rapider Druckabfall verhindert und ein Druckwiederanstieg verursacht wird. Ohne weitere Energiezufuhr kann dabei maximal der Ansprechdruck erreicht werden. Bei exothermen reaktiven Systemen oder ähnlichen Wärmequellen im Reaktor kann hingegen bei ausreichend enger Entlastungsöffnung der Ansprechdruck, wie in Abb. 2.1 skizziert, überschritten werden. Das Flüssigkeitsniveau bzw. das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch im Reaktor steigt durch den sich bildenden Dampf an und erreicht je nach Füllgrad des Reaktors und Aufwallstärke des Systems die Entlastungseinrichtung. Durch die mitgerissene und verdrängte Flüssigkeitsphase kann hier

der Druckverlauf im Druckwiederanstieg ein Wendepunkt aufweisen, wobei sich der Druckanstiegsgradient ab t_2 bis zum Erreichen des lokalen Maximums verringert.

Der weitere Druckabbau im Abschnitt t_2 bis t_3 erfolgt mehrphasig, wobei der Druckverlauf leicht konvex, konkav oder linear verlaufen kann. Mit der Verdampfung und dem Massenausstrag verringert sich zunehmend die Energie im Reaktor und die Aufwallhöhe wird allmählich reduziert. Die Flüssigkeitsoberfläche erreicht nach t_3 nicht mehr die Entlastungseinrichtung und der Druckverlauf geht fließend über in eine einphasige Druckentlastung. Die Druckentlastung ist bei offenen Systemen beendet, wenn der thermodynamische Gleichgewichtszustand mit der Umgebung erreicht wird.

Bei dreiphasigen Systemen ist das Verhalten der beteiligten Feststoffpartikel zu beachten. Sie werden beim Aufwallen bis an die Druckentlastungseinrichtung bei ausreichend großer Leerrohrgeschwindigkeit des Dampfes im Vergleich zur Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffpartikel mit der flüssigen Phase ausgetragen. Der Einfluss des Feststoffs auf das Entlastungsverhalten lässt sich stark vereinfachend in drei Kategorien klassifizieren:

1. Feststoffe wirken als Blasenkeime.
2. Feststoffe schränken den Entlastungsstrom an der Blende ein.
3. Feststoffe ändern die Innere Energie des Systems.

Zudem müssen bei der Untersuchung des Druckentlastungsverhaltens folgende Einflussfaktoren berücksichtigt werden:

- Feststoffeigenschaften
(*Dichte, Wärmekapazität, chemische Zusammensetzung*)
- Partikelform, -größe, -oberfläche
- Randbedingungen
(*Feststoffanteil, Füllgrad, thermische Inertheit*)
- Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den Fluiden
(*Viskosität, Löslichkeit, Oberflächenspannung, pH-Wert, ...*).

Durch die Anwesenheit des Feststoffs im Druckentlastungssystem werden also das Aufwallverhalten, der Druck-Zeit-Verlauf und der Massenausstrag beeinflusst. Von besonderem Interesse bei den durchzuführenden Untersuchungen dreiphasiger Systeme sind

die Beschreibungen der thermo- und fluiddynamischen Vorgänge in Abhängigkeit der Feststoffbeteiligung. Hierzu werden grundlegende Theorien und Gesetzmäßigkeiten vorgestellt, die zum besseren Verständnis dieser Arbeit dienen.

2.3 Thermo- und fluiddynamische Vorgänge

Im Folgenden werden die für das Verständnis des Druckentlastungsprozesses notwendigen Grundlagen nach Ursachen und Wirkungen geordnet. Im Mittelpunkt steht dabei der Einfluss von Feststoffen. Als grobe Orientierung dient das in Abb. 2.3 skizzierte Schema.

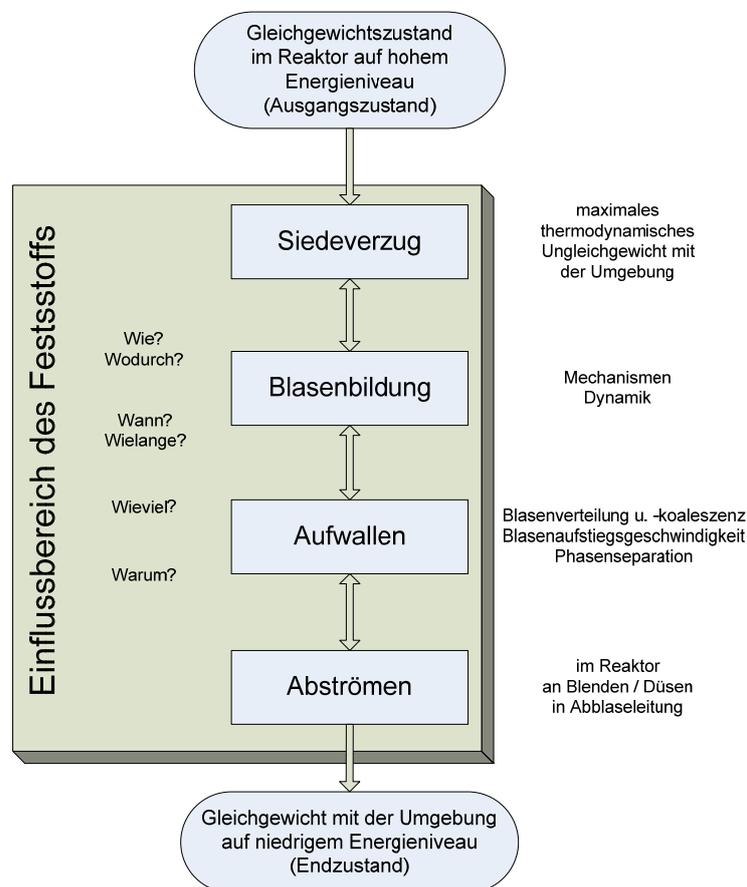


Abb. 2.3: Einflussbereich des Feststoffs auf die Druckentlastungsprozesse.

2.3.1 Dampfdruck- und gasentlösende Systeme

Zur Reduzierung der Fehlerquellen und zur besseren experimentellen Reproduzierbarkeit setzt eine reine Untersuchung von Dampfdrucksystemen eine Entgasung voraus. Dampfdrucksysteme unterscheiden sich nämlich in den thermo- und fluiddynamischen Druckentlastungsvorgängen von den gasbildenden oder gasentlösenden Systemen. Während die treibende Kraft bei Dampfdrucksystemen die überhitzte Flüssigkeit ist, wird der Druckabbau im gasentlösenden System durch die Übersättigung eines Gases in der Flüssigkeit bestimmt [13]. Bei einem spontanen Druckabfall bilden die in der Flüssigkeit gelösten Gase Blasenkeime. Durch die anschließende gleichmäßig verteilte Blasenbildung entsteht ein Gas-Flüssigkeitsgemisch, dessen Volumen sich vergrößert und aufwällt. Im Vergleich zu Dampfdrucksystemen ist das Blasenwachstum bei gasentlösenden Systemen vom Stofftransportwiderstand abhängig und dadurch vergleichsweise langsamer als der Verdampfungsvorgang. Die Auswirkungen dieser unterschiedlichen Blasenbildungsgeschwindigkeiten sind charakteristisch und im Druck-Zeit-Verlauf (s. Abb. 2.4) wieder zu finden [13].

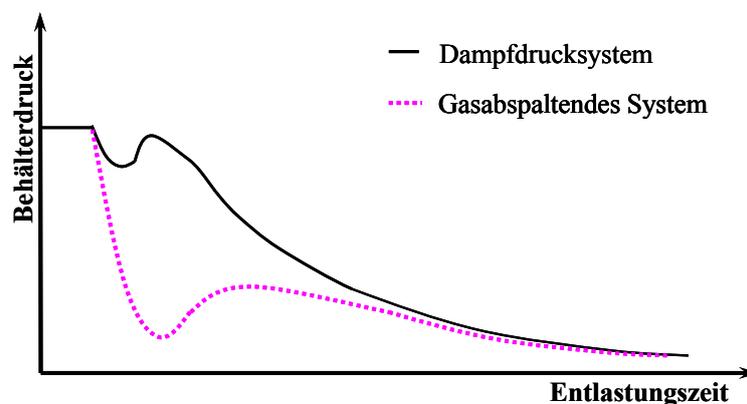


Abb. 2.4: Typische Druckentlastungsverläufe unterschiedlicher Druckentlastungssysteme.

Ein weiteres Merkmal von nachverdampfenden Dampfdrucksystemen ist, dass beim Phasenübergang flüchtiger Komponenten die latente Wärme dem System entzogen wird. Hybrid- oder Gassysteme haben durch die Produktion nicht kondensierbarer Gase nur einen geringen oder keinen Kühlungseffekt und - anders als bei Dampfdrucksystemen - einen vernachlässigbaren Dampfdruck, wodurch hohe Temperaturanstiege bzw. -maxima erreicht werden können [11].

Der Unterschied zwischen Dampfdrucksystemen und Hybrid-, bzw. Gassystemen wird in Abb. 2.5 anhand von charakteristischen Kurvenverläufen nach der Cox-Chart-Methode

deutlich. Bei einem linearen Verlauf der Messwerte handelt es sich um ein reines Dampfdrucksystem. Ein nicht linearer Verlauf zeigt an, dass nicht kondensierbare Gase enthalten sind. Anzumerken ist jedoch, dass dieses Unterscheidungskriterium ungenau wird, wenn starke nichtideale physikalische Eigenschaften der Komponenten vorliegen oder Gemische einen weiten Bereich der Siedepunkte abdecken [7].

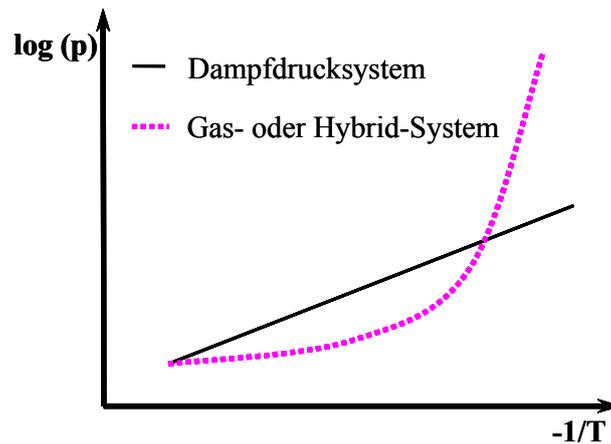


Abb. 2.5: Unterscheidung von Druckentlastungssystemen nach der Cox Chart Methode.

2.3.2 Siedeverzug

Allgemein wird als Siedeverzug das Phänomen bezeichnet, dass unter bestimmten Bedingungen eine Flüssigkeit über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden kann [14]. Dieser kann in engen, hohen Gefäßen durch glatte, ebene Gefäßwände, geringe Konvektion und einem hohem Reinheitsgrad der Flüssigkeit begünstigt werden. Andererseits kann der Siedeverzug durch Störungen wie Rühren bzw. Schütteln der Flüssigkeit sowie durch Verwendung von Siedesteinen verhindert bzw. reduziert werden.

Bei der Druckentlastung können Siedeverzüge mit dem Öffnen der Druckentlastungsarmatur auftreten, wobei bei gleich bleibender Temperatur ein schneller einphasiger Druckabfall das System ins thermodynamische Ungleichgewicht führt.

Die Zeitspanne zwischen plötzlicher Drucksenkung und dem Einsetzen der spontanen Verdampfung entspricht der Siedeverzugszeit. Sie wird in der Literatur jedoch teilweise geringfügig unterschiedlich definiert. So bestimmt Friedel in [15] die Siederverzugszeit experimentell bis zum Auftreten erster optisch wahrnehmbarer Blasengrößen von 100 μm . In dieser Definition sind somit teilweise die Keimbildung und das Blasenwachstum enthalten [16]. Auch wenn aus sicherheitstechnischer Betrachtungsweise der Siederverzug

vernachlässigbar ist, weil er weniger als eine Sekunde dauert und der Druck anschließend wieder annähernd auf den Ansprechdruck ansteigt, lohnt es sich den Druckverlauf genauer zu untersuchen. Dieser Verlauf gibt Aufschluss über die Größe des thermodynamischen Ungleichgewichts, der Heftigkeit der anschließenden Nachverdampfung sowie des damit verbundenen Aufwallens des Behälterinhalts.

Durch Variation verschiedener geometrischer und stofflicher Einflussgrößen konnten maßgebliche Abhängigkeiten der Druckabbaugeschwindigkeit und Flüssigkeitsüberhitzung mit Hilfe der Kältemittel R 12, R 22 und R 114 untersucht werden [16]. Mit zunehmender Größe des Entlastungsquerschnitts, zunehmendem Füllgrad oder zunehmendem Ansprechdruck werden die Siedeverzugszeiten kürzer. Begründet wird dieses Verhalten mit dem zunehmenden Dampfmassenstrom, wobei der einphasige Druckabbau schneller erfolgen kann und damit ein größeres Ungleichgewicht in gleicher Zeit erzeugt wird. Durch die Variation der Einflussgrößen und Stoffwerte ändert sich zwar die Verzugszeit, z.B. mit größer werdendem Entlastungsquerschnitt, nähert sich aber asymptotisch einem unteren Grenzwert von 50 ms an. Gedeutet wird dies von Friedel [16] als erforderliche Mindestzeit für die Aktivierung der Siedekeime und für das Wachsen der Blasen bis zur optischen Wahrnehmbarkeit.

Für die in Gas-Flüssigkeits-Gemischen auftretenden Entlöseverzugszeiten sollten im Prinzip die gleichen physikalischen Zusammenhänge gelten [16]. Bei schneller Druckentlastung eines gasentlösenden Stoffsystems wird aufgrund des Stofftransportwiderstandes der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht annähernd erreicht [13]. Dadurch wird im Vergleich zu Dampfdrucksystemen bei gasentlösenden Systemen ein größerer Druckabbau zu Beginn der Druckentlastung möglich (vgl. Abb. 2.4).

Die Siedeverzugszeit endet mit der Bildung erster stabiler Siedekeime, wonach sich die Blasenbildung anschließt und eine plötzliche Verdampfungsfront unter kräftigem Stoß vom Boden an die Oberfläche hin ausbildet. Durch die anschließende explosionsartige Volumenzunahme bei der Verdampfung entsteht eine Druckwelle, die Flüssigkeit mitreisen kann.

2.3.3 Blasenbildung und Blasenwachstum

Das Druckentlastungsverhalten nach einem Siedeverzug ist vom Aufwallverhalten und ursächlich vom Blasenbildungsverhalten abhängig. Die Blasenbildung und das anschließende Blasenwachstum verursachen eine Schwächung des Druckabbaus im Reaktor [9]. Um den Einfluss des Feststoffs auf das Druckentlastungsverhalten untersuchen zu können, wird im Folgenden ein Überblick über die verschiedenen Blasenbildungsmechanismen gegeben.

Bei der Blasenentstehung lassen sich die Mechanismen der spontanen und der erzwungenen Blasenbildung [17] unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit bleibt die erzwungene Blasenbildung, durch mechanischen Eintrag von Gasen (z.B. Eindüsen oder Rühren) in eine Flüssigkeit, unberücksichtigt. Der spontanen Blasenbildung geht eine Keimbildung voraus.

Es existieren zwei grundsätzliche Theorien zur Keimbildung, die homogene und die heterogene [17]. Im Fall des klassischen homogenen Keimbildungsmodells entstehen stabile Siedekeime in einer reinen Flüssigkeit ohne jegliche Störung durch Dichtefluktuationen. Bilden sich hierbei Molekülcluster mit erhöhtem Energieniveau und erreichen diese eine kritische Keimgröße, so entstehen Siedekeime. Die erforderliche treibende Kraft zur homogenen Keimbildung ist die Überhitzung, die mehrere hundert Grad erreichen kann [4, 18].

Während bei gasentlösend aufwallenden Systemen vorwiegend Gasblasen durch homogene Keimbildung entstehen, ist bei siedend aufwallenden Systemen die heterogene Keimbildung eher von Bedeutung [10]. Liegt ein großes thermodynamisches Ungleichgewicht vor, also eine große Überhitzung, dann bildet sich eine größere Anzahl von Siedekeimen an energetisch begünstigten Orten. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Blase an technisch rauen Oberflächen, kleinste Fremdpartikel oder durch gelöstes Gas entsteht, ist wesentlich größer. In diesem Fall kann auf die heterogene Keimbildungstheorie zurückgegriffen werden, wobei Blasenbildungen bei deutlich geringeren Überhitzungen möglich sind [12, 16]. Die Keimbildung erfolgt durch Dichtefluktuation an Keimstellen, wie vollständig benetzten Oberflächen, Blasen, Gasresten, Verunreinigungen oder Partikeln. Bevorzugt entstehen Blasen an hydrophoben rauen Oberflächen [19].

Mechanismus der Blasenbildung:

Der Verdampfungsvorgang von Flüssigkeit an Feststoffen ist sowohl von der Temperatur als von der Beschaffenheit und Struktur der Oberfläche abhängig [20]. Eine Blasenbildung erfolgt wegen einer Dampfdruckerniedrigung bei ausreichender Überhitzung ΔT über der Siedetemperatur T_S an einer Blasenkeimstelle. In Abhängigkeit von der Oberflächenspannung

γ , der Flüssigkeitsdichte ρ_l , der massenspezifischen Verdampfungsenthalpie Δh_{LV} und dem Krümmungsradius r der Feststoffrauigkeit lässt sich folgende Aktivierungsbedingung für Blasenkeimstellen angeben [20]:

$$r_{\text{aktiv}} \geq \frac{2 \cdot \gamma \cdot T_s}{\rho_l \cdot \Delta h_{LV} \cdot \Delta T} \quad (2.1)$$

Je größer die Überhitzung ist, desto kleinere Krümmungsradien sind notwendig, um Keimstellen zu aktivieren. Erst wenn ein kritischer Blasenradius r_{aktiv} erreicht oder überschritten wird, kann eine Blase wachsen. Untersucht man hingegen schäumende Systeme, so ist der folgende Zusammenhang aufschlussreich: Bei gleicher Überhitzung und Stoffdaten der Flüssigkeit nimmt mit abnehmender Oberflächenspannung der notwendige Krümmungsradius zur Bildung aktiver Keimstellen proportional ab. Damit stehen in technischen Systemen zunehmend Keimstellen zur Verfügung. Eine Verstärkung der Blasenbildung ist mit einer Erhöhung der Keimanzahl an konisch rauen Oberflächen oder durch Einsatz poröser Feststoffe möglich, wobei die der Verdampfung zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird [20].

In der Praxis wird dieser Effekt zur Verhinderung von Siedeverzügen angewendet. Der Einsatz von porösen, weitgehend inerten Siedesteinen soll durch ihre rauen Oberflächen die Bildung einer homogenen Molekülanordnung der Flüssigkeit verhindern. Weiterhin können sich ungebundene Gase in den Poren bei Erwärmung ausdehnen und als Siedekeim fungieren. Blasen werden bevorzugt an den Stellen gebildet, an denen die Oberfläche der Phasengrenzfläche aufgrund der Oberflächenspannung konkav gekrümmt ist und sich ein kleinerer Dampfdruck in der Gasphase und ein höherer Siedepunkt einstellt [4, 14]. Wird ein System jedoch mit den Siedesteinen vor dem Einsatz entgast, dann geht die Wirkung verloren. Bei sehr kleinen Krümmungsradien kondensiert die Blase wieder, wenn die Blase nicht mehr im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit steht [21].

Je größer das Ungleichgewicht bei einem Siedeverzug ist, desto größer ist die Druckdifferenz Δp zwischen dem Druck zu Beginn der Druckentlastung und dem lokalen Druckminimum und desto niedriger ist die benötigte Energie, um eine aktive Blase zu bilden. Um aus einem Keim eine aktive Blase mit einem kritischen Durchmesser zu bilden, muss die von der Oberflächenspannung abhängige Arbeit W_{krit} aufgewendet werden [22]:

$$W_{krit,0} = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta p^2} .$$

Nach der heterogenen Keimbildungstheorie reduzieren Feststoffoberflächen die Blasenbildungsenergie. Mit folgendem empirischen Ansatz berechnen Gerum et al. [23] die Wahrscheinlichkeit einer Blasenbildung zum Zeitpunkt t im Volumen V durch die Keimbildungsrate J mit der Boltzmannkonstante k und der Keimstellendichte Z:

$$J_{het} = C \cdot \exp\left(-\frac{W_{krit,0}}{kT}\right) \cdot V \cdot t = V \cdot t \cdot Z \left[\frac{6\sigma}{(3-b)\pi M} \right]^{1/2} \cdot \exp\left(-k_0 \frac{16\pi\sigma^3}{3kT\Delta p^2}\right)$$

$$Z(t) = \int_0^t J(t) dt$$

Ein Heterogenitätsfaktor k_0 beschreibt die anteilige Minderung der Aktivierungsenergie, die aufgrund von Randwinkeleffekten (s. Abb. 2.6) an der Feststoffoberfläche auftritt:

$$k_0 = \frac{W_{krit}}{W_{krit,0}} = \frac{1}{4} \cdot \left[2 - 3 \sin\left(\theta_B - \frac{\beta_B}{2}\right) + \sin^3\left(\theta_B - \frac{\beta_B}{2}\right) \right] .$$

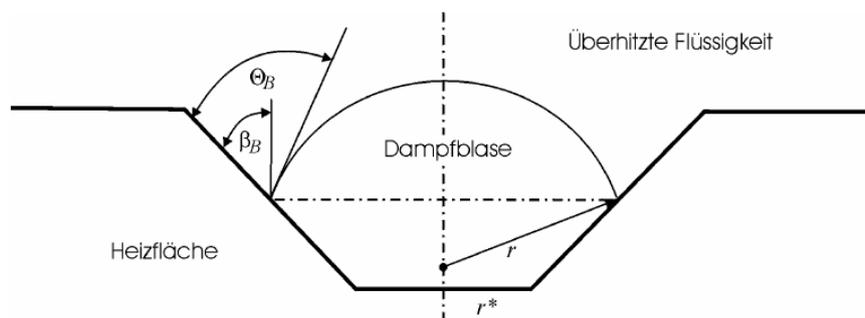


Abb. 2.6: Darstellung der Randwinkel, die eine Reduzierung der kritischen Bildungsenergie im Vergleich zur homogenen Nukleierung zur Folge haben [22].

Eine Blase bleibt solange an einem Feststoff haften, bis sie durch Auftriebs- oder Strömungskräfte von der Keimstelle abgelöst wird. Es wirken gleichzeitig Halte- und Ablösekräfte an der Blase. Gehalten wird die Blase von der Grenzflächenkraft F_σ , die proportional zum Porendurchmesser und zur sich zeitlich mit dem Blasenwachstum ändernden Oberflächenspannung ist [24]:

$$F_\sigma = d_{\text{Pore}} \pi \sigma(t) .$$

Als Ablösekraft steht der Grenzflächenkraft die Differenz aus Auftriebskraft und Gewichtskraft ($F_A - F_G$) entgegen, die proportional zur Dichtedifferenz $\Delta\rho$ und zum Volumen V_B der Blase ist:

$$F_A - F_G = \Delta\rho g V_B \quad .$$

Obwohl der Blasenabriss ein dynamischer Vorgang ist, zeigt eine grobe Abschätzung für den resultierenden Blasendurchmesser die Haupteinflussfaktoren auf die Blasenbildung. Vernachlässigt man die Widerstandskräfte und die Trägheitskräfte, die bei der Blasenentstehung vom umgebenden Fluid resultieren, so lässt sich im Kräftegleichgewicht der Blasendurchmesser in ruhenden Medien wie folgt bestimmen:

$$d_{\text{Blase}} = \sqrt[3]{\frac{6 d_{\text{Pore}} \sigma}{g \Delta\rho}} \quad .$$

Die Einflussfaktoren auf die Blasenbildung und –bewegung unterscheiden sich in ruhenden und strömenden Medien, bei denen Scherkräfte berücksichtigt werden müssen. Der Ablösevorgang einer Dampfblase unterscheidet sich ebenfalls in Abhängigkeit von Rauigkeit und Porosität der Oberflächen. Einen detaillierten Überblick über Blasenbildungsmodellen, Ablösemechanismen und weiteren Einflussfaktoren sind in [24] und [20] beschrieben.

Nach dem Abreißen einer Dampfblase von einer rauen Oberfläche wachsen die Blasen in der überhitzten Flüssigkeit zu Beginn nur durch die Trägheit der umgebenden Flüssigkeit schnell an. Das Wachstum größerer Blasen wird wesentlich durch die Wärmeleitung in der umgebenden Flüssigkeit beeinflusst [4]. An der Ablösestelle kann Restdampf bleiben, der ähnlich wie die abgelösten Blasen als Keimstelle für weitere Blasen wirkt. Ist die Wandüberhitzung des Systems nicht ausreichend hoch kondensiert der Restdampf vollständig und die Blasenkeimstelle wird inaktiv [20].

2.3.4 Fluiddynamik

Nach einem Siedeverzug und den ersten Blasenbildungen kann davon ausgegangen werden, dass ausreichend viele Blasen bzw. Keime im Reaktor vorhanden sind, weshalb der Einfluss der Keimbildungsgeschwindigkeit auf das Druckentlastungsverhalten abnimmt. Stattdessen ist der weitere Verlauf der Druckentlastung von der Kinetik der Blasenbildung abhängig.

Während diese Vorgänge für zweiphasige Systeme bereits bekannt sind, fehlen für dreiphasige Systeme aufgrund unzureichender experimenteller Untersuchungen noch grundlegende Kenntnisse zur Modellbildung. Ausschlaggebende Faktoren für ein verändertes fluiddynamisches Druckentlastungsverhalten sind Randbedingungen, wie Feststoffanteil oder Suspensionsgrad der Feststoffpartikel, die beispielsweise das rheologische Verhalten und damit das Aufwallen im Reaktor sowie das Abströmen am engsten Querschnitt der Entlastungsarmatur beeinflussen. Die Fluiddynamik bei einer Druckentlastung ist u.a. von der Dichte, der Oberflächenspannung und der Viskosität abhängig. Für eine Berechnung der transienten Druckentlastungsvorgänge kommt erschwerend hinzu, dass diese Größen temperatur- und konzentrationsabhängig sind.

In den folgenden Abschnitten wird willkürlich die Fluiddynamik während einer Druckentlastung aufgeteilt in das real stark gekoppelte Verhalten beim Aufwallen und beim Abströmen des Reaktorinhalts, um die Transparenz über die beteiligten Phänomene zu erhöhen.

2.3.4.1 Aufwallverhalten

Die Bedeutung des Aufwallverhaltens und damit der herrschenden Strömungsformen im Reaktor sowie die Ursachen, die zu dem jeweiligen Strömungsverhalten führen, kann anhand der ausgetragenen Entlastungsmenge verdeutlicht werden. Damit zusammenhängend sind zunächst die Blasenauftiegschwindigkeit, die Blasenkoaleszenz bzw. der Blasenzerfall, die Blasenverteilung und die Phasenseparation zu betrachten.

Blasenaufstiegsgeschwindigkeit

Das Strömungsfeld im Reaktor wird entscheidend von der Blasen- oder Partikelbewegung bestimmt. Die Kenntnis über die Vorgänge an Blasen oder festen Partikel sind nicht nur für die Vorhersage des Aufwallverhaltens von Bedeutung, sondern auch für eine Vorausberechnung von Wärme- und Stofftransportprozessen erforderlich. Letzteres hat beispielsweise einen großen Einfluss auf diffusionsgehemmte reaktive Druckentlastungssysteme.

Die stationäre Partikelbewegung eines kugelförmigen Feststoffpartikels oder einer Blase kann auf die Gewichtskraft F_G , Auftriebskraft F_A und Widerstandskraft F_W zurückgeführt werden [25].

$$F_G = g \rho_P \frac{\pi}{6} d_P^3$$

$$F_A = g \rho_l \frac{\pi}{6} d_P^3$$

$$F_W \equiv \zeta \rho_l \frac{\pi}{4} d_P^2 \frac{w_P^2}{2}$$

Im Kräftegleichgewicht ergibt sich die stationäre Endgeschwindigkeit fester oder fluider kugelförmiger Partikel gemäß der Bewegungsgleichung:

$$w_P = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{|\rho_P - \rho_l|}{\rho_l} g d_P \frac{1}{\zeta}} .$$

Die absolute Partikelbewegung w_{abs} ergibt sich aus der Überlagerung der Partikelgeschwindigkeit w_P und der Fluidgeschwindigkeit w_l gemäß $w_{\text{abs}} = w_P + w_l$.

An der Phasengrenzfläche der Partikel werden mit dem Widerstandsbeiwert ζ Druck- und Reibungskräfte erfasst. Der Widerstandsbeiwert ist eine Funktion der dimensionslosen Geschwindigkeit, der Reynoldszahl Re [25]:

$$\zeta = \frac{24}{Re} + \frac{3,73}{\sqrt{Re}} - \frac{4,83 \cdot 10^{-3} Re^{1/2}}{1 + 3 \cdot 10^{-6} Re^{3/2}} + 0,49 \quad \text{mit} \quad Re = \frac{w_P d_P}{\nu_l} .$$

Für den Widerstandsbeiwert von Gasblasen mit einer Kugelform gilt [25]:

$$\zeta_B = \frac{16}{\text{Re}_B} + \frac{14,9}{\text{Re}_B^{0,78}} \left(\frac{1}{1 + 10 \text{Re}_B^{-0,6}} \right) \quad \text{mit} \quad \text{Re}_B = \frac{w_B d_B}{\nu_f} .$$

Anhand der Reynoldszahl wird deutlich, dass die Viskosität der Flüssigkeit in der Fluidodynamik eine wesentliche Rolle einnimmt und das Aufwallverhalten entscheidend beeinflusst.

Aufgrund der beweglichen Phasengrenzen fluider Partikel kann ihre geometrische Form von einer Kugel abweichen und Formschwingungen durchführen oder instabil werden und sich zerteilen. Der größte stabile Blasendurchmesser d_E bestimmt sich aus dem Kräftegleichgewicht gemäß

$$d_E \pi \sigma = \frac{\pi}{6} d_E^3 \Delta \rho g .$$

Zu berücksichtigen ist, dass oberflächenaktive Substanzen, wie Tenside, Salze oder Verunreinigungen, sich an der Phasengrenzfläche anreichern und zur Stabilisierung der Grenzfläche führen.

Hauptsächlich bewegen sich fluide oder feste Partikel im Partikelschwarm, wodurch die Flüssigkeit nicht mehr als ruhendes Medium angenommen werden kann. Zudem ist ein erhöhter Impulstransport an die Wand oder an benachbarte Partikel zu berücksichtigen. Beide Einflüsse wirken sich daher auf die Partikelgeschwindigkeit aus.

Bei instationären Partikelbewegungen muss die Trägheitskraft $F_T = F_G - F_A - F_w$ berücksichtigt werden, die mit einem entsprechendem Widerstandsbeiwert ζ_b beschrieben wird [25]:

$$\rho_P V_P \frac{dw_P}{dt} = V_P (\rho_P - \rho_l) \cdot g - \zeta_b \frac{\rho_f}{2} w_P^2 A_P .$$

Blasenkoaleszenz bzw. Blasenzerfall

Nach der Keimbildung und dem Wachstum der neu gebildeten dispersen Phase kann auch nachfolgend Koaleszenz oder Blasenzerfall stattfinden. Wegen der turbulenten und

instationären Strömungsverhältnisse im druckentlastenden Reaktor sind die Einflussgrößen von Blasenkoaleszenz bzw. Blasenzerfall nur schwer zu erfassen [26]. In dreiphasigen Systemen kommt es durch die suspendierten Feststoffpartikeln zusätzlich zu einem veränderten Verhalten von Blasenkoaleszenz und Blasenzerfall, wobei die Vorgänge bisher nur unzureichend experimentell untersucht werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf dieses Problem nicht näher eingegangen und auf entsprechende Literaturquellen der Strömungstechnik oder auf aktuelle Forschungsarbeiten am Institut für Mehrphasenprozesse der Universität Hannover verwiesen.

Phasenseparation und Blasenverteilung

Aufsteigende Blasen in der Flüssigkeit verursachen axiale und radiale Geschwindigkeits-effekte. Dadurch beeinflussen sie die Phasenseparation oder die Blasenverteilung im Reaktor und somit das gesamte Druckentlastungsverhalten [27]. Das Separationsverhalten lässt sich mit Hilfe der Strömungs- und Dichteverteilung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Geschwindigkeiten über den Behälterquerschnitt und über die Höhe mit sogenannten Drift-Flux-Modellen beschreiben. Als Einflussfaktoren sind Größen aus der Geometrie (z.B. Behälter-, Blasendurchmesser), aus der Hydrodynamik (z.B. Phasengeschwindigkeiten) und aus der Thermodynamik (z.B. Zustandsgrößen, Viskosität, Verdampfungsenthalpie) relevant [28].

Das Separationsverhalten von Blasen aus einer Flüssigkeit ist maßgebend für das Verhalten des Flüssigkeitsspiegels. Entscheidend hierbei ist die Relativbewegung zwischen den Fluiden, die von den oben beschriebenen thermodynamischen Zustandsgrößen aber auch vom zeitlichen Verlauf der Druckabsenkung abhängt [28]. Steigen Blasen theoretisch ungehindert auf, separieren sie von der Flüssigkeit ohne den Flüssigkeitsspiegel anzuheben. Praktisch ist die Phasenseparation jedoch gehemmt. Bei einem schnellen Druckabbau im Behälter wird mehr Dampf in Form von Blasen erzeugt als durch die Flüssigkeitsoberfläche entweichen kann. Dadurch kann Flüssigkeit die Entlastungsarmatur am Behälterkopf erreichen und den Massendurchsatz erheblich erhöhen. Mit zunehmender Viskosität des Gemisches und bei zunehmender Schaumbildung wird die Separation des Dampfes geringer und die Aufwallhöhe nimmt entsprechend stärker zu. Bei dreiphasigen Systemen werden zusätzlich die Bedingungen geschaffen, um suspendierte Feststoffpartikel mit der Flüssigkeit auszutragen.

Für die Auslegung von Druckentlastungsarmaturen ist demnach entscheidend, ob eine ein-, oder mehrphasige Druckentlastung zu erwarten ist. Reine Dampfströmungen benötigen aufgrund der realisierbaren höheren Volumenstromdichten im Gegensatz zum mehrphasigem Abströmen eine kleinere Entlastungsfläche. Der Grenzfüllgrad¹ für reine Dampfströmungen ist stark vom System abhängig. Als Entscheidungshilfe geben Schmidt und Westphal [29-31] für senkrecht stehende Reaktoren mit einem Höhe-Durchmesser-Verhältnis von eins bis drei folgende Größenordnungen an:

System / Strömungsform	Grenzfüllgrad vor Entlastung
niedrigviskos, nicht-schäumend, ungleichmäßige Blasenbildung, churn turbulent flow	> 95 %
niedrigviskos, nicht-schäumend, gleichmäßige Blasenbildung, churn turbulent flow	> 70 %
viskos (> 100 mPas), nicht-schäumend, bubbly flow	> 20 %
schäumend, homogenes Aufwallen	> 20 %

Je nach System kann am Ende einer Druckentlastung aufgrund des unterschiedlichen Separationsverhaltens der Restfüllgrad des Reaktors unterschiedlich stark ausfallen. Als Größenordnung können folgende Werte angenommen werden [7, 32]:

System / Strömungsform	Restfüllgrad nach Entlastung
einphasig	> 80 %
churn turbulent flow	ca. 35 %
bubbly flow	ca. 20 %
nicht natürlich schäumend	> 10 %
natürlich schäumend	2 – 5 %

Prinzipiell sind die Druckentlastungsvorgänge von niedrigviskosen und hochviskosen Systemen vergleichbar. Sie unterscheiden sich jedoch im verlangsamten Druckabbau und im höheren Massenausstrag aufgrund des veränderten Aufwall- bzw. des reduzierten Separations-

¹ Füllgrad ab dem ein zwei- oder mehrphasiges Abströmen erfolgt.

verhaltens [10]. Bei dreiphasigen Systemen führt eine Erhöhung des Feststoffmassenanteils in einer homogenen Suspension zu einer Erhöhung der Viskosität [9]. Die homogene Verteilung der Feststoffpartikel, kann z. B. durch Rühren oder durch das turbulente Aufwallen erfolgen. Die HSE [7] empfiehlt daher bei der Modellierung des Aufwallverhaltens die Viskosität der Suspension anstelle der Viskosität der reinen Flüssigkeit anzuwenden. Einen umfangreichen Überblick empirischer Ansätze zur Berechnung der Viskositäten oder Dichten von Suspensionen geben Hochstein [33] und Poletto [34]. Sokolichin [35] vergleicht numerische Modelle zur Beschreibung von turbulenten Zweiphasenströmungen und entwickelt das Drift-Flux-Modell weiter. Auf eine detaillierte Erläuterung der Modelle zur Beschreibung von Zweiphasenströmungen sowie dem Dampfgehalt, der Blasenverteilung, der Phasenseparation bzw. der Aufwallhöhe wird nur kurz bei der Abhandlung der Simulationsmodelle im Kap. 6 eingegangen, da diese ausführlich in zahlreichen Literaturquellen beschrieben worden sind [4, 7, 9, 11, 12, 36].

2.3.4.2 Abströmverhalten

Das Abströmverhalten während einer Druckentlastung ist an das Aufwallverhalten gekoppelt. Dieses wird wiederum von den Vorgängen an der Entlastungsarmatur beeinflusst. Um den Einfluss des Feststoffs auf das Druckentlastungsverhalten beim Abströmen an einer Blende und in der Abblaseleitung bei dreiphasigen Systemen untersuchen zu können, sollen im Folgenden notwendige Grundlagen der zweiphasigen Strömung und Strömungsformen in horizontalen und vertikalen Rohren dargestellt werden.

Mit dem Austrag von Masse wird aus dem Reaktor Energie über die Abblaseleitung abgeführt. Aus sicherheitstechnischer Perspektive ist es erwünscht einen hohen Energieinhalt schnellstmöglich auf ein akzeptables Niveau zu führen. Als beschränkende Faktoren für einen sehr großen Massenstrom sind Trägheitskräfte, Reibungskräfte und die daraus resultierenden Druckverluste an der Entlastungsarmatur und in der Abblaseleitung verantwortlich.

Bei einphasigen Strömungen im engsten Querschnitt eines Drosselorgans, wie der Blende, ist unter Annahme einer reibungsfreien, adiabaten Strömung die Geschwindigkeit eines kompressiblen Systems durch die stoffspezifische isentrope Schallgeschwindigkeit c_s

begrenzt [37]. Das Produkt aus Dichte und der Schallgeschwindigkeit entspricht der kritischen Massenstromdichte G_{krit} :

$$G_{\text{krit}} = \rho c_s \quad \text{mit} \quad c_s = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s^{\frac{1}{2}} .$$

Für zweiphasige bzw. mehrphasige Strömungen kann der kritische Massenstrom nicht mehr durch die thermodynamische Zustandsgröße c_s berechnet werden und bedarf eines Modells. Unter der Annahme gleicher Phasendrucke und Verwendung der flächengemittelten Dichte des Phasengemisches wird die Definition der Schallgeschwindigkeit auf mehrphasige Systeme modifiziert:

$$c_{2\text{-phasig}} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_m} \right)_s^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit} \quad \rho_m = \frac{1}{A} \int_A \rho \, dA = \varepsilon_v \rho_v + \varepsilon_l \rho_l .$$

Durch die Beschreibung der mittleren Dichte mit Hilfe der Definitionsgleichungen (vgl. Anhang A.1) des volumetrischen Dampfgehalts ε_v eines zweiphasigen Systems und durch Differenzierung der Phasendichten (ρ_v, ρ_l), des Dampfmassenstromanteils \dot{x} sowie des Schlupfs S nach dem Druck p , lässt sich folgende Berechnungsgleichung für die kritische Massenstromdichte zweiphasiger Gemische von den Einphasenströmungen ableiten [37]:

$$c_{2\text{-phasig}} = \left\{ \underbrace{\left[\varepsilon_v^2 + \varepsilon_v \varepsilon_l \frac{\rho_l}{\rho_v} \right]}_{(a)} \frac{\partial \rho_v}{\partial p} + \underbrace{\left[\varepsilon_l^2 + \varepsilon_v \varepsilon_l \frac{\rho_v}{\rho_l} \right]}_{(b)} \frac{\partial \rho_l}{\partial p} + \underbrace{(\rho_v - \rho_l) \frac{\varepsilon_l}{\dot{x}(1-\dot{x})}}_{(c)} \frac{\partial \dot{x}}{\partial p} - \underbrace{\varepsilon_v \varepsilon_l (\rho_v - \rho_l)}_{(d)} \frac{\partial S}{\partial p} \right\}^{\frac{1}{2}} .$$

Dieses Modell veranschaulicht die Einflussgrößen der kritischen Strömungsverhältnisse mehrphasiger Systeme, die durch Druckänderungen verursacht werden [28]. Neben den Schallgeschwindigkeiten von den reinen Phasen {Term (a) und (b)}, dem Stofftransport zwischen den Phasen {Term (c)} wird der Impulsaustausch bzw. die Geschwindigkeitsänderung zwischen den Phasen {Term (d)} beschrieben. Letzteres beschreibt die Abhängigkeit der kritischen Massenstromdichte G_{krit} von der Phasenverteilung und daher von der herrschenden Strömungsform in der Entlastungsarmatur. Es genügen geringe Volumen-

anteile Flüssigkeit zu einer einphasigen Dampfströmung, um die Schallgeschwindigkeit des zweiphasigen Gemisches im Vergleich zu den einphasigen Werten stark zu reduzieren [37].

Zur Beschreibung des kritischen Durchsatzes einer dreiphasigen Entlastungsströmung durch Blenden haben Hilfiker [38] und Covelli [39, 40] Untersuchungen mit einer Wasser-Quarzsand-Suspension durchgeführt und ein Modell entwickelt. Sie stellen fest, dass ein größerer Massendurchsatz bei einem Anteilsbereich bis zu zehn Prozent Feststoff durch Minimierung des Druckabfalls an der Blende möglich ist und eine starke Zunahme des Druckabfalls bei weiterer Erhöhung des Feststoffanteils erfolgt. Nach dem bisherigen Stand der Forschung sind exakte Angaben über den Zeitpunkt und die Menge des Feststoffaustrags während einer Druckentlastung nicht möglich. Daher können nur konservative Annahmen für mehrphasige kritische Massenströme getroffen werden. Da eine starke Reduktion des Gesamtmassenstroms oder im Extremfall eine Verstopfung der effektiven Druckentlastungsblende durch Feststoffpartikel bzw. Agglomerate sicherheitstechnisch relevant ist, wird im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Quellstärke der zeitliche Feststoffaustrag näher untersucht.

Bei zweiphasigen Strömungen bilden sich in Rohrleitungen je nach Phasenanteil und Strömungsgeschwindigkeiten bestimmte Strömungsformen aus, die sich in Strömungsbilderkarten darstellen lassen. In Abb. 2.7 und Abb. 2.8 sind Strömungsbilderkarten dargestellt, die für eine vertikale bzw. eine horizontale Rohrströmung und ein zweiphasiges System aus Luft und Wasser gelten.

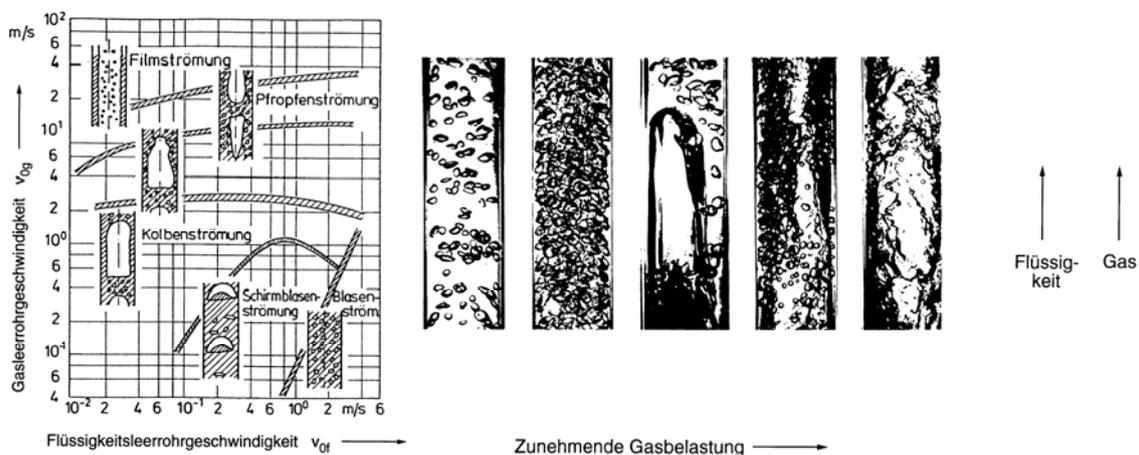


Abb. 2.7: Strömungsbilderkarte und Strömungsformen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten von Luft und Wasser im vertikalen Rohr [25].

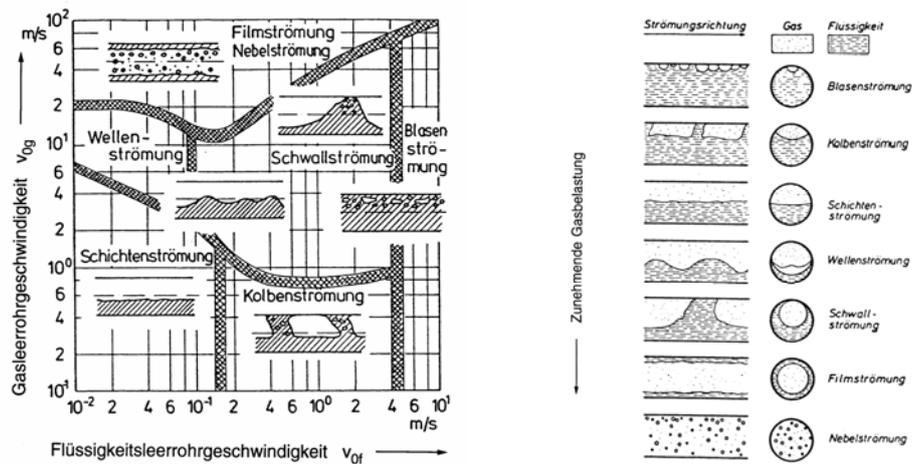


Abb. 2.8: Strömungsbilderkarte und Strömungsformen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten von Luft und Wasser im horizontalen Rohr [25].

Sie stellen einen Zusammenhang von Übergangsbereichen der Strömungsformen bei entsprechenden Leerrohrgeschwindigkeiten der Phasen dar. Die Gültigkeit dieser Karten beschränkt sich jedoch auf die experimentell vorgegebenen Randbedingungen, wie Dichte und Viskosität der einzelnen Phasen sowie Rohrdurchmesser oder Neigungswinkel [25].

Eine ausführliche Darstellung und Modellierungen der aus der Literatur bekannten Strömungsbilderkarten horizontaler und vertikaler Rohrströmungen für Gas-Flüssigkeits- oder Feststoff-Flüssigkeitsströmungen geben folgende Quellen: [41], [42], [43]. Für schäumende zweiphasige Rohrströmungen und für dreiphasige Strömungen existieren verhältnismäßig wenige Kenntnisse über die Strömungsformen. Wilkens [44] untersuchte horizontale Luft-Wasser-Rohrströmungen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen und stellt fest, dass Strömungsbilderkarten von schäumenden Systemen stark abhängig sind von der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz bzw. der resultierenden Oberflächenspannung.

Der Kenntnisstand über dreiphasige Strömungen ist vergleichsweise gering, was nicht zuletzt daran liegt, dass dreiphasige Massenströme sehr schwierig zu bestimmen sind [45]. Strömungsbilderkarten für dreiphasige Strömungen sind sehr selten und existieren z.B. für Luft-Wasser-Öl-Gemische [46]. Untersuchungen von dreiphasigen Strömungen aus Gas, Flüssigkeit und Feststoffpartikel werden z.B. in Blasensäulen durchgeführt [47].

2.3.5 Schäumende Systeme

Schäumende Systeme kommen in der chemischen Industrie häufig vor. Deren Verhalten im Prozess vorherzusagen ist eine herausfordernde Aufgabe. Insbesondere durch unerwünschten Schaumanteil können Betriebsstörungen von Anlagenteilen schnell zum Ansprechen von Druckentlastungsarmaturen und ggf. zum Störfall führen. Bei Schaumbildung oder Überschäumen im Reaktor, Kondensatoren bzw. Rohrleitungen ist mit Anreicherung bzw. Austrag von Schadstoffen oder Reaktanden sowie mit Beeinträchtigung von benachbarten Anlagenteilen zu rechnen [48]. Aus sicherheitstechnischer Sicht ist die Verringerung des nutzbaren Reaktorvolumens sowie der damit verbundenen Kühlfläche oder die Verschlechterung des Mischungszustandes unerwünscht, da die Kühlleistung des Reaktors herabgesetzt werden kann und ein Kühlpannenszenario mit schnell durchgehender Reaktion forciert. Wird zudem die Druckentlastungseinrichtung nur für einphasiges Abströmen ausgelegt und ist aufgrund dieser Annahme ein Auffangbehälter nicht vorgesehen, so kann das unter Umständen zum katastrophalen Ereignis führen, wie es sich 1993 beim Hoechst-Störfall in Frankfurt-Griesheim ereignet hat [49].

Um das Verhalten von schäumenden dreiphasigen Systemen auch im Falle einer Druckentlastung beherrschen zu können, werden heute noch experimentelle Untersuchungen vorausgesetzt, da der geringe Kenntnisstand keine Auslegungskriterien erlaubt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Aufwall- und Abströmverhalten schäumender dreiphasiger Systeme während einer Druckentlastung systematisch untersucht. Mit dem Ziel, die Einflussfaktoren eines druckentlastenden repräsentativen Systems unter Berücksichtigung der Feststoffeigenschaften und Versuchsbedingungen beschreiben zu können, werden zunächst wesentliche theoretische Grundlagen von Schäumen zusammengefasst.

Was sind Schäume?

Die IUPEC [50] definiert einen Schaum als Dispersion mit großem volumenbezogenen Gasanteil, welche blasenförmig in einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gel dispergiert vorliegt. Die Anordnung und die Struktur der Blasen sind stark vom System abhängig. Bei flüssigen Schäumen wirken oberflächenaktive Substanzen wie Tenside auf die Oberflächenspannung der Grenzfläche zwischen zwei Phasen und reduzieren die thermodynamische freie Energie des Systems [51]. Tenside zeichnen sich dadurch aus, dass

eine geringe Menge genügt, um die Oberflächenspannung zu verringern. Durch den hydrophoben und hydrophilen Aufbau von amphiphilen² Molekülen können diese eine Grenzschicht, z.B. zwischen Wasser und Luft bzw. Dampf, bilden [14]. Der hydrophile Teil richtet sich zum Wasser aus, während der hydrophobe Rest des Moleküls sich der Gasphase oder einem weniger polaren Feststoff zuwendet. Bei einer Konzentrationserhöhung der oberflächenaktiven Substanzen ist bis zum Erreichen der systemspezifischen kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) die Grenzfläche vollständig belegt, weshalb eine weitere Absenkung der Oberflächenspannung nicht mehr möglich ist [52]. Die Wechselwirkungskräfte verhindern oder verzögern zudem die Koaleszenz von Blasen. Überschüssige Tensidmoleküle führen zur Bildung von Mizellen³ oder Liposomen⁴ [14, 17, 53]. Ausschlaggebend für die Stabilität von Schäumen ist die Elastizität und Viskosität des Grenzflächenfilms. Stark hydratisierte Elektrolyte wie Natriumchlorid bewirken hingegen an der Wasseroberfläche eine Zunahme der Oberflächenspannung [17].

Klassifizierung von Schäumen

Schäume lassen sich anhand des Gasvolumenanteils ϕ unterscheiden (s. Abb. 2.9). Die Fähigkeit, Schäume zu bilden, wird über den prozentualen Anteil an Luftvolumen pro Volumen der Suspension im stationären Zustand bei konstanter Begasung definiert. Bei einem niedrigen Gasvolumen pro Gesamtvolumen liegt ein feuchter Schaum vor. Die Filmdicke ist so groß, dass sich Schaumblasen nicht gegenseitig beeinflussen und eine kugelige Form aufweisen [48]. Führt beispielsweise die Drainage zu einem geringen Flüssigkeitsanteil ($1-\phi$), dann handelt es sich um trockene Schäume, die aus Gasblasen mit dünnen Flüssigkeitsfilmen bestehen und eine Polyederform besitzen.

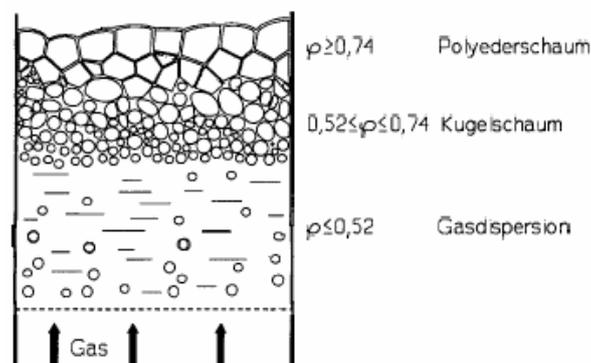


Abb. 2.9: Charakterisierung des Schäume anhand des Gasanteils ϕ [48].

² Chemische Eigenschaft einer Substanz, sowohl hydrophil als auch lipophil zu sein.

³ Spontane Aggregatbildung aus amphiphilen Molekülen bzw. grenzflächenaktiven Substanzen.

⁴ Kugelförmige Anordnung von oberflächenaktiven Molekülen in einer Flüssigkeit.

Schäume lassen sich weiterhin durch ihre Stabilität oder durch die Schaumfähigkeit über die Zerfallszeit charakterisieren. Da Schäume keinen starren Körper bilden, sind zeitabhängige Prozesse oder Parameter wie Schaumbildungsmenge, der Flüssigkeitsfluss in den Grenzschichten (Drainage) oder die Verbindung (Coarsening) sowie der Zerfall einzelner Schaumzellen (Collapse) nur schwer zu ermitteln [54]. Schecker und Friedel [55] unterscheiden Systeme nach ihrer Schaumfähigkeit in starke (synthetische) und schwache (natürliche) Schäumer. Eine Vorhersage des Schaumverhaltens ist allein anhand von Stoffdaten nicht möglich und bedarf experimenteller Untersuchungen [29]. Der Technische Ausschuss für Anlagensicherheit gibt in der Anleitung TAA-GS-18 eine Konvention an, dass die Flüssigkeit ein schäumendes System darstellt, wenn mehr als 60 % der Anfangsfüllmenge ausgetragen wurde [30]. Zu schärferen Kriterien kommen Schecker [56], Wehmeier [12] und Oster [3] durch eigene Untersuchungen. Demnach gelten Systeme als schäumend, wenn bei einem Füllgrad von 90 % der bezogene Massenausstrag $> 40 \%$ beträgt oder ein Grenzfüllgrad von $\leq 20 \%$ vorliegt.

Untersuchungen haben gezeigt, dass Schäume auch durch Nanometer große Feststoffpartikel erzeugt werden können [57-59]. Binks [60] gibt einen umfangreichen Überblick über die Vergleichbarkeit von oberflächenaktiven Substanzen mit Partikel im Nanometerbereich anhand der Partikelgrößen, Art der oberflächenaktiven Substanz und deren Konzentrationen. Eine Schaumbildung ohne oberflächenaktive Substanzen ist durch Partikel deshalb möglich, weil die Partikel die Koaleszenz von Blasen verhindern, indem sie sich an den Grenzflächen aufhalten und Monolayer (engl.: Einzelschicht) bilden [58]. Diese Phänomene führen letztendlich zum Schaumverhalten. Die Schaumfähigkeit in dreiphasigen Systemen ist in Abwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen antiproportional zu der Partikelgröße, proportional zu der Partikelkonzentration sowie zu der Polydispersität [58]. Insbesondere durch den pH-Wert lassen sich die Wechselwirkungskräfte zwischen Partikel und Blasenoberfläche verändern [57], was sich auch auf den Massenausstrag von Feststoff aus dem Druckbehälter auswirken kann.

Die Fähigkeit von Nanopartikeln schäumende Systeme zu erzeugen wird jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigt, da die untersuchten Partikeldurchmesser im Mikrometerbereich liegen und beispielsweise durch Abrieb erzeugte Feststoffpartikelreste vernachlässigbar sind.

2.3.6 Partikelaustragung durch Blasen

Der Austrag von Feststoffpartikel durch aufsteigende Blasen (Partikelschleppe) hängt von den Wechselwirkungen zwischen Partikel und Blasenoberfläche ab. Interessant ist, dass bei zahlreichen, nicht-schäumenden, dreiphasigen Druckentlastungsuntersuchungen festgestellt worden ist, dass der Feststoffaustrag trotz auftretender starker Turbulenzen im Reaktor sehr gering ist [8, 9]. Bei stark schäumenden Systemen ist hingegen mit einem höheren Feststoffaustrag zu rechnen. Um diese Beobachtungen phänomenologisch untersuchen zu können, ist grundlegendes Wissen über die Zusammenhänge beim Partikelaustrag durch Blasen notwendig. Raltson [61] und Stechmesser [62] geben einen Überblick über die Wechselwirkungskräfte zwischen aufsteigenden Blasen und den anhaftenden Partikeln in einer Flüssigkeit sowie deren Möglichkeit zur Modellierung.

Um den Massenausstrag von Feststoffpartikeln durch gebildete Dampfblasen während einer Druckentlastung besser verstehen zu können, lohnt es sich, die Vorgänge bei der Druckentlastungsflotation näher zu betrachten. Die Flotation (engl.: to float - schwimmen) ist ein physikalisches Trennverfahren, das in einer Flüssigkeit suspendierte Feststoffpartikel mit einem mittleren Korndurchmesser zwischen 5 und 5000 μm durch anhaftende Gasblasen an die Oberfläche transportiert [63]. Hierbei spielen die Oberflächenbenetzbarkeit und die mittlere Größe der Gasblasen eine entscheidende Rolle für die Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblase sowie die Kollisionsrate mit dem Feststoff [64]. Kleine Gasblasen lagern sich leichter an Feststoffe an als große. Haben beispielsweise Luftblasen im Wasser einen größeren Durchmesser als 150 μm , dann können aufgrund der schnelleren Aufstiegsgeschwindigkeit und der daraus resultierenden Turbulenz die vorhandenen Agglomerate aus Feststoff und Gasblasen wieder zerstört werden und damit das Flotationsergebnis verschlechtern. Die Aufstiegsgeschwindigkeit erhöht sich, je größer der Dichteunterschied von Agglomerat zu umgebendem Medium ist. Als wesentliche Einflussfaktoren für die mittlere Blasengröße sowie das Blasengrößenspektrum sind die Oberflächenspannung, die Viskosität und der pH-Wert zu nennen. Der Haftungsvorgang der Gasblase wird an hydrophobe Feststoffteilchen begünstigt, da ein großer Randwinkel an der Oberfläche entsteht und Luft sich auf einer großen Fläche anlagert. Ob eine Gasblase an einem Feststoffpartikel haften bleibt, hängt ebenfalls von der Hydrodynamik der Suspension und der Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblasen ab.

Der Haftkraft F_H einer aufsteigenden Blase wirken Scher-, Druck- und Zugkräfte entgegen. Diese lässt sich für stationäre Bedingungen nach Frumkin-Kabanov mit Hilfe des Blasenradius r , der Grenzflächenspannung σ_{lg} und dem Randwinkel θ zwischen Blase, Feststoff und Flüssigkeit (s. Abb. 2.10) wie folgt bestimmen [63]: $F_H = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{lg} \cdot \sin\theta$.

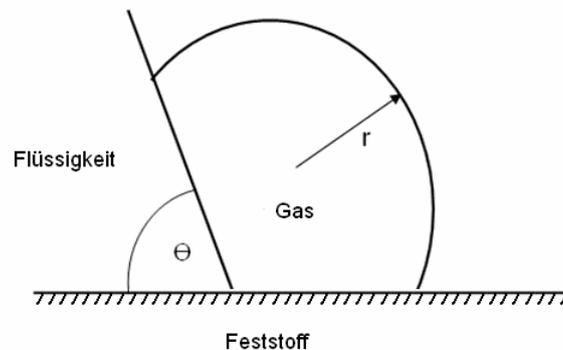


Abb. 2.10: Randwinkel θ an der Phasengrenze zwischen Blase, Feststoff und Flüssigkeit [63].

Die Flotation verdeutlicht, dass ebenfalls bei den Untersuchungen von dreiphasigen Druckentlastungssystemen die Wechselwirkungen zwischen Feststoff, Flüssigkeit und Dampf betrachtet werden müssen. Ihre Physik bietet einen Ansatz bzw. Parameter zur Beschreibung des Feststoffaustrags bei schäumenden und nicht-schäumenden dreiphasigen Druckentlastungen.

Die Grenzflächenspannung γ ist eine in das Innere der Phase gerichtete Zugkraft an einer Grenzfläche. Besteht die Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und Gasphase, wird sie als Oberflächenspannung σ oder spezifische Oberflächenarbeit bezeichnet. Sie entspricht dem Verhältnis aus der an einer Flüssigkeit verrichteten Arbeit ΔW und der dadurch hervorgerufenen Oberflächenvergrößerung ΔA [17]. Bei Kontakt der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche mit einer Wand stellt sich durch das Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannungen (fest/gasförmig $\gamma_{s,g}$, fest/flüssig $\gamma_{s,l}$, flüssig/gasförmig $\gamma_{l,g}$) gemäß Gleichung (2.2) und Abb. 2.10 ein Kontaktwinkel θ zwischen dem Rand des Miniskus und der Wand ein.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s,g} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,g}} \quad (2.2)$$

Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto stärker ist die Benetzbarkeit. Hydrophile Oberflächen (z.B. Metalloxide) bilden mit Wasser einen Kontaktwinkel kleiner als 90° und hydrophobe Oberflächen (z.B. Siliziumoxid, Calciumcarbonat) bilden hingegen einen Kontaktwinkel größer als 90° [17, 60].

2.4 Reaktionskinetik

Zur Auslegung oder für eine vollständige Modellierung der Druckentlastungsvorgänge von Druckentlastungssystemen mit überlagerter exothermer Reaktion wird die Kenntnis über die Reaktionskinetik vorausgesetzt, da die chemische Wärmeleistung proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit freigesetzt wird. Mit der Änderung des Umsatzes werden zudem kontinuierlich die Zusammensetzung des Reaktorinhaltes und damit die physikalischen Eigenschaften des Systems geändert.

Eine formalkinetische Beschreibung der Stoffumwandlung erfordert die Bestimmung der Größen Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, Aktivierungsenergie E_A , Häufigkeitsfaktor k_∞ und der Reaktionsordnung bzw. der Konzentrationsabhängigkeiten einzelner Komponenten.

Zur Ermittlung der thermodynamischen und kinetischen Größen chemischer Reaktionen können Reaktionskalorimeter herangezogen werden, die sich beispielsweise im Batchprozess adiabatisch fahren lassen. Diese kalorimetrische Methode entspricht prinzipiell dem Störfallszenario einer durchgehenden stark exothermen Reaktion unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten an die Umgebung. Mit Hilfe eines adiabatischen Druckkalorimeters lassen sich reaktionskinetische Daten bestimmen. Ein Maß für die Qualität eines Reaktionskalorimeters sind die Wärmeverlustrate und die Reaktorwärmekapazität, die sich auf die thermische Inertheit auswirkt. Eine gemessene adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{\max} muss wegen der absorbierten Wärmemenge des Reaktors durch den thermischen Inertheitsgrad, dem Phi-Faktor, korrigiert werden [1]:

$$\Delta T_{\text{ad}} = \text{Phi} \cdot \Delta T_{\text{max}} \quad \text{mit} \quad \text{Phi} = 1 + \frac{m_{\text{Reaktor}} \cdot c_{p,\text{Reaktor}}}{m_{\text{Inhalt}} \cdot c_{p,\text{Inhalt}}} = 1 + \frac{C_{p,\text{Reaktor}}}{C_{p,\text{Inhalt}}} \quad (2.3)$$

Da die Wärmekapazitäten der Feststoffpartikel und des Reaktors die Dynamik des Systems verändern, hat der Phi-Faktor ebenfalls einen Einfluss auf nicht-reaktive Systeme, was sich beispielsweise auf die Druckentlastungsdauer auswirkt. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit ebenso vom thermischen Inertheitsgrad abhängig. Daher ist für eine dynamische Betrachtung des Druckentlastungsverhaltens nicht nur eine Stoffbilanzierung, sondern gleichermaßen eine Wärmebilanzierung zu berücksichtigen. Eine Kopplung beider Bilanzen ermöglicht die adiabatische Kopplungsgleichung [1]:

Stoffbilanz für einen Batchreaktor:
$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-v_A) \cdot r_0 \cdot \Phi(X)}{c_{A0}} ,$$

Wärmebilanz für einen Batchreaktor:
$$(\bar{C}_{pR} + m\bar{c}_p) \frac{dT}{dt} = V \cdot r_0 \cdot \Phi(X) \cdot (-\Delta_R H) ,$$

adiabatische Kopplungsgleichung
$$(\bar{C}_{pR} + m\bar{c}_p) \frac{dT}{dt} = \frac{V \cdot c_{A0} \cdot (-\Delta_R H)}{(-v_A)} \frac{dX}{dt} .$$

Bei Vernachlässigung der Abhängigkeit der Dichte, der Wärmekapazität und der Reaktionsenthalpie vom Umsatz und der Temperatur, lässt sich der Umsatz einer Reaktion mit Hilfe der integrierten Form der adiabatischen Kopplungsgleichung anhand der Temperatur beschreiben:

$$T = T_0 + \frac{V \cdot c_{A0} \cdot (-\Delta_R H)}{(-v_A) \cdot (\bar{C}_{pR} + m\bar{c}_p)} \cdot X . \quad (2.4)$$

Für einen vollständigen Umsatz ($X=1$) wird die adiabatische Temperaturerhöhung maximal:

$$\Delta T_{ad} = \frac{n_{A0} \cdot (-\Delta_R H)}{(-v_A) \cdot (\bar{C}_{pR} + m\bar{c}_p)} . \quad (2.5)$$

Einen direkten Zusammenhang zwischen den gemessenen Temperaturänderungen und dem Umsatz X ergibt sich aus den Gleichungen (2.4) und (2.5):

$$T - T_0 = \Delta T_{max} \cdot X \quad \text{bzw.} \quad X(t) = \frac{T(t) - T_0}{\Delta T_{max}} . \quad (2.6)$$

Auf die Methoden zur Bestimmung der Kinetiken von homogenen Reaktionen wird hier nicht weiter eingegangen und auf Steinbach [1] und Bundschuh [65] verwiesen. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik bei diffusionsgehemmter heterogener Reaktion beschreibt Korfmann [66] ausführlich die theoretischen Ansätze und die experimentelle Vorgehensweise.

3. Relevante Forschungsergebnisse (Stand des Wissens)

Unter dem Aspekt, dass nicht-reaktive und reaktive dreiphasige Druckentlastungssysteme zu untersuchen sind, werden in diesem Kapitel aktuelle Forschungsergebnisse zusammengefasst. Relevante Grundlagen, wesentliche Einflussfaktoren sowie phänomenologische Zusammenhänge bei dreiphasigen Druckentlastungsvorgängen werden hierbei aufgezeigt und zur Ableitung des Forschungsbedarfs herangezogen.

3.1 *Druckentlastung ohne überlagerte Reaktion*

Erste systematische Untersuchungen mit nicht-reaktiven dreiphasigen Druckentlastungssystemen sind von Beyer [9] und der Health & Safety Executive (HSE) [8] durchgeführt worden. Ziel dieser Untersuchungen war es, grundlegende Kenntnisse über die Mechanismen der mehrphasigen Druckentlastung zu erlangen.

Beyer untersucht anhand eines Referenzsystems, bestehend aus Glaskugeln mit glatter Oberfläche und Wasser, das Druckentlastungsverhalten in Abhängigkeit von Feststoffmassengehalt und Partikeldurchmesser. Weiterhin konnte er durch Variation der Versuchsbedingungen, wie Entlastungsquerschnitt, Anfangsfüllgrad und Rührereinsatz das Druckentlastungsverhalten charakterisieren, wobei seine Ergebnisse sich auf optische Aufzeichnungen stützen. Der zeitliche Druckverlauf, Massenausstrag sowie fluiddynamische Vorgänge werden physikalisch beschrieben und erklärt. Zusammenfassend stellt Beyer fest, dass im quantitativen Vergleich zur feststofffreien zweiphasigen Druckentlastung die feststoffbeteiligte dreiphasige Entlastung mit abnehmendem Grenzfüllgrad, einer längeren Dauer des mehrphasigen Abströmens und einer großen Zunahme des integralen Flüssigkeitsaustrages erfolgt. Zudem konnte ein stärkerer Feststoffeinfluss mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern und mit größer werdendem Feststoffmassengehalt beobachtet werden, was sich im Aufwallverhalten des dreiphasigen Gemisches durch Beobachtung kleinerer Dampfblasen zeigte. Weiterhin berichtet Beyer [9] von Erfahrungen mit der Druckentlastung gerührter Systeme, dass die Rührwirkung das Aufwallen verstärkt. Während der Massenausstrag von Flüssigkeit nicht nennenswert ansteigt, wird der Feststoffaustrag dadurch erhöht. Beyer stellt weiterhin fest, dass die Dampfbildungsgeschwindigkeit im dreiphasigen System sich nicht vom untersuchten zweiphasigen System unterscheidet und begründet dies mit der glatten

Oberfläche der verwendeten Glaskugeln und der im Vergleich zu metallischen Einbauten der Reaktoren geringeren Keimbildungsaktivität. Anhand der experimentellen Untersuchungen und Simulationsergebnisse begründet Beyer [9] die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen zur Druckentlastung mit dreiphasigem Aufwallen und Abströmen, weil mit den bestehenden Modellen für ein- und zweiphasige Druckentlastungsprozesse weder der zeitliche Verlauf der Druckentlastung noch die quantitativen Ergebnisse für Massenstrom und Massenstromdampfgehalt, Flüssigkeits- und Feststoffmassenausstrag sowie der Grenzfüllgrad in befriedigender Weise wiedergegeben werden können. Diese Feststellungen treffen insbesondere dann zu, wenn schäumende dreiphasige Systeme gehandhabt werden.

Zu weiteren Ergebnissen führten die Arbeit von der Health & Safety Executive (HSE), UK. Der Einfluss der Feststoffpartikel konnte anhand von Feststoffparametern, wie Feststoffmassengehalt, Partikeldurchmesser und Dichte des Feststoffs, aber auch anhand von Systemparametern, wie Anfangsfüllgrad, Blendendurchmesser und Reaktorgröße, untersucht werden. Sowohl die HSE [8] als auch Beyer [9] konnten anhand von Glaskugeln-Wasser-Systeme zeigen, dass die Druck- und Temperaturverläufe während einer Druckentlastung generell reproduzierbar sind. Aufgrund von Wandeffekten oder der zufälligen Blasenbildungen zeigen jedoch Versuche im 10-Liter-Reaktor geringere Abweichungen als im 1-Liter-Reaktor [8]. Die experimentellen Untersuchungen dreiphasiger Druckentlastungssysteme zeigten unter vergleichbaren Versuchsbedingungen wie Beyer [9] jedoch bis zu einem Feststoffanteil von 30 Vol.-% keinen Einfluss der Feststoffpartikel auf die Druck- und Temperaturverläufe. Das entsprechen bei den untersuchten Glaskugeln mit einer Dichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ und Wasser mit einer Dichte von $1,0 \text{ g/cm}^3$ einen Feststoffmassenanteil über 50 Ma-%. Dennoch deutet die HSE auf Anzeichen für einen Feststoffeinfluss aufgrund eines größeren Flüssigkeitsausstrags zu Beginn der Druckentlastung hin. Dieses wird mit einer verstärkten Blasenkeimbildung und der damit verbundenen Änderung des Blasenverhaltens begründet. Hierbei sei das herrschende Blasenregime nicht mehr als turbulent, sondern tendenziell eher einem homogeneren Aufwallverhalten zuzuordnen. Die HSE schließt aus ihren Ergebnissen, dass die DIERS-Methode im Rahmen der untersuchten Randbedingungen für dreiphasige wie für zweiphasige Druckentlastungssysteme angewendet werden könne. Zusammenfassend stellt die HSE [7, 8] aufgrund der durchgeführten Untersuchungen fest, dass nur ein geringer Einfluss der inerten Feststoffpartikel auf die Druckentlastung besteht und deshalb die Methoden von DIERS genauso auf dreiphasige wie auf zweiphasige Systeme angewendet werden können. Trotzdem sind die Effekte, die durch Feststoffbeteiligung

hervorgerufen werden, zu berücksichtigen. Besondere Aufmerksamkeit ist den Systemen zu widmen, die höhere Viskositäten oder komplexe rheologische Eigenschaften aufweisen.

3.2 Druckentlastung schäumender mehrphasiger Systeme

Weitaus weniger Erfahrungen existieren bei schäumenden dreiphasigen Systemen, die ein Sonderthema der mehrphasigen Druckentlastung darstellen. Aus diesem Grund existieren bislang noch keine Modelle zur Auslegung von schäumenden dreiphasigen Systemen.

Während für ein- und zweiphasige Druckentlastungssysteme zahlreiche Modelle und Auslegungsvorschriften existieren, erfolgt bei schäumenden dreiphasigen Systemen die Auslegung anhand der zweiphasigen Modelle mit Sicherheitszuschlägen [3, 7, 11] oder durch praxisbezogene Untersuchungen [9]. Die DIERS-Group [11] konzentrierte ihre Untersuchungen auf zweiphasige Systeme und empfehlen lediglich mit einer stark vereinfachenden Annahme die Feststoffe als nicht flüchtige Flüssigkeit zu berücksichtigen. Diese Annahmen werden auch bei der Modellierung der dreiphasigen Druckentlastungssysteme in SAFIRE umgesetzt. Bell [67] und Oster [3] entwickelten anhand umfangreicher zweiphasiger Druckentlastungsversuche mit Wasser und dem Tensid FALTEROL unter der Annahme einer homogenen Blasenströmung bekannte Korrelationen und Modelle [55] weiter.

Die experimentellen Erfahrungen verschiedener Autoren [3, 11, 55] mit den schäumenden zweiphasigen Druckentlastungssystemen lassen sich wie folgt zusammenfassen. Schäumende Systeme zeigen gegenüber vergleichbaren nicht-schäumenden Systemen ein stark verändertes Verhalten. Dieses macht sich in einem langsameren Druckabbau bemerkbar, was auf das veränderte Aufwallverhalten zurückzuführen ist [30, 56]. Damit verbunden ist ein höherer Massenausstrag aus dem Behälter, der im Extremfall selbst bei einem Füllstand unter 15% zu einer weitgehenden Entleerung führen kann [29]. Da bei Schaumbildung eine Phasenseparation nahezu verhindert wird [68], bildet sich im Gasraum eine Schaumkrone aus, welche bei Anreicherung von Blasen von oben nach unten anwächst und den Schaum nach oben treibt. Zudem werden länger andauernde zweiphasige Strömungen beobachtet.

Auch die HSE [8] untersucht im geringen Umfang schäumende Systeme bei konstanter Tensidkonzentration, variablen Partikelgrößen und Dichten. Versuche mit dreiphasigen Systemen und einem Tensid zeigten einen stärkeren Feststoffmassenausstrag durch ein nahezu

homogenes Aufwallverhalten. Etwa 85% des Feststoffs und 99% des Wassers wurden im schäumenden System ausgetragen, wobei mehr Flüssigkeit als Feststoff ausgetragen wurde. In Analogie zu den nicht-schäumenden Systemen benötigen hohle Glaskugeln (0 - 65 μm ; 0,6 g/cm^3) nur unwesentlich länger und zeigen ähnliche Druckentlastungskurven wie Systeme ohne Feststoffbeteiligung. Versuche mit einem Tensid und groben Partikeln (150 – 250 μm) zeigten bei konstanten Volumenverhältnissen, dass eine schnellere Druckentlastung mit wenig Feststoffaustrag erfolgt. Jedoch ist dabei zu beachten, dass auch weniger Flüssigkeit angesetzt wurde und daher auch weniger Zeit zum Entlasten benötigt wird. Zudem ist die Tensidkonzentration verändert worden, was einen sauberen Vergleich einschränkt. Kleine Glaspartikel (4 – 45 μm) zeigen im Vergleich zum zweiphasigen System einen vernachlässigbaren Unterschied im Druck- und Temperaturverlauf.

3.3 Druckentlastung mit überlagerter Reaktion

Für die Auslegung einer Druckentlastungseinrichtung existieren für dreiphasige reaktive Systeme, die Feststoffe enthalten, nur wenige Auslegungsempfehlungen. Bei den Feststoffen handelt es sich oft um chemische Produkte, Reaktanden oder Katalysatoren. Die Forschung zur Entlastung mehrphasiger Systeme mit einer überlagerten chemischen Reaktion ist auf die Druckentlastung eines nicht-reaktiven Systems gestützt. Wie in Kap. 2 bereits beschrieben wurde, sind beide Entlastungsvorgänge im charakteristischen Druckverlauf und Aufwallverhalten vergleichbar.

Umfangreiche analytische und experimentelle Untersuchungen zur Auslegung von Notentspannungseinrichtungen für reaktive Hybridsysteme sind von Gmeinwieser durchgeführt worden [69]. Im Vergleich zu reaktiven Dampfdrucksystemen sind bei hybriden Systemen größere Unterschiede im Druckentlastungsverhalten festzustellen. Ein charakteristischer Druckentlastungsverlauf, wie er bei der Zersetzung von organischen Peroxiden vorkommen kann, ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

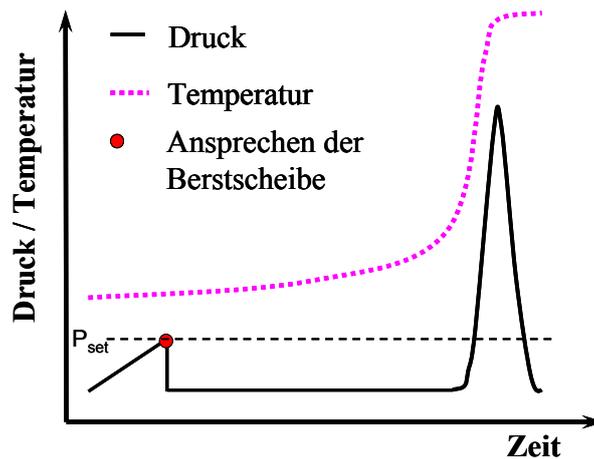


Abb. 3.1: Charakteristischer Verlauf beim gestörten Betrieb eines durchgehenden Hybridsystems.

Einen Ansatz zur Auslegung von Druckentlastungsreinrichtungen für heterogene Flüssig/Flüssig-Systeme entwickelten Korfmann und Friedel [70] anhand der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat. Sie zeigen den Weg zur Entwicklung eines erweiterten makrokinetischen Modells auf, das neben der Reaktionskinetik auch die Rührbedingungen mit einbezieht.

Weitere Erfahrungen mit reaktiven Druckentlastungssystemen werden im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit relevanten Reaktionssystemen vorgestellt.

3.4 In Betracht kommende Reaktionssysteme

Zur Untersuchung des Druckentlastungsverhaltens eines dreiphasigen reaktiven Systems in Abhängigkeit der Feststoffeigenschaften ist die Auswahl eines Reaktionssystems erforderlich. Die wesentlichen Ansprüche an das Referenzsystem ergeben sich aus den in der chemischen Industrie vorherrschenden Realität und den wissenschaftlich zu lösenden Aufgaben unter Laborbedingungen. Ein ideales Referenzsystem reagiert schnell und irreversibel und ist unter adiabaten Bedingungen beherrschbar. Weiterhin soll die exotherme Wärmefreisetzung, die proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist, formalkinetisch einfach zu beschreiben sein und das Potenzial haben, den Reaktorinhalt durch die Eigendynamik bis zum Erreichen kritischer Betriebszustände aufzuheizen. Nicht realisierbar ist die Beibehaltung der Vergleichbarkeit des physikalischen Verhaltens mit den untersuchten nicht-reaktiven Systemen, da sich die Zusammensetzung des Reaktorgemisches kontinuierlich ändert. Für eine exakte Simulation ist es notwendig, dass beispielsweise Größen wie Dichte,

Verdampfungsenthalpie, Wärmekapazität, Viskosität oder das rheologische Verhalten nicht nur für bestimmte Konzentrationen sondern auch temperaturabhängig beschrieben werden müssen. Aber auch unter umwelt- und sicherheitstechnischen Aspekten ist es erstrebenswert, ein handhabbares Referenzsystem zu verwenden, das weder toxisch noch explosions- oder brandgefährlich ist.

Umfangreiche Untersuchungen mit reaktiven zweiphasigen Druckentlastungssysteme sind von DIERS [6], Wehmeier [12], Hoff [71], Korfmann [66] und Calvo [72] durchgeführt worden. Mit reaktiven dreiphasigen Druckentlastungssystemen sind die Arbeiten von der HSE [8] zu erwähnen.

In Anlehnung an die Erfahrungen verschiedener Autoren sind die am häufigsten angewendeten Referenzsysteme für die Untersuchung von reaktiven Dampfdrucksystemen

- die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid ([8, 72]) und
- die Veresterungen von Carbonsäureanhydriden mit Methanol ([12, 66, 71, 73, 74]).

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Referenzsystem auf die Hydrolysereaktion zurückgegriffen, die durch die Spaltung einer chemischen Bindung unter Anlagerung von Wasser definiert ist.

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Reaktion von Essigsäureanhydrid und Wasser hinsichtlich der bekannten Reaktionsmechanismen, formalkinetischen Beschreibungen und industriellen Erfahrungen näher beschrieben.

Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid:

Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (ESA) ist auf Lumiere (1906) zurückzuführen. Unter Wärmefreisetzung entsteht entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung Essigsäure:

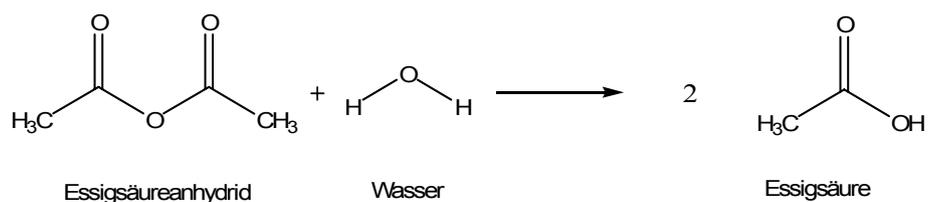
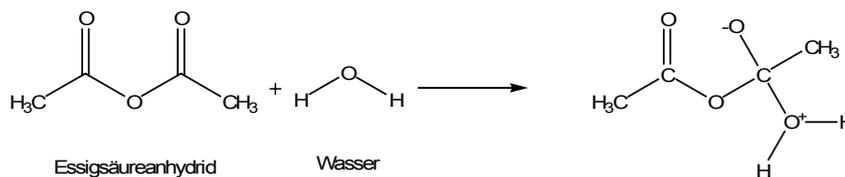


Abb. 3.2: Reaktionsgleichung der Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid.

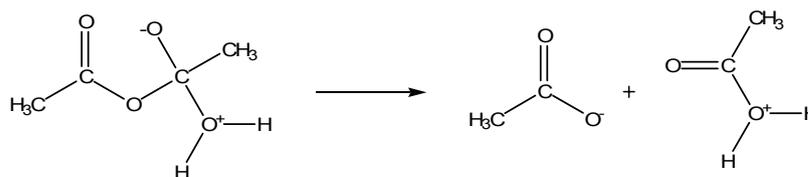
Essigsäureanhydrid ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die in Essigsäure gut und in Wasser bei Raumtemperatur schlecht löslich ist [75]. Daher bilden die Edukte eine Mischungslücke, die im Laufe der Reaktion kleiner wird und in eine homogene Mischung übergeht. Die Essigsäure (n. UIPAC Ethansäure) ist eine farblose, stechend und typisch nach Essig riechende Flüssigkeit [75]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Monocarbonsäure werden durch die saure Carboxylgruppe geprägt.

Der Reaktionsmechanismus der Hydrolysereaktion lässt sich gemäß der Abb. 3.3 in drei Schritte beschreiben [76]. Zunächst erfolgt mit der Addition von Wasser an einem der beiden zentralen Kohlenstoffatome des ESA-Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Das Zwischenprodukt wird im zweiten Schritt schnell eliminiert und anschließend durch einen Protonentransfer im letzten Schritt zu zwei Essigsäuremolekülen gebildet. Halder R. et al. [77] untersuchte zudem die mit Schwefelsäure katalysierte Hydrolysereaktion im Batchprozess.

1. Schritt: Addition von Wasser



2. Schritt: Eliminierung



3. Schritt: Protonentransfer

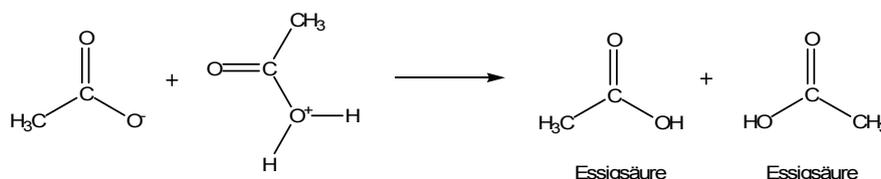


Abb. 3.3: Reaktionsmechanismus von der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids [76].

Die Kinetik der Hydrolysereaktion bestimmten Shatynski und Hanesian [78] und Asprey et al. [76] für eine Formalkinetik zweiter Ordnung. Aufgrund des angesetzten großen Wasserüberschusses im untersuchten Rührkesselreaktor, Rohrreaktor und Batch-Reaktor wurde für die

unkatalysierte Hydrolyse eine Formalkinetik pseudo-erster Ordnung angenommen, deren kinetische Parameter im Folgenden angegeben sind:

Tab. 3.1: Literaturangaben der Formalkinetik für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid.

Autoren	E_A/R [K]	k_∞ [s^{-1}]	$\Delta_R H$ [kJ/mol]
Asprey S.P. et al. (1996) [76]	5489	$9,03 \cdot 10^5$	n.a.
Shatynski J.J., Hanesian D. (1993) [78]	5640	$3,48 \cdot 10^5$	60,2
Bundschuh (2004) [65]	5885	$7,82 \cdot 10^5$	58,2

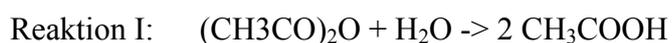
In Tab. 3.1 sind weitere experimentell ermittelte Reaktionsenthalpien der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids zusammengefasst.

Tab. 3.2: Literaturangaben ermittelter Reaktionsenthalpien der Hydrolyse-reaktion.

Autoren	$\Delta_R H$ [kJ/mol]
Glasser D., Williams D.F. (1971)	59,8
Dyne (1967)	61,0
Knopp, Linnell, et al. (1962)	63,7*
Becker, Maelicke (1967)	56,6*
Wadso (1962)	58,6*
Conn, Kistiakowsky, et al. (1942)	58,4*
Mittelwert aller Autoren	59,7

Quellen: [78], * [79]

In der Arbeit von Miró Calvo [72] wurde die äquimolare Hydrolyse-reaktion von Essigsäureanhydrid zur Untersuchung von zweiphasigen Druckentlastungsvorgängen verwendet und mit einem autokatalytischen Verhalten beschrieben. Die Hydrolyse-reaktion ist aus kinetischer Sicht in zwei konkurrierende Teilreaktionen aufgeteilt [72]. Da beide Edukte nicht mischbar sind, verläuft diese Reaktion in Abwesenheit vom Produkt (Essigsäure) diffusionsgehemmt und entsprechend langsam ab.



Die Reaktion II kann erst bei Anwesenheit von Essigsäure ablaufen und ist schneller als die Reaktion I. Die Säure verbessert hier die Vermischung der Reaktanden und katalysiert den Substitutionsmechanismus, wie er von Asprey [76] beschrieben wurde.

Die Kinetik der äquimolaren Hydrolysereaktion versuchte Miró Calvo sowohl in einer exakten als auch in einer vereinfachten Form zu beschreiben [72]:

Exakte Form:

$$-\frac{dX_A}{dt} = k_1(1-X)^{n_1} + k_2(1-X)^{n_2} X^{m_2}$$

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_1 = 0,22 \text{ min}^{-1}; k_2 = 4,1 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$$

Aktivierungsenergie:

$$E_1 = 12 \text{ kJ/mol}; E_2 = 56 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsteilordnungen:

$$n_1 = 2,3; n_2 = 1,6; m_2 = 0,77$$

Vereinfachte Form:

$$-\frac{dX_A}{dt} = k_1(1-X)^n \cdot (1 + P \cdot X^m)$$

$$k(T) = k_\infty \cdot e^{\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)} \quad ; \quad P = \frac{k_2}{k_1}$$

Häufigkeitsfaktor:

$$k_\infty = 1,2 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$$

Aktivierungsenergie:

$$E_1 = 37 \text{ kJ/mol}; E_2 = 56 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsteilordnungen:

$$m = 2,2; n = 1,7$$

P-Faktor

$$P = 41$$

Miró Calvo [72] untersuchte das zweiphasige Druckentlastungsverhalten anhand des gerührten Hydrolysereaktionssystems in Abhängigkeit vom Ansprechdruck, Blendendurchmesser sowie den Einfluss von einem Tensid. Hierbei sind der erreichte maximale Reaktordruck bzw. -temperatur sowie der Massenausstrag ermittelt worden.

Als wesentliche Ergebnisse zeigt Miró Calvo, dass bis zum Erreichen des Ansprechdrucks die Zugabe eines Tensids weder die Gleichgewichtstemperatur noch die Reaktionskinetik beeinflusst. Beim Entlasten des schäumenden Reaktionssystems werden hingegen mit steigendem Ansprechdruck höhere Druck- und Temperaturmaxima erreicht. Die Maxima wurden bei Anwesenheit eines Tensids unabhängig vom Ansprechdruck zum früheren Zeitpunkt beobachtet, wobei die Druckentlastungsdauer stets kleiner ist als bei den nicht-schäumenden Systemen. Der Massenausstrag erhöht sich geringfügig mit steigendem Ansprechdruck bei nicht-schäumenden Systemen, während schäumende einen gleich bleibenden aber deutlich höheren Austrag haben. Eine Vergrößerung des Blendendurchmessers bewirkt bei gleich bleibendem Ansprechdruck einen größeren Massenausstrag und geringere Maxima der Druck- und Temperaturverläufe. Letztere Effekte nehmen sogar mit steigendem Ansprechdruck zu.

Neben den Untersuchungen mit nicht-reaktiven dreiphasigen Druckentlastungssystemen wurden von der HSE [8] auch erste Untersuchungen von Systemen mit überlagerter Reaktion beschrieben. Als Reaktionsmodell diente die oben beschriebene Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid und Wasser im Molverhältnis von 2:3 bei Anwesenheit inerter Glaskugeln. Untersucht wurde das Druckentlastungsverhalten in einem 10-Liter-Reaktor unter Variation der Systemparameter wie Anfangsfüllgrad oder den Feststoffparameter wie Feststoffdichte, Partikeldurchmesser und Feststoffmassengehalt. Dabei wurden Ergebnisse mit inerten Glasparkeln und der überlagerten Reaktion denen mit nicht-reaktiven dreiphasigen Systemen gegenübergestellt.

Unabhängig ob der Feststoff eine größere oder kleinere Dichte als die Flüssigkeit besitzt oder sogar Tenside verwendet wurden, ist bemerkenswerter Weise gegenüber Feststoffpartikel bevorzugt Flüssigkeit ausgetragen worden. Der zunehmende inerte Feststoffanteil erhöht dadurch den Phi-Faktor des Gesamtsystems, wodurch wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird.

Eine Testreihe verdeutlichte, dass eine starke Abhängigkeit des Druckentlastungsverhaltens vom Phi-Faktor und somit vom Feststoffmassenanteil besteht. Zweiphasige Reaktionssysteme sind daher nicht mit den dreiphasigen vergleichbar, wenn nicht zu dem zweiphasigem Reaktionssystem zur Angleichung des Phi-Faktors Glasparkel hinzu gegeben werden. Hierbei wurden Partikeldurchmesser so groß gewählt, dass während der Druckentlastung keine Partikel ausgetragen werden können, weil die Sinkgeschwindigkeit zu groß ist.

Durch Anwesenheit der Feststoffpartikel wird der Phi-Faktor größer und die durchgehende Reaktion verlangsamt sich. Während einer schnellen durchgehenden Reaktion kann die Temperatur des Feststoffs nicht mehr der Temperatur der reagierenden Flüssigkeit folgen, wodurch sich der Phi-Faktor im Laufe der Reaktion zusätzlich ändern kann. Mit steigender Partikelgröße wird der „Nachlaufeffekt“ vergrößert [8]. Die Auswertung der kalorimetrischen Untersuchungen mit reagierenden Feststoffen ist sehr schwierig, da die Reaktionsrate pro Volumeneinheit mit steigender Feststoffkonzentration zunimmt [8].

Die komplexen Zusammenhänge zeigen, dass der Feststoffeinfluss auf die Druckentlastungsvorgänge nur sehr schwierig zu bestimmen ist. Dennoch konnte die HSE für die untersuchten Randbedingungen nur einen geringen Unterschied zwischen reaktiver zwei- und dreiphasiger Druckentlastung feststellen. Die größten Abweichungen sind bei kleinen Glasparkeln (0-40 μm) ermittelt worden. Als Ergebnis der Untersuchungen hält die HSE fest, dass Modelle für zweiphasige Entlastungsströme auf dreiphasige Systeme mit überlagerter Reaktion angewendet werden können.

FAZIT:

Die stark verdünnte Hydrolyse von Essigsäureanhydrid ist ein einfaches Reaktionssystem mit bekannten zuverlässigen thermoanalytischen Daten, die für Modelle zur Auslegung von Reaktoren und Druckentlastungseinrichtungen notwendig sind. Die Komponenten sind weder explosionsgefährlich noch toxisch, jedoch verläuft die Reaktion nur moderat exotherm.

Bei äquimolarer Reaktionsführung ist hingegen zu berücksichtigen, dass im ungerührten Zustand die beiden Edukte bei Umgebungsbedingungen zwei Phasen ausbilden, an deren Phasengrenzfläche die Reaktion diffusionsgehemmt erfolgt. Dabei konkurrieren die reaktionsbestimmenden Schritte der chemischen Umsetzung mit denen der Durchmischungsintensität bzw. der Stofftransportlimitierung. Weil die Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogenen Reaktionssystemen nicht mehr exponentiell mit der Temperatur zunimmt, lassen sie sich nicht mehr mit allgemeinen formalkinetischen Ansätzen beschreiben [66]. Die Genauigkeit der Dimensionierung von Druckentlastungsflächen hängt in diesem Fall von der Ermittlung der reaktionskinetischen Labordaten und der Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf den Produktionsmaßstab ab.

Im Rahmen dieser Arbeit steht nicht die Reaktionskinetik im Vordergrund, sondern die Einflussfaktoren, die von der Feststoffbeteiligung herbeigeführt werden. Ausschlaggebend für die Wahl der heterogenen Hydrolysereaktion ist neben der Vergleichbarkeit eigener Untersuchungen mit den Ergebnissen der HSE, auch das von der Reaktion ausgehende hohe Gefährdungspotenzial in der Praxis aufgrund ihres starken exothermen Verlaufs. Bei der Auswahl des reaktiven Referenzsystems war zu berücksichtigen, dass die Veresterungsreaktion von ESA und Methanol zwar sehr gut kinetisch beschrieben werden kann, aber eine Vergleichbarkeit mit den nicht-reaktiven Wasser-Systemen aufgrund des Methanols nicht mehr gewährleistet ist und daher als ungeeignet erachtet wird. Die heterogene unkatalysierte Hydrolysereaktion erfüllt unter genannten Einschränkungen daher eher die oben gestellten Anforderungen.

3.5 Fazit aus dem Stand des Wissens und Ableitung des Forschungsbedarfs

Die phänomenologischen Ergebnisse der vergangenen Forschungsarbeiten wurden in diesem Kapitel unter dem theoretischen Aspekt für die Untersuchung des Druckentlastungsverhaltens aufbereitet. Die verfügbaren Modelle und der Stand des Wissens zur fluid- und thermodynamischen Beschreibung zwei- und dreiphasiger Druckentlastungssysteme ermöglichen die Auswahl der noch zu untersuchenden Einflussgrößen sowie die Festlegung der Versuchsbedingungen. Im Folgenden werden die Ziele und Aufgaben definiert, um die experimentelle und analytische Durchführung dieser Arbeit abzuleiten.

Basierend auf den durchzuführenden experimentellen Untersuchungen zur Druckentlastung thermisch durchgehender Reaktionen mit Beteiligung einer inerten Feststoffphase in einem 1-Liter-Laborreaktor sollen systematisch Grundlagen für ein Berechnungsverfahren, mit dem direkt aus Laborergebnissen eine Auslegung der Notentspannungsquerschnitte von nicht- als auch reaktiven Systemen durchgeführt werden können. Um das langfristige Ziel zu ermöglichen, werden zunächst Regeln bzw. Gesetzmäßigkeiten zur Auslegung von Notentspannungseinrichtungen für die Druckentlastung heterogener Gemische mit dreiphasigem Abströmen benötigt. Dabei sind die Wechselwirkungen der fluiddynamischen, thermodynamischen und reaktionskinetischen Vorgänge sowie geometrische Einflüsse beim Aufwallen und Abströmen des mehrphasigen Gemisches zu analysieren. Die gemessenen Größen sind hierbei die Temperatur und der Druck im Behälter sowie die ausgetragene Masse der Flüssigkeit und der Feststoffpartikel. Mit Hilfe eines Glasreaktors und einer zeitlich hochauflösenden CCD-Kamera werden zusätzlich folgende Druckentlastungsvorgänge aufgezeichnet und ausgewertet:

- Blasenbildung am Feststoff und an der Behälterwand,
- Blasen-/Feststoffbewegungen im aufwallenden Gemisch,
- Abströmverhalten des Gemisches.

Die Abb. 3.4 gibt eine strukturierte Übersicht der untersuchten Systeme und der vorliegenden Arbeit wieder. Aufbauend auf den wesentlichen Arbeiten (DIERS, Beyer, HSE) soll der Einfluss des Feststoffs auf das Druckentlastungsverhalten von Dampfdrucksystemen mit und ohne überlagerte Reaktion untersucht werden. Der Hintergrund dieser Zielsetzung ist die problematische Anwendbarkeit zweiphasiger Druckentlastungsmodelle auf dreiphasige

Systeme. Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden daher Druckentlastungsversuche mit nicht chemisch reagierenden und chemisch reagierenden Systemen durchgeführt.

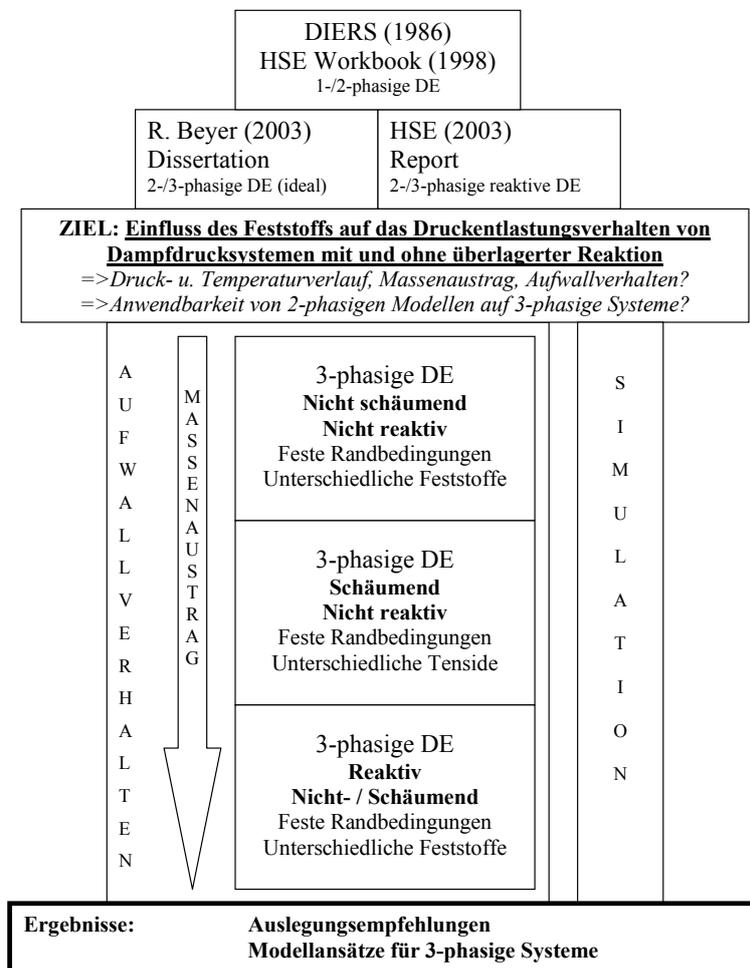


Abb. 3.4: Übersicht und Struktur der behandelten Themen dieser Arbeit.

Im ersten Schritt müssen nicht-reaktive Systeme untersucht werden, die ohne interne Energiequelle das minimale Druckniveau für reaktive Systeme vorgeben.

Für die Ableitung allgemeingültiger Auslegungsregeln ist es notwendig, dass in der vorliegenden Forschungsarbeit eine generelle Aussage für dreiphasige Systeme gegeben wird. Dabei sind zusätzliche Effekte wie eine hohe Viskosität oder Schaumbildung zu vermeiden, um den reinen Einfluss des Feststoffs und seiner Eigenschaften wie Größe, Dichte, Oberflächenbeschaffenheit oder die Blasenbildungsfähigkeit untersuchen zu können. Damit eng verbunden sind die Auswirkungen der Reaktoreinbauten und Wandeffekte sowie der Feststoffmassenausstrag zu erklären.

Im zweiten Schritt bilden schäumende nicht-reaktive Systeme eine eigene Untersuchungsreihe, die aufgrund der schwierig zu beschreibenden Vorgänge und Einflussgrößen eine spezielle Abhandlung erfordern.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher erstmalig systematische Untersuchungen zu schäumenden dreiphasigen Systemen durchgeführt. Dazu werden durch Variation der Tensidart, Tensidkonzentrationen, Partikelgrößen und Rührereinfluss für schäumende dreiphasige Systeme neue Erkenntnisse gewonnen, die für das allgemeine Verständnis erforderlich sind. Ziel ist es weiterhin, mögliche Parameter für zukünftige Auslegungskriterien zu identifizieren, qualitativ zu beschreiben und quantitativ abzuschätzen. Inwiefern sich die aus der Literatur bekannten Simulationsmodelle schäumender zweiphasiger Druckentlastungssysteme auch auf dreiphasige schäumende Systeme reduzieren lassen, soll ebenfalls untersucht werden. Die Kombination aus neu gewonnen experimentellen Ergebnissen und einer Validierung der auf dreiphasige Systeme angewandten Modelle sollen letztendlich erste Ansätze zur Modellbildung ermöglichen.

Sind die nicht-reaktiven Vorgänge untersucht worden, so bilden deren Erkenntnisse im dritten Schritt die Basis für die Untersuchung der reaktiven Druckentlastungssysteme mit inerten Feststoffpartikeln. Als Reaktionssystem wird die im Kap. 3.4 beschriebene Hydrolyse von Essigsäureanhydrid herangezogen. Um im Rahmen dieser Arbeit grundlegende Kenntnisse zu gewinnen, werden neben den wesentlich erachteten Versuchsparameter, die den Feststoffeinfluss beschreiben, auch Prozessbedingungen, wie Rührereinfluss oder der Inertheitsgrad des Reaktors untersucht. Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen die langfristige Entwicklung von Gesetzmäßigkeiten oder von Auslegungskriterien für nicht-schäumende bzw. schäumende dreiphasige Druckentlastungssysteme mit überlagerter heterogener Reaktion unterstützen.

Im analytischen Teil dieser Arbeit sollen bestehende Druckentlastungsmodelle, die ihren Ursprung in der zweiphasigen Druckentlastung haben, für dreiphasige Systeme angepasst werden und anhand der experimentellen Ergebnisse validiert werden.

Dazu werden der gesamte Druckverlauf als auch nur der Siedeverzug simuliert. Mit Hilfe von SAFIRE/Vent werden dazu implementierte Zweiphasen-Untermodele zur Beschreibung der schäumenden und nicht-schäumenden dreiphasigen Systeme auf ausreichender Genauigkeit untersucht. Basierend auf experimentellen Ergebnissen werden Modellkombinationen aber auch Modellparameter gesucht und angepasst, um bestmöglich die Druckverläufe und den

Massenaustrag schäumender dreiphasiger Systeme plausibel berechnen zu können. Mit Hilfe von gProms wird hingegen versucht, im Rahmen einer Parameterstudie den Siedeverzug in Abhängigkeit vom Feststoff zu modellieren.

Abschließend werden die neuen experimentellen und theoretischen Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert und eine Empfehlung für die Auslegung mehrphasiger Dampfdrucksysteme gegeben sowie neue Ansätze zur Modellierung dreiphasiger Systeme abgeleitet.

4. Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Versuchsanlagen beschrieben, mit denen die Einflussgrößen des Feststoffs auf das Druckentlastungsverhalten untersucht wurden. Zudem werden sowohl für die Untersuchung der nicht-reaktiven als auch für reaktive Druckentlastungssysteme separate Standardversuchsdurchführungen vorgestellt. Abschließend werden anhand wesentlicher Eigenschaften die untersuchten Feststoffe und Flüssigkeiten sowie die eingesetzten Tenside charakterisiert.

4.1 Versuchsanlagen

4.1.1 ADC II und Versuchsbehälter

Zur Durchführung der Druckentlastungsversuche und zur Charakterisierung chemischer Reaktionen wurde das adiabatische Druckkalorimeter ADC II (Adiabatic Pressure Dewar Calorimeter) der Firma Chilworth Technology, England, eingesetzt. Der Versuchsstand wurde entsprechend den Anforderungen der Druckentlastungsversuche mit Entlastungseinrichtungen erweitert. Der schematische Aufbau dieser Messapparatur ist in Abb. 4.1 dargestellt.

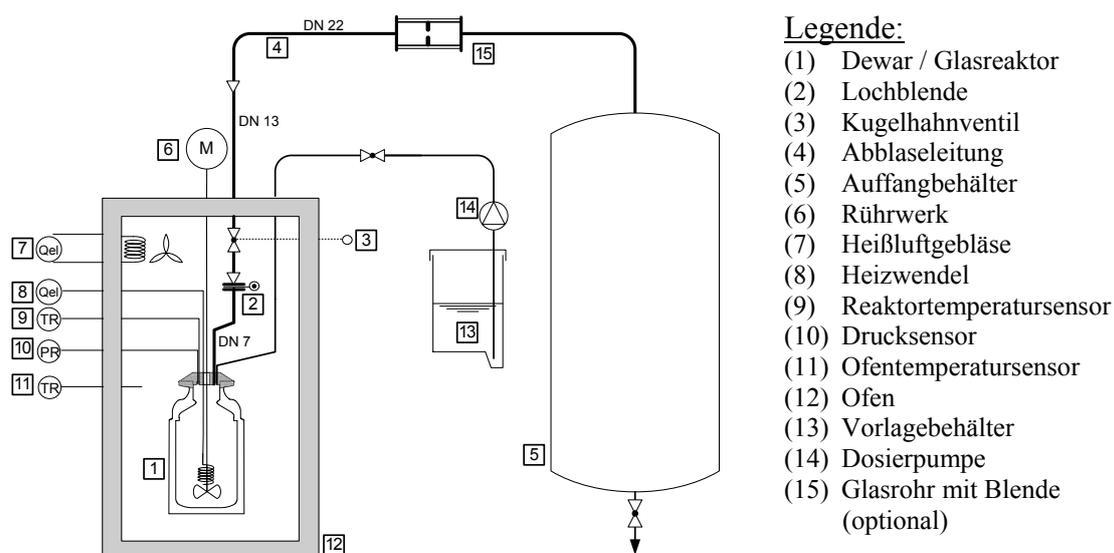


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau des Versuchsstands des ADCII.

Der Versuchsbehälter (1) ist je nach Anforderungen ein Dewarbehälter oder ein Glasreaktor (s. Abb. 4.2), deren Gesamtvolumen jeweils 1,1 Liter betragen und im Innenraum geometrisch identisch aufgebaut sind. Mit einem Innendurchmesser von 85 mm beträgt das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser 2,5. Um den Wärmedurchgangswiderstand zu erhöhen und um adiabatische Versuchsbedingungen zu ermöglichen, wurde der Dewar doppelwandig aufgebaut, wobei der Zwischenraum evakuiert ist. Die Edelstahlkonstruktion ermöglicht druckdichte Messungen bis zu 35 MPa. Um katalytische Effekte von Metallen zu vermeiden, existiert zusätzlich ein Dewar, dessen innere Oberflächen mit Perfluoroalkoxy (PFA) beschichtet ist. Werden Beobachtungen oder Bildaufzeichnungen der Entlastungsvorgänge im Behälter vorausgesetzt, dann wird ein Glasreaktor mit einer maximalen Druckfestigkeit von 8 MPa verwendet. Aufgrund der Materialien und der Beschaffenheit unterscheiden sich die Versuchsbehälter in ihrem thermischen Verhalten. In Tab. 4.1 werden wesentliche Größen der Versuchsbehälter zusammengefasst. Da die Phi-Faktoren stark vom Füllgrad und von den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der jeweiligen Probe abhängig sind, werden für die 85 Vol.-% befüllten Versuchsbehälter Mittelwerte für die Systeme mit Wasser angegeben.

Tab. 4.1: Daten der Dewar und des Glasreaktors.

Gefäß	Masse [g]	Volumen [ml]	Phi-Faktor [-]	$C_{P, \text{Reaktor}}$ [J/K]
Dewar 1	647,5	1074	1,037	126,9
Dewar 2	644,1	1116	1,037	120,1
Dewar 3	637,0	1074	1,039	125,8
Dewar PFA-beschichtet	642,1	1100	1,044	171,6
Glasreaktor	4149,1	1100	1,38	1336,0



Abb. 4.2: Versuchsbehälter: Glasreaktor (links) und Metall Dewar (rechts).

Der Innenraum des Versuchsbehälters kann über eine kalibrierte Heizwendel⁵ **(8)** maximal mit 190 W elektrisch aufgeheizt und mit einem 4-Schrägblattrührer gerührt⁶ **(6)** werden. Sowohl der Innendruck⁷ **(10)** als auch die Reaktortemperatur⁸ **(9)** und die Ofentemperatur **(11)**, die mit Hilfe eines elektrischen Heißluftgebläses **(7)** regelbar ist, werden messtechnisch⁹ erfasst. Die Druckentlastung wird durch das Öffnen eines pneumatisch angetriebenen Kugelhahnventils **(3)** nach einer Ansprechzeit von ca. 0,16 Sekunden [9] an der 1,4 m langen Abblaseleitung **(4)** eingeleitet. Der engste Querschnitt bzw. die Druckentlastungsfläche kann mit Hilfe einsetzbarer konisch zulaufender oder kantiger Lochblenden **(2)** von 1 mm ($0,79 \text{ mm}^2$) bis max. 7,5 mm (44 mm^2) variiert werden. Stromabwärts weitet sich der Innendurchmesser mit zunächst 13 mm, anschließend 22 mm auf. Um den Entlastungsstrom sowie Vorgänge an einer Druckentlastungsblende beobachten zu können, wurde vor der Mündung des 120-Liter-Auffangbehälters **(5)** ein Rohrabschnitt der Abblaseleitung so modifiziert, dass es optional mit einem selbst entwickelten und dimensionierten Glasrohr **(15)** mit eingebauter Blende erweiterbar ist (s. Abb. 4.3 und Abb. 4.4). Der Durchmesser der mittig angefertigten Glasrohrblende beträgt 2,4 mm. Das austauschbare Glasrohr mit einer Länge von 100 mm und einem Innendurchmesser von 24 mm ist an der Abblaseleitung über zwei Flansche und Teflonringdichtungen mit Swagelok-Verbindungen befestigt. Vier positionierte Rohrhülsen dienen als Abstandshalter und fangen Torsions- und Biegemomente auf. Ein Plexiglaszylinder umhüllt die Glasblendenkonstruktion, um bei einem Bersten des Glases die Umgebung zu schützen. Die Notwendigkeit einer CCD-Kamera mit Objektiven sowie einer speziellen Beleuchtung und der geringe verfügbare Freiraum im Ofen **(12)** erforderten eine Umsetzung der Blendenposition an einen horizontal verlaufenden Abschnitt der Abblaseleitung (s. Abb. 4.1 und Abb. 4.3).

Bei der Untersuchung von reaktiven Druckentlastungssystemen dient eine Dosierpumpe¹⁰ **(14)** zur Förderung eines flüssigen Reaktionspartners aus einem Vorgabebehälter **(13)** in den Reaktor über eine Leitung aus Polytetrafluoroethylene (PTFE) und einem Zweiwegeventil. Der Ofen ist mit dem Versuchsbehälter in einem Schutzbehälter untergebracht, um die Umgebung vor einem Behälterbersten bei einer unkontrollierbaren Durchgehreaktion zu schützen.

⁵ Firma Thermocoax; 1m Heizleiterlänge, 40 mm Wendeldurchmesser

⁶ Rührwerk EUROSTAR Power Visc dokumentiert computergestützt die Parameter Drehzahl und Drehmoment

⁷ Drucksensor der Firma RS Components GmbH mit einem Messbereich von 0 – 100 barg

⁸ Thermoelemente vom Typ K

⁹ Messprogramm: Workbench PC (Version 5.02.20) der Firma Strawberry Tree, IOtech Inc., USA

¹⁰ Firma ProMinent Dosiertechnik GmbH vom Typ Gamma /4

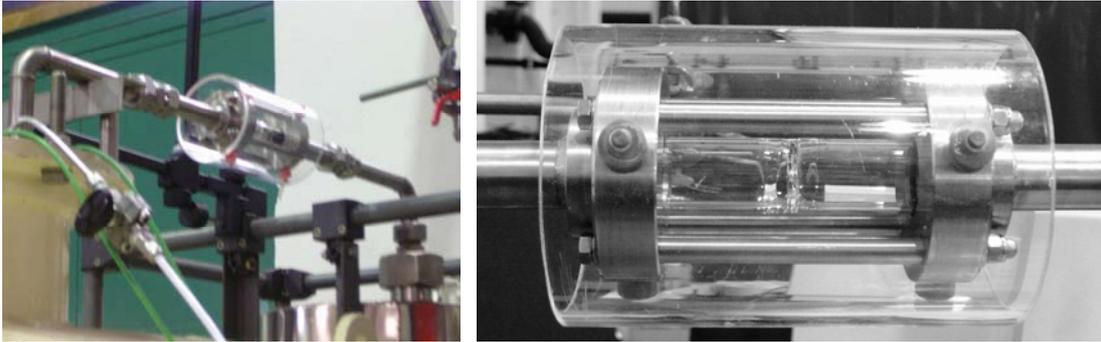


Abb. 4.3: Bildausschnitt der montierten Glasblendenkonstruktion an der Abblaseleitung des ADCII.

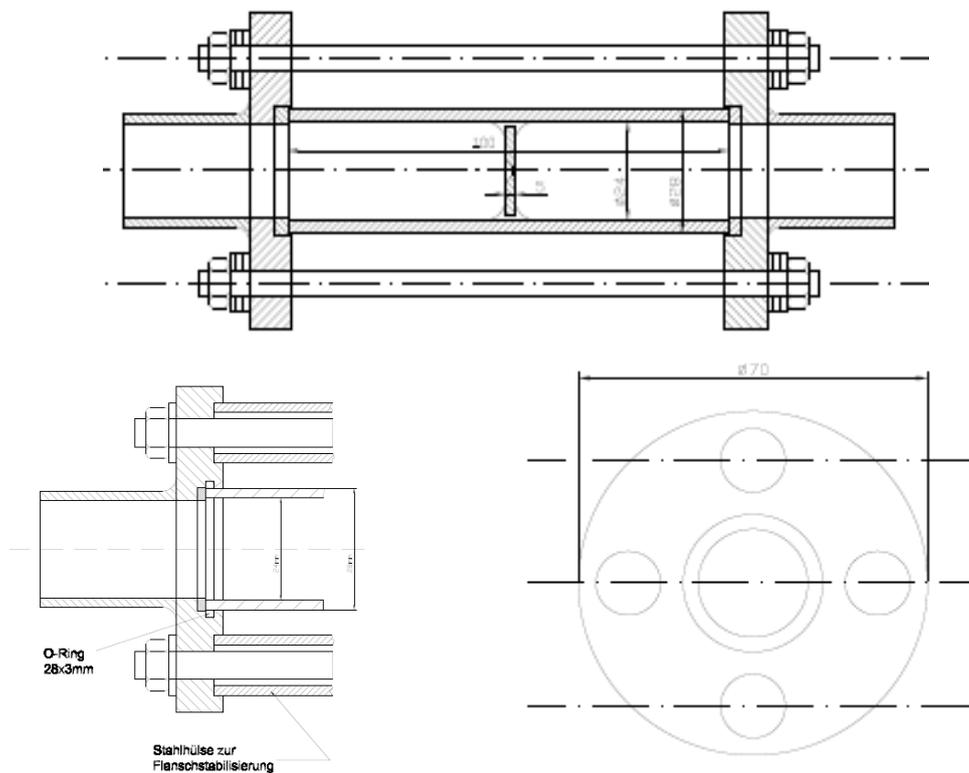


Abb. 4.4: Vereinfachte Konstruktionszeichnung der Glasblendenkonstruktion mit Flanschen.

4.1.2 Kamera, Objektive und Beleuchtung

Kamera:

Um das Aufwallverhalten während eines Druckentlastungsvorgangs im Reaktor oder an der Druckentlastungsblende in der Abblaseleitung optisch beschreiben zu können, wird die CCD-Kamera CV-M40 der Firma JAI Corporation, Japan, verwendet. Sie zeichnet mit Hilfe eines Computers über die Software (Recorder und Visilab Version 2.1) der Firma Graphikon GmbH im progressiven Modus 60 Vollbilder mit 640x480 Bildpunkte pro Sekunde auf. Der Bildsensor, ein 1/2“ CCD-Modul mit VGA-Auflösung, liefert ausschließlich monochrome Bildinformationen.

Objektive:

Für die optischen Untersuchungen der Druckentlastungsvorgänge werden zwei unterschiedliche Objektive verwendet.

Die Aufzeichnung des Aufwallverhaltens in einem Glasreaktor erfolgt mit einem Objektiv der Firma TAMRON, Japan. Es arbeitet mit einer festen Brennweite von 25 mm, einer maximalen Lichtstärke von 1:1,6 und manueller Blenden- und Fokuseinstellung.

Für Makroaufnahmen des Aufwallverhaltens bzw. des Entlastungsverhaltens in einer modifizierten Abblaseleitung (s. Kap. 4.1.1) wird das Makrozoom-Objektiv MLH-10X der Firma Computar, Japan, eingesetzt. Es besitzt laut Hersteller bei einem Abbildungsmaßstab von 0,084x bis 0,84x eine Brennweite von 15 – 450 mm und arbeitet mit einer Lichtstärke von 1:5,6 sowie eine manuelle Blenden-, Zoom- und Fokuseinstellung.

Beleuchtung:

Um eine optimale Ausleuchtung des Objektes zu gewährleisten, stehen zwei unterschiedliche Lichtquellen zur Verfügung. Für eine Beleuchtung im Ofen werden zwei temperaturbeständige (< 200°C) klare Hallogen-Glühlampen der Firma Osram¹¹ mit einer Nennleistung von 100 Watt (1500 Lumen) und einer Farbtemperatur von 2900 K eingesetzt, die sich mit einem regelbaren Transformator dimmen lassen.

Bei Aufzeichnungen von Entlastungsströmungen in der Abblaseleitung erfolgt die Beleuchtung mit zwei hochfrequenten Taglichtlampen des Typs Kaiser RB 5004 HF, die mit einer Farbtemperatur von 5400 K und einer Frequenz von 40 kHz arbeiten.

4.1.3 DSC/DTA

Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) können Stoffwerte oder sicherheitstechnische Kenngrößen ermittelt werden. So lassen sich für die verwendeten Substanzen beispielsweise die spezifische Wärmekapazität mittels der Saphir-Methode [80],[81] oder Zersetzungstemperaturen, Schmelz- bzw. Glastemperaturen [81] sowie die Porengrößenverteilung mittels der Thermoporosimetrie [82, 83] bestimmen. Als dynamisches Differenzkalorimeter wurde die DSC 821e der Firma Mettler-Toledo, Schweiz, im Zusammenhang mit der Software Mettler-Toledo STARe in der Version 8.1 angewendet. Als Probenhalter dienten Aluminium Standardtiegel (40 µl, 160 µl).

¹¹ Produktbezeichnung: 64476 AX 100W 230V E27 FS

4.1.4 Sonstige Apparaturen

TS^U

Die Thermal Screening Unit (TS^U) ist von HEL Ltd., England, entwickelt worden, um den Onset, die Temperatur- und die Druckanstiegsraten bzw. deren Maxima von chemischen Reaktionen experimentell bestimmen zu können. Die in Abb. 4.5 abgebildete TS^U besteht aus einer neun Milliliter fassenden Testzelle (1) aus Edelstahl, der sog. Bombe, die in einer Heizkammer (4) mit einem Deckel verschlossen wird. Oberhalb der Umgebungsbedingungen können Probertemperaturen (3) bis zu 400°C und Drücke (2) bis zu 200 bar rechnergestützt aufgezeichnet werden.

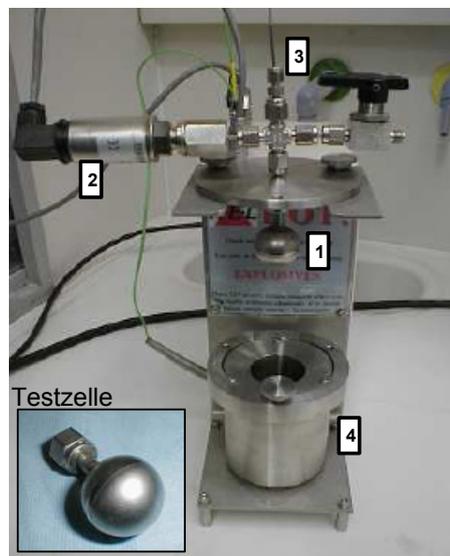


Abb. 4.5: Thermal Screening Unit (TS^U):
(1) Testzelle, (2) Drucksensor, (3) Temperatursensor, (4) Heizkammer.

Im Vergleich zur DSC821e ermöglicht die TS^U die parallele Messung von Druck und Temperatur und gegenüber der ADC II können vergleichsweise geringe Probenmengen von ca. 9 ml untersucht werden.

Gaschromatograph (GC):

Mit einem Gaschromatographen (GC) lässt sich die Zusammensetzung einer Lösung mit flüchtigen Komponenten analysieren. In dieser Arbeit wurde mit dem GC HP5890 gearbeitet. Die technischen Daten der Trennsäule sind der Tab. 4.2 zu entnehmen. Als Trägergas wird Helium verwendet. Der GC HP5890 arbeitet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD).

Tab. 4.2: Technische Daten zur verwendeten GC-Säule [84].

Firma	Agilent Technologies Inc.
Typ	HP-FFAP
Katalognummer	19091F-102
Länge der Säule	25 m
Innendurchmesser der Säule	0,2 mm
Filmdicke	0,3 μm
Temperaturlimit	60°C bis 240/250 °C

REM-Bilder:

Um einen realen Eindruck der Feststoffoberflächen, -Form sowie -größe zu gewinnen, sind von der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) der Technischen Universität Berlin mit einem Rasterelektronenmikroskop S-2700 der Firma Hitachi, Japan, Aufnahmen durchgeführt worden. Ausgewählte Aufnahmen verwendeter Feststoffpartikel werden in Kap. 4.3.2 (Tab. 4.6) abgebildet.

Siebanalyse:

Eine Siebanalyse mit den Maschenweiten 20, 25, 32, 36, 45, 50, 63, 80, 100 μm und 125 μm dienen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung oder der mittleren Korngröße einer Probe. Sie wurde mit Hilfe der Vibrations-Siebmaschine „Analysette 3 Pro“ der Firma Fritsch GmbH durchgeführt. Die Standardeinstellungen für eine reproduzierbare Siebanalyse sind in Tab. 4.3 dargestellt.

Tab. 4.3: Standardeinstellungen für die Siebanalyse.

Siebanalyseprogramm	
Siebzeit	30 min
Amplitude	0,5 mm
Intervallzeit	30s
Mikrosiebung	an

4.2 Versuchsdurchführungen

Die Versuchsdurchführungen an der ADC II unterscheiden sich je nach Untersuchungsschwerpunkt hauptsächlich in nicht-reagierende Systeme und Systeme mit überlagerter Reaktion. Im Rahmen dieser Arbeit werden überwiegend nicht-reaktive und nicht-schäumende sowie schäumende Systeme untersucht. Daher wird eine ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführung nur für diese Systeme folgen.

Sowohl der experimentelle Aufbau des ADC II als auch das Vorgehen bei Untersuchungen mit reaktiven Systemen oder Versuche mit einer Glasblende in der Abblaseleitung sind sehr ähnlich. Entscheidende Abweichungen werden daher im nachfolgenden Unterkapitel oder an den entsprechenden Stellen hervorgehoben.

4.2.1 Nicht-reagierende dreiphasige Systeme

Zu untersuchen ist bei nicht-reaktiven dreiphasigen Systemen das Aufwallverhalten während einer Druckentlastung eines Reaktors in Abhängigkeit der Feststoffeigenschaften. Die experimentellen Untersuchungen werden am adiabatischen Dewar-Kalorimeter durchgeführt. Die Einflüsse der Feststoffbeteiligung werden für ein Kühlpannenszenario, also unter der Annahme eines Rührer- bzw. Reaktorkühlungsausfalles, untersucht.

In Anlehnung an die Verfahrensbedingungen industrieller Anlagen und den Erfahrungen von Beyer [9], Derick [8] sowie eigener Voruntersuchungen wird die Versuchsdurchführung im Folgenden standardisiert.

Die Abhängigkeit der dreiphasigen Druckentlastung vom Anfangsfüllgrad, Feststoffmassengehalt, Partikeldurchmesser sowie vom Rühren ist bereits von Beyer [9] und Derick [8] umfangreich untersucht worden (vgl. Kap. 3). Im Rahmen dieser Arbeit beziehen sich die Untersuchungsparameter eher auf die Variation der Feststoffeigenschaften (vgl. Kap. 4.3.2, Tab. 4.5), weshalb der Anfangsfüllgrad $f_0 = 85 \text{ Vol-\%}$ des Reaktorvolumens V_R beträgt. Bei Beteiligung einer festen Phase ist ein Feststoffmassenanteil von $\varphi_m = 20 \text{ Ma-\%}$ vorgegeben. Je nach Versuchsanforderung wird entweder ein Glasreaktor oder ein Dewar befüllt. Da sich

die Rohdichten ρ_S der untersuchten Feststoffpartikel ändern, dienen zur Berechnung der einzufüllenden Massenanteile folgende Gleichungen:

$$m_S = \varphi_m \cdot \frac{\rho_L \cdot \rho_S}{(\rho_L \cdot \varphi_m + \rho_S \cdot (1 - \varphi_m))} \cdot f_0 \cdot V_R$$

$$m_L = (1 - \varphi_m) \cdot \frac{\rho_L \cdot \rho_S}{(\rho_L \cdot \varphi_m + \rho_S \cdot (1 - \varphi_m))} \cdot f_0 \cdot V_R$$

$$\text{mit} \quad \varphi_m = \frac{m_S}{m_S + m_L} \quad .$$

Als flüssige Phase wird entionisiertes Wasser verwendet. Die Flüssigkeitsdichte von Wasser bei einem vorgegebenen Entlastungsdruck von $p_{\text{set}} = 6 \text{ bar}$ (bzw. 5 barg) beträgt $\rho_L = 0,90859 \text{ g/cm}^3$. Die Blende ist konisch dem Auffangbehälter zulaufend und hat einen Bohrungsdurchmesser von 2 mm, was einer Druckentlastungsfläche von $3,14 \text{ mm}^2$ entspricht. Für eine Maßstabsübertragung beträgt das Verhältnis der Durchmesser von Behälter zu Blende 42,5, wobei das Verhältnis des Behältervolumens zur Querschnittsfläche der Blende mit 350 m im üblichen Bereich für Apparaturen zur Untersuchung von Druckentlastungsvorgängen liegt [9]. Während der Entlastung wird weder geheizt noch gerührt, um als „Worst Case“ das Kühlpannenszenario nachzubilden. Es finden keine chemischen Reaktionen statt.

Während des Aufheizvorganges wird beim Erreichen der Siedetemperatur das Kugelhahnventil für 1 bis 3 Sekunden manuell geöffnet. Dadurch kann das System entgast werden und eingeschlossene Luft oder evtl. Leichtsieder verfälschen nicht mehr den Dampfdruck. Anschließend wird der Reaktorinhalt bis auf Druckentlastungsbedingungen aufgeheizt und in einen thermodynamischen und fluiddynamischen Ruhezustand (*Absetzzeit der Feststoffpartikel*) überführt. Dieser Vorgang kann je nach System bis zu fünf Minuten dauern.

Die Druckentlastung eines Behälters (Reaktor, Dewar) beginnt mit dem Öffnen der Sicherheitsarmatur, die bei dieser Versuchsanlage durch ein pneumatisch angesteuertes Kugelhahnventil eingeleitet wird und endet mit dem Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustand mit der Umgebung ($p = 0 \text{ barg}$, $T = 100^\circ\text{C}$). Anschließend werden mittels Wägung der verbliebene Reaktorinhalt und der Feststoff nach Filtration und Trocknung bestimmt.

Als wesentliche Charakteristika bzw. Messgrößen von Druckentlastungsvorgängen werden der zeitliche Verlauf des Reaktordruckes und Reaktortemperatur, die Entlastungsdauer und

der Massenausstrag von Feststoff und Flüssigkeit bzw. Dampf ermittelt. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit feststoffbeteiligten Systemen werden mit denjenigen von feststofffreien verglichen.

Mögliche Abweichungen / Bemerkungen:

Eine weitere Unterteilung der nicht-reaktiven Systeme ist die in nicht-schäumende und schäumende dreiphasige Druckentlastung. Daher sollte jedes mehrphasige System anhand der Messdaten auf Schaumbildung untersucht werden. Ob ein System unter Druckentlastungsbedingungen schäumt oder nicht, kann jedoch nur experimentell ermittelt werden. Ein explizit nicht-schäumendes System kann neben anderen Merkmalen, wie Druckverlauf oder Massenausstrag, nur durch die Beobachtungen des Aufwallverhaltens eindeutig nachgewiesen werden. Was für den experimentellen Versuchsaufbau zur Folge hat, dass anstelle eines Metall Dewars der Glasreaktor verwendet wird. Des Weiteren kann beim Einsatz des Glasreaktors das Aufwallverhalten unter Verwendung der CCD-Kamera aufgezeichnet werden. Der Dewar wäre ansonsten zu bevorzugen, da er aufgrund seines geringeren Phi-Faktors einen geringeren Einfluss auf die Druckentlastungsvorgänge nimmt. Des Weiteren ist die Druckfestigkeit des Dewars mit bis zu 35 barg wesentlich höher als beim Glasreaktor, der bis 8 barg ausgelegt ist. Der Dewar ist zudem aus sicherheitstechnischer Perspektive zu empfehlen, wenn bei Untersuchungen der Druckentlastungsvorgänge eine schnelle durchgehende Reaktion überlagert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt ebenfalls eine Untersuchungsreihe, die das Abströmverhalten schäumender und nicht-schäumender dreiphasiger Systeme an einer Blende genauer analysiert. Speziell für diese Versuche wird anstelle der einfachen Abblaseleitung die mit der im Kap. 4.1.1 beschriebene Glasblendenkonstruktion verwendet.

4.2.2 Dreiphasige Systeme mit überlagerter Reaktion

Zu untersuchen ist das Aufwallverhalten eines dreiphasigen Systems während einer Druckentlastung eines Reaktors in Abhängigkeit eines repräsentativen Reaktionssystems unter Berücksichtigung der Feststoffeigenschaften sowie vergleichbaren Versuchsbedingungen wie sie bei den nicht-reaktiven Systemen beschrieben wurden.

Die experimentellen Untersuchungen werden an einem adiabatischen Dewar-Kalorimeter (ADCII) durchgeführt. Es wurden Versuche mit und ohne Druckentlastung sowie mit Feststoffbeteiligung und ohne Feststoff durchgeführt. Die Eignung der in Kapitel 4.1 beschriebenen Versuchsanlage wurde in Vorarbeiten geprüft und eine Standardversuchsdurchführung für mehrphasige Systeme mit überlagerter Reaktion abgeleitet. Die wesentlichen Messgrößen sind wie bei den dreiphasigen Systemen ohne überlagerte Reaktion identisch. Für diese Art der Versuchsreihen ist zusätzlich die Zusammensetzung des Reaktionssystems von Bedeutung. Die Berechnung der einzuwiegenden Massen für die Flüssigkeiten (Edukte) und den Feststoffpartikeln erfolgt unter Verwendung der temperaturabhängigen Stoffwerte. Bei Vernachlässigung des Exzessvolumens ergibt sich nach der Regel von Amagat das spezifische Volumen des binären Gemisches v_{Gemisch} aus dem arithmetischen Mittel:

$$v_{\text{Gemisch}} = \sum_i x_i \cdot v_i \quad .$$

Da es bei reaktiven Systemen entscheidend ist, wie und vor allem bei welcher Temperatur die Edukte zusammengeführt werden, wird im Folgenden die Durchführung für die Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid und Wasser näher beschrieben.

Je nach Aufgabenstellung werden entweder der Feststoff und eine von zwei flüssigen Edukten (hier Essigsäureanhydrid) in den Versuchsbehälter vorgelegt. Die Vorlage wird auf eine vorgegebene Starttemperatur gebracht, bevor das zweite flüssige Edukt (hier Wasser) aus einem Vorlagebehälter schnellstmöglich (< 1 min.) bei geöffnetem Reaktor über eine Dosierpumpe zugeführt wird. Der Anfangsfüllgrad beträgt zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit nicht-reagierenden Systemen ebenfalls $f_0 = 85 \text{ Vol-\%}$. Die feste Phase nimmt beim Zusammengeben aller Komponenten einen Feststoffmassenanteil von $\varphi_m = 20 \text{ Ma-\%}$ ein. Die konisch zulaufende Blende hat einen Bohrungsdurchmesser von 2 mm. Nachdem beide Edukte im Versuchsbehälter zusammengeführt wurden, wird dieser verschlossen und mit Hilfe der elektrischen Heizwendel nur bis zur gewünschte Starttemperatur, die je nach Versuch im Bereich zwischen 25°C und 35°C liegt, erwärmt. Die Energiezufuhr ist deshalb notwendig, weil beim Mischen der reinen Edukte das Reaktionsgemisch aufgrund der endothermen Exzessenthalpie ca. drei bis vier Kelvin abkühlt. Im weiteren Verlauf erwärmt sich das Druckentlastungssystem aufgrund der exothermen Umsetzung selbstständig. Der Entlastungsdruck beträgt anders als bei nicht-reaktivem System $p_{\text{set}} = 4 \text{ bar}$ (bzw. 3 barg).

Da die Druckanstiegsrate bei durchgehenden Reaktionen mehrere Bar pro Sekunde erreichen kann, wird die Öffnung des Kugelhahnventils durch die Mess- und Steuerungssoftware übernommen. Die Druckentlastung ist abgeschlossen, wenn die Sättigungstemperatur bei Umgebungsdruck erreicht wurde. Die weitere Abkühlung erfolgt bei geschlossenem Reaktor. Zur Untersuchung der Zusammensetzung des Produktes bzw. zur Prüfung des vollständigen Umsatzes der Reaktion wird eine geringe Menge der Flüssigkeit aus dem Reaktor entnommen und mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Abschließend wird der Massenausstrag der Flüssigkeit und des Feststoffs bestimmt.

Bemerkungen:

Im Fall der Hydrolysereaktion ist zu beobachten, dass bei den herrschenden Startbedingungen Essigsäureanhydrid und Wasser eine große Mischungslücke bilden und sich über dem sedimentierten Feststoff ein zweiphasiges, flüssiges und heterogenes Reaktionsgemisch ausbildet (vgl. Abb. 4.6).

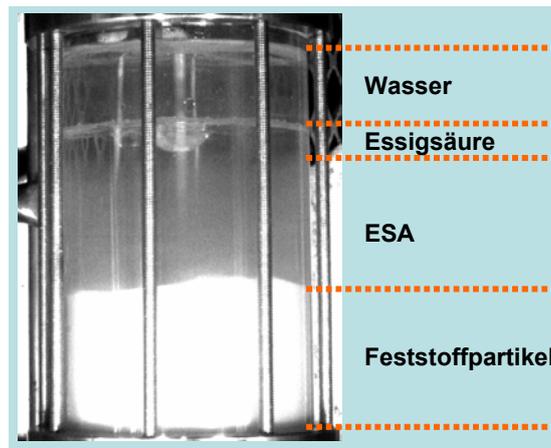


Abb. 4.6: Ausbildung einer Mischungslücke des heterogenen Reaktionssystems Essigsäureanhydrid und Wasser bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min.

Damit verbunden besteht ein weiterer Unterschied zu den nicht-reaktiven Systemen im Rühren. Bei reaktiven Systemen ist zwar der Worst Case immer noch das Kühlpannen-szenario bei einem Rührerausfall und anschließendem „Runaway“, jedoch kann in diesem Fall durch das Rühren evtl. ein besserer Stofftransport erreicht werden und folglich eine höhere Wärmefreisetzung forcieren. Erfolgt diese Reaktionsbeschleunigung zu Beginn der Druckentlastung – also bei einem verhältnismäßig hohem Reaktordruck-, so sind diese Verhältnisse als Worst Case anzunehmen. Dieser Sachverhalt macht deutlich, dass es für eine Vorgabe der Rührerdrehzahl keine klare Standardvorschrift geben kann.

4.3 Charakterisierung verwendeter Stoffe

Die angegebenen Stoffdaten der verwendeten Substanzen sind den Literaturquellen [85] und [79] oder aus den Datenblättern des Herstellers entnommen worden. Fehlende Größen konnten am Institutslabor bestimmt werden.

4.3.1 Flüssigkeiten

Als flüssige Phase wird bei nicht-reaktiven Systemen entionisiertes Wasser verwendet. Ein wesentlicher Grund hierfür ist, dass diese Arbeit auf die Forschungsergebnisse von R. Beyer [9] aufbaut. Aus sicherheitstechnischer Perspektive hat Wasser nur ein sehr geringes Gefahrenpotenzial, da es weder toxisch noch brennbar ist und daher leicht handhabbar ist. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, dass für Wasser umfangreiche Stoffdaten existieren und chemische Reaktionen mit den Feststoffpartikeln ausgeschlossen sind.

Werden reaktive Systeme untersucht, liegen sowohl Edukte als auch Produkte bei Umgebungsbedingungen flüssig vor. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid als Referenzreaktion verwendet (vgl. Kap. 3.4). Daher sind als weitere Flüssigkeiten Essigsäureanhydrid und Essigsäure hervorzuheben. Die Stoffdaten der verwendeten Chemikalien sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4: Daten zu den verwendeten flüssigen Chemikalien.

Chemikalien	Gefahren- symbol	Summen- formel	CAS- Nummer	R-Sätze	S-Sätze	Mol- masse [g/mol]	Dichte (20°C) [g/cm ³]	Schmelz- temp. [°C]	Siede- temp. [°C]	Zünd- temp. [°C]
Essigsäureanhydrid [86]	ätzend	C ₄ H ₆ O ₃	108-24-7	10-20/22-34	26-36/37/39-45	102,09	1,08	-73	138-140,5	330
Essigsäure [86]	ätzend	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	10-35	23-26-45	60,05	1,05	17	116-118	485
Wasser [86]	--	H ₂ O	7732-18-5	--	--	18,02	1,00	0	100	--

4.3.2 Feststoffe

Um den Einfluss des Feststoffs auf die Druckentlastung untersuchen zu können, werden Feststoffpartikel verwendet, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Morphologie unterscheiden. Bei der Wahl der Feststoffpartikel wurde berücksichtigt, dass diese sich chemisch inert sowie thermisch stabil verhalten und eine vernachlässigbare Löslichkeit in der Flüssigkeit besitzen. Die Versuche werden mit zehn verschiedenen Feststoffen durchgeführt, wobei sie sich wesentlich in den Eigenschaften, wie Dichte, Wärmekapazität, Partikeldurchmesser, Form und Oberflächenbeschaffenheit oder pH-Wert in wässriger Lösung unterscheiden.

In der folgenden Tab. 4.5 werden die Wertebereiche der charakteristischen Größen eingesetzter Feststoffpartikel dargestellt. Eine umfangreiche Übersicht der wesentlichen Stoffeigenschaften und der Oberflächenbeschaffenheit ist in Tab. 4.6 zusammengefasst. Die Stoffdaten werden primär aus Stoffdatenblättern vom Hersteller verwendet oder aus der Literatur bzw. Stoffdatenbanken bezogen. Fehlende Daten wurden experimentell am Fachgebiet Anlagen- und Sicherheitstechnik ermittelt.

Tab. 4.5: Wertebereich der eingesetzten Feststoffdaten.

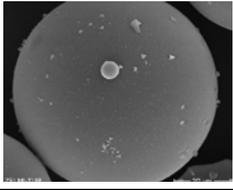
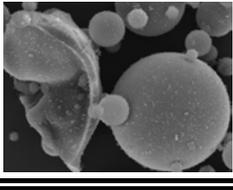
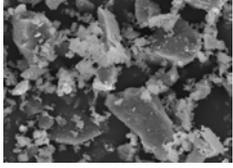
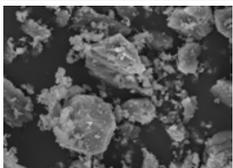
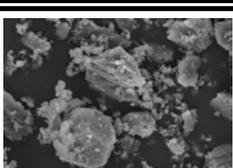
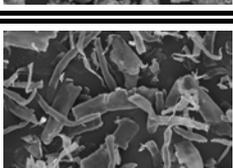
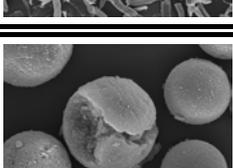
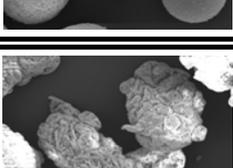
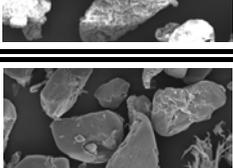
pH-Werte in wässriger Lösung [-]	5 - 10
Spezifische Wärmekapazität [kJ/(kg K)]	0,8 - 1,4
Dichte [g/cm ³]	0,6 - 2,7
Mittlere Korngrößen [µm]	18 - 130

Bemerkungen:

Das PVC ist ein Polyvinylacetat. Um eine Suspension während der Polymerisation zu gewährleisten, wurde vom Hersteller als Schutzkolloid das in Wasser schaubildende Additiv Celluloseether (s. Kap. 4.3.3) beigemischt [87]. Durch die OH-Gruppen an der Oberfläche des Celluloseethers wechselwirkt es mit dem PVC. Die PVC-Proben befinden sich beim Korndurchmesser von 150 µm im koagulierten¹² Zustand. D.h., dass die eigentlichen PVC-Partikel ca. 1 µm groß sind. Die Additive sind also im PVC fest eingeschlossen und können nicht ausgewaschen werden, zumal ein Grenzfall zwischen physikalischer Mischung und chemischer Verbindung vorliegt.

¹² In der Chemie: Aus einer Lösung ausgeflockter Stoff.

Tab. 4.6: Übersicht über die verwendeten Feststoffe mit REM-Aufnahmen (ZELMI, TU Berlin) der Feststoffpartikel bei 250 bis 1500-facher Vergrößerung.

Hersteller	Siegmund Lindner GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	2,5	
Produkt	SiLibeads Type S (#5210/11/13)	Wärmekapazität [kJ / kg K]	0,8	
Form / Struktur	Kugeln	pH-Wert	10,0	
Material	Glas (SiO ₂)	Korngrößenfraktionen [µm]	0...150	
Hersteller	3M	Rohdichte [g/cm ³]	0,60	
Produkt	Scotchlite S60	Wärmekapazität [kJ / kg K]	1,4	
Form / Struktur	Hohlkugeln	pH-Wert	9,1	
Material	Glas (SiO ₂)	Korngröße (mittlere) [µm]	30	
Hersteller	EUROQUARZ GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	2,65	
Produkt	MIKROSIL Typ 300	Wärmekapazität [kJ / kg K]	0,9	
Form / Struktur	fragmentförmig	pH-Wert	8,9	
Material	Quarzsand (SiO ₂)	Korngröße (mittlere) [µm]	29	
Hersteller	OMYA GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	2,7	
Produkt	Durcal 40	Wärmekapazität [kJ / kg K]	1,0	
Form / Struktur	fragmentförmig	pH-Wert	9,9	
Material	CaCO ₃	Korngröße (mittlere) [µm]	30	
Hersteller	OMYA GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	2,7	
Produkt	Calibrite SL	Wärmekapazität [kJ / kg K]	1,0	
Form / Struktur	fragmentförmig	pH-Wert	9,9	
Material	CaCO ₃	Korngröße (mittlere) [µm]	18	
Hersteller	Mikro-Technik GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	1,27	
Produkt	Cellulose Typ 402-100	Wärmekapazität [kJ / kg K]	1,2	
Form / Struktur	Fasern, länglich	pH-Wert	5	
Material	Cellulose	Korngröße (L/D) [µm]	100/20	
Hersteller	TOSOH BIOSCIENCE	Rohdichte [g/cm ³]	1,34	
Produkt	Toyopearl SP-650 (S)	Wärmekapazität [kJ / kg K]	2,1	
Form / Struktur	kugelförmig, porös	pH-Wert	9,5	
Material	modif. Methacrylatpolymer	Korngrößenbereich [µm]	20 - 50	
Hersteller	Vestolit GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	1,4	
Produkt	Vestolit S6555	Wärmekapazität [kJ / kg K]	1,1	
Form / Struktur	fragmentförmig	pH-Wert	4,4	
Material	PVC (+Additiv Celluloseether)	Korngröße (mittlere) [µm]	63	
Hersteller	Mikro-Technik GmbH	Rohdichte [g/cm ³]	2,0	
Produkt	Mikroflon / Reproflon	Wärmekapazität [kJ / kg K]	1,3	
Form / Struktur	fragmentförmig	pH-Wert	4,4	
Material	PTFE (Polytetrafluorethylen)	Korngrößenbereich [µm]	30-60	

Neben den Wärmekapazitäten des Versuchsbehälters sind sowohl für die Interpretationen des Druckentlastungsverhaltens als auch für die Simulationen die Temperaturabhängigkeiten der verwendeten Stoffe von großer Bedeutung. Daher werden für den untersuchten Temperaturbereich die mit der DSC ermittelten spezifischen Wärmekapazitäten in Abb. 4.7 dargestellt.

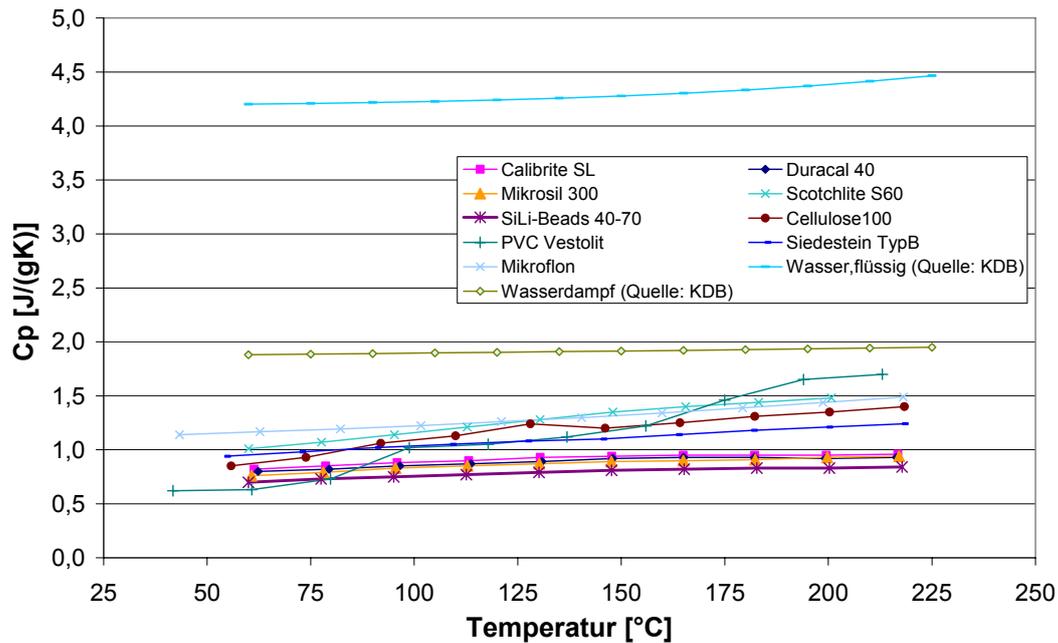


Abb. 4.7: Spezifische Wärmekapazitäten der eingesetzten Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur. Messdaten aus DTA-Analysen nach der Saphier-Methode. Fluiddaten aus [88] entnommen.

4.3.3 Tenside und Additive

Zur Bildung eines schäumenden zwei- oder dreiphasigen Systems mit Wasser sind Additive notwendig, da reines Wasser keine Schäume bilden kann [3]. Allein aufgrund der physikalischen Stoffwerte der Substanzen ist eine Schaumbildung nicht voraussagbar. Die Oberflächenspannung ist nicht zwingend die entscheidende Eigenschaft für die Schaumbildungsintensität, auch wenn für bestimmte Substanzen Korrelationen existieren [3].

Falterol

Bei der Auswahl des Tensids sind folgende Kriterien berücksichtigt worden. Mit steigender Konzentration vom Additiv nimmt die Oberflächenspannung ab, wobei ein großer Bereich abgedeckt werden soll. Es ist besonders darauf zu achten, dass sich die Phaseneigenschaften wie Viskosität, Dichte und Schubspannung nicht durch die Zugabe des Tensids signifikant verändern, sodass nur geringe Mengen eines Tensids zugegeben werden müssen, um die gewünschte Schaumeigenschaften einzustellen.

Als Additiv wird daher das flüssige Gemisch aus anionischen und nichtionischen Tensiden mit dem Produktnamen FALTEROL, der Firma Falter Chemie GmbH & Co. KG, verwendet. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es als Konzentrat keine Duft- oder Farbstoffe enthält, eine mit Wasser vergleichbare Dichte besitzt, die Oberflächenspannung des Wassers halbieren kann (vgl. Abb. 5.20) und einen metastabilen Polyederschaum bei sehr geringer Koaleszenzneigung bildet [3].

Zusammensetzung:	Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz, Natriumlaurylethersulfat, Fettalkohol ethoxiliert, Fettsäurediethanolamin	
pH-Wert:	unverdünnt:	8,0-8,5
	1 %ig	7,0-7,5
	10 %ig	7,5-8,0
Siedepunkt:	ca. 100 °C	
Dichte:	1,032 g/cm ³ bei 20 °C	
Viskosität:	ca. 5000 mPas	

Celluloseether

Im Herstellungsverfahren des Vestolits S6555 wird neben PVC Partikel als Additiv Celluloseether in gleichen Anteilen verwendet, die zur Schaumbildung beitragen. Im reinen Zustand liegt Celluloseether bei Umgebungsbedingungen als Pulver vor. Laut Hersteller [89] werden folgende Zusammensetzung sowie Eigenschaften angegeben:

Typ A: MeO (%) 28,5 , HPO (%) 6,0 , Visc. (mPas) (2%ige Lsg. < 40-60, NaCl (%) <1,5 %, FE <150 ppm,
H₂O <3,0 %, FE <150 ppm, H₂O <3,0 %), Geltemperatur 56°C

Typ B: Hydroxypropylcellulose, Visc. 5%ige Lsg. in Wasser 150-400 mPas, MW 140 kg/mol.

5. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Sie sind entsprechend ihrer Natur in nicht-schäumende, schäumende und reaktive dreiphasige Systeme gegliedert. Weiterhin werden die videometrischen Beobachtungen des Abströmverhaltens während einer mehrphasigen Druckentlastung an der selbst entwickelten Glasblendenkonstruktion beschrieben. Abschließend werden für den experimentellen Teil dieser Arbeit die untersuchten Druckentlastungsvorgänge diskutiert und zusammengefasst.

5.1 Nicht-reagierende dreiphasige Systeme

Untersucht wurde das Aufwallverhalten nicht-reaktiver dreiphasiger Systeme während einer Druckentlastung eines Reaktors in Abhängigkeit der Feststoffeigenschaften. Die experimentellen Untersuchungen wurden hierbei an dem adiabatischen Dewar-Kalorimeter ADCII durchgeführt. Um Einflüsse der Feststoffbeteiligung herauszuarbeiten, konnten die Ergebnisse unter annähernd adiabatischen Bedingungen und der Annahme des Ausfalls von Rührer und Reaktorkühlung mit feststofffreien Systemen verglichen werden. Des Weiteren wurde das Aufwallverhalten unter Verwendung der 60Hz-CCD-Kamera phänomenologisch beschrieben.

Ziel dieser Untersuchungsreihe war es, für eine Modellbildung Erkenntnisse über den Einfluss bestimmter Feststoffeigenschaften auf die charakteristischen Druckentlastungsmerkmale zu gewinnen. Von besonderem Interesse waren der zeitliche Druckverlauf, das Aufwallverhalten und der Massenauswurf von Flüssigkeit und Feststoff. Die Versuchsbedingungen entsprechen der Standarddurchführung (s. Kap. 4.2) unter Verwendung des Glasreaktors.

5.1.1 Druckverläufe

5.1.1.1 Reproduzierbarkeit

Um die Qualität der nachfolgenden Druckverläufe beurteilen zu können, wird zunächst die Reproduzierbarkeit anhand der Messschwankung eines zweiphasigen Systems bei Standardversuchsbedingungen für den Glasreaktor und den Dewar in Abb. 5.1 dargestellt.

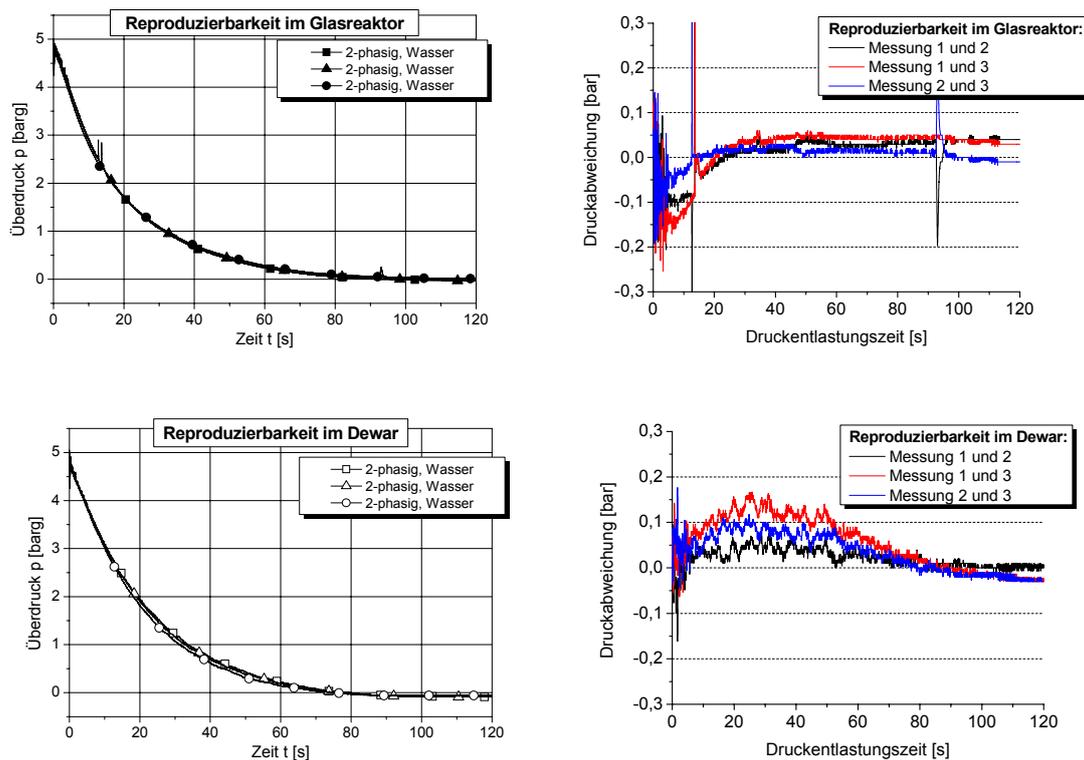


Abb. 5.1: Reproduzierbarkeit des Druckverlaufs im Glasreaktor und im Dewar für ein zweiphasiges System aus Wasser unter Standardbedingungen.

Die maximale Abweichung der Druckverläufe beträgt unter Vernachlässigung der anfänglichen Druckschwankungen im Glasreaktor $< 0,10$ bar und im Dewar $< 0,15$ bar. Die ermittelten maximalen Druckabweichungen sowie die um ca. 25 Sekunden abweichende Druckentlastungsdauer sind auf den Einfluss der Reaktorbeschaffenheit und damit den Phi-Faktor zurückzuführen. Mit beiden Reaktoren lassen sich demnach reproduzierbare Messdaten gewinnen.

5.1.1.2 Messungen

In Abb. 5.2 sind die Druckverläufe untersuchter nicht-reaktiver Feststoff-Wasser-Systeme dargestellt, die unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen wurden. Die Druckentlastungsdauer beträgt im Glasreaktor unabhängig vom verwendeten Feststoff und zum Teil stark abweichenden Druckverläufen ca. 110 s. Die wesentlichen Unterscheidungen der Feststoffe sind in der Oberflächenbeschaffenheit, Partikelform und -größe sowie in der chemischen Zusammensetzung bzw. den physikalischen Eigenschaften (Dichte, C_p , usw.) definiert. Einen tabellarischen Überblick aller Feststoffeigenschaften ist in Tab. 4.6 gegeben.

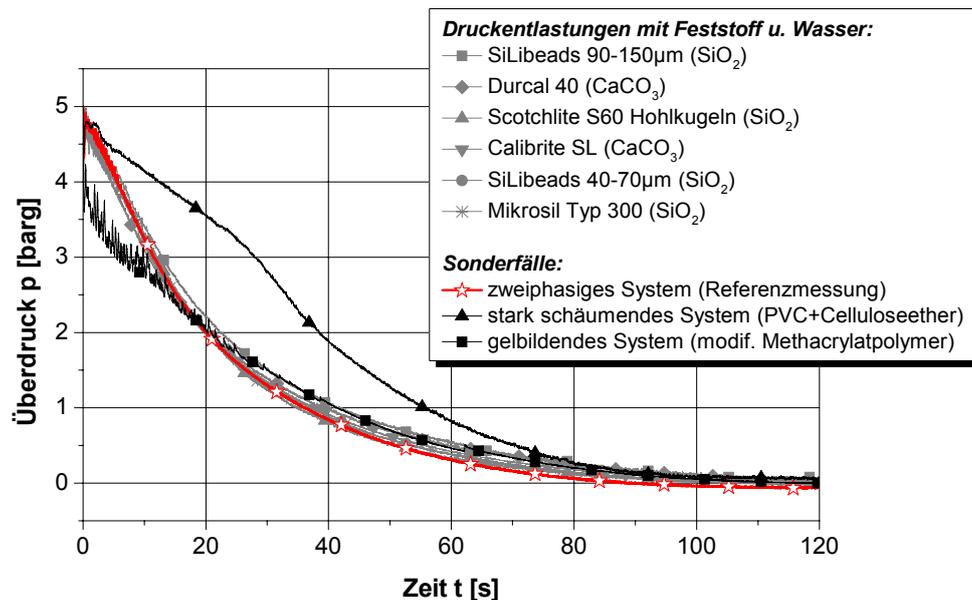


Abb. 5.2: Vergleich der feststoffabhängigen Druckverläufe mit dem Verlauf einer Entlastung aus einem Glasreaktor ohne Feststoffbeteiligung. Als Sonderfälle wurden ein stark schäumendes und ein gelbildendes System untersucht. Feststoffe decken einen Dichtebereich von $0,6\text{-}2,7\text{ g/cm}^3$ und mittlere Partikelgrößen von $18\text{-}63\text{ }\mu\text{m}$ ab.

Als Referenzmessung wird die zweiphasige Druckentlastung mit entionisiertem Wasser herangezogen. Zudem sind in Abb. 5.2 als Sonderfälle ein stark schäumendes und ein gelbildendes dreiphasiges System dargestellt.

Mit Ausnahme der Sonderfälle wurden zur Referenzmessung bei den dreiphasigen Entlastungsversuchen maximale Druckdifferenzen von $0,4\text{ bar}$ ermittelt. Hierbei sind in den ersten 20 Sekunden der Druckentlastung die Drücke bei Feststoffbeteiligung vergleichsweise niedriger und anschließend bis zum Erreichen des Umgebungsdruckes höher als beim zweiphasigen System.

Erhebliche Abweichungen sind lediglich beim Sonderfall des schäumenden dreiphasigen Systems, mit einer maximalen Abweichung von $+1,5\text{ bar}$, und beim gelbildenden System, mit einer maximalen Abweichung von $-1,0\text{ bar}$, bestimmt worden.

Um den Siedeverzug deutlicher abzubilden, wird in Abb. 5.3 die erste Sekunde der Druckentlastung nochmals detaillierter dargestellt. Innerhalb von 0,3 Sekunden erfolgen ein schneller Druckabfall bis zu 1 bar und ein Druckwiederanstieg, der nicht mehr den Ansprechdruck von 5,0 barg erreicht. Bei genauerem Hinsehen erkennt man während des Druckwiederanstiegs einen charakteristischen Verlauf mit einem Wendepunkt, wie er in Abb. 2.2 beschrieben wurde. Mit Hilfe videometrischer Aufzeichnungen des Abström- bzw. des Aufwallverhaltens konnte festgestellt werden, dass das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch zu diesem Zeitpunkt die Entlastungseinrichtung erreicht hat. Der Druckabbau wird durch die einsetzende zweiphasige Entlastung verlangsamt bzw. der Druckwiederanstieg beschleunigt. Der Sonderstatus des gelbildenden Systems wird beim Siedeverzug durch den starken Druckabfall von 1,4 bar deutlich. Bemerkenswert sind zudem die starken Druckschwankungen, die mit zunehmender Druckentlastungszeit kleiner werden und auf kurzzeitige Blendenverstopfungen durch den gequollenen Feststoff zurückzuführen sind. Der weitere Druckverlauf beschreibt trotz der periodischen Druckschwankungen einen schwach konvexen bis linearen Druckabfall, der ab einer Druckentlastungszeit von zehn Sekunden in eine zum Referenzsystem vergleichbaren Konkave übergeht.

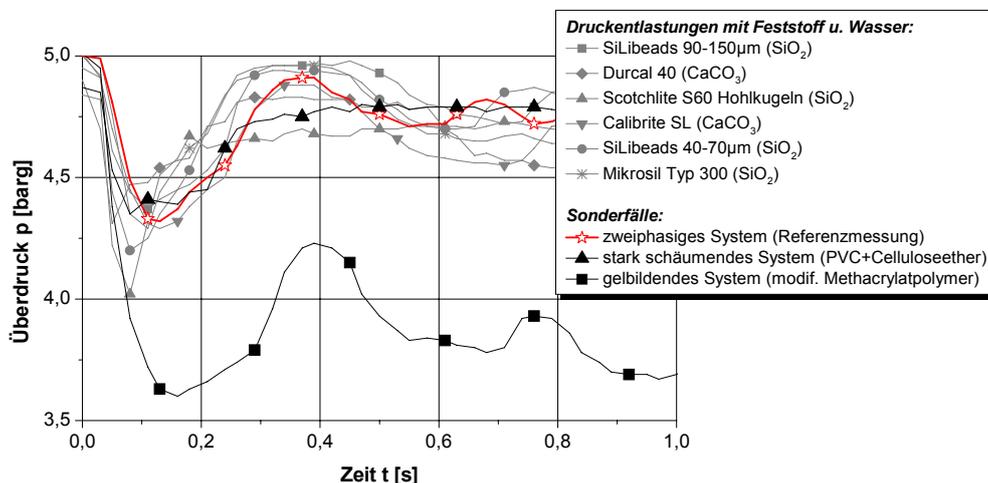
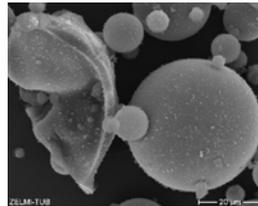


Abb. 5.3: Siedeverzugsverläufe von verschiedenen dreiphasigen und zweiphasigen Systemen.

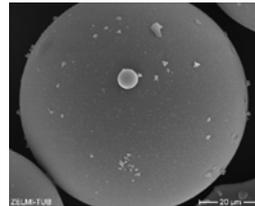
Im Folgenden werden einzelne Einflussfaktoren des Feststoffs auf das Druckentlastungsverhalten näher betrachtet, um die oben geschilderten Druckdifferenzen von 0,4 bar der dreiphasigen Systeme im Druckverlauf näher zu analysieren und Einflussfaktoren systematisch ausschließen zu können.

Oberflächenstruktur:

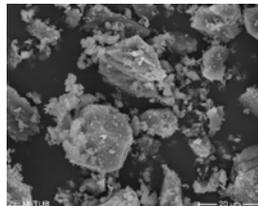
Die in Abb. 5.4 dargestellten Feststoffe zeigen zwei deutlich verschiedene Oberflächenstrukturen. Während die eine Sorte eine sehr kugelige Form mit sehr glatter Oberfläche besitzt, ist die andere Sorte fragmentförmig und rau. Zu vermuten wäre, dass die fragmentförmigen Feststoffe aufgrund der größeren Oberfläche eine verstärkte Blasenbildung verursachen und dadurch eher das Aufwallverhalten bzw. die Druckentlastung beeinflussen.



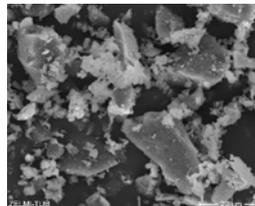
Scotchlite S60



Silibeads



Durcal 40



Mikrosil Typ 300

Abb. 5.4: Aufnahmen der Feststoffoberflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop: Glatte kugelförmige Strukturen (oben) und fragmentförmige raue Strukturen (unten).

Die hier untersuchten Feststoff-Wasser-Systeme zeigen im Druckverlauf (s. Abb. 5.5) messbare Unterschiede zum zweiphasigen System. Diese sind aber aus sicherheitstechnischer Sicht mit einer maximalen Druckdifferenz von 0,35 bar gering. Zudem tritt die maximale Abweichung zum Referenzsystem bei den Feststoffen mit vergleichbarer glatter kugelförmiger Beschaffenheit auf, was der oben aufgestellten Hypothese widerspricht.

Fazit: Unter diesen Randbedingungen kann kein signifikanter Einfluss der Oberflächenstruktur auf den Druckverlauf nachgewiesen werden.

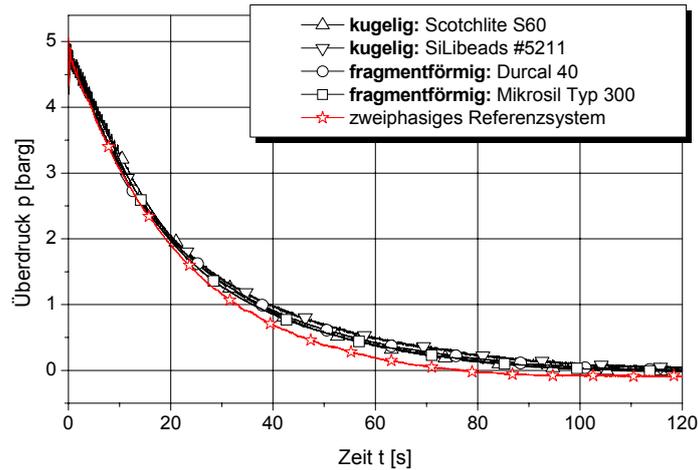


Abb. 5.5: Einfluss der Oberflächenstruktur auf den Druckverlauf.

Partikeldurchmesser:

Eine Versuchsreihe wurde im Dewar mit Wasser und Glaskugeln (Silibead) gleicher Stoffzusammensetzung aber mit verschiedenen Partikelgrößenfraktionen durchgeführt. Sie verdeutlicht in Abb. 5.6 die Unabhängigkeit des Druckverlaufs von den Partikelgrößen im Bereich 1 – 110 µm für nicht-schäumende und nicht-reaktive Systeme. Für eine Maßstabsübertragung beträgt hier das Verhältnis von Partikel- zu Blendendurchmesser $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $55 \cdot 10^{-3}$.

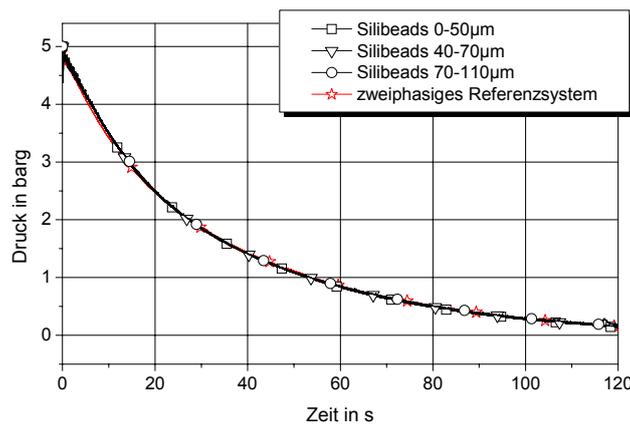


Abb. 5.6: Einfluss der Partikeldurchmesser auf den Druckverlauf bei gleicher Feststoffbeschaffenheit (Dewar).

Eine weitere Messreihe im Glasreaktor unter Verwendung unterschiedlicher Feststoffe ist in Abb. 5.7 dargestellt. In diesem Fall decken die Partikel den Bereich mittlerer Partikeldurchmesser von $18\ \mu\text{m}$ bis $130\ \mu\text{m}$ ab und führen hier zu Druckunterschieden. Die Maximalabweichung zum Referenzsystem von $0,37\ \text{bar}$ wurde nach zehn Sekunden erreicht.

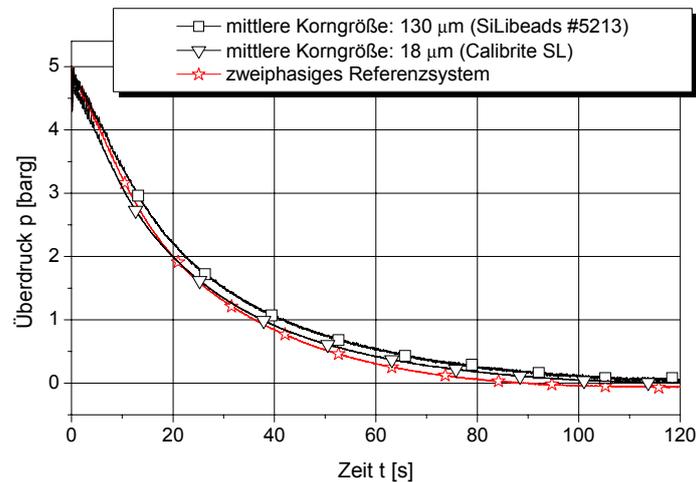


Abb. 5.7: Einfluss der mittleren Partikeldurchmesser auf den Druckverlauf unterschiedlicher Partikel.

Als Erklärungen für die ermittelten Differenzen könnten zum einen unterschiedliche Polydispersitäten in dieser Messreihe sein. Kleinere Partikel hätten nach Beyer [9] einen dominanteren Einfluss auf die Druckentlastung als die gröbere Fraktion und somit die größte Abweichung zur feststofffreien Referenzmessung ergeben müssen. Naheliegender ist jedoch eine Erklärung mit den unterschiedlichen Feststoffsystemen, die ausführlich in Kap. 5.1.5 hergeleitet wird. Eine signifikante Aussage zur Partikelgrößenabhängigkeit des Druckverlaufs ist mit dem in Abb. 5.7 dargestellten Vergleich daher nicht möglich.

Fazit: Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nicht-schäumenden und nicht-reaktiven Systeme konnte festgestellt werden, dass im Druckverlauf dreiphasiger Systeme die Partikelgröße keinen signifikanten Einfluss hat.

Rohdichte:

Die Dichte des Feststoffs bzw. die Dichtedifferenz zum Fluid ist ausschlaggebend für das Auftriebsverhalten der Feststoffe selbst aber auch der entstehenden Dampfblasen (vgl. Kap. 2.3). Dieses Verhalten beeinflusst wiederum das Aufwallverhalten und damit theoretisch auch den Druckverlauf sowie den Massenausstrag während einer Druckentlastung.

Die Rohdichten der untersuchten Feststoffe reichen von $0,6 \text{ g/cm}^3$ bis $2,65 \text{ g/cm}^3$. Wasser besitzt bei $159 \text{ }^\circ\text{C}$ und 5 barg eine Dichte von $0,91 \text{ g/cm}^3$. Dadurch ist es möglich, dreiphasige Systeme zu untersuchen, bei denen der Feststoff leichter oder schwerer als die Flüssigkeit ist. Je nach Dichteverhältnis befindet sich demnach bei ungerührten Systemen der Feststoff kurz vor der Entlastung eher an der Flüssigkeitsoberfläche bzw. am Boden des Behälters.

In Abb. 5.8 sind zwei Druckverläufe von glatten Glaskugeln aus SiO_2 gegenübergestellt, die aber bezüglich der Dichte mit $0,6 \text{ g/cm}^3$ und $2,5 \text{ g/cm}^3$ Extrema darstellen (vgl. Tab. 4.6).

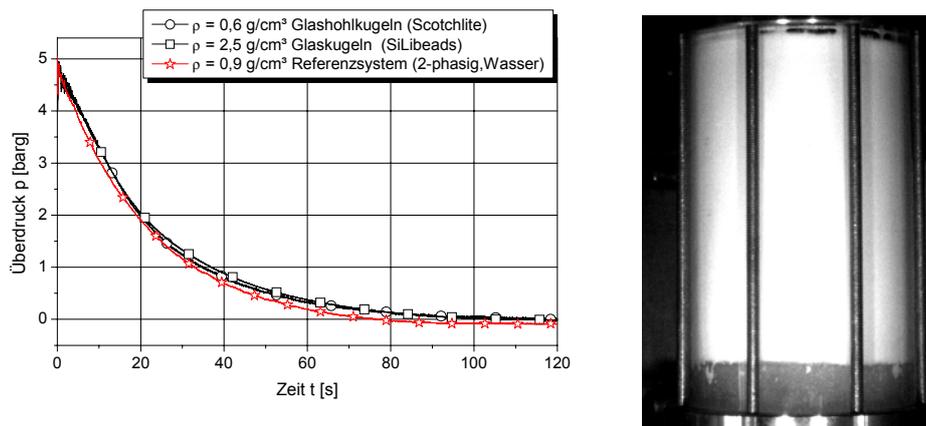


Abb. 5.8: Einfluss der Rohdichte auf den dreiphasigen Druckverlauf.

Entgegen dem oben vorhergesagten Verhalten sind beide Druckverläufe nahezu deckungsgleich. Die Tatsache, dass sich vor der Druckentlastung die leichteren Hohlkugeln an der Flüssigkeitsoberfläche sammeln anstatt wie bei den anderen untersuchten Feststoffen zu sedimentieren, zeigt im Druckverlauf keine erkennbare Auswirkung.

Fazit: Die Rohdichte der Feststoffe hat bei den durchgeführten Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss auf den Druck-Zeit-Verlauf gezeigt, obwohl die untersuchten Feststoffdichten von der Wasserdichte deutlich abweichen.

Wärmekapazität:

Inwiefern die Wärmekapazitäten der untersuchten Partikel einen Einfluss auf die in Abb. 5.2 gezeigten Druckverläufe hatten, wird an dieser Stelle diskutiert. Die vom Reaktor gespeicherte Energie ist bei nicht-reagierenden Systemen von der Masse und der spezifischen Wärmekapazität abhängig. Bei einem konstanten Füllgrad des Reaktors verändert sich daher der Energieinhalt eines dreiphasigen Systems mit dem Feststoffanteil. Dies gilt aber nur dann,

wenn die Wärmekapazität des Feststoffs sich von der Wärmekapazität der Flüssigkeit unterscheidet. Die hier untersuchten Feststoffe haben bis auf die Glashohlkugeln Scotchlite S60 mit $1,4 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ähnliche mittlere Wärmekapazitäten im Bereich von $0,8 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ bis $1,0 \text{ kJ}/(\text{kg K})$. Wasser hingegen hat im flüssigen Zustand eine verhältnismäßig große Wärmekapazität von $4,2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass die Feststoffdichte die Gesamtfüllmasse verändert, die wiederum direkt proportional zur gespeicherten Energiemenge ist. Damit verbunden ändert sich ebenfalls der Phi-Faktor, der bekanntermaßen einen Einfluss auf das Druckentlastungsverhalten hat und nochmals in Abb. 5.1 anhand der Veränderung der Druckentlastungsdauer bestätigt werden konnte.

Fazit: Trotz der bekannten Einflüsse des Phi-Faktors oder der Wärmekapazitäten der untersuchten Systemkomponenten lassen sich mit diesen Versuchsreihen keine neuen Erkenntnisse gewinnen, da die Versuche bei konstantem Füllgrad und bei gleich bleibenden Feststoffmassenanteil tendenziell eine Kompensation der Einflussgrößen verursachen.

Gelbildung:

Als ein Sonderfall wurde die dreiphasige Druckentlastung mit den quellenden bzw. gelbildenden Partikeln eines modifizierten Methacrylatpolymers, Toyopearl SP-650S der Firma Tosoh Bioscience, untersucht. In Abb. 5.9 ist der Druckverlauf des gelbildenden dreiphasigen Systems dem zweiphasigen Referenzsystem gegenübergestellt.

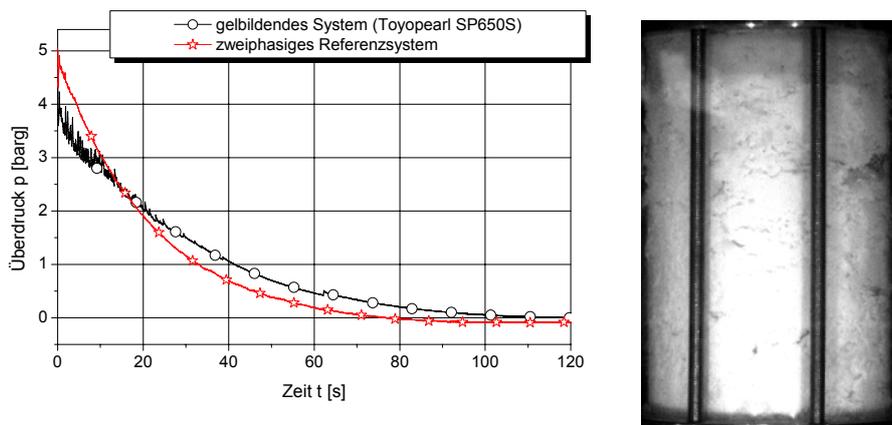


Abb. 5.9: Einfluss quellender Partikel auf die dreiphasige Druckentlastung.

Bezeichnend für dieses Druckentlastungsverhalten ist der starke anfängliche Druckverlust mit geringem Druckwiederanstieg. Dadurch verläuft die Druckkurve zunächst unterhalb der des

zweiphasigen Systems, schneidet diese nach 20 Sekunden und verläuft bis zum Ende der Druckentlastung oberhalb aus. Weiterhin ist das gelbildende System bis $t = 30$ s durch zahlreiche kleiner werdende Druckschwankungen gekennzeichnet, die auf Verschlüsse der Blende oder Abblaseleitung durch Gel-Agglomerate zurückzuführen sind. Während Toyopearl im trockenen Zustand eine Korngröße von 20-50 μm aufweist und einen Füllgrad von 14 Vol.-% einnimmt, können die Partikel durch absorbiertes Wasser aufquellen. Verstärkend auf eine Größenzunahme wirkt sich die spontane Verdampfung des gebundenen Wassers während einer Druckentlastung aus. Einen Eindruck der Quellwirkung nach einer Druckentlastung liefert der mit einer hochviskosen Mischung aus Feststoffpartikeln und Wasser fast vollständig gefüllte Glasreaktor.

Fazit: Gelbildene bzw. quellende Feststoffpartikel zeigten auf den Druckentlastungsverlauf einen erheblichen Einfluss und sind aus sicherheitstechnischer Perspektive gesondert zu berücksichtigen. Insbesondere bei einer überlagerten exothermen Reaktion besteht die Gefahr einer Verstopfung des Entlastungsorgans, da die aufquellenden Partikel einen erheblichen Volumenzuwachs erfahren können.

Gesamtfazit für den Druck-Zeit-Verlauf:

Die Untersuchungsreihen mit nicht-schäumenden und nicht-reaktiven Systemen im Glasreaktor und im Dewar ergaben bei Variation der Feststoffeigenschaften messbare Veränderungen im Druck-Zeit-Verlauf. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurde im Vergleich zur zweiphasigen Druckentlastung eine maximale Abweichung von 0,4 bar ermittelt. Bezogen auf den Ansprechdruck von 5 barg entspricht sie einer prozentualen Änderung von 8 %. Diese sind jedoch aus sicherheitstechnischer Sicht eher als unkritisch zu bewerten. Beim schäumenden oder gelbildenden System ist hingegen eine nicht zu vernachlässigende Veränderung des Druckentlastungsverhaltens zu berücksichtigen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die schäumenden Systeme gesondert untersucht und werden im Kapitel 5.2 behandelt.

5.1.2 Temperaturverlauf

Das Entlastungsverhalten eines Dampfdrucksystems lässt sich nicht nur durch den Druckverlauf, sondern auch anhand des Temperaturverlaufs charakterisieren. Ein wesentlicher Unterschied zum Druck-Zeit-Verlauf ist, dass im Temperatur-Zeit-Verlauf der schnelle Druckabfall und der Druckwiederanstieg beim Siederverzug nicht im Temperaturprofil abgebildet werden kann. Die Temperatur des Reaktorinhaltes ist in diesem Zeitraum für ca. eine Sekunde konstant. Stellt sich im Reaktor ein thermodynamisches Gleichgewicht unendlich schnell ein, so könnte der weitere Temperaturverlauf mit Hilfe einer Zustandsgleichung in einen Druckverlauf transformiert werden.

Ein Maß für das thermodynamische Ungleichgewicht ist die Temperaturdifferenz aus der gemessenen Temperatur zur entsprechenden Gleichgewichtstemperatur des gemessenen Drucks. Der Temperatur-Druckverlauf in Abb. 5.10 zeigt für zwei ausgewählte Systeme während der Druckentlastung eine max. Temperaturdifferenz von 2 bis 3 K. Während bei einer dreiphasigen Druckentlastung unterhalb von 1 barg der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht wird, bleibt das zweiphasige System bis zum Erreichen des Umgebungsdruckes mit einem größeren Ungleichgewicht erhalten. Das beschriebene Phänomen, welches mehrfach nachgemessen werden konnte, wird nochmals im Kapitel 5.1.5 aufgegriffen und im Zusammenhang mit der heterogenen Blasenbildung erklärt.

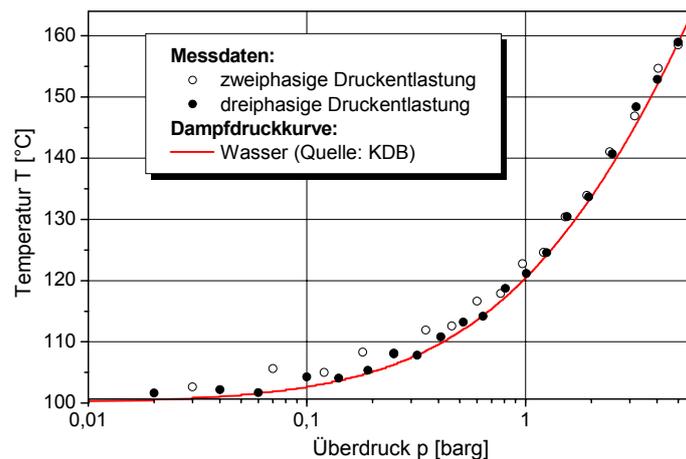


Abb. 5.10: Darstellung des thermodynamischen Ungleichgewichts bei mehrphasiger Druckentlastung des Glasreaktors im log P-T-Diagramm.

Fazit: Der Feststoff hat einen Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht, welcher aus sicherheitstechnischer Perspektive bei nicht-reaktiven Systemen keine Relevanz hat.

5.1.3 Massenausrag

Um eventuelle Abweichungen beim ermittelten Massenausrag nach einer Druckentlastung nicht einem Feststoffeinfluss zuzuschreiben, wurde die Reproduzierbarkeit der Messdaten anhand der Schwankungen eines zweiphasigen Systems bei Standardversuchsbedingungen für den Glasreaktor und den Dewar geprüft (vgl. Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Reproduzierbarkeit des Massenausrags eines zweiphasig druckentlasteten Systems im Glasreaktor und im Dewar unter gleichen Randbedingungen.

Glasreaktor		Dewar	
Versuch	Massenausrag [Ma-%]	Versuch	Massenausrag [Ma-%]
1	26,6	1	14,2
2	24,2	2	13,1
3	25,7	3	15,4
4	25,0	4	14,7
5	26,7	5	13,2
<i>arith. Mittelwert</i>	<i>25,6 ± 1</i>	<i>arith. Mittelwert</i>	<i>14,1 ± 1</i>

Bei einer Füllmasse von 849,5 g Wasser sowie bei einem Ansprechdruck von 5 barg und einer konischen 2 mm-Blende werden im Mittel 25,6 Ma-% beim Glasreaktor und im Mittel 14,1 Ma-% beim Dewar ausgetragen. Der deutliche Unterschied im Massenausrag beider Versuchsbehälter ist auf den Phi-Faktor zurückzuführen. In beiden Fällen schwankt der Massenausrag um einen Prozentpunkt.

Analog zu den Druckverläufen wird in diesem Abschnitt der Massenausrag in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren diskutiert. In Tab. 5.2 sind die integralen Massenausträge untersuchter Feststoff-Wasser-Systeme zusammengefasst. Diese gehören zu den Druckverläufen, die in Abb. 5.2 dargestellt wurden.

Tab. 5.2: Prozentualer Massenausstrag untersuchter Feststoff-Wasser-Systeme bei gleichen Druckentlastungsbedingungen im Glasreaktor. Abkürzungen: G=Gesamt; S=Feststoff; L=Flüssigkeit; Index 0=Anfangsfüllmenge.

kugelförmig			
<i>Feststoff</i>	<i>G/G₀ [Ma-%]</i>	<i>S/S₀ [Ma-%]</i>	<i>L/L₀ [Ma-%]</i>
SiLibeads 40-70 µm	24,9	0,7	30,9
SiLibeads 90-150 µm	23,3	0,5	29,0
Scotchlite S60	31,6	24,6	33,3
fragmentförmig			
<i>Feststoff</i>	<i>G/G₀ [Ma-%]</i>	<i>S/S₀ [Ma-%]</i>	<i>L/L₀ [Ma-%]</i>
Durcal 40	20,6	1,7	25,3
Calibrite SL	19,7	1,2	24,3
MIKROSIL Typ 300	22,2	7,9	25,8
Sonderfälle			
<i>Feststoff</i>	<i>G/G₀ [Ma-%]</i>	<i>S/S₀ [Ma-%]</i>	<i>L/L₀ [Ma-%]</i>
Vestolit S6555 <i>stark schäumend</i>	92,3	97,9	90,9
Cellulose 402-100 <i>schwach schäumend</i>	41,5	26,8	42,5
Toyoparl SP-650 (S) <i>gelbildend</i>	27,3	14,6	30,5

Oberflächenstruktur:

Ein Vergleich der Flüssigkeitsmassenausträge aus Tab. 5.1 und Tab. 5.2 zeigt, dass beim System mit glatten und kugelförmigen Partikeln (SiLibeads) im Vergleich zum feststofffreien System geringfügig höher ist. Bei fragmentförmigen Partikeln, wie Durcal 40 und Calibrite SL (s. Abb. 5.4), liegt der Flüssigkeitsmassenausstrag gegenüber dem zweiphasigen System im Rahmen der Messschwankungen. Anzumerken ist jedoch, dass bei den dreiphasigen Systemen aufgrund der Dichteunterschiede zwischen Flüssigkeit und Feststoff nur 92 % der Flüssigkeitsfüllmasse einer feststofffreien Druckentlastung einnimmt und dadurch absolut gesehen beim dreiphasigen System weniger Flüssigkeit ausgetragen wurde.

Vergleicht man den Feststoffmassenausstrag in Tab. 5.2 für schwerere Partikel als Wasser, dann haben Feststoffpartikel wie SiLibeads mit glatter Oberfläche und kugelförmiger Form einen um die Hälfte geringeren Ausstrag als die fragmentförmigen Feststoffpartikeln von Durcal 40 und Calibrite SL. In beiden Fällen ist der Feststoffmassenausstrag kleiner als 2 Ma-% und damit vernachlässigbar gering. Mikrosil Typ 300 zeigt mit 7,9 Ma-% jedoch einen erheblich größeren Feststoffmassenausstrag. Dieser kann aber nicht durch die Oberflächenstruktur begründet sein, da sie mit denen von Durcal 40 und Calibrite SL vergleichbar sind (Tab. 4.6).

Ausgeschlossen wird zudem ein Einfluss aufgrund der chemischen Zusammensetzung (hier SiO_2), da Silibead-Partikel mit ähnlicher Zusammensetzung dieses Verhalten nicht bestätigen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das System Wasser-Mikrosil produktionsbedingt schaumbildende Additive oder Verunreinigungen enthalten haben muss. Bemerkenswert ist jedoch, dass obwohl der Druckverlauf vom Mikrosil (Abb. 5.5) im Vergleich zu den anderen dreiphasigen Systemen keine besonderen Auffälligkeiten zeigte, bei den Videoaufzeichnungen des Aufwallverhaltens verhältnismäßig kleinere Blasen beobachtet wurden. Dieser Sachverhalt bestärkt den Verdacht, dass es sich hierbei um ein geringfügig aber dennoch schäumendes System handelt, weshalb es in Kap. 5.2 näher untersucht wird. Eine weitere Erkenntnis lässt sich darüber hinaus ableiten. Ein schwach schäumendes System kann unter den vorliegenden Versuchsbedingungen eher am Massenausstrag oder am Aufwallverhalten als am Druckverlauf detektiert werden. Demnach ist der Massenausstrag hinsichtlich eines Schaumverhaltens gegenüber dem Druckverlauf die sensitivere Messgröße.

Fazit: Einen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit konnte unter diesen Versuchsbedingungen nicht festgestellt werden.

Rohdichte und Wärmekapazität:

Hohlkugeln als Partikel, wie Scotchlite S60, besitzen eine geringere Dichte als Wasser, weshalb sie nicht sedimentieren und sich an der Flüssigkeitsoberfläche sammeln. Diese Besonderheit wird von einem erhöhten Feststoffmassenausstrag von 24,6 Ma-% begleitet (s. Tab. 5.2). Im Vergleich zum zweiphasigen System wird trotz einer Flüssigkeitsfüllmasse von nur 73% ein Flüssigkeitsausstrag von 33,3 Ma-% erreicht. Der Wärmeinhalt des Systems ist durch die geringere Wärmekapazität des Feststoffs ebenfalls reduziert, weshalb eher ein geringerer Massenausstrag zu erwarten wäre. Eine Schaumbildung konnte nach Auswertungen des Druckverlaufs und der Videoaufzeichnungen des Aufwallverhaltens ausgeschlossen werden. Daher ist der größere relative Flüssigkeitsmassenausstrag mit dem Partikelaufltrieb bis an die Oberfläche erklärbar. Partikel, die sich näher an der Entlastungsöffnung befinden, werden eher durch die Flüssigkeit mitgerissen als sedimentierende Feststoffe.

Fazit: Die Rohdichte des Feststoffs – genauer genommen die Dichtedifferenz zum umschließenden Medium - hat einen signifikanten und nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Massenausstrag.

Partikelgröße:

Bei den fragmentförmigen und den glatten runden Partikeln sind in Abhängigkeit der mittleren Korngröße gegenläufige Auswirkungen im Massenausrag beobachtet worden. Während bei den glatten und kugelförmigen Silibeads mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern der Massenausrag des Feststoffs sich tendenziell erhöht (s. Tab. 5.3 für Dewar), wird bei fragmentförmigen trotz der kleineren Partikelfraktionen von ca. 30 μm ein kleinerer Massenausrag ermittelt (s. Tab. 5.2 für Glasreaktor). Da die Änderung des Massenausrags in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers sich im Rahmen der Messchwankungen (s. Tab. 5.1) bewegen, kann hinsichtlich des Partikelgrößeneinflusses aus dieser Versuchsreihe heraus keine sichere Aussage getroffen werden.

Tab. 5.3: Flüssigkeits- und Feststoffausrag in Ma-% in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (Dewar).

Feststoff	Flüssigausrag L/L_0 in Ma-%	Feststoffausrag S/S_0 in Ma-%	Gesamtausrag G/G_0 in Ma-%
2-phasig Wasser	19,0	--	19,0
Silibeads 0-50 μm	24,4	0,6	19,6
Silibeads 40-70 μm	22,3	0,4	17,9
Silibeads 70-110 μm	25,3	0,3	20,3

Fazit: Da der Massenausrag bei nicht-schäumenden Systemen und sedimentierenden Feststoffen trotz der starken Turbulenzen im Reaktor mit 1 bis 4 g weniger als 2 Ma-% beträgt, kann dieser weder aus sicherheitstechnischer Perspektive noch für die Modellierung von Druckentlastungsvorgänge relevant sein. Anders verhält es sich bei den schäumenden Systemen oder bei Partikel mit deutlich geringer Dichte als die umgebende Flüssigkeit. Das stark abweichende Verhalten schäumender dreiphasiger Systeme wird im Kap. 5.2 ausführlich behandelt.

Gel- und Schaumbildung:

Der Sonderstatus der schäumenden und den gelbildenden Systemen wird auch anhand des Massenausstrags in Tab. 5.2 unterstrichen.

Der größere Feststoffmassenaustrag bei den gelbildenden Partikeln Toyopearl SP-650S kann auf die Bildung eines hochviskosen Gemisches aus Gelagglomeraten und Wasser zurückgeführt werden [10]. Obwohl der Druckverlauf insgesamt flacher verläuft, wird dennoch im Vergleich zu den anderen dreiphasigen Systemen die gleiche Größenordnung Flüssigkeit ausgetragen. Bei den schäumenden Systemen wird je nach Intensität der Massenaustrag deutlich erhöht. Im Extremfall kann der Reaktorinhalt nahezu vollständig ausgetragen werden. Detailliertere Untersuchungen werden im Kap. 5.2 beschrieben.

Fazit: Der Feststoff bei den diskutierten Sonderfällen der Gel- oder Schaumbildung hat einen deutlichen Einfluss auf den Massenaustrag.

5.1.4 Aufwallverhalten

In Abb. 5.11 ist das Aufwallverhalten ausgewählter Druckentlastungssysteme mit unterschiedlichen Feststoffen und Eigenschaften dargestellt. Ziel dieser Gegenüberstellung ist es, einen Einfluss des Feststoffs auf das Aufwallverhalten zu identifizieren.

Hierbei kann zunächst festgestellt werden, dass die Systeme **(a)** bis **(d)** wenige aber große Dampfblasen bilden, während die Systeme **(e)** bis **(h)** viele und kleine Blasen bilden, was auf ein schäumendes Verhalten hindeutet. Ein schäumendes System mit Cellulose **(f)**, welches schäumende Verunreinigungen enthält, oder mit PVC **(g)**, welches das Additiv Celluloseether enthält, konnte bereits anhand des Druckverlaufs erkannt werden (s. Abb. 5.18). Bemerkenswert ist jedoch, dass beim System Mikrosil der Druckverlauf eher einem nicht-schäumenden System zuzuordnen ist, dafür aber der Feststoffmassenaustrag sich signifikant vergrößert hat (s. Tab. 5.2). Für dieses System ermöglichte letztendlich erst das Gesamtbild aus Druckverlauf, Massenaustrag und Aufwallverhalten eine Zuordnung zu einem schwach schäumenden dreiphasigen System.

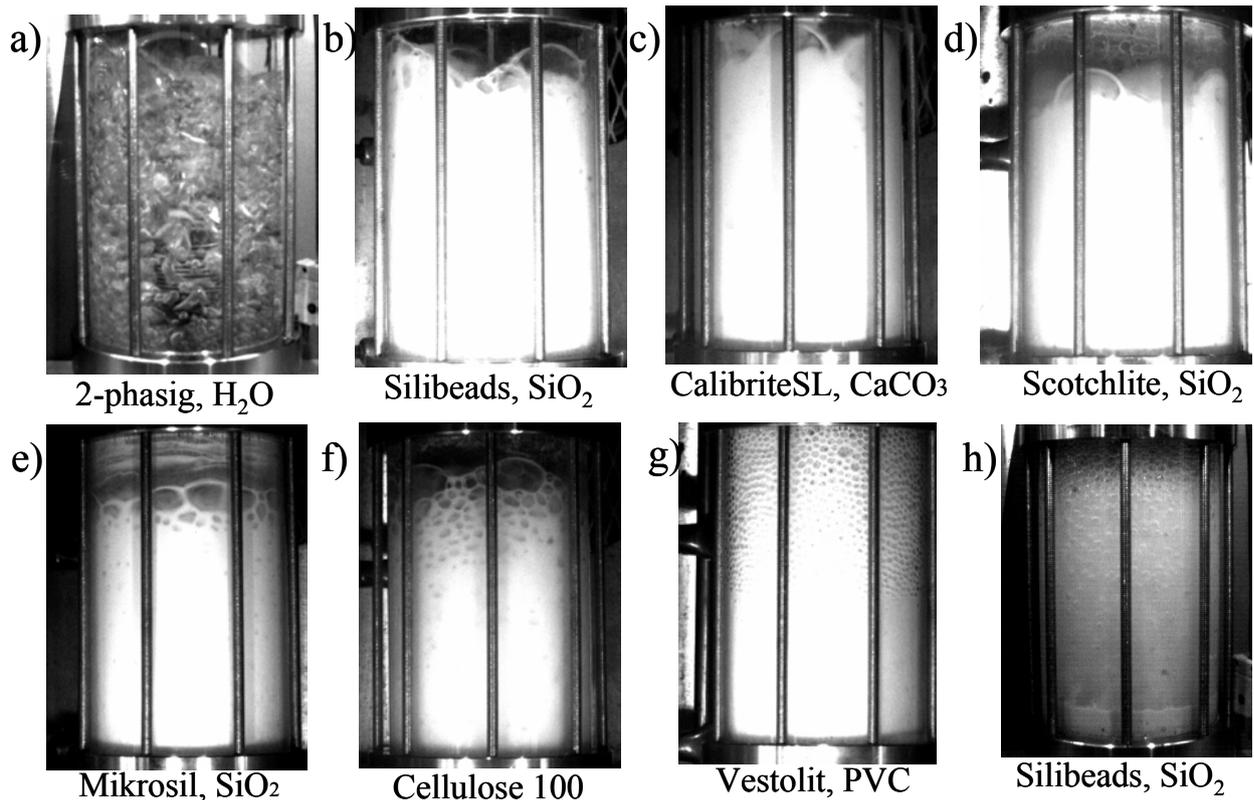


Abb. 5.11: Aufwallverhalten untersuchter Stoffsysteme unter gleichen Randbedingungen. Nicht-schäumende Systeme (a-d) und schäumende Systeme (e-f).

Ein Vergleich zwischen den Systemen **(b)** (eigene Messung) und **(h)** (Messung von Beyer [9]) in Abb. 5.11 zeigt, dass die von Beyer untersuchten Silibeads schaubildende Verunreinigungen beinhalten mussten, da ein typisches Schaumverhalten im Druckverlauf, Massenausstrag und Aufwallverhalten vorliegt. Weitere Ausführungen zu den charakteristischen Eigenschaften von schäumenden dreiphasigen Systemen werden ausführlich im Kapitel „Schäumende dreiphasige Systeme“ behandelt.

Fazit: Einen signifikanten Einfluss der Gegenwart eines Feststoffes auf das Aufwallverhalten konnte nicht festgestellt werden. Lediglich Additive wie Tenside führten zur Schaumbildung und zeigten dadurch ein erheblich verändertes Aufwallverhalten.

Rührer- und Dichteeinfluss:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Versuche mit ungerührten Systemen durchgeführt. Um den Feststoffmassenausstrag in Zusammenhang mit dem Aufwallverhalten dennoch besser erklären zu können, soll ein Vergleich mit gerührten Systemen Aufschluss auf den Suspensionsgrad bzw. die Lage der Feststoffpartikel im Reaktor ermöglichen. Ein System

mit höheren Feststoffdichten bzw. mit sedimentierten Partikeln lässt sich theoretisch in ein System mit vergleichbarer Feststoffdichte wie der Flüssigkeit überführen, indem der Feststoff durch Rühren suspendiert wird. Beide Systeme zeigen dann eine vergleichbare und homogene Feststoffverteilung. Der Abstand der sonst sedimentierten Partikel zur Entlastungsöffnung nimmt folglich ab, obwohl die Auf- bzw. Abtriebskräfte der Partikel in Abhängigkeit der Dichtedifferenzen der Medien erhalten bleiben.

In Abb. 5.12 ist der von Beyer [9] untersuchte Rührereinfluss auf den Massenaustrag dargestellt. Anders als beim Flüssigkeitsaustrag tritt bei gerührten Systemen und bei einem Feststoffmassenanteil von 20 Ma-% ein signifikanter Unterschied im Feststoffaustrag auf.

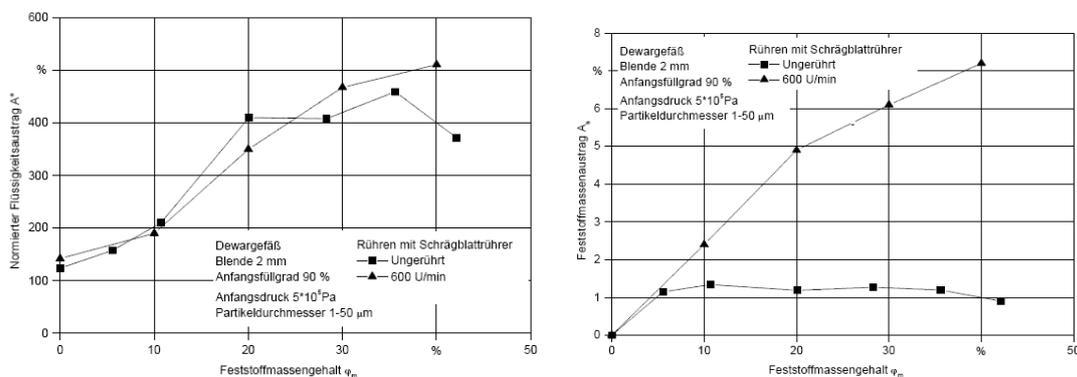


Abb. 5.12: Prozentualer Feststoffaustrag bezogen auf die Gesamtanfangsmasse an Feststoff in ungerührten und gerührten Systemen [9].

Diese Tatsache bestärkt wiederum die Argumentation, dass mehr Feststoffpartikel ausgetragen werden, wenn sie sich näher an der Entlastungsarmatur befinden.

Aus dieser Erkenntnis heraus wurde mit Hilfe von Kameraaufzeichnungen des Aufwilverhaltens versucht, den Suspensionsgrad qualitativ abzuschätzen und zu helfen, den Massenaustrag phänomenologisch besser zu verstehen. Da im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig von einem ungerührten Zustand aus eine Druckentlastung eingeleitet wurde, wurde stattdessen die Zeit herangezogen, die das turbulente Aufwollen benötigt, um eine vergleichbare homogene Feststoffverteilung im Reaktor zu erzeugen. Eine nennenswerte Suspendierung des sedimentierten Feststoffs konnte bei ausgeschaltetem Rührer erst nach 10 Sekunden beobachtet werden und war nach 30 Sekunden vollständig. Ausgehend von einem Ansprechdruck von 5 barg hat sich in dieser Zeitspanne der Druck im Behälter bereits auf einen Wert von 3,3 barg bzw. 1,3 barg reduziert. Zudem hat sich das Potenzial der Flüssigkeit, Feststoffpartikel durch Mitreißen auszutragen, erheblich reduziert. Bei Feststoffdichten geringer als der Flüssigkeit wird das höhere Austragungspotenzial gleich zu

Beginn der Druckentlastung umgesetzt, was sich in einen deutlich höheren integralen Feststoffmassenauswurf (s. Tab. 5.2) widerspiegelt.

Am Beispiel des Systems aus Wasser und SiLibeads (40-70 μm) wird nachfolgend das Aufwallverhalten chronologisch beschrieben (vgl. Abb. 5.50):

t=0 s:	Zum Entlastungsbeginn ist bei einphasiger Druckentlastung der Feststoff vollständig auf dem Reaktorboden sedimentiert.
t=10 s:	Der sedimentierte Feststoff weist bei mehrphasigem Abströmen beinahe die gleiche Schütthöhe auf, wie zum Entlastungsbeginn.
t=20 s:	Die Intensität des mehrphasigen Aufwallens unter dem Behälterdeckel wird geringer. Die Schütthöhe des Feststoffs am Behälterrind beträgt nur noch die Hälfte der Feststoffpartikel.
t=30 s:	Die Mehrphasenschicht am Kopf des Reaktors beginnt sich zurückzubilden. Der Feststoff ist jetzt vollständig suspendiert.
t=40 s:	Die Mehrphasenschicht erreicht weiterhin den Behälterdeckel, wobei größere Dampfblasen am Kopf beobachtet werden.
t=50 s:	Die Mehrphasenschicht erreicht kaum noch den Behälterdeckel. Die Druckentlastung erfolgt bereits größtenteils einphasig.
t=60 s:	Der Entlastungsvorgang ist jetzt einphasig. Die Flüssigkeitsoberfläche und die Feststoffpartikel bleiben aufgrund der weiterhin siedenden Flüssigkeit in Bewegung
t=110 s:	Der Entlastungsvorgang kommt mit Erreichen des Umgebungsdrucks zur Ruhe und das System befindet sich wieder im fluid- und thermodynamischen Gleichgewicht.

Fazit: Eine Beeinflussung des Aufwallverhaltens kann weder durch die stark abweichenden Partikelstrukturen noch durch die elementare Zusammensetzung der untersuchten Partikel festgestellt werden. Anhand des Blasenregimes kann jedoch festgestellt werden, ob ein dreiphasiges System zur Schaumbildung neigt.

5.1.5 Siedeverzug und heterogene Keimbildung

Der Einfluss von Feststoffen auf die Blasenbildung während einer Druckentlastung lässt sich unter anderem am Siedeverzug untersuchen. Eine Untersuchungsreihe mit Silibeads und Wasser ermöglichten die in Abb. 5.13 dargestellten Kameraaufzeichnungen des Aufwallverhaltens während eines Siedeverzugs im Dewar und im Glasreaktor. Eine zehntel Sekunde nach Freigabe der Entlastungsöffnung konnte eine Blasenbildung weder an der Reaktorwand noch an den Feststoffpartikeln beobachtet werden. Detektiert wurden diese hingegen beim Dewar an den Reaktoreinbauten, bestehend aus den ausgeschalteten Rührer und Heizwendel,

oder beim Glasreaktor am PTFE-Dichtring zwischen Metallflansch und Glaszylinder und an den Reaktoreinbauten.

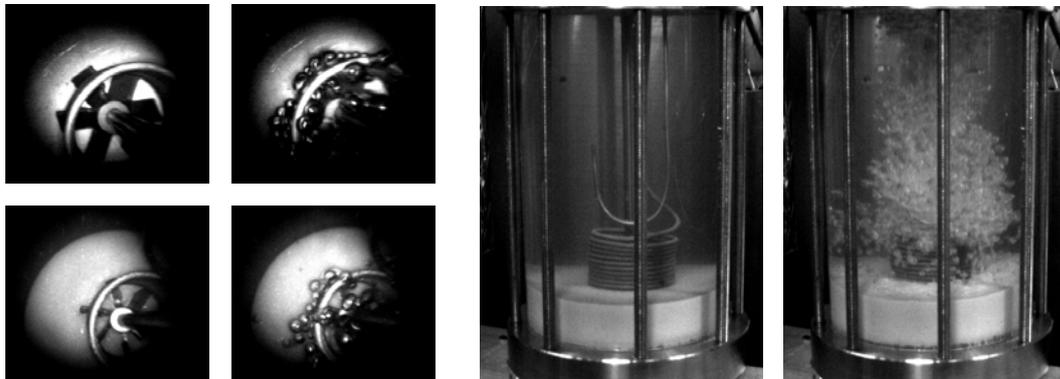


Abb. 5.13: Beobachtung der ersten Blasenbildungen im Dewar (links oben: 2-phasig; links unten: 3-phasig) und im Glasreaktor (rechts: 3-phasig) bei $t=0s$ und $t=0,1s$.

Aufgrund dieser Beobachtungen stellten sich die Fragen, ob ein Sättigungszustand der Nukleierungskeime existiert und bei welcher Beschaffenheit von Feststoffpartikel, Reaktorwand oder Reaktoreinbauten sowie ab welchen Feststoffmengen eine Sättigung erreicht wird. Diese Fragen sollten beantwortet werden, um zu verstehen, ob die gemessenen Unterschiede im Druckverlauf (vgl. Abb. 5.2) oder im Massenausstrag (vgl. Tab. 5.2) einer bestimmten Feststoffeigenschaft zugeordnet werden können oder ob die Abweichungen auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zurückzuführen sind. Die Kenntnisse über das Blasenbildungsverhalten dreiphasiger Systeme dienen letztendlich zur Beschreibung des Aufwallverhaltens und folglich des Massenausstrags.

Um einen Sättigungszustand der Blasenkeimbildung aufgrund von Feststoffpartikeln quantitativ nachzuweisen, muss sichergestellt werden, dass jene festen Partikeln weder die thermodynamischen Eigenschaften des Systems verändern noch den Massenstrom an der Blende begrenzen und letztendlich auf das Entlastungsverhalten wirken. Weiterhin sind die Randbedingungen wie Entlastungsquerschnitt, Füllgrad, Anfangsdruck und Gemischzusammensetzung konstant gehalten worden, da sie einen Einfluss auf den Siedeverzug haben (vgl. Kap. 2.3.2). Demgemäß wurde eine Untersuchungsreihe zunächst nur mit einem Feststofftyp durchgeführt, dessen Partikeldurchmesser größer als die Blendenöffnung ist. Zudem wurde eine Feststoffdichte so groß gewählt, dass die Partikel aufgrund einer hohen Sinkgeschwindigkeit am Behälterboden bleiben. Beide Anforderungen können mit handelsüblichen¹³ 3 mm großen Siedesteinen vom Typ B aus Siliziumoxid und einer Dichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ erfüllt werden.

¹³ Firma J.P. Pöllath Labor Technologie

Die Feststoffeinflüsse wurden anhand der folgenden drei Versuchsparameter untersucht, indem die Druck- und Temperaturverläufe sowie der Massenausstrag ausgewertet wurden:

- Zweiphasensystem oder Dreiphasensystem,
- Edelstahl-Dewar oder PFA beschichteter Dewar,
- Mit oder ohne Reaktoreinbauten (Heizwendel und Rührer).



Abb. 5.14: Reaktoreinbauten und Oberflächen des Dewars und Glasreaktors.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden [90], dass mit der ADCII-Anlage sensitiv der Einfluss des Feststoffs bzw. der Beschaffenheit der Reaktorwand ermittelt werden kann, da kein Sättigungszustand der Blasenbildung bei gegebenen Versuchsbedingungen vorliegt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Fähigkeit verschiedener Feststoffe, unterschiedlich stark Blasen bilden zu können, für die Bestimmung des Druckverlaufs und des Massenausstrags bei nicht-schäumenden Systemen von größerer Relevanz ist als die Partikelgröße oder gar die Oberflächenrauigkeit. Während die Anzahl der Phasen (zwei- oder dreiphasig) einen dominierenden Einfluss beim Druckverlauf des Siedeverzugs zeigten, war die Beschaffenheit der Reaktoroberfläche (Edelstahl oder PFA-Beschichtung) ausschlaggebend. Wie in Abb. 5.15 und Tab. 5.4 deutlich wird, stellen die Druckentlastungen mit den Parameterkombinationen zweiphasig und Edelstahloberflächen sowie dreiphasig und PFA-Beschichtung zwei Extrema dar. Detaillierte Erläuterungen und weitere Ergebnisse sind vom Autor dieser Arbeit in [90] beschrieben.

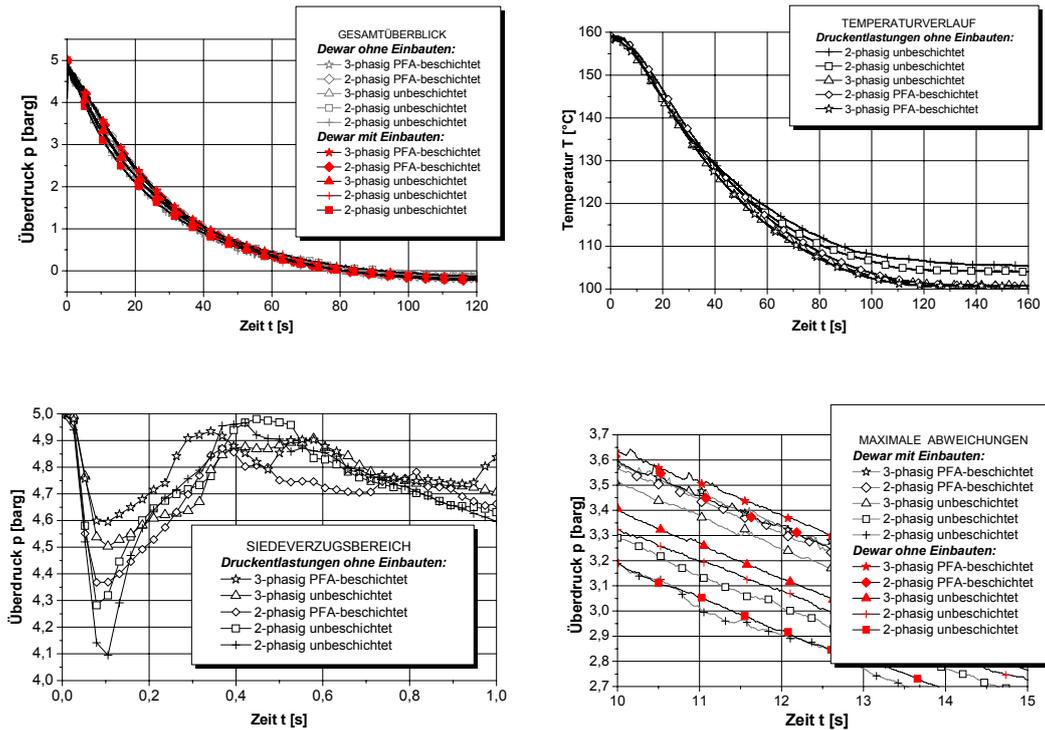


Abb. 5.15: Druck- und Temperaturverläufe bei Variation der Phasenzahl und Beschaffenheit des Reaktors [90].

Tab. 5.4: Massenausrag bei Variation der Phasenzahl und Beschaffenheit des Reaktors [90].

System	L/L ₀ mit Reaktoreinbauten [Ma-%]	L/L ₀ ohne Reaktoreinbauten [Ma-%]	Rangfolge der Bedingungen für kleineren Massenausrag
2-phasig, unbeschichtet	12	14	1.
2-phasig, PFA-beschichtet	17	18	3.
3-phasig, unbeschichtet	16	17	2.
3-phasig, PFA-beschichtet	19	20	4.

Bemerkenswert sind die zu beobachtenden Abweichungen der Temperaturverläufe in Abb. 5.15 bei zweiphasigen Systemen ohne PFA-Beschichtung im Dewar oder im Glasreaktor (vgl. Abb. 5.10), da das thermodynamische Ungleichgewicht bis zum Erreichen des Umgebungsdrucks stets größer wird. Die messbare Abweichung erfolgt beim Dewar nach ca. 30 Sekunden bzw. bei Drücken unterhalb von 1 barg, wobei sich dieser Zeitpunkt mit dem fließenden Übergang von einer zweiphasigen Druckentlastung in einer einphasigen deckt. Wie in Abb. 5.16 mit einem log P-T-Diagramm verdeutlicht wird, ist das Verhalten im Glasreaktor ebenfalls bei Drücken unterhalb von $p < 1$ barg festzustellen.

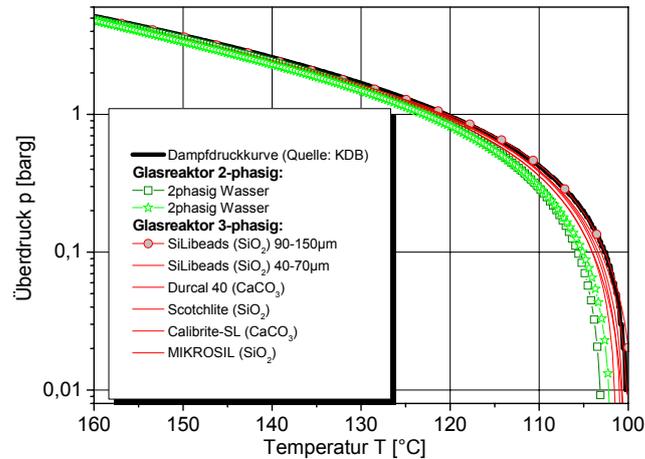


Abb. 5.16: Log P-T-Diagramm mit Gleichgewichtsdaten von Wasser und Messdaten aus der Druckentlastung des Glasreaktors mit unterschiedlichen dreiphasigen Feststoff-Wasser-Systemen.

Erklärbar ist dieses Phänomen mit der Blasenbildung beim Verdampfungsprozess. Die Energieaustragsrate bei einphasiger Dampfströmung kann nur von der Verdampfungsrate abhängen, weil ein Energieaustrag durch den Flüssigkeits- oder Feststoffmassenstrom nicht möglich ist. Da das zweiphasige unbeschichtete System gegenüber den dreiphasigen Systemen nur „gehemmt“ Blasen bildet, bewegt sich dieses System fortlaufend in ein metastabiles System hinein.

Der Umkehrschluss ist ebenfalls interessant. Je stärker und je früher ein Feststoff die Blasenbildung beschleunigen kann, desto kürzer wird der Siedeverzug sein und desto mehr Dampf wird zum Aufwallen des Reaktorinhaltes zur Verfügung stehen. Die Folge ist, dass der Druckabbau im Reaktor verlangsamt wird und ein größerer Massenausstrag erfolgt.

Bei der Auslegung von Notentspannungseinrichtungen besteht für zweiphasige Systeme die Faustregel, dass ein mehrphasiges Abströmen bei nicht-schäumenden und niedrigviskosen Systemen durch einen Anfangsfüllgrad kleiner als 60 Vol.-% verhindert werden kann [1]. Aufgrund der neuen Erkenntnisse ist es jedoch denkbar, dass sich dieser empfohlene Wert für dreiphasige Systeme aufgrund der Feststoffbeteiligung verändert, da mit einer erhöhten Blasenbildungsgeschwindigkeit und folglich mit einem stärkeren Aufwallen zu rechnen ist. Ein allgemeingültiger Grenzfüllgrad für dreiphasige Systeme wäre jedoch noch zu untersuchen, um die Faustregel für zweiphasige Systeme auch auf dreiphasige Systeme zu erweitern.

Eine weitere Versuchsreihe zum Siedeverzug und zur heterogenen Blasenbildung wurde mit dreiphasigen Systemen durchgeführt, um zusätzlich den Feststoffaustrag untersuchen zu können. Als Feststoffphase wurden hierfür 30 – 60 µm große PTFE-Partikel (Mikroflon) gewählt, da PTFE sehr vergleichbare Eigenschaften wie die untersuchte PFA-Beschichtung des Dewars aufweisen und die Blasenbildungsarbeit herabsetzen kann. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Versuchen können in diesem Fall Feststoffpartikel ausgetragen werden und daher das Aufwall- bzw. das Abströmverhalten beeinflussen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe mit PTFE-Partikel sind in Abb. 5.17 und Tab. 5.5 dargestellt.

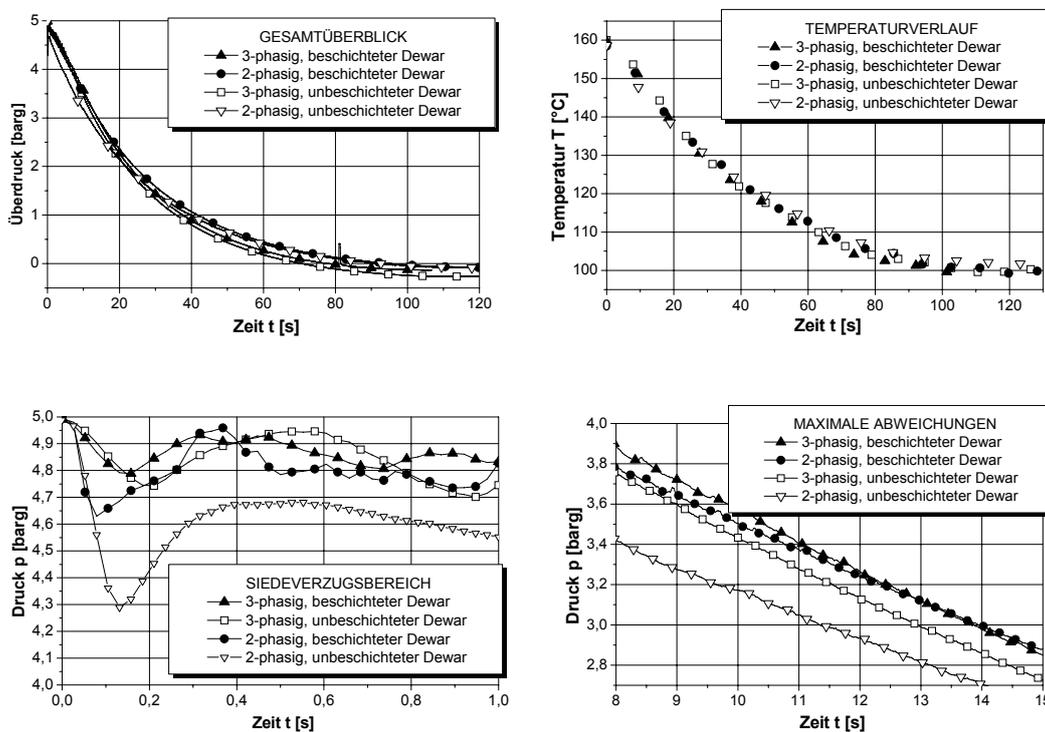


Abb. 5.17: Druck- und Temperaturverläufe vom PTFE-Wasser-System bei Variation der Dewarbeschichtung im Vergleich zur zweiphasigen Druckentlastung.

Tab. 5.5: Massenausrag vom PTFE-Wasser-System bei Variation der Dewarbeschichtung im Vergleich zur zweiphasigen Druckentlastung.

System im Dewar	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
3-phasig, PFA-beschichtet	27,4	7,0	23,3
3-phasig, unbeschichtet	22,2	12,0	20,2
2-phasig, PFA-beschichtet	18,8	--	18,8
2-phasig, unbeschichtet	15,2	--	15,2

In Analogie zu der Versuchsreihe mit den Siedesteinen lassen sich hier für den Druckverlauf trotz des Feststoffaustrags die oben beschriebenen Ergebnisse bestätigen. Zudem kann jetzt für die Beschreibung des Druckentlastungsverhaltens der Massenausstrag hinzugezogen werden. Wie erwartet wird der größte Gesamtmassenausstrag mit dem dreiphasigen und PFA-beschichteten Dewar und der niedrigste mit dem zweiphasigen unbeschichteten Dewar erreicht (vgl. Tab. 5.5). Bemerkenswert ist lediglich, dass der Feststoffaustrag beim unbeschichteten Dewar signifikant größer ist als beim PFA-beschichteten Dewar. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Feststoffsystemen wird aufgrund der verstärkten heterogenen Blasenbildung am PTFE deutlich mehr Feststoff ausgetragen.

Fazit: Das gezeigte Druckentlastungsverhalten nicht-schäumender dreiphasiger Systeme macht deutlich, dass das Keim- und Blasenbildungsverhalten entscheidend vom Feststoff bzw. von der Beschaffenheit der Reaktorwand beeinflusst wird. Damit werden sowohl der Druckverlauf einschließlich Siedeverzug als auch der Massenausstrag verändert. Entscheidend für ein verändertes Blasenbildungsverhalten ist die chemische Zusammensetzung der Feststoffe bzw. die resultierende notwendige Überhitzung für die Blasenbildung [91]. Letzteres wird bei Vorhandensein einer Feststoffphase reduziert.

5.2 Schäumende dreiphasige Systeme

Die Untersuchung von Druckentlastungsvorgängen schäumender dreiphasiger Systeme stellt einen eigenen Forschungsbereich dar. Im vorangegangenen Kapitel konnte experimentell festgestellt werden, dass sich bei schäumenden Systemen der Massenausstrag und der Druckverlauf von denen nicht-schäumender Systeme unterscheidet. Eine systematische Untersuchung dieser Sonderfälle dient daher nicht nur dem besseren Verständnis und der Auswertung phänomenologischer Ergebnisse nicht-schäumender dreiphasiger Systeme, sondern ist aus sicherheitstechnischer Sicht dringend notwendig.

Bis heute lassen sich aus den Stoffeigenschaften beteiligter Komponenten weder die Schaumbildungsfähigkeit noch das Aufwallverhalten eines schäumenden mehrphasigen Systems vorhersagen [55]. Ob ein System während einer Druckentlastung zur Schaumbildung neigt oder in welchem Ausmaß sich ein Schaum bildet wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell, z.B. anhand des Druckverlaufs, des Massenausstrags sowie des Aufwallverhaltens, untersucht.

5.2.1 Charakteristika schäumender dreiphasiger Systeme

Bei der Auslegung dreiphasiger Druckentlastungssysteme sind Annahmen zum Aufwallverhalten zu treffen, ob beispielsweise ein nicht-schäumendes oder ein schäumendes System vorliegt. Aufgrund der geringen Kenntnisse ist eine klare Abgrenzung zwischen beiden Fällen bisher nicht möglich, weshalb oftmals sehr konservative Entscheidungen in der Sicherheitstechnik getroffen werden. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse lassen sich jedoch nützliche Hinweise auf schäumendes Druckentlastungsverhalten ableiten. Diese werden im Folgenden beschrieben und entsprechend deren nachweisbaren Auswirkungen klassifiziert in:

1. Druckverlauf
2. Massenausstrag
3. Aufwallverhalten
4. Siedeverzug.

Es sei darauf hingewiesen, dass nicht alle vier Bereiche gleich stark ausgeprägt bzw. erfüllt sein müssen, um ein schäumendes Verhalten zu identifizieren. Eine allgemeine Gültigkeit der abgeleiteten Empfehlungen ist aufgrund der geringen Bandbreite untersuchter Stoffsysteme und Randbedingungen jedoch nicht gewährleistet.

Zu 1.: Druckverlauf

In Abb. 5.18 werden die Druckverläufe von unterschiedlich stark schäumenden Systemen einem nicht-schäumendem System gegenübergestellt. Ein stark schäumendes System bildet beispielsweise Wasser und Vestolit S6555, welches aus PVC-Partikeln besteht und als Agglomerat mit dem Additiv Celluloseether vorliegt. Celluloseether fördert hier die Schaumbildung. Ein weiteres aber schwach schäumendes System ergab Wasser mit Cellulose Typ 402-100, das herstellungsbedingt oberflächenaktive Verunreinigungen enthält.

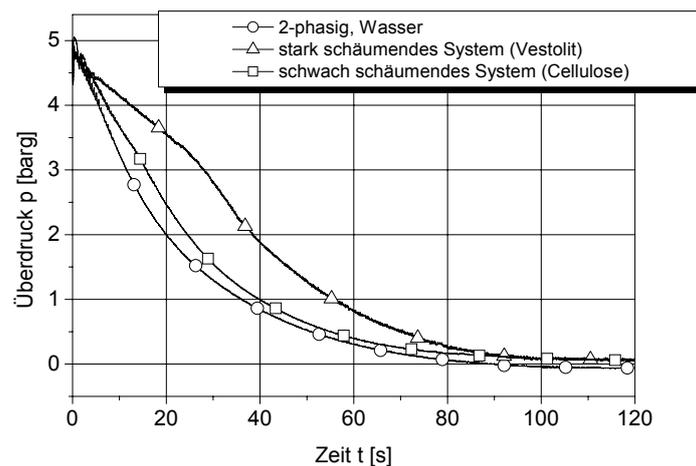


Abb. 5.18: Vergleich nicht-schäumender und schäumender Systeme. Auswirkungen der Schaumstärke auf den Druck-Zeit-Verlauf.

Die Druckkurven der schäumenden Systeme verlaufen stets oberhalb der des zweiphasigen nicht-schäumenden Systems. Nach dem Siedeverzug baut sich der Druck bei den schäumenden Systemen nahezu linear ab. Außerdem ist zu beobachten, dass ein stärker schäumendes dreiphasiges System am Anfang einen flacheren Druck-Zeit-Gradient hat. Die Stärke des Schäumens wurde hierbei anhand von Blasengröße und -anzahl definiert. Viele kleine Blasen und ein hoher Dampfgehalt bzw. eine große Blasendichte werden hier als stark schäumendes System gedeutet. Einige Sekunden später beschreibt der Druckverlauf, ähnlich wie bei den nicht-schäumenden zweiphasigen Systemen, eine Konkave. Je stärker ein System schäumt, desto deutlicher bildet sich dieser Übergang ab.

Weitere Anhaltspunkte für den Einfluss schäumender dreiphasiger Systeme auf den Druckverlauf sind im Folgenden zusammengefasst:

- Der Druckabbau schäumender dreiphasiger Systeme kann – wie im Kap. 5.1 gezeigt wurde - im Vergleich zu nicht-schäumenden am Anfang erheblich langsamer ablaufen, wobei die Druckentladungsdauer sich nur unwesentlich verändert (vgl. Abb. 5.18).
- Am Anfang der Druckentlastung wird der Druckverlauf durch ein schäumendes Aufwallverhalten stärker beeinflusst als vom Phi-Faktor des Reaktors (vgl. Abb. 5.29).
- Ein linearer oder ein leicht konvexer Druckverlauf ist ein Hinweis auf den Austrag von Feststoffpartikeln. Vergleichbare zweiphasige schäumende Systeme zeigen hingegen einen konkaven Verlauf (vgl. Abb. Abb. 5.29, Abb. 5.28, Abb. 5.26).
- Ein sehr schwach schäumendes System wird nur bedingt im Druckverlauf erkennbar.
- Geringe Mengen von oberflächenaktiven Substanzen reichen aus, um eine große Wirkung auf das Druckentlastungsverhalten zu haben (vgl. Abb. 5.24).

Zu 2.: Massenausstrag

Je nach Intensität der Schaumbildung eines dreiphasigen Systems, erhöht sich der Massenausstrag. In Abhängigkeit von den Einflussgrößen und den Wechselwirkungen zwischen den Fluiden und den Feststoffen kann sich der Austrag von Flüssigkeit oder Feststoff im Vergleich zum nicht-schäumenden System deutlich unterscheiden. Je stärker ein System schäumt, desto mehr Masse wird ausgetragen. Folglich sind schäumende Systeme anhand des Massenausstrags festzustellen. In Tab. 5.6 sind zur ersten Orientierung eines möglichen Massenausstrags typische Größenordnungen ausgewählter Systeme dargestellt.

Tab. 5.6: Größenordnungen des Massenausstrags unterschiedlicher Druckentlastungssysteme.

System	Flüssigausstrag L/L_0 in Ma-%	Feststoffausstrag S/S_0 in Ma-%	Gesamtausstrag G/G_0 in Ma-%
2-phasig und nicht-schäumend	≈ 26	--	≈ 26
3-phasig und nicht-schäumend	≈ 29	< 2	≈ 24
2-/3-phasig und stark schäumend	< 91	< 98	< 92

Zu 3.: Aufwallverhalten

Das Schäumen kann anhand des Aufwallverhaltens optisch relativ einfach beurteilt werden. So zeigt es je nach Schaumstärke kleinere Dampfblasen oder sogar eine Schaumkrone.

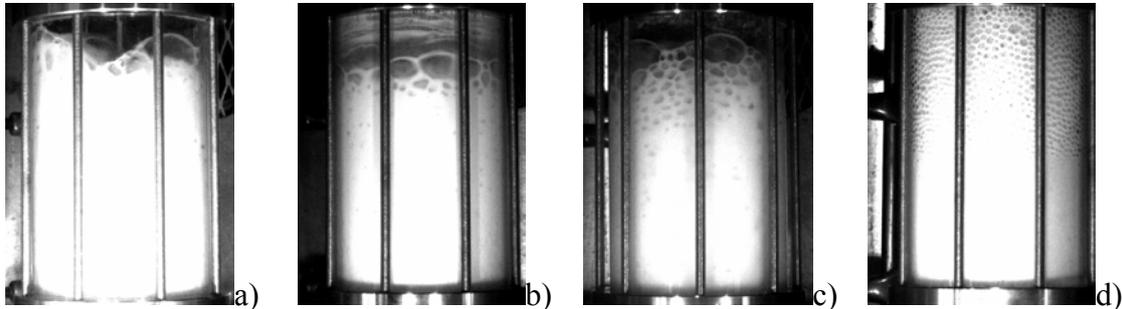


Abb. 5.19: Blasenregime bei unterschiedlich starker Schaumbildung:

- a: Silibeads und Wasser, nicht-schäumendes System mit wenigen aber großen Blasen,**
- b: Mikrosil Typ300 und Wasser, gering schäumendes System mit vielen kleinen und großen Blasen,**
- c: Cellulose Typ 402-100 und Wasser, schwach schäumendes System mit geringer Schaumkrone,**
- d: PVC Vestolit und Wasser, stark schäumendes Systeme mit stabiler strukturierter Schaumkrone.**

In Abb. 5.19 sind unterschiedlich stark schäumende dreiphasige Systeme dargestellt, die entsprechend dem herrschenden Blasenregime Hinweise auf die Schaumbildungsneigung wiedergeben. Je kleiner die Blasen sind und je mehr Dampfgehalt beobachtet werden kann, desto ausgeprägter ist das Schaumverhalten. Der Blasendurchmesser der regelmäßig angeordneten Blasen beträgt beispielsweise in Abb. 5.19 (d) nur 3 – 5 mm, was als stark schäumendes System bewertet werden kann.

Laut Literaturangaben [3, 30, 56] kann ein System als schäumend bezeichnet werden, wenn unterhalb eines Füllgrades von 60 Vol.-% ein mehrphasiges Abströmen erfolgt. Demnach schäumt ein System im Vergleich zu einem nicht-schäumenden System umso stärker, je geringer der Grenzfüllgrad zwischen einphasigem und mehrphasigem Abströmen ist.

Zu 4.: Siedeverzug

Schäumende dreiphasige Systeme zeigen im Vergleich zu nicht-schäumenden Systemen ein verändertes Siedeverzugsverhalten. Dabei können – wie es in Kap. 5.2.4 gezeigt wird – je nach Tensid sowohl kürzere als auch längere Siedeverzüge beobachtet werden. Da diese messbaren Unterschiede in der gleichen Größenordnung liegen wie sie durch Variation des Feststoffs auch bei nicht-schäumenden Systemen möglich sind, kann zur Charakterisierung von schäumenden Systemen der Siedeverzug nur bedingt als Hinweis fungieren.

5.2.2 Druckverlauf und Massenausstrag

Um die Einflüsse der Feststoffbeteiligung bei mehrphasiger Druckentlastung systematisch untersuchen zu können, werden Druckverläufe von schäumenden und nicht-schäumenden bzw. feststofffreien Systemen verglichen. Die experimentellen Untersuchungen werden mit zwei Referenzensiden, Falterol und Celluloseether, in dem ADCII durchgeführt, da sie sich erheblich in ihrer Wirkung auf das dreiphasige Druckentlastungsverhalten unterscheiden.

Des Weiteren werden durch Bestimmung des Massenausstrags und mit Hilfe von Kameraaufzeichnungen des aufwallenden Reaktorinhaltes fundierte Zusammenhänge aufgezeigt. Der Einsatz einer Kamera macht die Verwendung eines Glasreaktors notwendig. Besondere Aufmerksamkeit wird zur phänomenologischen Beschreibung des Druckentlastungsverhaltens den folgenden Einflussfaktoren gewidmet:

- Tensidart
- Tensidkonzentration
- Oberflächenspannung
- Partikeldurchmesser
- Rührerdrehzahl
- Phi-Faktor.

Diese Einflussfaktoren werden zunächst anhand der Druckverläufe und des Massenausstrags beschrieben. Hier wird entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit insbesondere auf den Feststoffmassenausstrag eingegangen. Anschließend werden die zusätzlich gewonnenen Erkenntnisse aus den Kameraaufzeichnungen des Aufwallverhaltens beschrieben.

Tensidart, -konzentration und Oberflächenspannung

Die Art des verwendeten Tensids und seine Konzentration haben unmittelbaren Einfluss auf die Oberflächenspannung. In Abb. 5.20 werden die mit einem Tensiometer gewonnenen Daten grafisch dargestellt.

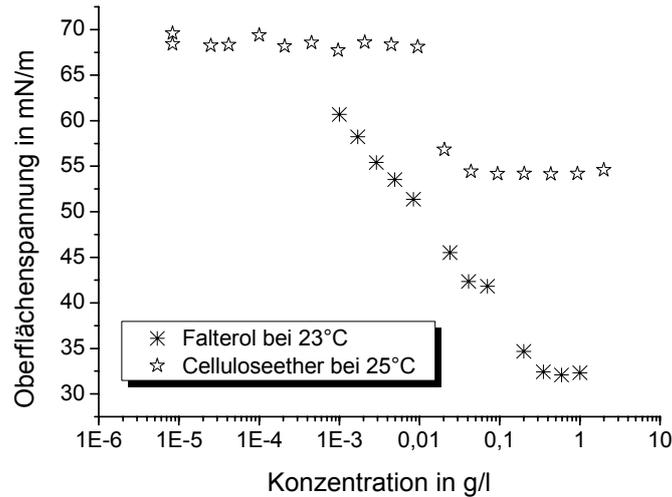


Abb. 5.20: Oberflächenspannung von Falterol und Celluloseether in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration bei Umgebungsbedingungen.

Bei einer Konzentrationserhöhung der oberflächenaktiven Substanzen nimmt die Oberflächenspannung logarithmisch bis zum Erreichen der systemspezifischen kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) ab. Bei Celluloseether beträgt die CMC = 0,1 g/l, wobei die Oberflächenspannung des Wassers auf 54 mN/m herabgesetzt wird. Mit Falterol wird eine deutlich niedrigere Oberflächenspannung von 32 mN/m erreicht, wobei die CMC bei einem Wert von 0,5 g/l liegt.

Partikeldurchmesser

Ausgangspunkt dieser Untersuchungsreihe sind die Ergebnisse aus den Messreihen der nicht-schäumenden Systeme aus Wasser und SiLibeads mit unterschiedlichen Fraktionen der Partikeldurchmesser (vgl. Abb. 5.6 und Tab. 5.3). In Abb. 5.21 ist für das System aus SiLibeads und Wasser der Einfluss des Partikeldurchmessers für drei Glaskugelfraktionen jeweils für nicht-schäumende und schäumende Systeme bei einer Falterolkonzentration von 1,1 g/l dargestellt.

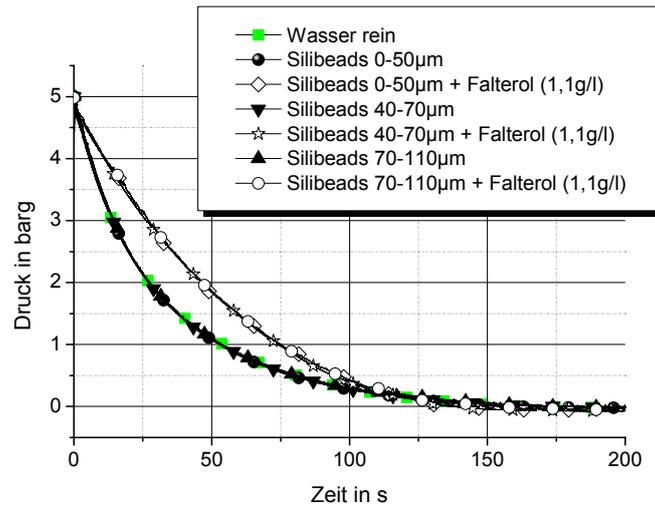


Abb. 5.21: Einfluss des Partikeldurchmessers für verschiedene Glaskugelfractionen bei nicht-schäumenden und schäumenden dreiphasigen Systemen bei einer konstanten Falterolkonzentration von 1,1 g/l.

Bei keinem System ist ein Einfluss des Partikeldurchmessers zu erkennen. Lediglich durch die Zugabe der gleichen Tensidmenge Falterol zeigt sich eine Abweichung vom zweiphasigen System.

In der folgenden Tab. 5.7 sind hingegen die zugehörigen Massenausträge der jeweiligen Partikelgrößenfraktionen dargestellt, die signifikante Veränderungen zeigen.

Tab. 5.7: Flüssigkeits- und Feststoffaustrag in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (Glasreaktor).

<i>Feststofffraktion (1,1 g/l Falterol)</i>	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
Silibeads 0-50 µm	91,0	9,1	74,6
Silibeads 40-70 µm	88,4	0,7	70,9
Silibeads 70-110 µm	90,6	1,3	72,8

Während der Flüssigkeitsaustrag bei einer Falterolkonzentration von 1,1 g/l in allen drei Fällen ca. 90 Ma-% beträgt, ist der Feststoffaustrag mit > 9 Ma-% bei der Partikelfraktion 0-50 µm signifikant größer als bei größeren Partikeln. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass es für einen erhöhten Feststoffaustrag einen kritischen Partikeldurchmesser geben muss, der in diesem Fall kleiner als 40 µm ist.

Tensidkonzentration

Der Einfluss der Tensidkonzentration wird für die Partikelfraktion 0-50 μm in der Abb. 5.22 deutlich. Hier wurden Falterol-Mengen verwendet, die unterhalb einer CMC von 0,5 g/l aber auch weit oberhalb liegen.

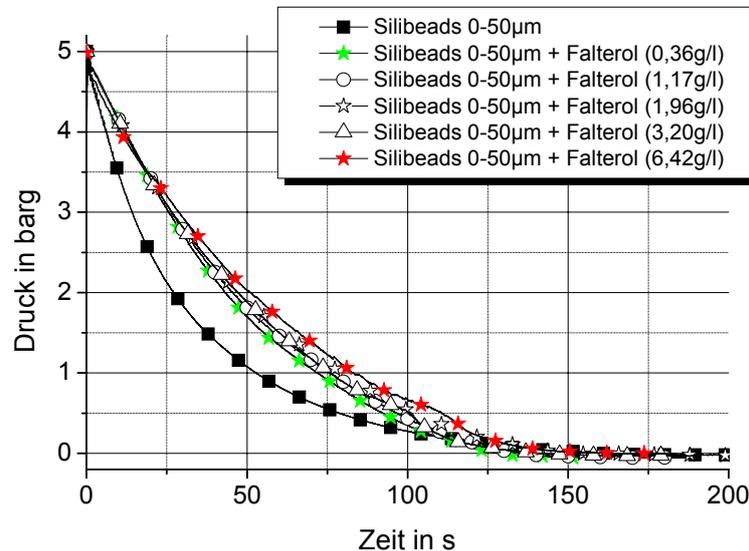


Abb. 5.22: Einfluss der Falterolkonzentration bei einer Glaskugelfraktion von 0-50 μm im Glasreaktor.

Der Einfluss der Tensidkonzentration ist deutlich erkennbar. Auffallend ist, dass sehr geringe Mengen an Falterol (hier 0,28 g bzw. 0,36 g/l) ausreichen, um große Veränderungen im Druckverlauf zu bewirken. Bei weiterer Zugabe von Tensid nimmt diese Wirkung jedoch rapide ab. Sowohl der Druckgradient zu Beginn der Entlastung als auch die Druckentlastungsdauer zeigen dann keinen weiteren Einfluss der Tensidkonzentration auf den Druckverlauf.

Wie sich die Tensidkonzentration auf den Massenausstrag auswirkt, ist in Tab. 5.8 dargestellt.

Tab. 5.8: Flüssigkeits- und Feststoffmassenausstrag in Abhängigkeit der Falterolkonzentration für das System SiLibeads (0-50 μm) und Wasser im Glasreaktor.

Konzentration an Tensid in g/l	Flüssigausstrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffausstrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausstrag G/G ₀ in Ma-%
0,36	87,5	7,6	71,5
1,17	91,0	9,1	74,7
1,96	93,7	14,2	77,9
3,20	95,0	21,4	80,3
6,42	96,6	30,6	83,4

Sowohl der Flüssigkeitsaustrag als auch der Feststoffaustrag zeigen eine Proportionalität zur Falterolkonzentration. Analog zu den Druckverläufen (vgl. Abb. 5.22) erhöht sich der Feststoffaustrag trotz der Überschreitung der CMC. Bereits an dieser Stelle kann festgestellt werden, dass die Oberflächenspannung nicht als alleinige Einflussgröße wirkt. Zudem kann festgehalten werden, dass gegenüber nicht-schäumenden Systemen mehr als die 15-fache Menge an Feststoff ausgetragen wird. Das hat aus sicherheitstechnischer Sicht die Konsequenz, dass der erhöhte Austrag bei der Auslegung von Sicherheitsarmaturen zu berücksichtigen ist und nicht mehr, wie bei den nicht-schäumenden dreiphasigen, vernachlässigt werden darf.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Tensidkonzentration für die Partikelfraktion 40-70 μm , also oberhalb der kritischen Partikelgröße.

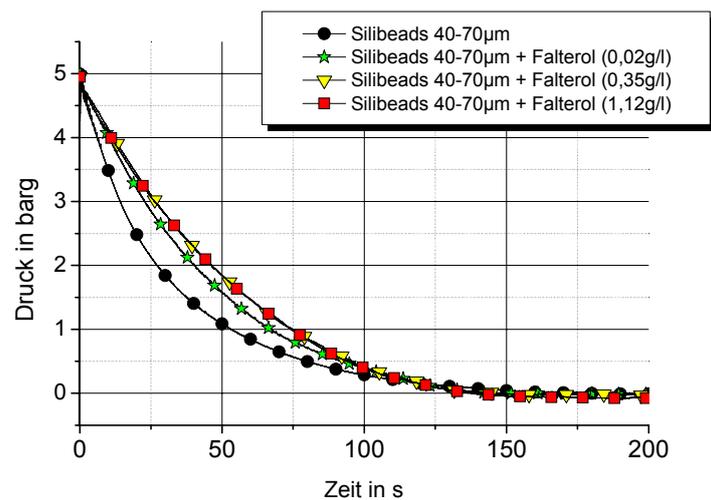


Abb. 5.23: Einfluss der Falterolkonzentration bei einer Glaskugelfraktion von 40-70 μm im Glasreaktor.

In Abb. 5.23 werden die oben genannten Erkenntnisse bestätigt. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass die Zugabe von Falterol einen Grenzwert im Druckverlauf bewirkt, wobei noch geringere Falterol-Mengen (hier 15 mg bzw. 0,02 g/l) eine starke Veränderung verursacht haben. Bei den getroffenen Aussagen ist zu beachten, dass sie nur für Tensidmengen gültig sind, die so gering sind, dass die sonstigen Eigenschaften des Systems Wasser und SiLibeads unverändert bleiben.

Wie stark sich der Massenausrag mit zunehmender Falterolkonzentration ändert, lässt sich mit Hilfe der Abb. 5.24 verdeutlichen. Wie auch bei den Druckverläufen zu beobachten war, reagiert der Massenausrag der Druckentlastung schon bei geringsten Konzentrationen (0,008 g/l) mit einem rapiden Anstieg im Flüssigkeitsausrag. Da der kritische Partikeldurchmesser mit der Fraktion 40-70 μm nicht überschritten wurde, ist der Feststoffausrag kleiner als 1,1 Ma-% und damit für die Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen wiederum vernachlässigbar gering.

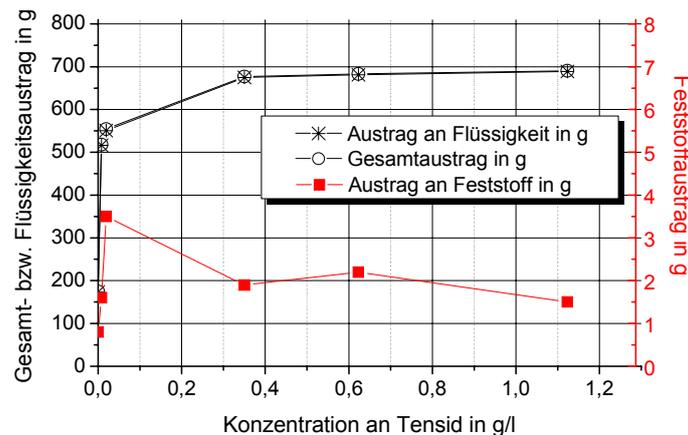


Abb. 5.24: Einfluss auf den Massenausrag in Abhängigkeit von der Falterolkonzentration bei einer Glaskugelfraktion von 40-70 μm im Glasreaktor.

Rührerdrehzahl

Der Einfluss der Rührerdrehzahl wurde bereits bei den nicht-schäumenden Systemen beschrieben. Er ist entscheidend für den Suspensionsgrad des Feststoffs bei Beginn der Druckentlastung. Damit verbunden ist theoretisch auch ein veränderter Austrag der suspendierten Feststoffpartikel, da sie im Vergleich zum sedimentierten Zustand eine kürzere Strecke bis zum Erreichen der Entlastungsöffnung haben. Wie der Sachverhalt bei schäumenden dreiphasigen Systemen ist, wird in Abb. 5.28 dargestellt. Hierbei wurden unterschiedlich starke Suspensionsgrade mit der Rührerdrehzahl eingestellt, die von vollständiger Sedimentation bis zur vollständigen Suspension nach dem 90%-Kriterium reichen.

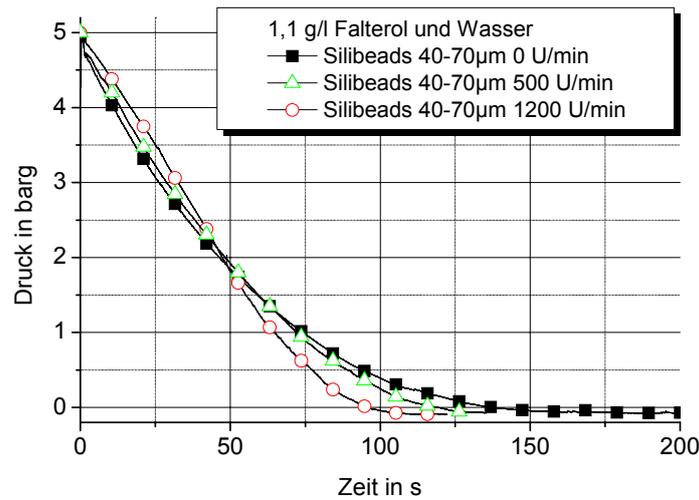


Abb. 5.25: Einfluss der Rührerdrehzahl bei konstanter Falterolkonzentration und einer Glaskugelfraktion von 40-70 µm im Glasreaktor.

Die Rührerdrehzahl hat einen signifikanten Einfluss auf den Druckverlauf. Je höher die Rührerdrehzahl ist, desto schneller erfolgt der gesamte Druckentlastungsvorgang. Bei Drücken oberhalb von 2 barg ist mit zunehmender Rührerdrehzahl der Druckabbau im Vergleich zum ungerührten System zunächst langsamer, wobei die Druckkurven die des ungerührten Systems erst nach 45 Sekunden schneiden.

Mit zunehmender Rührerdrehzahl zeigt das System aus SiLibeads (40-70 µm) und Wasser bei einer Falterolkonzentration von 1,1 g/l ebenfalls einen zunehmenden Massenausrag.

Tab. 5.9: Flüssigkeits- und Feststoffmassenausrag in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl beim System SiLibeads (40-50 µm) und Wasser im Glasreaktor.

Rührerdrehzahl <i>in U/min</i>	Flüssigausrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffausrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausrag G/G ₀ in Ma-%
0	88,4	0,8	70,9
500	91,6	1,3	73,5
1200	95,0	1,5	75,4

Tab. 5.9 zeigt sowohl beim Flüssigkeitsausrag als auch beim Feststoffausrag einen deutlichen Einfluss der Rührerdrehzahl. Der größere Flüssigkeitsausrag kann dabei unter Umständen den Feststoffausrag begünstigen. Zwar ist der Feststoffausrag bei der Fraktion 40-70 µm immer noch so gering, dass er vernachlässigt werden kann, jedoch wäre der Effekt deutlicher bei Partikeln unterhalb des kritischen Partikeldurchmessers.

Ergänzend wird der Einfluss der Rührerdrehzahl im Dewargefäß für das stark schäumende System Wasser, PVC (Vestolit) und das enthaltene Tensid Celluloseether, in Abb. 5.26 dargestellt. Das gerührte schäumende System zeichnet sich gegenüber dem ungerührten System dadurch aus, dass anfangs ein langsamerer Druckabbau erfolgt. Die Druckkurve schneidet nach einer bestimmten Zeit die Druckkurve des ungerührten Systems, d.h. der Druck nimmt deutlich schneller ab, und verläuft bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands mit der Umgebung unterhalb aus.

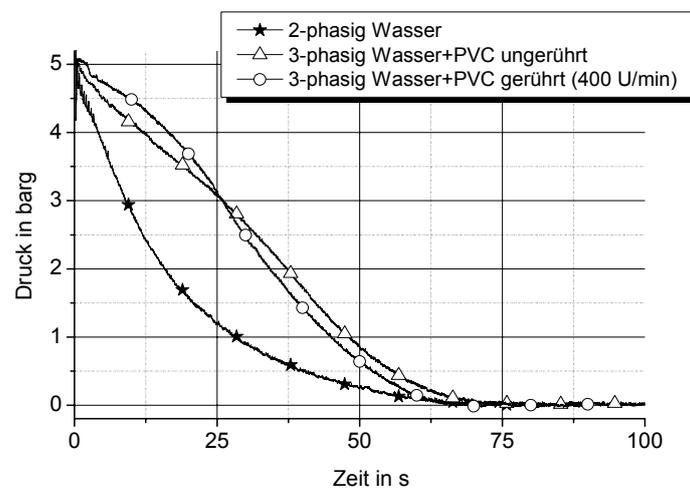


Abb. 5.26: Einfluss der Rührerdrehzahl beim System Wasser, PVC und Celluloseether im Dewar.

Das dreiphasige Vestolit-System zeigt ebenfalls im Massenausrag einen signifikanten Einfluss der Rührerdrehzahl (vgl. Tab. 5.10). Sowohl im Dewar als auch im Glasreaktor sowie für die Tenside Falterol und Celluloseether ist demnach die Rührerdrehzahl bei der Druckentlastungsauslegung unbedingt zu berücksichtigen.

Tab. 5.10: Flüssigkeits- und Feststoffmassenausrag in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl beim System PVC + Celluloseether und Wasser im Dewar.

Rührerdrehzahl in U/min	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
0	80,2	91,4	82,5
400	84,3	95,5	86,5

Tensidart

Das Vestolit-System zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass es - anders als die in der Literatur dokumentierten schäumenden Systemen - einen sigmoidalen Druckverlauf zeigt. Es bleibt noch zu klären, ob das veränderte Verhalten durch den beteiligten Feststoff (PVC statt Silibeads) oder von den Eigenschaften des Tensids selbst verursacht wird. Um dieser Problematik auf den Grund zu gehen, wurde das Druckentlastungsverhalten unter Zugabe von Falterol mit unterschiedlichen Konzentrationen untersucht.

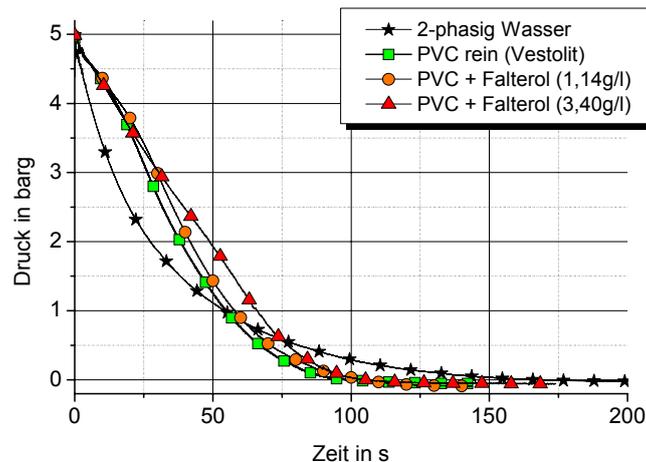


Abb. 5.27: Einfluss der Tensidart bei konstanter Cellulosekonzentration und unterschiedlicher Falterolkonzentration im Glasreaktor.

Während in den ersten 25 Sekunden der Druckentlastung die Tenside Falterol und Celluloseether nicht miteinander konkurrieren, zeigen die Druckkurven in Abb. 5.27 bis zum Ende der Druckentlastung im Vergleich zu dem reinen Vestolit-System eine mit zunehmender Falterolkonzentration abnehmende Druckabbaurrate. Zudem ist bemerkenswert, dass sich die Druckentlastungsdauer der dreiphasigen Systeme nicht ändert.

Erfahrungsgemäß ist davon auszugehen, dass der Massenausstrag entsprechend dem Druckverlauf bei zunehmender Tensidmenge größer wird. Umso erstaunlicher ist das Ergebnis, welches Tab. 5.11 darstellt. Der Einfluss der Falterol-Zugabe zum System aus PVC, Celluloseether und Wasser zeigt sich bedingt durch einen größeren Flüssigkeitsausstrag im Vergleich zum „reinen“ Vestolit-System. Jedoch zeigt der Gesamtmassenausstrag bei 3,4 g/l Falterol eine gegenläufige Tendenz, die damit erklärbar wäre, dass diverse Einflussfaktoren beider Tensidarten in Abhängigkeit von der Konzentration unterschiedlich stark konkurrieren. Entgegen den Erwartungen wird bei 3,4 g/l Falterol erheblich weniger Feststoff ausgetragen.

Tab. 5.11: Flüssigkeits- und Feststoffmassenausrag bei konstanter PVC-Celluloseether-Konzentration in Abhängigkeit der zusätzlichen Falterol-Mengen beim System SiLibeads (40-50 μm) und Wasser im Glasreaktor.

<i>Falterolkonzentration</i> <i>in g/l</i>	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
0	82,7	91,9	84,5
1,14	87,7	91,1	88,4
3,40	86,9	67,4	83,0

Als Schlussfolgerung kann festgehalten werden, dass nicht in jedem Fall eine Zunahme der Tensidkonzentration einen größeren Massenausrag zur Folge haben muss, da - wie hier gezeigt - signifikant weniger Feststoff ausgetragen wurde.

Um auszuschließen, dass der sigmoidale Druckverlauf den Feststoffeigenschaften zuzuschreiben ist, wurden zusätzlich Versuche mit Wasser, Celluloseether bei einer Konzentration von 1,1 g/l und SiLibeads mit den Partikelfractionen 0-50 und 40-70 μm durchgeführt.

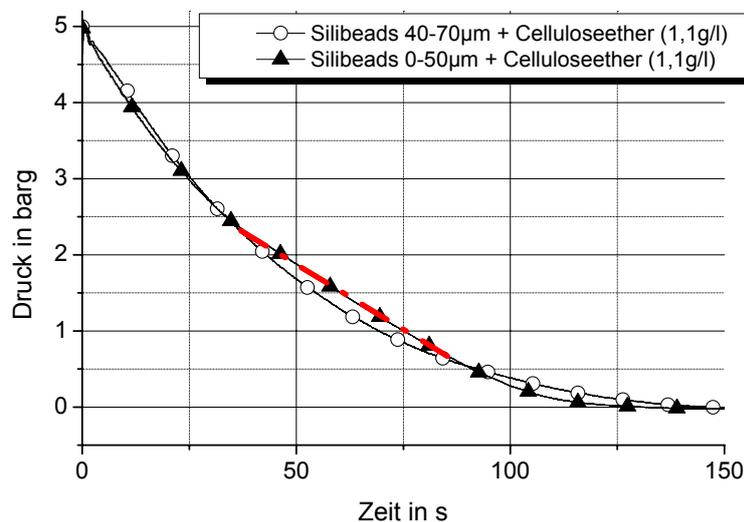


Abb. 5.28: Druckverlauf bei konstanter Cellulosekonzentration und unterschiedlichen Glaskugelfraction im Glasreaktor.

Anhand Abb. 5.28 können mehrere Effekte beschrieben werden. Der allgemeine Druckverlauf zeigt im Vergleich zum Vestolit-System nicht mehr den sigmoidalen Druckverlauf und kann daher mit den untersuchten Falterol-Systemen verglichen werden. Auffällig ist jedoch der

mittlere Druckverlauf bei der Partikelfraktion 0-50 μm , der zwischen 30 und 80 Sekunden durch die gestrichelte Hilfslinie in Abb. 5.28 hervorgehoben wurde. Der Verlauf deutet darauf hin, dass Feststoff in diesem Zeitfenster ausgetragen wird. Jedoch konnte diese Vermutung erst durch die Auswertung der Kameraaufzeichnung des Aufwallverhaltens bestätigt werden. Da das System mit der Glaskugelfraktion 40-70 μm nicht diesen Verlauf zeigt, kann dem Tensid Celluloseether ebenfalls ein kritischer Partikeldurchmesser unterhalb von 40 μm zugeschrieben werden. Inwiefern ein kritischer Durchmesser aufgrund des Reaktoraufbaus auf eine geometrische Länge zu beziehen ist, sollte in künftigen Arbeiten näher untersucht werden.

Der in Tab. 5.12 dargestellte Massenausrag zeigt deutlich, dass das System mit der Partikelfraktion 40-70 μm weniger Flüssigkeit und erheblich weniger Feststoff ausgetragen hat als das System mit den 0-50 μm großen Partikeln. Weiterhin ist festzustellen, dass Celluloseether im Vergleich zu Falterol (vgl. Tab. 5.8 und Abb. 5.24) bei gleichen Konzentrationen (1,1 g/l) einen größeren Massenausrag bewirkt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Celluloseether die Oberflächenspannung des Wassers nur auf 54 mN/m² herabsetzt, wobei Falterol eine Oberflächenspannung von 32 mN/m² erreicht. Damit wird erneut deutlich, dass die Oberflächenspannung nicht allein ausschlaggebend ist für die Beschreibung schäumender dreiphasiger Systeme. Die Bezeichnung eines Tensids mit „starker Schäumer“ aufgrund der Oberflächenspannung muss demnach relativiert werden.

Tab. 5.12: Massenausrag bei konstanter Celluloseether-Konzentration (1,1 g/l) in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser des Systems SiLibeads und Wasser im Glasreaktor.

<i>Feststofffraktion</i>	Flüssigausrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffausrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausrag G/G ₀ in Ma-%
Silibeads 0-50 μm	81,6	97,7	84,8
Silibeads 40-70 μm	73,9	34,0	65,9

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse lassen sich für die Entwicklung physikalischer Modellbildungen dreiphasiger Druckentlastungssysteme wie folgt übertragen. Je nach eingesetztem Tensid und Feststoff, kann sich ein verlangsamter Druckabbau am Anfang oder sogar am Ende der Druckentlastung ereignen. Hierbei ist die Fähigkeit von Fluiden, die Partikel durch die Haftkraft auszutragen, von großer Bedeutung. Die Partikel können bei einer großen Haftkraft an Blasen und Flüssigkeit einfacher gebunden und ausgetragen werden. Besitzt ein System diese Eigenschaften, dann strömt durch die Entlastungsöffnung eher am

Anfang einer Druckentlastung ein dreiphasiges Gemisch. Dieser Vorgang bewirkt wiederum im Vergleich zu einer zweiphasigen Strömung eine „gehemmte“ Entlastung, weshalb der Druckabbau im Behälter verlangsamt wird. Ist die Fähigkeit des schäumenden Systems Partikel auszutragen nur schwach ausgeprägt, dann bleiben die Partikel bevorzugt im Behälter zurück. Die Beobachtungen des Aufwallverhaltens bestätigten für den letzten Fall, dass die sedimentierten Partikel erst gegen Ende der Druckentlastung suspendiert wurden. Im Vergleich zu den sedimentierten Partikeln haben homogen verteilte Feststoffpartikel eine höhere Wahrscheinlichkeit ausgetragen zu werden und den Druckabbau zu verlangsamen. Der nachgewiesene Einfluss der Rührerdrehzahl unterstützt hierbei diese Aussage. Sollte sich die Haftkraft des Fluids durch Zugabe eines Tensids verringern, so kann unter Umständen weniger Feststoff ausgetragen werden als bei einem nicht-schäumendem System.

Ein weiteres Phänomen ist hierbei zu beachten. Werden bei einem schäumenden dreiphasigen System bevorzugt Dampf und die zugehörige Flüssigkeit ausgetragen, dann erfolgt mit zunehmender Druckentlastungszeit eine Erhöhung der Tensid- und der Feststoffkonzentration, was zu einem entsprechend der Konzentration veränderten Druckentlastungsverhalten führt.

Als Schlussfolgerung ist festzuhalten, dass Tenside unterschiedliche Auswirkungen während einer Druckentlastung zeigen. Das Druckentlastungsverhalten in Kombination mit einer Feststoffbeteiligung anhand von physikalischen Eigenschaften vorherzusagen, ist zurzeit nicht möglich. So kann der Feststoffaustrag zu Beginn oder sogar gegen Ende einer Druckentlastung erfolgen, wobei er gegenüber dem zweiphasigen schäumenden Druckverlauf einen langsameren Druckabbau verursacht. Aus sicherheitstechnischer Sicht ist ein Feststoffaustrag, der zu Beginn einer Druckentlastung am größten ist, besonders kritisch zu bewerten.

Phi-Faktor und Tensidart

Der Einfluss des Phi-Faktors kann durch den Vergleich der Druckentlastungen aus dem Dewar und dem Glasreaktor untersucht werden. In Abb. 5.29 ist zu erkennen, dass beim stark schäumenden Systemen Wasser, PVC und Celluloseether in den ersten 25 Sekunden der Druckentlastung der Phi-Faktor keinen relevanten Einfluss auf das Entlastungsverhalten hat. Beim Cellulose-System, das herstellungsbedingt schwach schaubildende Verunreinigungen beinhaltet, beträgt diese Zeit nur 10 Sekunden und beim nicht-schäumenden zweiphasigen System nur noch 4 Sekunden. Als Schlussfolgerung kann abgeleitet werden, dass je stärker

ein System schäumt, desto länger ist die vom Phi-Faktor unabhängige Dauer, in der der Druckgradient nahezu gleich verläuft (vgl. Hilfslinien in Abb. 5.29). Ein Vergleich der untersuchten Stoffsysteme zeigt zudem, dass der anfängliche Druckgradient von der Schaumbildungsintensität aber nicht vom Phi-Faktor abhängt. Ab einem bestimmten Zeitpunkt nimmt der Druckabbau des Dewars, der gegenüber dem Glasreaktor den niedrigeren Phi-Faktor besitzt, deutlich stärker ab. Die gesamte Druckentlastungsdauer des Dewars ist vergleichsweise geringer. Bei den gleichen Gefäßen ist die Druckentlastungsdauer mit denen nicht-schäumender Systeme vergleichbar.

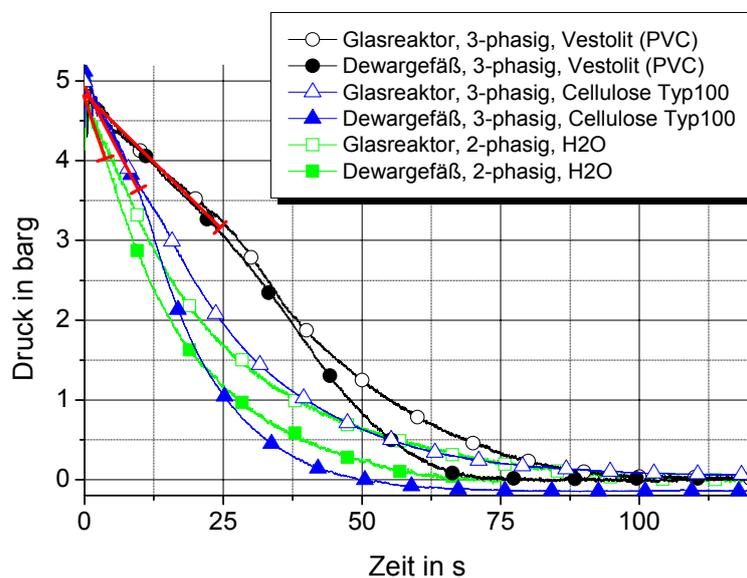


Abb. 5.29: Einfluss des Phi-Faktors bzw. des Versuchsbehälters auf den Druckverlauf für unterschiedlich stark schäumende Systeme.

Tab. 5.13: Einfluss des Phi-Faktors bzw. des Versuchsbehälters auf den Massenaustrag.

Gefäß	System	Feststoff	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
Dewar	2-phasig	--	19,4	--	19,4
	3-phasig	SiLibeads	20,6	0,4	16,5
	3-phasig schäumend	Vestolit	80,2	91,4	82,5
		Cellulose	42,9	21,2	41,7
Glasreaktor	2-phasig	--	26,6	--	26,6
	3-phasig	SiLibeads	30,9	0,7	24,9
	3-phasig schäumend	Vestolit	90,8	97,9	92,3
		Cellulose	42,5	26,8	41,5

Der Einfluss des Phi-Faktors auf den Massenausstrag kann anhand der Tab. 5.13 erklärt werden. Je größer der Phi-Faktor ist, desto größer ist der Massenausstrag jeder Phase. Diese Aussage trifft sowohl für zwei- oder dreiphasige Systeme als auch für schäumende oder nicht-schäumende Systeme zu.

5.2.3 Aufwallverhalten

Eine Analyse des Aufwallverhaltens ergibt zusätzliche Informationen, die bei der phänomenologischen Erklärung der ermittelten Zusammenhänge, insbesondere zwischen Feststoff und Druckentlastungsverhalten, hilfreich sind.

Tensidkonzentration

In Abb. 5.30 ist das Aufwallverhalten des schäumenden dreiphasigen Systems aus Wasser und SiLibeads bei unterschiedlicher Falterolkonzentration dargestellt. Mit zunehmender Tensidmenge wird bei vergleichbarer Zeit der mittlere Blasenradius kleiner. Anzumerken ist, dass dieser Trend auch weit über einer CMC von 0,3 g/l gilt. Eine entsprechende Abhängigkeit von der Tensidkonzentration oberhalb der CMC konnte auch für den Druckverlauf (vgl. Abb. 5.22) und den Massenausstrag (vgl. Tab. 5.8) festgestellt werden.

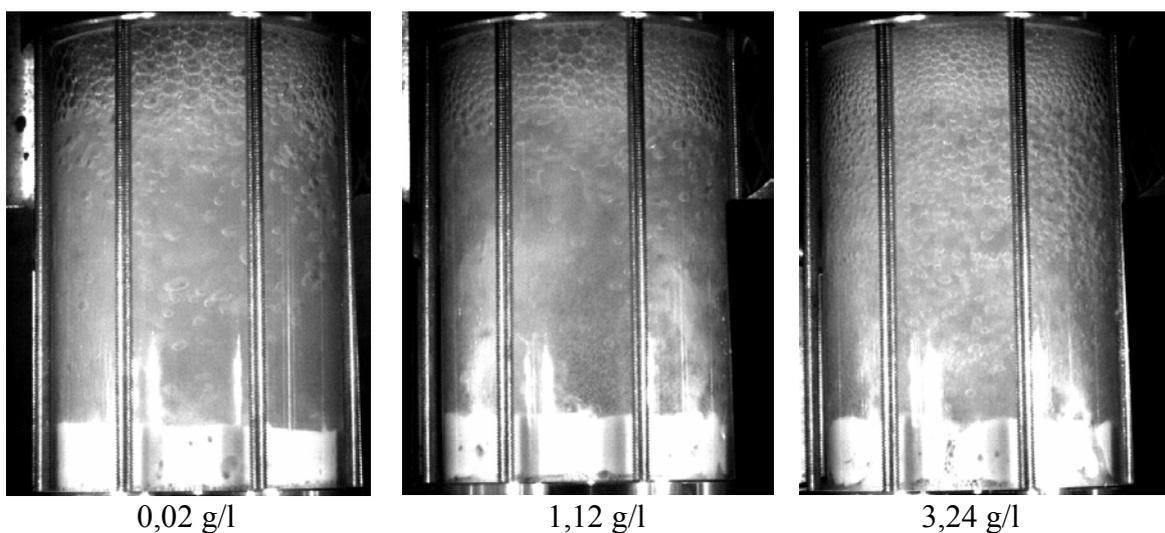


Abb. 5.30: Blasengröße in Abhängigkeit von der Falterolkonzentration.

Tensidart

Der Massenausstrag von Flüssigkeit und Feststoff ist an die Art des sich ausbildenden Blasenregimes gekoppelt. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, wird auf die Klassifizierung in trockene und feuchte Schäume zurückgegriffen (s. Kap. 3.2). In Abb. 5.31 ist das sich zeitlich ändernde Aufwallverhalten zweier schäumender dreiphasiger Systeme dargestellt.

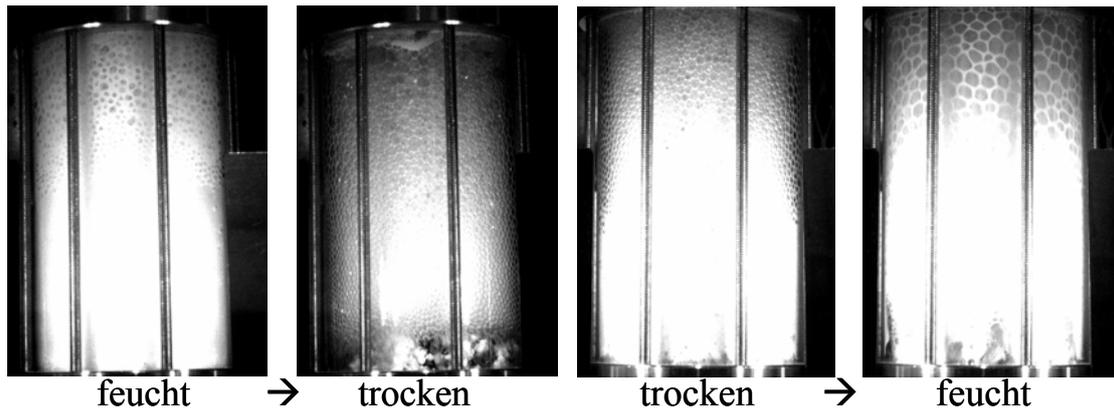


Abb. 5.31: Blasengrößen u. -struktur zu unterschiedlichen Zeiten von zwei unterschiedlich schäumenden dreiphasigen Systemen: links(PVC, Celluloseether, Wasser); rechts(SiLibeads, Falterol, Wasser).

Das Vestolit-System bildet zu Beginn der Druckentlastung einen feuchten Kugelschaum, der gegen Ende der Druckentlastung in einen trockenen Schaum mit polyedrischer Struktur übergeht. Ein anderes Verhalten zeigt hingegen das System aus Silibeads und Falterol. Hier liegt anfangs ein trockener Schaum vor, der im Verlauf der Druckentlastung feucht wird. Im letzteren Fall sind die Blasen deutlich größer und ungeordneter. Des Weiteren hat die Filmdicke des Schaums deutlich zugenommen, wobei die Grenzflächen zwischen Flüssigkeit, Feststoff und Dampf innerhalb des Schaums durch den enthaltenen Feststoff weniger stark gekrümmt wurden. Dörfler [63] erklärt diesen Effekt mit einer Veränderung des Kontaktwinkels durch die Feststoffbeteiligung. Anhand des gezeigten Aufwallverhaltens wird deutlich, dass der Feststoff bei feuchten Schäumen verstärkt ausgetragen werden kann. Da ein feuchter Schaum zu unterschiedlichen Zeiten der Druckentlastung vorliegen kann, ist auch der zeitliche und mengenmäßige Feststoffausstrag und damit verbunden der Druckverlauf für jedes System verschieden.

Rührerdrehzahl

Der Einfluss der Rührerdrehzahl auf das Aufwallverhalten wird in Abb. 5.32 dargestellt. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass beim Rühren kleinere Blasendurchmesser erzeugt werden als bei einem vergleichbaren ungerührten System. Der Vergleich eines stark gerührten Systems mit einem mäßig gerührten System zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten (hier 10 s und 30 s) zeigt, dass die Blasen beim Versuch mit 500 U/min im Verlauf der Druckentlastung kleiner werden und beim Versuch mit 1200 U/min die Blasen größer werden. Interessant ist weiterhin, dass sich die Blasengrößen nach 30 Sekunden aneinander angeglichen haben. Zu diesem Zeitpunkt sind die herrschenden Drücke im Reaktor ähnlich, obwohl die Druckverläufe unterschiedlich verlaufen (vgl. Abb. 5.28).

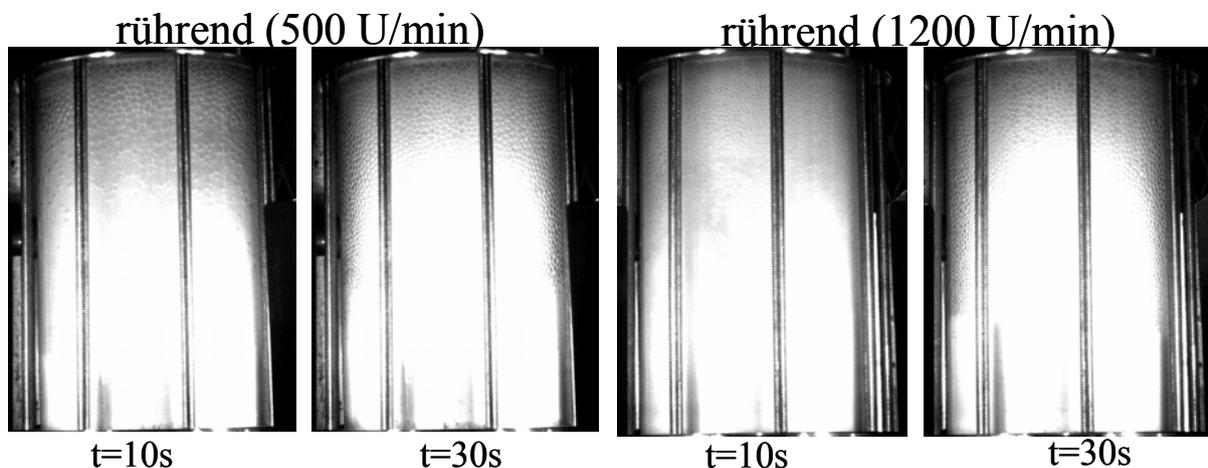


Abb. 5.32: Blasengrößen u. -struktur zu unterschiedlichen Zeiten von zwei unterschiedlich schäumenden dreiphasigen Systemen: links (PVC, Celluloseether, Wasser); rechts (SiLibeads, Falterol, Wasser).

Blasenregime und Druckverlauf

Anhand des Aufwallverhaltens (s. Abb. 5.33) des Vestolit-Systems kann der lineare Druckabfall, wie er in Abb. 5.29 dargestellt wurde, erklärt werden. Es bildet während der Druckentlastung eine stark strukturierte und feuchte Schaumkrone, deren Blasenfront sich mit einer konstanten Geschwindigkeit ausbreitet, wobei die einzelnen Blasen sich nach oben bewegen.

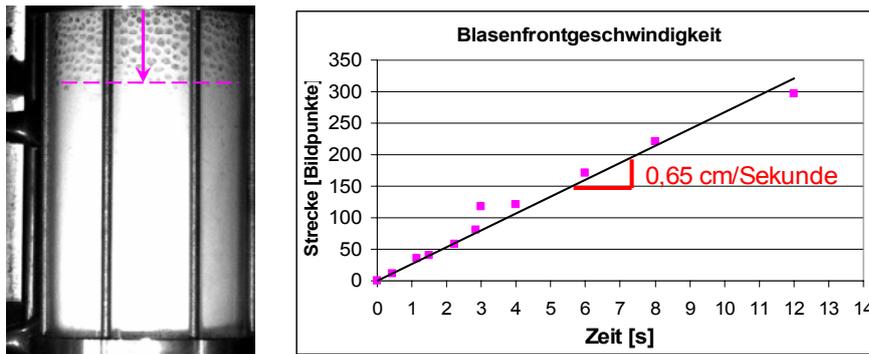


Abb. 5.33: Ausbildung einer Schaumkrone mit einer konstanten Blasenfrontgeschwindigkeit entlang eines linearen Druckverlaufs.

Interessant ist, dass der Druck nach dem Siedeverzug bis auf geringe Schwankungen zwischen 0,5 s und 2 s zunächst relativ konstant bleibt (s. Abb. 5.34). Dieser Zeitraum ist aus sicherheitstechnischer Perspektive kritisch, da der Druck annähernd dem Ansprechdruck der Sicherheitseinrichtung entspricht. Wird zusätzlich noch eine durchgehende Reaktion überlagert, können die Toleranzen bis zum Erreichen des Behälterberstens überschritten werden.

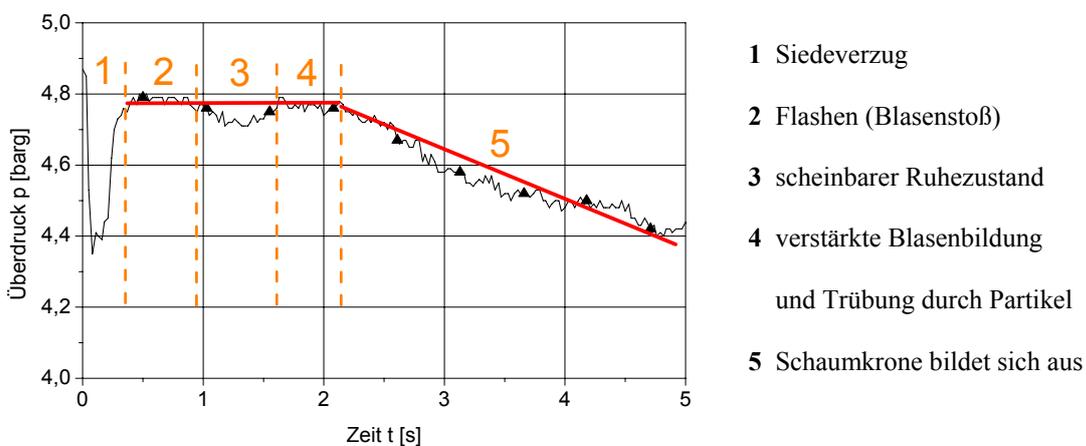


Abb. 5.34: Phänomenologische Beschreibung des Druckverlaufs beim stark schäumenden Vestolit-System.

Unter Einbeziehung des linearen Druckverlaufs (Abb. 5.28) des Systems aus Silibeads (0-50 µm), Falterol und Wasser, wird deutlich, dass ein linearer Druckverlauf bei schäumenden Systemen erst im Zusammenhang mit einem Feststoffaustrag erfolgt. Dieser Sachverhalt konnte durch die Kameraaufzeichnung des jeweiligen Aufwallverhaltens und des Abströmverhaltens an einer Druckentlastungsblende in der Entlastungsleitung bestätigt werden.

5.2.4 Siedeverzug

Der Einfluss der Tensidkonzentration auf die Blasenbildung während einer dreiphasigen Druckentlastung lässt sich auch anhand des Siedeverzugs untersuchen. Dabei ist eine Veränderung des Druckverlaufs zu beobachten. Da weder ein Feststoffaustrag beim Siedeverzug möglich ist noch die Feststoffart variiert wurde, sind die in Abb. 5.35 dargestellten Abweichungen der Siedeverzüge nur auf die veränderte Blasenbildung zurückzuführen.

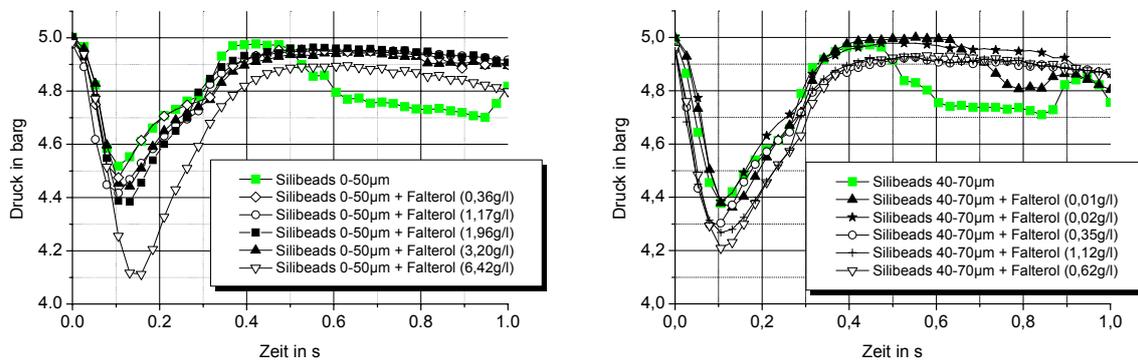


Abb. 5.35: Druckverlauf des Siedeverzugs in Abhängigkeit der Falterolkonzentration.

Eine Verstärkung der Blasenbildung ist beispielsweise durch eine Erhöhung der Keimstellen möglich. Theoretisch wird gemäß Gleichung 2.1 bei gleicher Überhitzung der Flüssigkeit mit abnehmender Oberflächenspannung bzw. mit zunehmender Tensidkonzentration der notwendige Krümmungsradius zur Bildung aktiver Keimstellen proportional kleiner. Das bedeutet für ein dreiphasiges schäumendes System, dass eine größere Oberfläche für die Verdampfung zur Verfügung steht, da zunehmend Keimstellen aktiviert werden.

$$r_{\text{aktiv}} \geq \frac{2 \cdot \gamma \cdot T_s}{\rho_1 \cdot \Delta h_{LV} \cdot \Delta T} \quad (2.1)$$

Wider erwarten verhält sich das System aus Falterol und Silibeads sowohl für die Partikelfraktion 0-50 µm als auch für die Fraktion 40-70 µm gegenläufig (Abb. 5.35). Je höher die Tensidkonzentration ist, desto größer wird der Siedeverzug.

Die Abb. 5.36 zeigt hingegen, dass das dreiphasige schäumende System mit Celluloseether und Silibeads den theoretischen Erwartungen entspricht und den Siedeverzug im Vergleich zum nicht-schäumenden System verkleinert. Sowohl das System mit Falterol als auch das System mit Celluloseether haben die gleichen Tensidkonzentrationen von 1,1 g/l.

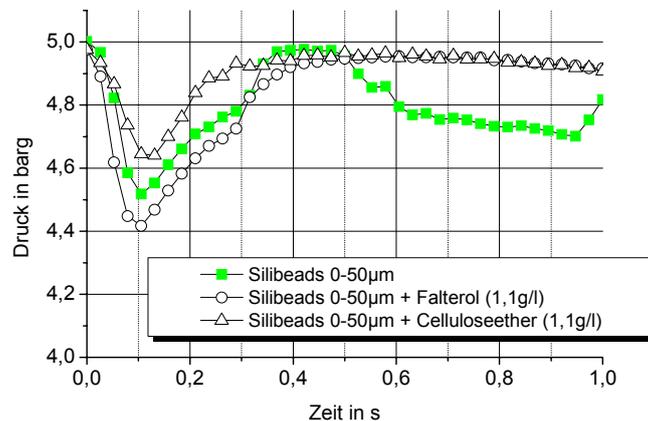


Abb. 5.36: Druckverlauf des Siedeverzugs in Abhängigkeit der Tensidart.

FAZIT: Aufgrund der geringen Anzahl von Versuchen kann anhand dieser Versuchsreihe nur festgestellt werden, dass das Siedeverzugsverhalten in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration verändert wird. Basierend auf den Messdaten wird zudem deutlich, dass bei dreiphasigen schäumenden Systemen die Wechselwirkungen bei der Blasenbildung an den Feststoffpartikeln näher untersucht werden sollten.

Zwischenfazit für schäumende Systeme:

Im Rahmen dieser Arbeit konnten anhand der ersten systematischen Untersuchungen von schäumenden dreiphasigen Druckentlastungssystemen wesentliche Einflussfaktoren für eine Entwicklung eines dreiphasigen Modells identifiziert und deren Auswirkungen quantifiziert bzw. phänomenologisch beschrieben werden. Die untersuchten Systeme zeigten, dass bei einer detaillierten Modellierung des Druckentlastungsverhaltens Stoffdaten, wie Partikeldurchmesser, Oberflächenspannung des Gemisches, Tensidart und -konzentration, aber auch Prozessbedingungen, wie Rührerdrehzahl oder die thermische Inertheit berücksichtigt werden müssen. Durch einen erhöhten Feststoffaustrag reduziert sich die effektive Druckentlastungsfläche oder kann im Extremfall verstopfen. Um die erforderliche Druckentlastungsrate zu erzielen, muss im Vergleich zur zweiphasigen oder nicht-schäumenden dreiphasigen

Strömung der Entlastungsquerschnitt bei einer schäumenden dreiphasigen Entlastung größer bemessen sein.

Druckentlastungsmodelle für schäumende zweiphasige Systeme können für dreiphasige Systeme weiterhin angewendet werden, wenn der Feststoffaustrag, wie beim System aus Falterol, Wasser und Silibeads gezeigt wurde, vernachlässigbar gering ist oder gegen Ende der Druckentlastung erfolgt. Wird hingegen der Feststoffaustrag zu Beginn einer Druckentlastung erwartet, dann ist der Feststoff bei der Auslegung von Sicherheitseinrichtungen unbedingt zu berücksichtigen.

Für eine Entwicklung dreiphasiger Druckentlastungsmodelle fokussierten sich die durchgeführten Untersuchungen daher auf die Feststoffphase, die das Aufwallverhalten und damit den Druckverlauf sowie den Massenausstrag durch komplexe Wechselwirkungen beeinflusst. Anhand der gewonnenen Ergebnisse empfiehlt sich eine Weiterentwicklung bestehender zweiphasiger Druckentlastungsmodelle mit Hilfe des Modells der Haftkraft, welches bereits im Trennverfahren der Flotation angewendet wird. Dadurch könnten Feststoffpartikel nicht nur wie bisher bei zweiphasigen Modellen durch eine Pseudoflüssigkeit ohne Dampfdruck beschrieben werden. Eine Berücksichtigung der Partikeleigenschaften, wie Durchmesser oder Oberflächenbeschaffenheit, wären auf diese Art ebenfalls möglich. Weitere Vorteile sind, dass der Einfluss der Rührerdrehzahl, des Suspensionsgrads, des zeitlichen und quantitativen Massenausstrags sowie die Feststoffoberfläche beachtet werden können, die wesentliche Faktoren bei der Keim- bzw. Blasenbildung sind. Letztendlich können durch ein neues dynamisches Modell das mehrphasige Aufwallverhalten und der Massenausstrag realistischer abgebildet werden. Eine Vorhersage des Druckentlastungsverhaltens auf Basis der Stoffeigenschaften ist derzeit nicht möglich und sollte daher Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten sein.

Die Ergebnisse sind in folgender Übersicht zusammenfassend dargestellt:

Einflussfaktoren auf den Druckverlauf:

- Kein Einfluss des Partikeldurchmessers bei konstanter Tensidkonzentration
- Exponentieller Einfluss von der Tensidkonzentration
- Einfluss der Rührerdrehzahl
- Tensidart ist entscheidend für Charakteristik des Druckverlaufs

Einflussfaktoren auf den Feststoffaustrag:

- Exponentieller Einfluss von der Tensidkonzentration
- Grenzwert für Partikeldurchmesser
- Einfluss der Rührerdrehzahl
- Tensidart entscheidet über zeitlichen und quantitativen Austrag

Einflussfaktoren auf das Aufwallverhalten:

- Die Blasenbildung und -struktur ist stark vom Tensid und Feststoff abhängig
- Blasengröße und Feuchtigkeit des Schaums sind wesentliche Faktoren des Druckentlastungsverhaltens
- Rührerdrehzahl beeinflusst das Blasenregime.

5.3 Dreiphasige Systeme mit überlagerter Reaktion

Basierend auf den Ergebnissen der nicht-reaktiven Systeme lassen sich gezielt die Einflussfaktoren inerter Feststoffe auf das Druckentlastungsverhalten reagierender Systeme untersuchen. Im Folgenden werden die systematischen Untersuchungen des Aufwall- und Abströmverhaltens dreiphasiger Systeme mit überlagerter Hydrolysereaktion in Abhängigkeit der Feststoffeigenschaften dargestellt, mit feststofffreien reagierenden Systemen verglichen und diskutiert. Die experimentellen Untersuchungen wurden adiabatisch im ADCII durchgeführt. Neben dem zeitlichen Druck- und Temperaturverlauf sowie dem integralen Massenausstrag wurden Kameraaufzeichnungen des Aufwallverhaltens ausgewertet.

5.3.1 Eignung der Versuchsanlage und Versuchsbedingungen

Bevor die Einflüsse unterschiedlicher Partikel untersucht werden konnten, waren die Eignung des in Kap. 4 beschriebenen adiabatischen Kalorimeters (ADCII) zu prüfen sowie Versuchs- bzw. Randbedingungen festzulegen. Im Folgenden werden wesentliche Tests und Argumentationen zusammengefasst, auf deren Grundlage eine Standardversuchsdurchführung abgeleitet wurde.

Zunächst hat eine Voruntersuchung mit Hilfe der Thermal Screening Unit (TS^U) ergeben, dass mit einem Molverhältnis der Edukte Essigsäureanhydrid und Wasser von 2:3 vergleichsweise höhere Maximaldrücke erreicht werden können als bei der äquimolaren Reaktion. Dies liegt an dem geringen Wasserüberschuss. Auf diese Weise wird bei vergleichsweise niedriger Maximaltemperatur und einem Füllgrad von über 90 Vol.-% ein Überdruck bis zu 8,5 barg erreicht. Das von dieser stark exothermen Reaktion ausgehende Gefahrenpotenzial wird anhand der gemessenen Temperaturanstiegsrate von ca. 130 K/min deutlich.

Thermokinetische Tests im geschlossenen adiabatischen Druckkalorimeter zeigten zudem reproduzierbare Messdaten (s. Tab. 5.14). Bei einer Starttemperatur von $T_0 = 25^\circ\text{C}$ beträgt die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz ca. 38 Minuten, die sich bei $T_0 = 30^\circ\text{C}$ um 26% auf ca. 28 Minuten verkürzt. Letztere Startbedingungen führten bei einem Maximaldruck von 28 barg und bei einer Maximaltemperatur von $T_{\text{max}} = 195^\circ\text{C}$ bis an die Grenzbereiche der Messapparatur.

Tab. 5.14: Erreichte Maximalzustände im Dewar bei Variation der Starttemperatur.

T_0 [°C]	ΔT_{\max} [K]	P_{\max} [barg]
25	170	16
30	169	28

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Entgasung der Edukte mit Hilfe eines Ultraschallbades vor der Befüllung des Reaktors keine signifikanten Veränderungen im Druck- und Temperaturverlauf ergaben. Daher wird auf die Entgasung verzichtet.

Im Folgenden werden anhand von zwei Beispielen die möglichen Schwierigkeiten beim Vergleich von zwei- und dreiphasigen Systemen mit überlagerter Reaktion, sowie der Einfluss der Versuchsbedingungen und des Feststoffes verdeutlicht.

Beispiel 1: Einfluss unterschiedlicher Ansprechdrücke

Eine schnelle durchgehende Reaktion erschwert die Einhaltung des Ansprechdruckes, da die Druckanstiegsrate des Systems so groß werden kann, dass sich das pneumatisch angesteuerte Kugelhahnventil zu langsam öffnet. Dieses Problem stellt sich nicht bei den mehrphasigen Systemen ohne überlagerte Reaktion, da vor der eingeleiteten Druckentlastung ein stationärer Zustand vorliegt. Die in Abb. 5.37 dargestellten Messungen zeigen den Druckverlauf für einen Ansprechdruck von $P_{\text{set}} = 3$ barg bzw. 5 barg. Die reale Druckentlastung ist ab dem Einsetzen des rapiden Druckabfalls durch den Siedeverzug nach etwa einer Sekunde definiert. Zurückzuführen ist diese Verzögerung auf die Öffnungszeiten des Kugelhahnventils, die bei einer Druckanstiegsrate von über 2 bar/s sicherheitstechnisch bedenklich sind. Weiterhin ist festzuhalten, dass ein höherer Ansprechdruck von $P_{\text{set}} = 5$ barg mit einem höheren Umsatz von $X_{\text{set}} = 79$ % einhergeht, was für den weiteren Druckentlastungsverlauf entscheidend ist (vgl. Tab. 5.15). Während der Behälterdruck bei $P_{\text{set}} = 5$ barg bzw. $P = 7,7$ barg nach dem Siedeverzug nicht mehr das Maximum erreicht, ist bei dem geringeren Ansprechdruck noch genügend Reaktionspotenzial vorhanden, um ein höheres Druckmaximum als P_{set} hervorzurufen. Aus sicherheitstechnischer Sichtweise, stellt dieses letzte Szenario das gefährlichere dar, weil der Berstdruck des Reaktors erreicht werden könnte. Daher werden, anders als bei den nicht-reaktiven Systemen, die reaktiven Systeme bevorzugt bei $P_{\text{set}} = 3$ barg untersucht.

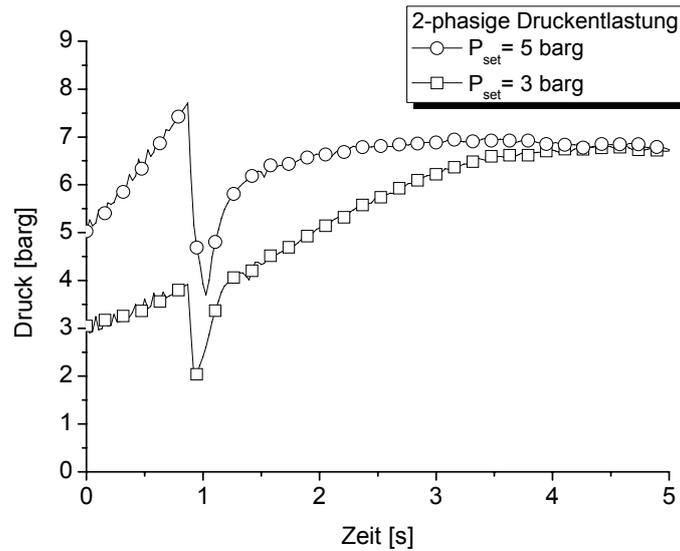


Abb. 5.37: Zweiphasige Druckentlastung mit überlagerter Hydrolysereaktion bei unterschiedlichen Ansprechdrücken.

Tab. 5.15: Eckdaten zur zweiphasigen Druckentlastung mit überlagerter Hydrolysereaktion bei unterschiedlichen Ansprechdrücken.

P_{set} [barg]	T_{set} [°C]	P_{max} [barg]	T_{max} [°C]	X [%] bei P_{set}
3	144,2	6,8	190	70
5	159,4	7,7	191	79

Beispiel 2: Einfluss des Feststoffs

Der Temperaturverlauf im Reaktor ist von der Wärmekapazität des Systems abhängig. Ein reaktives System verändert mit dem Umsatz kontinuierlich die Wärmekapazität des Reaktorinhaltes. Eine zusätzliche Beteiligung eines Feststoffs bewirkt eine zusätzliche Änderung der Wärmekapazität, wodurch wiederum der Temperatur- und der Druckverlauf beeinflusst werden. Abb. 5.38 verdeutlicht anhand der Temperaturverläufe der durchgehenden adiabatischen Reaktion, dass diesbezüglich zwei- und dreiphasige reaktive Systeme nicht vergleichbar sind.

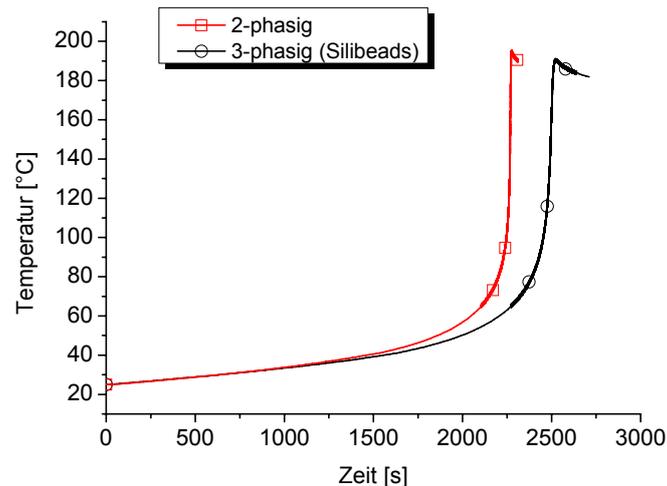


Abb. 5.38: Vergleich der adiabatischen Temperaturverläufe für eine zwei- und dreiphasige durchgehende Hydrolysereaktion im Dewar.

Um dennoch eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wird dem zweiphasigen System die gleiche Masse an Feststoffpartikel hinzu gegeben. Diese sind von gleicher Beschaffenheit, haben aber solch große Partikeldurchmesser (hier Silibeads 2,85 – 3 mm), dass sie aufgrund ihrer großen Sinkgeschwindigkeit am Reaktorboden bleiben und nicht ausgetragen werden können. Dadurch entsteht ein pseudo-zweiphasiges System, welches zum dreiphasigen System vergleichbare innere Energien aufweist. Ein Vorteil ist hierbei, dass durch die Anpassung der Wärmekapazitäten weitere von Feststoffpartikel ausgehende Einflussgrößen, wie z.B. die Partikelgröße, anhand der Druck- und Temperaturverläufe qualitativ und quantitativ ermittelt werden können.

Als Referenzmessung wird daher die Druckentlastung des pseudo-zweiphasigen Reaktionssystems mit Silibeads (2,85 – 3 mm) herangezogen. In Abb. 5.39 sind die entsprechenden Druck- und Temperaturverläufe dargestellt, wobei eine sehr hohe Reproduzierbarkeit erreicht wurde. Nach zehn Sekunden wird bei 170°C ein Maximaldruck von ca. 4 barg erreicht. Die Druckentlastung ist nach 120 Sekunden mit dem Erreichen des Umgebungsdrucks und der Gleichgewichtstemperatur von 112°C beendet. Hierbei wurde kein Feststoff ausgetragen und der integrale Flüssigkeitsaustrag beträgt 49,6 Ma-%.

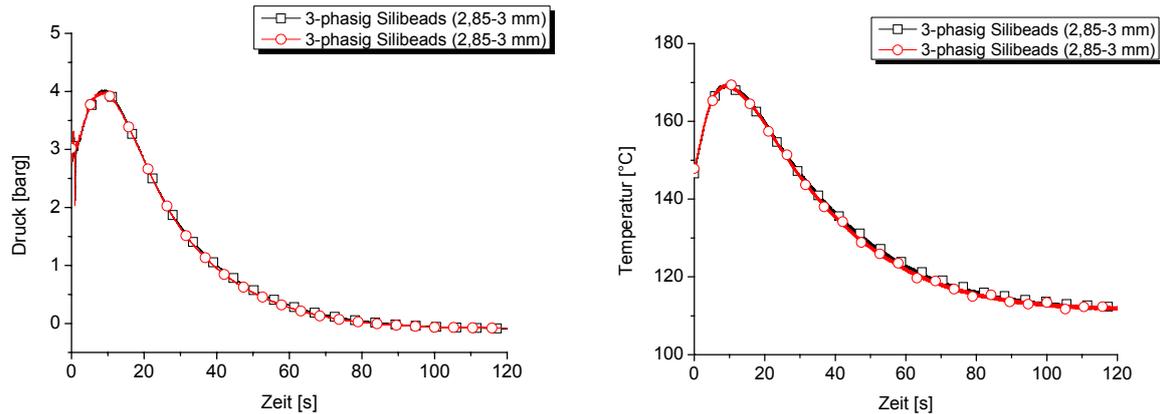


Abb. 5.39: Reproduzierbarkeit der Druck- und Temperaturverläufe des pseudo-dreiphasigen Referenzsystems mit 2,85 – 3 mm Glaskugeln des Typs Silibead und überlagerter Hydrolysereaktion im Dewar.

Für eine Modellierung der Druckentlastung reaktiver mehrphasiger Systeme sind neben den bereits beschriebenen Faktoren weitere Daten zur Ermittlung eines formalkinetischen Ansatzes der untersuchten Hydrolysereaktion notwendig.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie oder des thermischen Umsatzes mit Gleichung (2.6) wird die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} benötigt, die sich gemäß Gleichung (2.4) aus der gemessenen maximalen Temperaturerhöhung ΔT_{max} und dem aus den Wärmekapazitäten ermittelten Phi-Faktor des Dewars berechnen lässt (vgl. Kap. 2.4). Während die Wärmekapazitätsbestimmung des Reaktors ($C_{p,Reaktor} = 125,8 \text{ J/K}$) unproblematisch ist, konnte die Wärmekapazität des Reaktionsgemisches aufgrund der chemischen Umsetzung nur über eine Mittelung der Werte für die Anfangs- und Endzusammensetzung¹⁴ erfolgen. Vereinfachend wird dabei angenommen, dass der geringe Massenanteil der gebildeten Dämpfe während einer Druckentlastung zu vernachlässigen ist. Mit Hilfe der gemittelten Wärmekapazität des Reaktionsgemisches $C_{p,Gemisch} = 2658,8 \text{ J/K}$ wurde ein thermischer Inertheitsgrad von $\Phi = 1,047$ ermittelt. Das Produkt aus der mittleren Dichte und der mittleren Wärmekapazität des Reaktionsgemisches ändert sich während der Umsetzung nur geringfügig und kann daher anhand der Anfangskonzentration mit $\overline{\rho \cdot c_p} = 2479 \frac{\text{KJ}}{\text{m}^3 \text{K}}$ abgeschätzt werden.

Für die untersuchte zweiphasige Hydrolysereaktion im adiabatischen Dewar sind die ermittelten Reaktionsdaten bei einem Molverhältnis von 2:3 und einer Anfangskonzentration von $C_{ESA,0} = 8240 \text{ mol/m}^3$ in Tab. 5.16 zusammengefasst.

¹⁴ GC-Analyse des Reaktionsproduktes: 90,45 Ma-% Essigsäure und 9,55 Ma-% Wasser.

Tab. 5.16: Ermittelte Reaktionsdaten der zweiphasigen Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid und Wasser im Dewar bei einem Molverhältnis von 2:3.

T_0 [°C]	ΔT_{\max} [K]	ΔT_{ad} [K]	$-\Delta_R H$ [kJ/mol _{ESA}]
25	170,0	178,0	53,55
25	170,3	178,3	53,64
30	169,3	177,3	53,34
Mittelwert	169,8	177,9	53,5

Im Vergleich zu einer Formalkinetik n-ter Ordnung oder einem bimolekularen Ansatz kann mit einem autokatalytischen Verhalten die Hydrolysereaktion am besten beschrieben werden. Eine formalkinetische Beschreibung der Reaktion ist jedoch aufgrund der sich bildenden Mischungslücke stark von der Turbulenz im Reaktor abhängig. Eine Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter nach der Methode der äquivalenten isothermen Reaktionszeit mit Hilfe der Software QTHERK, QKIN und QSIM von Leonhardt (1997) führte daher zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Der wesentliche Grund hierfür ist, dass nicht alle Auswertungsregeln [92] eingehalten werden konnten, da beispielsweise eine homogene flüssige Reaktion vorausgesetzt wird. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ist die Vorgehensweise für diffusionsgehemmte heterogene Reaktionen, wie sie von Korfmann [66] beschrieben wurde, zu empfehlen. Um den Feststoffeinfluss auf das Druckentlastungsverhalten untersuchen zu können, wäre eine Bestimmung der Reaktionskinetik zwar hilfreich gewesen, aber nicht dringend erforderlich. Daher wurde von einer weitergehenden Analyse abgesehen.

5.3.2 Einflussfaktoren: Partikelgröße, Rührerdrehzahl, Phi-Faktor

Im Folgenden wird das untersuchte Druckentlastungsverhalten reaktiver dreiphasiger Systeme anhand der gerührten Hydrolysereaktion in Abhängigkeit vom Ansprechdruck, des Partikeldurchmessers, der Rührerdrehzahl und des Phi-Faktors beschrieben. Dafür wurden Glaskugeln vom Typ Silibead mit den drei Partikelgrößenfraktionen 1-50 μm , 40-70 μm und 2,85-3 mm verwendet. Um den Einfluss der Rührerdrehzahl experimentell zu ermitteln, wurden ungerührte und gerührte Systeme gegenübergestellt und deren transienter Druck- und Temperaturverlauf ausgewertet. Zusätzlich konnten nach beendeter Druckentlastung der Gesamtmassenausstrag und dessen Phasenzusammensetzung bestimmt werden. Für die

Charakterisierung des Aufwallverhaltens wurden die Versuche im Glasreaktor durchgeführt und mit der CCD-Kamera aufgezeichnet.

5.3.2.1 Druckverlauf und Massenausstrag

Einfluss der Partikelgröße:

In Abb. 5.40 ist der Einfluss der unterschiedlichen Partikelgrößen auf den Druckverlauf dargestellt. In allen drei Fällen verläuft die Druckentlastung sehr ähnlich. Lediglich die Partikelfraktion mit 40-70 μm Glaskugeln bewirkt in den ersten 20 Sekunden gegenüber den anderen beiden Druckverläufen eine Abweichung von 0,3 barg. Entsprechend zeigen die Temperaturen in Abb. 5.40 annähernd gleiche Verläufe. Wiederum ergibt sich für die mittlere Partikelfraktion eine geringfügige Abweichung.

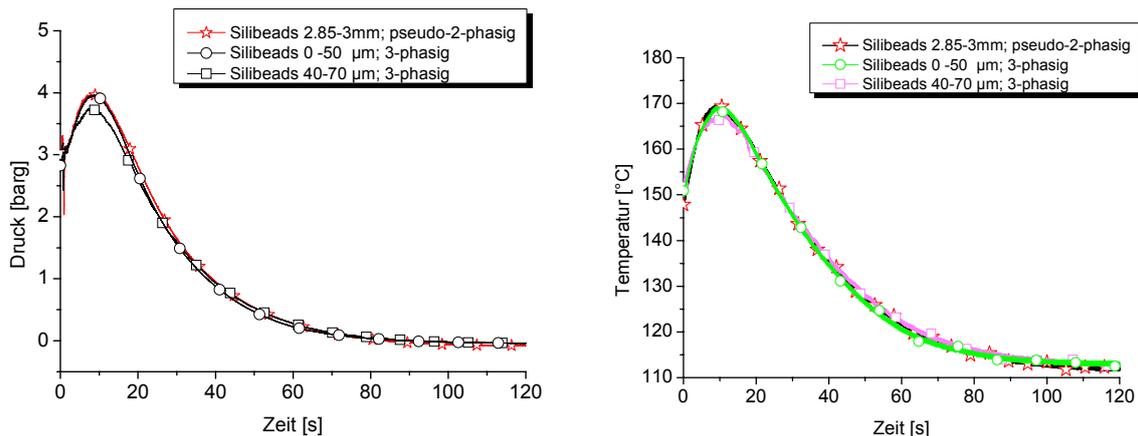


Abb. 5.40: Einfluss der Partikelgröße auf den Druck- und Temperaturverlauf dreiphasiger reaktiver Systeme bei $P_{\text{set}} = 3 \text{ barg}$.

Ein Einfluss der Partikelgrößen kann auch nicht anhand der in Abb. 5.41 dargestellten Siedeverzüge festgestellt werden. Während der Siedeverzug bei einer Partikelgröße von 0-50 μm bzw. 40-70 μm sehr ähnlich verläuft, ist er beim pseudo-zweiphasigen System größer und stärker ausgeprägt. Die in Abb. 5.40 dargestellte Druckabweichung bei einer Partikelfraktion 40-70 μm muss folglich eine andere Ursache haben. Im übrigen Verlauf sind die Druckkurven bis zum Erreichen des Umgebungsdrucks gleich.

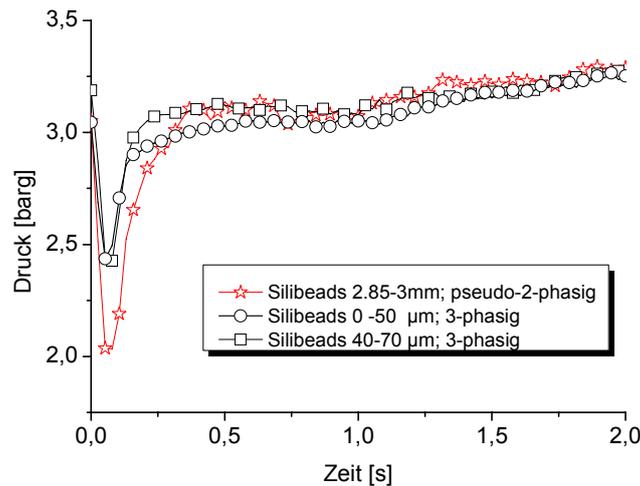


Abb. 5.41: Einfluss der Partikelgröße auf den Siedeverzug dreiphasiger reaktiver Systeme.

In allen drei Fällen erfolgt nach dem Siedeverzug ein Druckwiederanstieg bis auf einen Wert von 3,1 barg, der für eine halbe Sekunde relativ konstant bleibt. Zu diesem Zeitpunkt sind alle Systeme vollständig aufgewallt und es erfolgt ein mehrphasiges Abströmen über die Abblaseleitung. Anschließend erfolgt aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme ein weiterer Druckanstieg über den Ansprechdruck hinaus, wobei ein Maximaldruck von 3,9 barg erreicht wird.

Anders als bei den Druck- und Temperaturverläufen kann in Tab. 5.17 eine Zunahme des Feststoffaustrags mit abnehmendem Partikeldurchmesser festgestellt werden. Dieser ist jeweils kleiner als 1 Ma-% und damit vergleichbar mit der Größenordnung von nicht-reaktiven Systemen. Aus sicherheitstechnischer Perspektive ist der Feststoffaustrag also vernachlässigbar gering. Der Flüssigkeitsaustrag zeigt bis auf die Partikelfraktion 40-70 µm keinen Einfluss des Partikeldurchmessers.

Tab. 5.17: Vergleich des integralen Massenausstrags bei unterschiedlichen Partikelgrößen.

Partikeldurchmesser	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
Silibeads 2,85 - 3 mm <i>pseudo-zweiphasig</i>	49,6	0,0	39,7
Silibeads 40 - 70 µm <i>dreiphasig</i>	45,4	0,5	36,4
Silibeads 0 - 50 µm <i>dreiphasig</i>	50,1	0,9	40,3

Da im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden konnte, dass vom Hersteller unterschiedliche Feststoffchargen produziert worden sind, wobei eine mit oberflächenaktiven Substanzen verunreinigt war, könnten die oben beschriebenen Abweichungen bei der Silibeadsfraktion 40-70 μm darauf zurückzuführen sein.

Fazit: Unter den gegebenen Versuchsbedingungen konnte mit dem Silibead-System kein signifikanter Einfluss der Partikelgrößen auf den dreiphasigen Druckverlauf mit überlagerter Hydrolysereaktion festgestellt werden. Lediglich der Feststoffaustrag erhöhte sich bei Werte kleiner 1 Ma-% tendenziell mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser.

Einfluss der Rührerdrehzahl:

Der Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Druck- und Temperaturverlauf dreiphasiger Systeme mit überlagerter Hydrolysereaktion wird anhand der Glaskugelfraktion 0-50 μm untersucht. In Abb. 5.42 sind die Verläufe von drei unterschiedlich stark gerührten Systemen, die jeweils einem bestimmten Grad der Feststoffsuspension repräsentieren, dargestellt. Bei einem Rührerausfall liegen die Partikel vor der Druckentlastung sedimentiert am Reaktorboden vor, während bei einer Rührerdrehzahl von 650 U/min die Aufwallhöhe der Partikel über 60% der Füllhöhe erreicht.

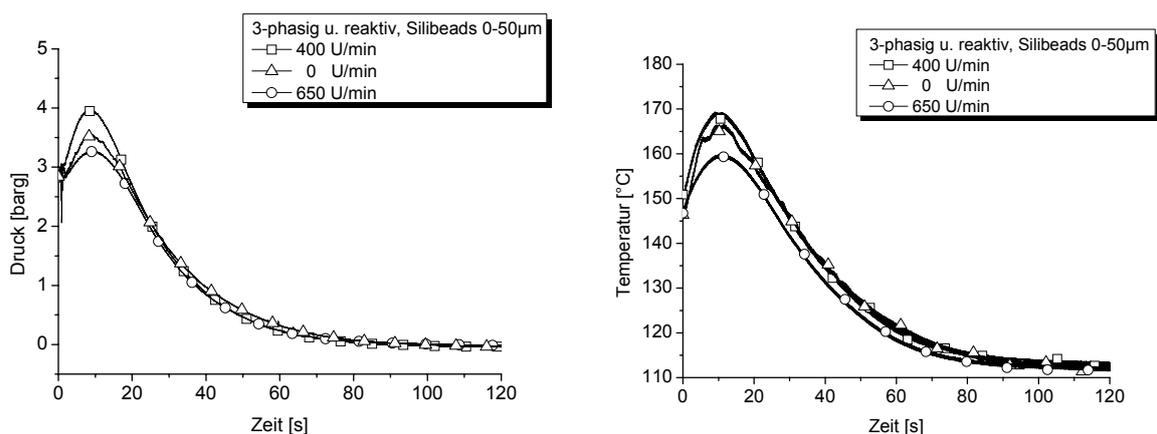


Abb. 5.42: Vergleich der dreiphasigen Druckentlastung bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten und überlagerter Reaktion bei $P_{\text{set}} = 3$ barg.

Der höchste gemessene Druck beträgt 3,9 barg und wurde mit dem dreiphasigen System bei einer Rührerdrehzahl von 400 U/min erreicht. Anders als zu erwarten, wird das niedrigste Druckmaximum mit der höchsten verwendeten Rührerdrehzahl gemessen. Zwischen den beiden Extrema reiht sich der Fall des Rührerausfalls ein.

Als Erklärungsansatz für die unerwartete Reihenfolge der Druckmaxima dient der Vergleich der Siedeverzüge in Abb. 5.43, wobei sich eine klare Abhängigkeit abzeichnet. Je höher die Rührerdrehzahl ist, desto kleiner wird der Siedeverzug, da suspensierter Feststoff spontan mehr Blasen in der Flüssigkeit bilden kann und folglich eine zweiphasige Strömung früher einsetzt als beim ungerührtem System. Dies führt letztendlich zu kleineren Siedeverzügen.

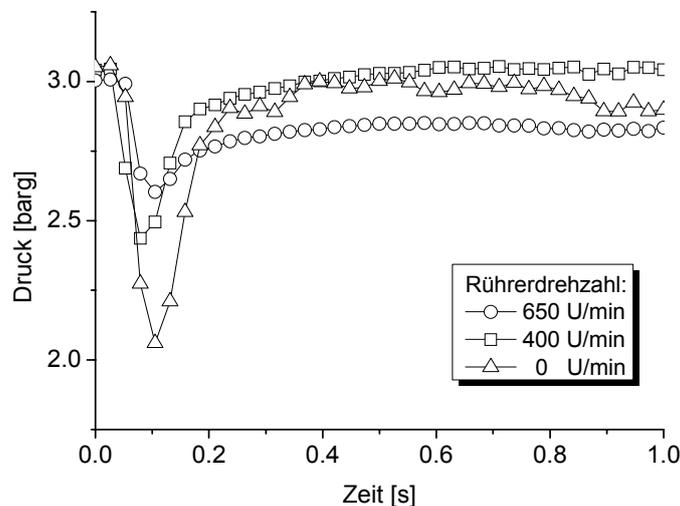


Abb. 5.43: Vergleich dreiphasiger reaktiver Systeme bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen in der ersten Sekunde der Druckentlastung.

Der unerwartete Druckverlauf bei einer Partikelfraktion von 0-50 μm in Abb. 5.42 lässt sich mit der größeren Energieaufwendung beim Druckwiederanstieg begründen. Je größer der Siedeverzug ist, desto größer ist der benötigte Anteil von der Reaktionsenthalpie für den Druckwiederanstieg und desto weniger Energie steht dem System zur Verfügung, um seinen maximalen Druck zu erreichen. Bekräftigt wird diese Aussage durch die Beobachtung, dass die Druckdifferenz beim Siedeverzug zwischen 0 und 400 U/min genauso groß ist, wie die Differenz zwischen den dazugehörigen Maximaldrücken.

Der Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Massenausstrag ist in Tab. 5.18 dargestellt. Mit zunehmender Rührerdrehzahl werden sowohl der Flüssigkeits- als auch der Feststoffausstrag größer. Während der Flüssigkeitsausstrag bei niedrigeren Rührerdrehzahlen signifikant erhöht

wird, ist der Feststoffaustrag bei 650 U/min im Vergleich zu 0 und 400 U/min deutlich angestiegen. Erklären lässt sich dieser Zusammenhang wieder mit der stark homogenisierten Suspension bei hoher Rührerdrehzahl (vgl. Kap. 5.2.2).

Tab. 5.18: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Massenausrag.

Rührerdrehzahl [U/min]	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausrag G/G ₀ in Ma-%
0	40,8	0,9	32,8
400	50,1	0,9	40,3
650	52,6	6,6	43,4

Fazit: Die Verwendung eines Rührers bzw. eine Erhöhung der Rührerdrehzahl führt zu geringeren Siedeverzügen. Diese sind ausschlaggebend für die maximal erreichbaren Drücke und Temperaturen im Reaktor. Des Weiteren wird mit zunehmender Rührerleistung ein größerer Feststoff- und Flüssigkeitsaustrag verursacht.

Einfluss des Phi-Faktors:

Der Einfluss der Wärmekapazität der Feststoffpartikel auf eine Reaktion wurde bereits beim Vergleich zweiphasiger und dreiphasiger Systeme im vorangegangenen Kapitel für nicht-reaktive Systeme diskutiert. In dieser Untersuchungsreihe soll stattdessen der Einfluss des thermischen Inertheitsgrades variiert werden. Dazu werden unter Beibehaltung der Wärmekapazitäten des Reaktorinhalts ein Glasreaktor und ein Dewar eingesetzt. Der Glasreaktor besitzt eine Wärmekapazität von $C_p = 2276 \text{ J/K}$ und somit einen thermischen Inertheitsgrad von $\Phi = 1,761$, der deutlich höher liegt als der vom Dewargefäß mit $\Phi = 1,047$. Ein Vergleich des Druckentlastungsverhaltens ist jedoch nur für gleiche Ausgangsbedingungen des Reaktorinhaltes (vgl. Tab. 5.19) bei Druckentlastungsbeginn sinnvoll. Daher musste aufgrund der geringeren thermischen Inertheit des Glasreaktors eine entsprechende Energiemenge über die elektrische Heizwendel nachgeführt werden.

Tab. 5.19: Zustände beim Ansprechen des Druckentlastungsventils.

	Φ -Faktor [-]	T_{set} [°C]	P_{set} [barg]	X [%] bei T_{set}
Dewar	1,047	150,79	2,96	84,7
Glasreaktor	1,761	150,2	2,96	84,4

In Abb. 5.44 sind die Druck- und Temperaturverläufe für eine Druckentlastung aus einem Dewar und aus einem Glasreaktor gegenübergestellt.

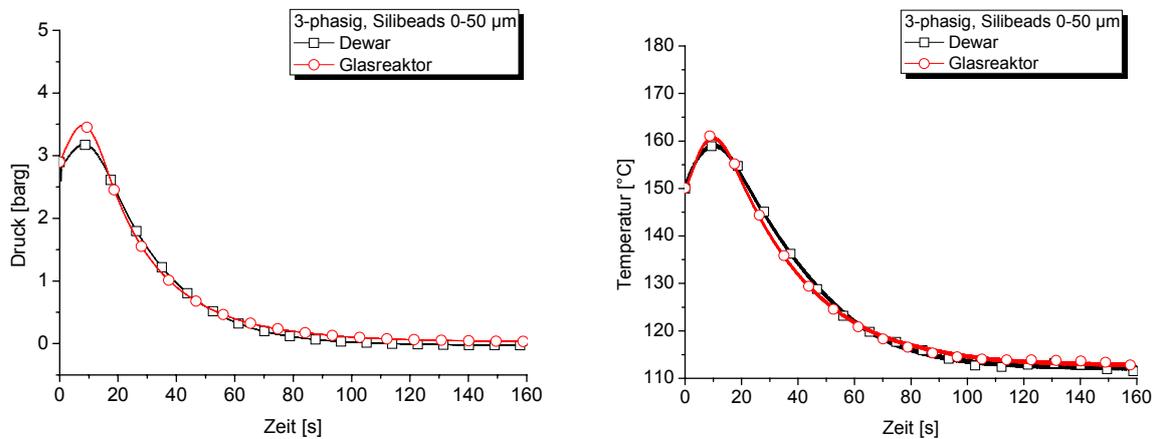


Abb. 5.44: Vergleich der Druck- und Temperaturverläufe reaktiver dreiphasiger Systeme bei unterschiedlichem Phi-Faktor und einer Rührerdrehzahl von 650 U/min bei $P_{\text{set}} = 3$ barg.

Während in den ersten 20 Sekunden der Druckentlastung die Temperaturverläufe nahezu gleich sind, zeigt das System mit dem Glasreaktor und der höheren Wärmekapazität ein um 0,3 bar höheren Maximaldruck. Wie beim Einfluss der Rührerdrehzahl lässt sich dieses Phänomen in Abb. 5.45 anhand des Siedeverzugs diskutieren.

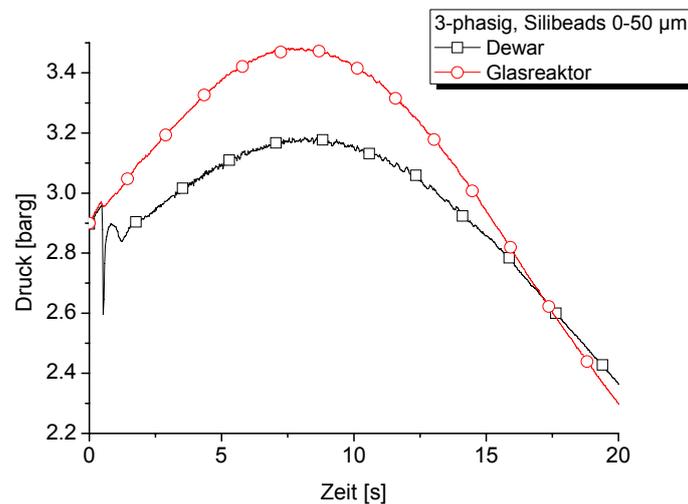


Abb. 5.45: Einfluss des Phi-Faktors in den erste Sekunden der dreiphasigen Druckentlastung mit überlagerter Reaktion bei $P_{\text{set}} = 3$ barg und einer Rührerdrehzahl von 650 U/min.

Der Siedeverzug im Glasreaktor ist im Vergleich zum Dewar deutlich geringer. Die auftretenden Druckdifferenzen zwischen den Siedeverzügen sind beachtlicher Weise vergleichbar mit denen der Druckmaxima im gesamten Verlauf. Bemerkenswert ist zudem der Sachverhalt, dass aufgrund des Siedeverzugverhaltens bei einem größeren Phi-Faktor ein

höheres Druckmaximum bei vergleichbaren Ausgangsbedingungen möglich ist und die Druckentlastungsdauer – anders als bei den nicht-reaktiven Systemen (vgl. Abb. 5.29) - nur geringfügig länger ist.

Der Einfluss der thermischen Inertheit auf den Massenausstrag ist in Tab. 5.20 dargestellt. Sowohl der Flüssigkeitsausstrag als auch der Feststoffausstrag steigen mit zunehmendem Phi-Faktor signifikant an.

Tab. 5.20: Einfluss der Wärmekapazität der Reaktoren auf den integralen Massenausstrag bei einer Rührerdrehzahl von 650 U/min.

<i>Reaktor</i>	Flüssigausstrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffausstrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausstrag G/G ₀ in Ma-%
Dewar	51,4	9,3	43,0
Glasreaktor	54,3	11,3	45,7

Fazit: Bei einem größeren Phi-Faktor ist mit einem größeren Massenausstrag von Feststoff und Flüssigkeit zu rechnen. Weiterhin konnte unter den gegebenen Randbedingungen festgestellt werden, dass sich der Siedeverzug bei größerem Phi-Faktor erheblich reduziert, weshalb sich ein höheres Druckmaximum bei gleichen Maximaltemperaturen ausbildet.

5.3.2.2 Aufwallverhalten

In Analogie zu den nicht-reaktiven Systemen soll eine Analyse des Aufwallverhaltens zusätzliche Informationen zur Auswertung der Ergebnisse für dreiphasige reaktive Systeme zur Verfügung stellen und bei der phänomenologischen Erklärung der ermittelten Zusammenhänge hilfreich sein.

In Abb. 5.46 ist das Aufwallverhalten des gerührten Silibead-Systems bei überlagerter Hydrolysereaktion zusammen mit einem schematischen Druckverlauf dargestellt. Vor der Druckentlastung ($t < 0$ s) sind sowohl im ungerührten als auch im gerührten Zustand bei 650 U/min die beiden Edukte stark entmischt. An der Grenzfläche zwischen diesen Phasen bildet sich bei fortschreitender Reaktion eine weitere Flüssigkeitsphase aus. Diese besteht aus dem Reaktionsprodukt Essigsäure und nimmt mit zunehmendem Umsatz an Volumen zu. Zudem erhöht die Essigsäure die Löslichkeit beider Edukte, wodurch mit zunehmendem

Umsatz das heterogene Gemisch in ein homogenes Gemisch überführt wird. Beschleunigend auf diesen Vorgang wirkt hierbei nicht nur die zunehmende Reaktortemperatur, sondern ebenfalls die eingeleitete Druckentlastung bei $t = 0$ s, da die einsetzende Blasenbildung zur turbulenten Konvektion beiträgt. Nach $t = 10$ s erreicht der Druck ein Maximum und nach ca. 25 s erfolgt ein fließender Übergang vom mehrphasigem zum einphasigen Abströmen. Die Druckentlastung ist nach 160 s beendet und das System „beruhigt“ sich, wobei suspendierte Partikel sich am Reaktorboden absetzen.

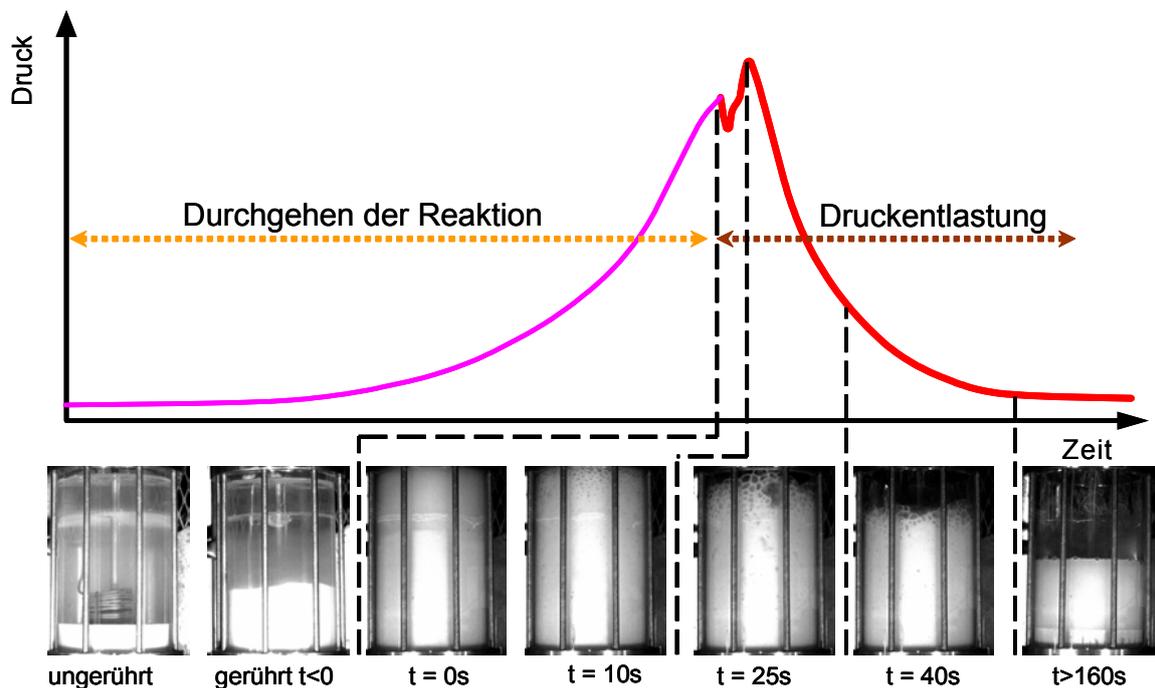


Abb. 5.46: Aufwällverhalten und schematischer Druckverlauf eines Silibead-Systems bei überlagerter Hydrolyse- und Druckentlastungsreaktion.

Während der Druckentlastung konnte beobachtet werden, dass ein charakteristisches Aufwällverhalten von schäumenden Systemen vorliegt. Dieses wurde ebenfalls in der Arbeit von Beyer [9] für nicht-reaktive Systeme beschrieben. In dieser Arbeit konnte weiterhin festgestellt werden, dass dieses schäumende Verhalten durch produktionsbedingte Verunreinigungen der Silibead-Chargen herbeigeführt wurde. Die beobachteten Abweichungen in den Druckverläufen mit den drei Silibead-Fractionen (vgl. Kap. 5.3.2) könnten demnach auf dieses Schaumverhalten zurückzuführen sein.

5.3.3 Einfluss unterschiedlicher Feststoffpartikel

Abschließend wird eine experimentelle Untersuchungsreihe mit unterschiedlichen Feststoffpartikeln vorgestellt. Analog zu den Untersuchungen mit nicht-reaktiven Systemen soll hierbei die Blasenbildung bei reaktiven Systemen im Vordergrund stehen und Aufschluss über den Einfluss des Feststoffs bzw. der Reaktorbeschichtung auf das Druckentlastungsverhalten geben.

Bei einer Substitution des Feststoffs werden gleichzeitig mehrere Eigenschaften verändert. Insbesondere sind hier die Feststoffdichte und die Wärmekapazitäten zu nennen. Daher ist bei einer überlagerten Reaktion ein Vergleich von unterschiedlichen Feststoff-Reaktionsgemisch-Systemen nicht mehr so einfach möglich wie bei nicht-reaktiven Systemen.

Behält man beispielsweise den konstanten Feststoffmassenanteil (hier $\varphi_m = 20 \text{ Ma-\%}$) und den konstanten Füllgrad von 85 Vol.-%, der bekanntlich einen starken Einfluss auf die Druckentlastung mit sich führt, als Versuchsbedingungen bei, so wird es stets einen Konflikt bei der Beibehaltung der Anfangsvolumina aller eingesetzten Komponenten (ESA, Wasser, Feststoffpartikel) geben. Damit verbunden ist eine Änderung der freiwerdenden Gesamtwärme der chemischen Reaktion. Nicht zuletzt sind die unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Feststoffe ein Hindernis für eine Vergleichbarkeit der Systeme.

Versucht man in einem anderem Fall die Volumina des Reaktionsgemischs und des Feststoffs konstant zu halten, so ändern sich die eingesetzten Massenverhältnisse sowie die Wärmekapazität des Systems. Im Vergleich zum oben beschriebenen Fall besteht jedoch die Möglichkeit die gesamte freiwerdende Reaktionswärme beizubehalten. Sind zusätzlich die Partikeldurchmesser vergleichbar, so kann für die Untersuchung des Blasenbildungsverhaltens bei reaktiven Druckentlastungssystemen eine für die Keimbildung ausschlaggebende vergleichbare Feststoffoberfläche erreicht werden. Die Wärmekapazität des Feststoffs ist zwar in diesem Fall nicht mehr vergleichbar, dennoch könnte theoretisch die fehlende Wärmemenge mit Hilfe der elektrischen Heizspirale nachgeführt werden. Da es von großer Bedeutung ist, zu welchem Zeitpunkt oder in welchem Zeitraum diese zusätzliche Energie dem System zugeführt wird, ist diese Vorgehensweise praktisch nur schwer umzusetzen. Ziel dieser thermischen Korrektur wäre, zum Zeitpunkt der Druckentlastung für jedes zu vergleichende System die gleiche Ansprechtemperatur T_{set} , den gleichen Ansprechdruck P_{set} und den gleichen Umsatz zu haben. Aufgrund der Unsicherheiten in der Durchführung wird hier von einer nachführenden Heizleistung abgesehen.

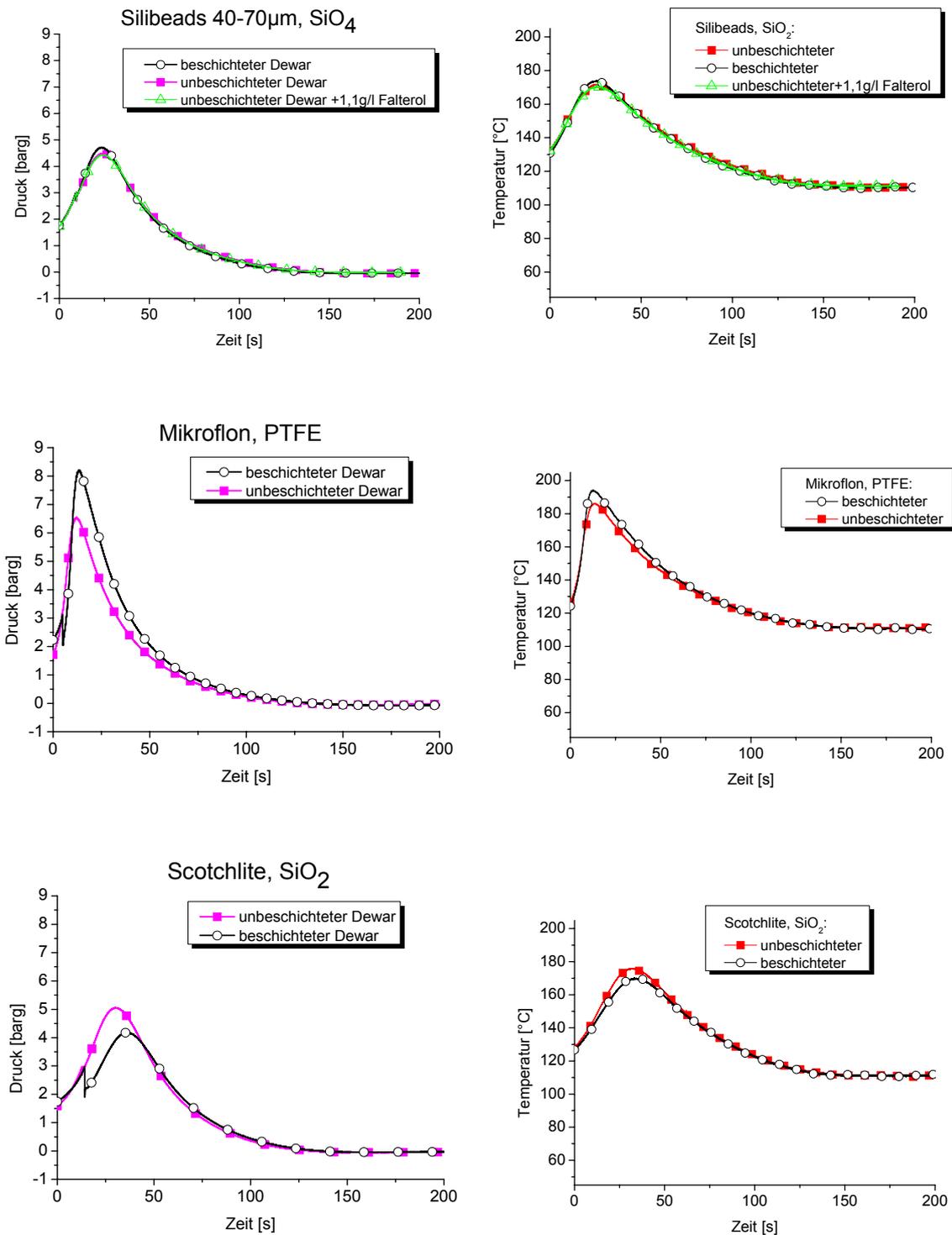


Abb. 5.47: Druckentlastungsverläufe unterschiedlicher Feststoff-Systeme bei überlagerter Hydrolyse-reaktion und Variation der Dewarbeschichtung (PFA bzw. Edelstahl).

In der Abb. 5.47 sind die Druck- und Temperaturverläufe für unterschiedliche dreiphasige Systeme mit überlagerter Hydrolysereaktion bei einer Starttemperatur von $T_0 = 35^\circ\text{C}$ und einer Rührerdrehzahl von 650 U/min dargestellt. Der Vergleich des Druckentlastungsverhaltens innerhalb eines Diagramms verdeutlicht zunächst den Einfluss der Reaktorwand, die einerseits aus einer PFA-Beschichtung und andererseits als unbeschichtete Variante aus Edelstahl besteht. Weiterhin können die Diagramme untereinander verglichen werden. In diesem Fall kann der Einfluss unterschiedlicher Feststoffe diskutiert werden.

Die Variation der Dewarbeschichtung als auch die Art des Feststoffs haben keinen signifikanten Einfluss auf die Druckentlastungsdauer gezeigt. Unterschiede zeigen sich jedoch im erreichten Maximaldruck. Mit den Feststoffpartikeln Scotchlite und Silibeads, die überwiegend aus Siliziumoxid bestehen, werden innerhalb der ersten 20 Sekunden der Druckentlastung maximal 5 barg erreicht, während mit PTFE-Partikeln über 8 barg gemessen wurden.

Das Silibead-System zeigt hinsichtlich der Dewarbeschichtung mit maximalen Druckdifferenzen von 0,3 bar einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf den Druckverlauf. Selbst die Zugabe des Referenzensids Falterol konnte bei einer Konzentration von 1,1 g/l keine Veränderungen herbeiführen. Sicherheitstechnisch relevantere und zugleich die größten gemessenen Druckdifferenzen von über 2 bar werden beim System mit PTFE-Partikeln erreicht.

Das System mit Scotchlite zeichnet sich nicht nur durch die geringe Dichte von $0,6 \text{ g/cm}^3$ aus, sondern erreicht im Vergleich zu den anderen Systemen den höheren Maximaldruck mit einem unbeschichteten Dewar. Zu erklären ist dieses Phänomen durch den im Vergleich zum unbeschichteten Dewar stärkeren Druckabfall beim Siedeverzug des Systems im PFA-beschichteten Dewar. Addiert man die Druckdifferenz des Siedeverzugs zum Maximaldruck wird beim beschichteten Dewar wieder ein höheres Maximum erreicht. Eine ähnliche Diskussion wurde bei der Untersuchung reaktiver Systeme in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl geführt (vgl. Kapitel 5.3.2).

Die Systeme mit Silibead- und Scotchlite-Partikel unterscheiden sich trotz ähnlichem Druckentlastungsverlauf deutlich in der Dichte und der Wärmekapazität. Daher kann als Schlussfolgerung festgehalten werden, dass der charakteristische Druckverlauf reaktiver Systeme auf die Feststoffzusammensetzung zurückzuführen ist. In beiden Fällen bestehen die Partikel hauptsächlich aus Siliziumoxid. Da Druckunterschiede von über 2 bar erreicht

werden können, wird deutlich, dass eine Vorhersage des Siedeverzug- oder Blasenbildungsverhaltens in Abhängigkeit eines Feststoffs sicherheitstechnisch relevant ist.

Die in Abb. 5.48 dargestellte Druckentlastung ist thematisch den reaktiven Hybridsystemen zuzuordnen, weil die Feststoffpartikel aus CaCO_3 (Durcal 40) mit der Essigsäure in einer Verdrängungsreaktion das nicht kondensierbare Kohlendioxid bildet:



Dieser Versuch zeigt jedoch eindrucksvoll, dass die Reaktoroberfläche bzw. die Blasenbildung bei mehrphasigen Hybridsystemen mit überlagerter Reaktion ebenfalls einen Einfluss auf das Druckentlastungsverhalten hat. Wie sich reaktive Hybridsysteme während einer Druckentlastung verhalten, wird nicht weiter erläutert, sondern auf die Arbeit von Gmeinwieser [69] verwiesen.

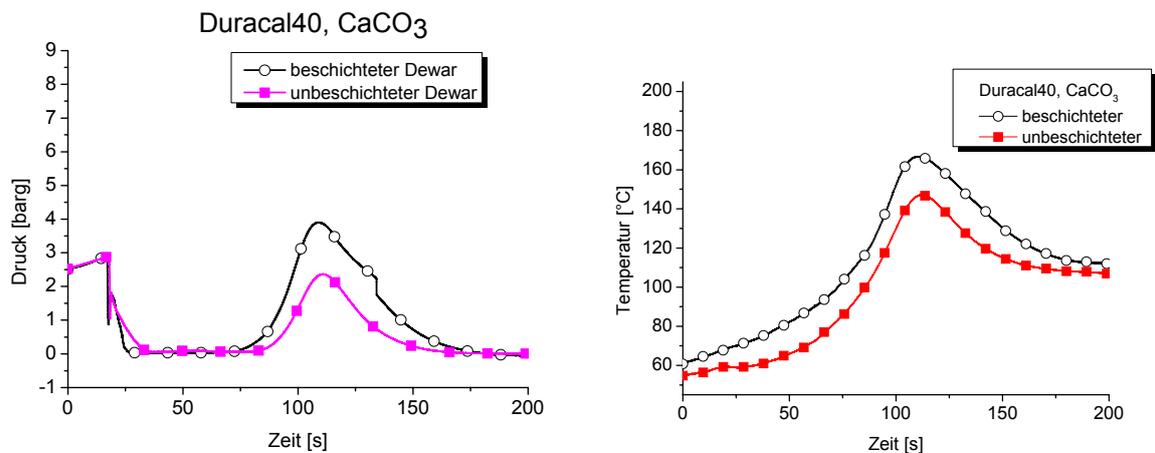


Abb. 5.48: Druckentlastungsverläufe eines reaktiven Hybridsystems aus CaCO_3 bei überlagerter Hydrolyse- und Verdrängungsreaktion sowie der Variation der Dewarbeschichtung (PFA bzw. Edelstahl).

Die erreichten Druckmaxima innerhalb eines Feststoffsystems spiegeln sich entsprechend im Feststoffmassenausstrag wieder. In Tab. 5.21 ist der Austrag der jeweiligen Phase zusammengefasst. Anders als beim Feststoffaustrag wird bei unterschiedlicher Reaktorwandbeschaffenheit weniger Flüssigkeit ausgetragen, wenn höhere Maximaldrücke erreicht wurden. Die Zugabe des Referenzsids Falterol zum Silibead-System im Edelstahldewar hat genauso wie beim Druckverlauf keine Veränderung im Massenausstrag ergeben. Das reaktive Hybridsystem

(Durcal 40) ist hier als Sonderfall zu betrachten und nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. In allen untersuchten Fällen ist der Feststoffmassenausrag kleiner als 9 Ma-%.

Tab. 5.21: Massenausrag bei reaktiven Systemen mit unterschiedlichen Feststoffen und bei konstantem Feststoff- sowie Flüssigkeitsvolumen.

System	Dewar-Beschichtung	Flüssigausrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffausrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausrag G/G ₀ in Ma-%
Silibeads, (SiO ₂) C _p (S ₀) = 180 J/K	Edelstahl	29,5	8,7	43,2
	+ 1,1 g/l Falterol	30,0	8,6	43,3
	PFA	30,1	8,7	43,6
Mikroflon, (PTFE) C _p (S ₀) = 222 J/K	Edelstahl	49,5	4,8	49,7
	PFA	42,0	8,3	49,4
Scotchlite, (SiO ₂) C _p (S ₀) = 76 J/K	Edelstahl	59,4	6,4	59,5
	PFA	61,4	5,9	61,1
Duracal 40,(CaCO ₃) C _p (S ₀) = 243 J/K	Edelstahl	68,1	3,7	62,6
	PFA	54,2	6,2	57,6

Der Einfluss von Schaumbildung bei den reaktiven dreiphasigen Systemen ist bisher noch nicht untersucht worden und soll daher im Folgenden diskutiert werden. Bei reaktiven Systemen konnte Calvo [72] bereits für zweiphasige Systeme den Einfluss der Schaumbildung beschreiben. Eine geringe Menge eines Tensids oder ähnliche oberflächenaktive Substanzen nehmen weder auf das thermodynamische Dampfdruckverhalten noch auf die Reaktionskinetik einen Einfluss, wenn der Reaktor geschlossen bleibt. Durch den erhöhten Flüssigkeitsausrag bei einer Druckentlastung schäumender Systeme, steht im Vergleich zu nicht-schäumenden Systemen weniger Flüssigkeit für die Verdampfung zur Verfügung. Die Wärmeproduktion im Reaktor erhöht sich zudem, wenn die Verdampfungskühlung vergleichsweise niedriger ist und der Reaktorinhalt eine höhere Temperatur beibehält bzw. erreicht. Dadurch ist es ebenfalls möglich, dass bei schäumenden reaktiven Druckentlastungssystemen ein größeres globales Temperatur- bzw. Druckmaximum erreicht werden kann. Für dreiphasige Systeme ist dieser Sachverhalt ebenfalls gültig und daher in den Interpretationen der Messdaten zu berücksichtigen.

Fazit: Die Untersuchung von dreiphasigen Systemen mit überlagerter Reaktion ist mit Hilfe des ADCII möglich und liefert trotz der komplexen Zusammenhänge reproduzierbare Ergebnisse.

Die untersuchten dreiphasigen Systeme mit überlagerter Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid und Wasser bilden jeweils ein heterogenes Gemisch, welches zu jedem Zeitpunkt eine unterschiedliche Zusammensetzung hat. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dieser Arbeit auf andere reaktive Systeme ist jedoch nicht untersucht worden.

Unter den durchgeführten Versuchsbedingungen konnte gezeigt werden, dass der Feststoff einen Einfluss auf das fluid- und thermodynamische Verhalten hat. Der Phi-Faktor, die Partikelgröße und die Rührergeschwindigkeit haben einen Einfluss auf das Druckentlastungsverhalten. Dieser konnte insbesondere am erhöhten und sicherheitstechnisch relevanten Massenausstrag sowie am Siedeverzug beobachtet werden.

Unterschiedliche Feststoffsysteme zeigten zudem, dass die Blasenbildung und damit das Aufwallverhalten stark von den Wechselwirkungen zwischen Feststoffen und Fluiden abhängig sind. Aus sicherheitstechnischer Sicht sollte daher das Ausmaß eines Siedeverzuges bzw. das Blasenbildungsverhalten bei der Auslegung reaktiver Systeme berücksichtigt werden.

5.4 Videometrische Beobachtungen an einer Glasblende

Zur Dimensionierung von Druckentlastungseinrichtungen eines dreiphasigen Systems ist es von großer Bedeutung, das Abströmverhalten aus dem Reaktor oder Behälter zu erfassen. Dies kann gewöhnlich nur unter großem zeitlichen und materiellen Aufwand erfolgen [45]. Bisher wurden zur Beurteilung des Druckentlastungsverhaltens der zeitliche Verlauf der transienten Größen Druck und Temperatur sowie der jeweilige Gesamtmassenausstrom der flüssigen und festen Phasen bestimmt. Wesentlich für eine zuverlässige Auslegung einer Druckentlastungseinrichtung sind jedoch der transiente Massenstrom jeder Phase und die Phasenzusammensetzung des Entlastungsstromes.

In diesem Abschnitt soll daher eine innovative Methode zur Beurteilung von mehrphasigen Strömungen an einer Blende vorgestellt werden. Das Ziel war die Entwicklung eines berührungsfreien Messverfahrens zur qualitativen und quantitativen Analyse der Strömungszustände des Stoffgemischs in der Abblaseleitung während einer Druckentlastungstransienten. Dazu konnte ein bildgebendes optisches System entwickelt, aufgebaut und erprobt werden. Die Visualisierung des Strömungsvorgangs an einer definierten Blende im Entlastungsorgan erfolgte mit Hilfe der im Kap. 4.1 beschriebenen Glasblendenkonstruktion. Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie konnten hierfür wichtige Hinweise zur Realisierbarkeit und neue Erkenntnisse über das Druckentlastungsverhalten verschiedener Systeme gewonnen werden.

Durchgeführt wurden die experimentellen Untersuchungen mit nicht-schäumenden als auch mit schäumenden dreiphasigen Systemen. Als nicht-schäumendes System wurde Wasser verwendet, dem als Feststoffpartikel Glaskugeln aus Siliziumoxid (Silibead) mit einem Durchmesser von 40-70 μm hinzugefügt wurden. Für die schäumenden Systeme wurden hingegen PVC-Partikel (Vestolit) verwendet, die mit einem schaubildenden Celluloseether als Agglomerat vorliegen und einen mittleren Durchmesser von 63 μm besitzen. Der Reaktor war jeweils zu 85 Vol.-% befüllt und der Feststoffanteil betrug 20 Ma-%. Die Versuche wurden in beiden Fällen bei einem Entlastungsdruck von 5 barg durchgeführt.

Auswertungsmethode

Neben der Inbetriebnahme des Bildaufnahmesystems war zur Identifikation von Phasen und zur Erkennung von Phasengrenzflächen eine geeignete Auswertungsmethode zu entwickeln, die Aufschluss über die zeitlich veränderlichen Massenströme und Phasenanteile des Entlastungsstromes gibt. Für die Ausarbeitung des innovativen Messverfahrens war das

grundlegende Fachwissen aus der Videometrie, Optik und Bildverarbeitung mit aktuellen wissenschaftlichen Forschungsergebnissen im Bereich der Druckentlastung zu verknüpfen. Prinzipiell lässt sich die Vorgehensweise mit Hilfe der folgenden Abb. 5.49 schematisch erläutern.

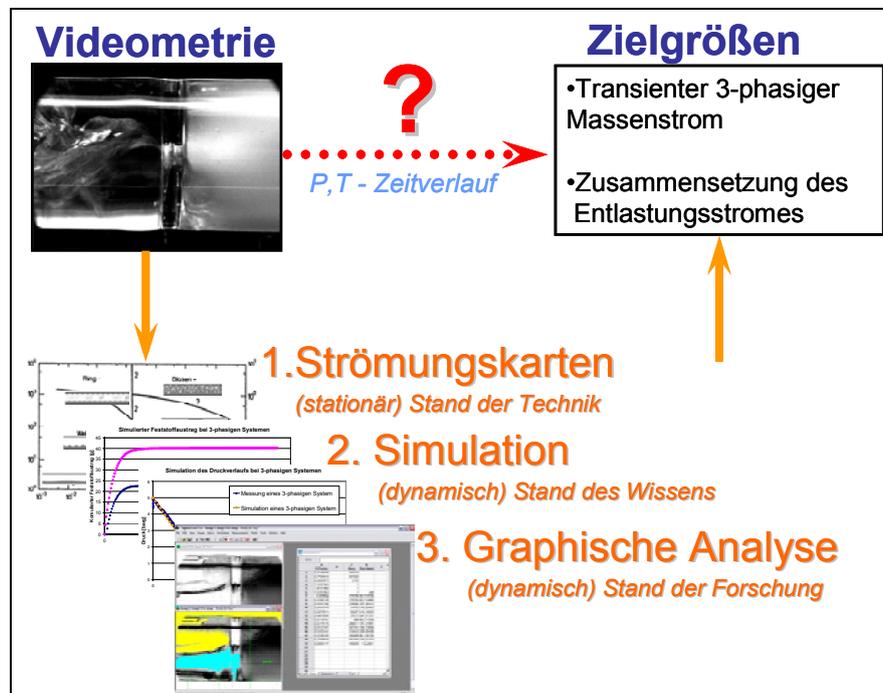


Abb. 5.49: Prinzipielle Vorgehensweise bei der Auswertung der videometrischen Bildsequenzen.

Die beiden Zielgrößen, transienter dreiphasiger Massenstrom und die Zusammensetzung des Entlastungsstromes, lassen sich nicht direkt aus den Bilddaten ermitteln. Den so gewonnenen Daten werden daher zusätzliche Informationen aus Simulationen mit SAFIRE/Vent, Strömungsbilderkarten horizontaler Rohrströmungen und computergestützter grafischer Auswertungen des volumetrischen Dampfgehalts ε gegenübergestellt und den Bildern zeitlich diskretisiert zugeordnet und verglichen. Diese Vorgehensweise ist jedoch noch nicht ausgereift, was sich auf die derzeitige Verwendbarkeit der Ergebnisse einschränkend auswirkt. Für eine erste Abschätzung können jedoch die diversitär gewonnenen Informationen bereits heute nützliche Hinweise auf Schwachstellen in Simulationsmodellen liefern.

Zur Erlangung statistischer Bewertungen und wissenschaftlich fundierten Schlussfolgerungen aus den digitalen fotografischen Daten ist für die Aufbereitung, Analyse des Dampfgehalts und Auswertung eine spezielle Software notwendig. Wie in vielen naturwissenschaftlichen Forschungsbereichen hat sich als umfangreiches Bildanalysewerkzeug SigmaScan Pro 5.0, SPSS Inc., bewährt. Als seine Stärke ist insbesondere die Programmierungs- und Automatisierungsfähigkeit hervorzuheben. Dies ist im Rahmen der durchgeführten

Untersuchung besonders wichtig, da bei Aufnahmen mit 60 Bildern pro Sekunde große Datenmengen anfallen, die bearbeitet werden müssen.

Mit Hilfe einer Strömungsbilderkarte (s. Abb. 2.8) und unter der Annahme, dass Wasserdampf im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sich ähnlich wie Luft verhält, können den videometrisch ermittelten Bildsequenzen bestimmte Strömungsformen zugeordnet werden. Mittels einer Strömungsbilderkarte können anschließend die entsprechenden Leerrohrgeschwindigkeiten der Gas- bzw. Dampfphase v_g und der Flüssigphase v_f bestimmt werden:

$$v_g = \frac{\dot{V}_g}{A} \quad \text{und} \quad v_f = \frac{\dot{V}_f}{A} .$$

Mit dem volumetrischen Dampfgehalt ε und den Volumenströmen \dot{V}_i der Phasen i lassen sich außerdem die lokalen mittleren Geschwindigkeiten u_i für einen bestimmten Geschwindigkeitsbereich (s. Tab. 5.22) ermitteln:

$$u_g = \frac{\dot{V}_g}{\varepsilon \cdot A} \quad \text{und} \quad u_f = \frac{\dot{V}_g}{(1 - \varepsilon) \cdot A} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{V_g}{V_g + V_f} .$$

Der jeweilige Massenstrom kann durch Multiplikation des Volumenstroms mit der entsprechenden Dichte abgeschätzt werden.

Tab. 5.22: Größenordnungen der Leerrohrgeschwindigkeiten bei einzelnen Strömungsformen von Luft und Wasser im horizontalen Rohr.

Strömungsform	Gasleerrohr- geschwindigkeit [m/s]	Flüssigkeitsleerrohr- geschwindigkeit [m/s]
Nebelströmung	20 - 100	0,01 - 10
Wellenströmung	6,0 - 20	0,01 - 6,0
Schwallströmung	0,8 - 60	0,1 - 4,0
Blasenströmung	0,1 - 100	4,0 - 10
Schichtenströmung	0,1 - 6,0	0,01 - 0,2
Kolbenströmung	0,1 - 1,5	0,2 - 4,0

Die oben beschriebene Auswertungsmethode lässt sich bei Aufwärtsströmungen in senkrechten Rohren (Abblaseleitungen) mit den entsprechenden Strömungsbilderkarten (s. Kap. 2.3.4) ebenso anwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diesbezüglich keine weiteren Umbaumaßnahmen und Versuchsreihen durchgeführt, da der Forschungsbedarf zur Ermittlung hochwertiger Messdaten derzeit zu groß ist und den Aufwand daher nicht rechtfertigt. Dennoch können für diese Systeme qualitative Aussagen getroffen werden, die insbesondere den zeitlichen Feststoffaustrag charakterisieren.

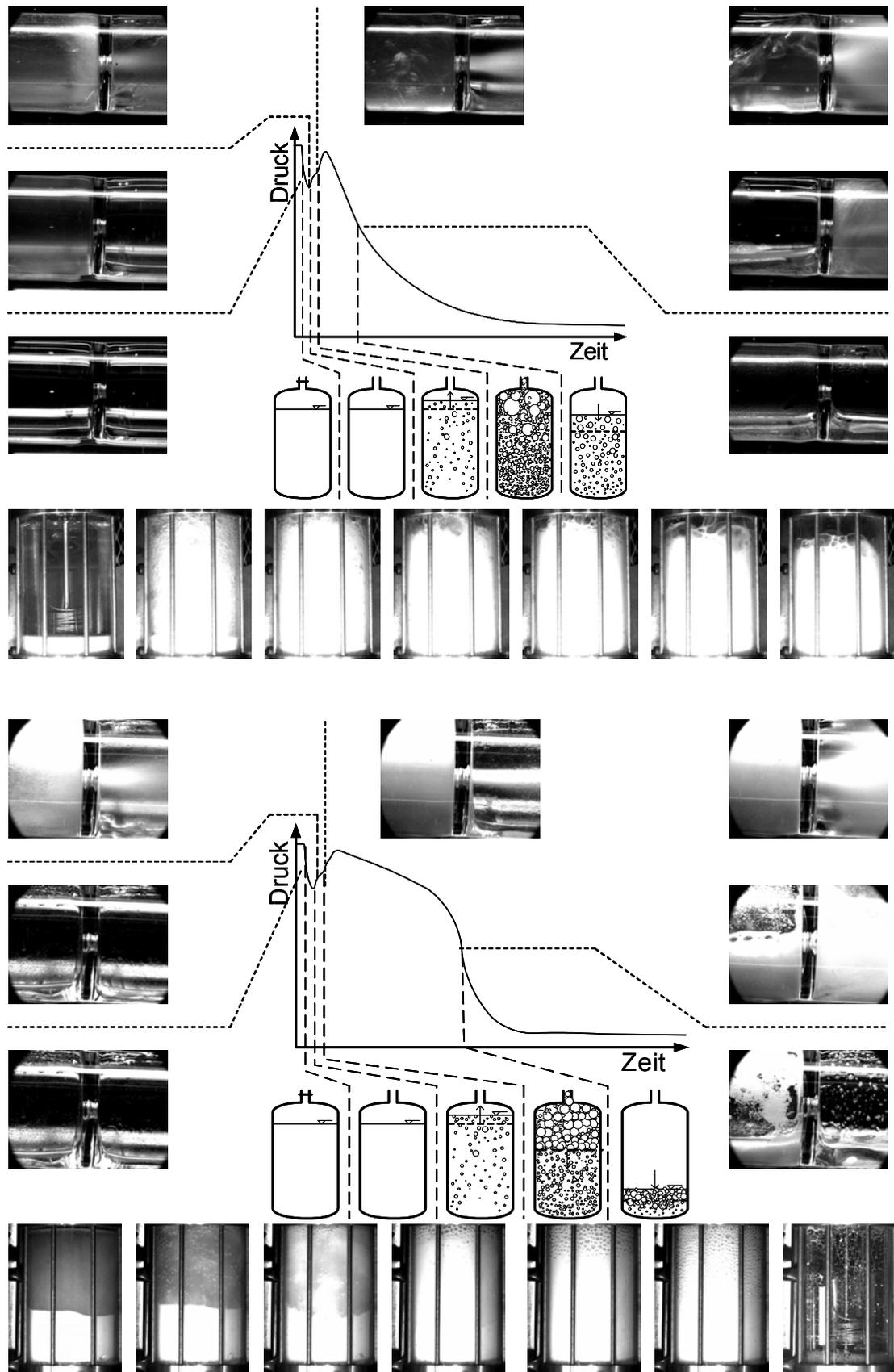


Abb. 5.50: Schematische Druckentlastungsverläufe eines nicht-schäumenden (oben) und eines stark schäumenden dreiphasigen Systems (unten) mit skizzierten Aufwallverhalten im Reaktor und Aufnahmen von charakteristischen Strömungszuständen im Glasreaktor und an einer Glasblende in der Abblaseleitung zu verschiedenen Zeitpunkten der Druckentlastung.

Ergebnisse

In Abb. 5.50 sind sowohl für das nicht-schäumende System als auch für das schäumende System die charakteristischen Strömungszustände an einer Glasblende in der Abblaseleitung dargestellt. Zudem wird das Aufwallverhalten im Reaktor für verschiedene Druckentlastungszeitpunkte gegenübergestellt. Die jeweiligen Strömungen zeigen deutliche Unterschiede im zeitlichen Verlauf.

Unter der Annahme, dass Wasserdampf im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sich ähnlich wie Luft verhält, lassen sich nun die horizontalen Strömungsformen aus Abb. 5.50 als zeitlichen Verlauf einer dreiphasigen Druckentlastung in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten überführen. Dieser beschreibt beispielsweise, wie in Abb. 5.51 dargestellt, für das untersuchte nicht-schäumende System annähernd eine gaußsche Normalverteilungskurve. Theoretisch könnten jetzt mittels der oben beschriebenen Auswertemethode weitere Größen wie der Dampfgehalt oder der transiente Massenstrom abgeschätzt werden.

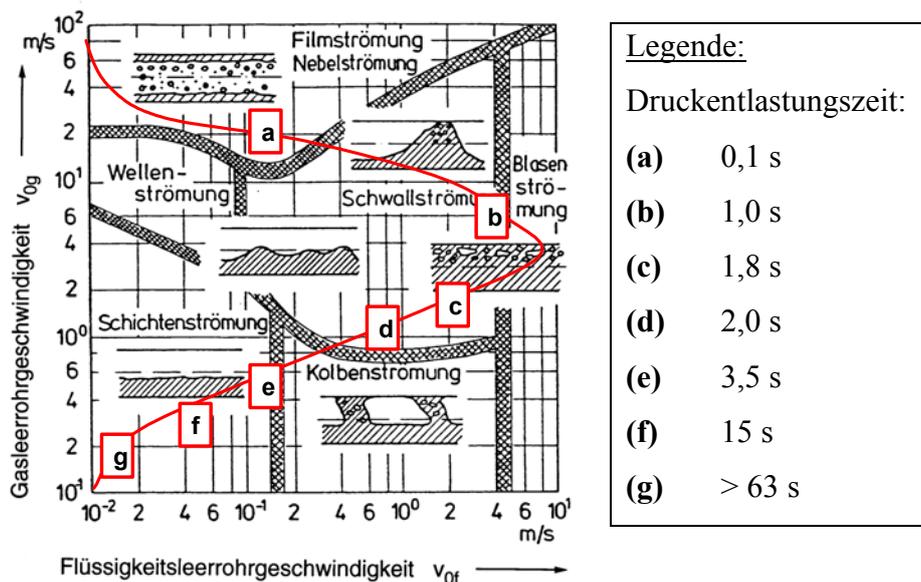


Abb. 5.51: Zuordnung der beobachteten Strömungszustände in einer Strömungsbilderkarte mit Strömungsformen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeiten von Luft und Wasser im horizontalen Rohr.

Wissenschaftliche und industrielle Relevanz der Videometrie

Die während einer Druckentlastung erstmalige Visualisierung der charakteristischen Strömungsformen an einer horizontalen Abblaseleitung ermöglichte weitere phänomenologische Erkenntnisse. So konnte beispielsweise die Dauer der ein-, zwei- oder mehrphasigen Entlastungsströme exakter ermittelt werden, als es mit der Beobachtung des Aufwallverhaltens möglich ist. Ein wesentlicher Vorteil dieser Vorgehensweise zeigte sich

insbesondere bei der Beurteilung des Feststoffaustrags. Es konnte bei der Untersuchung nicht-schäumender dreiphasiger Systeme festgestellt werden, dass die Feststoffpartikel aufgrund der Blende schwallartig und nur kurzzeitig innerhalb der ersten 10 Sekunden der Druckentlastung ausgetragen wurden. Im fortschreitenden Druckentlastungsverlauf erfolgt demnach nur eine zweiphasige Druckentlastung, obwohl eine vollständige Suspension im aufgewallten Reaktorinhalt herrschte (vgl. Abb. 5.50). Dieser Sachverhalt erklärt auch den geringen Feststoffmassenauswurf bei den nicht-schäumenden Systemen in Kap. 5.1.

Der industrielle Nutzen der Glasblendenkonstruktion wird deutlich, wenn zweiphasige Simulationsmodelle zur Auslegung von Druckentlastungssystemen mit dreiphasigem Abströmen verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die bewährten Simulationsmodelle (s. Kap. 6.2) den Feststoffaustrag sowohl quantitativ als auch zeitlich nur mit sehr großem Fehler berechnen, da der simulierte Feststoffaustrag entgegen der Realität kontinuierlich über den gesamten Druckentlastungszeitraum erfolgt. Erschwerend kommt hinzu, dass Annahmen zum Aufwallmodell bzw. zum Dampfmassenanteil oder zum Separationsverhalten getroffen werden müssen. Diese lassen sich jedoch bei mehrphasigen Systemen nur experimentell begründen [55], wobei die notwendigen Informationen durch die videometrischen Beobachtungen am Reaktor zutreffender bestimmt werden können. Gegenüber einer reinen Charakterisierung des Aufwallverhaltens, lassen sich letztendlich mit dem ermittelbaren Abströmverhalten stark konservative Annahmen bei Simulationen oder bei der Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen relativieren.

Grenzen der Videometrie sind, wie bei vielen optischen Messmethoden, definitiv erreicht, wenn stark getrübe Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Ist beispielsweise der Massenauswurf von Partikeln sehr groß, wie es beim stark schäumenden PVC-Wasser-System der Fall ist (vgl. Abb. 5.50), kann nicht mehr deutlich zwischen flüssiger und fester Phase unterschieden werden. Die herrschenden Trübungen ermöglichen daher keine Differenzierung der Phasen über den Kontrast oder der Helligkeitsintensität. Besonders problematisch ist die Anwendung der beschriebenen Methode bei schäumenden Systemen, da die Strömungsbilder stark von der Schaumbildung bzw. von der Oberflächenspannung abhängen und je nach System sich stark voneinander unterscheiden können. Ein weiterer Nachteil ist, dass Strömungsbilder direkt hinter der Blende nicht auswertbar sind, da dort sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Zudem kann von der Kamera kein ausgebildetes Strömungsregime mehr erfasst werden. Nach kantigen Rohrverengungen, wie bei der verwendeten Blende, bildet sich ein Strömungsregime nämlich erst nach einer bestimmten Einlauflänge, die ca. das 8 bis 10-fache des Rohrdurchmessers beträgt, aus [85].

Fazit: Die Analyse der mehrphasigen Strömungszustände an einer Glasblendenkonstruktion ermöglichte eine genauere Beurteilung des transienten Abströmverhaltens. Die im Rahmen einer Machbarkeitsstudie vorgestellte videometrische Auswertungsmethode beinhaltet derzeit noch sehr viele vereinfachende Annahmen, weshalb eine Validierung und eine Prüfung der Anwendbarkeit bei unterschiedlichen geometrischen Versuchsbedingungen bzw. Medien notwendig sind. Dennoch konnte festgestellt werden, dass bei einem nicht-schäumenden System Feststoffpartikel schwallartig und nur kurzzeitig innerhalb der ersten Sekunden der Druckentlastung ausgetragen werden, während beim stark schäumenden System der Feststoffmassenausstrag kontinuierlich erfolgt und erheblich länger anhält.

6. Simulation der mehrphasigen Druckentlastung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln deutlich wurde, ist in Bezug auf die Modellierung der dreiphasigen Druckentlastung der wissenschaftliche Kenntnisstand noch auf die phänomenologische Beschreibung der Vorgänge beschränkt. Daher existieren zurzeit keine physikalischen Modelle, die für eine dynamische Simulation genutzt werden könnten.

Das langfristige Ziel ist ein Berechnungsverfahren, mit dem direkt aus Laborergebnissen eine Auslegung der Notentspannungsquerschnitte sowohl von nicht-reaktiven als auch von reaktiven Systemen durchgeführt werden kann. Daher werden in diesem Kapitel mit Hilfe bestehender Druckentlastungsmodelle für zweiphasige Systeme praxisrelevante Auslegungsempfehlungen für dreiphasige Systeme abgeleitet. Hierfür werden die experimentell gewonnenen Messdaten und Erkenntnisse herangezogen. Weiterhin werden mit Hilfe von Parameterstudien und Simulationen wesentliche Schwachstellen und neue Lösungsansätze für die Modellentwicklung eines reinen dreiphasigen Druckentlastungsmodells aufgezeigt.

6.1 Simulationsumgebungen

Zur Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen von ein- oder mehrphasigen Systemen werden empirische, quasistationäre¹⁵ und dynamische Berechnungsmethoden verwendet. Letztere ermöglichen die zeitabhängigen Druckentlastungsvorgänge mit Hilfe thermodynamischer, fluiddynamischer und reaktionskinetischer Modelle computergestützt zu berechnen.

Allgemein sind die Vorteile einer dynamischen Simulation in der Zeit- und Kostenersparnis gegenüber aufwendigen Laborexperimenten zu sehen. Sind die physikalischen oder chemischen Gegebenheiten in den Modellbildungen zufriedenstellend abzubilden, lassen sich schnell Parameterstudien, Optimierungen von Verfahrensführungen oder Auslegungen von Bauteilen bzw. Reglern durchführen. In der Sicherheitstechnik sind neben den Berechnungen für einen bestimmungsgemäßen Betrieb die Abschätzungen des gestörten Betriebes einer Anlage von Interesse. Die erwähnten Vorteile gelten jedoch nur, wenn eine plausible Modellierung der Realität vorangegangen ist. Bekannte Beispiele für dynamische Simulationsprogramme sind RELIEF (Joint Research Center, Ispra), REAKTOR (BASF AG),

¹⁵ Definition aus der Strömungslehre [93]: zeitlich langsam veränderlich.

DEERS (Jaycor Inc.) und SAFIRE (System Analysis For Integrated Relief Evaluation, DIERS, Fauske & Assoc. Inc.).

Schwierigkeiten, die bei der Wahl von kommerziellen Simulationsprogrammen (z.B. Aspen Plus, SuperChems, ChemCad, Relief, SAFIRE) auftreten, sind Startwertberechnungen, Modellkonvergenzen und die weitestgehend vorgegebene Modellbeschreibung. Dem steht gegenüber, dass sich im Gegensatz zu den Simulationsumgebungen für Eigenentwickler (z.B. gProms, Speedup) der Aufwand für theoretische Ansätze, Bilanzen, Modellannahmen oder Parameterfindung sowie Stoffdaten in Grenzen hält. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gProms und VENT (TU HH, Prof. Friedel et. al.), das eine Erweiterung des Programmcodes von SAFIRE ist, eingesetzt.

6.1.1 SAFIRE/Vent

SAFIRE/Vent¹⁶ wurde konzipiert, um das dynamische Verhalten von Druckentlastungssystemen, bestehend aus flüssigen und/oder gas- bzw. dampfförmigen Phasen, nach der DIERS-Methodik [11] zu simulieren. Das Programm greift auf Massen- und Energiebilanzen, Gleichgewichtsmodelle (VLE / VLLE), reaktionskinetische Modelle, Aufwallmodelle sowie ein- und zweiphasige Strömungsmodelle zurück. Eine schematische Übersicht über die Funktionsweise von SAFIRE ist in Abb. 6.1 dargestellt.

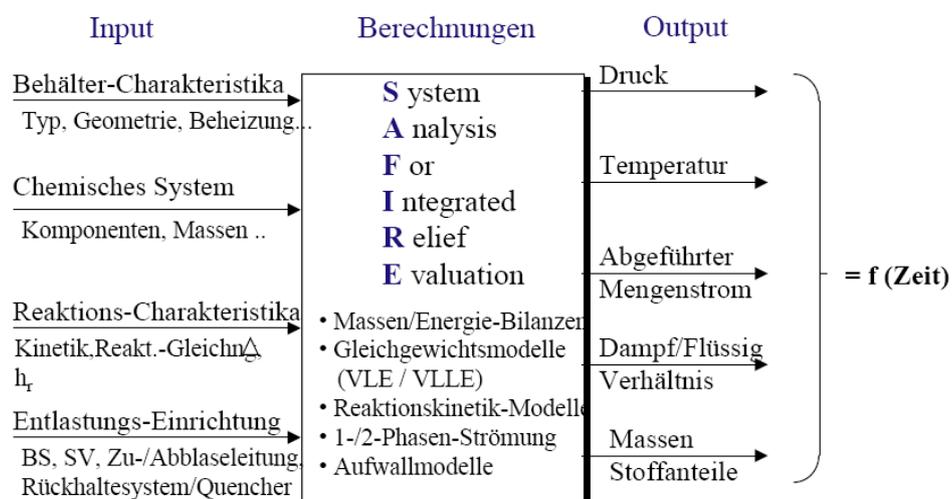


Abb. 6.1: Programm zur dynamischen Simulation von Druckentlastungsszenarien nach DIERS [31].

¹⁶ Zum Zeitpunkt dieser Arbeit lag SAFIRE/Vent in der Version 2.8 vor.

Die notwendigen Datensätze wie Modellauswahl, Versuchsbedingungen oder Stoffdaten werden SAFIRE/Vent textorientiert mit Hilfe einer Input-Datei zur Verfügung gestellt. Das Simulationsergebnis wird in Ausgabedateien gespeichert. Hierfür sind neben den temperaturabhängigen Stoffdaten aller beteiligten Komponenten detaillierte thermo-, fluiddynamische und reaktionskinetische Kenntnisse über die zu erwartenden Druckentlastungsvorgänge erforderlich.

Das Programm zeichnet sich dadurch aus, dass zweiphasige Druckverläufe von Systemen ohne überlagerte Reaktion recht genau wiedergegeben werden können. Größere Abweichungen sind mangels notwendigem Detailwissen beim Strömungsmassendampfgehalt und beim Massenstrom hinzunehmen [12].

In den zweiphasigen Modellen wird bei der Berechnung der zeit- und temperaturabhängigen Größen plötzlich entlasteter Reaktoren keine feste Phase berücksichtigt. Beachtet man jedoch, dass Feststoffe gegenüber Flüssigkeiten eine vernachlässigbare Flüchtigkeit besitzen und sich inert verhalten, so lassen sich Feststoffe als zweite flüssige Phase ohne Dampfdruck beschreiben. Nimmt man weiterhin an, dass eine vollständige Suspension vorliegt und eine Korngrößenverteilung keinen Einfluss auf das Druckentlastungssystem zeigt, dann lässt sich als thermodynamisches Phasengleichgewicht das Modell für nicht mischbare Flüssigkeiten verwenden.

Erste Validierungen von dreiphasigen Systemen wurden von [9] für ein System aus Wasser und Glaspartikel durchgeführt. Chen et al [94] haben Versuchsergebnisse aus dreiphasigen Druckentlastungen an einer Hochdruckpilotanlage mit Berechnungen aus SAFIRE verglichen. Der Einfluss des Feststoffs auf den Massenausstrag wurde bisher nicht untersucht [8].

6.1.2 gProms

Eine Simulationsumgebung für Eigenentwickler, wie die kommerzielle Software gPROMS[®], dient zur Modellierung oder Optimierung komplexer Prozesse. gProms steht für **general PROcess Modelling System** und bietet sowohl einen modularen Aufbau der Modelle als auch die Startwertberechnungen bei vorhandener bzw. erweiterbarer Stoffdatenbank und beeinflussbarer Konvergenz der Modelle. Neben einer klaren Modellierungssprache lässt sich die große Modellierungskapazität mit über 100.000 möglichen Differenzialgleichungen als Vorteil nennen. Im Rahmen dieser Arbeit wird gProms zur Modellierung des Siedeverzugverhaltens eingesetzt, da in SAFIRE/Vent keine entsprechenden Modelle implementiert sind.

6.2 Modellauswahl

Die Vielzahl der möglichen Druckentlastungsszenarien und deren unzählige Einflussfaktoren lassen erahnen, dass nicht „das“ Auslegungskriterium existieren kann. Vielmehr muss durch mehr oder weniger konservative Annahmen ein Modellsatz aus über 60 Massenstrommodellen und weiteren Aufwallmodellen zusammengestellt werden [95]. Erschwerend kommt hinzu, dass einige Untermodelle auf einem anderen Hintergrund basieren und aus verschiedenen Forschungsbereichen stammen [56], wodurch noch weitere Annahmen für die einzelnen Modellparameter getroffen werden müssen, um eine Druckentlastung simulieren zu können.

Zahlreiche Autoren geben einen Überblick über den Stand des Wissens und Hinweise zur sicherheitstechnischen Auslegung der Entlastungseinrichtungen für druckführende Anlagenteile. Für eine ein-/zweiphasige Druckentlastung sind u.a. folgende Quellen hilfreich: DIERS [11], HSE Workbook [7], API RP 520 [96], Umweltbundesamt [97], AD-Merkblättern (AD1, AD2) [2], AD-2000 Merkblatt (A1, A2), Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit (TAA-GS-18) [30], DIN 3320 und DIN EN ISO 4126, Praxisbezogene Auslegung von Sicherheitsventilen [29, 98] und DECHEMA – Workshop [36]. Als aktuellste Forschungsberichte für die theoretische und experimentelle Untersuchung von Druckentlastungsvorgängen dreiphasiger Dampfdrucksysteme sind die Arbeiten von Beyer [9] und der HSE [8] zu nennen.

Im Folgenden werden die Stärken und Schwächen ausgewählter Modellsätze zur Beschreibung des Massenstroms und des Aufwallverhaltens sowie deren Verknüpfung über eine Kopplungsgleichung kurz erläutert. Aufgrund der Vielzahl kommentierter Berechnungsmodelle und Auslegungskriterien für die ein- und zweiphasige Druckentlastung wird von einer weiteren detaillierten Beschreibung in dieser Arbeit abgesehen und auf die oben erwähnten Literaturquellen verwiesen.

6.2.1 Szenario

Das zu simulierende Szenario leitet sich aus den in Kap. 4 erläuterten Versuchsbedingungen ab. Durch den Ausfall des Rührers soll ein Kühlpannenfall als „Worst Case“ angenommen werden. Reaktoren verhalten sich dabei oftmals adiabatisch, was gerade bei schnellen durchgehenden Reaktionen dem ungünstigsten Fall entspricht. Zum Anfangszeitpunkt haben die Reaktoren stets einen Füllgrad von $f_0 = 85$ Vol.-% und gegebenenfalls einen Feststoffmassenanteil von 20 Ma-%. Im simulierten Reaktor herrschen 6 bar und entsprechend dem Dampfdruck von Wasser eine Temperatur von 158,8°C. Eine Simulation beginnt mit dem Öffnen einer Berstscheibe und endet beim Erreichen des Umgebungsdrucks von 1,013 bar.

6.2.2 Reaktor

Die im Kap. 4.1.1 vorgestellten Versuchsbehälter mit leicht gewölbtem Boden und im stumpfen Winkel zulaufendem Kopf werden geometrisch vereinfachend als aufrecht stehende Zylinder beschrieben. Das Volumen beträgt 1,1 Liter bei einem Durchmesser von 90 mm. Die resultierende Reaktorhöhe beträgt 172,9 mm. Die Reaktorwandstärke wurde mit 5 mm angegeben. Der Entlastungsstrom wird am Reaktorkopf durch eine Düse mit einem Durchmesser von 2 mm an die Umgebung abgeführt. Die im Versuchsaufbau nachgeschaltete Entlastungsleitung und ein 20 Liter-Auffangbehälter werden nicht berücksichtigt.

Problematisch gestaltet sich in SAFIRE/Vent die Modellierung des Glasreaktors, da er aus verschiedenen Materialien besteht und für das Reaktormodell eine mittlere Wärmekapazität und eine mittlere Dichte anzugeben sind. Wie viel Energie vom Reaktor an das verdampfende System abgegeben wird, ist ausschlaggebend für eine genaue Simulation. Für den Wärmetransport sind hier die benetzte Oberfläche sowie der Reaktorboden bestimmend. Der thermische Inertheitsgrad des Reaktors lässt sich mit den Wärmekapazitäten berücksichtigen bzw. mit dem Phi-Faktor ausdrücken. Wie die Reaktorparameter bestimmt wurden, ist im Anhang A.5 beschrieben.

6.2.3 Untermodelle für den Massenstrom

Der austretende ein- oder zweiphasige Massenstrom durch eine Entlastungseinrichtung kann in Abhängigkeit der Kompressibilität der Dampfphase, des Dampfgehalts und des Geschwindigkeitsverhältnisses beider fluider Phasen ein Maximum erreichen. Dieses wird dann als kritischer Massenstrom bezeichnet [97]. Zur Berechnung der Zweiphasenströmungen stehen - wie in Abb. 6.2 dargestellt - unterschiedliche Modelle zur Verfügung, die von verschiedenen Annahmen ausgehen¹⁷.

Bei den Massenstrommodellen liegen zwei Grenzfälle vor. Zum einen existiert das homogene Gleichgewichtsmodell von Leung [99] (Homogeneous Equilibrium Model, HEM), welches als einfachstes analytisches Modell eine einphasige Strömung beschreibt. Zum anderen berücksichtigen Zwei-Fluid-Modelle jegliche Ungleichgewichte [6]. Zwischen diesen beiden Grenzfällen existieren zahlreiche Modelle, die über Annahmen der Strömungsform, der Reibungseffekte oder dem Gleichgewichtszustand zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit den Massenstrom beschreiben.

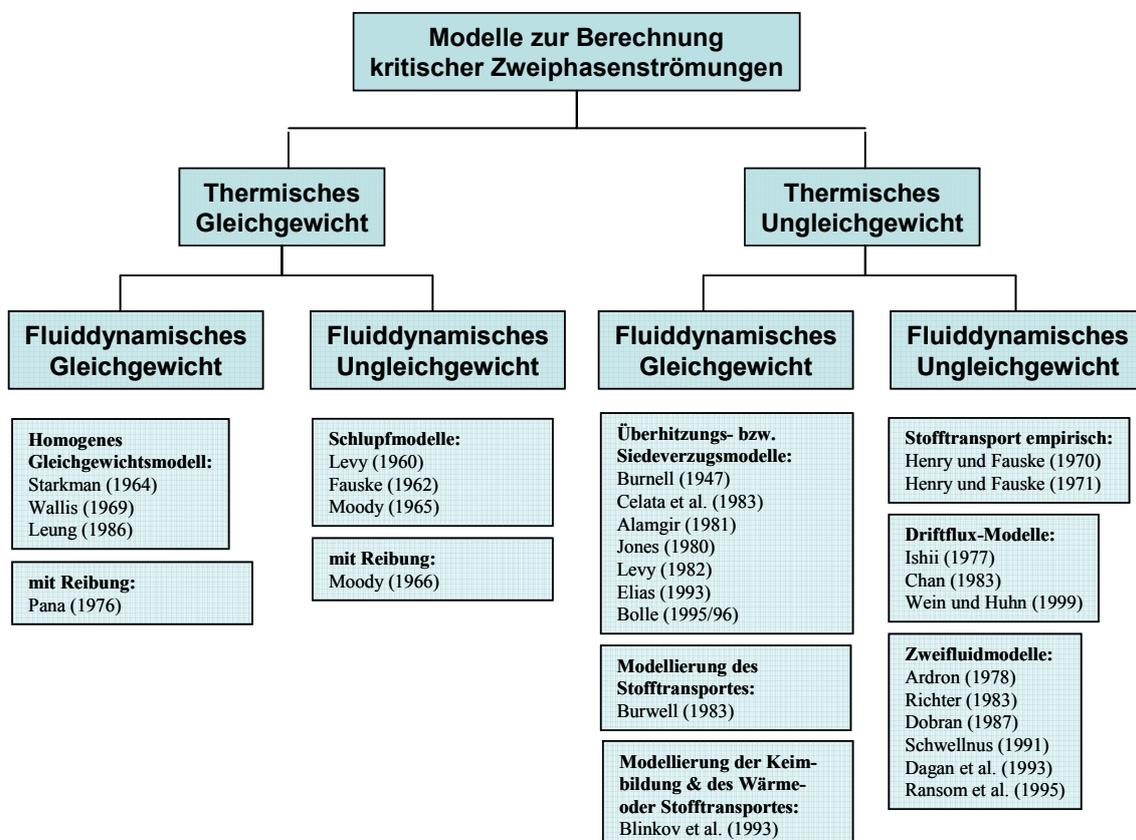


Abb. 6.2: Klassifizierung der Modelle zur Berechnung der kritischen Massenstromdichte [37].

¹⁷ Neuere Berechnungsmethoden, wie die HNE-DS Methode, werden von J. Schmidt (2007) oder in der ISO 4126-10 (2006) beschrieben.

Nehmen Modelle thermisches Gleichgewicht an, dann werden Temperaturunterschiede zwischen den Phasen trägheitslos durch Wärmetransport und durch Verdampfung bzw. Kondensation ausgeglichen, bis der Sättigungszustand erreicht ist. Im Gegensatz zu langen Strömungskanälen stehen kurzen Düsen oder Blenden nur sehr wenig Zeit für die Verdampfung zur Verfügung, weshalb mit thermischen Ungleichgewichtsmodellen gerechnet wird [97].

Eine weitere Unterscheidung der Modelle bezieht sich auf die Fluidodynamik. Bei stark dispergierten Phasen kann davon ausgegangen werden, dass die mittlere Geschwindigkeit der flüssigen Phasen u_l und der dampfförmigen Phasen u_v gleich sind. Bei einem fluidodynamischen Ungleichgewicht ist der Quotient der einzelnen Strömungsgeschwindigkeiten ungleich 1 und wird als Schlupf S bezeichnet [37].

Unter den am häufigsten empfohlenen Aufwallmodellen (Separationsmodellen) gehören das homogene Gleichgewichtsmodell und das Henry-Fauske-Modell [100], die beide in SAFIRE/Vent implementiert sind und im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Homogenes Gleichgewichtsmodell

Das Homogene Gleichgewichtsmodell (Homogeneous Equilibrium Model, HEM) wird von DIERS empfohlen und geht von der Annahme aus, dass entlang der Abblaseleitung eine homogene Mischung der im thermodynamischen Gleichgewichtszustand vorliegenden Phasen herrscht. Gleichungen für die Einphasenströmungen werden dadurch anwendbar. Weiterhin wird zugrunde gelegt, dass Zustandsänderungen entlang des reibungsfreien und adiabaten Strömungsweges isentrop sind und kein Schlupf zwischen den Phasen existiert [12, 101]. Im Vergleich zum Volumen des vorliegenden Dampfes ist das spezifische Volumen der inkompressiblen Flüssigkeit klein [9].

Das homogene Gleichgewichtsmodell eignet sich für konservative Abschätzungen, da es den niedrigsten Dampfgehalt bzw. die kleinsten Massenstromdichten berechnet [56]. Trotz extremer Annahmen können diese in der Praxis unterschritten werden [30]. Eine vereinfachte empirische Berechnung der kritischen Massenstromdichte bei unterkritischem und kritischem Strömungszustand von Einstoff- und Zweistoffgemischen ermöglicht die Omega-Methode von J.C. Leung [99].

Homogenes Ungleichgewichtsmodell

Im Rahmen dieser Arbeit wird das homogene Ungleichgewichtsmodell (Equilibrium Rate Modell, ERM) von Henry und Fauske [100] herangezogen, um die kritische Massenstromdichte am Entlastungsquerschnitt iterativ zu bestimmen. Es stellt eine Weiterentwicklung des Frozen Flow-Modells dar und geht davon aus, dass kein Wärme- und Stofftransport zwischen Dampf- und Flüssigkeitsphase stattfindet und der Dampfgehalt sich nicht entlang des Strömungsweges ändert, wobei der Dampf sich polytrop entspannt [12]. Bis zur Blende ist die Strömung adiabat und reibungsfrei, wobei im Düsenhals eine spontane Verdampfung erfolgt. Das Modell berücksichtigt die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand infolge eines Siedeverzugs durch einen Ungleichgewichtsparameter. Der kritische Massenstrom leitet sich aus der Impulsbilanz unter der Annahme eines fluiddynamischen Gleichgewichts ab, wobei die mittlere Phasengeschwindigkeit gleich ist (kein Schlupf) und die Flüssigkeit sich inkompressibel und annähernd isotherm verhält [12, 85].

Das Modell von Henry und Fauske gilt als das am besten geeignete [102] und in der Praxis am häufigsten verwendete Modell [103]. Die besten Ergebnisse zwischen den berechneten und den gemessenen Massenströmen werden allgemein mit dem empirischen Ansatz der Zustandsänderungen des Fluids erreicht. Der Grund hierfür ist, dass das Modell von Henry und Fauske sich zwischen den Grenzfällen des thermodynamischen Gleich- und Ungleichgewichts bewegt [13]. Bei kleinem Strömungsmassendampfgehalt berechnet dieses Modell eine zu geringe Massenstromdichte, während das homogene Gleichgewichtsmodell einen zu großen Wert bestimmt [104].

6.2.4 Untermodelle für das Aufwallverhalten

Zur Beschreibung des Druckentlastungsverhaltens ist das Aufwallen des Reaktorgemisches entscheidend für das Eintreten einer ein- oder mehrphasigen Druckentlastung. Aufwallmodelle dienen der Beschreibung der Phasenseparation und der Strömungsform, wobei die Zusammensetzung des Entlastungsstroms bzw. der Strömungsmassendampfgehalt am Eintritt des Entlastungsquerschnitts berechnet wird [7]. Wie bei den Massenstrommodellen existieren bei den Aufwallmodellen ebenfalls zwei Grenzfälle, die sich durch Mittelung aller abhängigen Variablen ineinander überführen lassen [71]. Zum einen ist das homogene Aufwallmodell mit den weitestreichenden Vereinfachungen zu nennen und zum anderen das Multi-Fluid-Modell, welches detaillierte fluid- und thermodynamische Zusammenhänge

berücksichtigt. Zwischen diesen beiden Grenzfällen stehen die im Folgenden beschriebenen und angewendeten Driftströmungsmodelle (Drift-Flux-Modelle) mit unterschiedlich starken Vereinfachungen. In Abb. 6.3 sind vier idealisierte Strömungsformen dargestellt, mit denen die Phasenseparation sowohl für das Schaum- als auch das Viskositätsverhalten beim zweiphasigen Aufwallen abgebildet werden kann. Hierzu zählen folgende übliche Aufwallmodelle: das churn turbulent flow Modell in den Formulierungen von DIERS [6] sowie Kataoka und Ishii [105], das bubbly flow Modell in den Formulierung von DIERS [11], Morris [106] und Oster [3], das vereinfachte Schaummodell [12] und das homogene Aufwallmodell. Während die churn turbulent Modelle zur Auslegung von nicht-schäumenden und niedrigviskosen zweiphasigen Systemen herangezogen werden [107], können die bubbly flow Modelle bei zweiphasigen Systemen ab einer Viskosität von 100 mPas oder bei schäumenden zweiphasigen Systemen eingesetzt werden [56, 108]. Einen Überblick über weitere Drift-Flux-Modelle gibt Coddington in [109].

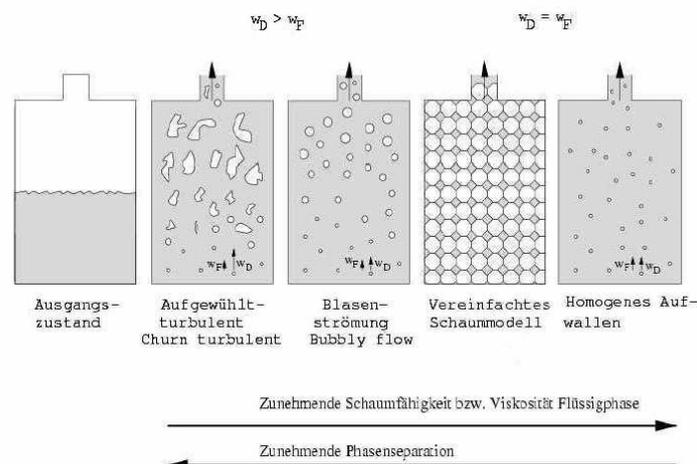


Abb. 6.3: Typen von idealisiertem Phasenseparationsverhalten [95].

Unter Vernachlässigung eines kurzzeitigen thermodynamischen Ungleichgewichts zu Beginn einer zweiphasigen Druckentlastung kann mit Hilfe einer Massenbilanz eine Kopplungsgleichung für das Aufwallmodell und das Massenstrommodell formuliert werden [56]. Diese Gleichung bestimmt iterativ den Strömungsmassendampfgehalt in Abhängigkeit von der Massenstromdichte (Massenstrommodell) und vom volumetrischen Dampfgehalt (Drift-Flux-Modelle).

6.2.5 Stoffeigenschaften

SAFIRE/Vent berechnet temperaturabhängige Stoffeigenschaften durch vorgegebene Gleichungen, deren Parameter an die Stoffdaten angepasst werden müssen. Hierfür eignet sich das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Programm Table Curve 2D (v.2.03). Die Stoffdaten für Wasser wurden dem VDI-Wärmeatlas [85] entnommen und mit weiteren Stoffdaten aus der koreanischen Stoffdatenbank [88] verglichen. Zu beachten ist, dass SAFIRE/Vent die Nachkommastellen der Parameter an unterschiedlichen Stellen rundet, was zu einer großen Abweichung der durch SAFIRE/Vent berechneten Stoffdaten führen kann. Einen Überblick über die verwendeten Gleichungen und Stoffdaten sind dem Anhang A.6 und A.7 zu entnehmen. Für die Beschreibung der Pseudo-Feststoffpartikel lassen sich nur folgende Stoffeigenschaften angeben, die auch eine Flüssigkeit beschreiben:

- Viskosität
- spezifische Enthalpie
- Dampfdruck (0 mbar)
- Oberflächenspannung
- Dichte .

6.3 Parameterstudien und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Um die Eignung eines zweiphasigen Modellsatzes zur Beschreibung dreiphasiger Systeme beurteilen zu können, ist es zunächst notwendig, den Einfluss einer Parametervariation auf das Simulationsergebnis zu kennen. Im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen lassen sich hierbei beispielsweise nicht existierende Stoffsysteme kreieren oder fiktive Stoffeigenschaften bzw. Systemzustände definieren, wobei jedoch nur eine gezielte Größe variiert werden kann. Verschiedene Parameterstudien wurden daher durchgeführt, um herauszufinden, welche Größen in den angewandten Modellsätzen das Potenzial haben, die dreiphasigen Druckentlastungssysteme realistisch abzubilden. Es wurde insbesondere geprüft, ob und wie gut sich ein Feststoff implementieren lässt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Parameterstudien für die Modellierung von nicht-reaktiven und nicht-schäumenden sowie schäumenden dreiphasigen Systemen zusammengefasst. Weiterhin werden erstmalig Ansätze zur Modellierung des Siedeverzugs nicht-schäumender dreiphasiger Druckentlastungssysteme vorgestellt.

Anhand experimenteller Messdaten und der Ergebnisse aus den Parameterstudien lässt sich anschließend die Eignung bestehender zweiphasiger Aufwall- und Massenstrom-Modelle zur Beschreibung von Druckentlastungsvorgängen bei dreiphasigen Systemen prüfen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei dem Druckverlauf und dem integralen sowie dem zeitlichen Massenausstrag fluider und fester Phasen gewidmet.

6.3.1 Nicht-schäumende dreiphasige Systeme

Im Rahmen der Parameterstudie für nicht-schäumende dreiphasige Systeme wurden sowohl die Grundeinstellungen der Simulation (Integrationsmethode, VLE-Modelle, Massenstrommodelle, Aufwallmodelle) als auch system- und stoffspezifische Größen (Reaktoreigenschaften, Stoffdaten) variiert, um deren Auswirkungen auf den Druckverlauf und auf den Massenausstrag zu untersuchen.

Eine tabellarische Zusammenfassung der Studie ist im Anhang A.2 dargestellt. Sie führte zur Auswahl des im Folgenden dargestellten Modellsatzes. Die feste Phase wird mittels einer inerten, flüssigen Phase ohne eigenen Dampfdruck modelliert, wobei das Phasengleichgewicht mit Hilfe eines Modells für nicht mischbare Flüssigkeiten beschrieben wird. Die kritische Massenstromdichte am Entlastungsquerschnitt wird nach Henry und Fauske

bestimmt. Das Modell von Kataoka und Ishii wird zur Beschreibung des Aufwallverhaltens im Reaktor herangezogen. Als numerischer Löser kommt das Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung zum Einsatz.

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen:

Mit Hilfe von SAFIRE/Vent und dem oben und im Anhang A.6 beschriebenen Modellsatz konnten Druckentlastungsvorgänge für nicht-schäumende dreiphasige Systeme simuliert und mit Messdaten verglichen werden. Die gemessenen Druckverläufe der untersuchten Systeme unterscheiden sich – wie in Kap. 5 gezeigt wurde – nur unwesentlich von denen der zweiphasigen Systeme. Ein Vergleich von Simulationen und Messungen zeigt daher in den Druck- und Temperaturverläufen gute Übereinstimmungen. In Abb. 6.4 werden Messdaten ausgewählter dreiphasiger Systeme hinsichtlich der Abhängigkeit von der Feststoffdichte mit den durchgeführten Simulationen verglichen.

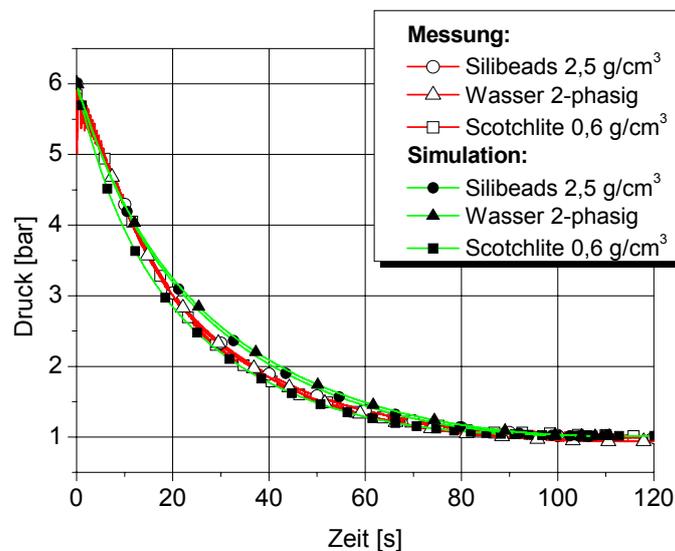


Abb. 6.4: Vergleich gemessener und simulierter Druckverläufe bei unterschiedlichen Feststoffdichten.

Die berechneten Druckkurven zeigen abhängig von der Dichte unterschiedlich gute Übereinstimmungen. Einerseits zeigen simulierte Druckverläufe bei niedriger Dichte ($0,6 \text{ g/cm}^3$) einen zu schnellen Druckabbau innerhalb der ersten 30 Sekunden, andererseits werden sowohl für das zweiphasige als auch für das dreiphasige System mit Silibeads ($2,5 \text{ g/cm}^3$) zu konservative Druckkurven berechnet. Die Abweichungen der Simulationen von den Messdaten sind jedoch kleiner als $\pm 0,35 \text{ bar}$ und daher aus sicherheitstechnischer Sichtweise als vernachlässigbar gering zu bewerten.

Relevante Unterschiede konnten dagegen im Massenausstrag festgestellt werden. Der Massenausstrag bzw. die Massenströme von Dampf, Flüssigkeit und Feststoff werden mit dem obigen Modellsatz stets zu klein berechnet. In Tab. 6.1 ist der auf die Ausgangsmenge bezogene Massenausstrag der flüssigen und festen Phase sowie die gesamte ausgetragene Masse dargestellt.

Tab. 6.1: Vergleich des Massenausstrags aus Messungen und Simulationen.

<i>System</i>	Flüssigausstrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffausstrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtausstrag G/G ₀ in Ma-%
2-phasig, Wasser (Messung)	23,8	--	23,8
2-phasig, Wasser (Simulation)	12,3	--	12,3
3-phasig, Silibeads, ρ=2,5 g/cm ³ (Messung)	30,9	0,7	24,9
3-phasig, Silibeads, ρ=2,5 g/cm ³ (Simulation)	11,5	< 0,1	9,2
3-phasig, Scotchlite, ρ=0,6 g/cm ³ (Messung)	33,3	24,6	31,6
3-phasig, Scotchlite ρ=0,6 g/cm ³ (Simulation)	13,4	< 0,1	10,8

Der Flüssigkeitsausstrag wird mit einem Faktor bis 3 zu klein berechnet. Beim Feststoffausstrag ist der Fehler sogar erheblich größer und kann notwendige Korrekturfaktoren weit über 10 annehmen. Das verwendete Aufwallmodell von Kataoka und Ishii eignet sich demnach nicht zur Beschreibung des Feststoffmassenausstrags von dreiphasigen Systemen. Um einer Lösung dieses Problems näher zu kommen, sollen zunächst die entstandenen Abweichungen mit Hilfe der folgenden Diskussion näher erläutert und begründet werden. Dazu werden die drei Phasen Wasserdampf, Flüssigkeit und inerte Feststoff einzeln betrachtet.

Dampfmassenstrom:

Die gesamte verdampfte Wassermasse berechnet sich aus dem Quotienten der Wärmemenge Q_{System} des Systems zum Startzeitpunkt und der spezifischen Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{\text{Wasser}}^{\text{lv}}$ des Wassers:

$$m_{\text{Wasser}}^{\text{verdampft}} = \frac{Q_{\text{System}}}{\Delta h_{\text{Wasser}}^{\text{lv}}} = \frac{Q_{\text{Wasser}} + Q_{\text{Reaktor}}}{\Delta h_{\text{Wasser}}^{\text{lv}}} = \frac{m_{\text{Wasser}} \overline{c p}_{\text{Wasser}} \Delta T + m_{\text{Reaktor}} c p_{\text{Reaktor}} \Delta T}{\Delta h_{\text{Wasser}}^{\text{lv}}}$$

$$m_{\text{Wasser}}^{\text{verdampft}} = \Delta T(t) \frac{m_{\text{Wasser}} \overline{c p}_{\text{Wasser}} + m_{\text{Reaktor}} c p_{\text{Reaktor}}}{\Delta h_{\text{Wasser}}^{\text{lv}}}$$

Der aus dem gemessenen Temperaturverlauf berechenbare Dampfmassenstrom stimmt mit dem simulierten Verlauf tendenziell überein. Zu Beginn der Druckentlastung wird jedoch ein zu geringer Dampfmassenstrom simuliert (vgl. Abb. 6.5), wodurch sich ein Fehler von 32 % im integralen Dampfmassenaustrag ergibt.

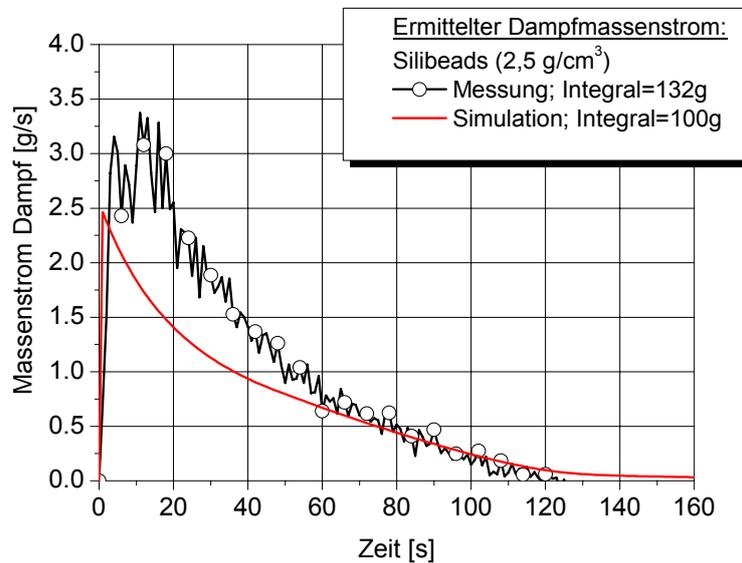


Abb. 6.5: Ermittelter Dampfmassenstrom aus den gemessenen und simulierten Temperaturverlauf.

Flüssigkeitsmassenstrom:

Der reine Flüssigkeitsaustrag durch Entrainment¹⁸ kann im Experiment nicht direkt bestimmt werden. Jedoch lässt er sich mit Hilfe des oben ermittelten Dampfaustrags durch Differenzierung zusammen mit dem gemessenen Flüssigkeitsaustrag berechnen. Hierbei kann festgestellt werden, dass der gemessene gesamte Flüssigkeitsaustrag (hier ca. 200 g von 850 g) doppelt so groß ist wie der simulierte Austrag. Die reine Flüssigkeitsmasse, die durch den Dampfstrom mitgerissen und ausgetragen wird, beträgt also ca. 70 g bzw. 100 g. Diese muss bei der Auslegung von Druckentlastungsarmaturen zusätzlich berücksichtigt werden.

Feststoffmassenstrom:

Der Feststoffmassenaustrag ist mit dem angewandten Satz von Modellen nicht verlässlich zu berechnen, da er nur sehr kleine Werte erreicht. Selbst eine angenommene Feststoffoberflächenspannung von 0 J/m^2 - was einen maximalen Feststoffaustrag zur Folge hätte - führte nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass ein Fehler durch eine fiktive Vorgabe der Feststoffviskosität ebenfalls nur eine vernachlässigbar

¹⁸ Anteil an Flüssigkeit, der durch den Dampfstrom mitgerissen und ausgetragen wird.

geringe Korrektur des Austrags ergab. Eine Modellierung des Feststoffaustrags über Parameter des Feststoffs kann unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Um den realen Massenaustrag besser simulieren zu können, wurden weitere Simulationen mit modifizierten Modellsätzen durchgeführt, die sich hauptsächlich in den Aufwallmodellen unterscheiden. Im Vergleich zu den oben behandelten nicht-schäumenden dreiphasigen Systemen wird zudem das PTFE-System im PFA-beschichteten Dewar betrachtet. Es zeichnet sich für eine kritische Betrachtung nicht-schäumender dreiphasiger Systeme aus und wurde daher herangezogen. Dieses System zeigte aufgrund einer stärkeren Blasenbildungsneigung und eines nicht zu vernachlässigenden Feststoffaustrags ein verändertes Druckentlastungsverhalten (vgl. Kap. 5.1.5). In Abb. 6.6 werden Druckentlastungsverläufe aus Simulationen mit ausgewählten Aufwallmodellen gegenübergestellt und mit experimentellen Messdaten verglichen.

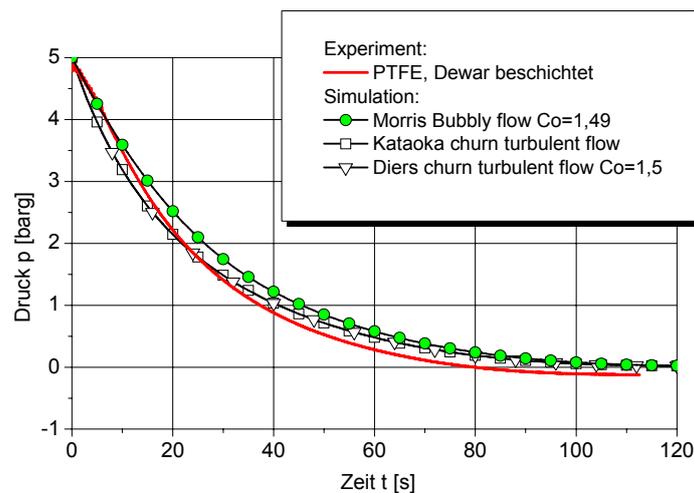


Abb. 6.6: Druckverläufe optimierter Modellsätze für das System aus PTFE und Wasser.

Für das dreiphasige System, bestehend aus PTFE-Partikeln und Wasser, werden mit dem bubbly flow Modell von Morris und einem Verteilungsparameter von $C_0 = 1,49$ die Druckverläufe konservativ wiedergegeben. Die churn turbulent flow Modelle in der Formulierung von Kataoka oder von DIERS berechnen hingegen, bei einem für nicht-schäumende zweiphasiges System empfohlenen Verteilungsparameter von $C_0 = 1,5$, in den sicherheitstechnisch kritischen ersten 20 Sekunden einen zu schnellen Druckabbau. Die zu niedrig simulierten Drücke zeigen jedoch so geringe Abweichungen zu den experimentellen Werten, dass der Fehler praktisch tolerabel ist.

Wie zu erwarten war, ist bezogen auf den simulierten Massenausstrag der Fehler dagegen relevant (vgl. Tab. 6.2). Die Massenausträge der Flüssigkeit und des Feststoffs sind in den Modellen mit einem Faktor von zwei bzw. vier zu gering berechnet worden. Das Modell von Morris liefert im Vergleich zu den anderen Modellen noch das beste Ergebnis. Anders als mit dem churn turbulent flow Modell von Kataoka und Ishii lassen sich die Feststoffmassenausträge nicht-schäumender dreiphasiger Systeme also eher mit dem Morris bubbly flow Modell modellieren. Jedoch sind auch hier Korrekturfaktoren erforderlich.

Tab. 6.2: Vergleich der Massenausträge aus Messungen mit Simulationen für das PTFE-System.

<i>System und Modellauswahl</i>	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
PTFE, beschichteter Dewar, Experimentelle Messung	27,4	7,0	23,3
Morris bubbly flow; C ₀ = 1,49 ; Henry-Fauske Modell	14,9	2,1	12,4
Kataoka & Ishii churn turbulent flow; Henry-Fauske Modell	13,0	< 0,1	10,4
DIERS churn turbulent flow; C ₀ = 1,5 ; Henry-Fauske-Modell	12,7	< 0,1	10,2

Fazit: Für die untersuchten nicht-schäumenden Systeme aus Wasser und Feststoffpartikeln konnten bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgegebenen Rahmenbedingungen Druck- und Temperaturverläufe während einer Druckentlastung mit dem churn turbulent flow Modell von Kataoka und Ishii simuliert werden. Dieses Aufwallmodell ist zudem gut geeignet, wenn ein zu vernachlässigender Feststoffaustrag (< 2 Ma-%) erwartet wird. In diesem Fall lassen sich dreiphasige Systeme sehr gut auf zweiphasige Systeme reduzieren. Andernfalls ist die Auswahl des churn turbulent flow Modells nicht zu empfehlen.

Konservativer sind die Berechnungen mit dem bubbly flow Modell von Morris, wobei der simulierte Massenaustrag größer wird und sich dem experimentellen Wert annähert. Zudem ist der simulierte Druckabbau langsamer und damit auch geeignet für die Beschreibung eines Systems mit größerer Blasenbildungsneigung und einem relevanten Feststoffaustrag, wie es bei PTFE beobachtet wurde. Dennoch muss der Massenaustrag von Flüssigkeit und Feststoff jeweils mit Faktoren erheblich korrigiert werden.

6.3.2 Schäumende dreiphasige Systeme

Zur Beurteilung der Auswirkungen von Modell- oder Parameteränderungen auf den simulierten Druckverlauf und den Massenausstrag wurden in einer Parameterstudie für schäumende dreiphasige Systeme verschiedene Untermodelle und deren Kombinationen untersucht und wesentliche Modellierungsgrößen für eine Feststoffbeteiligung identifiziert. Eine tabellarische Zusammenfassung der Studie ist im Anhang A.3 dargestellt.

Für eine Simulation der experimentellen Messergebnisse haben sich zwei ausgewählte Modellierungsparameter als geeignet herausgestellt. Das Aufwallmodell von DIERS (bubbly flow) mit einer Variation des Radialverteilungsparameter C_0 hat gezeigt, dass hiermit sowohl für die Berechnung des Massenausstrags als auch des Druckverlaufs die besten Modellierungen erzielt werden können. Für stark konservative Annahmen kann zudem das homogene Gleichgewichtsmodell verwendet werden. Um das Verhalten des Feststoffs in der Blende zu modellieren, dient als Massenstrommodell hingegen das homogene Gleichgewichtsmodell mit der Ausflussziffer als Anpassungsparameter. Für einen größeren Massenausstrag kann außerdem das Aufwallmodell von Henry und Fauske herangezogen werden.

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen:

Mit Hilfe der ausgewählten Modellierungsparameter werden die experimentell gewonnenen Daten simuliert. Neben der Beurteilung des simulierten Druckentlastungsverhaltens steht die Frage, ob sich schäumende dreiphasige Systeme auf zweiphasige Systeme reduzieren lassen, im Vordergrund. Als Ziele dieser Bewertung sind die Grenzen der zweiphasigen Modelle aufzuzeigen und praxisrelevante Auslegungsempfehlungen abzuleiten.

6.3.2.1 Druckverlauf

Im Kap. 5 konnte gezeigt werden, dass bei schäumenden dreiphasigen Systemen sigmoidale und konkave Druckverläufe zu unterscheiden sind. Daher empfiehlt es sich diese zwei Typen auch bezüglich der Simulation durch Modelle getrennt voneinander zu betrachten.

Die Druckverläufe der Falterol-Silibeads-Systeme, zeichnen sich durch einen konkaven Verlauf aus und lassen sich am besten mit dem bubbly flow Modell von DIERS wiedergeben. Eine Anpassung der Simulation an die Messdaten erfolgte über den Radialverteilungsparameter C_0 , wobei die ursprüngliche physikalische Bedeutung bzw. Definition (s. Anhang A.1) verloren geht. Alle Falterol-Silibeads-Systeme konnten mit einem Wertebereich zwischen $1,01 \leq C_0 \leq 1,5$ simuliert werden. Um den langsamen Druckabbau bei hohen Tensidkonzentrationen wiedergeben zu können, wurde anstatt des häufig empfohlenen Massenstrommodells von Henry und Fauske auf das homogene Gleichgewichtsmodell (HEM) zurückgegriffen. Abb. 6.7 zeigt exemplarisch, dass sich so der gesamte Druckverlauf bei unterschiedlich stark schäumenden Systemen sehr gut abbilden lässt.

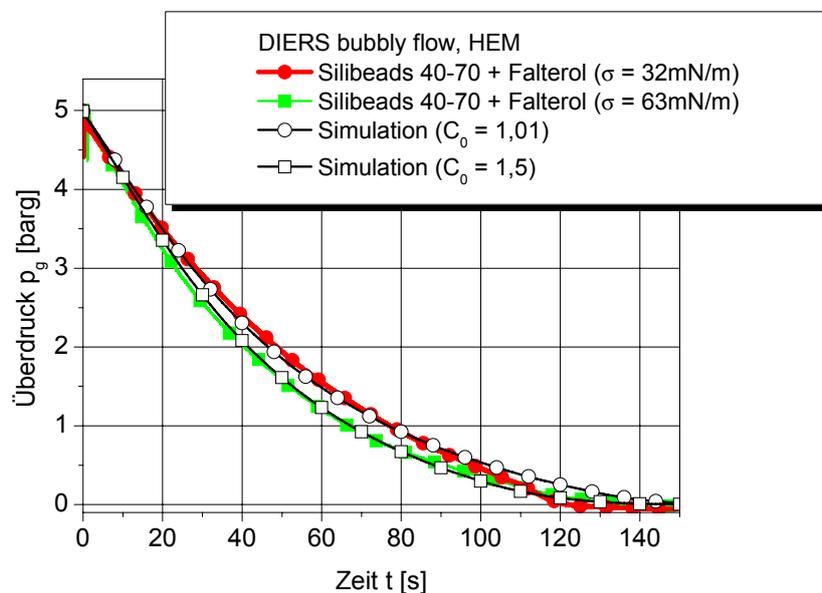


Abb. 6.7: Vergleich der simulierten und gemessenen Daten ausgewählter Falterol-Silibeads-Systeme.

Es sei darauf hingewiesen, dass die in SAFIRE/Vent implementierten Modelle zwar die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berücksichtigen, jedoch im relevanten Bereich von 30 mN/m bis 75 mN/m die Oberflächenspannung keinen Einfluss auf den simulierten Druckverlauf hat. Experimentelle Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Oberflächenspannung für den Druckverlauf ein entscheidender Einflussfaktor ist. Daher wurde eine Modellierung dieses Einflusses nicht über Stoffparameter, sondern über den radialen Verteilungsparameter vorgenommen. In Abb. 6.11 ist die Oberflächenspannung der jeweiligen Falterol-Silibeads-Systeme über die entsprechenden C_0 -Werte der optimierten Druckverläufe dargestellt. Bei niedrigen Oberflächenspannungen läuft der C_0 -Wert gegen

einen unteren Grenzwert von Eins. Dieser Zusammenhang ist ebenfalls bei der Tensidkonzentration und der Oberflächenspannung (vgl. Abb. 5.20) festzustellen, weshalb trotz eines Parameterfittings ebenfalls ein Zusammenhang zwischen dem Radialverteilungsparameter und der Tensidkonzentration hergestellt werden könnte.

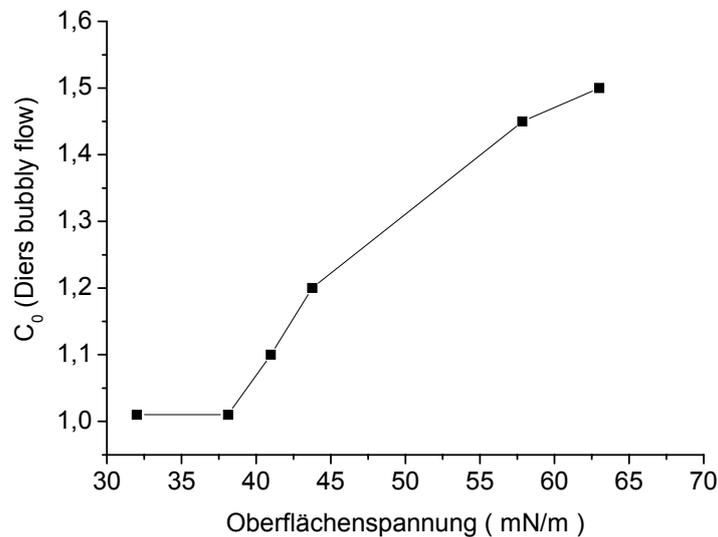


Abb. 6.8: Zusammenhang zwischen den Verteilungsparameter C_0 und der Oberflächenspannung optimierter Druckverläufe der Falterol Silibead Systeme.

Die dargestellte Beziehung macht deutlich, dass eine systemspezifische Anpassung des Druckverlaufs von schäumenden dreiphasigen Systemen mit dem Radialverteilungsparameter möglich ist. Ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Größen kann aufgrund der geringen Anzahl der Vergleiche nicht ermittelt werden. Eine Voraussetzung für das beschriebene Vorgehen ist, dass schäumende Systeme, ähnlich wie das Falterol-Silibeads-System, einen konkaven Druckverlauf aufweisen.

Die sigmoidalen Druckverläufe der PVC-Celluloseether-Systeme konnten hingegen weder mit dem DIERS bubbly flow Modell noch mit dem homogenen Aufwallmodell zufriedenstellend wiedergegeben werden. Die besten Modellierungen der Druckverläufe sind in Abb. 6.9 dargestellt. Während das DIERS-Modell in Kombination mit dem homogenen Gleichgewichtsmodell zu Beginn der Entlastung einen zu schnellen Druckabbau berechnet und eine konservative Auslegung nicht gewährleistet werden kann, wird ein deutlich zu langsamer Druckabbau mit dem stark konservativen homogenen Aufwallmodell vorhergesagt. Zudem wird die Druckentlastungsdauer erheblich über- bzw. unterschätzt.

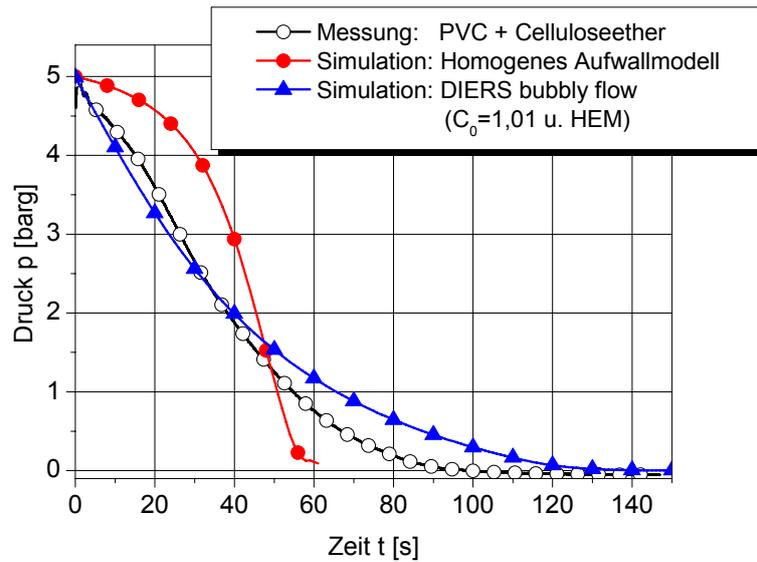


Abb. 6.9: Vergleich der simulierten und gemessenen Daten der PVC-Celluloseether-Systeme.

Anhand des Systems aus PVC und Celluloseether wird weiterhin deutlich, dass mit den bestehenden zweiphasigen Modellen der Druckverlauf nur unzureichend wiedergegeben wird. Wie in den Kapiteln 5.2 und 5.4 gezeigt werden konnte, ist der sigmoidale Druckverlauf auf den frühen Feststoffaustrag zurückzuführen. Daher ist die Verwendung eines reinen dreiphasigen Modells, das den Feststoffaustrag realistisch beschreibt, unumgänglich.

6.3.2.2 Massenausstrag

Für die Auslegung der Druckentlastungsarmaturen ist der Massenausstrag bzw. die Massendstromdichte entscheidend. Der simulierte Massenausstrag zu den angepassten Druckverläufen aus Abb. 6.7 und Abb. 6.9 ist in Tab. 6.3 dargestellt.

Wie bereits bei den Untersuchungen von schäumenden zweiphasigen Systemen gezeigt werden konnte [56], gelingt es mit einem Modellsatz nicht eine annehmbar genaue Simulation des Druckverlaufs und gleichzeitig des Massenausstrags durchzuführen. Während bei den Druckverläufen noch eine Anpassung über den Radialverteilungsparameter gelingt, ist beim Massenausstrag eine Modellierung nicht mehr möglich. So wird beispielsweise der Flüssigkeitsaustrag der Falterol-Systeme weit unterschätzt, wogegen der Feststoffaustrag überschätzt wird. Eine weitere Schwäche der zweiphasigen Modelle zeigt sich zudem bei

größeren Tensidkonzentrationen, die über der CMC liegen. Es konnte in Kap. 5.2.2 gezeigt werden, dass der Druckverlauf sowie die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab einer bestimmten Tensidkonzentration sich nicht mehr ändern. Dennoch erhöht sich der Feststoffaustrag mit weiterer Tensidzugabe. Für die Modellierung des Massenausstrags gilt es daher, einen Zusammenhang zwischen dem Radialverteilungsparameter, der Tensidkonzentration und der Oberflächenspannung zu finden.

Selbst eine Vergrößerung der Ausflussziffer auf $C_D = 2$, was physikalisch als eine ideale Düse mit doppeltem Blendendurchmesser interpretiert werden könnte, führt nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Lediglich der integrale Massenaustrag des stark schäumenden PVC-Systems wird durch das vollständige Leeren des Reaktors mit dem homogenen Aufwallmodell konservativ berechnet.

Tab. 6.3: Vergleich der gemessenen und simulierten Massenausträge.

<i>System und Modellauswahl</i>	Flüssigaustrag L/L ₀ in Ma-%	Feststoffaustrag S/S ₀ in Ma-%	Gesamtaustrag G/G ₀ in Ma-%
Silibeads + Falterol; $\sigma=63$ mN/m (Messung)	66	1	53
DIERS bubbly flow; $C_0=1,5$; HEM	23	10	20
Silibeads + Falterol; $\sigma=44$ mN/m (Messung)	93	1	75
DIERS bubbly flow; $C_0= 1,01$; HEM	29	18	27
PVC + Celluloseether (Messung)	88	98	90
Homogenes Aufwallmodell; HEM	100	100	100

Eine weitere Schwachstelle im Bereich dreiphasiger Systeme ist in der Simulation des Zeitpunkts und des Verlaufs des Feststoffaustrags zu sehen. Diese sind entscheidend für den Druckverlauf. In Abb. 6.10 ist der simulierte Feststoffmassenstrom für verschiedene Aufwallmodelle als kumulierter Feststoffaustrag dargestellt und wurde auf die eingesetzte Feststoffmenge bezogen. Anhand der Kameraaufzeichnungen des Abströmverhaltens im Glasreaktor oder in der Glasblendenkonstruktion lässt sich der simulierte zeitliche Feststoffaustrag qualitativ prüfen.

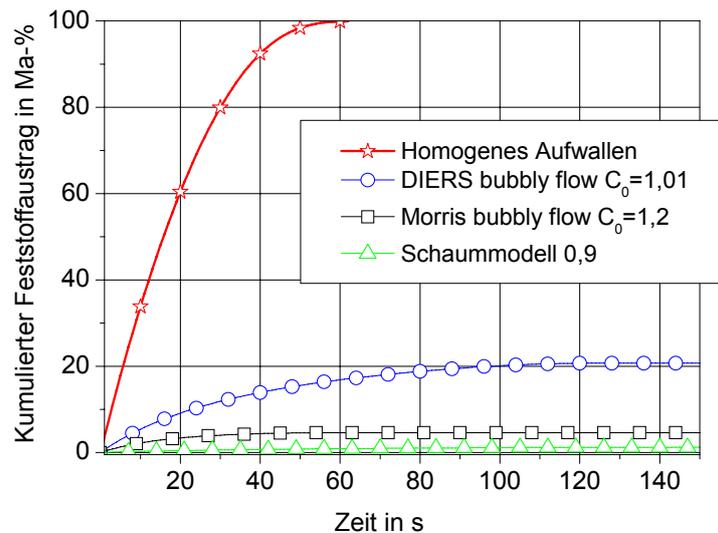


Abb. 6.10: Verlauf des Feststoffaustrags für verschiedene Aufwallmodelle.

Ein Feststoffaustrag wird mit jedem verwendeten Modell zu Beginn der Entlastung vorhergesagt. Dieses Verhalten deckt sich mit den Messungen bzw. Beobachtungen des Systems aus PVC und Celluloseether, wobei der Feststoffaustrag unmittelbar nach dem Siedeverzug erfolgte. Ein anderes Verhalten zeigen die schäumenden Falterol-Systeme mit den Silibeads. Hier erfolgte der Feststoffaustrag eher in der Mitte oder gegen Ende der Entlastung (vgl. Abb. 5.28). In diesem Fall kann das Druckentlastungsverhalten bezüglich des Feststoffaustrags nicht wiedergegeben werden, da der Feststoff stark vereinfacht als Pseudoflüssigkeit angenommen wurde und daher stets am Anfang den größten Massenstrom aufweisen wird.

Fazit: Druckverläufe von dreiphasigen schäumenden Systemen, wie das untersuchte System aus Falterol, Wasser und Silibeads, lassen sich analog zu den zweiphasigen schäumenden Systemen entsprechend den Auslegungsempfehlungen von Schecker [56] berechnen. Jedoch sollte zur Bestimmung der Massenstromdichte das homogene Gleichgewichtsmodell gewählt werden, wobei die empfohlenen Radialverteilungsparameter für zweiphasige schäumende Systeme vergleichbare Größenordnungen ($1,01 \leq C_0 \leq 1,5$) haben. Für ein schäumendes dreiphasiges System mit starkem sigmoidalen Druckverlauf, wie es das System aus PVC, Celluloseether und Wasser gezeigt hat, gelingt eine konservative Auslegung nur mit Hilfe des homogenen Aufwallmodells.

Die Berechnung des integralen Massenausstrags ist zwar für dreiphasige schäumende Systeme möglich, jedoch muss das Ergebnis - beispielsweise durch Faktoren - korrigiert werden.

Der zeitlich veränderliche Massenstrom kann aufgrund der starken Vereinfachungen nicht durch die zweiphasigen Modelle zufriedenstellend wiedergegeben werden. Die Kenntnis über den maximalen Massenstrom kann unter Umständen jedoch ausschlaggebend für die Auslegung weiterer Anlagenteile, wie Fackeln oder Aufbereitungsanlagen, sein.

Bei der Druckentlastung mit überlagerter Reaktion kann sich das Austragsverhalten ebenfalls auf die Kinetik auswirken. DIERS [11] weist darauf hin, dass das homogene Gleichgewichtsmodell bei reaktiven Systemen nicht immer zur konservativsten Annahme gehört. Wenn anfänglich ein zu groß berechneter Massenausstrag der Edukte bei zunächst langsamer durchgehender Reaktion erfolgt, führt dies zu kleineren Entlastungsquerschnitten als es bei der Annahme einer vollständigen Phasenseparation der Fall wäre. Dabei sind größere reaktive Energiefreisetzen noch möglich.

6.3.3 Siedeverzug dreiphasiger Systeme

Durch eine systematische Untersuchung konnte in dieser Arbeit die Abhängigkeit des Siedeverzugs vom Feststoff oder von der Tensidkonzentration nachgewiesen werden. Da in SAFIRE/Vent keine Modelle implementiert sind, die einen Siedeverzug berücksichtigen, wird mit Hilfe von gProms im Rahmen einer Machbarkeitsstudie geprüft, ob sich die in Kap. 5.1.5 beschriebenen experimentellen Erkenntnisse über das mehrphasige Siedeverzugsverhalten modellieren lassen. Da bisher kein Simulationsmodell zur Beschreibung des Siedeverzugsverhaltens bei dreiphasiger Druckentlastung existiert, wird auf bewährte Untermodelle für zweiphasige Systeme zurückgegriffen. Um den Feststoffeinfluss dennoch berücksichtigen zu können, war zunächst herauszufinden, an welcher Stelle sich ein Modellierungsparameter (z.B. als Faktor oder Funktion von Feststoffgrößen) korrigierend in das zweiphasige Modell implementieren lässt.

Modell und Annahmen:

Verschiedene Autoren haben Modelle entwickelt, die die Siedeverzugszeit [16] oder die maximale Überhitzung [110] berechnen. Das folgende angewendete Modell zur Beschreibung des Siedeverzugverhaltens ist im Anhang A.9 als gProms-Code dargestellt. Es wurde ursprünglich von D. Staak (TU Berlin, DBTA) für die Modellierung von Siedeverzügen in Bodenkolonnen programmiert.

Zu Beginn einer Druckentlastung ist beim Siedeverzug von einem thermodynamischen und von einem fluiddynamischen Ungleichgewicht auszugehen. Die Druckentlastung erfolgt demnach zunächst mit einer isentrop entspannenden, einphasigen Entlastungsströmung bei einem volumetrischen Dampfanteil von $\varepsilon = 1$. Erreicht das zweiphasig aufwallende Gemisch die Entlastungseinrichtung, liegt der Dampfanteil ε zwischen 0 und 1. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Dampfanteil von $\varepsilon = 0,4$ angenommen, um für kleine kugelförmige Blasen den konvektiven Wärmeübergang von der Flüssigkeitsphase in die Dampfphase nach Ruckenstein [111] beschreiben zu können. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass bei niedrigviskosen organischen Systemen von einem sehr kleinen Massendampfgehalt ($x < 5 \text{ Ma-\%}$) im Fluid ausgegangen werden kann [97]. Der Zusammenhang von volumetrischen Dampfanteil ε und Massendampfanteil x wird in Abb. 6.11 für vier Lösungsmittel bei 6 bar Absolutdruck dargestellt. Es wird deutlich, dass unterhalb von 5 Ma-% und bei kleiner werdenden Massendampfanteil der Dampfanteil rapide abnimmt.

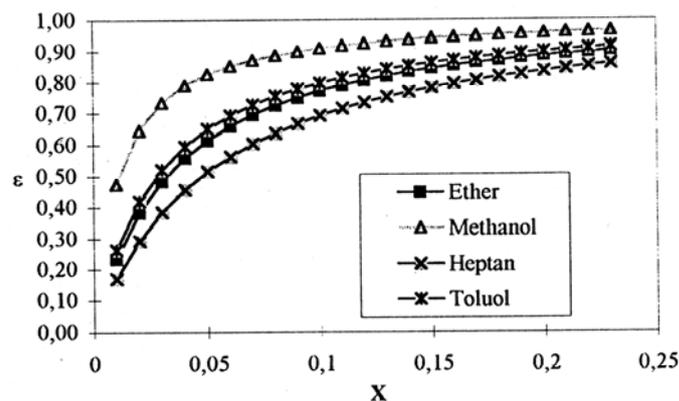


Abb. 6.11: Zusammenhang zwischen volumetrischem Dampfanteil und Massendampfanteil bei 6 bar absolut für vier organische Lösungsmittel [112].

Zur Berechnung der Massenstromdichte an der Blende wird beim mehrphasigen Abströmen auf die Omega-Methode von Leung zurückgegriffen, die sowohl kritische als auch unterkritische Massenströme bei thermodynamischem und fluiddynamischem Gleichgewicht berücksichtigen kann. Weiterhin wird eine reibungsfreie Düse mit einem Blendendurchmesser von 2 mm bzw. eine Druckentlastungsfläche $A = 3,14 \text{ mm}^2$ und einer Ausflussziffer von $C_D = 1$ angenommen. Das in Abb. 6.12 schematisch dargestellte System wird zudem durch Energie- und Massenbilanzen für drei Bilanzräume Dampfphase, Flüssigkeit und Dampf beschrieben. Letztere bilden zusammen eine Zweiphasenschicht.

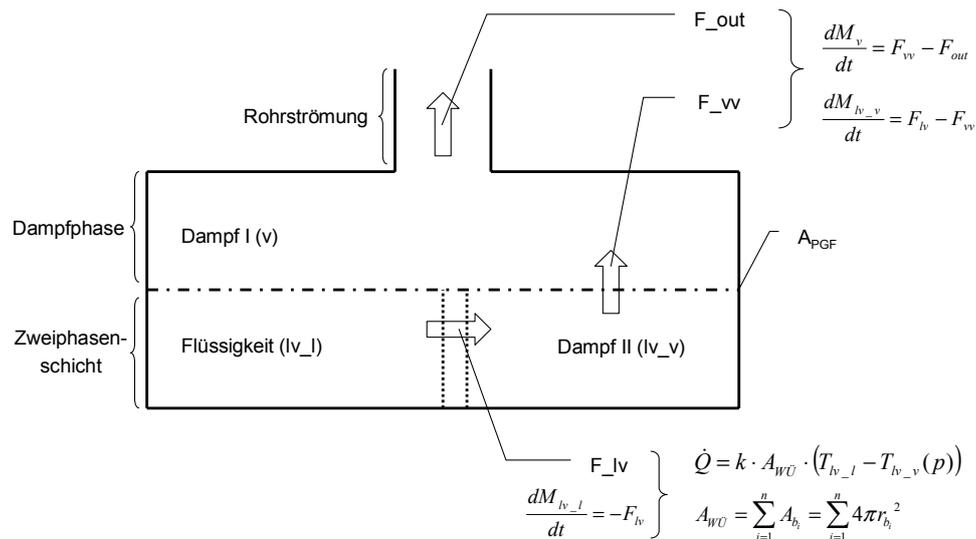


Abb. 6.12: Schematische Darstellung des Bilanzraumes zur Modellierung des Siedeverzugsverhaltens.

Validierung des Siedeverzugmodells

Die Validierung des angewendeten Siedeverzugmodells soll anhand eines zweiphasigen Druckentlastungsversuchs mit Wasser erfolgen. Für die Berechnungen benötigt das Modell zusätzliche experimentelle Daten für die Driftgeschwindigkeit¹⁹ u_{drift} und den mittleren Blasenradius R . Diese lassen sich mit Hilfe der Kameraaufzeichnungen des Aufwallverhaltens bestimmen (s. Abb. 6.13). Zur Orientierung der Blasendimensionen dient hierzu der Durchmesser der 6 mm-Gewindestangen. Als mittleren Blasenradius über den Siedeverzugszeitraum von 0,2 s wird ein Wert von $r_{Blase} = 3$ mm angenommen. Die Driftgeschwindigkeit u_{drift} lässt sich anhand der Blasenaufstiegsgeschwindigkeiten nur abschätzen und beträgt ungefähr 0,5 bis 1 m/s.

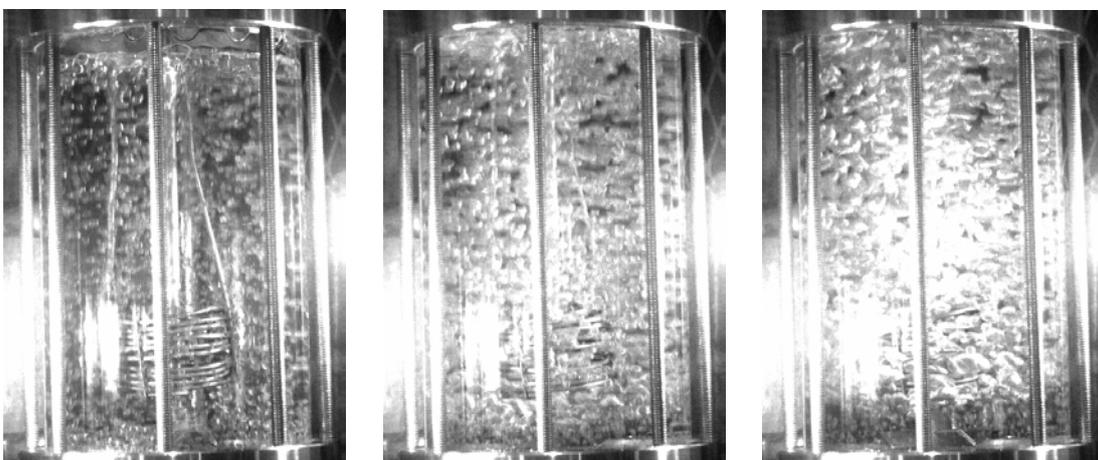


Abb. 6.13: Aufwallverhalten und Blasengrößen r eines zweiphasigen Systems:
links: $r_{Blase}(t=0,03 \text{ s}) \approx 1 \text{ mm}$; mitte: $r_{Blase}(t=0,10 \text{ s}) \approx 3 \text{ mm}$; rechts: $r_{Blase}(t=0,20 \text{ s}) \approx 6 \text{ mm}$.

¹⁹ Relativgeschwindigkeit, mit der der Dampf schneller als das Gemisch strömt.

In Abb. 6.14 werden die simulierten Siedeverzüge mit experimentellen Daten verglichen. Es kann festgestellt werden, dass sowohl der Druckgradient am Anfang, die Peakmaxima der Kurven sowie die Peakbreite mit nur geringen Abweichungen wiedergegeben werden können. Lediglich die gemessenen Druckschwankungen bei $t > 0,5$ s lassen sich nicht abbilden.

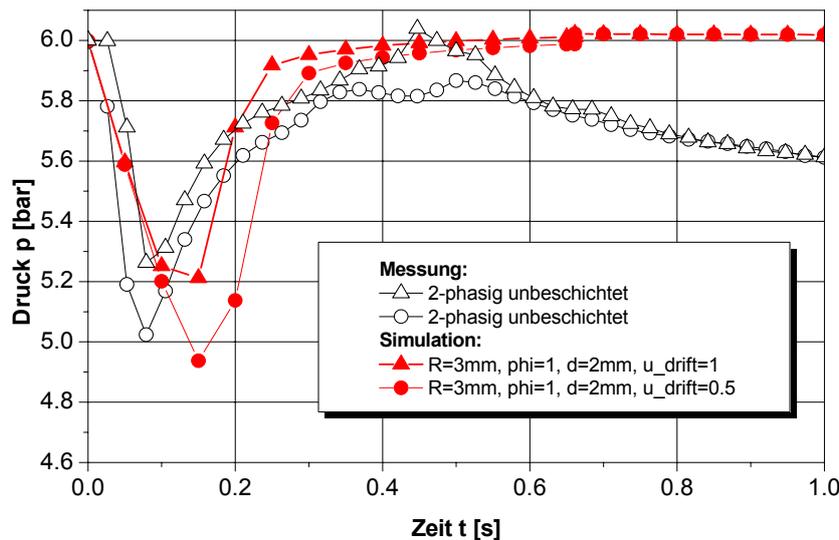


Abb. 6.14: Validierung des Siedeverzugmodells anhand zweiphasiger Druckentlastungen.

Modellierung des Feststoffeinflusses

Da mit diesem Modell und den getroffenen Annahmen die Messdaten weitestgehend validiert werden konnten, soll im Folgenden eine Parameterstudie durchgeführt werden, um die Auswirkungen einzelner Parameteränderungen in den ein- und zweiphasigen Modellen auf den Druckverlauf des Siedeverzuges mit anschließendem Druckanstieg zu untersuchen.

Es sollen Modellgrößen identifiziert werden, die es erlauben, den Feststoffeinfluss durch einen feststoffabhängigen Faktor $f_{\text{Feststoff}}$ abzubilden. Die eigentliche Modellgröße (z.B. z) soll jedoch in ihrer physikalischen Bedeutung nicht verändert werden. Vielmehr soll durch diese Vorgehensweise deutlich werden, an welcher Stelle in dem zweiphasigen Modell ein Feststofffaktor f implementierbar ist, z.B.: $z_{3\text{-phasig}} = f_{\text{Feststoff}} \cdot z_{2\text{-phasig}}$.

Vier ausgewählte Parameter wurden hierfür näher betrachtet. Zur Modellierung des Feststoffeinflusses im Massenausstragsmodell wurden der Blendendurchmesser d und die Ausflussziffer C_D herangezogen, während für das Aufwallmodell die Driftgeschwindigkeit u_{drift} und der mittlere Blasendurchmesser R untersucht wurden. Die Eignung eines Parameters zur Modellierung des Feststoffeinflusses auf den Siedeverzug wurde anhand des anfänglichen

Druckgradienten, der Peakbreite, des lokalen Druckminimums sowie der möglichen Variationsbreite geprüft und bewertet. Die Ergebnisse dieser Studie sind im Anhang A.4 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass alle vier genannten Parameter das Potenzial haben, die in Kap. 5 beschriebenen Feststoffeinflüsse abzubilden. Wie sich die ausgewählten Parameter im Siedeverzugsmodell auf das Aufwallmodell und das Massenstrommodell auswirken, ist in Abb. 6.15 dargestellt.

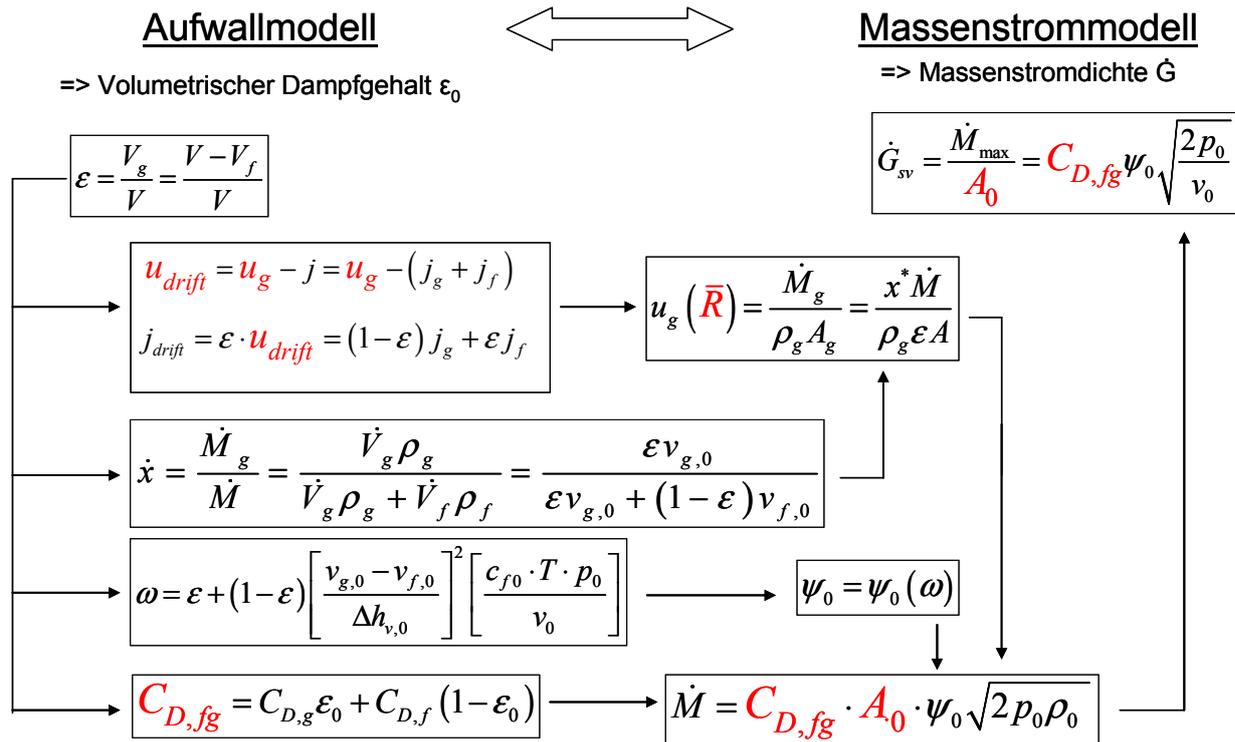


Abb. 6.15: Abhängigkeiten ausgewählter Modellierungsparameter (rot).

Parameteranpassung an Messdaten

Die Ergebnisse der angepassten Modellierungsparameter sind in Abb. 6.16 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Anpassungen mit Hilfe der beiden modifizierten Modellgrößen Driftgeschwindigkeit u_{drift} und mittlerer Blasenradius R im Aufwallmodell die besten Übereinstimmungen mit den Messdaten zeigen. Sie können den Druckgradienten am Anfang der Druckentlastung ebenso wie die Peakminima zeitlich und als Druckwert gut abbilden. Die gemessenen Druckschwankungen nach 0,5 Sekunden werden jedoch mit keinem Siedeverzugsmodell simuliert.

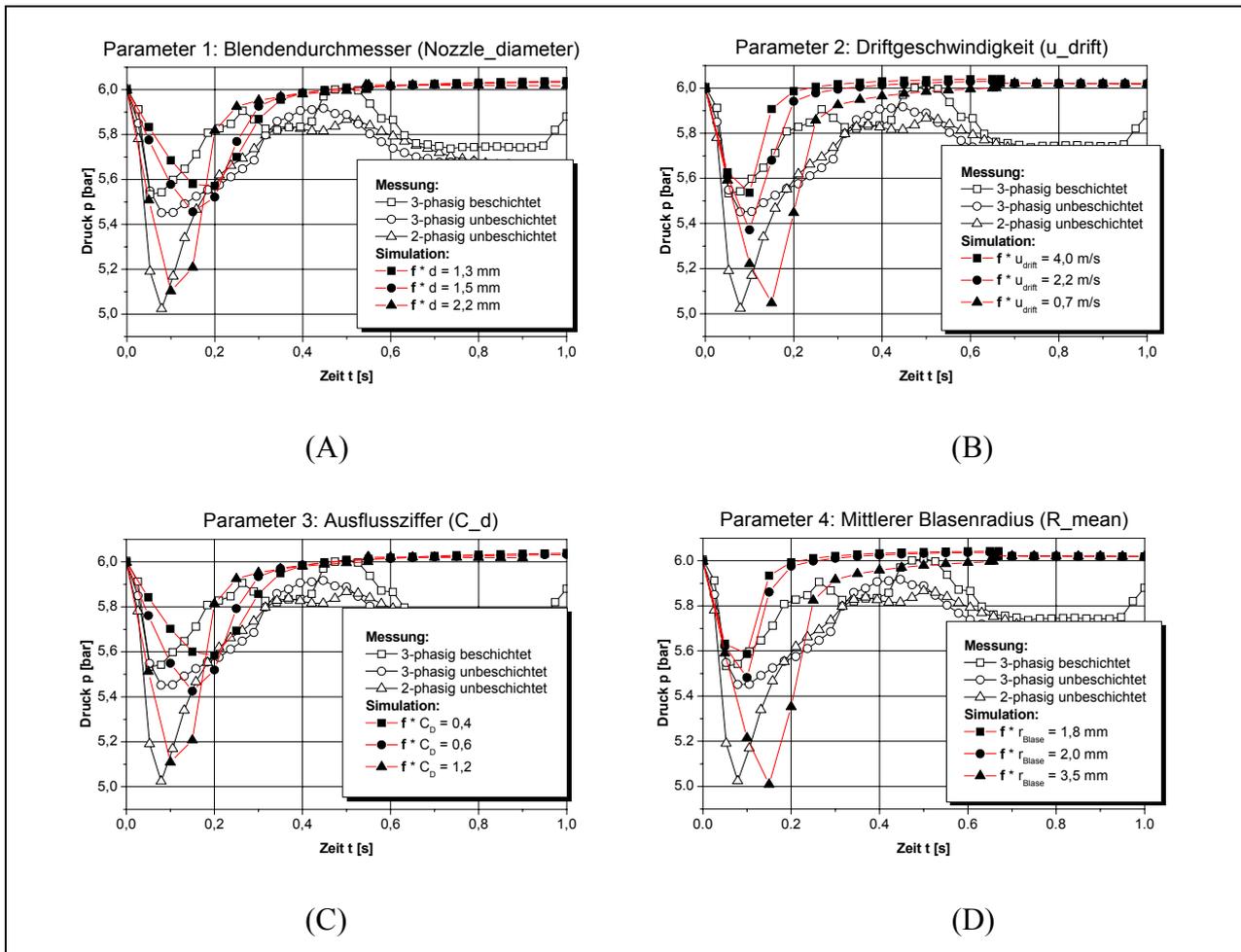


Abb. 6.16: Anpassung der 2-phasigen Modellierungsparameter an den gemessenen Siedeverzügen dreiphasiger Systeme.

Die Messergebnisse in Kap. 5 weisen darauf hin, dass bei Anwesenheit von Feststoffen eine geringere Überhitzung der Flüssigkeit notwendig ist, um eine stabile Blase bilden zu können. Einen physikalischen Zusammenhang zwischen dem Blasenradius und der Überhitzung stellt die Blasenbildungstheorie (vgl. Kap. 2.3.3) mit folgender Gleichung her:

$$r_{krit} \cong \frac{2 \sigma T_S}{\rho_g \Delta h^{lv} \Delta T_{max}}$$

In Abb. 6.16 (D) werden jedoch mit zunehmendem mittleren Blasenradius die Siedeverzüge größer, was zum obigen Zusammenhang einen Widerspruch darstellt, weil der Radius antiproportional zur Überhitzung ΔT_{max} und damit zur Größe des Siedeverzugs ist. Eine direkte physikalische Interpretation des mittleren Blasenradius R_{mean} in Zusammenhang mit einem modifizierenden Feststofffaktor f ist an dieser Stelle nicht sinnvoll. Daher gilt es einen separaten Parameter zu finden, der es erlaubt, den Feststoffeinfluss so zu modellieren,

dass ein Siedeverzug in Abhängigkeit von Feststoffeigenschaften beschrieben werden kann, wobei der mittlere Blasenradius als Größe beibehalten wird:

$$r_{3\text{-phasig}} = r_{2\text{-phasig}} * f_{kt.}(\text{Feststoffeinflüsse}) .$$

Als Maß für die reduzierte Aktivierungsenergie zur Blasenbildung durch die Feststoffoberflächenbeschaffenheit könnte beispielsweise der im Kap. 2.3.3 beschriebene Heterogenitätsfaktor von Gerum [23] dienen und Gegenstand nachfolgender Arbeiten sein.

In dieser Arbeit konnte das Siedeverzugsverhalten nicht nur in Abhängigkeit vom Feststoff, sondern auch von der Rührerdrehzahl (s. Kap. 5.3.2) oder vom Tensid (s. Kap. 5.2.4) untersucht werden. In allen Fällen waren ähnlich Änderungen der Druckverläufe festzustellen, obwohl die Ursachen unterschiedlicher Natur sind. Zur Entwicklung eines Modells für dreiphasige Systeme kann die gleiche Vorgehensweise, wie sie im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie gezeigt wurde, angewendet werden. Dadurch wird eine Modellierung des Siedeverzugsverhaltens in Abhängigkeit der oben genannten Einflussgrößen ermöglicht.

Fazit: Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie konnte gezeigt werden, dass sich das Siedeverzugsverhalten dreiphasiger Systeme in Abhängigkeit vom Feststoff durch eine Modifizierung zweiphasiger Siedeverzugsmodelle möglich ist. Die Druckverläufe lassen sich mittels eines modifizierten mittleren Blasenradius sehr gut anpassen. Dieser Parameter kann jedoch nur als erster Ansatz zur weiteren Modellentwicklung gesehen werden. Forschungsbedarf besteht insbesondere in einer physikalisch plausiblen Modellierung des Feststoffeinflusses.

6.4 Modellempfehlungen für dreiphasige Systeme

Für die sicherheitstechnische Beurteilung bzw. die Auslegung eines Reaktors sind der Druck-Zeit-Verlauf während einer dreiphasigen Druckentlastung sowie der Massenstrom zu jedem Zeitpunkt von jeder Phase und Komponente wesentlich. Der Ablauf einer dreiphasigen Druckentlastung ohne überlagerte Reaktion lässt sich mit SAFIRE/Vent erst durch eine geschickte Wahl der optionalen Untermodelle nachbilden.

Das Ziel einer Simulation ist hierbei die zuverlässige Voraussagbarkeit von transienten Größen unter Berücksichtigung der Feststoffeigenschaften. Da noch keine physikalische Beschreibung der tatsächlichen Abläufe möglich ist, erfordert eine zuverlässige Vorausberechnung der zeitabhängigen Druckentlastungsvorgänge weiterhin optische und messtechnische Untersuchungen des Aufwallverhaltens im Labormaßstab.

Im Folgenden werden aus den experimentellen und theoretischen Erkenntnissen dieser Arbeit praxisrelevante Empfehlungen zur Simulation bzw. zur Auslegung abgeleitet. Diese gelten jedoch nur für dreiphasige nicht-schäumende bzw. schäumende Dampfdrucksysteme, die über den Reaktorkopf entlastet werden und deren Feststoffpartikel sich inert verhalten. Inwieweit eine Übertragung dieser Empfehlungen auf andere Systeme oder Randbedingungen möglich ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

6.4.1 Nicht-schäumende Systeme

Die folgend genannten Aufwallmodelle erlauben eine Vorauswahl unterschiedlich starker Sicherheitsmargen bei der Simulation des Druckverlaufs nicht-schäumender Systeme:

Homogenes Aufwallmodell	=>	extrem konservativ
DIERS bubbly flow	=>	konservativ
Morris bubbly flow	=>	geringfügig konservativ
Churn turbulent flow Modell	=>	grenzwertiger Druckverlauf

(v. Kataoka und Ishii)

Das churn turbulent flow Modell (Drift-Flux-Modell) von Kataoka und Ishii eignet sich zwar sehr gut, um den Druckverlauf eines nicht-schäumenden dreiphasigen Systems abzubilden, jedoch ist es bei der Berechnung des Massenaustrags - insbesondere für die Feststoffphase -

ungeeignet. Das bubbly flow Modell in der Formulierung von Morris ist weniger konservativ als das Modell von DIERS. Es eignet sich eher für sehr schwach schäumende dreiphasige Systeme. Mit diesem Modell lassen sich jedoch auch stark aufwallende Systeme, wie das nicht-schäumende System aus PTFE und Wasser, berechnen. In beiden bubbly flow Modellen kann mit Hilfe des Verteilungsparameters C_0 das Druckentlastungsverhalten in bestimmten Grenzen detailliert angepasst werden. Für nicht-schäumende dreiphasige Systeme empfiehlt es sich, wie bei den zweiphasigen Systemen, ein Wert von $C_0 = 1,5$ anzunehmen, wobei die Sicherheitsmarge größer wird, je näher der Wert gegen $C_0 = 1$ geht. Dennoch ist es weiterhin notwendig, hier korrigierend auf den berechneten Massenausstrag einzugreifen (vgl. Kap. 6.3).

Neben einem Aufwallmodell ist ein Massenstrommodell auszuwählen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für konservative Abschätzungen das homogene Gleichgewichtsmodell von Leung (HEM) oder das am häufigsten angewendete Modell von Henry und Fauske herangezogen, welches das thermodynamische Ungleichgewicht berücksichtigt.

Die meisten untersuchten nicht-schäumenden und niedrigviskosen dreiphasigen Systeme zeigten einen vernachlässigbar geringen Feststoffaustrag der unterhalb von 2 Ma-% liegt. In diesen Fällen lassen sich die dreiphasigen Systeme auf zweiphasige Systeme reduzieren, so dass die bewährten zweiphasigen Modelle weiterhin angewendet werden können. Ob sich jedoch ein geringer Feststoffaustrag auf weitere Anlagenteile auswirkt, ist vom Anwender abzuschätzen. Bei einer Feststoffbeteiligung bis zu 8 Ma-% können noch zweiphasige Auslegungskriterien angewendet werden [36]. Lediglich bei dem System PTFE und Wasser oder bei Feststoffdichten, die kleiner sind als die umgebende Flüssigkeit, konnte ein größerer Massenausstrag der Feststoffpartikel beobachtet werden. In diesem Fall ist auf ein konservativeres Modell zurückzugreifen.

6.4.2 Schäumende Systeme

Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen lassen sich für die untersuchten Randbedingungen im Folgenden praxisrelevante Auslegungsempfehlungen für schäumende dreiphasige Systeme ableiten. Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit erstmalig systematische Untersuchungen zu schäumenden dreiphasigen Systemen durchgeführt worden sind und daher getroffene Aussagen nicht den Anspruch der Allgemeingültigkeit erfüllen. Eine Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf andere Systeme muss daher untersucht werden.

Zunächst sollte unterschieden werden, welcher Typ von Druckentlastungsverhalten vorliegt. Auf der einen Seite steht das stark schäumende dreiphasige Systemverhalten (Typ I), welches durch einen hohen Feststoffaustrag zu Beginn einer Druckentlastung und starkes Schäumen gekennzeichnet ist. Als weiteres Charakteristikum ist hier der sigmoidale Druckverlauf zu nennen. Demgegenüber steht ein Druckentlastungsverhalten (Typ II), welches einen geringen oder einen späten Feststoffaustrag aufweist und sich durch einen konkaven Druckverlauf beschreiben lässt.

Solange kein reines dreiphasiges Modell zur Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen existiert, lassen sich für beide Typen aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgende Kombinationen von Untermodellen empfehlen:

Druckverlauf	
Systemtyp I (z.B. <i>Falterol-SiLibeads</i>)	DIERS bubbly flow Homogenes Gleichgewichtsmodell $C_0 \approx 1,01$ bis 1,5 bzw. $C_0 = f_{kt}(\sigma \text{ oder Tensidkonzentration})$
Systemtyp II (z.B. <i>Celluloseether-PVC</i>)	Homogenes Aufwallmodell Homogenes Gleichgewichtsmodell
Massenausstrag	
Systemtyp I	Korrektur des Flüssigkeitsmassenausstrags: Faktor 2 bis 4 Korrektur des Feststoffmassenausstrags: Nicht notwendig, da er überschätzt wird.
Systemtyp II	Homogenes Aufwallmodell (<i>stark konservativ, 100% Massenausstrag</i>)

Bemerkungen:

Sowohl für schäumende als auch für nicht-schäumende Systeme sind bei der Simulation bzw. Auslegung der dreiphasigen Druckentlastungssysteme die Vielzahl der untersuchten komplexen Zusammenhänge zwischen den Feststoffpartikeln und den fluiden Medien zu berücksichtigen. Diese Arbeit konnte mögliche Einflussgrößen identifizieren oder quantitativ beschreiben, die in den zweiphasigen Modellen nicht berücksichtigt werden. Hierbei sind insbesondere der Einfluss des Rührens und das Austragsverhalten von Feststoff sowie das unterschiedliche Blasenbildungsverhalten zu betonen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden systematisch die Einflüsse von Feststoffen auf das Druckentlastungsverhalten dreiphasiger Systeme untersucht. Dadurch wird ein Beitrag für die Grundlagenforschung sowie die praxisrelevante Entwicklung von erforderlichen Regeln und das Erkennen zugrunde liegender Gesetzmäßigkeiten zur Auslegung von Notentspannungseinrichtungen druckführender Behälter oder Reaktoren geleistet.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass sich das Druckentlastungsverhalten nicht-schäumender dreiphasiger Systeme auf das zweiphasiger Systeme reduzieren lässt. Die Druckentlastungsverläufe zeigen gegenüber einem zweiphasigen System eine vernachlässigbare maximale Abweichung von 0,4 bar. Sicherheitsrelevante Einflüsse der Dichte, der Oberflächenbeschaffenheit, der Partikelgröße oder -form sowie der Wärmekapazität, konnten hierbei ausgeschlossen werden. Die gemessenen Druckunterschiede können jedoch auf die Abhängigkeit der Blasennukleierung und -bildung von unterschiedlichen Stoffen zurückgeführt werden. Dieses wird bei der Betrachtung des Siedeverzuges deutlich.

Obwohl der Druckverlauf nur geringe Veränderungen aufweist, wirkt sich die Feststoffbeteiligung vergrößernd auf den Massenausstrag aus. Ein Feststoffausstrag erfolgt nur zu Beginn einer Druckentlastung und ist mit einem Anteil von weniger als 2 Ma-% vernachlässigbar gering. Im Vergleich zum zweiphasigen System erhöht sich jedoch der Flüssigkeitsausstrag bedeutend. Daher muss die erforderliche Druckentlastungsfläche gegenüber feststofffreien Systemen vergrößert werden. Zu berücksichtigen ist zudem, dass durch das Suspendieren der Feststoffpartikel mit zunehmender Rührerdrehzahl im Vergleich zum ungerührten System ein signifikant größerer Massenausstrag erreicht werden kann. Einen Sonderfall stellt das System aus PTFE-Partikeln und Wasser dar. Dieses erreicht aufgrund der starken Blasenbildungsfähigkeit einen maximalen Feststoffmassenausstrag von 12 Ma-%. Als weitere Ausnahme sind solche dreiphasige Systeme zu nennen, deren Feststoffdichte geringer als die der umgebenden Flüssigkeit ist. In diesem Fall wurden bis zu 25 Ma-% des Feststoffs ausgetragen.

Bezüglich des Aufwallverhaltens konnte festgestellt werden, dass bei nicht schäumenden Systemen eine Feststoffbeteiligung keinen signifikanten Einfluss zeigte.

Die erstmalige systematische Untersuchung schäumender dreiphasiger Systeme hat gezeigt, dass sich diese nicht auf schäumende zweiphasige Systeme reduzieren lassen. Im Gegensatz zu nicht-schäumenden dreiphasigen Systemen wird bei schäumenden Systemen der Druckabbau anfangs deutlich verlangsamt. Der Druck-Zeit-Verlauf ist hierbei stark von der Oberflächenspannung, von der Konzentration, der Art und Wechselwirkungen der Tenside, vom Feststoffaustrag sowie von der Rührerleistung abhängig.

Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass ein sicherheitsrelevanter Feststoffmassenausstrag erst ab einem bestimmten stoffabhängigen kritischen Partikeldurchmesser erfolgt. Anders als bei den nicht-schäumenden dreiphasigen Systemen wurden Feststoff- und Flüssigkeitsmassenausträge bis über 90 Ma-% bestimmt. Videometrische Untersuchungen an einer selbst entwickelten Glasblende haben zusätzlich gezeigt, dass der Feststoffaustrag nicht zwingend am Anfang einer Druckentlastung erfolgen muss, wodurch die Kritikalität eines dreiphasigen Systems deutlich herabgesetzt wird.

Die Druckverläufe nicht-schäumender und schäumender dreiphasiger Systeme spiegeln sich jeweils im charakteristischen Erscheinungsbild des Aufwall- und Abströmverhaltens und entsprechend im Flüssigkeits- als auch im Feststoffmassenausstrag wider.

Um allgemeingültige sicherheitstechnische Empfehlungen zu erlauben, wurden im Rahmen dieser Arbeit dreiphasige Systeme mit der überlagerten durchgehenden Hydrolysereaktion von Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit inerte Feststoffpartikel untersucht. Unter den herrschenden Versuchsbedingungen konnte festgestellt werden, dass die untersuchten Partikelgrößen einen zu vernachlässigenden Einfluss auf den transienten Druck- und Temperaturverlauf haben. Einen deutlichen Einfluss auf das Druckentlastungsverhalten nimmt die eingetragene Rührerleistung. Sie wirkt sich sowohl auf die Reaktionskinetik als auch auf den Grad der Feststoffsuspendierung und somit vergrößernd auf den Massenausstrag aus. Eine Erhöhung der Rührergeschwindigkeit verringert die Länge des Siedeverzuges und ist damit ausschlaggebend für die maximal erreichbaren Reaktordrücke. Weiterhin konnte bei zunehmender Rührerleistung oder bei einem größeren Phi-Faktor des Reaktors ein deutlich größerer Feststoff- und Flüssigkeitsausstrag beobachtet werden. Die Untersuchungen unterschiedlicher Feststoffsysteme und Reaktorbeschichtungen verdeutlichen eine starke Stoffabhängigkeit hinsichtlich eines veränderten Blasenbildungsverhaltens, wodurch außerdem der erreichbare maximale Reaktordruck sowie der Flüssigkeits- und Feststoffmassenausstrag beeinflusst werden. Aus sicherheitstechnischer Sicht sollten daher bei

der Dimensionierung von Druckentlastungseinrichtungen für dreiphasige reaktive Systeme das Ausmaß eines Siedeverzuges und das Blasenbildungs- oder Aufwallverhalten berücksichtigt werden.

Durch die neuen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich Notenspannungseinrichtungen anhand der abgeleiteten Auslegungsempfehlungen sowohl für nicht-schäumende als auch erstmalig für schäumende dreiphasige Systeme genauer berechnen und das dreiphasige Entlastungsverhalten im Prozess einfacher vorhersagen. Hierfür eignen sich die Simulationsumgebungen SAFIRE/Vent (TU-HH) und gProms[®]. Mit deren Hilfe wurde im theoretischen Teil dieser Arbeit die Eignung zweiphasiger Druckentlastungsmodelle zur Abbildung bzw. zur Modellierung des Druckentlastungsverhaltens dreiphasiger Systeme anhand von Messdaten geprüft und bewertet. Insgesamt gesehen dienen die neu gewonnenen Erkenntnisse über fluiddynamische, thermodynamische und reaktionskinetischen Vorgänge der Modellentwicklung und folglich der Auslegung mehrphasiger Druckentlastungssysteme.

Um die Allgemeingültigkeit der gezeigten Zusammenhänge zu überprüfen, sollten in zukünftigen Arbeiten weitere Untersuchungen zu den Druckentlastungsvorgängen heterogener reaktiver Gemische mit mehrphasigem Abströmen erfolgen. Für eine Weiterentwicklung eines zweiphasigen Druckentlastungsmodells zu einem reinen dreiphasigen Modell sollte als erster Ansatz auf die Theorie der Flotation bzw. der Haftkraft von Feststoffen an Blasen zurückgegriffen werden. Hierdurch können entscheidende Parameter wie Partikeldurchmesser, Oberflächenspannungen und -rauigkeiten oder Wechselwirkungen mit dem umgebenden Fluiden berücksichtigt werden.

A Anhang

A.1 Definitionen und Gleichungen

Volumetrischer Dampfgehalt: $\varepsilon \equiv \frac{V_v}{V_{\text{ges}}}$ $\varepsilon = 1 / (1 + \frac{1 - \dot{x}}{\dot{x}} \frac{\rho_v}{\rho_l} S)$

Strömungsdampfgehalt: $\dot{\varepsilon} \equiv \frac{\dot{V}_v}{\dot{V}_{\text{ges}}}$

Massenstromdichte: $\dot{m}_{\text{ges}} = \frac{\dot{M}_{\text{ges}}}{A} = \dot{m}_v + \dot{m}_l$

Strömungsmassendampfgehalt: $\dot{x} \equiv \frac{\dot{M}_v}{\dot{M}_{\text{ges}}}$

Schlupf: $S \equiv \frac{u_v}{u_l}$

Leerrohrgeschwindigkeiten: $v_v \equiv \frac{\dot{V}_v}{A} = \frac{\dot{M}_v}{\rho_v A} = \frac{\dot{x} \dot{m}_{\text{ges}}}{\rho_v}$

$$v_l \equiv \frac{\dot{V}_l}{A} = \frac{\dot{M}_l}{\rho_l A} = \frac{(1 - \dot{x}) \dot{m}_{\text{ges}}}{\rho_l}$$

Mittlere Geschwindigkeit im durchströmten Querschnittsanteil:

$$u_v \equiv \frac{\dot{V}_v}{\varepsilon A} = \frac{v_v}{\varepsilon} = \frac{\dot{M}_v}{\rho_v \varepsilon A} = \frac{\dot{x} \dot{m}_{\text{ges}}}{\varepsilon \rho_v}$$

$$u_l \equiv \frac{\dot{V}_l}{(1 - \varepsilon) A} = \frac{v_l}{(1 - \varepsilon)} = \frac{\dot{M}_l}{\rho_l (1 - \varepsilon) A} = \frac{(1 - \dot{x}) \dot{m}_{\text{ges}}}{(1 - \varepsilon) \rho_l}$$

Dampfdriftgeschwindigkeit: $u_{\text{drift}} = u_v - j = u_v - (v_v + v_l)$

$$u_{\text{drift}} = u_v - C_0 j$$

Wärmeübergangskoeffizient [Ruckenstein, 1959 #146]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{R} \sqrt{\frac{2 R u_{\text{drift}}}{\pi a}}$$

Wärmeübergangsfläche kugelliger Blasen:

$$A_{w\ddot{U}} = \frac{3 \varepsilon V_{\text{ges}}}{R_{\text{Blase}}}$$

Radialer Verteilungsparameter:

Je nach Autor bzw. Modell wird der radiale Verteilungsparameter C_0 unterschiedlich ermittelt [109, 113]. Zuber und Findley [114] führen einen radialen Verteilungsparameter C_0 ein, mit dem die mittlere Dampfgeschwindigkeit u_v bestimmt werden kann:

$$C_0 = \frac{\int_0^A \epsilon_{\text{lokal}} j_{\text{lokal}} dA}{\frac{1}{A} \int_0^A \epsilon_{\text{lokal}} dA \int_0^A j_{\text{lokal}} dA}$$

>1 mehr Dampf in der Reaktormitte

=1 gleichmäßige Dampfverteilung

<1 mehr Dampf an Reaktorwand .

Die Volumenstromdichte des Gemisches j setzt sich aus den Leerrohrgeschwindigkeiten des Dampfes v_v und der Flüssigkeit v_l zusammen.

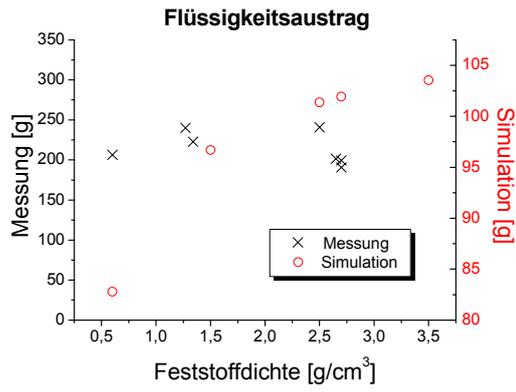
A.2 Parameterstudie nicht-schäumender Systeme

Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen eine Zusammenfassung der Parameterstudie, die sich im speziellen auf die nicht-schäumenden Systeme konzentriert.

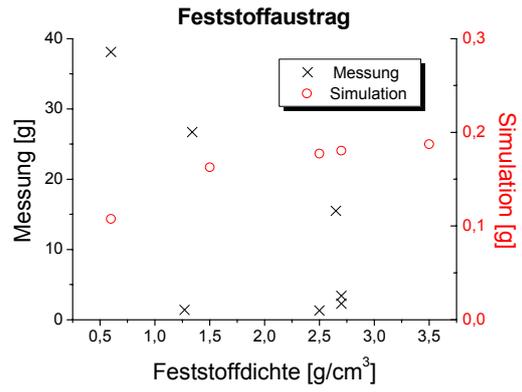
Parameter	Untersuchter Wertebereich / Größenordnung / Typ	Auswirkung auf Druck-Zeit-Verlauf
Grundeinstellungen		
Integrationsmethode zur Lösung des Gleichungssystems	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Runge-Kutter 4.Ordnung</u> • Semi-Implizites Verfahren • Euler 1.Ordnung • <u>Runge-Kutter 2.Ordnung</u> 	keine s. Abb. F
VLE-Modell: Bestimmung des Phasengleichgewichts	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Ideale nicht mischbare Flüssigkeiten</u> • Ideales VLE • Wilson Model • NRTL • UNIQUAC 	keine
Cp-Reaktor	<ul style="list-style-type: none"> • <u>gemessen 322 J/kgK</u> • berechnet 568 J/kgK • fiktiver Wert 0,568 J/kgK 	sehr geringe Veränderung (wg. 5mm dünne Reaktorwand) s. Abb. I
Aufwallmodell (Separationsmodell)	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Kataoka-Ishii drift flux reation</u> • <u>DIERS bubbly flow model (C0 = 1.01)</u> • <u>Morris bubbly flow model (C0 = 1.2)</u> • <u>DIERS churn turbulent flow model (C0 = 1.5)</u> • Kelly • Sonnenburg 	Sehr starke Veränderung (K1), Druckgradient bei t=0 s wird kleiner s. Abb. L
Feststoffparameter		
Spezifische Wärmekapazität des Feststoffs	<ul style="list-style-type: none"> • kein Feststoff • 0,8 kJ/kgK (Glas) • 4,0 kJ/kgK 	geringe Veränderung (K2) , Entlastungszeit
Dichte	<ul style="list-style-type: none"> • kein Feststoff • 0,6 g/cm³ (Hohlkugeln) • 2,5 g/cm³ (Glas) • fiktiv 3,5 g/cm³ 	geringe Veränderung (K3), Druckgradient bei t=0 s wird kleiner, Entlastungszeit wird kürzer, s. Abb. G u. E
Viskosität	<ul style="list-style-type: none"> • 0,35 10⁻³ Pa s (Suspension) • 272 Pa s • 4200 Pa s (Feststoff) 	vernachlässigbar gering, obwohl die Viskosität real einen Einfluss hat s. Abb. J
Oberflächenspannung	<ul style="list-style-type: none"> • 20 mN/m (Teflon) • 1000 mN/m • 2500 mN/m (z.B. Metall) 	keine s. Abb. K
<p>Zu (K1): Die Simulation des Aufwallverhaltens des Reaktorinhaltes erfordert die Kenntnisse über die eingesetzten Flüssigkeiten. Ein zum schäumen neigendes System bildet vermehrt kleinere Blasen und der Dampfgehalt ist höher als bei nicht-schäumenden Systemen. Dieses Verhalten lässt sich mit den bubbly flow Modellen von DIERS oder Morris beschreiben [108]. Wasser bildet hingegen ein nicht-schäumendes System und kann mit dem churn turbulent flow Modell von Kataoka und Ishii besser wiedergegeben werden. Das Aufwallverhalten ist in diesen Fällen durch die Bildung großer Dampfblasen gekennzeichnet. Schäumende Systeme zeigen charakteristischer Weise je nach Schaumbildungsstärke zum Entlastungsbeginn einen unterschiedlich starken Druckabbau. Je stärker ein System schäumt, desto kleiner ist der Druckgradient. Durch die Wahl des Separationsmodells kann der Druckgradient bei Entlastungsbeginn bestimmt werden. Weiterhin wird die Druckentlastungsdauer verändert. Durch die Veränderung des Druckgradienten zum Entlastungsbeginn und der Druckentlastungsdauer wird der Druckentlastungsverlauf mehr oder weniger „bauchiger“.</p> <p>Zu (K2): Je höher die Wärmekapazität des Feststoffes ist, desto länger dauert die Druckentlastung. Die Temperatur- sowie Druckverläufe bleiben im Vergleich zu Systemen mit niedrigeren Feststoffwärmekapazitäten während der gesamten Druckentlastungszeit oberhalb.</p> <p>Zu (K3): Bei konstantem Feststoffanteil und konstantem Füllgrad wird ein System mit geringerer Feststoffdichte auch weniger Flüssigkeit enthalten, die eine vergleichsweise hohe Wärmekapazität besitzt. Deshalb beinhaltet ein solches System insgesamt weniger Wärme, weshalb der Umgebungsdruck schneller erreicht wird.</p> <p><i>Die unterstrichenen Werte/Parameter wurden zur Modellbildung bzw. zur Validierung der Messergebnisse verwendet.</i></p>		

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der Parameterstudie bei Anwendung des churn turbulent Modells von Kataoka und Ishii. Sie konzentriert sich auf die Auswirkungen von Parameteränderungen auf den Massenausstrag nicht-schäumender dreiphasiger Systeme.

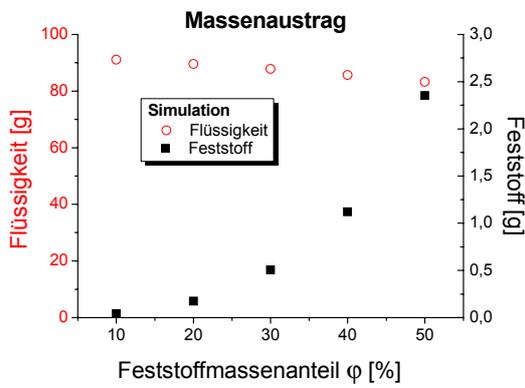
Parameter	Untersuchter Wertebereich / Größenordnung / Typ	Auswirkung auf Massenausstrag
Flüssigkeitsausstrag		
Feststoffdichte	<ul style="list-style-type: none"> • 0,6 g/cm³ • 0,9 g/cm³ • 2,7 g/cm³ 	<p>Flüssigkeitsausstrag bei 2-phasigem Wasser-System am größten.</p> <p>Bei 3-phasige: je höher die Dichte, desto mehr Flüssigkeit wird ausgetragen. Einfluss ist aber sehr gering! s. Abb. A</p> <p>Massenausstrag ist bei Messungen doppelt so groß wie bei Simulation</p>
Feststoffmassenanteil	0 bis 50 Ma-%	s. Abb. C
Feststoffoberflächenspannung	10 ⁻³ N/m bis 50 10 ⁻³ N/m	s. Abb. D
Feststoffausstrag		
Feststoffdichte	<ul style="list-style-type: none"> • 0,6 g/cm³ • 0,9 g/cm³ • 2,7 g/cm³ 	<p>Geringe Veränderung, s. Abb. B</p> <p>Bei steigender Feststoffdichte wird mehr Feststoffausstrag berechnet. Tendenz ist aber bei Messung entgegengesetzt.</p> <p>Dichte 0,6 g/cm³ zeigt sehr große Abweichung im Feststoffmassenausstrag.</p> <p>Alle anderen sind um den Faktor 10 zu klein im Vergleich zur Messung.</p>
Flüssigkeitsviskosität (Suspension)	0,0004216 kg/ms bis 4216 kg/ms	keinen
Oberflächenspannung v. Feststoff	10 ⁻³ N/m bis 50 10 ⁻³ N/m	Anders als beim Druckverlauf ist hier eine geringe Änderung : Je größer die Oberflächenspannung desto kleiner der Feststoffmassenausstrag, s. Abb. D
Flüssigkeitsdichte	Feststoff und Flüssigkeit erhalten die gleiche Suspensionsdichte	keinen
Feststoffmassenanteil	0 bis 50 Ma-%	Exponentieller Anstieg des Feststoffausstrags, s. Abb. C



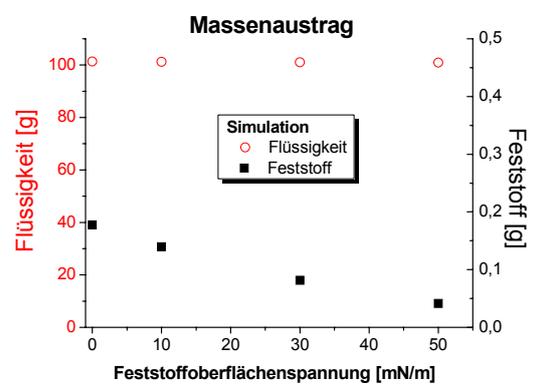
(A)



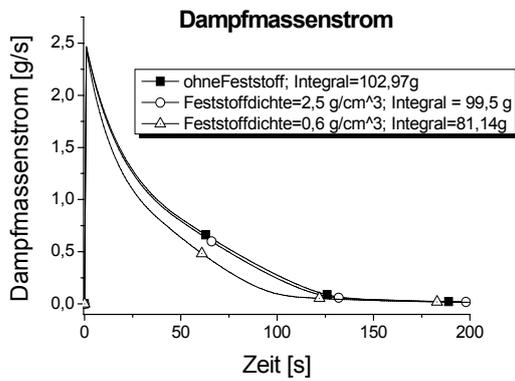
(B)



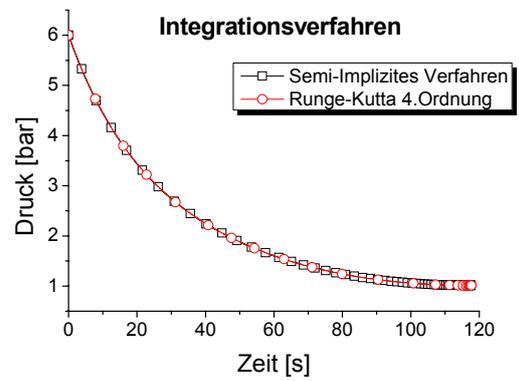
(C)



(D)



(E)



(F)

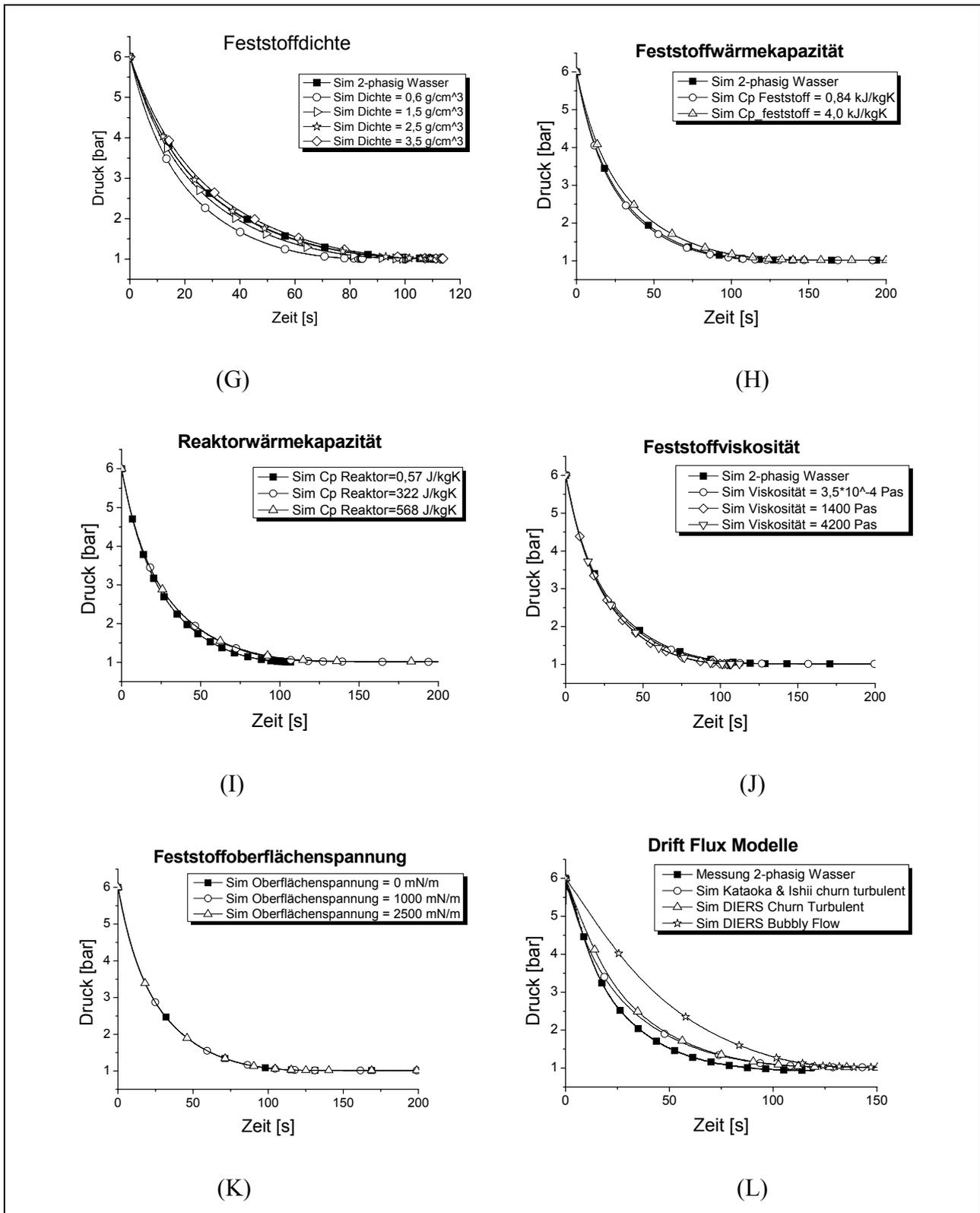
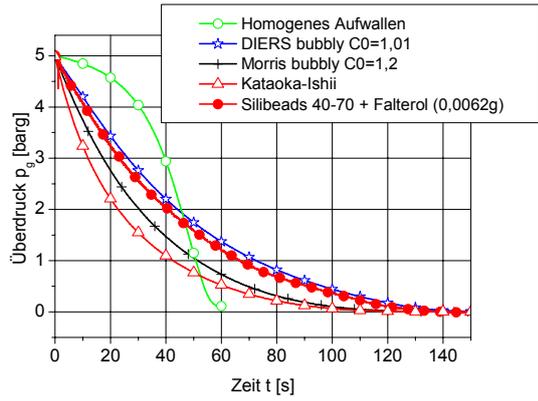


Abb. A.1: Parameterstudie für nicht-schäumende dreiphasige Systeme.

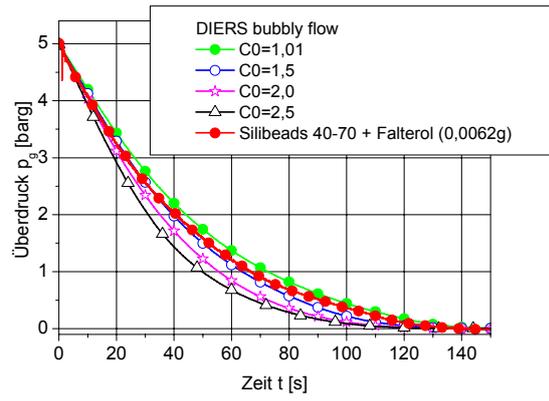
A.3 Parameterstudie schäumender Systeme

Die folgende Tabelle und Abbildungen zeigen eine Zusammenfassung der Parameterstudie, die sich im speziellen auf die Auswirkungen der Druck-Zeit-Verläufe sowie der Massenausträge schäumender Systeme konzentriert.

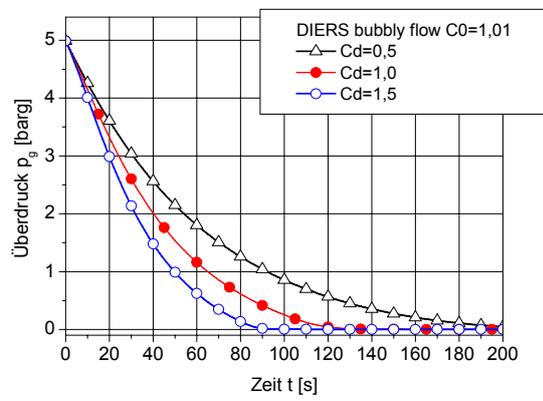
Parameter	Untersuchter Wertebereich / Größenordnung / Typ	Auswirkung auf Druck-Zeit-Verlauf
Druckverlauf		
Aufwallmodell	<ul style="list-style-type: none"> • Morris bubbly flow • DIERS bubbly flow • Homogenes Aufwallen • Vereinfachtes Schaummodell • Kataoka Ishii 	Sehr stark in Druckabbaugeschwindigkeit und Druckentladungsdauer, s. Abb. A
Radialer Verteilungsparameter C_0	$C_0 = 1,0 \dots 2,5$	Stark im mittleren Druckbereich; Anfangsgradient und Druckentladungsdauer nahezu konstant, s. Abb. B
Massenstrommodell	<ul style="list-style-type: none"> • Homogenes Gleichgewichtsmodell • Henry-Fauske-Modell 	Geringe Veränderung im mittleren Druckbereich, s. Abb. G
Ausflussziffer	0,5 ... 1,5 (ideale Düse = 1,0)	Stark im mittleren Druckbereich und Druckentladungsdauer; Anfangsgradient nahezu konstant, s. Abb. C
Oberflächenspannung der Flüssigkeit	0 ... 2500 mN/m ,	Im realen Wertebereich (<100 mN/m) keine Veränderungen, s. Abb. D
Viskosität des Gemisches (Flüssigkeit)	0,6 ... 10.000 mPas	keine; (K1), s. Abb. E
Wärmekapazität des Reaktors	300 ... 10.000 J/(kg K)	Vernachlässigbar gering in Druckentladungsdauer; sonst keine, s. Abb. F
Feststoffeigenschaften	Molmasse, Oberflächenspannung, Wärmekapazität, Viskosität, Dichte	Dichte wirkt sich auf Volumenanteil aus und hat daher den größten Einfluss; sonst sehr geringer Einfluss
Bemerkungen:		
<p>Als Ausgangsmodell zur Erklärung einzelner Untersuchungen in der Parameterstudie wurde das bubbly flow Modell von DIERS mit einem Radialverteilungsparameter von $C_0=1,01$ und das Massenstrommodell von Henry und Fauske verwendet.</p> <p>Zu (K1): Das churn turbulent flow Modell von Kataoka und Ishii berücksichtigt den Einfluss der Viskosität auf das Aufwallverhalten [3]. Die Autoren gehen jedoch davon aus, dass die Abhängigkeit der Gasleerrohrgeschwindigkeit gegen einen Grenzwert geht und daher nur Viskositäten kleiner als die von Wasser in Modell einbezieht. Eine effektive Variation der Viskosität kann nur durch die Wahl eines Aufwallmodells erreicht werden. So kann für ein niedrigviskoses System (<100 mPas) ein churn turbulent flow Modell oder höher viskosen Systemen (>100 mPas) ein bubbly flow Modell verwendet werden.</p>		



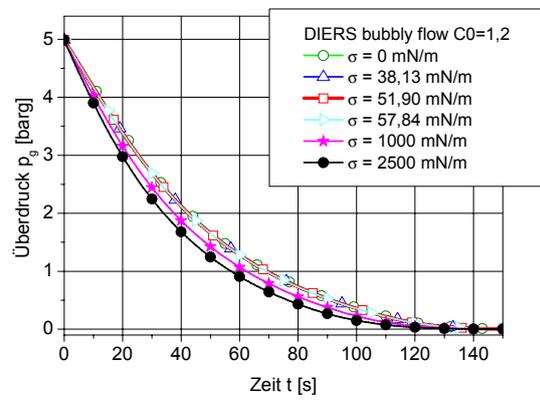
(A)



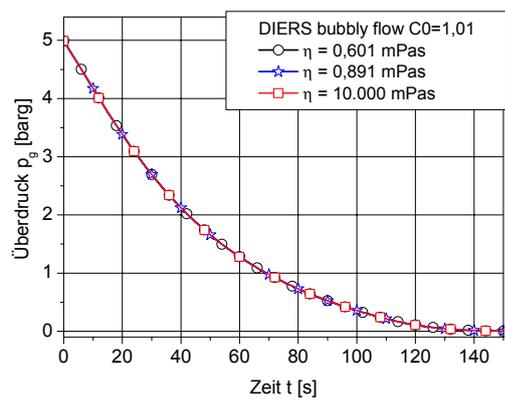
(B)



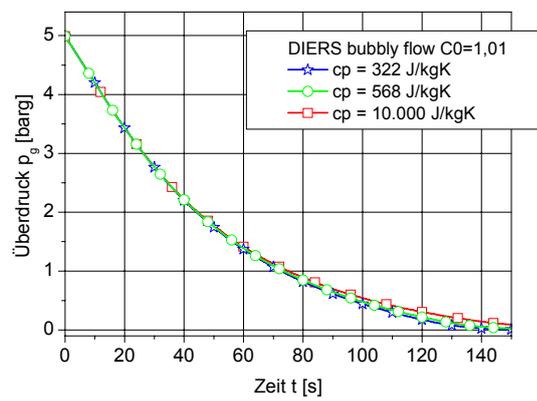
(C)



(D)



(E)



(F)

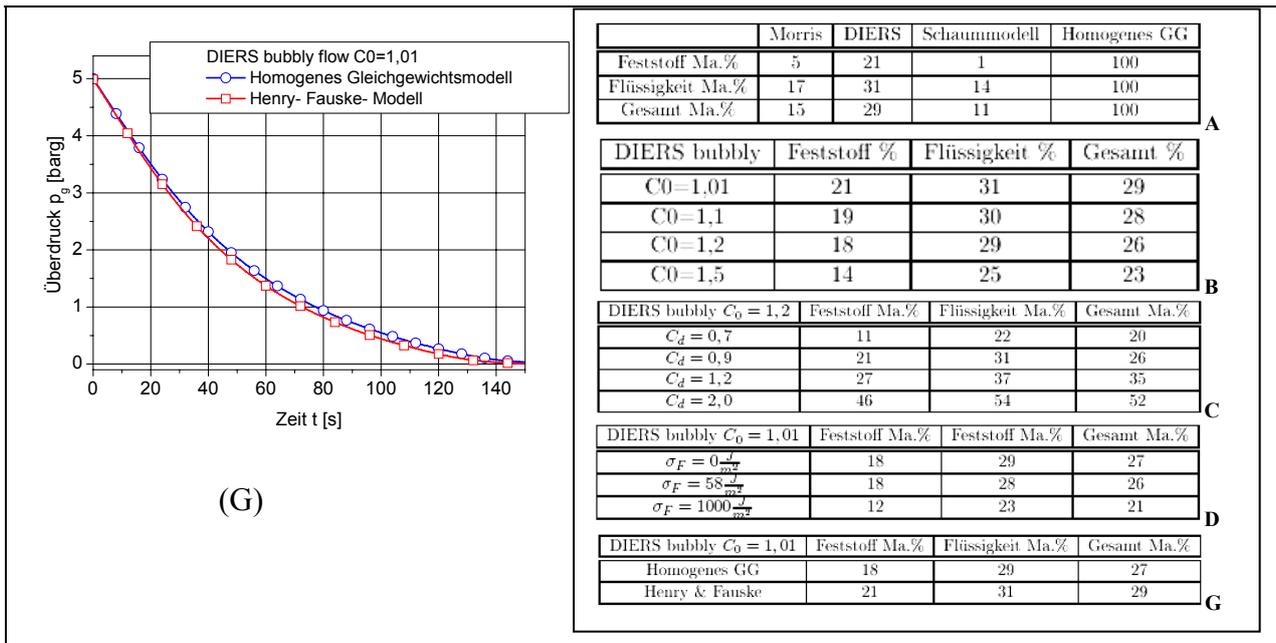


Abb. A.2: Parameterstudie für schäumende drephasige Systeme.

Legende: **A:** Simulierte Druckentlastungskurven mit verschiedenen Aufwallmodellen

B: Variation des Radialverteilungsparameters C₀

C: Variation der Ausflussziffer

D: Variation der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit

E: Variation der Viskosität η der Flüssigkeit

F: Variation der Wärmekapazität des Reaktors

G: Variation des Massenstrommodells

Tabellen: Einfluss der Parametervariationen auf den Massenausstrag

A.4 Parameterstudie des Siedeverzugs

Die folgenden Abbildungen zeigen eine Zusammenfassung der Parameterstudie, die sich im Speziellen auf die Auswirkungen von Modellierungsparameter auf den Siedeverzugsverlauf konzentrieren.

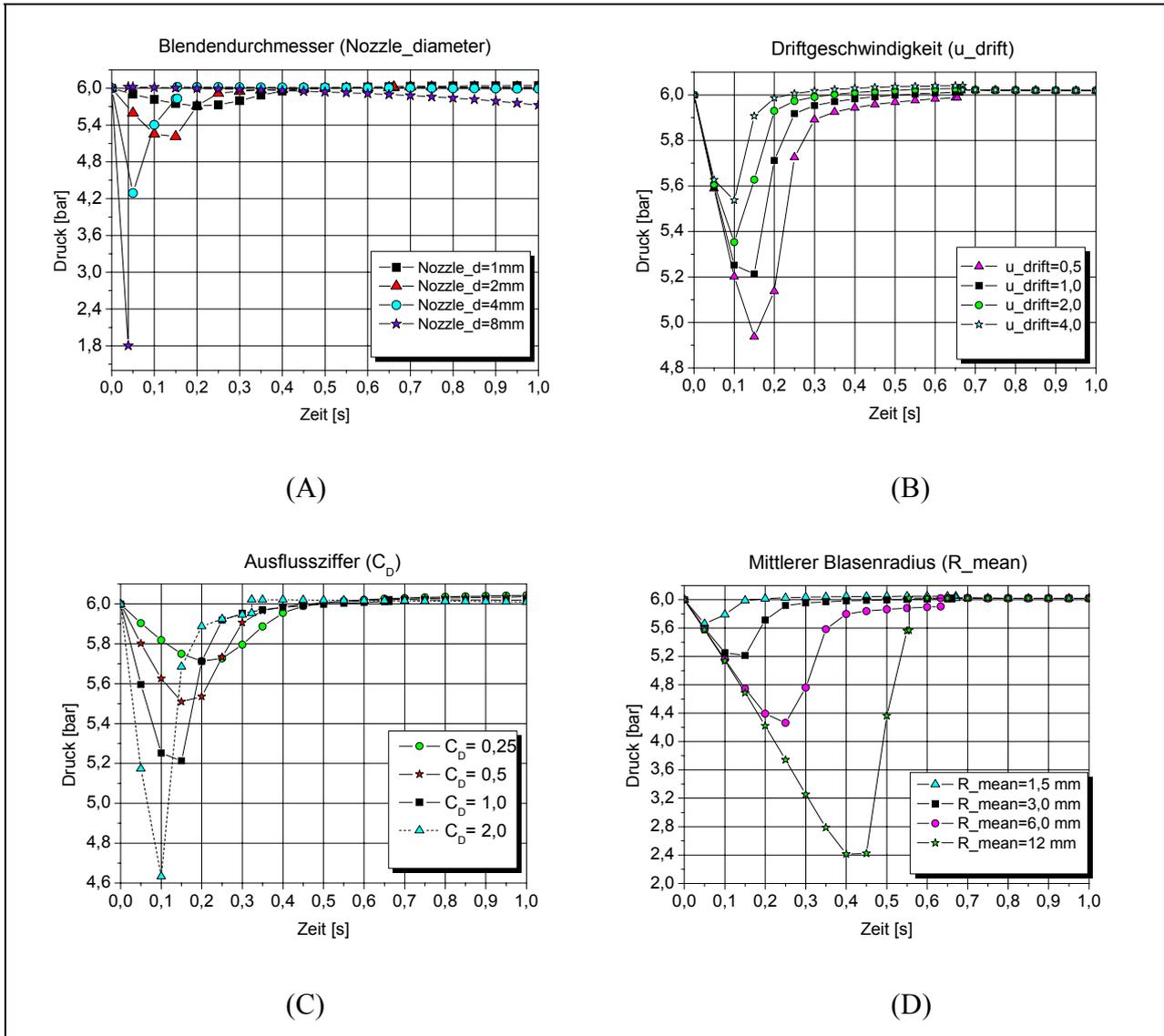


Abb. A.3: Auswirkungen der Modellparameteränderungen auf den Siedeverzugsverlauf.

A.5 Ermittlung der Reaktorparameter für die Simulation

Die mittlere Wärmekapazität des Glasreaktors setzt sich bei einem Füllgrad von 85 Vol.-% wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned}\bar{c}p_{\text{reaktor}} &= m_{\text{benetzter Glasmantel}} c p_{\text{Glas}} + m_{\text{Reaktorboden}} c p_{\text{V4A}} \\ \bar{c}p_{\text{reaktor}} &= 494,58 \text{ g} \cdot 0,9 \frac{\text{J}}{\text{gK}} + 1672,3 \text{ g} \cdot 0,5 \frac{\text{J}}{\text{gK}} = 1281,3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \bar{c}p_{\text{reaktor,berechnet}} &= \frac{\bar{c}p_{\text{reaktor}}}{m_{\text{reaktor}}} = \frac{1281,3 \text{ J}}{2254,2 \text{ gK}} = 0,568 \frac{\text{J}}{\text{gK}} .\end{aligned}$$

Die Masse des berechneten Glasreaktors beträgt $m_{\text{reaktor}} = 2254,2 \text{ g}$ und ist zusammengesetzt aus der Masse $m_{\text{glas}} = 494,58 \text{ g}$ des zu 85 Vol.-% benetzten Borosilikatglases mit einer spezifischen Wärmekapazität von $c p_{\text{Glas}} = 0,9 \text{ J/gK}$ [115] und der Masse des Reaktorbodens aus V4A-Stahl $m_{\text{V4A}} = 1672,3 \text{ g}$ mit einer spezifischen Wärmekapazität von $c p_{\text{V4A}} = 0,9 \text{ J/gK}$ (www.sz-metal.si, *Werkstoffnummer 1.4571*). Weil der 20 mm starke Reaktorboden aus V4A-Stahl gefertigt ist und SAFIRE/Vent nur eine Wandstärke für das gesamte Reaktormodell (hier 5mm) berücksichtigt, errechnet sich eine niedrigere Masse des Modellreaktors von 1,5511 kg. Die reale Masse des Glasreaktors beträgt im leeren Zustand jedoch 4,15 kg. Die Differenzen erklären sich dadurch, dass am simulierten Reaktor nur das Volumen, die Höhe bzw. die benetzte Fläche und eine konstante Wandstärke für das Reaktormodell möglich sind.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch bei der mittleren Dichte des Reaktormodells anwenden. Mit einer Dichte des Borosilikatglases von $\rho = 2,24 \text{ g/cm}^3$ und einer Masse von $m_{\text{glas}} = 494,58 \text{ g}$ sowie der Dichte von V4A-Stahl $\rho = 7,98 \text{ g/cm}^3$ und der Masse des Reaktorbodens $m_{\text{V4A}} = 1672,3 \text{ g}$ resultiert eine mittlere Dichte des Modellreaktors von

$$\rho_{\text{reaktor}} = \frac{m_{\text{Glas}} + m_{\text{V4A}}}{m_{\text{Glas}} / \rho_{\text{Glas}} + m_{\text{V4A}} / \rho_{\text{V4A}}} = \frac{m_{\text{Glas}} + m_{\text{V4A}}}{V_{\text{Glas}} + V_{\text{V4A}}} = 5035,1 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} .$$

Bei der experimentell ermittelten Wärmekapazität des Reaktors ergab sich ein Wert von $c p_{\text{reaktor}} = 0,322 \text{ kJ/kg}$. Dabei waren die Versuchsbedingungen an den experimentellen

Versuchen angelehnt. Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht zwischen Reaktorwand und der Flüssigkeit wird über die Wärmebilanz

$$Q_{\text{wasser}} = Q_{\text{heiz}} - Q_{\text{verlust}} - Q_{\text{reaktor}}$$

$$\text{mit } Q_{\text{heiz}} = \eta t_{\text{heiz}} P_{\text{elektrisch}}$$

$$\text{mit } Q_i = m_i c_{p_i} \Delta T_i$$

die Wärmekapazität des Reaktors mit folgender Gleichung ermittelt:

$$C_{p_{\text{reaktor,gemessen}}} = \frac{\eta t_{\text{heiz}} P_{\text{elektrisch}} - m_{\text{H}_2\text{O}} c_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,322 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

mit:

$\Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = 9,25 \text{ K}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} = 849,5 \text{ g}$
$t_{\text{heiz}} = 261 \text{ s}$	$c_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 4,1805 \text{ kJ / kgK}$
$P_{\text{elektrisch}} = 181,036 \text{ W}$	$m_{\text{reaktor}} = 4,1491 \text{ kg}$
$\eta = 0,957$	

Der Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Wärmekapazität ergibt keinen relevanten Einfluss auf das Simulationsergebnis. Daher wird die der Realität entsprechende experimentell ermittelte spezifische Wärmekapazität $c_{p_{\text{reaktor,gemessen}}} = 0,322 \text{ kJ/kgK}$ verwendet.

A.6 Input-File für nicht-schäumende dreiphasige Druckentlastung

Das im Folgenden beschriebene Input-File (*Safire/Vent v. 2.8*) dient als Referenz für ein nicht-reaktives System. Es beschreibt ein Modellsatz für eine dreiphasige Druckentlastung aus einem 1,1 Liter Glasreaktor mit einem Entlastungsquerschnitt von 2 mm. Der Reaktor ist bei einem Füllgrad von 85 Vol-% mit 20 Ma-% Feststoff (SiLibeads) und 80 Ma-% Flüssigkeit (Wasser) befüllt und soll bei einem Druck von 5 barg und ca. 159°C bis auf Umgebungsdruck entlastet werden.

Programmkontrolle und Modellauswahl

<i>imode</i>	<i>itype</i>	<i>ivent</i>	<i>iloc</i>	<i>isum</i>	<i>ives</i>	<i>vle</i>
2	2	1	1	3	1	4
<i>ick</i>	<i>icode</i>	<i>idir</i>	<i>idis</i>	<i>iprop</i>	<i>units</i>	<i>ifprnt</i>
1	1	5	1	3	2	1
<i>coo</i>	<i>ivm</i>	<i>iexh</i>	<i>ipad</i>	<i>iflow</i>	<i>inop</i>	<i>ipress</i>
1,1919	2	0	1	3	1	0
<i>vv</i>	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>thw</i>	<i>thk</i>	<i>vden</i>	
1,1e-3	0,173	0,09	0,005	1,2	5035,1	
<i>vhc</i>	<i>vm</i>	<i>plim</i>	<i>time</i>	<i>time9</i>		
322,0	-1,0	8,0d6	0,0	200		
<i>t0</i>	<i>p0</i>	<i>pa</i>	<i>pset</i>	<i>prset</i>	<i>xeinput</i>	
431,95	6,0d5	1,013d5	3,0d5	0	1,0	
<i>time1</i>	<i>dtime</i>	<i>nprnt</i>	<i>imfj1</i>	<i>imfj2</i>	<i>neqmod</i>	
100,0	1,0	1	1	2	2	
<i>frcfac</i>	<i>epsrod</i>	<i>fmnt</i>	<i>ifric</i>			
0,005	0,0001	3,0	1			
<i>nc</i>	<i>nv</i>	<i>ng</i>	<i>nl</i>	<i>tr0</i>	<i>trm</i>	<i>pr0</i>
2	1	0	1	293,15	473,15	1,0d5

Stoffdaten**Wasser**

<i>chem Bez</i>	<i>Name</i>	<i>M g/mol</i>	<i>Krit P</i>	<i>Krit T</i>	<i>Acentr.Faktor</i>
H2O	Wasser	18,0	220,9d5	647,3	0,344

vapour pressure
$$p_{lv} = \exp\left(A + \frac{B}{C+T} + DT + ET^2 + F \log(T)\right)$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	11,5261631	-3706,480287	-51,232204	0,0	0,0	0,0

liquid density
$$\rho = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	1000,7318	-1,53805e-2	-5,65224e-3	1,93027e-5	-3,86749e-8

$$\text{liquid enthalpy} \quad h_{\text{liquid}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	4277,26575	-23,10253	6,894669e-2	-8,847159e-5	4,679554e-8	-428770,17386

$$\text{ideal gas enthalpy} \quad Cp_g = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	1683,44048	-11,892799	4,425595e-2	-7,3601778e-5	5,101889e-8	-142230,296589

$$\text{enthalpy of evaporation} \quad \Delta h_{lv} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	11661,8	-36,24	6,76959e-2	-4,58963e-5	-1,20267e-9	-924672,0

$$\text{surface tension} \quad \sigma_{\text{wasser}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	75,60246	-1,373896e-1	-3,188194e-4	2,3087034e-7	2,896741e-10

$$\text{liquid viscosità} \quad \eta_{\text{liq}} = \exp\left(\frac{A}{T} + B + CT + DT^2\right)$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	4255,9882	-32,0987	4,6911e-2	-3,5824e-5

$$\text{vapour viscosità} \quad \eta_{\text{gas}} = A + BT + CT^2 + DT^3$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	8,3042e-6	-2,9209e-8	1,5032e-10	-1,1668e-13

Feststoff

<i>chem Bez</i>	<i>Name</i>	<i>M g/mol</i>	<i>Krit P</i>	<i>Krit T</i>	<i>Acentr.Faktor</i>
	SiLi Beads	58,52	1,0e10	1,0e10	0,0

$$\text{liquid density} \quad \rho_{\text{glas}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	2500,0	0,0	0,0	0,0	0,0

liquid enthalpy $h_{liquid} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$

Eq Nr.	A	B	C	D	E	F
2	-2,2945e2	8,4e-1	3,9125e-11	-5,1219e-14	2,6629e-17	-2,0859e-4

surface tension $\sigma = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$

Eq Nr.	A	B	C	D	E
2	2500,0	0,0	0,0	0,0	0,0

liquid viscosity $\eta_{liquid} = \exp\left(\frac{A}{T} + B + CT + DT^2\right)$

Eq Nr.	A	B	C	D
1	0,0	8,342839804	0,0	0,0

Massenanteile der flüchtigen Flüssigkeiten

mfvj

0,8

Massenanteile der inerten Flüssigkeiten

mflj

0,2

Gesamtmasse des Behälterinhalts

m

0,97347

externes Beheizen

htc

285,01

tv

424,9

Druckentlastungseinrichtung

d0

0,002

cd

0,9

A.7 Input-File für schäumende dreiphasige Druckentlastung

Das im Folgenden beschriebene Input-File (*Safire/Vent v. 2.8*) dient als Referenz für ein nicht-reaktives schäumendes dreiphasiges System (DIERS bubbly flow, $C_0=1,01$, HEM). Es beschreibt ein Modellsatz für eine dreiphasige Druckentlastung aus einem 1,1 Liter Glasreaktor mit einem Entlastungsquerschnitt von 2 mm. Der Reaktor ist bei einem Füllgrad von 85 Vol-% mit 20 Ma-% Feststoff (SiLibeads) und 80 Ma-% Flüssigkeit (Wasser) befüllt und soll bei einem Druck von 5 barg und ca. 159°C bis auf Umgebungsdruck entlastet werden.

Programmkontrolle und Modellauswahl

<i>imode</i>	<i>itype</i>	<i>ivent</i>	<i>iloc</i>	<i>isum</i>	<i>ives</i>	<i>vle</i>
2	2	1	1	3	1	4
<i>ick</i>	<i>icode</i>	<i>idir</i>	<i>idis</i>	<i>iprop</i>	<i>units</i>	<i>ifprnt</i>
1	1	4	1	3	2	1
<i>coo</i>	<i>ivm</i>	<i>iexh</i>	<i>ipad</i>	<i>iflow</i>	<i>inop</i>	<i>ipress</i>
1,01	2	0	1	6	1	0
<i>vv</i>	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>thw</i>	<i>thk</i>	<i>vden</i>	
1,1e-3	0,173	0,09	0,005	1,2	5035,1	
<i>vhc</i>	<i>vm</i>	<i>plim</i>	<i>time</i>	<i>time9</i>		
322,0	-1,0	8,0d6	0,0	200		
<i>t0</i>	<i>p0</i>	<i>pa</i>	<i>pset</i>	<i>prset</i>	<i>xeinput</i>	
431,95	6,0d5	1,013d5	3,0d5	0	1,0	
<i>time1</i>	<i>dtime</i>	<i>nprnt</i>	<i>imfj1</i>	<i>imfj2</i>	<i>neqmod</i>	
100,0	1,0	1	1	2	2	
<i>frcfac</i>	<i>epsrod</i>	<i>fmnt</i>	<i>ifric</i>			
0,005	0,0001	3,0	1			
<i>nc</i>	<i>nv</i>	<i>ng</i>	<i>nl</i>	<i>tr0</i>	<i>trm</i>	<i>pr0</i>
2	1	0	1	293,15	473,15	1,0d5

Stoffdaten

Wasser

<i>chem Bez</i>	<i>Name</i>	<i>M g/mol</i>	<i>Krit P</i>	<i>Krit T</i>	<i>Acentr.Faktor</i>
H2O	Wasser	18,0	220,9d5	647,3	0,344

$$\text{vapour pressure} \quad p_{lv} = \exp\left(A + \frac{B}{C+T} + DT + ET^2 + F \log(T)\right)$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	11,5261631	-3706,480287	-51,232204	0,0	0,0	0,0

$$\text{liquid density} \quad \rho = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	1000,7318	-1,53805e-2	-5,65224e-3	1,93027e-5	-3,86749e-8

$$\text{liquid enthalpy} \quad h_{liquid} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	4277,26575	-23,10253	6,894669e-2	-8,847159e-5	4,679554e-8	-428770,17386

$$\text{ideal gas enthalpy} \quad Cp_g = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	1683,44048	-11,892799	4,425595e-2	-7,3601778e-5	5,101889e-8	-142230,296589

$$\text{enthalpy of evaporation} \quad \Delta h_{lv} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	11661,8	-36,24	6,76959e-2	-4,58963e-5	-1,20267e-9	-924672,0

$$\text{surface tension} \quad \sigma_{wasser} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	75,60246	-1,373896e-1	-3,188194e-4	2,3087034e-7	2,896741e-10

$$\text{liquid viscosità} \quad \eta_{liq} = \exp\left(\frac{A}{T} + B + CT + DT^2\right)$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	4255,9882	-32,0987	4,6911e-2	-3,5824e-5

$$\text{vapour viscosità} \quad \eta_{gas} = A + BT + CT^2 + DT^3$$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	8,3042e-6	-2,9209e-8	1,5032e-10	-1,1668e-13

Feststoff

<i>chem Bez</i>	<i>Name</i>	<i>M g/mol</i>	<i>Krit P</i>	<i>Krit T</i>	<i>Acentr.Faktor</i>
	SiLi Beads	58,52	1,0e10	1,0e10	0,0

liquid density $\rho_{\text{glas}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	2500,0	0,0	0,0	0,0	0,0

liquid enthalpy $h_{\text{liquid}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{F}{T}$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
2	-2,2945e2	8,4e-1	3,9125e-11	-5,1219e-14	2,6629e-17	-2,0859e-4

surface tension $\sigma = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
2	2500,0	0,0	0,0	0,0	0,0

liquid viscosity $\eta_{\text{liquid}} = \exp\left(\frac{A}{T} + B + CT + DT^2\right)$

<i>Eq Nr.</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	0,0	8,342839804	0,0	0,0

Massenanteile der flüchtigen Flüssigkeiten

mfvj
0,8

Massenanteile der inerten Flüssigkeiten

mflj
0,2

Gesamtmasse des Behälterinhalts

m
0,97347

externes Beheizen

htc *tv*
285,01 424,9

Druckentlastungseinrichtung

d0 *cd*
0,002 0,9

A.8 Erläuterungen zum Input-File

• Programmkontrolle und Modellauswahl

imode = 2	Druckentlastung ohne Aufheizphase
itype = 2	Externe Wärmequelle ausschließlich
ivent = 1	Simple Düse als Druckentlastungseinrichtung
iloc = 1	Anordnung der Druckentlastungseinrichtung am Behälterdeckel
isum = 3	Integrationsmethode: Runge-Kutta 4. Ordnung
ives = 1	Geometrie des Behälters: Aufrechter Zylinder mit flachen Enden
vle = 4	Ideale nichtmischbare Flüssigkeiten
ick = 1	Keine Bedeutung in SAFIRE/Vent Version 2.8
icode = 1	Höhe wird aus Volumen und Durchmesser eines Zylinders berechnet
idir = 4	Massenstrommodell: Homogenes Gleichgewichtsmodell (HEM)
idir = 5	Massenstrommodell: Henry-Fauske-Modell (ERM) und verwandte Modelle
idis = 1	Phasenseparation: Quasi-stationäre DIERS-Modelle für aufrechte Zylinder
idis = 2	Phasenseparation: Homogenes Aufwallen
iprop = 3	Stoffwerte: Vorgegebene Gleichungen, sortiert nach Komponenten
units = 2	Einheiten: °C und bar
ifprnt = 1	Keine Reaktion
coo	Verteilungsparameter C_0 in DIERS Separationsmodellen ($1 < C_0 < 2$)
ivm = 2	Behältermasse wird aus Behälterdaten berechnet
iehx = 0	Externe Wärmequelle: adiabatisch
ipad = 1	Auffangbehälter: kein Auffangbehälter
iflow = 1	Drift flux: DIERS churn turbulent flow model ($C_0 = 1,5$)
iflow = 2	Drift flux: Morris bubbly flow model ($C_0 = 1,2$)
iflow = 3	Drift flux: Kataoka-Ishii drift flux relation
iflow = 6	Drift flux: DIERS bubbly flow model ($C_0 = 1,01$)
inop = 1	Anfangszusammensetzung über Massenfraktionen definiert

• Behälterdaten und Diverses

vv	Behältervolumen [m ³]
h	Behälterhöhe [m]
d	Behälterdurchmesser [m]
thw	Behälterwanddicke [m]
thk	Behälterwandleitfähigkeit [W/mK]
vden	Behälterwanddichte [kg/m ³]
vhc	Behälterwärmekapazität [J/kgK]
vm	Behältermasse [kg]
plim	Maximal tolerierbarer Behälterdruck [Pa]
time	Startzeit [s]
time9	Simulationsdauer [s]
t0	Anfangstemperatur [K]
p0	Anfangsdruck [Pa]
pa	Umgebungsdruck [Pa]
pset	Ansprechdruck für Sicherheitsventil und Berstscheibe [Pa]
prset	Schließdruck für Sicherheitsventil (Berstscheibe: prset = 0) [Pa]
xeinput	Massenstromqualität (bei konstanter Qualität) [-]
time1	Maximale Zeit für Aufheizphase [s]

dtime	negativer Wert: variable Zeitschrittweite [s]
nprnt	Ergebnisausgabe, wenn Werte sich um mehr als 1 Prozent verändert haben
imfj1	nicht verwendete Variable
imfj2	nicht verwendete Variable
neqmod = 2	Auswahl für Equilibrium Rate Model: Henry-Fauske Modell
• Rohrreibung	
frcfac	Konstanter Fanning Reibungsfaktor = 0.005 (für 2-ph. turbulente Strömung)
epsrod	Relative Rohrrauigkeit = Rohrrauigkeit/Rohrdurchmesser [-]
fmnt	Exponent für Re -abhängige Reibungszahl = 3.0
Ifric = 1	Reibungsfaktor-Modus = Konstanter Fanning Reibungsfaktor
• Anzahl der Komponenten, Referenzwerte	
nc	Anzahl der Komponenten im Gemisch
nv	Anzahl der flüchtigen Komponenten
ng	Anzahl der gasförmigen Komponenten
nl	Anzahl der inerten Flüssigkeiten
tr0	Minimale Temperatur für Ausgabe von Stoffeigenschaften
trm	Maximale Temperatur für Ausgabe von Stoffeigenschaften
pr0	Druck für Ausgabe von Stoffeigenschaften
• Komponenten und Zustandsdaten	
Chem	Chemische Struktur der Komponente n
Name	Name der Komponente n
M	Molekulargewicht der Komponente n [kg/kmol]
Krit. p	Kritischer Druck der Komponente n [Pa]
Krit. T	Kritische Temperatur der Komponente n [K]
Ace. Fak.	Pitzer's acentric factor
• Koeffizienten für Stoffeigenschaften	
Antoine x	Antoine Koeffizienten
Dichte x	Koeffizienten der Dichtefunktion
EnthF x	Koeffizienten der Enthalpiefunktion der Flüssigkeit
EnthD x	Koeffizienten der Dichtefunktion des Dampfes
VerdEnth x	Koeffizienten der Verdampfungsenthalpiefunktion
Oberfl x	Koeffizienten der Oberflächenspannungsfunktion
ViskF x	Koeffizienten der Viskositätsfunktion der Flüssigkeit
ViskD x	Koeffizienten der Viskositätsfunktion des Dampfes
• Anfangszusammensetzung	
mfvj	Massenanteil der flüchtigen Flüssigkeiten
mflj	Massenanteil der inerten Flüssigkeiten
m	Gesamtmasse des Behälterinhalts [kg]
• Externes Beheizen (iexh=1)	
htc	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Behälterwand und Inhalt [W/m ² K]
tv	Wandtemperatur für konstante Wandtemperatur [K]
• Reaktionskinetik bzw. Zustrom	
nrx	Anzahl der Reaktionen
• Druckentlastungseinrichtung	
d0	Rohr oder Düsendurchmesser [m]
cd	Ausflussziffer [-]

A.9 Siedeverzugmodell in gProms

Parameter und Variablen in gProms

Initialwerte: Eingabewerte zur Änderung des Anfangsdrucks sowie der Anfangstemperatur

M_lv_l as Molarrate #[kmol/s]

M_lv_v as Molarrate #[kmol/s]

T_lv_l as Temperature #[K]

Parameter:

Physprop as Foreign_Object "stoffdaten"

T_ref as Real default 273

M_weight as Real default 18

Roh_extern as Real default 0.59

P_extern as Real default 100000

V_ges as Real default 0.001

C_d as Real default 1

R as Real default 8.314

kappa as Real default 1.4

T_ref as Real default 273

Nozzle_Diameter as Real default 0.002

Variablen der Zweiphasenschicht:

V_lv_l as Volume #[m3]

V_lv_v as Volume #[m3]

V_lv as Volume #[m3]

M_lv_l as Moles #[kmol]

M_lv_v as Moles #[kmol]

F_lv as MolarRate #[kmol/s]

F_out_lv as MolarRate #[kmol/s]

F_out_lv_l as MolarRate #[kmol/s]

F_out_lv_v as MolarRate #[kmol/s]

H_lv_l as Energy #[J]

H_lv_v as Energy #[J]

cp_mol_l as NoType

cp_mol_v as NoType

c_p as NoType

T_lv_l as Temperature #[K]

T_lv_v as Temperature #[K]

Q as Energy #[J]

alfa_lv as NoType

R_mean as Length #[m]

A_ht as Area #[m2]

lampda as NoType

u_drift as NoType

a as NoType

epsilon as NoType

P as NoType

t_ime as NoType

delta_hv as NoType

roh_l as NoType

roh_v as NoType

roh_v_l as NoType

roh_v_2 as NoType

P as Pressure #[N/m2]

P_lv as Pressure #[N/m2]

omega as NoType

v_0 as SpecificVolume #[m3/kg]

v_v_0 as SpecificVolume #[m3/kg]

v_f_0 as SpecificVolume #[m3/kg]

x_0 as Fraction #[mol/mol]

Variablen der Dampfphase

M_v as Moles #[kmol]

F_out_v as MolarRate #[kmol/s]

H_v as Energy #[J]

T_v as Temperature #[K]

P_v as Pressure #[N/m2]

Psi as NoType

summand1 as NoType

summand2 as NoType

m_out as Mass #[kg]

A_nozzle as NoType

V_v as Volume #[m3]

deltaT as NoType

Eingegebene Gleichungen in gProms

SELECTOR

SetofEquations AS (onephaseflow, twophaseflow) DEFAULT

onephaseflow

EQUATION

A_nozzle= 3.14/4*(Nozzle_Diameter^2);

\$t_ime=1;

X(1)=0.01;

X(2)=0.99;

CASE SetofEquations OF

WHEN onephaseflow:

summand1= (P_extern/P)^(2/kappa);

summand2= (P_extern/P)^((kappa+1)/kappa);

P=P_v;

F_out_lv=0;

F_out_lv_l=0;

F_out_lv_v=0;

omega=0;

IF summand1 > (summand2+0.001) THEN

```

Psi= SQRT(kappa/(kappa-1)*(summand1-summand2));
F_out_v=1000*m_out/M_weight;
ELSE
Psi=0;
F_out_v=0;
END
SWITCH TO twophaseflow IF (V_v/V_ges) < 0.005;
WHEN twophaseflow :
P=P_lv;
summand1=0;
summand2=0;
Psi=50*sqrt(2*(omega*log(1/(P_extern/P))-(omega-1)*(1-
(P_extern/P)))/(1.414*(omega*(1/(P_extern/P)-1)+1)));
omega= (x_0*((v_v_0 - v_f_0)/v_0))+((c_p * p *
T_lv_1)/v_0)*(((v_v_0-v_f_0)/delta_hv)^2);
F_out_v=0;
F_out_lv=1000*m_out/M_weight;
F_out_lv_v= x_0 * F_out_lv;
F_out_lv_l=F_out_lv - F_out_lv_v;
SWITCH TO onephaseflow IF (V_v/V_ges)> 0.001;
END
m_out= C_d * A_nozzle * SQRT(2* P_extern * Roh_extern)*
Psi;
IF (V_v/V_ges)> 0.05
THEN
summand1= (P_extern/P)^(2/kappa);
summand2= (P_extern/P)^((kappa+1)/kappa);
P=P_v;
F_out_lv=0;
F_out_lv_l=0;
F_out_lv_v=0;
omega=0;
IF summand1 > (summand2+0.001) THEN
Psi= SQRT(kappa/(kappa-1)*(summand1-summand2));
F_out_v=1000*m_out/M_weight;
ELSE
Psi=0;
F_out_v=0;
END
ELSE
P=P_lv;
summand1=0;
summand2=0;
Psi=100*sqrt(2*(omega*log(1/(P_extern/P))-(omega-1)*(1-
(P_extern/P)))/(1.414*(omega*(1/(P_extern/P)-1)+1)));
omega= (x_0*((v_v_0 - v_f_0)/v_0))+((c_p * p *
T_lv_1)/v_0)*(((v_v_0-v_f_0)/delta_hv)^2);
F_out_v=0;
F_out_lv=1000*m_out/M_weight;

```

```

F_out_lv_v= x_0 * F_out_lv;
F_out_lv_l=F_out_lv - F_out_lv_v;
END
#Dampfphase
#Massenbilanz
$M_v = -F_out_v;
#Energiebilanz
$H_v = - F_out_v* cp_mol_v * (T_v-T_ref);
H_v = M_v *cp_mol_v* (T_v-T_ref);
#Ideales Gasgleichung
P_v*V_v=M_v*R*T_v;
#Zweiphasenschicht
#Flüssigkeit - Massenbilanz
$M_lv_l=-F_lv - F_out_lv_l;
#Flüssigkeit - Energiebilanz
$H_lv_l =-Q - F_lv* cp_mol_l * (T_lv_l-T_ref)- F_out_lv_l*
cp_mol_l * (T_lv_l-T_ref);
H_lv_l = M_lv_l *cp_mol_l* (T_lv_l-T_ref);
#Dampf - Massenbilanz
$M_lv_v = F_lv - F_out_lv_v;
# Dampf - Energiebilanz
$H_lv_v =Q + F_lv* cp_mol_l * (T_lv_l-T_ref);
H_lv_v = M_lv_v *cp_mol_v* (T_lv_v-T_ref);
F_lv= Q/delta_hv;
#Wärmeübergang
Q= alfa_lv * A_ht*deltaT ;
deltaT = (T_lv_l - T_lv_v);
alfa_lv=(lampda/R_mean)*SQRT((2*R_mean*
u_drift)/(3.14*a));
R_mean = (2*sig*T_lv_v)/(roh_lv_v* dh_lv*(T_lv_l - T_lv_v));
A_ht = (3*epsilon*(V_lv_l+V_lv_v)/R_mean)*(1-epsilon)^0.5;
u_drift= 1.0;
a=0.1680e-6;
lampda= 670e-3;
T_lv_v = -3984.9228/(log(P_v/133.3)-18.5850)+39.724;
#Druck in der Zweiphasenschicht
P_lv= exp(23.48-(3988.928/(T_lv_l-39.724)));
#Allgemeine Gleichungen
V_ges= V_lv_l + V_lv_v + V_v ;
V_lv = V_lv_l + V_lv_v;
V_lv_l=M_lv_l/roh_l;
V_lv_v=M_lv_v/roh_v; #roh_v;
epsilon= V_lv_v/(V_lv_l+V_lv_v);
#Strömungsmassendampfgehalt
x_0 = (epsilon*v_f_0)/((1-epsilon)*v_v_0 + epsilon*v_f_0);
#Mittleres Volumen
v_0 = x_0*v_v_0 + (1-x_0)*v_f_0;
v_v_0 = 1/roh_v;
v_f_0 = 1/roh_l;

```

Literaturverzeichnis

- [1] Steinbach J., *Chemische Sicherheitstechnik*. Weinheim [u.a.]: VCH, 1995.
- [2] Müller E., Goßlau W., Weyl R., "Sicherheitseinrichtungen gegen Drucküberschreitung – AD-Merkblatt A1/A2," *Technische Überwachung* vol. Sonderdruck 11/12/87 u. 1/88 (4. Auflage), 1995.
- [3] Oster R., *Untersuchungen zur Druckentlastung schaubildender und hochviskoser Fluide in chemischen Reaktoren*. Aachen: Verlag Mainz, 1996.
- [4] Brodhagen A., *Berechnen der instationären Vorgänge infolge der Druckentlastung chemischer Reaktoren*, vol. 626. Düsseldorf: VDI-Verl., 1999.
- [5] DruckbehV, "Verordnung über Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen (Druckbehälterverordnung - DruckbehV)," vol. Zul. geändert am 23. Juni 1999: BGBl. I, 1999, pp. 1435.
- [6] DIERS, *Technology Summary: Emergency Relief Systems for Runaway Chemical Reactions and Storage Vessels A Summary of Multiphase Flow Methods*. New York: Amer Inst of Chemical Engineers, 1986.
- [7] Etchells J., Wilday J., *HSE1998/136: Workbook for chemical reactor relief system sizing*, vol. CRR 1998/136: Health & Safety Executive (HSE), 1998.
- [8] McIntosh D., Waldram S., *Reactor pressure relief of fluids containing suspended solids*, vol. RR 085: HSE, 2003.
- [9] Beyer R., "Untersuchungen zur Quellstärke nicht-reaktiver dreiphasiger Systeme bei Druckentlastungsvorgängen aus ungekühlten Reaktoren," in *Fak. III - Prozesswissenschaften*. Berlin: TU Berlin, 2003.
- [10] Schemberg S., *Zur Druckentlastung in gasentlösend aufwallenden Systemen mit höherviskoser Flüssigkeitsphase*, vol. 303. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1993.
- [11] Fisher H. G., Forrest H. S., Grossel S. S., Huff J. E., Muller A. R., Noronha J. A., Shaw D. A., Tilley B. J., "Emergency Relief System Design Using DIERS Technology - The Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS) Project Manual," Design Institute for Physical Property Data/AIChE, 1992, pp. 544.
- [12] Wehmeier G., "Theoretische und experimentelle Untersuchung der Vorgänge bei der Druckentlastung von Chemiereaktoren," *Verein Deutscher Ingenieure: Fortschritt-Berichte VDI*, vol. 3 (373), pp. 138, 1994.
- [13] Thies A., *Die thermo- und fluiddynamischen Vorgänge infolge der Druckentlastung chemischer Reaktoren*, vol. 416. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995.
- [14] Knowledge-Library, "Deutschsprachige Wissensbibliothek," <http://know-library.net>, 2006.
- [15] Friedel L., Molter E., Purps S., "Siedeverzug in Kältemitteln bei plötzlicher Druckentlastung aus dem Gleichgewichtszustand," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 57 (2), pp. 154-155, 1985.
- [16] Friedel L., "Siede- und Entlöseverzögerung in Zweiphasensystemen bei der plötzlichen Entlastung von Druckbehältern," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 59 (4), pp. 340-341, 1987.
- [17] Fischer S., "Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen," in *Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde: Technische Universität München*, 2001.
- [18] Thormählen I., *Grenze der Überhitzbarkeit von Flüssigkeiten, Keimbildung und Keimaktivierung*, vol. 104. Düsseldorf: VDI-Verl., 1985.
- [19] Ryan W. L., Hemmingsen E. A., "Bubble Formation in Water at Smooth Hydrophobic Surfaces," *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 312-317, 1993.
- [20] Dröschel M., "Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken als Verdampferbauteile," in *Institut für Keramik im Maschinenbau: Universität Karlsruhe*, 1998.
- [21] Baehr H. D., Stephan K., *Wärme- und Stoffübergang*, vol. 2. Auflage, 2. Auflage ed. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [22] Wiesche S., "Grundlagen der Phasenumwandlungen," in *Teil 2: Kinetik von Phasenumwandlungen*. Universität Paderborn, 2005.
- [23] Gerum E., Straub J., Griguli U., "Superheating in nucleate boiling calculated by the heterogeneous nucleation theory," *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 22, pp. 517-524, 1979.
- [24] Bals A., "Grundlagen der Blasenbildung an Einzelporen und Lochplatten," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 74 (3), pp. 337-344, 2002.
- [25] Kraume M., *VL-Skript: Verfahrenstechnik*. TU Berlin: Institut für Verfahrenstechnik 2000.
- [26] Sztatecsny K., Stöber K., Moser F., "Blasenkoaleszenz und -zerteilung in einem begasteten Rührkessel," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 49 (2), pp. 171 - 171, 1977.
- [27] Vicenz H.-J., "Blasenaufstieg und Phasenseparation in Behältern bei Dampfeinleitung und Druckentlastung," Universität Hannover, 1980.
- [28] Mäyinger F., "Stand der thermohydraulischen Kenntnisse bei Druckentlastungsvorgängen," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 53 (6), pp. 424 - 432, 1981.

- [29] Schmidt J., Westphal F., "Praxisbezogenes Vorgehen bei der Auslegung von Sicherheitsventilen und deren Abblaseleitungen für die Durchströmung mit Gas/Dampf-Flüssigkeitsgemischen - Teil 1," *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, vol. 69 (6), pp. 776-792, 1997.
- [30] Friedel L., "TAA-GS-18: Anleitung zur strömungstechnischen Auslegung der Entlastungseinrichtungen für druckführende Anlagenteile," Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit 1998.
- [31] Westphal F., "Auslegung von Sicherheitsventilen für Zweiphasenströmungen - Idealisierte Thermohydraulische Zustände bei einer Druckentlastung," in *Workshop der SGVC: Working Party Plant Design and Construction*, vol. 2006. Grenzach, 2004.
- [32] Ottaway M., "Vent Sizing for Emergency Relief," Thermal Hazard Technology 2001.
- [33] Hochstein B., "Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten," in *Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik*: Universität Karlsruhe, 1997.
- [34] Poletto M., Joseph D. D., "Effective density and viscosity of a suspension," *J. Rheol.*, vol. 39 (no. 2), pp. 323-343, 1995.
- [35] Sokolichin A., "Mathematische Modellbildung und numerische Simulation von Gas-Flüssigkeits-Blasenströmungen," in *Institut für Chemische Verfahrenstechnik*. Stuttgart: Universität Stuttgart, 2002.
- [36] Friedel L., Rogers R. L., Westphal F., Schmidt J., Molter E., Hermann K., Schecker H.-G., Wehmeier G., "Rückhaltung von gefährlichen Stoffen aus Druckentlastungseinrichtungen," in *DECHEMA-Kurs 3153*. Frankfurt am Main, 2003.
- [37] Wein M., "Numerische Simulation von kritischen und nahkritischen Zweiphasenströmungen mit thermischen und fluiddynamischen Nichtgleichgewichtseffekten," in *Fakultät Maschinenwesen, Institut für Thermodynamik und Technische Gebäudeausrüstung*. Dresden: TU Dresden, 2002.
- [38] Hilfiker K., "Dynamik der adiabaten Expansion von vertikaler Dreiphasen-Zweikomponentenströmung," ETH Zürich 1975.
- [39] Covelli B., Widmer F., "Kritischer Durchsatz von dreiphasigen Gemischen in vertikaler Strömung," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 49 (10), pp. 831, 1977.
- [40] Covelli B., "Der kritische Durchsatz bei der adiabaten Entspannung einer Dreiphasen-Zweikomponentenströmung durch Blenden," ETH Zürich, 1976.
- [41] Taitel Y., Dukler A. E., "A Model for Predicting Flow Regime Transitions in Horizontal and Near Horizontal Gas-Liquid Flow," *AIChE J.*, vol. 22, pp. 47-55, 1976.
- [42] Fabre J., Line A., "Modeling of Two-Phase Slug Flow," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 24, pp. 21-46, 1992.
- [43] Oddie G., Pearson J. R. A., "Flow-Rate Measurement in Two-Phase Flow," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 36, pp. 149 - 172, 2004.
- [44] Wilkens R. J., Thomas D. K., Glassmeyer S. R., "Surfactant Use for Slug Flow Pattern Suppression and New Flow Pattern Types in a Horizontal Pipe," *Journal of Fluids Engineering*, vol. 128 (1), pp. 164-169, 2006.
- [45] Poli M., Steinbach J., "Bestimmung dreiphasiger Massenströme und ihrer Phasenzusammensetzung bei Druckentlastungsvorgängen," *Technische Überwachung* vol. 47 (1/2), pp. 34-38, 2006.
- [46] Oddie G., Shi H., Durlofsky L. J., Aziz K., Pfeffer B., Holmes J. A., "Experimental study of two and three phase flows in large diameter inclined pipes," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 29, pp. 527-558, 2003.
- [47] Shi H., Holmes J. A., Diaz L. R., al. e., "Drift-flux parameters for three-phase steady-state flow in wellbores," *SPE JOURNAL* vol. 10 (2), pp. 130-137 2005.
- [48] Pahl M. H., Franke D., "Schaum und Schaumzerstörung - ein Überblick," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 67 (3), pp. 300-312, 1995.
- [49] Westphal F., "Persönliches Gespräch," 2006.
- [50] IUPAC, "Compendium of Chemical Terminology," vol. 2nd Edition, 1997.
- [51] Kosswig K., "Tenside," in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, vol. Band 22, 4. Auflage ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1982, pp. 456-512.
- [52] Kosswig K., Stache H., *Die Tenside*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1993.
- [53] Wikipedia, "Online - Enzyklopädie," <http://de.wikipedia.org/wiki/Schaum>, 2006.
- [54] Weaire D., Hutzler S., *The Physics of Foams*, 2001 ed: Oxford University Press, 2000.
- [55] Schecker J., Friedel L., "Untermmodell für das Aufwallen von schäumenden Gemischen bei Druckentlastung," *Forschung im Ingenieurwesen*, vol. 69, pp. 44-56, 2004.
- [56] Schecker J., *Analytische und experimentelle Untersuchungen zur strömungstechnischen Auslegung der Entlastungseinrichtungen für die Notentspannung von Reaktoren bei schäumenden Stoffgemischen* Hamburg Haburg: Shaker, Techn. Univ. Hamburg-Harburg, Dissertation 2002, 2003.
- [57] Fan X., Zhang Z., Li G., Rowson N. A., "Attachment of solid particles to air bubbles in surfactant-free aqueous solutions," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, pp. 2639 - 2645, 2004.
- [58] Bindal S. K., Sethumadhavan G., Nikolov A. D., Wasan D. T., "Foaming mechanisms in surfactant free particle suspensions," *AIChE Journal*, vol. 48 (10), pp. 2307 - 2314, 2002.

- [59] Wasan D., Nikolov A., Shah A., "Foaming-antifoaming in boiling suspensions," *Ind. eng. chem. res.*, vol. 43, pp. 3812-3816, 2004.
- [60] Binks B. P., "Particles as surfactants - similarities and differences," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7 (1-2), pp. 21-41, 2002.
- [61] RALSTON J., DUKHIN S. S., "The Interaction Between Particles And Bubbles," *Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.*, vol. 151 (1-2), pp. 3-14, 1999.
- [62] Stechemesser H., Ahmed M. M., "Haftkraft und Flotationseffektivität : Theorie und Experiment," *AT. Aufbereitungs-Technik* vol. 41 (6), pp. 251-258, 2000.
- [63] Dörfler H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme - Physik und Chemie*. Berlin: Springer, 2002.
- [64] Stark O., Damann R., "Neue Erkenntnisse über die Bedeutung des Sättigungsgrads sowie der Blasengröße auf das Betriebsverhalten von Druckentspannungsflotationen," *F & S Filtrieren und Separieren*, vol. 19 (6), pp. 279 - 284, 2005.
- [65] Bundschuh M., "Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik," in *Fak. III - Prozesswissenschaften*. Berlin: TU Berlin, 2004.
- [66] Korfmann S., *Übertragbarkeit von reaktionskinetischen Labordaten thermisch durchgehender Systeme und strömungstechnische Auslegung der Notentlastungseinrichtungen von Chemiereaktoren*, 1. Aufl. ed. Herzogenrath: Shaker Verlag, 2003.
- [67] Bell K. I., "Top Venting of Low and High Viscosity Fluids during Vessel depressurisation," Universtiy of London, 1994.
- [68] Fründt J., *Untersuchungen zum Einfluß der Flüssigkeitsviskosität auf die Druckentlastung*. Universität Dortmund: Shaker Verlag, 1997.
- [69] Gmeinwieser T., "Untersuchungen zur Auslegung von Notentspannungseinrichtungen für Lager- und Transportbehälter für organische Peroxide," in *Fakultät III - Prozeßwissenschaften*. Berlin: TU Berlin, 2001.
- [70] Korfmann S., Friedel L., "Applicability of laboratory heterogeneous liquid-liquid phase reaction kinetic data for relief vent design," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 14 (1), pp. 77-82, 2001.
- [71] Hoff A., *Zur Druckentlastung von reaktiven und nichtreaktiven Dampf/Flüssigkeits-Systemen*. Aachen: Shaker Verlag GmbH, 2002.
- [72] Miró Calvo S., Nomen Ribé R., Snee T. J., "Hydrolysis Reaction of Acetic Anhydride Runaway and Venting Kinetics," in *Institut Químic de Sarrià*. Barcelona: University Barcelona, 1999.
- [73] Kryk H., Schmitt W., Hessel G., Tefera N., "Prozesskinetische Untersuchungen zur Modellierung reaktionsgetriebener Druckentlastungen," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 76 (9), pp. 1312-1312, 2004.
- [74] Hessel G., Kryk H., Schmitt W., Tefera N., "Depressurization of Reacting Batches," Forschungszentrum Rossendorf, 2005.
- [75] Sicherheitsdatenblätter, "Sicherheitsdatenblatt: Essigsäure, Essigsäureanhydrid," Merck KGaA, ChemDAT® Deutschland, 2004.
- [76] Asprey S. P., Wojciechowski B. W., Rice N. M., Dorcas A., "Applications of temperature scanning in kinetic investigations : The hydrolysis of acetic anhydride," *Chemical engineering science (Chem. eng. sci.)* vol. 51 (20), pp. 4681-4692, 1996.
- [77] Raghunath H., Rao D. P., Varadarajan R., "Modeling and simulation of dynamics of chemical reactors," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 20 (4), pp. 240-246, 1997.
- [78] Shatynski J. J., Hanesian D., "Adiabatic kinetic studies of the cytidine/acetic anhydride reaction by utilizing temperature versus time data," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32 (4), pp. 594-599, 1993.
- [79] NIST, "National Institute of Standards and Technology," 2006.
- [80] UserCom7, "Spezifische Wärmekapazität messen," in *UserCom Mettler Toledo*, vol. 7, 1998.
- [81] DIN51007, "Thermische Analyse (TA)," Normenausschuss Materialprüfung im Deutsches Institut für Normung e.V., 1994.
- [82] Maloney T. C., "Messen der Porengrößenverteilung mittels DSC," in *UserCom Mettler Toledo*, vol. 12, 2000, pp. 15-17.
- [83] Reimann H., "Gezielte Einstellung von Porengrößen in anorganischen Membranen," in *Department Chemie*. Paderborn: Universität Paderborn, 2003.
- [84] Poli M., "Vermessung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten hyperverzweigter Polymer-Lösungsmittel-Systeme und ihre Bedeutung für die thermische Trennung azeotroper Systeme," in *Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik*. Berlin: TU Berlin, 2002.
- [85] VDI-Wärmeatlas, *VDI-Wärmeatlas*, vol. 8., überarb. und erw. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer, Verein Deutscher Ingenieure, 1997.
- [86] Merck, "Sicherheitsdatenblatt: Wasser; Essigsäureanhydrid; Essigsäure," Merck Chemie Datenbank, www.chemdat.de, 2004.

- [87] Schmidt, "persönliches Gespräch mit dem technischen Leiter der Degussa in Marl am 31.08.2004." Marl, 2004.
- [88] KDB, "Korea thermophysical properties Data Bank," 2005.
- [89] Brizzolaro D., "Persönliches Schriftwechsel," VESTOLIT GmbH & Co. KG, 2006.
- [90] Poli M., Steinbach J., "Influence of bubble nucleation on the pressure relief of non-reactive three-phase systems," *Chemical and Process Engineering*, vol. 28 (1), pp. 139-147, 2007.
- [91] Poli M., Steinbach J., "Influence of solids on the pressure relief of non-reactive three-phase systems," presented at 16th International Conference Process Engineering and Chemical Plant Design, Berlin, 2006.
- [92] Leonhardt J., Wagner S., "Universelle Auswertung und Simulation thermodynamischer Messungen - Benutzerhandbuch zu QTHERK, QKIN und QSIM," 1995.
- [93] Lexikon, "Meyers Lexikon online," Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, 2007.
- [94] Chen J. R., Lee C., Cheng C., Chou W. K., Ho T. C., "Pilot-Scale Study of Multi-Phase Venting from a Vessel at Elevated Pressure and Temperature," *Trans of the IChemE*, vol. 78 (B6), pp. 434-444, 2000.
- [95] Friedel L., Schecker J., Surma R., "Auslegungsempfehlung für die Vorhersage des Entlastungsquerschnitts bei der Notenspannung schäumender Systeme," *Technische Überwachung*, vol. 42 (9), pp. 27, 2001.
- [96] API520, *Sizing, Selection, and Installation of Pressure-Relieving Devices in Refineries; Part I - Sizing and Selection*, 7 ed: American Petroleum Institute, 2000.
- [97] Umweltbundesamt, "Ermittlung und Berechnung von Störfallablaufszszenarien nach Maßgabe der 3. Störfallverwaltungsvorschrift," in *Forschungsbericht 297 48 428, UBA-FB 000039/1*, vol. Texte 15/00, 2000.
- [98] Schmidt J., Westphal F., "Praxisbezogenes Vorgehen bei der Auslegung von Sicherheitsventilen und deren Abblaseleitungen für die Durchströmung mit Dampf/Flüssigkeits-Gemischen - Teil 2," *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, vol. 69 (8), pp. 1074 - 1091, 1997.
- [99] Leung J. C., "Simplified Vent Sizing Equations for Emergency Relief Requirements in Reactors and Storage Vessels," *AIChE Journal*, vol. 32 (10), pp. 1622-1634, 1986.
- [100] Henry R. E., Fauske H. K., "The two-phase critical flow of one-component mixtures in nozzles, orifices, and short tubes," *J. Heat Transfer* vol. 93 (5), pp. 179-187, 1971.
- [101] Edwards J. E., "Relief & Blowdown in Batch Processes," in *EUROPEAN CHEMCAD SYMPOSIUM 1999*, 1999.
- [102] Muschelknautz S., "LGC1: Kritische Massenstromdichte," in *VDI-Wärmeatlas*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1998.
- [103] Friedel L., Schecker J., "Physikalische Schwachstellen bei der dynamischen Simulation der Druckentlastung," *Technische Überwachung*, vol. 42 (6), pp. 26-32, 2001.
- [104] Friedel L., Korfmann S., "Predictive Accuracy of Design Methods for the Relief Cross-Sections on Chemical Reactors in the Case of Two-Phase Flow Discharge," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 22 (7), pp. 575 - 579, 1999.
- [105] Kataoka I., Ishii M., "Drift Flux Model for Large Diameter Pipe and New Correlation for Pool Void Fraction," *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 30, pp. 1927-1939, 1987.
- [106] Sheppard C. M., Morris S. D., "Drift-flux correlation disengagement models:1. Theory - Analytic and numeric integration details," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 44, pp. 111-125, 1995.
- [107] D'Alessandro P. E. R., "Emergency venting requirements for tempered systems considering partial vapor-liquid separation with disengagement parameters greater than unity part I: Model development," *Process Safety Progress*, vol. 23 (1), pp. 1-15, 2004.
- [108] Nikolasch T., Westphal F., "Charakterisierung der Schaumbildungsneigung von Reaktionsgemischen bei der Notenspannung von Chemiereaktoren," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 5 (74), pp. 616-617, 2002.
- [109] Coddington P., Macian R., "A study of the performance of void fraction correlations used in the context of drift-flux two-phase flow models," *Nuclear Engineering and Design* (215), pp. 199-216, 2002.
- [110] Sallet D. W., "On the prevention of two-phase fluid venting during safety valve action," *J. loss prev. process. ind.*, vol. 3 (1), pp. 53-58, 1990.
- [111] Ruckenstein E., "Heat transfer between vapor bubbles in motion and the boiling liquid from which they are generated.," *Chemical engineering science (Chem. eng. sci.)*, vol. 10, pp. 22-30, 1959.
- [112] Steinbach J., *Safety Assessment for Chemical Processes*. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: WILEY-VCH, 1999.
- [113] Guet S., Ooms G., Oliemans R. V. A., Mudde R. F., "Bubble size effect on low liquid input drift-flux parameters," *Chem. Eng. Sci.* (59), pp. 3315-3329, 2004.
- [114] Zuber N., Findlay J. A., "Average Volumetric Concentration in Two-Phase Flow Systems," *Journal of Heat Transfer*, vol. 87, pp. 453-468, 1965.
- [115] DINen1595, "Druckgeräte aus Borosilicatglas 3.3," Deutsches Institut für Normung e.V. 1997.