

# Simulation von Extraktionskolonnen mit verbesserter Stofftrans- portmodellierung

Sebastian Bock, BSc.

Graz, Dezember 2015



Sebastian Bock, BSc.

# **Simulation von Extraktionskolonnen mit verbesserter Stofftransportmodellierung**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Unter Mitwirkung von:  
Dipl.-Ing Eva Kalvoda

Graz, Dezember 2015

Masterarbeit  
für  
Sebastian Bock

Aufgabenstellung

In vergangenen Arbeiten wurde auf Basis von Einzeltropfenversuchen ein verbessertes Stofftransportmodell entwickelt. Dieses soll nun in der Simulation von Flüssig-Flüssig Extraktionskolonnen angewendet und mit vorhandenen Modellen verglichen werden.

Dazu wird das Modell in das vorhandene Simulationstool ReDrop eingearbeitet werden und anhand verschiedener Kolonneneinbauten validiert.

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, .....

.....

date

(signature)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit am Institut bedanken.

Ein großer Dank gilt meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Eva Cvetkovic für Ihr besonderes Bemühen um diese Arbeit. Sowohl die interessante Themenstellung als auch die ausgezeichnete Betreuung meiner Bachelorarbeit und der Konstruktionsübung waren ein wichtiger Beweggrund mich weiter mit diesem Thema zu beschäftigen.

Ein wichtiger Baustein bei der Absolvierung eines Studiums kann nur eine tolle Unterstützung der Familie sein. Gerade hier bin ich zuallererst meinen Eltern Gabriele und Andreas zu besonderem Dank verpflichtet, die mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben. Ein großer Dank gilt auch meiner Verlobten Judith, die mir stets die richtige Kombination aus Rückhalt und Freiraum während der Studienzzeit geboten hat.

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ReDrop, ein Programm zur Simulation von Extraktionskolonnen, erweitert. Die Stoffübergangsmodellierung wurde bisher basierend auf einem Sherwood-Ansatz zur Berechnung eines Stoffübergangskoeffizienten im Tropfen durchgeführt. In der erweiterten ReDrop-Version wird der Stoffübergang mit Hilfe eines Schalenmodells beschrieben. Dabei wird angenommen, dass der Stoffübergang in den beschriebenen Stoffsystemen durch den Transport innerhalb der dispersen Phase limitiert ist und mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann. Damit werden sämtliche konvektive und diffusive Vorgänge im Tropfen berücksichtigt. Um den hohen Berechnungsaufwand des Schalenmodells zu minimieren, wurde die optimale Schalenanzahl hinsichtlich Genauigkeit und Schnelligkeit ermittelt, sowie eine variable Zeitschrittweite in Abhängigkeit von Tropfendurchmesser und Schalenanzahl entwickelt. Dadurch kann die benötigte Rechenzeit für eine durchschnittliche Simulation reduziert werden. Weiters wurden das Modell und die Implementierung in ReDrop validiert und mit experimentellen Kolonnenendaten verglichen.

## Abstract

In the present work ReDrop, a simulation tool for countercurrent-extraction columns, was extended. Mass transfer calculation in ReDrop is currently based on a Sherwood number for the calculation of the mass transfer coefficient inside the drop. In the extended version of ReDrop mass transfer is calculated with a shell model. This approach assumes that mass transfer is limited by the dispersed phase. An effective diffusion coefficient, which describes molecular diffusion as well as convective parts, is used to describe the transport in the dispersed phase. To face the rising computation time, an optimal number of shells regarding accuracy and calculation time was determined and furthermore a variable time step size depending on drop diameter and shell number was introduced. This reduces the calculation time for an average simulation. Additionally, the model and the implementation in ReDrop were validated and compared to experimental column data.

---

## Inhalt

1	Einleitung .....	3
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Extraktion.....	4
2.1.1	Aufbau von Extraktionskolonnen.....	6
2.1.2	Grafische Berechnungsmethoden.....	8
2.1.3	HTU-NTU-Methode .....	10
2.1.4	Populationsbilanzen .....	11
2.2	Modellierung des Stoffaustausches .....	13
2.2.1	Zweifilmtheorie .....	13
2.2.2	Modell von Newman.....	15
2.2.3	Deformation des Tropfens.....	16
2.2.4	Weitere Effekte im Tropfen .....	17
2.2.5	Modell von Henschke (2003).....	18
2.2.6	Einzeltröpfenexperimente zur Ermittlung des Stoffaustausches .....	21
2.3	Das Simulationsprogramm ReDrop .....	22
3	Implementierung eines Schalenmodells.....	25
3.1	Überlegungen und Annahmen .....	25
3.2	Erstellung eines Testprogramms .....	27
3.3	Erzeugung der Schalenelemente in ReDrop.....	28
3.4	Stoffübergang mit Schalenmodell in ReDrop .....	29
3.4.1	Berechnung des Massenanteils in den Schalen.....	29
3.4.2	Auswirkungen der Schalenanzahl auf die Berechnungsdauer .....	31
3.4.3	Auswirkungen der Schalenanzahl auf die Genauigkeit .....	32
3.4.4	Berechnung eines variablen Simulationszeitschrittes .....	36
4	Implementierung des Schalenmodells in C++ .....	40
4.1	Variablendefinitionen .....	41
4.2	SetDropElementsSHE – Unterprogramm Tropfenerstellung.....	42
4.3	MassTransferSHE - Unterprogramm Stoffaustausch.....	43
5	Verifizierung und Validierung .....	45
5.1	Verifizierung SetDropElementsSHE .....	45
5.2	Verifizierung MassTransferSHE.....	45
5.3	Validierung.....	46
5.3.1	Vergleich des Stoffübergangs .....	46
5.3.2	Simulation von Technikumskolonnen.....	49
5.3.3	Vergleich der Simulationsdauer .....	53
6	Ausblick.....	56

---

7	Zusammenfassung.....	58
8	Symbolverzeichnis .....	59
9	Anhang.....	61
9.1	C++ - Codes .....	61
9.2	Abbildungsverzeichnis .....	61
9.3	Tabellenverzeichnis .....	62
9.4	Literaturverzeichnis.....	63
9.5	Ergebnisse aus Testprogramm.....	65
9.5.1	Eingabeparameter.....	65
9.5.2	Simulationsdauer Stofftransportberechnung .....	65
9.6	Verifizierung.....	66
9.6.1	Verifizierung SetDropElementsSHE.....	66
9.6.2	Verifizierung MassTransferSHE .....	68
9.7	Validierung.....	69
9.7.1	Stoffdaten für Validierung.....	69
9.7.2	Modellparameter für Validierung .....	70
9.7.3	Kolonnengeometrie für Validierung .....	70
9.7.4	Messdaten für Validierung .....	71
9.7.5	Simulationsdauer ReDrop .....	73
9.8	Programmcodes .....	74
9.8.1	Programmcode "MassTransferSHE" .....	74
9.8.2	Programmcode "SetDropElementsSHE" .....	79



## 1 Einleitung

Wer frühe Beispiele für Extraktionsprozesse sucht, findet fast ausschließlich Fest-Flüssig-Extraktionen wie das Kochen von Tee oder Kaffee. Auch das Extrahieren von Düften aus Pflanzen für die Herstellung von Parfums war schon früh ein bekannter Einsatzzweck.

Extraktion ist jedoch ein allgemeiner Begriff für einen Prozess, der Stoffe mittels eines flüssigen Lösungsmittels aus einem Ausgangsstoff gewinnt. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist ein junges Stofftrennverfahren, das im industriellen Maßstab zur selektiven Abtrennung von gelösten Wertstoffen oder Schadstoffen aus einer Trägermischung/-lösung verwendet wird.

Trotz der exponentiell steigenden Rechenleistung moderner Computer und des immer häufigeren Einsatzes des Extraktionsprozesses gibt es noch kein industriell eingesetztes Tool zur dynamischen Simulation von Extraktionskolonnen. Das Populationsbilanz-Tool ReDrop bietet einen Ansatz zur Berechnung von Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonnen auf der Basis von Einzeltropfenexperimenten, welche im Labormaßstab für jedes Stoffsystem ermittelt werden können.

Damit soll eine große Anzahl von Einbauten für die Gegenstromextraktion mit geringerem Aufwand getestet werden können, um eine optimale Trennleistung zu erreichen. Die ersten Untersuchungen zur mathematischen Erfassung der Wechselwirkungen und Effekte innerhalb der Kolonne reichen bereits einige Jahrzehnte zurück.

Im Rahmen dieser Forschung, die nun bereits seit mehr als einem Jahrzehnt intensiv von Studenten der RWTH Aachen und der TU Graz an dem Programm ReDrop betrieben wird, arbeitet DI Eva Kalvoda im Rahmen ihrer Dissertation seit bereits drei Jahren an einem neuen Stofftransportmodell.

Dieses basiert auf einem Schalenmodell, welches den Tropfen in diskrete Schalen aufteilen und den Stoffübergang durch instationäre Diffusion berechnen soll. Dabei sollen real auftretende Effekte innerhalb des Tropfens durch eine Korrelation des Diffusionskoeffizienten abgebildet werden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll das dazu benötigte Schalenmodell in ReDrop integriert werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die im Kapitel 2 behandelten theoretischen Grundlagen stellen den aktuellen Stand des Wissens dar und wurden, wenn nicht anders angegeben aus Lehrbüchern und Vorlesungsskripten zusammengetragen (Mersmann, et al., 2005) (Pfennig, 2013) (Sattler, et al., 2008) (Khinast, 2013).

### 2.1 Extraktion

Bei der Extraktion (lateinisch: extrahere = herausziehen) soll eine Transferkomponente (Solvat) aus dem beladenen Trägerstoff (Raffinatphase) in ein Lösungsmittel (Extraktionsmittel) transferiert werden. Produkte sind das gereinigte Raffinat und der mit der Transferkomponente beladene Extrakt. Bei der Transferkomponente handelt es sich sowohl um Wertstoffe, die als Produkt gewonnen werden sollen, als auch um Schadstoffe, die zum Beispiel aus einem Produktstrom gelöst werden sollen. Nach dem Extraktionsprozess muss das Extraktionsmittel in einem Reinigungsschritt regeneriert werden. Dies geschieht zum Beispiel durch die Destillation des Extraktes. Notwendig wird das, um sowohl den Wertstoff als reine Komponente zu gewinnen, als auch um das Extraktionsmittel zu regenerieren.

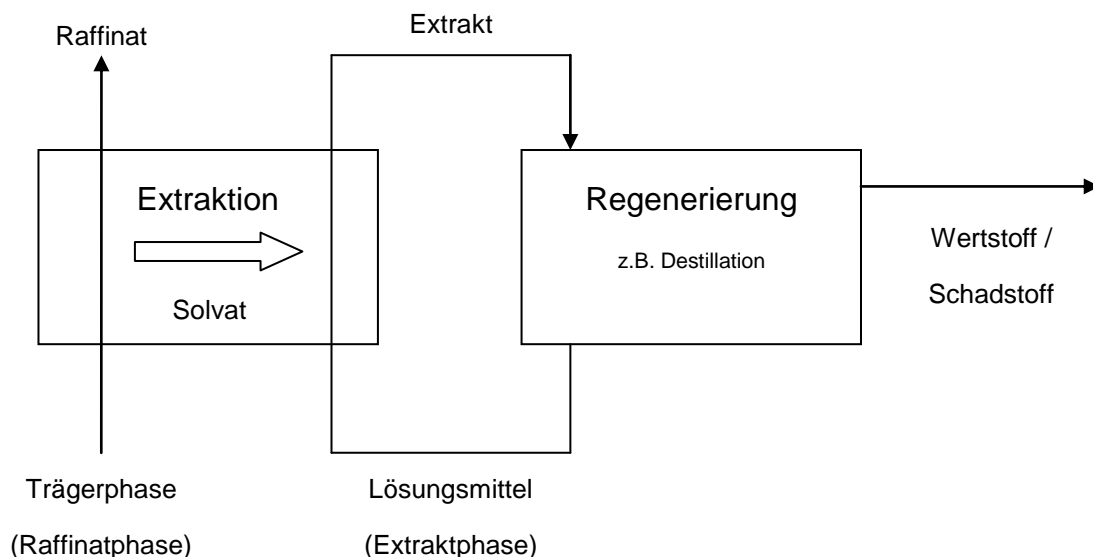


Abb. 2-1: Schema eines Extraktionsprozesses

Bei der Bezeichnung eines Extraktionsprozesses wird zuerst der Aggregatzustand der Primärlösung, anschließend der des Extraktionsmittels genannt. Dabei unterscheidet man:

- **Fest - Flüssig - Extraktion**

Klassische Beispiele sind, wie bereits erwähnt, das Herauslösen von Aromen aus Feststoffen zur Herstellung von Parfums oder das Brühen von Tee oder Kaffee.

- **Flüssig - Flüssig - Extraktion**

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird besonders im technischen Maßstab angewendet, um zum Beispiel thermisch sensible Wertstoffe zu gewinnen. In der Umwelttechnik werden Spurenverunreinigungen aus Abwässern extrahiert, im Bergbau wird die Extraktion zur Gewinnung von Metallen eingesetzt.

- **Gas - Flüssig - Extraktion**

Die Gas - Flüssig - Extraktion wird üblicherweise Absorption genannt. Dieser Prozess wird in der Abluftbehandlung bei Gaswäschern eingesetzt.

Es können grundsätzlich zwei verschiedene Mechanismen für den Stofftransfer verantwortlich sein.

Bei der physikalischen Extraktion ist die Triebkraft des Stofftransfers das thermodynamische Gleichgewicht des Solvats zwischen der Raffinatphase und dem Extraktionsmittel. Es ergibt sich daraus ein Dreistoffsystem. Eine technische Trennung ist möglich, wenn zwischen Trägerstoff und Lösungsmittel eine ausgeprägte Mischungslücke vorhanden ist. Eine geringe gegenseitige Löslichkeit ist Voraussetzung, um die beiden Phasen wieder voneinander trennen zu können. Die Größe der Mischungslücke und die Lage des Gleichgewichts bestimmen beim Extraktionsprozess die Höhe der Triebkraft.

Die Reaktivextraktion nützt eine chemische Reaktion zur Aufrechterhaltung der treibenden Konzentrationsdifferenz. Durch die Reaktion kann die maximale Triebkraft erhalten bleiben, indem die Transferkomponente von der Grenzfläche durch eine chemische Reaktion "abgezogen" wird. Der Vorteil einer Reaktivextraktion liegt im dadurch hohen Stofftransfer. Weiters kann durch eine geeignete Wahl des Reaktionsmittels die Selektivität der Trennung erhöht oder gar erst ermöglicht werden. Die Nachteile liegen besonders in der oft erschwerten Regenerierung des Extraktionsmittels, weiters sind geeignete Reaktionsmittel oft teuer in der Anschaffung.

### 2.1.1 Aufbau von Extraktionskolonnen

Es gibt mehrere Arten der Phasenführungen und Ausführungen von Extraktoren, die aufgrund der Trennaufgabe variiert werden:

Die einfachste Möglichkeit ist die einstufige Extraktion. Dazu werden vorwiegend Mixer-Settler-Anlagen verwendet. In diesen existieren zwei abgetrennte Bereiche, im Mischbereich werden die beiden Phasen zum Beispiel durch Rührwerke in möglichst intensiven Kontakt miteinander gebracht, bis sich das Gleichgewicht einstellt. Anschließend werden die Phasen entweder im Rührkessel bei Batch-Betrieb oder in einer Absetzkammer bei kontinuierlichem Betrieb wieder voneinander getrennt. Die Dauer der Trennung kann in Absetzversuchen ermittelt werden und hängt vom Energieeintrag durch den Rührer, von der Grenzflächenspannung, den daraus entstehenden Tropfendurchmessern und der Dichtedifferenz ab. Einen Einfluss darauf haben aber auch die in technischen Prozessen auftretenden Verunreinigungen und eventuell vorhandene oberflächenaktive Substanzen.

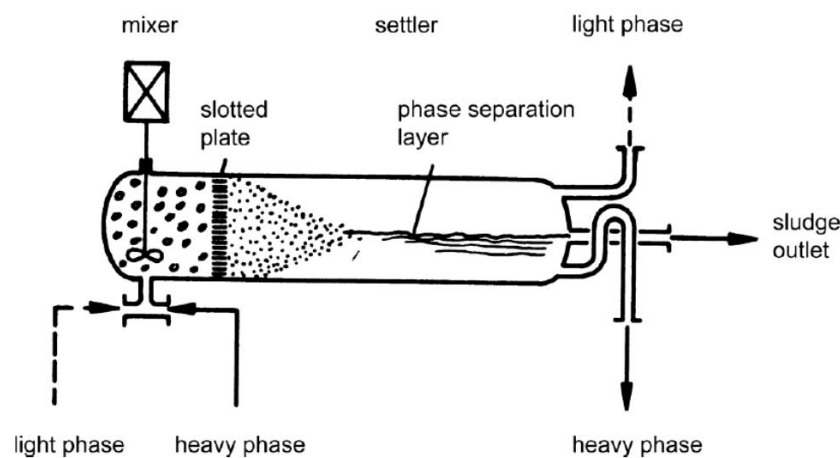


Abb. 2-2: Einstufige kontinuierliche Mixer-Settler-Einheit (Pfennig, 2013)

Im Kreuzstrombetrieb werden in mehreren separaten Trennstufen kleinere Mengen an Lösungsmittel verwendet. Damit stellt sich das Gleichgewicht öfter ein, die Trennleistung verbessert sich, verglichen mit derselben Lösungsmittelmenge im einstufigen Betrieb. Dies kann zum Beispiel durch Aneinanderreihung mehrerer Mixer-Settler-Stufen oder im Batch-Betrieb durchgeführt werden.

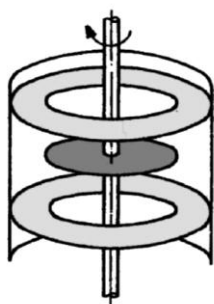
Die höchste Trennleistung bei gleichbleibendem Lösungsmiteleinsatz erhält man bei der Gegenstromextraktion. Die schwere Phase wird am Kopf der Kolonne aufgege-

ben, die leichtere am Boden der Kolonne. Durch den Disperser am Boden oder Kopf der Kolonne wird eine der beiden Phasen dispergiert. Dabei hängt die Tropfengröße vor allem von der Grenzflächenspannung ab.

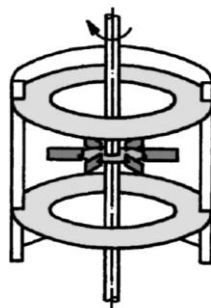
Eine ausreichende Dichtedifferenz des Stoffsystems ist unbedingt notwendig, um ein frühzeitiges Fluten der Kolonne durch zu geringe Sedimentationsgeschwindigkeiten zu vermeiden, und hohe Durchsätze zu erreichen. In klassischen statischen Kolonnen ohne Energieeintrag werden strukturierte Packungen oder Füllkörper, als auch Siebböden verwendet. Diese sollen für eine gleichmäßige Tropfengrößenverteilung sorgen. Dadurch soll die axiale Dispersion vermindert und eine Oberflächenvergrößerung und -erneuerung erreicht werden. Diese Kolonnentypen sind besonders für Stoffsysteme mit geringer Dichtedifferenz oder Oberflächenspannung geeignet, die durch einen übermäßigen Energieeintrag sehr früh zum Fluten neigen. Oft ist auch ein Energieeintrag nicht gewünscht, da, zum Beispiel in der Biotechnologie, Organismen in den beiden Phasen Schaden nehmen könnten.

Um den Stoffaustausch in der Kolonne durch erhöhten Energieeintrag zu verbessern, werden Gegenstromextraktionskolonnen als gerührte oder pulsierte Kolonnen ausgeführt. Zu den pulsierten Kolonnen zählen flüssigkeitspulierte Packungen, wie man sie auch in Destillation kennt oder auch flüssigkeitspulierte bzw. einbautenpulierte Siebbodenkolonnen.

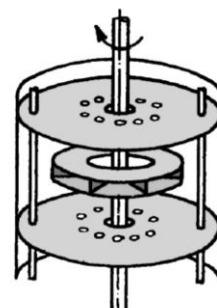
Zu den klassischen gerührten Kolonnen zählen der Rotating-Disc-Contactor (RDC), die Kühni- und die Oldshue-Rushton-Kolonne. Durch den Energieeintrag in pulsierten oder gerührten Kolonnen kann die Tropfengrößenverteilung und somit auch der Hold-Up gesteuert werden.



Rotating Disc Contactor / RDC



Oldshue-Rushton



Kühni-Extractor

**Abb. 2-3: Klassische gerührte Gegenstromextraktionskolonnen (Pfennig, 2013)**



Für die mehrstufige Gegenstromextraktion wird aus dem Dreiecksdiagramm die Anzahl der Theoretischen Trennstufen ermittelt. Zusammen mit einem empirisch zu ermittelnden HETS-Wert, der die Höhe einer theoretischen Trennstufe in der Kolonne beschreibt, lässt sich die Höhe der Kolonne ermitteln. Das Schema ist in Abb. 2-5 dargestellt.

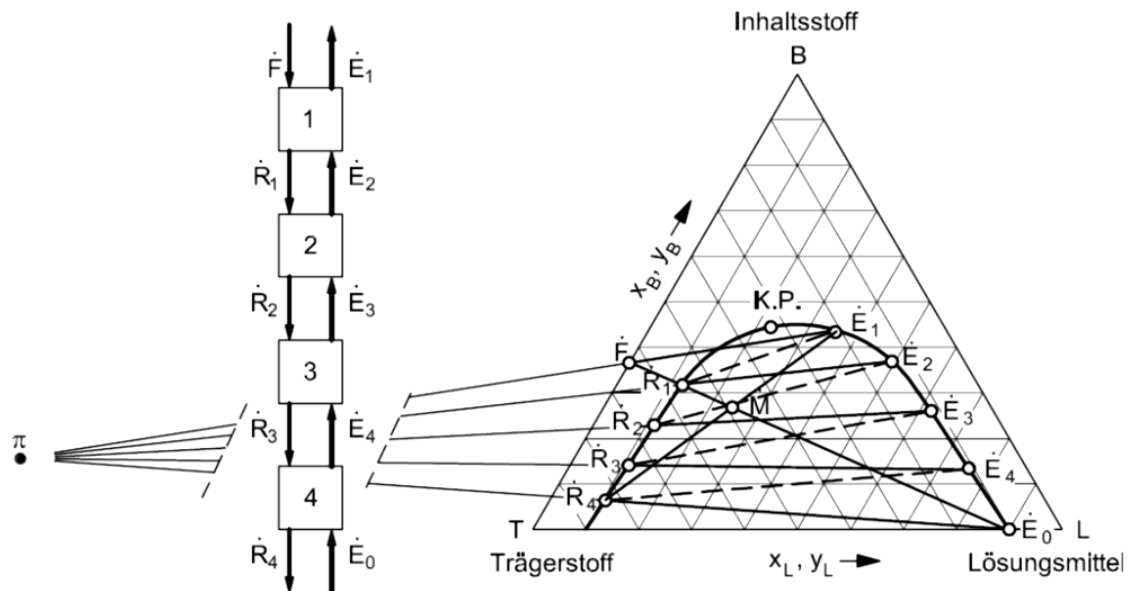


Abb. 2-5: Schema einer mehrstufigen Gegenstromextraktion im Dreiecksdiagramm (Mersmann, et al., 2005)

Eine weitere grafische Methode ist die Konstruktion der theoretischen Trennstufen im Beladungsdiagramm. Dazu wird eine Gleichgewichtsfunktion, entweder aus dem Dreiecksdiagramm abgeleitet oder durch den Nernst'schen Verteilungssatz gegeben, und eine Betriebsgerade eingezeichnet. Angelehnt an das McCabe-Thiele Diagramm kann eine Stufenkonstruktion durchgeführt werden. Diese Variante ist jedoch nur unter der Annahme der vollständigen Unlöslichkeit der beiden Phasen ineinander möglich bzw. muss die gegenseitige Löslichkeit in der Art der Darstellung des Beladungsdiagrammes berücksichtigt werden.

### 2.1.3 HTU-NTU-Methode

Möglich ist die Berechnung einer gegenstrombetriebenen Extraktionskolonne auch über die die HTU-NTU-Methode. HTU ist die Höhe einer Transfereinheit (height of transfer unit), NTU die Anzahl der Transfereinheiten (number of transfer units). Dabei wird vorausgesetzt, dass die beiden Phasen nicht ineinander mischbar sind und die Dichte als auch die Viskosität über die Kolonnenhöhe konstant sind. Weiters wird zur Berechnung des Stoffübergangs das Zweifilmmodell (siehe Kapitel 2.2.1) verwendet. Eine ideale Pfropfenströmung in der Kolonne wird vorausgesetzt.

Es wird über die Bilanz um ein differentielles Höhenelement folgende Gleichung für die Höhe der Kolonne erhalten:

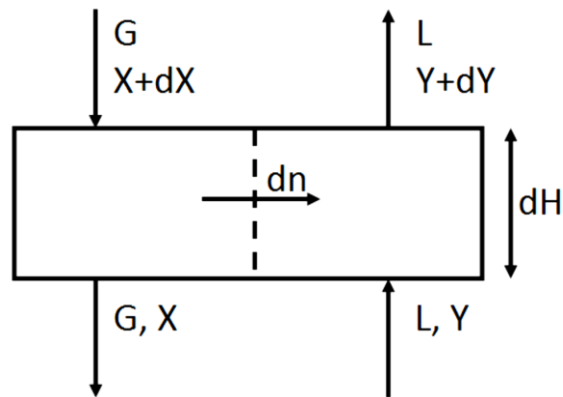


Abb. 2-6: Bilanz um ein differentielles Höhenelement

Aus den Bilanzgleichungen:

$$d\dot{n} = \dot{L} (y + dy) - \dot{L} * y = \dot{L} * dy \quad (2-1)$$

$$d\dot{n} = k_L (y - y^*) dA \quad (2-2)$$

$$dA = a * A_Q * dH \quad (2-3)$$

folgt:

$$H = \frac{\dot{L}}{k * a * A_Q} \int_{y_a}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*} \quad (2-4)$$



Der erste Term beschreibt die Höhe der Transfereinheit HTU, der zweite die Anzahl der Transfereinheiten NTU. Jedoch gilt diese Formel nur bei idealer Pfropfenströmung durch die Kolonne. Die axiale Dispersion in beiden Phasen wird vernachlässigt. Zur Höhe einer Transfereinheit kann für die Berücksichtigung der Rückvermischung ein empirischer Ansatz HDU (height of dispersion unit) hinzugefügt werden:

$$\overline{HTU} = HTU + \frac{D_{ax,c}}{v_c} + \frac{D_{ax,d}}{v_d} \quad (2-5)$$

nach: Sattler und Feindt (1995)

Dies gilt unter der Annahme, dass der Extraktionsfaktor  $\epsilon=1$  ist, was nach Sattler und Feindt (1995) für viele technische Stoffsysteme zutrifft. Für die Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten müssen empirische Ansätze genutzt werden, die abhängig von den verwendeten Einbauten in der Kolonne sind. Mit der HTU-NTU-Methode kann grundsätzlich die benötigte Kolonnenhöhe für eine gewünschte Trennleistung ermittelt werden, jedoch ist die Qualität der Aussage vom verwendeten Modell für den axialen Dispersionskoeffizienten abhängig.

#### 2.1.4 Populationsbilanzen

Die Lösung von Populationsbilanzen ist eine Möglichkeit zur Modellierung von Prozessen, die derzeit für viele verschiedene Bereiche der Verfahrenstechnik erforscht wird. Darunter fallen viele Themen der Partikeltechnik, wie die Granulierung oder Kristallisationsprozesse, aber auch Extraktionsprozesse stellen Anwendungsgebiete dar (Gerstlauer, et al., 2005).

Die Lösung von Populationsbilanzen stellt eine numerische, zeitdiskretisierte Methode der Berechnung dar. Es werden Spezies in Klassen sortiert, denen bestimmte Eigenschaften zugewiesen werden. Im Fall der Extraktion werden Tropfen nach dem Durchmesser klassiert, denen verschiedene Eigenschaften, auch innere Koordinaten genannt, zugewiesen werden (Dichte, Zusammensetzung, Tropfenlebensdauer, ...). Die äußeren Koordinaten beschreiben den Ort, an dem sich die Klasse befindet.

Die Populationsbilanz beschreibt die zeitliche Änderung in Abhängigkeit von verschiedenen Modellen, die die Entwicklung beschreiben. Es werden folgende Terme berechnet:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(u_i * n) + \frac{\partial}{\partial \xi}(R * n) = B - D \quad (2-6)$$

mit:

$\frac{\partial n}{\partial t}$	... Akkumulation von Partikeln an einem Ort
$\frac{\partial}{\partial x_i}(u_i * n)$	... Änderung durch Konvektion mit Geschwindigkeit u
$\frac{\partial}{\partial \xi}(R * n)$	... Änderung der internen Variablen mit einer Rate R
$B - D$	... "Birth and Death" von Partikeln, zB. durch Spaltung oder Koaleszenz

Im konkreten Fall des in dieser Arbeit bearbeiteten Simulationsprogramms ReDrop werden einzelnen Tropfen die Eigenschaften (innere Variablen) und die Position in der Kolonne (äußere Variable) zugewiesen. Die Entwicklung von einigen internen Variablen wie Konzentration und Masse wird durch einfache Modelle (z.B. Stofftransport) berechnet.

Für andere Variablen wie die Tropfengröße oder für Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge werden Monte-Carlo-Methoden eingesetzt. Diese berechnen auf Basis von Wahrscheinlichkeiten und Zufallszahlen eine dynamische Entwicklung für das Erstellen und Verschwinden von Tropfen ("Birth and Death"). Weiters werden bei der Tropfengrößengenerierung und der Modellierung der axialen Dispersion Wahrscheinlichkeitsmodelle kombiniert mit Zufallszahlen eingesetzt.

## 2.2 Modellierung des Stoffaustausches

Bereits seit geraumer Zeit wird versucht, den Stoffaustausch zwischen zwei Phasen zu beschreiben. Es existiert eine große Anzahl an Modellen und Berechnungsmöglichkeiten. Es sollen die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen für die hier vorgestellte Stoffübergangsberechnung erläutert werden.

Als wichtigstes Grundlagenmodell in der Berechnung des Stoffaustausches zwischen zwei fluiden Medien ist das Zweifilmmodell zu nennen.

### 2.2.1 Zweifilmtheorie

Die Zweifilmtheorie (Whitman, et al., 1962) geht davon aus, dass die Übergangskomponente zwischen zwei fluiden Phasen während des Transports von Phase 1 nach Phase 2 drei Stoffübergangswiderstände zu überwinden hat:

1. Transport von der Filmgrenze der Phase 1 an die Phasengrenzfläche
2. Transport durch die Phasengrenzfläche hindurch
3. Transport von der Phasengrenzfläche an die Filmgrenze der Phase 2

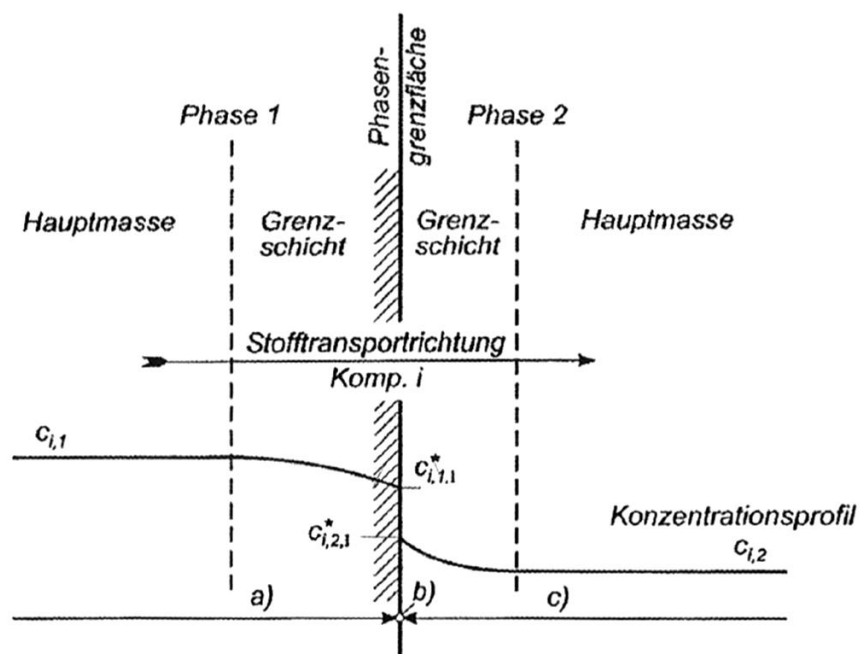


Abb. 2-7: Schema des Zweifilmmodells (Mersmann, et al., 2005)

Es wird von der häufig zutreffenden Annahme ausgegangen, dass die Geschwindigkeit des Stofftransportes nur vom Fluidfilm an der Phasengrenze kontrolliert wird. Bis an die Grenze des Fluidfilms herrscht die Bulkkonzentration der einzelnen Phasen 1 und 2.

Weiters wird angenommen, dass an der Grenzfläche beide Phasen durch deren Grenzflächenspannung und Viskosität die idente "Grenzflächengeschwindigkeit" längs der Phasengrenzfläche besitzen. Daraus folgt die Annahme, dass Konzentrationsdifferenzen nicht längs der Grenzschicht, sondern nur in der in Abb. 2-7 eingezeichneten Stofftransportrichtung auftreten.

Für den Transport durch die Phasengrenzfläche (Schritt 2) soll gelten, dass die Phasengrenze unendlich dünn ist, und somit Phasengleichgewicht herrscht. Sie selbst bietet keinen Widerstand gegen den Stoffaustausch.

Die Stoffübergangswiderstände in den Grenzschichten werden mit Koeffizienten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  beschrieben. Daraus folgt für den übergehenden flächenspezifischen Stoffmengenstrom:

In der kontinuierlichen Phase:

$$\dot{n}_1 = \beta_c (x_\infty - x_I^*) \quad (2-7)$$

In der dispersen Phase:

$$\dot{n}_2 = \beta_d (y_I^* - y_\infty) \quad (2-8)$$

Für die Annahme, dass an der Grenzfläche Phasengleichgewicht herrscht, gilt der Nernst'sche Verteilungssatz:

$$K = \frac{y_I^*}{x_I^*} \quad (2-9)$$

Mit (2-9) in (2-7):

$$\frac{\dot{n}_1}{\beta_1} = \left( x_\infty - \frac{y_I^*}{K} \right) \quad (2-10)$$

Erweiterung von (2-8):

$$\frac{\dot{n}_2}{\beta_2} * \frac{1}{K} = \frac{1}{K} * (y_I^* - y_\infty) \quad (2-11)$$

Summation von (2-10) und (2-11):

$$\frac{\dot{n}}{\beta_1} + \frac{\dot{n}}{\beta_2 * K} = (x_\infty - \frac{1}{K} y_\infty) \quad (2-12)$$

$$\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2 * K}} (x_\infty - \frac{y_\infty}{K}) \quad (2-13)$$

Äquivalent ergibt sich:

$$\dot{n} = \frac{1}{\frac{K}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} (K x_\infty - y_\infty) \quad (2-14)$$

Für den Massenstrom über die Oberfläche einer Kugel, wie die Extraktion an einem Tropfen oft idealisiert wird, ergibt sich aus (2-14):

$$\dot{m} = \frac{1}{\frac{K}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} A * M * (K x_\infty - y_\infty) \quad (2-15)$$

Mit dieser Gleichung kann der Stoffdurchgang durch die Phasengrenzfläche mit Kenntnis der Stoffübergangskoeffizienten, des Gleichgewichtskoeffizienten und der Bulkkonzentration berechnet werden. Das Zweifilmmodell ist ein Standardansatz zur Beschreibung des Stofftransportes zwischen zwei fluiden Phasen.

### 2.2.2 Modell von Newman

In einer Publikation von Newman (1932) findet der Autor eine analytische Lösung für die Diffusion von Feuchtigkeit aus porösen Kugeln. Dies kann als umgekehrtes Äquivalent eines ideal kugelförmigen Tropfens gesehen werden, in den ein Stoff aus einer umgebenden kontinuierlichen Phase eindringt.

Es wird versucht, eine analytische Lösung für die eindimensionale rotationssymmetrische Transportgleichung ohne Konvektion in Kugelkoordinaten (entspricht der dreidimensionalen Wärmeleitungsgleichung) einer Kugel zu finden:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (2-16)$$

Ohne Herleitung gibt Newman eine Lösung der Differentialgleichung an:

$$\frac{w_d - w_d^*}{w_{d,0} - w_d^*} = -\frac{2R}{\pi r} * \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{i} \sin\left(\frac{i\pi r}{R}\right) * \exp\left(-i^2 Dt \left(\frac{\pi}{R}\right)^2\right) \quad (2-17)$$

Dabei wurde die Annahme getroffen, dass die Konzentration in der umgebenden kontinuierlichen Phase zu jeder Zeit konstant ist ( $w_d - w_c^* = 0$  bei  $r=R$ ), sowie, dass die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt 0 in der Kugel an jedem Ort dieselbe ist ( $w_d = w_{d,t=0}$  bei  $t = 0$ ).

Eine analytische Lösung zur Berechnung der Konzentration in einem Tropfen zu jedem Zeitpunkt an einem beliebigen Radius ist somit vorhanden, jedoch gilt diese nur bei gleichbleibender Konzentration im umgebenden Medium.

### 2.2.3 Deformation des Tropfens

Diese beiden genannten Modelle basieren auf einer idealisierten Vorstellung des Stofftransportvorgangs. Eine Beobachtung, die man oft auch in Blasensäulen mit Luft in Wasser machen kann, ist die Deformierung der Blasen, je größer diese werden. Sie bilden zuerst ellipsoide Körper um bei weiterer Vergrößerung eine Haubenform anzunehmen. Denselben Effekt gibt es auch bei Tropfen in Extraktionskolonnen, wobei die Größenordnung der Tropfen viel kleiner ist. Der Übergang zum oszillierenden, ellipsoiden Tropfen wird bei den verwendeten Standardtestsystemen bereits ab zwei bis fünf Millimeter (Henschke, 2003) festgestellt. Weiters kann bereits im noch annähernd kugelförmigen Tropfen eine innere Zirkulation festgestellt werden (siehe Abb. 2-8).

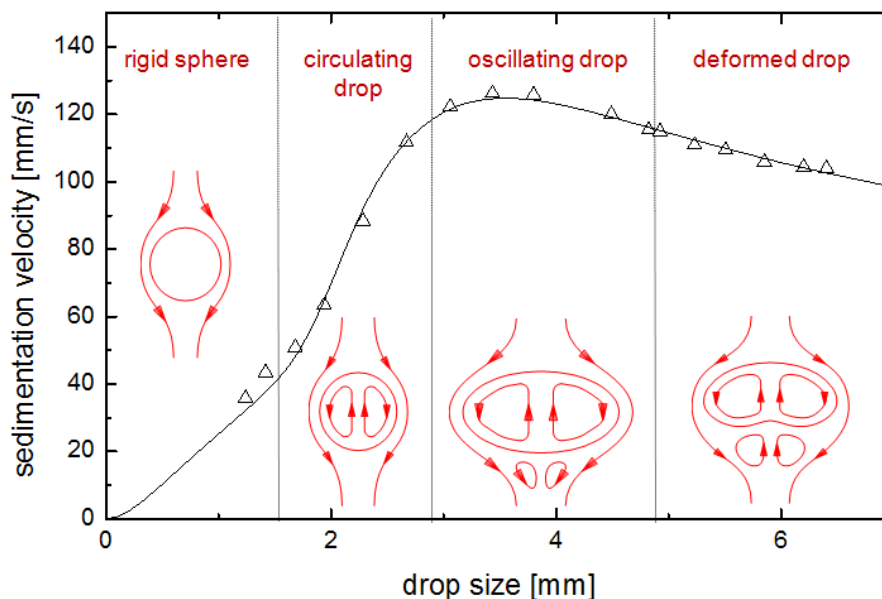


Abb. 2-8: Hydrodynamische Bereiche der Einzeltropfensedimentation nach Henschke (2003)

Der Übergang vom starren Tropfen zum zirkulierenden Tropfen ist fließend und ändert sich je nach Stoffsystem. Er hängt vor allem von der Stofftransportrichtung, Oberflächenspannung und Viskosität des Tropfens ab. Eine weitere Erhöhung der Tropfengröße führt zu einem ellipsoiden, und anschließend deformierten Tropfen. Diese Formen sind instabil, wodurch es zu ständigen Veränderungen der Form und Oberfläche kommen kann.

Eine bedeutende Auswirkung auf das Auftreten der internen Zirkulation im Tropfen hat sowohl die Reinheit des Stoffsystems, als auch das Vorhandensein von Verunreinigungen und Tensiden. Diese behindern die interne Zirkulation, wodurch sie erst bei größeren Tropfendurchmessern einsetzt und nicht das gesamte Tropfenvolumen erfasst.

#### 2.2.4 Weitere Effekte im Tropfen

Es existieren weitere den Stofftransport beeinflussende Vorgänge im Tropfen wie zum Beispiel die Maragonikonvektion oder ungeordnete Eruptionen an der Phasengrenzfläche. Diese werden unter anderem in der Dissertation von Wegener (2009) genauer behandelt.

An dieser Stelle sei gesagt, dass die konvektiven und turbulenten Stofftransportanteile in ReDrop nicht direkt implementiert werden, sondern mit einem effektiven Diffusionskoeffizient angenähert werden.

### 2.2.5 Modell von Henschke (2003)

Für die Berechnung von physikalischem Stofftransport in ReDrop ist derzeit nur das Modell von Henschke geeignet. Dazu werden aus theoretischen Überlegungen heraus die Stoffübergangskoeffizienten für ein Zweifilmmodell hergeleitet. Das Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche wird mit dem physikalischen Gleichgewichtskoeffizienten  $K$  beschrieben. Der Stoffübergangswiderstand in der kontinuierlichen Phase wird viel geringer angenommen als in der dispersen Phase, es wird  $\beta_c$  mit

$$\beta_c \rightarrow \infty \quad (2-18)$$

angenähert. Dadurch bleibt für den übergehenden Massenstrom:

$$\dot{m} = \beta_d * A * \rho * (K w_{c,\infty} - w_{d,\infty}) \quad (2-19)$$

Zur Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten in der dispersen Phase wurde das Konzentrationsprofil im Tropfen durch ein Schalenmodell angenähert. Für den Fall einer gleichbleibenden Konzentration in der kontinuierlichen Phase hat Newman (siehe Kap. 2.2.2) bereits eine analytische Lösung gefunden.

Nach dem ersten Fick'schen Gesetz gilt für den diffusiven Stoffstrom, der durch ein Konzentrationsgefälle erzeugt wird gilt:

$$J = -D \frac{\partial y}{\partial r} \quad (2-20)$$

beziehungsweise:

$$\frac{\dot{m}}{A} = -D * \rho \frac{\partial w_d}{\partial r} \quad (2-21)$$

Aus dem Konzentrationsprofil in der dispersen Phase in Verbindung mit dem spezifischen übergehenden Massenstrom  $\frac{\dot{m}}{A}$  aus Glg. (2-19) und (2-21) lässt sich, durch den Gradienten an der Phasengrenzfläche  $\left. \frac{dw_d(r,t)}{dr} \right|_{r=R}$  ein Stoffübergangskoeffizient herleiten:

$$\beta_d(t) = \frac{D_{eff}}{w_d^*(t) - \bar{w}_d(t)} \left. \frac{\partial w_d(r,t)}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (2-22)$$



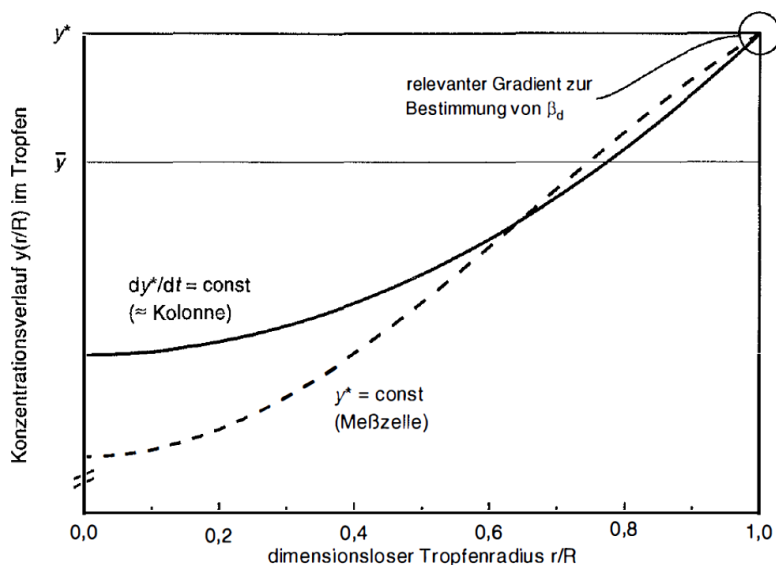


Abb. 2-9: Konzentrationsverläufe im Tropfen nach langer Verweildauer (Henschke, 2003)

Mithilfe des Schalenmodells konnten nun die in Abb. 2-9 gezeigten Konzentrationsverläufe im Tropfen angenähert werden. Daraus folgt für die beiden Grenzfälle eines konstanten Konzentrationsprofils (=Grenzfall Kolonne) und einer konstanten Konzentration (=Messzelle) der kontinuierlichen Phase:

$$\beta_d \Big|_{\frac{dy}{dt} = const} \cong 1,5 * \beta_d \Big|_{y^* = cont.} \tag{2-23}$$

Abgeleitet kann daraus auch die Umrechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Einzeltropfenexperiment als Näherung von Fall A und der Kolonnensimulation als Näherung von Fall C werden.

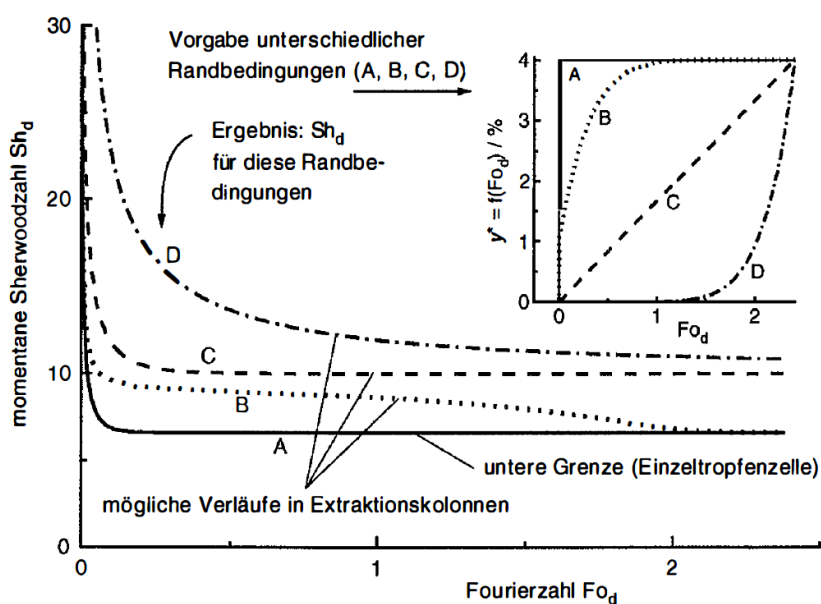


Abb. 2-10: Einfluss unterschiedlicher zeitlicher Konzentrationsänderungen in der kontinuierlichen Phase auf den Stoffaustausch aus (Henschke, 2003)

In Abb. 2-10 wird der Verlauf der Sherwoodzahl, aufgetragen über der Tropfenfourierzahl ( $Fo = \frac{D \cdot t}{r^2}$ ) für diese Grenzfälle dargestellt. Die Sherwoodzahl für den Fall C eines linearen Konzentrationsprofils in der kontinuierlichen Phase lässt sich nach Henschke (2003) gut mit

$$Sh_d = \sqrt{\frac{4}{\pi Fo_d} + \pi^4} \quad (2-24)$$

annähern. Für den Fall eines sprunghaften Anstiegs auf eine konstante Konzentration wird folgende Gleichung angegeben:

$$Sh_d = \sqrt{\frac{4}{\pi Fo_d} + \frac{4\pi^4}{9}} \quad (2-25)$$

Mit der Definition der Sherwoodzahl

$$Sh_d = \frac{\beta_d \cdot d}{D_{eff}} \quad (2-26)$$

kann nun die Stoffübergangszahl in Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Der effektive Diffusionskoeffizienten wurde von Pfennig und Henschke (2004) mit folgender Gleichung beschrieben:

$$D_{eff} = D_d + \frac{v_\infty \cdot d}{C_{IP} \cdot \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c}\right)} \quad (2-27)$$

Dabei wird mit dem ersten Term der Grenzfall der reinen Diffusion beschrieben, mit dem zweiten Term die Turbulenzeffekte innerhalb des Tropfens. Die Form des zweiten Terms entspricht einer empirischen Regression von Handlos und Baron (1957), wobei der konstante Faktor im Nenner durch deinen anpassbaren Parameter ersetzt wurde.  $C_{IP}$  ist der Instabilitätsparameter, der an Einzeltropfenexperimente angepasst wird. Damit können Effekte wie die interne Zirkulation im Tropfen empirisch erfasst werden.

### 2.2.6 Einzeltropfenexperimente zur Ermittlung des Stoffaustausches

Zur Ermittlung des Verhaltens des zu simulierenden Stoffsystems muss eine Reihe von Experimenten am Einzeltropfen erfolgen. Unter anderem muss der Stofftransport genauer betrachtet werden. Für diesen Zweck sind Versuchsstände gemäß der folgenden Skizze bekannt:

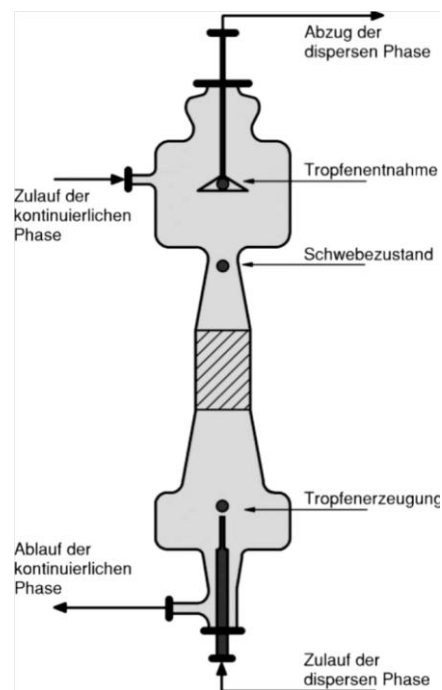


Abb. 2-11: Abbildung der Stoffaustauschmesszelle (ReDrop Handbuch, 2009)

Es werden Tropfen mittels Dosiereinheit aufgegeben, die durch einen einsetzenden Gegenstrom der kontinuierlichen Phase in der Kolonne eine beliebige Verweilzeit erreichen können. Anschließend wird die Endkonzentration der dispersen Phase ausgewertet. Es müssen mehrere Messungen bei verschiedenen Verweilzeiten und Tropfengrößen durchgeführt werden, um einen aussagekräftigen Datensatz zu erhalten. Die Konzentration in der kontinuierlichen Phase kann dabei als konstant angesehen werden. Der effektive Diffusionskoeffizient wird dann durch eine Regression der Lösung von Newman an die Messdaten angepasst, wodurch der Instabilitätsparameter  $Cip$  ermittelt wird. Durch den in Kapitel 2.2.5 gezeigten Zusammenhang kann dieser Wert umgerechnet werden.

Eine neue Idee, die die reale Situation in der Kolonne besser abbilden soll, ist die Aufprägung eines Konzentrationsprofils während des Einzeltropfenexperiments. Die Entwicklung dieser Methode wird derzeit von DI Eva Kalvoda durchgeführt.

### 2.3 Das Simulationsprogramm ReDrop

Die Auslegung der Größe von Extraktionskolonnen wird bis heute hauptsächlich durch den Scale-Up von Ergebnissen aus Technikumsversuchen vorgenommen. Dazu werden, je nach Kolonneneinbauten, andere Korrelationen verwendet.

ReDrop wurde als Simulationsprogramm für die Flüssig-Flüssig-Extraktion im Gegenstrombetrieb konzipiert. Der Name kommt von der Abkürzung für "Representative Drops", der auch die Grundlage des Programms erklärt. Es soll eine repräsentative Anzahl an Tropfen simuliert werden, um von Versuchen an einzelnen Tropfen auf den Kolonnenbetrieb umrechnen zu können.

Im Programm sind verschiedene Modelle zur Beschreibung der Effekte in der realen Kolonne integriert, welche auf den Daten von Einzeltropfenmessungen basieren. Es werden folgende verschiedene Bereiche unterschieden:

- Tropfensedimentation

Die Tropfensedimentation beschreibt den Aufstieg der Tropfen aufgrund der Dichtedifferenz, der Tropfenform und der internen Zirkulation. Die erforderlichen Messdaten aus Einzeltropfenexperimenten beinhalten die freie Sedimentationsgeschwindigkeit des Tropfens in einer endlos ausgedehnten kontinuierlichen Phase. Dazu werden an das Modell von Henschke (2003) drei Parameter angepasst.

- Stofftransport

Es kann sowohl physikalischer als auch reaktiver Stofftransport simuliert werden. Einzeltropfenversuche liefern die Konzentration in Abhängigkeit von der Tropfenverweilzeit. Diese werden, wie bereits in Kapitel 2.2.5 beschrieben mit einem Parameter angepasst.

- Tropfenkoaleszenz und Bruchverhalten

Beide Effekte werden getrennt voneinander betrachtet. In Einzeltropfenexperimenten werden Wahrscheinlichkeitsverteilungen für Bruch- und Koaleszenzereignisse festgelegt und während der Simulation durch Zufallszahlen Tropfen ausgewählt, die zerfallen oder koaleszieren.

- Weitere Modelle

In das Programm sind weitere Modelle für die Beschreibung von Schwarmeffekten und Einbauten sowie ein Modell zur Berechnung der axialen Rückvermischung integriert.

Es wird jedoch nicht die gesamte Kolonne simuliert, denn für aussagekräftige Ergebnisse werden ungefähr 1000 Tropfen pro Meter Kolonnenhöhe benötigt (Kalem, et al., 2011). Dadurch lassen sich Technikumskolonnen bereits mit zufriedenstellender Genauigkeit abbilden.

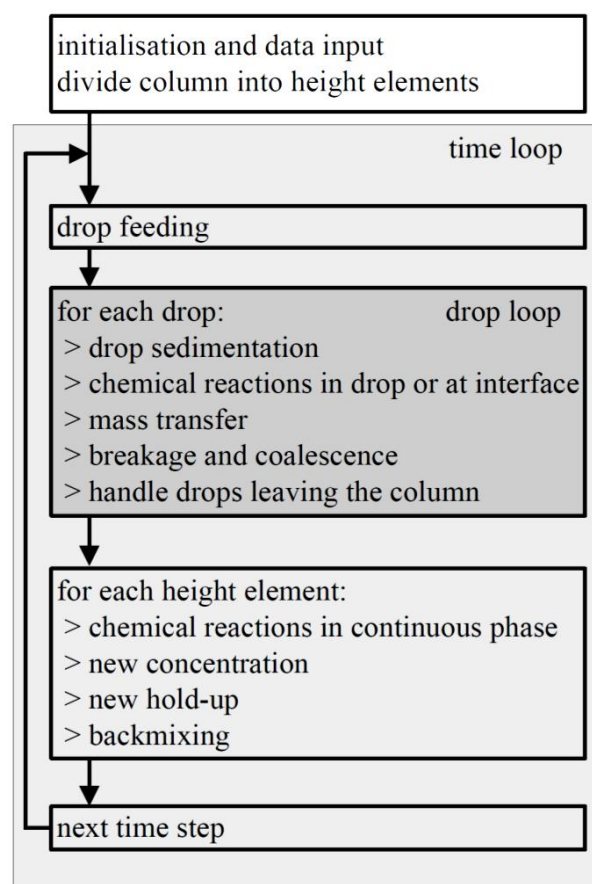


Abb. 2-12: Ablaufschema des ReDrop Algorithmus (Pfennig et.al., 2009)

In obenstehender Grafik ist das Ablaufschema des ReDrop-Algorithmus gezeigt. Die Kolonne wird zuerst initialisiert, anschließend wird in jedem Zeitschritt der Tropfenfeed am Disperser und für jeden Tropfen in der Kolonne Sedimentation, Stofftransport und Spaltung- und Koaleszenz berechnet.

In der kontinuierlichen Phase wird anschließend die neue Konzentration, der Hold-Up und die axiale Rückvermischung berücksichtigt. Derzeit sind zur Modellierung des Stofftransports erst zwei Modelle im Programm hinterlegt

- **Modell von Henschke (2003)**

Das Modell von Henschke wurde bereits in Kapitel 2.2.5 genauer behandelt.

- **Schalenmodell für Reaktivextraktion**

Das bereits implementierte Schalenmodell für Reaktivextraktion berechnet die Diffusion der einzelnen Komponenten in der dispersen Phase, die Konzentrationsänderung durch Reaktionen an der Tropfenoberfläche, als auch durch Gleichgewichtsreaktionen innerhalb des Tropfens. Es sind verschiedene Modelle zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten implementiert. Genauer betrachtet soll dieses Modell jedoch nicht werden, da es nicht für die physikalische Extraktion adaptiert werden kann.

Weiterführende Informationen zum Programmaufbau gibt das ReDrop Handbuch (Pfennig et.al., 2009).

### 3 Implementierung eines Schalenmodells

#### 3.1 Überlegungen und Annahmen

Zur Erstellung der Schalenelemente wird der Tropfen in volumengleiche Segmente aufgeteilt, welche von außen nach innen (mit "n" ansteigend von 0) nummeriert werden.

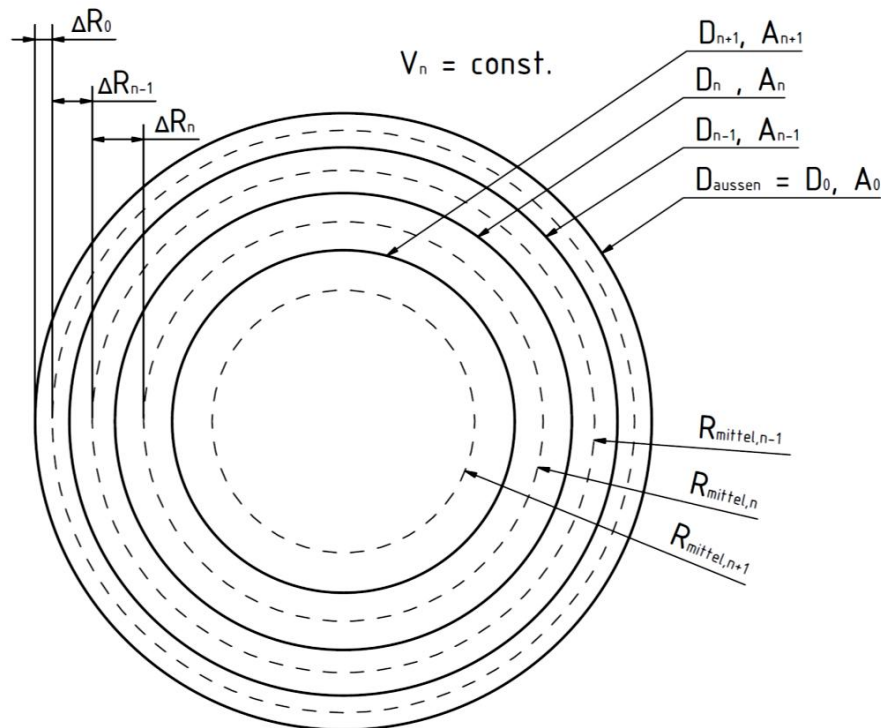


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Schalenelemente

In Segment mit dem Außendurchmesser  $D_n$  wird die für den Stofftransfer relevante Oberfläche der Schale berechnet. Weiters wird der mittlere Radius im Schalenelement mit

$$R_{\text{mittel},n} = \frac{D_n + D_{n-1}}{4} \quad (3-1)$$

berechnet. Die für den Stoffaustausch relevante Distanz der mittleren Radien wurde mit

$$\Delta R_n = R_{\text{mittel},n+1} - R_{\text{mittel},n} \quad (3-2)$$

ermittelt.

Lediglich der äußerste mittlere Radius wird abweichend berechnet, da hier der Stoffaustausch mit der Phasengrenzfläche berechnet wird. Unter der Annahme, dass an der Phasengrenzfläche die Gleichgewichtskonzentration herrscht, muss dieser zu

$$\Delta R_0 = \frac{D_0}{2} - R_{mittel,0} \quad (3-3)$$

ermittelt werden.

Durch die Aufteilung des Tropfens in diskrete Schalen und die Berechnung des Stoffaustausches zwischen diesen werden jedoch auch einige Annahmen getroffen bzw. reale Effekte vernachlässigt:

Die Volumenänderung des Tropfens würde eine Regenerierung der Schalen in jedem Zeitschritt notwendig machen. Dadurch würde die Rechenzeit und der numerische Fehler durch die wiederholte Regenerierung der Schalenelemente ansteigen. Die Volumenänderung wurde deswegen in dieser Version nicht weiter berücksichtigt.

Je größer Tropfen in Kolonnen werden, desto weniger ist von einer idealen runden Form auszugehen. Die Grenzflächeninstabilitäten nehmen zu, wodurch keine Rotationssymmetrie mehr gegeben ist.

Weiters haben Tropfen ab einem bestimmten Durchmesser, wie in Abb. 2-8 gezeigt, eine innere Zirkulation. Dieser Durchmesser hängt von mehreren Faktoren wie der Oberflächenspannung, dem Durchmesser, der Viskosität und der Sedimentationsgeschwindigkeit des Tropfens ab. Diese konvektiven und turbulenten Anteile können mit diesem Schalenmodell nicht direkt abgebildet werden, und werden durch den effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben. Da zum Zeitpunkt der Erstellung der Arbeit die Betreuerin DI Eva Kalvoda ihre Forschung an einer verbesserten Näherung des effektiven Diffusionskoeffizienten nicht abgeschlossen hatte, wurde zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten das Modell von Henschke (2003) übernommen.

Die Annahme, dass der Transport innerhalb der dispersen Phase der limitierende Schritt ist, wurde übernommen. Eine Berücksichtigung des Stoffübergangswiderstands in der kontinuierlichen Phase wäre mittels Stoffübergangskoeffizienten möglich, ist aber in dieser Arbeit nicht vorgesehen.



Deswegen kann zusammen mit der Annahme, dass innerhalb der Grenzfläche kein Stoffübergangswiderstand herrscht, die Konzentration an der Phasengrenzfläche folgendermaßen definiert werden:

$$y^* \Big|_{r=\frac{D_{Tropfen}}{2}} = K x_{\infty} \quad (3-4)$$

### 3.2 Erstellung eines Testprogramms

Für die spätere Durchführung der Verifizierung und Validierung wurde eine Testumgebung in C++ programmiert, um Programmcodes genauer zu analysieren und Auswertungen durchzuführen.

Es wurden dieselben Variablen und Arrays angelegt, wie im Programmcode von ReDrop. In der Testumgebung können nun beliebige berechnete Werte in ein Textfile geschrieben werden. Das Programm läuft in der Windows-Kommandozeile, kann bis zu 100 Tropfen anlegen und anschließend den Stofftransport für bis zu 100 Schalen berechnen. Im Programmcode können die Stoffdaten, der Tropfendurchmesser, die Zeitdauer der Simulation und einige weitere Variablen geändert werden.

Diese Testumgebung wird für folgende Arbeiten benötigt:

- Verifizierung Unterprogramme Tropfenschalenerstellung und Stofftransport
- Berechnung der Sherwoodzahl
- Vergleich der Berechnungsdauer Stofftransport für verschiedene Programmversionen

Dazu wurden, falls nicht anders angegeben, die Simulationsdaten aus Anhang 9.5.1 verwendet.

### 3.3 Erzeugung der Schalenelemente in ReDrop

Die Schalenelemente werden volumenäquivalent mit der gewünschten Anzahl der Schalen  $N_{\text{Radius}}$  erstellt. Die dazu erforderlichen Schalengeometrien (Außenradius und Innenradius der Schale, Oberfläche, Abstand zwischen den Mittelpunkten der Schalenelemente) zur späteren Berechnung des Stoffaustauschs werden erstellt.

Die einzelnen Schalenelemente und dazugehörigen Variablen müssen bei jeder Neubildung des Tropfens erstellt und initialisiert werden. Dies kann durch folgende Vorgänge erforderlich werden:

1. Neue Tropfen im Feed
2. Neue Tropfen im Side-Feed
3. Tropfenkoaleszenz
4. Tropfenspaltung

Bei der Erstellung neuer Tropfen wird jeweils dieselbe Konzentration in alle Schalenelemente geschrieben. Die Masse der Komponenten in den Schalenelementen wird anschließend über die Dichte und das Volumen berechnet. Diese Konzentration wird beim Programmaufruf an das Unterprogramm übergeben.

Während des Koaleszenzvorgangs wird angenommen, dass durch die hohe Turbulenz eine Vermischung im Tropfen eintritt. Bei der Tropfenkoaleszenz wird außerhalb des Unterprogramms die neue mittlere Konzentration im Tropfen berechnet und in alle Schalenelemente geschrieben. Das Volumen ergibt sich aus der Gesamtmasse des neuen Tropfens.

Bei der Tropfenspaltung wird die Konzentration des jeweiligen Muttertropfens in die entsprechenden Schalen der Tochtertropfen geschrieben. Dazu wird das Konzentrationsprofil des Muttertropfens beim Programmaufruf mit übergeben.

### 3.4 Stoffübergang mit Schalenmodell in ReDrop

Die Abfolge zur Berechnung des Stoffübergangs ist:

1. Initialisierung der benötigten Variablen
2. Berechnung der Zeitschrittweite
3. Berechnung der übergehenden Masse zwischen den Schalen
4. Berechnung der neuen Masse jeder Komponente in den Schalenelementen
5. Berechnung der Konzentration und Summierung der weiteren Tropfenvariablen

Diese Vorgangsweise stellt durch die abschließende Summierung eine Übereinstimmung der einzelnen Schalen- und Tropfenmassen zueinander sicher. In den folgenden Unterkapiteln sollen einzelne Teile dieses Modells intensiver besprochen werden.

#### 3.4.1 Berechnung des Massenanteils in den Schalen

Es ergaben sich zwei Möglichkeiten für die Übergabe und Berechnung der Masse in den Schalen vor dem Stofftransport:

##### 1. Berechnung der Masse in der Schale über die Dichte

Die vorhandene Masse berechnet sich aus Dichte, Volumen und Zusammensetzung in der Schale:

$$m_{j,Schale} = V_{Schale} * \rho_{Schale} * w_{j,Schale} \quad (3-5)$$

In jedem Zeitschritt wird die übergehende Masse zur vorhandenen Masse jeder Komponente addiert. Die neuen Massenanteile jeder Komponente berechnen sich zu:

$$m_{j,Schale} = m_{j,Schale} + \dot{m}_{j,\text{äußere Schale}} - \dot{m}_{j,\text{innere Schale}} \quad (3-6)$$

$$w_{j,Schale} = \frac{m_{j,Schale}}{\sum_{j=1}^{nComp} m_{j,Schale}} \quad (3-7)$$

Nach jedem Zeitschritt wird lediglich die Zusammensetzung der Schale an das Hauptprogramm übergeben.

## 2. Berechnung der Masse der Schale über die vorhandene Masse

Durch den direkten Zugriff auf die Masse in jedem Schalenelement, welche in einem Variablenarray gespeichert wird, kann die übergehende Masse direkt zur vorhandenen Masse im Schalenelement addiert werden.

$$m_{j,Schale,t+1} = m_{j,Schale,t} + \dot{m}_{j,\text{äußere Schale},t} - \dot{m}_{j,\text{innere Schale},t} \quad (3-8)$$

Damit folgt für die neue Zusammensetzung in jeder Schale:

$$w_{j,Schale} = \frac{m_{j,Schale}}{\sum_{j=1}^{nComp} m_{j,Schale}} \quad (3-9)$$

Dadurch muss  $m_{j,Schale}$ , im Unterschied zu Variante 1, nicht jedes Mal neu berechnet, aber gespeichert werden.

Bei Variante 2 kommt es jedoch zur Akkumulierung von Masse innerhalb der Schalenelemente, ohne dass diese geometrisch wachsen würden. Eine Regenerierung der Schalengeometrie in jedem Zeitschritt wäre erforderlich, denn erst dadurch würden die Tropfenoberflächen und Abstände der Schalenelemente jederzeit zum realen Tropfenvolumen passen.

Problem bei Variante 1 ist, dass durch die ständige Neuinitialisierung von  $m_{j,Schale}$  über das Volumen und die Dichte Masse „verloren“ wird, da sich die Dichte nur aus der derzeitigen Zusammensetzung und Dichtekoeffizienten berechnet.

In der Testumgebung wurden beide Varianten mit den Standardeingabeparametern verglichen. Dazu wurde der Massenverlust wie folgt berechnet:

$$m_{loss}[\%] = \frac{m_{d,T,Ende} - m_{d,T,Beginn}}{m_{d,T,Beginn} - m_{c,T,Ende}} \quad (3-10)$$

Tab. 3-1: Ergebnis Testprogramm Massenverlust der Gesamtmasse im System nach zehn Sekunden

	Variante 1	Variante 2
Massenverlust:	2,35%	$1,93 \cdot 10^{-13} \%$

Man sieht, dass bei Variante 1 ein Teil der übergehenden Masse verloren geht. Aus diesem Grund wurde Variante 2 für die Umsetzung gewählt.

### 3.4.2 Auswirkungen der Schalenanzahl auf die Berechnungsdauer

Im nächsten Schritt soll gezeigt werden, wie die Schalenanzahl die benötigte Rechenzeit beeinflusst, da für jede Schale in einer Schleife die Massen und Konzentrationen berechnet werden. Zusätzlich sind in obengenannter Variante 2 einige neue Variablenarrays notwendig. Derzeit sind in ReDrop folgende Variablen zur Arraygenerierung angelegt:

- NDropMax = 100 000 (maximale Tropfenanzahl)
- NRadius = 100 (derzeit verwendete Schalenanzahl)
- NCompMax = 10 (maximale Anzahl der Komponenten)

Tab. 3-2: Arrays für die Berechnung des Stofftransports

	Arraygröße	Speicherbedarf
DropElemMass	[NDropMax][NRadius]	76,3 MB
DropElemMassComp	[NDropMax][NRadius][NCompMax]	762,9 MB
DropElemWtFr	[NDropMax][NRadius][NCompMax]	762,9 MB
DropElemDeltaR	[NDropMax][NRadius]	76,3 MB
DropElemArea	[NDropMax][NRadius]	76,3MB
DropElemVol	[NDropMax][NRadius]	76,3MB

Der benötigte Speicherplatz alleine für die zu erstellenden Arrays ist zu groß. Um den Speicherbedarf zu minimieren, wurde die maximale Tropfenanzahl auf 20 000 Tropfen reduziert. Dies ist durchaus sinnvoll, da pro Meter zu simulierender Kolonnenhöhe ungefähr 1000 Tropfen benötigt werden, wodurch sich ungefähr 20m Kolonnenhöhe simulieren lassen.

Die Anzahl der Schalen zu reduzieren würde nun sowohl die Rechenzeit reduzieren als auch den benötigten Speicherbedarf senken, jedoch würde das Programm an Genauigkeit einbüßen. Dazu wurde in dem bereits vorgestellten Testprogramm die Berechnungsdauer des Stoffaustausches für verschieden viele Tropfen und Schalenelemente ermittelt:

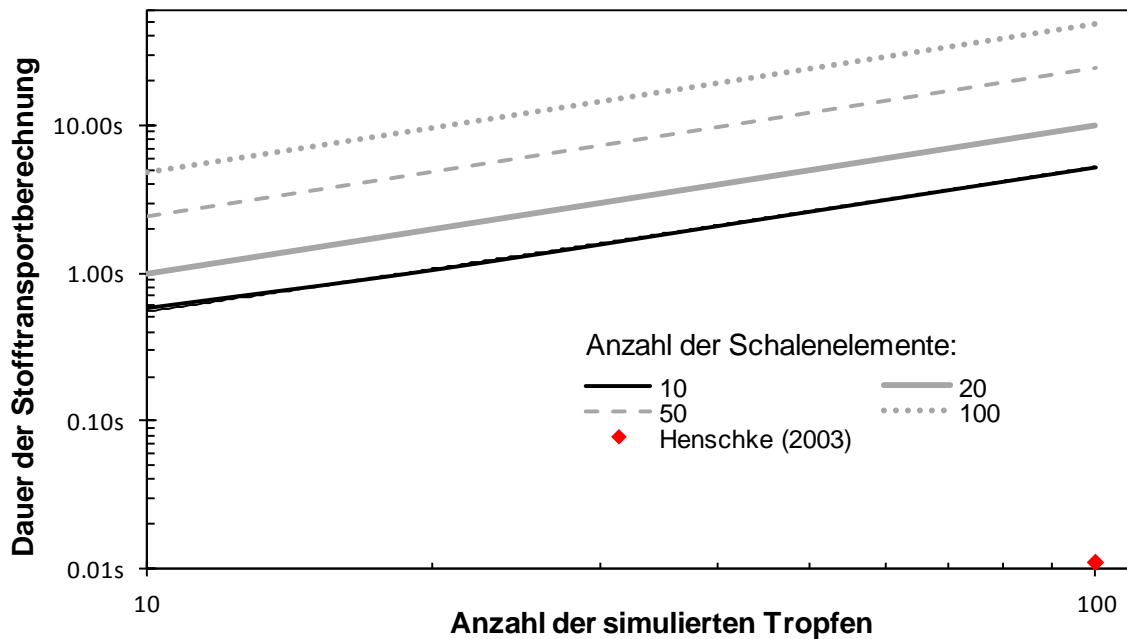


Abb. 3-2: Dauer Stofftransportberechnung für 100 Sekunden Simulationszeit im Testprogramm

Je höher die Schalenanzahl wurde, desto geringer war der maximal mögliche Zeitschritt. Dies erhöhte die benötigte Berechnungsdauer zusätzlich. In obiger Grafik wurden jedoch zum besseren Vergleich für jede Schalenanzahl dieselbe Zeitschrittweite mit  $\Delta t = 0,0001\text{s}$  gewählt.

Man sieht in Abb. 3-2 die deutliche Abhängigkeit der Berechnungsdauer sowohl von der Anzahl der Schalenelemente als auch der Anzahl der Tropfen. Die Anzahl der zu simulierenden Tropfen geht linear in die Berechnungsdauer ein. Eine Erhöhung der Anzahl der Schalenelemente ergibt eine Verlängerung der Berechnungsdauer in derselben Größenordnung (10-fache Schalenanzahl benötigt 9,2-fache Rechenzeit). Die gemessene Simulationsdauer ist in Anhang 9.5.2 zu finden.

### 3.4.3 Auswirkungen der Schalenanzahl auf die Genauigkeit

Da die benötigte Rechenzeit linear mit der Schalenanzahl ansteigt, sollen als nächstes die Auswirkungen einer Reduktion der Schalenanzahl auf die Genauigkeit gezeigt werden. Zu Beginn soll eine Referenzsimulation mit 200 Schalen und einer Zeitschrittweite von  $\Delta t = 1 \cdot 10^{-5}\text{s}$  der exakten Lösung von Newman gegenübergestellt werden. Dabei wurde jeweils die mittlere Konzentration im Tropfen berechnet, da diese Werte auch in ReDrop benötigt werden:

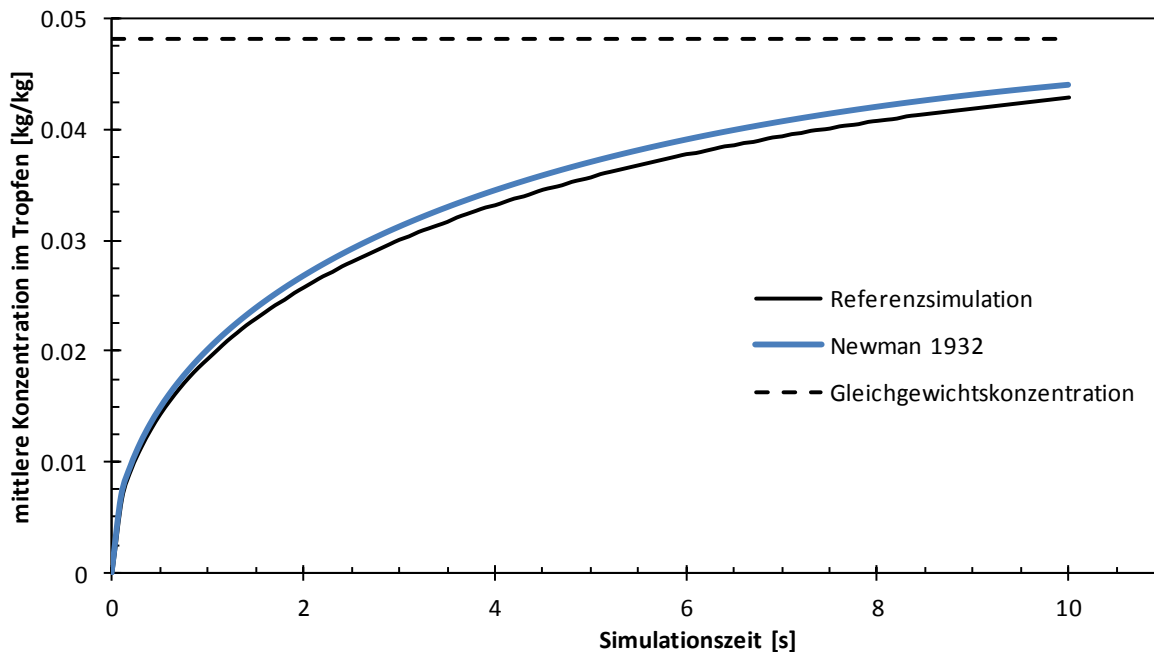


Abb. 3-3: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration der Referenzsimulation mit 200 Schalen und einer Zeitschrittweite von  $\Delta t=0,0001s$  gegenüber der exakten Lösung von Newman

Die Abweichung beträgt zu Beginn maximal 4,5%, nach zehn Sekunden nur mehr 3%. Diese Unterschiede sind durch den Umstand bedingt, dass die Lösung von Newman eine Massenänderung innerhalb des Partikels vernachlässigt. Im Folgenden werden Vergleiche mit weniger Schalen gezeigt:

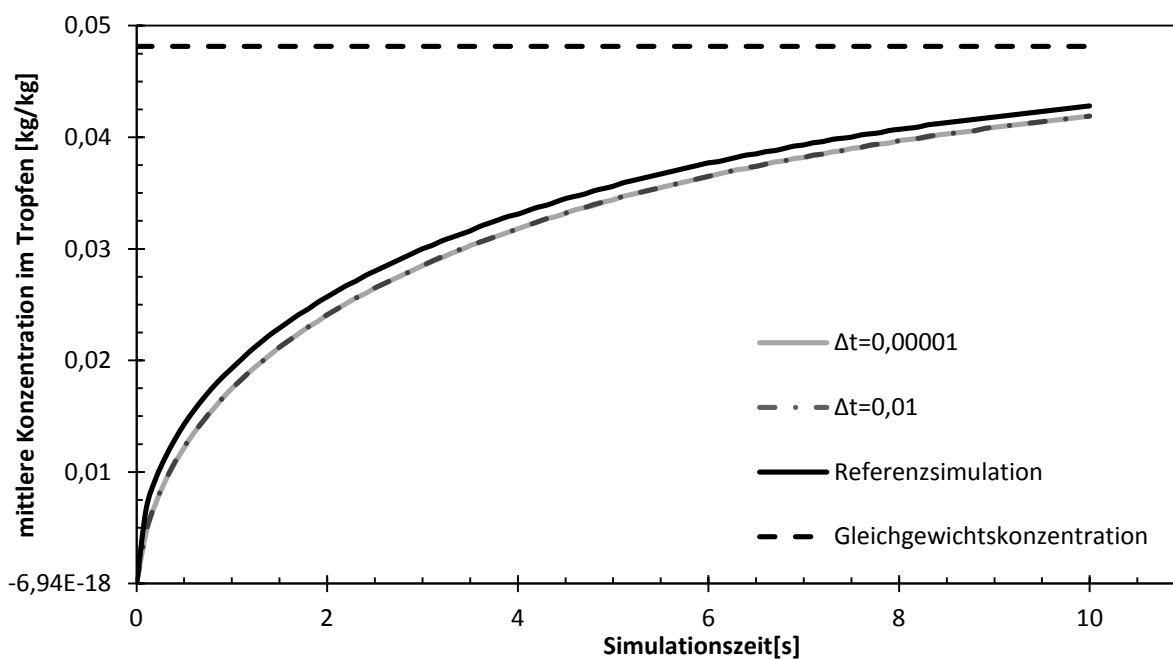


Abb. 3-4: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen bei 10 Schalen

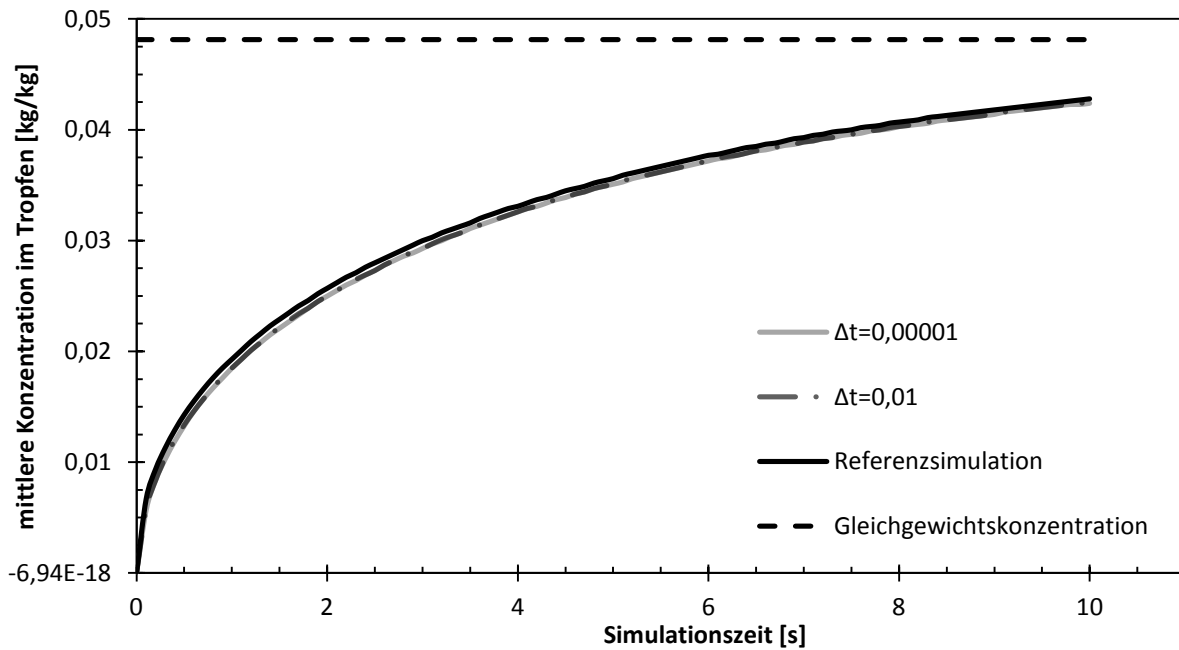


Abb. 3-5: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen bei 20 Schalen

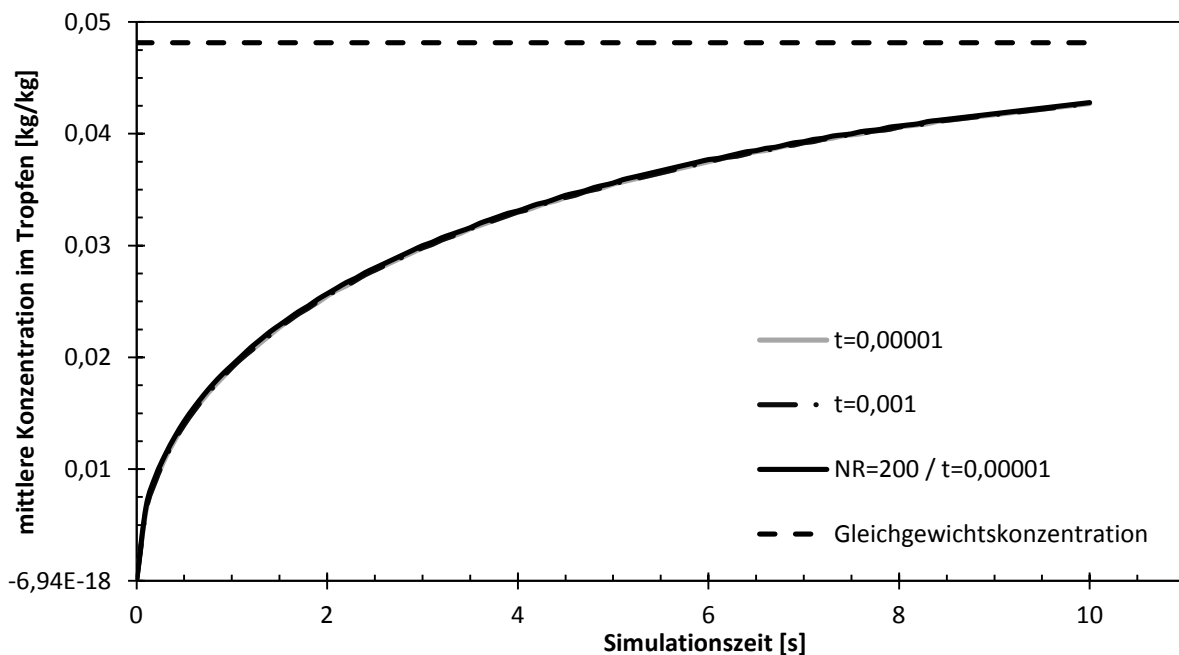
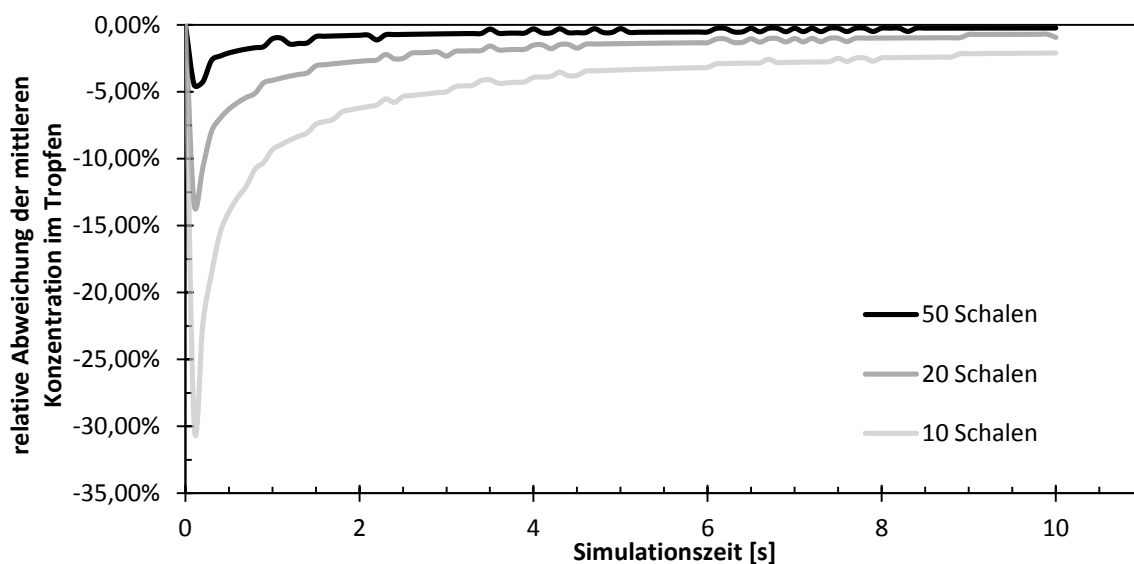


Abb. 3-6: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen bei 50 Schalen

An den obenstehenden Grafiken sieht man, dass der Unterschied zwischen 50 und 200 Schalen bereits sehr gering ist. Die Genauigkeit der Berechnung ist unabhängig von der gewählten Zeitschrittweite, solange diese stabil ist. Dadurch kann in der Simulation die kleinstmögliche Zeitschrittweite ohne Verlust der Genauigkeit eingesetzt werden.



Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen Simulationen zu verdeutlichen, ist in der nächsten Grafik die relative Abweichung der mittleren Konzentration zur Referenzsimulation dargestellt:



**Abb. 3-7: Relative Abweichungen der mittleren Konzentration von der Referenzsimulation bei verschiedenen Schalenanzahlen**

Die relativen Abweichungen sind kurz nach Einsetzen des Stofftransports besonders hoch, was darauf zurückzuführen ist, dass die absolute Konzentration des Tropfens noch klein ist, wodurch die relative Abweichung steigt.

Mit 50 Schalen ist die relative Abweichung im Vergleich zur 200-Schalen Referenzsimulation immer kleiner als 5%.

Mit 20 Schalen ist die Abweichung nach ungefähr einer Sekunde kleiner als 5%, nach zehn Sekunden ist die Differenz kleiner als 1%.

Mit 10 Schalen beträgt die anfängliche relative Abweichung bis zu 32%, und sinkt nach drei Sekunden auf unter 5%. Nach zehn Sekunden beträgt die Abweichung rund 2,1%.

Die Abweichung der Konzentration innerhalb der Schalenelemente ist teilweise höher, was jedoch für die Funktion des Programms nicht relevant ist.

Ein Problem kann die anfängliche Abweichung besonders bei Kolonnen mit kurzer Tropfenlebensdauer sein. Dies könnte bei sehr hohen Koaleszenzraten von Bedeutung sein, die Tropfenlebensdauer müsste allerdings unter 5 Sekunden fallen, um die

Genauigkeit der Simulation zu beeinträchtigen. Ansonsten kann für typische Kolonnensimulationen eine Schalenanzahl von 10 als ausreichend betrachtet werden.

Im Vergleich zu den in der bisher verwendeten 100 Schalen zur Ermittlung eines Konzentrationsprofils im Tropfen, ist für eine Berechnung der mittleren Konzentration eine Schalenanzahl von 10 ausreichend. Weiter wird dadurch der mögliche Simulationszeitschritt um ungefähr zwei Zehnerpotenzen erhöht.

#### 3.4.4 Berechnung eines variablen Simulationszeitschrittes

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung des benötigten Berechnungsaufwands ist die Einführung eines variablen Simulationszeitschritts. Der Grund liegt darin, dass kleine Tropfen einen viel kleineren Zeitschritt benötigen, als große Tropfen. Für Kolonnensimulationen würde dies bedeuten, dass alle Tropfen mit dem stabilen Zeitschritt des kleinstmöglichen Tropfens in der Kolonne berechnet werden müssten. Dadurch ergibt sich für große Tropfen ein viel zu hoher, nicht vertretbarer Rechenaufwand.

Um dies aufzuzeigen, wurde ein Excel-Dokument erstellt, welches das erstellte Schalenmodell exakt abbildet. Die verwendeten Eingabedaten sind in Anhang 9.5.1 aufgeführt. Sie entsprechen jenen des Testprogrammes, nur der Tropfendurchmesser wurde variiert:

Tab. 3-3: Variierter stabiler Simulationszeitschritt für verschiedene Tropfendurchmesser

Tropfendurchmesser [mm]	2,0	0,2
Stabile Simulation bis Zeitschritt [s]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Dabei wurde der Simulationszeitschritt nur um Zehnerpotenzen variiert, um einen groben Vergleich zu ermöglichen.

In folgender Grafik können die Auswirkungen eines zu großen Simulationszeitschritts erkannt werden:

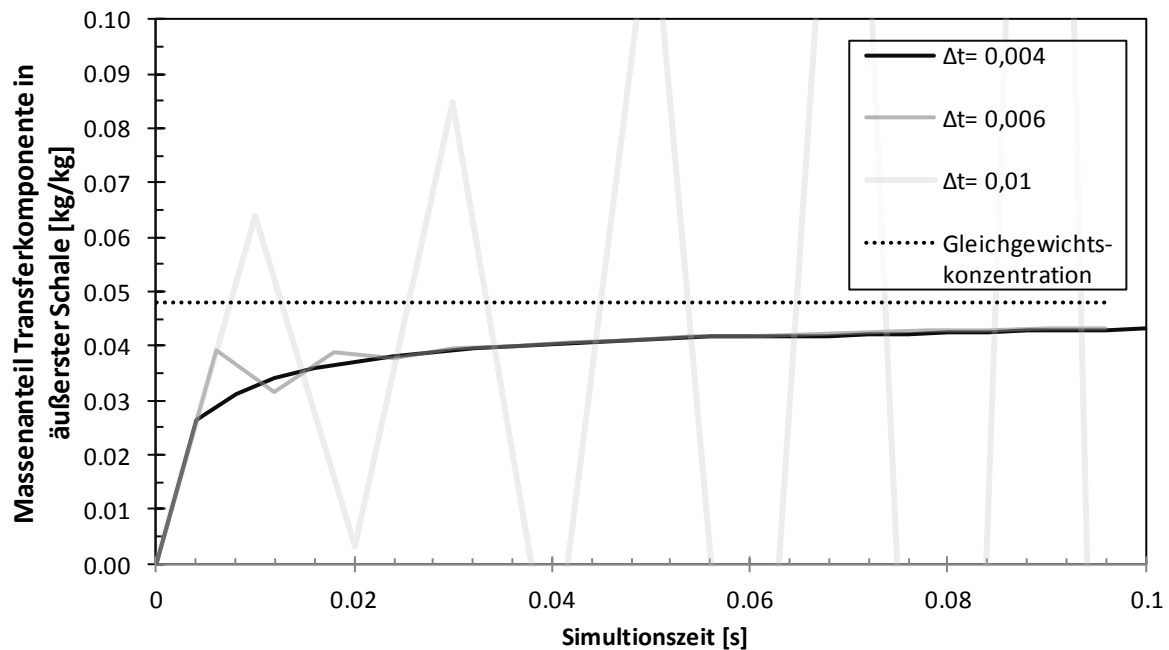


Abb. 3-8: Massenanteil äußerste Schale bei verschiedenen Zeitschrittweiten  $\Delta t$  für  $d_{\text{Tropfen}}=2\text{mm}$

Die Konzentration in der ersten Schale steigt im ersten Zeitschritt an, ohne dass Masse in die zweite Schale übergeht. Wenn in diesem ersten Zeitschritt der Massenanteil in der äußersten Schale einen gewissen Schwellwert übersteigt, wird im zweiten Zeitschritt weniger Masse in die äußerste Schale hinzukommen, als in die innere Schale abgegeben wird. Dadurch kommt es zu einer nicht-physikalischen Schwingung des Massenanteils in der Schale (siehe  $t=0,006\text{s}$ ).

Diese Schwingung ist gedämpft, bis der Massenanteil im ersten Zeitschritt über die Gleichgewichtskonzentration steigt, da im zweiten Zeitschritt sowohl in die innere Schale, als auch in die kontinuierliche Phase Masse abgegeben wird. Es kommt zu einer ungedämpften Schwingung, die keinem stabilen Endwert zustrebt (siehe  $t=0,01\text{s}$ ).

Durch die anschauliche Darstellung kann im Grenzfall des Übergangs zur gedämpften Schwingung der **maximal erlaubte Zeitschritt** berechnet werden:

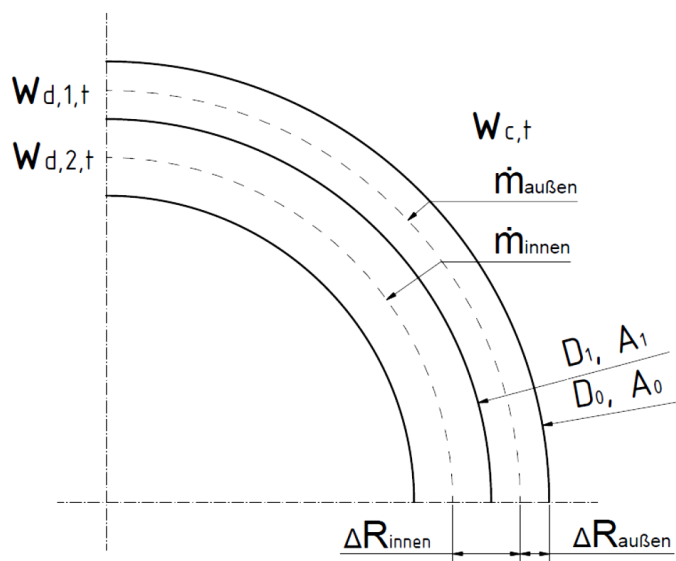


Abb. 3-9: Skizze Schalenmodell zur Berechnung des maximalen Simulationszeitschritts

Folgende Annahmen wurden im Verlauf der Berechnung getroffen:

Massenänderungen in der kontinuierlichen Phase sind sehr klein, da die übergehende Masse für jeden Zeitschritt sehr gering ist im Vergleich zur Masse in der kontinuierlichen Phase. Daraus ergibt sich:

$$w_c = \text{const.} \quad (3-11)$$

Die Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche ergibt sich zu:

$$w_d^* = K * w_c = \text{const.} \quad (3-12)$$

Der ungünstigste Fall für das Eintreten einer Schwingung in der Kolonne ist im ersten Zeitschritt nach der Tropfenerstellung, da in dieser Phase der größte Konzentrationsprung auftreten kann. Deswegen wird angenommen, dass die Schalen zum Zeitpunkt 0 eine gleichbleibende Konzentration besitzen – die des Lösungsmittels am Disperser:

$$w_{d,t0} = \text{const.} \quad (3-13)$$

#### Zeitpunkt t0:

Übergehende Masse in Schale 1:

$$\dot{m}_{zu,t=0} = \frac{A_0 * D_{eff} * \Delta t * (w_{d,t0}^* - w_{d,1,T,t0}) * \rho_{d,0}}{\Delta R_{au\beta en}} \quad (3-14)$$

**Zeitpunkt t1:**

Neue Konzentration in Schale 1:

$$w_{d,1,T,t1} = \frac{\frac{d^2 \pi D_{eff} \Delta t (w_{d,t0}^* - w_{d,1,T,t0}) \rho_{d,0}}{\Delta R_{au\beta en}} + \frac{d^3 \pi}{6 N_{Radius}} \rho_{d,0} w_{d,1,t0}}{\frac{d^3 \pi}{6 N_{Radius}} \rho_{d,0} + \frac{d^2 \pi D_{eff} \Delta t (w_{d,t0}^* - w_{d,1,T,t0}) \rho_{d,0}}{\Delta R_{au\beta en}}} \quad (3-15)$$

Übergehende Massen in Schale 1:

$$\dot{m}_{zu,t1} = \frac{A_0 D_{eff} \Delta t (w_{d,t1}^* - w_{d,1,T,t1}) \rho_{d,0}}{\Delta R_{au\beta en}} \quad (3-16)$$

$$\dot{m}_{ab,t1} = \frac{A_0 D_{eff} \Delta t (w_{d,1,T,t1} - w_{d,2,T,t0}) \rho_{d,0}}{\Delta R_{innen}} \quad (3-17)$$

Aus Bedingung:

$$\dot{m}_{zu,t1} > \dot{m}_{ab,t1} \quad (3-18)$$

mit:

$$d_{innen} = d_{au\beta en} * \left( \frac{N_{Radius} - 1}{N_{Radius}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3-19)$$

und:

$$(3-15)$$

folgt:

$$\Delta t = \frac{d * \Delta R_a * \Delta R_i}{6 * D_{eff} * N_R^{\frac{1}{3}} * \left( (N_R - 1)^{\frac{2}{3}} * \Delta R_a (1 - w_{d,t0}) + N_R^{\frac{2}{3}} * \Delta R_i * (1 - w_{d,t0}^*) \right)} \quad (3-20)$$

Diese Gleichung beschreibt den maximal möglichen Zeitschritt in Abhängigkeit von der Geometrie ( $N_{Radius}$ ,  $d$ ,  $\Delta R_i = f(d, N_{Radius})$ ,  $\Delta R_a = f(d, N_{Radius})$ ), dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  und den Anfangskonzentrationen  $w_{d,0}$ . Dadurch lässt sich diese Gleichung sehr einfach für jeden Tropfen lösen. Es ist mit diesem Ansatz wie oben erwähnt nicht möglich, die Zeitschrittweite abhängig von den momentanen Konzentrationen in den einzelnen Schalen zu berechnen.

## 4 Implementierung des Schalenmodells in C++

Die vorangegangenen Überlegungen zur Modellierung des Stoffaustausches mittels Schalenmodell sollten in ReDrop integriert werden. Ein Schalenmodell wurde bereits für die Berechnung des reaktiven Stoffaustausches integriert. Dieses wäre grundsätzlich auch in der Lage gewesen, rein diffusiven Stoffaustausch zu beschreiben. Dagegen haben jedoch folgende Punkte gesprochen:

- Reaktivstoffsysteeme können nur als Siebbodenkolonne simuliert werden
- umständliche Eingabe in der GUI

Dadurch würde ein sehr viel höherer Programmieraufwand entstehen, als bei einer Neuprogrammierung.

Für die Ergänzung eines Schalenmodells in ReDrop müssen folgende Programmteile ergänzt oder neu geschrieben werden:

- MassTransferSHE, ein Unterprogramm zur Berechnung des Stoffaustausches
- SetDropElementsSHE, ein Unterprogramm zur Generierung der Schalengeometrie
- Variablendefinitionen müssen um die benötigten Arrays ergänzt werden
- Unterprogramm DropInjection muss Schalengeometrien initialisieren
- Unterprogramm DropPopulation muss bei der Erstellung neuer Tropfen durch Spaltung oder Koaleszenz die Schalenarrays neu initialisieren
- Aufruf der neuen MassTransferSHE zur Berechnung des Stoffaustausches

Es wurden alle Änderungen im Hauptprogramm nachvollziehbar mit dem Zusatz

*//Added by Sebastian Bock, 2015*

versehen. Die ergänzten Programmteile wurden dann jeweils davor und danach mit Leerzeilen kenntlich gemacht.

## 4.1 Variablendefinitionen

Im allgemeinen Header des Programms müssen einige neue Variablen definiert werden. Diese Arrays werden als Pointer initialisiert. Dadurch kann man die Übergabe an Unterprogramme einfacher gestalten. Pointer sind Zeiger und verweisen nur auf den Speicherplatz des Wertes. Dadurch wird von den Unterprogrammen immer nur die Adresse des Speicherplatzes aufgerufen und der Wert ausgelesen oder überschrieben. Eine normale Arraydefinition erfordert, dass im Unterprogramm ein Array angelegt wird, welches Speicherplatz benötigt, und am Ende des Programms alle Variablen an das Hauptprogramm zurück übergeben werden.

Durch die Überlegungen aus Kapitel 3.4.2 hat sich der benötigte Speicherplatz der Arrays verringert. Die maximale Tropfenanzahl `NDropMax` wurde auf 20 000 reduziert, `NRadius` kann im Allgemeinen auf 20 gesetzt werden, `NCompMax` wurde auf 10 belassen.

Es werden folgende Arrays benötigt (neue erstellte Arrays grau markiert):

Tab. 4-1: Speicherplatzbedarf Arrays in C++

	Arraygröße	Speicherbedarf
DropElemMass	[NDropMax][NRadius]	3,05 MB
DropElemMassComp	[NDropMax][NRadius][NCompMax]	30,52 MB
DropElemWtFr	[NDropMax][NRadius][NCompMax]	30,52 MB
DropElemDeltaR	[NDropMax][NRadius]	3,05 MB
DropElemArea	[NDropMax][NRadius]	3,05 MB
DropElemVol	[NDropMax][NRadius]	3,05 MB

Vor der Optimierung würden insgesamt 1830MB Speicherplatz für Arrays benötigt werden, nun werden rund 73 MB benötigt.

## 4.2 SetDropElementsSHE – Unterprogramm Tropfenerstellung

Das bereits existierende Programm SetDropElements konnte nicht übernommen werden, da einige Funktionen fehlen, und der Header des Unterprogramms erweitert wurde.

Es wurden einige Anpassungen im Programm erforderlich, die in Kapitel 3.3 beschrieben werden:

- Falls eine mittlere Konzentration, wie zum Beispiel bei der Tropfenerstellung oder Koaleszenz, in alle Schalen geschrieben werden soll, müssen im Programmaufruf die Schalenvariablen, als auch eine Durchschnittskonzentration zusammen mit einem Übergabeparameter (Flag = 1) übergeben werden,
- Wenn für Spaltungseignisse ein vorhandenes Konzentrationsprofil übernommen werden soll, muss die Masse der Komponenten in den Schalen (elemMassComp) des Muttertropfens übergeben werden. Zusätzlich wird der Muttertropfendurchmesser angegeben. Im Unterprogramm wird die Masse passend zum neuen Tropfendurchmesser skaliert. Dazu muss der Übergabeparameter Flag = 2 gesetzt werden.
- Wenn Flag=0 gesetzt wird, werden keine Massen und Konzentrationen in die Schalenelemente geschrieben. Dies ist im derzeitigen SetDropElements auch so vorgesehen, um eventuell ein eigenes Konzentrationsprofil zuweisen zu können.
- Die Erstellung der Schalenelemente muss gemäß der Geometrie wie in Abb. 3-1 gezeigt erstellt werden.

Im Programm wurden diverse Fehlerabfragen eingebaut, um die Konsistenz der berechneten Daten sicherzustellen.

Der Programmcode ist im Anhang 9.8.2 zu finden.



### 4.3 MassTransferSHE - Unterprogramm Stoffaustausch

Das Programm zur Beschreibung des Stoffaustausches wurde komplett neu geschrieben. Jedoch sollten weitestgehend gleiche Variablennamen wie in den Programmen MassTransferPHY und MassTransfer benutzt werden, um Verwirrungen beim Vergleichen der verschiedenen Unterprogramme zu vermeiden.

Im Folgenden wird die Gliederung aus Kapitel 3.4 näher erläutert:

#### 1. Initialisierung der benötigten Variablen

Zusätzlich zur Variablendefinition wurden einige Abfragen eingebaut. Es wird abgefragt, ob die Schalenanzahl zwischen 10 und 100 liegt. Weiter wird geprüft, ob die Berechnung des Stofftransportes notwendig ist ( $|y^* - y_{\text{innerste Schale}}| > 1 \cdot 10^{-100}$ ).

#### 2. Berechnung der Zeitschrittweite

Die Zeitschrittweite wird, wie in Kapitel 3.4.4 gezeigt, berechnet. Dazu muss jedoch vorher der effektive Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Derzeit ist es in ReDrop nicht vorgesehen, den effektiven Diffusionskoeffizienten für mehr als eine Komponente zu berechnen. Falls es mehrere Übergangskomponenten geben soll, müsste sowohl der Diffusionskoeffizient als auch der maximale Zeitschritt für alle Komponenten berechnet werden.

#### 3. Berechnung der übergehenden Masse zwischen den Schalen

Zur Berechnung des Stoffübergangs wird eine Unterzeitschleife mit der oben berechneten Zeitschrittweite gestartet. In jedem Unterzeitschritt werden der effektive Diffusionskoeffizient sowie die übergehende Masse für jedes Schalenelement berechnet.

#### 4. Berechnung der neuen Masse jeder Komponente in den Schalenelementen

Über eine Massenbilanz wie in Kapitel 3.1 gezeigt wird die neue Masse jeder Komponente in den Schalen sowie in der kontinuierlichen Phase berechnet.

### **5. Berechnung der Konzentration in den Schalen und Summierung der weiteren Tropfenvariablen**

Über eine Schleife werden die verschiedenen Variablen addiert (Masse des Tropfens, Masse der Komponenten im Tropfen, Masse in der Schale).

Durch die Additionsschleife der Masse, ausgehend von den Komponentenmassen im Schalenelement, wird die Konsistenz der Variablen sichergestellt (Gesamtmasse entspricht immer den einzelnen Komponentenmassen in den Schalen). Der Programmcode ist im Anhang 9.8.1 zu finden.

## 5 Verifizierung und Validierung

In diesem Kapitel soll das erstellte Programm in der Verifizierung auf seine mathematische Richtigkeit geprüft werden. Dazu wird ein Vergleich mit manuell berechneten Werten durchgeführt. Bei der Validierung werden Simulationen von bekannten Technikumskolonnen durchgeführt, und anschließend sowohl mit den Messdaten als auch mit dem bereits integrierten Stofftransportmodell von Henschke verglichen.

### 5.1 Verifizierung SetDropElementsSHE

Die Verifizierung des Programmteils SetDropElementsSHE wurde teilweise in dem Testprogramm, teilweise in ReDrop durchgeführt. Für die Verifizierung der Erstellung eines neuen Tropfens, zum Beispiel im Feed, konnten die Ergebnisse im Testprogramm mit denen des Excel-Dokuments verglichen werden. Die Erstellung neuer Tropfen durch Koaleszenz und Spaltung konnte im Testprogramm nicht geprüft werden. Deswegen wurden die Programmteile in ReDrop implementiert, im Debug-Modus wurde das Programm vor und nach der Tropfenerstellung angehalten.

Die relativen Abweichungen der Gesamttropfenmasse vor und nach den Koaleszenz- und Spaltungsvorgängen sind maximal in der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-5}$  %. Das ist auf einen numerischen Fehler zurückzuführen, da bei der Tropfenerstellung die Gesamtmasse aus den Einzelmassen in den Schalen addiert wird, wodurch eine lange Summationsschleife entsteht. Die Ergebnisse der Verifizierung sind im Anhang 9.6.1 zu finden.

### 5.2 Verifizierung MassTransferSHE

Der Programmteil MassTransferSHE wurde in der bereits beschriebenen Testumgebung auf seine mathematische Richtigkeit geprüft. Zusätzlich wurde in Excel eine Tabelle erstellt, die dieselben Berechnungen durchführt wie das Programm. Der Programmteil MassTransferSHE wurde in der bereits beschriebenen Testumgebung ausgeführt und die Ergebnisse in einem Textfile ausgegeben. Dadurch ist ein direkter Vergleich möglich, welcher für die ersten drei Hauptzeitschritte mit  $\Delta t = 0,01$  s für 20 Schalen durchgeführt wurden. Die Unterschiede liegen im Bereich von  $1 \cdot 10^{-13}$  % relativer Abweichung, was durch die numerische Ungenauigkeit zu erklären ist. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Anhang 9.6.2 zu finden.

### 5.3 Validierung

#### 5.3.1 Vergleich des Stoffübergangs

Bevor das erstellte Modell mit der Simulation von Technikumskolonnen validiert wird, sollen die Ergebnisse der Stofftransportberechnung noch mit denen des derzeit implementierten Modells von Henschke (2003) verglichen werden. Dieses ist, wie bereits in Kapitel 2.2.5 ausgeführt, an die Sherwoodzahl eines Schalenmodells mit linear steigendem Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase gefittet. Dadurch sollten die Daten aus diesem erstellten Schalenmodell vergleichbar sein. Die Sherwoodzahl ist definiert mit:

$$Sh = \frac{\beta * l_{char}}{D} \quad (5-1)$$

Die charakteristische Länge ist der Durchmesser des Tropfens  $d$ , für den Diffusionskoeffizienten wird der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  verwendet. Da die Stoffübergangszahl  $\beta$  im neuen Schalenmodell nicht direkt zugänglich ist, wurde sie aus der folgenden Gleichung abgeleitet:

$$\Delta m = A_{Kugel} * \beta * (w_d^* - \bar{w}_d) * \rho_{d,0} * \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (5-2)$$

Anschließend konnte dadurch die Sherwoodzahl bestimmt werden. Der Vergleich wurde mit 20 Schalen durchgeführt, eine Erhöhung der Schalenanzahl führte zu keiner Verbesserung des Ergebnisses. Das Konzentrationsprofil ist nachstehend aufgeführt:

Konzentrationssprung:

$$w_c \left[ \frac{kg}{kg} \right] = 0,05 \quad (5-3)$$

Sprung und lineares Profil (0,01):

$$w_c \left[ \frac{kg}{kg} \right] = 0,01 + \frac{0,04}{100} t[s] \quad (5-4)$$

Sprung und lineares Profil (0,025):

$$w_c \left[ \frac{kg}{kg} \right] = 0,025 + \frac{0,025}{100} t[s] \quad (5-5)$$

lineares Konzentrationsprofil:

$$w_c \left[ \frac{kg}{kg} \right] = 0 + \frac{0,05}{100} t[s] \quad (5-6)$$

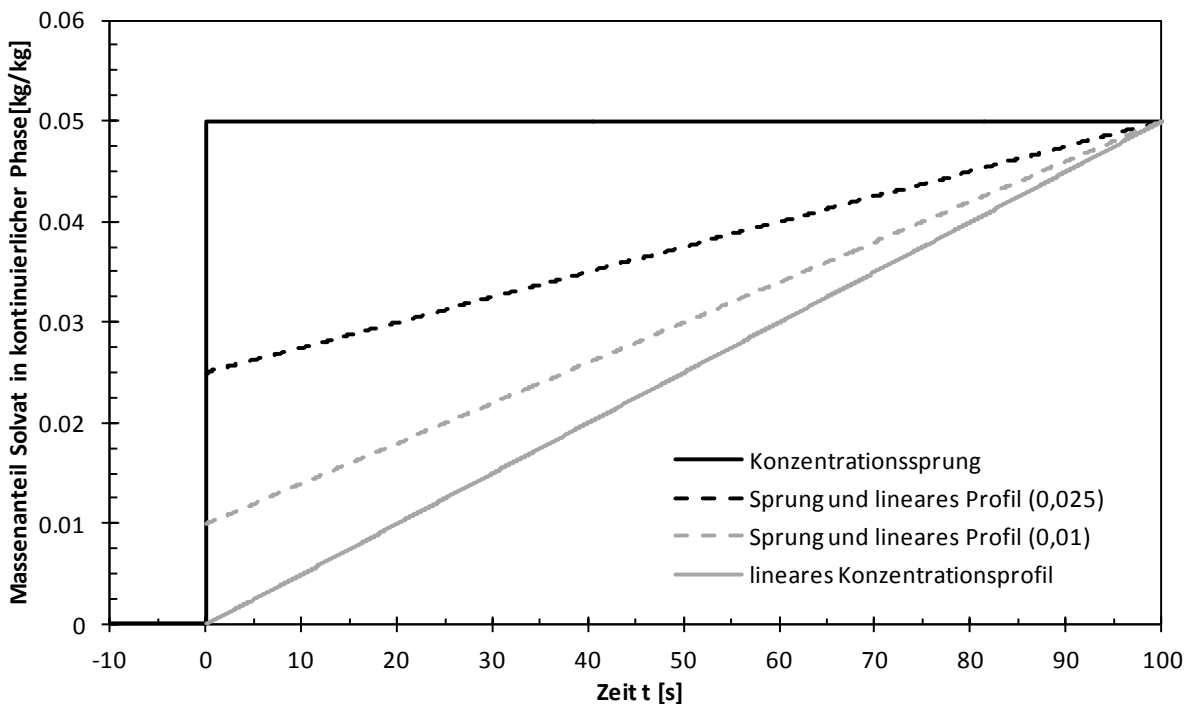


Abb. 5-1: Verwendete Konzentrationsprofile zur Validierung des Schalenmodells

Das Modell nach Henschke basiert auf der Annahme eines linearen Konzentrationsprofils in der kontinuierlichen Phase. Wenn man nun das Modell nach Henschke und das neu programmierte Schalenmodell gegenüberstellt, sollten die Ergebnisse vergleichbar sein (siehe Abb. 5-2).

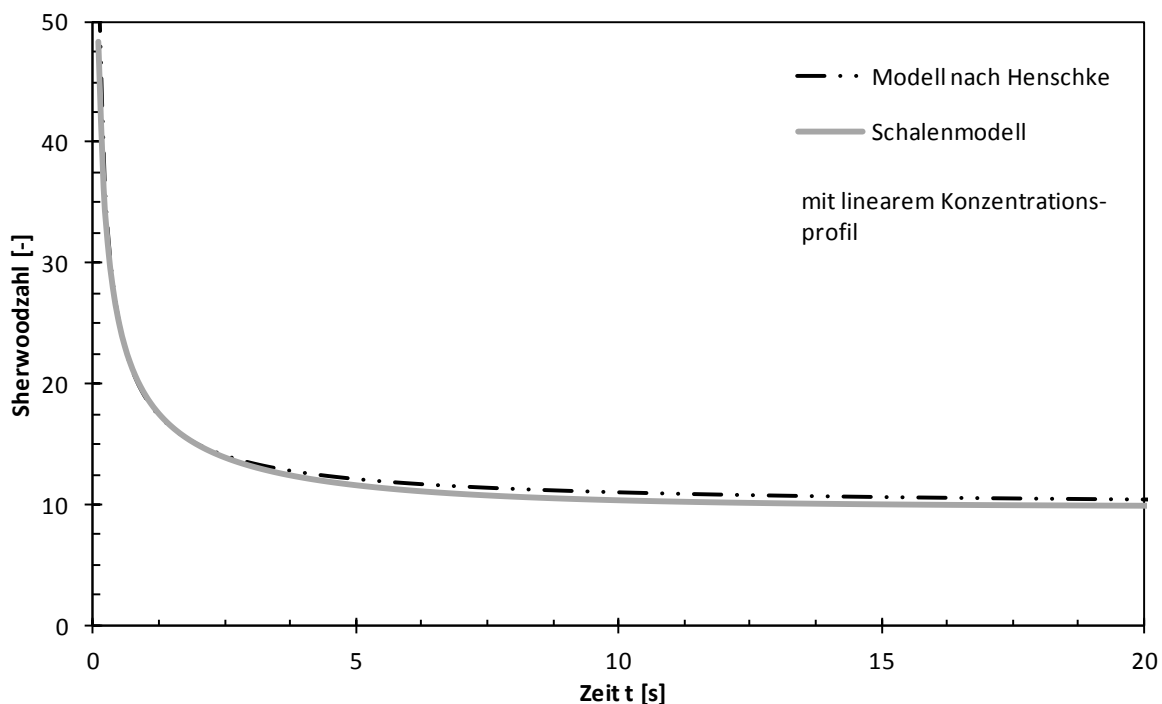


Abb. 5-2: Sherwoodzahl mit dem Schalenmodell im Vergleich mit dem Modell von Henschke

Die maximale relative Abweichung nach 11,50 Sekunden beträgt 7%, nach 100 Sekunden 1,9%. Es gibt in der Programmierung des Schalenmodells dieser Arbeit und in der Publikation von Henschke zwei bedeutende Unterschiede. Henschke nimmt an, dass die äußerste Schale immer die Gleichgewichtskonzentration enthält (hier: Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze). Weiters wird die Masse im Schalenelement immer neu mit der Dichte und der Konzentration berechnet (siehe Variante 1 in Kapitel 3.4.1, hier: Akkumulierung der Masse im Tropfen).

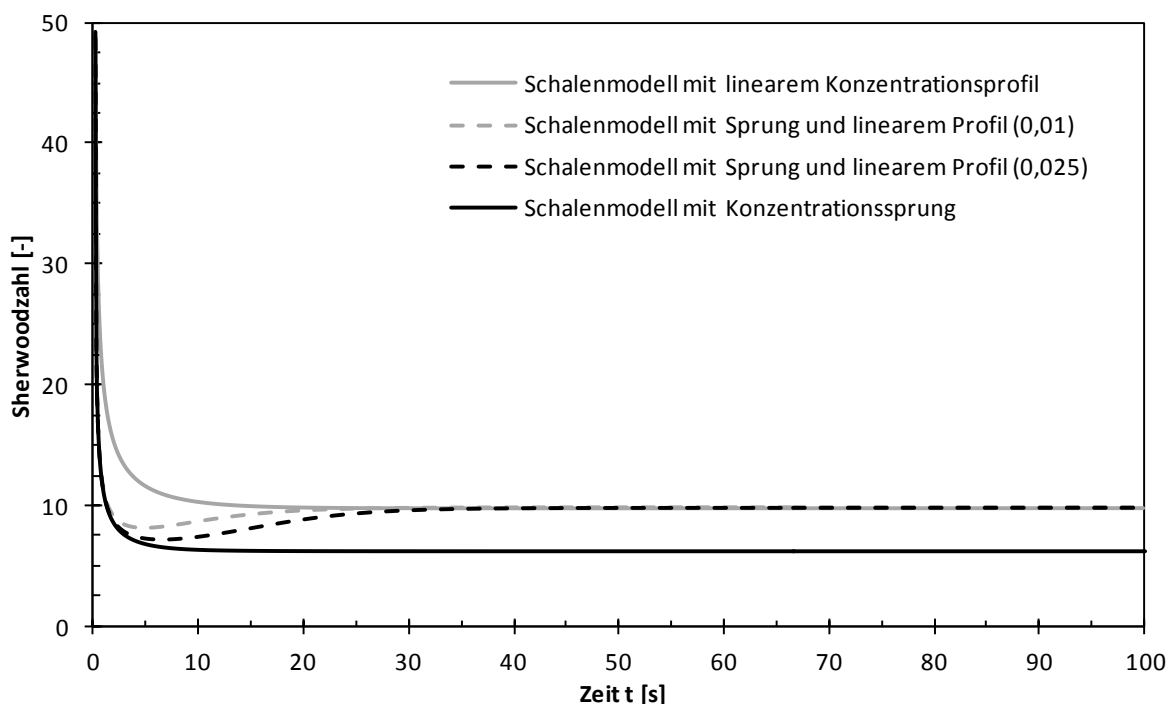


Abb. 5-3: Verlauf Sherwoodzahl des Schalenmodells bei verschiedenen Konzentrationsprofilen

In Abb. 2-10 sind die Auswirkungen des Konzentrationsprofils auf die Sherwoodzahl gezeigt. Die beiden Grenzfälle des linearen Konzentrationsprofils und des sprunghaften Anstiegs der Konzentration wurden bereits von Henschke gezeigt.

Die in Abb. 5-1 gezeigten Konzentrationsprofile kombinieren einen Sprung zum Zeitpunkt  $t=0$  und ein danach linear steigendes Konzentrationsprofil. Die Annahme eines Konzentrationssprungs beim Eintritt in die Kolonne mit anschließendem linearem Profil stellt die reale Situation besser dar, als ein rein lineares Konzentrationsprofil.

Die Sherwoodzahl folgt zunächst dem Grenzfall eines sprunghaften Anstiegs, um sich nach längerer Simulationsdauer der des linearen Konzentrationsprofils anzunähern. Dieser Übergang ist abhängig vom Verhältnis der Sprunghöhe zur Steigung

des Konzentrationsprofils. Dementsprechend sind bei den folgenden Validierungen mit Daten von Technikumskolonnen Unterschiede zu erwarten.

### 5.3.2 Simulation von Technikumskolonnen

Durch die Simulation von Technikumskolonnen soll die Validierung abgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Simulation sollen sowohl mit Messdaten aus realen Kolonnen, als auch mit ReDrop-Simulationsergebnissen des alten Stoffübergangsmodells verglichen werden.

Die Parametersätze für die Kolonnen wurden von bereits durchgeführten Simulationen (Bock, 2015) übernommen. Im Rahmen der Konstruktionsübung wurden einige Simulationen mit ReDrop durchgeführt, diese umfassen Siebboden- und RDC-Kolonnen. Berechnungen mit Packungskolonnen wurden von Erik Gerstl im Rahmen seiner Bachelorarbeit an der TU Graz (Gerstl, 2015) erstellt.

Die Messdaten für Siebboden- und RDC-Kolonnen wurden aus den Versuchen von Garthe (2006) gewählt. Diese sind sehr gut beschrieben und enthalten alle zur Simulation wichtigen Daten:

- Hold-Up an mehreren Messpunkten
- Sauterdurchmesser  $d_{32}$  an mehreren Messpunkten
- Konzentrationsprofil der kontinuierlichen und dispersen Phase
- Tropfengrößenverteilung am Disperser

Von Erik Gerstl wurden Daten aus der Dissertation von Grömping (2014) gewählt. Dieser führte mehrere Technikumsversuche mit Packungen durch, und hat dabei ebenfalls oben genannte Daten angegeben. Die zur Simulation verwendeten Messdaten und Kolonnengeometrien sind in Anhang 9.7 zu finden.

In beiden Literaturstellen wurden die sehr gut beschriebenen Stoffsysteme Wasser (c) / n-Butylacetat (d) / Aceton (c → d) und Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c → d) verwendet. Es wurden zur Simulation Stoffdaten aus der Habilitation von Henschke (2003) gewählt. Diese sind im Anhang 9.7.1 angegeben.

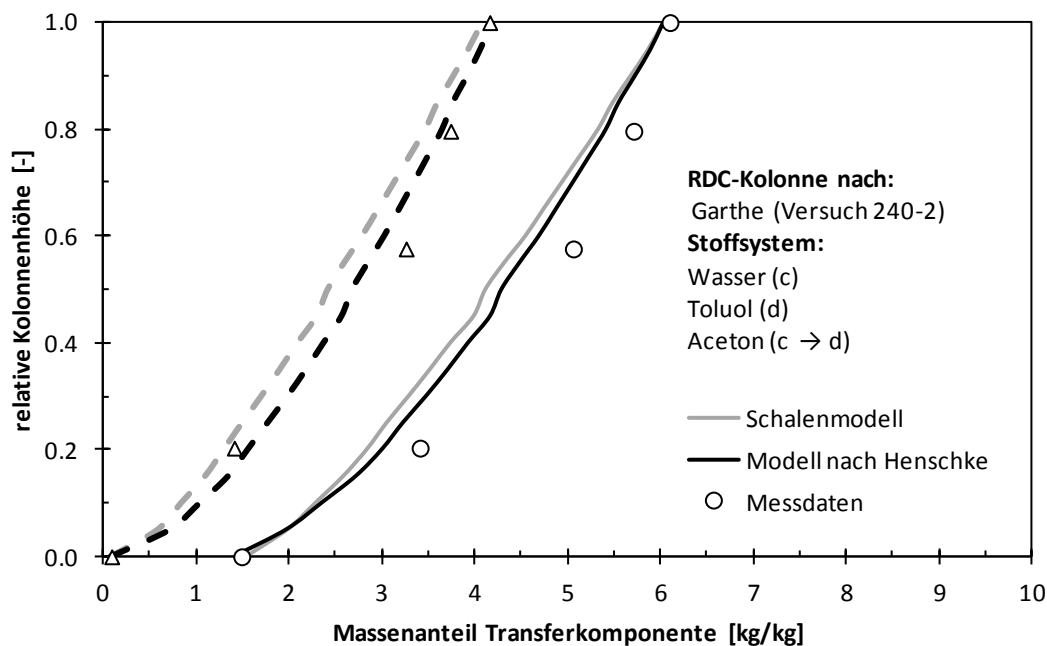


Abb. 5-4: Simulationsergebnisse RDC-Kolonnenhöhe nach Garthe (Versuch: 240-2)

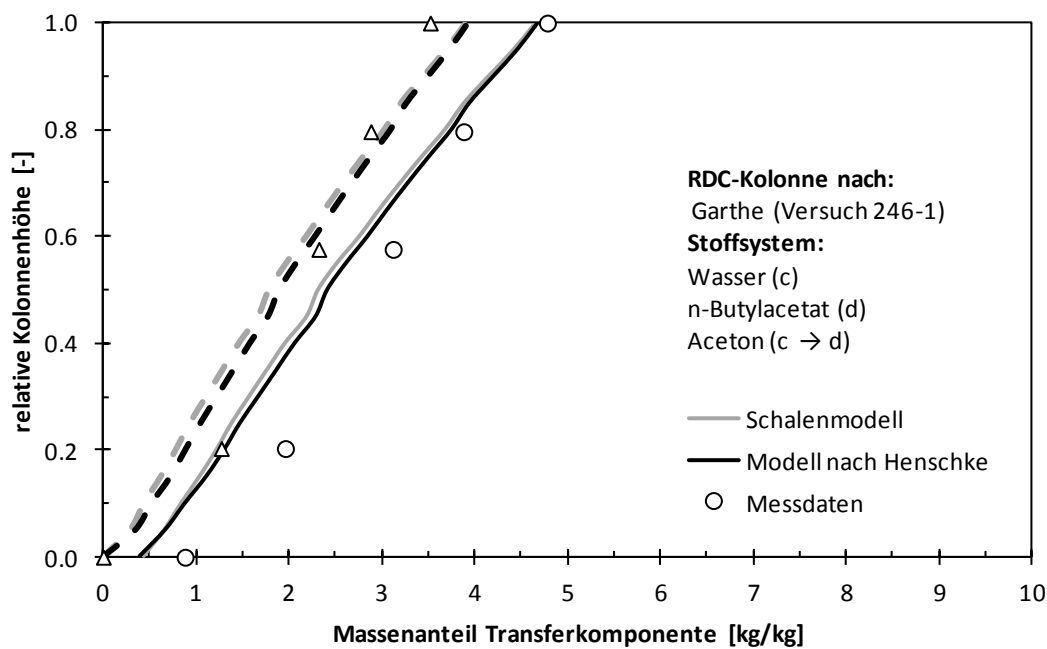


Abb. 5-5: Simulationsergebnisse RDC-Kolonnenhöhe nach Garthe (Versuch: 246-1)



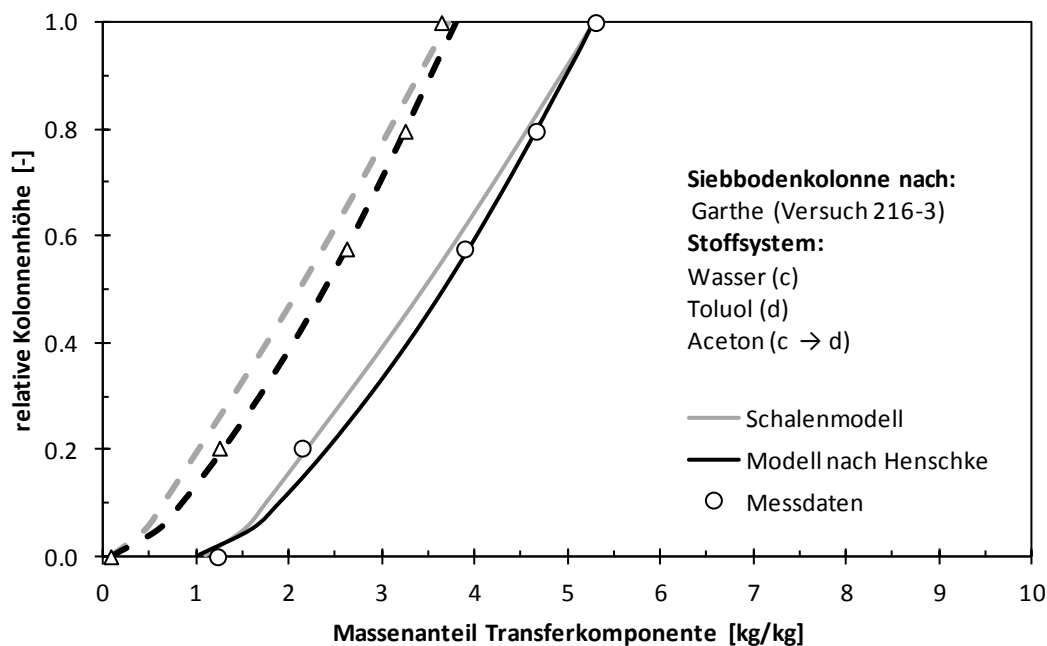


Abb. 5-6: Simulationsergebnisse Siebbodenkolonne nach Garthe (Versuch: 216-3)

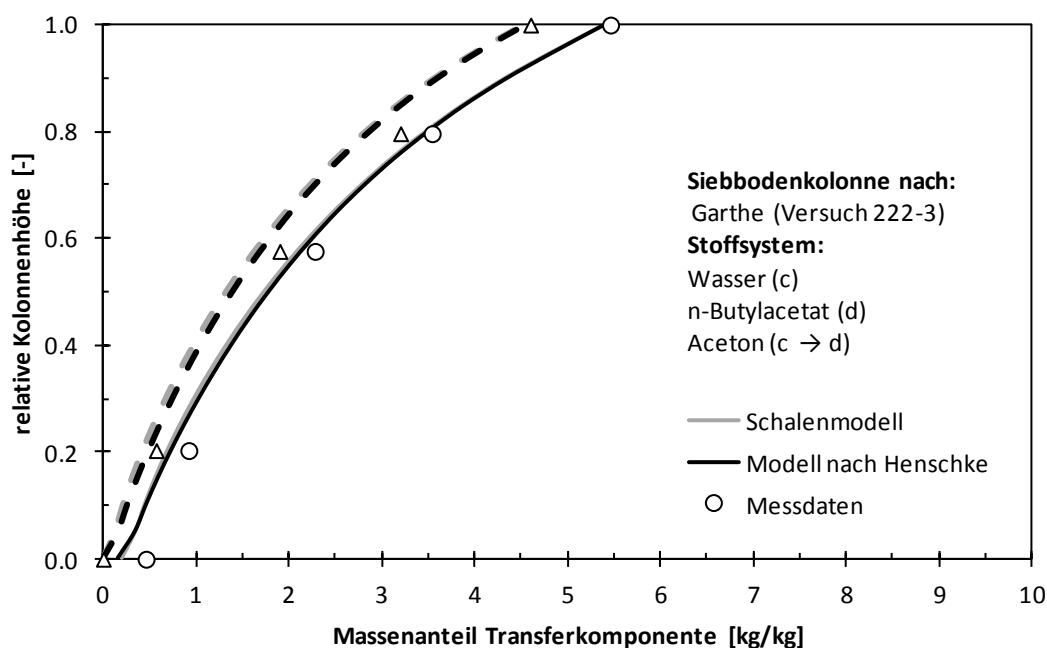


Abb. 5-7: Simulationsergebnisse Siebbodenkolonne nach Garthe (Versuch: 222-3)

Es wurden zur Validierung Versuche mittleren Hold-Ups (10-20%) zur Simulation gewählt, Abb. 5-4 und Abb. 5-6 zeigen das Stoffsystem Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c → d), Abb. 5-5 und Abb. 5-7 Wasser (c) / n-Butylacetat (d) / Aceton (c → d). Die Simulationsergebnisse weisen erwartungsgemäß denselben Hold-Up und Sauterdurchmesser auf, da der Stoffübergang keinen Einfluss darauf hat.

Der Stofftransport wurde mit dem Schalenmodell (grau) im unteren Kolonnenabschnitt langsamer simuliert als mit dem Stofftransportmodell nach Henschke (schwarz). Diese Ergebnisse sind mit der geringeren Sherwoodzahl kurz nach der Tropfenaufgabe am Disperser zu erklären (vgl. Abb. 5-3). Im Allgemeinen werden die Messdaten von beiden Modellen zufriedenstellend wiedergegeben.

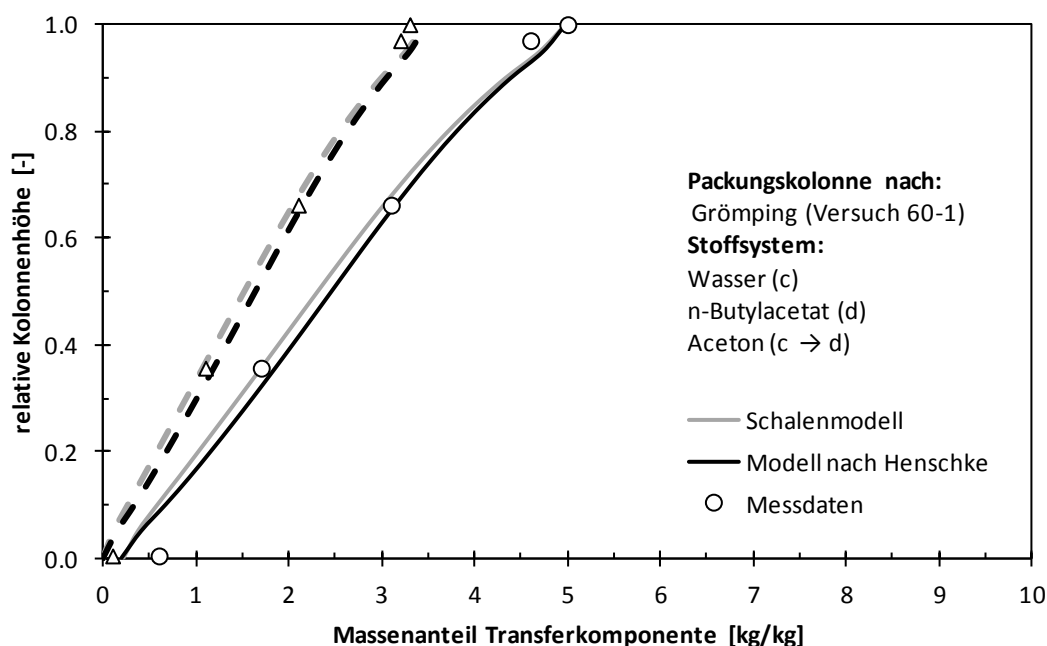


Abb. 5-8: Simulationsergebnisse Packungskolonnen nach Grömping (Versuch: 60-1)

Die Berechnung von Packungskolonnen zeigt prinzipiell dieselben Effekte wie Siebboden- und RDC-Kolonnen. Vorhandene geringe Abweichungen des Sauterdurchmessers bei dieser Simulation können durch die sehr geringe Tropfenanzahl erklärt werden, weswegen diese kleineren Schwankungen unterlegen ist.

Zu bemerken ist, dass alle Simulationen mit demselben Ansatz zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten durchgeführt wurden. DI Eva Kalvoda arbeitet derzeit an einem Modell für den effektiven Diffusionskoeffizienten passend zum erstellten Schalenmodell. Endgültige Validierungen können erst nach der Fertigstellung dieser Arbeit durchgeführt werden.

### 5.3.3 Vergleich der Simulationsdauer

Die erforderliche Simulationsdauer soll im Vergleich zum Stofftransportmodell von Henschke im Programm ReDrop verglichen werden. Dazu werden dieselben Simulationen wie in Kapitel 5.3.2 verwendet, um die Simulationsdauer für eine Simulationszeit von 20.000 Sekunden zu vergleichen. Da die Geschwindigkeit der Berechnung natürlich vom verwendeten PC abhängt, kann hier eine qualitative Aussage getroffen werden. Das verwendete System ist im Anhang 9.7.5 angeführt.

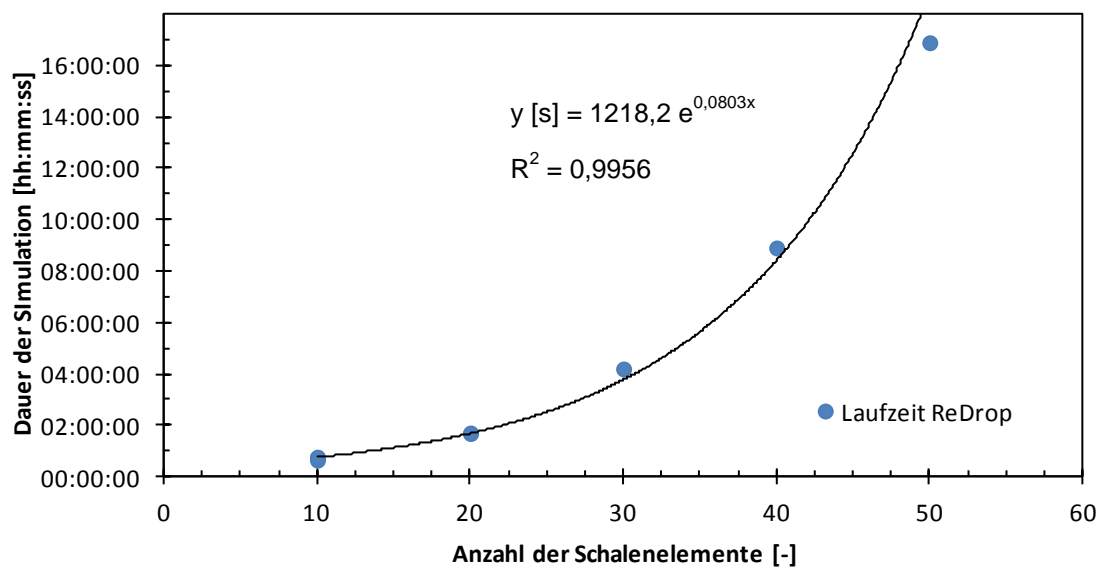


Abb. 5-9: Simulationsdauer in Abhängigkeit der Anzahl der Schalenelemente

Man sieht einen in guter Näherung exponentiellen Zusammenhang zwischen der Simulationsdauer und der Anzahl der Schalenelemente. Es sollte also eine kleine Schalenanzahl gewählt werden. Die Frage nach der Genauigkeit der Ergebnisse wird in untenstehender Grafik beantwortet. Dabei werden die Ergebnisse der Simulation mit 50 Schalenelementen als Referenz angenommen. Um sowohl die Auswirkungen im Zeitbereich als auch im stabilen Endzustand der Kolonne zu zeigen, wurden die Zeitpunkte  $t=500s$  und  $t=19000s$  ausgewählt.

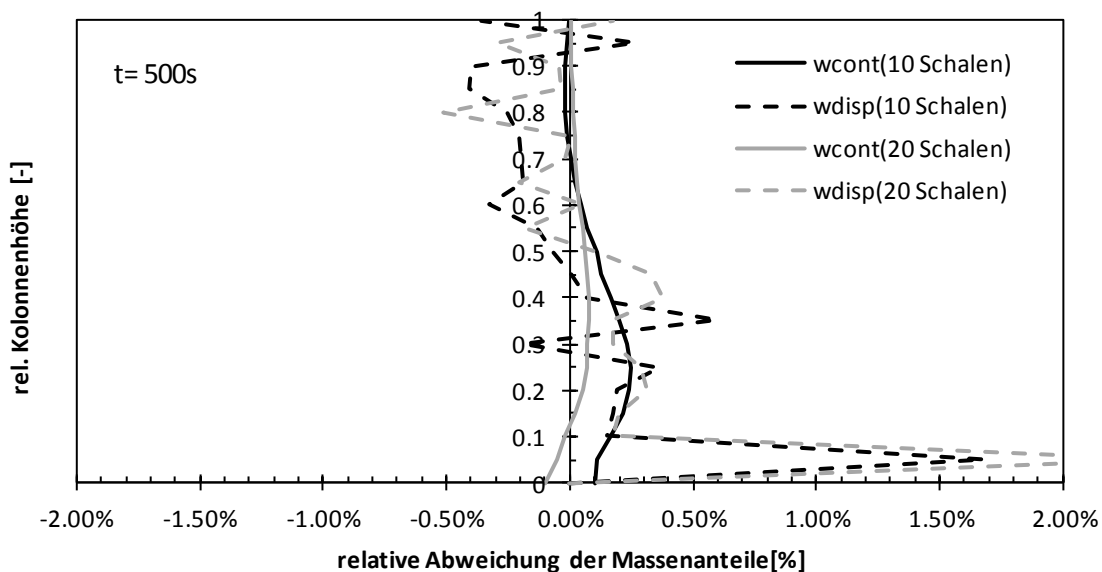


Abb. 5-10: relative Abweichung der Massenanteile in kontinuierlicher und disperser Phase nach  $t=500\text{s}$

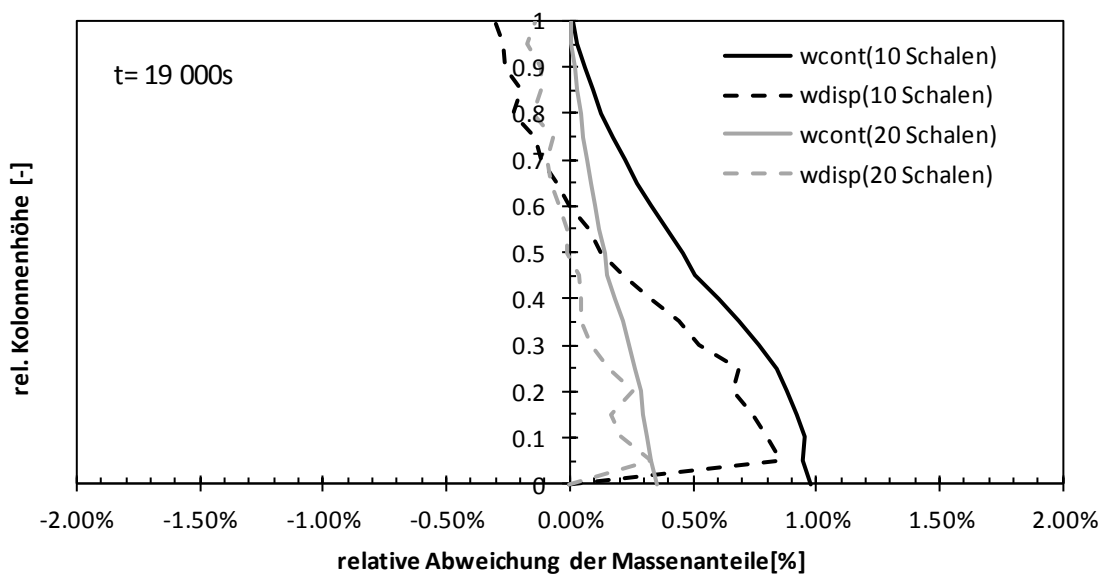


Abb. 5-11: relative Abweichung der Massenanteile in kontinuierlicher und disperser Phase nach  $t=19\,000\text{s}$

In den obigen Diagrammen wird die Abweichung der Massenanteile in den Simulationen mit 10 und 20 Schalen in Relation zur Simulation mit 50 Schalen gezeigt. Im Zeitbereich bei  $t=500\text{s}$  sind noch Abweichungen bis zu 2,39% in der dispersen Phase bei 20 Schalen erkennbar. Dies ist jedoch nur ein Höhenelement direkt über dem Disperser. Alle weiteren Höhenelemente bewegen sich bei 0,5% relativer Abweichung. Die Abweichungen im instationären Bereich sind dadurch hinreichend gering.

Im stationären Bereich bei  $t=19\ 000s$  gibt es eine über die Höhe stetig sinkende Abweichung in der kontinuierlichen und dispersen Phase mit maximal 1% Abweichung bei 10 Schalen und maximal 0,4% bei 20 Schalen. Simulationen können dadurch problemlos mit 10 Schalen durchgeführt werden, ohne einen signifikanten Genauigkeitsverlust befürchten zu müssen.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Simulation mit dem Schalenmodell (10 Schalen: 44 Minuten) mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit wie bisher (28 Minuten) durchgeführt werden kann

## 6 Ausblick

Während der Programmierung in ReDrop wurden einige Fehler und Verbesserungsmöglichkeiten gefunden:

- **Einlesen der Tropfengrößenverteilung**

Die Tropfengrößenverteilung wird von Read.cpp nur bei der ersten Simulation nach Programmstart eingelesen. Bei jeder folgenden Simulation, wird die erste Verteilung weiterverwendet, da die Variable "DirectFirstRun" zum Einlesen nur beim Programmstart eins gesetzt wird. Diese wurde nun im Programmcode vor dem Aufruf "Initialisation()" gleich eins gesetzt.

- **Veränderung des GUI**

In der grafischen Benutzeroberfläche gibt es derzeit keine Möglichkeit auszuwählen, ob man mit dem Schalenmodell oder mit einem Zweifilmmodell mit Stoffübergangskoeffizienten rechnen möchte. Weiter wäre ein Schalter, um auszuwählen ob man mit festen oder Variablen Zeitschrittweiten das Schalenmodell berechnen möchte, wünschenswert.

- **Tropfenerstellung**

Bei der Tropfenerstellung werden in jedem Zeitschritt Tropfen erzeugt, bis die Gesamtmasse der Tropfen im Zeitschritt größer ist als die angegebene Masse. Dadurch ist der Gesamtmassenstrom der dispersen Masse in jedem Zeitschritt zu hoch.

Der erzeugte Fehler wird umso größer, je größer die Tropfenmasse im Vergleich zum Massenstrom im Zeitschritt sein soll. Durch den in ReDrop angenommenen Fall, dass nur kleine Kolonnendurchmesser simuliert werden und pro Zeitschritt nur wenige Tropfen generiert werden, ist dieser Fehler nicht zu vernachlässigen. Es wurden bei den hier erstellten Validierungssimulationen teilweise nur drei bis vier Tropfen erstellt, wodurch der Fehler signifikante Größen annehmen kann.

Die Lösung wäre, eine kumulierte Soll-Masse jeden Zeitschritt um den Soll-Massenstrom zu erhöhen. Tropfen werden nun nur so lange erzeugt, bis die kumulierte Masse der Tropfen in allen Zeitschritten größer ist, als die kumulierte Soll-Masse.

- **Massenbilanz**

Im Programm ReDrop werden sowohl der Tropfendurchmesser als auch die Masse im Tropfen ständig gespeichert, aber oft nicht gleichzeitig regeneriert. Unter Umständen wäre es vorteilhafter, die Tropfen nur mit deren Masse zu definieren, und alle benötigten Variablen (Durchmesser, Volumen,...) aus diesen zu berechnen.

Zum Stoffübergang im Schalenmodell wurden zum Beispiel alle Durchmesser und das Volumen des Tropfens konstant gesetzt. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation von Masse innerhalb eines gleichbleibend großen Tropfens. Im Fall kleiner Konzentrationen ist dieser Fehler klein, jedoch ist es physikalisch nicht korrekt.

- **Änderung der Schalengeometrien in jedem Zeitschritt**

Derzeit wird das in dieser Arbeit vorgestellte Schalenmodell ohne Volumenänderung durch die übergegangene Masse berechnet. Dadurch ändern sich die Oberfläche, Radien etc. der Schalenelemente während der Berechnung nicht. Dies könnte durch eine Neuberechnung nach jedem Stofftransportschritt behoben werden. Eine offene Frage dabei wäre, ob der Berechnungsaufwand vertretbar ist, solange andere Effekte wie die interne Zirkulation oder Verformungen der Tropfen außer Acht gelassen werden.

## 7 Zusammenfassung

Es wurde in der vorliegenden Arbeit ein Programm zur Beschreibung des Stoffübergangs mittels Schalenmodells in C++ geschrieben und in ReDrop integriert. Alle erforderlichen Maßnahmen wie die Schalengenerierung bei der Tropfenerstellung als auch bei Bruch- und Koaleszenzvorgängen wurden integriert.

Weiter wurde eine Beziehung zur Berechnung einer maximalen Zeitschrittweite in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers und des effektiven Diffusionskoeffizienten hergeleitet. Dadurch konnte die benötigte Simulationszeit stark reduziert werden, da der Simulationszeitschritt nicht mehr vom kleinsten in der Kolonne vorhandenen Tropfendurchmesser limitiert wird.

Anschließend wurden in einer Verifizierung die Ergebnisse mathematisch nachvollzogen und für richtig befunden, als auch bei der Validierung das Stoffübergangsmodell mit dem bereits implementierten Modell von Henschke verglichen. Die Auswirkungen der Schalenanzahl sowohl auf die Genauigkeit als auch auf die Simulationszeit wurden aufgezeigt. Es könne mit dem vorgestellten Modell bereits mit geringen Schalenanzahlen genaue Ergebnisse erzielt werden.

Das erarbeitete Programm kann den Stoffübergang an Tropfen zufriedenstellend nachbilden. Die Vorteile liegen in einer verbesserten Berechnung des Stoffübergangs besonders in der Zeit kurz nach der Tropfenerzeugung. Es kann für eine weitere Verbesserung des Programms der Stofftransport weiterer Komponenten ohne zusätzlichen Rechenaufwand implementiert werden.

Die Berechnungsdauer in ReDrop erreicht für zehn Schalenelemente die Größenordnung der derzeitig implementierten Stoffübergangsmodellierung. Berechnungen können dadurch ohne nennenswerten Genauigkeitsverlust in einer akzeptablen Simulationsdauer durchgeführt werden.

Eine endgültige Aussage, ob durch das Schalenmodell eine verbesserte Abbildung des Stoffaustausches vorliegt, kann erst nach der erfolgreichen Einbindung einer an das Schalenmodell angepassten Berechnung des Diffusionskoeffizienten getroffen werden.



## 8 Symbolverzeichnis

### Verwendete Symbole:

A	Oberfläche [m <sup>2</sup> ]
A <sub>Q</sub>	Querschnittsfläche Kolonne[m <sup>2</sup> ]
a	spez. Stoffaustauschfläche [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
c	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]
d	Durchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
D <sub>ax</sub>	axialer Dispersionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
D <sub>eff</sub>	effektiver Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
F	Feedstrom [mol/s]
H	Kolonnenhöhe [m]
J	spezifischer Stoffmengenstrom [mol/(m <sup>2</sup> *s)]
K	Gleichgewichtskoeffizient [mol/mol] oder [kg/kg]
k	Stoffdurchgangskoeffizient [m/s]
L	Lösungsmittelstrom [mol/s]
M	molare Masse [kg/mol]
m	Masse [kg]
n	Stoffmenge [mol]
N <sub>R</sub>	Anzahl der Schalenelemente [-]
T	Trägerstoffstrom [mol/s]
t	Zeit [s]
v	Geschwindigkeit [m/s]
v <sub>c</sub> , v <sub>d</sub>	Leerrohrgeschwindigkeit der kontinuierlichen oder dispersen Phase [m/s]
V	Volumen [m <sup>3</sup> ]
w	Massenkonzentration [kg/kg]
x,y	Stoffmengenkonzentration [mol/mol]
β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
η	dynamische Viskosität [kg/(m*s)]
ρ	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]

Verwendete Indizes:

a	außen
c	kontinuierliche Phase
char	charakteristische Größe
d	disperse Phase
i	innen
l	Phasengrenzfläche (Interface)
T	Transferkomponente
*	Gleichgewichtskonzentration
$\infty$	Unendlich

Verwendete dimensionslose Kennzahlen:

$$Fo = \frac{\beta * t}{l_{char}^2} \quad \text{Fourierzahl}$$

$$Re = \frac{\rho * u * l_{char}}{\eta} \quad \text{Reynoldszahl}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho * D} \quad \text{Schmidtzahl}$$

$$Sh = \frac{\beta * l_{char}}{D} \quad \text{Sherwoodzahl}$$

## 9 Anhang

### 9.1 C++ - Codes

### 9.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Schema eines Extraktionsprozesses.....	4
Abb. 2-2: Einstufige kontinuierliche Mixer-Settler-Einheit (Pfennig, 2013) .....	6
Abb. 2-3: Klassische gerührte Gegenstromextraktionskolonnen (Pfennig, 2013).....	7
Abb. 2-4: Schema einer einstufigen Extraktion im Dreiecksdiagramm (Mersmann, et al., 2005).....	8
Abb. 2-5: Schema einer mehrstufigen Gegenstromextraktion im Dreiecksdiagramm (Mersmann, et al., 2005) .....	9
Abb. 2-6: Bilanz um ein differentielles Höhenelement.....	10
Abb. 2-7: Schema des Zweifilmmodells (Mersmann, et al., 2005) .....	13
Abb. 2-8: Hydrodynamische Bereiche der Einzeltropfensedimentation nach Henschke (2003) .....	17
Abb. 2-9: Konzentrationsverläufe im Tropfen nach langer Verweildauer (Henschke, 2003) ..	19
Abb. 2-10: Einfluss unterschiedlicher zeitlicher Konzentrationsänderungen in der kontinuierlichen Phase auf den Stoffaustausch aus (Henschke, 2003).....	19
Abb. 2-11: Abbildung der Stoffaustauschmesszelle (ReDrop Handbuch, 2009).....	21
Abb. 2-12: Ablaufschema des ReDrop Algorithmus (Pfennig et.al., 2009) .....	23
Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Schalenelemente .....	25
Abb. 3-2: Dauer Stofftransportberechnung für 100 Sekunden Simulationszeit im Testprogramm.....	32
Abb. 3-3: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration der Referenzsimulation mit 200 Schalen und einer Zeitschrittweite von $\Delta t=0,0001s$ gegenüber der exakten Lösung von Newman.....	33
Abb. 3-4: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen bei 10 Schalen.....	33
Abb. 3-5: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen bei 20 Schalen.....	34
Abb. 3-6: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen bei 50 Schalen.....	34
Abb. 3-7: Relative Abweichungen der mittleren Konzentration von der Referenzsimulation bei verschiedenen Schalenanzahlen .....	35
Abb. 3-8: Massenanteil äußerste Schale bei verschiedenen Zeitschrittweiten $\Delta t$ für $d_{Tropfen}=2mm$ .....	37
Abb. 3-9: Skizze Schalenmodell zur Berechnung des maximalen Simulationszeitschritts.....	38
Abb. 5-1: Verwendete Konzentrationsprofile zur Validierung des Schalenmodells.....	47
Abb. 5-2: Sherwoodzahl mit dem Schalenmodell im Vergleich mit dem Modell von Henschke .....	47
Abb. 5-3: Verlauf Sherwoodzahl des Schalenmodells bei verschiedenen Konzentrationsprofilen.....	48
Abb. 5-4: Simulationsergebnisse RDC-Kolonnen nach Garthe (Versuch: 240-2).....	50
Abb. 5-5: Simulationsergebnisse RDC-Kolonnen nach Garthe (Versuch: 246-1).....	50
Abb. 5-6: Simulationsergebnisse Siebbodenkolonne nach Garthe (Versuch: 216-3) .....	51
Abb. 5-7: Simulationsergebnisse Siebbodenkolonne nach Garthe (Versuch: 222-3) .....	51
Abb. 5-8: Simulationsergebnisse Packungskolonnen nach Grömping (Versuch: 60-1).....	52
Abb. 5-9: Simulationsdauer in Abhängigkeit der Anzahl der Schalenelemente .....	53
Abb. 5-10: relative Abweichung der Massenanteile in kontinuierlicher und disperser Phase nach $t=500s$ .....	54
Abb. 5-11: relative Abweichung der Massenanteile in kontinuierlicher und disperser Phase nach $t=19\ 000s$ .....	54

### 9.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Ergebnis Testprogramm Massenverlust der Gesamtmasse im System nach zehn Sekunden.....	30
Tab. 3-2: Arrays für die Berechnung des Stofftransports .....	31
Tab. 3-3: Variierter stabiler Simulationszeitschritt für verschiedene Tropfendurchmesser ....	36
Tab. 4-1: Speicherplatzbedarf Arrays in C++ .....	41
Tab. 9-1: Eingabeparameter Testprogramm.....	65
Tab. 9-2: Simulationsdauer Stofftransportberechnung im Testprogramm .....	65
Tab. 9-3: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Neuerstellung von Tropfen (Flag=1).....	66
Tab. 9-4: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Koaleszenz (Flag=1).....	66
Tab. 9-5: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Spaltung in Siebbodenkolonnen (Flag=2) .....	67
Tab. 9-6: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Spaltung in gerührten Kolonnen (Flag=2).....	67
Tab. 9-7: Verifizierungsergebnisse MassTransferSHE .....	68
Tab. 9-8: Stoffdaten für die Verifizierung nach Henschke (2003).....	69
Tab. 9-9: Modellparameter für Stofftransport und Sedimentation.....	70
Tab. 9-10: Modellparameter für Koaleszenz .....	70
Tab. 9-11: Modellparameter für Spaltung .....	70
Tab. 9-12: Kolonnengeometrie für RDC-Kolonne aus Garthe (2006).....	70
Tab. 9-13: Kolonnengeometrie für Packungskolonne aus Grömping (2014) .....	71
Tab. 9-14: Messdaten aus Garthe (2006) für Versuch 216-3 .....	71
Tab. 9-15: Messdaten aus Garthe (2006) für Versuch 222-3 .....	71
Tab. 9-16: Messdaten aus Garthe (2006) für Versuch 240-2 .....	72
Tab. 9-17: Messdaten aus Garthe(2006) für Versuch 246-2 .....	72
Tab. 9-18: Messdaten aus Grömping (2014) für Versuch 60-1 .....	72
Tab. 9-19: Simulationsdauer in Abhängigkeit der Schalenanzahl .....	73

#### 9.4 Literaturverzeichnis

**Bock, Sebastian. 2015.** *Simulation von Extraktionskolonnen mittels ReDrop.* TU Graz : s.n., 2015.

**Femmer. 2009.** *Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Stofftransportes während der Bildung einzelner Tropfen.* RWTH Aachen : s.n., 2009.

**Garthe. 2006.** *Fluidynamics and Mass Transfer of Single Particles and Swarms of Particles in Extraction Columns.* Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik, TU München : s.n., 2006.

**Gerstl, Erik. 2015.** *Simulation von Siebbodenextraktionskolonnen mittels ReDrop.* TU Graz : s.n., 2015.

**Gerstlauer, A, et al. 2005.** Application of population balances in the chemical industry - current status and future needs. *Chemical Engineering Science.* 2005, Volume 61, Issue 1.

**Grömping, Tobias Christof. 2014.** *Auslegung von Extraktionskolonnen.* RWTH Aachen : s.n., 2014.

**Handlos und Baron. 1957.** Mass and Heat Transfer from Drops in Liquid-Liquid-Extraktion. *AIChE Journal.* 1957, Volume 3; Issue 1.

**Henschke. 2003.** *Auslegung\_pulsierter\_Siebboden-Extraktionskolonnen.* RWTH Aachen : s.n., 2003.

**Henschke und Pfennig. 2004.** Mass-Transfer Enhancement in Single-Drop. *AIChE Journal.* 2004, Volume 45, Issue 10.

**Kalem, Buchbender und Pfennig. 2011.** *Simulation of hydrodynamics in RDC extraction columns using the simulation tool "ReDrop".* RWTH Aachen : s.n., 2011.

**Khinast, JG. 2013.** *Vorlesungsskriptum Systemdynamik - Theoretische Modellbildung.* TU Graz : s.n., 2013.

**Mersmann, Kind und Stichmaier. 2005.** *Thermische Verfahrenstechnik.* s.l. : Springer, 2005.

**Newman. 1932.** *The drying of porous solids: Diffusion calculation.* s.l. : American Institute of Chemical Engineers, 1932.

**Pfennig et.al. 2009.** *ReDrop Handbuch.* RWTH Aachen : s.n., 2009.

**Pfennig, Andreas. 2013.** *Thermische Trennverfahren, Thermal Unit Operations.* Graz, Austria : Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, TU Graz, 2013.

**ReDrop Handbuch. 2009.** RWTH Aachen : s.n., 2009.

**Sattler, Klaus und Feindt, Hans Jakob. 2008.** *Thermal Separation Processes: Principles and Design.* s.l. : Wiley, 2008. 978-3-527-61546-9.

**Wegener, Mirco. 2009.** *Der Einfluss der konzentrationsinduzierten Marangonikonvektion auf den instationären Impuls- und Stofftransport an Einzeltropfen.* TU Berlin : s.n., 2009.

**Whitman und Lewis. 1962.** *The two film theory of gas absorption.* 1962.

## 9.5 Ergebnisse aus Testprogramm

### 9.5.1 Eingabeparameter

Tab. 9-1: Eingabeparameter Testprogramm

Stoffsystem: Wasser (c) / Toluol (d) / n-Butylacetat (c→d)	
Variable	Wert
$d_{\text{Drop}}$ [mm]	2,0
$w_{\text{Ac,cont}}$ [kg/kg]	0,05
$w_{\text{Ac,disp}}$ [kg/kg]	0,0001
$m_{\text{cont}}$ [kg]	1,0
$t_{\text{sim}}$ [s]	10,0

### 9.5.2 Simulationsdauer Stofftransportberechnung

Tab. 9-2: Simulationsdauer Stofftransportberechnung im Testprogramm

Zeitschrittweite [s]	Schalen	Tropfenanzahl	Berechnungsdauer Stofftransport	Faktor *
0.0001	10	10	0.576s	-
0.0001	10	20	1.045s	-
0.0001	10	50	2.613s	-
0.0001	10	100	5.230s	-
0.0001	20	10	0.995s	1.73
0.0001	20	20	1.988s	1.90
0.0001	20	50	4.978s	1.91
0.0001	20	100	9.985s	1.91
0.0001	50	10	2.431s	4.22
0.0001	50	20	4.854s	4.64
0.0001	50	50	12.151s	4.65
0.0001	50	100	24.306s	4.65
0.0001	100	10	4.829s	8.38
0.0001	100	20	9.620s	9.21
0.0001	100	50	24.097s	9.22
0.0001	100	100	48.299s	9.23
<b>MassTransferPHY()</b>				
0.0001		100	0.011	
* ... Verhältnis zur jeweiligen Simulation mit 10 Schalen				

## 9.6 Verifizierung

### 9.6.1 Verifizierung SetDropElementsSHE

Tab. 9-3: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Neuerstellung von Tropfen (Flag=1)

Excel:	1	2	3	4	5	6
DeltaR [m]	8,48E-06	1,73E-05	1,79E-05	1,86E-05	1,94E-05	2,02E-05
Area [m <sup>2</sup> ]	1,26E-05	1,21E-05	1,17E-05	1,13E-05	1,08E-05	1,04E-05
Vol [m <sup>3</sup> ]	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10
SDE_SHE:	1	2	3	4	5	6
DeltaR [m]	8,48E-06	1,73E-05	1,79E-05	1,86E-05	1,94E-05	2,02E-05
Area [m <sup>2</sup> ]	1,26E-05	1,21E-05	1,17E-05	1,13E-05	1,08E-05	1,04E-05
Vol [m <sup>3</sup> ]	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10
7	8	9	10	11	12	13
2,12E-05	2,22E-05	2,35E-05	2,49E-05	2,65E-05	2,84E-05	3,08E-05
9,91E-06	9,43E-06	8,94E-06	8,44E-06	7,92E-06	7,38E-06	6,82E-06
2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10
7	8	9	10	11	12	13
2,12E-05	2,22E-05	2,35E-05	2,49E-05	2,65E-05	2,84E-05	3,08E-05
9,91E-06	9,43E-06	8,94E-06	8,44E-06	7,92E-06	7,38E-06	6,82E-06
2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10
14	15	16	17	18	19	20
3,37E-05	3,74E-05	4,23E-05	4,93E-05	6,03E-05	8,15E-05	2,32E-04
6,24E-06	5,63E-06	4,99E-06	4,30E-06	3,55E-06	2,71E-06	1,71E-06
2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10
14	15	16	17	18	19	20
3,37E-05	3,74E-05	4,23E-05	4,93E-05	6,03E-05	8,15E-05	2,32E-04
6,24E-06	5,63E-06	4,99E-06	4,30E-06	3,55E-06	2,71E-06	1,71E-06
2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10	2,09E-10

Tab. 9-4: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Koaleszenz (Flag=1)

	iDrop vor Koaleszenz	secDrop vor Koaleszenz	iDrop nach Koaleszenz	Abweichung [%]
NDaugh	2			
DropDia[iDrop]	1,816E-03	1,608E-03	2,165E-03	-1,52E-05
DropMass[iDrop]	2,710E-06	1,884E-06	4,593E-06	9,22E-15
DropMassComp[iDrop][2]	2,640E-06	1,854E-06	4,495E-06	2,36E-13
DropMassComp[iDrop][3]	6,940E-08	2,917E-08	9,856E-08	9,40E-14
DropElemWtFr[iDrop][1][3]	4,145E-02	3,740E-02	2,146E-02	-7,77E-12
DropElemWtFr[iDrop][2][3]	4,008E-02	3,445E-02	2,146E-02	-7,77E-12
DropElemMass[iDrop][1]	1,377E-07	9,632E-08	2,297E-07	
DropElemMassComp[iDrop][1][3]	5,709E-09	3,602E-09	4,928E-09	1,11E-13



Tab. 9-5: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Spaltung in Siebbodenkolonnen (Flag=2)

	iDrop vor Spaltung	iDrop nach Spaltung	IndDrop1 nach Spaltung	Abweichung [%]
NDaugh	2			
DropDia[iDrop]	3,765E-03	2,412E-03	3,402E-03	7,28E-15
DropMass[iDrop]	2,420E-05	6,358E-06	1,784E-05	1,40E-15
DropMassComp[iDrop][2]	2,372E-05	6,233E-06	1,749E-05	-3,86E-15
DropMassComp[iDrop][3]	4,780E-07	1,256E-07	3,524E-07	2,10E-15
DropElemWtFr[iDrop][1][3]	3,969E-02	3,969E-02	3,969E-02	
DropElemWtFr[iDrop][2][3]	3,854E-02	3,854E-02	3,854E-02	
DropElemMass[iDrop][1]	6,175E-07	1,623E-07	4,552E-07	1,54E-15
DropElemMassComp[iDrop][1][3]	2,451E-08	6,440E-09	1,807E-08	2,03E-15

Tab. 9-6: Verifizierungsergebnisse SetDropElementsSHE für Spaltung in gerührten Kolonnen (Flag=2)

	iDrop vor Spaltung	iDrop nach Spaltung	IndDrop1 nach Spaltung	Abweichung [%]
NDaugh	2			
DropDia[iDrop]	2,841E-03	1,433E-03	2,714E-03	8,46E-15
DropMass[iDrop]	1,036E-05	1,328E-06	9,032E-06	-8,67E-15
DropMassComp[iDrop][2]	9,939E-06	1,274E-06	8,664E-06	-8,52E-16
DropMassComp[iDrop][3]	4,217E-07	5,406E-08	3,676E-07	-3,64E-15
DropElemWtFr[iDrop][1][3]	4,349E-02	4,349E-02	4,349E-02	
DropElemWtFr[iDrop][2][3]	4,329E-02	4,329E-02	4,329E-02	
DropElemMass[iDrop][1]	5,195E-07	6,661E-08	4,529E-07	-1,02E-15
DropElemMassComp[iDrop][1][3]	2,259E-08	2,897E-09	1,970E-08	-8,79E-16

### 9.6.2 Verifizierung MassTransferSHE

Die angegebenen Werte bezeichnen den Massenanteil in der Schale  $w$  [kg/kg]:

Tab. 9-7: Verifizierungsergebnisse MassTransferSHE

Ergebnisse Excel:	1	2	3	4	5	6
0 s	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,1 s	0,0433	0,0336	0,0244	0,0164	0,0101	0,0056
0,2 s	0,0449	0,0381	0,0312	0,0247	0,0187	0,0134
0,3 s	0,0455	0,0401	0,0345	0,0290	0,0236	0,0186
Ergebnisse MassTransferSHE:						
0 s	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,1 s	0,0433	0,0336	0,0244	0,0164	0,0101	0,0056
0,2 s	0,0449	0,0381	0,0312	0,0247	0,0187	0,0134
0,3 s	0,0455	0,0401	0,0345	0,0290	0,0236	0,0186
7	8	9	10	11	12	13
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0028	0,0013	0,0005	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
0,0091	0,0058	0,0034	0,0019	0,0009	0,0004	0,0002
0,0141	0,0102	0,0070	0,0046	0,0028	0,0015	0,0008
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0028	0,0013	0,0005	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
0,0091	0,0058	0,0034	0,0019	0,0009	0,0004	0,0002
0,0141	0,0102	0,0070	0,0046	0,0028	0,0015	0,0008
14	15	16	17	18	19	20
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

## 9.7 Validierung

### 9.7.1 Stoffdaten für Validierung

Stoffdaten angegeben in der Form:

$$A + B * w_{transfer} + C * w_{transfer}^2 \quad (9-1)$$

Oberflächenspannung in der Form:

$$\sigma = \frac{A * (x - B)^2}{1 + C * x} \quad (9-2)$$

Tab. 9-8: Stoffdaten für die Verifizierung nach Henschke (2003)

Stoffsystem:	Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c → d)		
	A	B	C
$\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]	998,3	-138,7	-
$\rho_d$ [kg/m <sup>3</sup> ]	865,6	-67,65	-
$\rho_{transfer}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	791,0	-	-
$\eta_c$ [mPa s]	1,009	2,477	-
$\eta_d$ [mPa s]	0,05828	0,3804	-
K [-]	0,7253	-0,1756	19,45
$\sigma$ [N/m]	0,04839	0,8439	5,431
$D_d$ [m <sup>2</sup> /Gs]	2,786	4,608	-
$D_d$ [m <sup>2</sup> /Gs]	1,154	2,674	-
Stoffsystem:	Wasser (c) / n-Butylacetat (d) / Aceton (c → d)		
	A	B	C
$\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]	997,7	-136	-
$\rho_d$ [kg/m <sup>3</sup> ]	881,3	-81,94	-
$\rho_{transfer}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	791,0	-	-
$\eta_c$ [mPa s]	1,039	2,493	-
$\eta_d$ [mPa s]	0,7361	0,54	-
K [-]	0,895	1,266	-0,5906
$\sigma$ [N/m]	0,04234	-0,5727	1,004
$D_d$ [m <sup>2</sup> /Gs]	2,209	0,6624	1,347
$D_d$ [m <sup>2</sup> /Gs]	1,185	-5,132	8,350

### 9.7.2 Modellparameter für Validierung

Tab. 9-9: Modellparameter für Stofftransport und Sedimentation

Stofftransport:	Henschke (2003)	Daten aus:		Henschke (2003)	
Sedimentation:	Henschke (2003)	Daten aus:		Henschke (2003)	
Stoffsystem:		$C_{ip}$	$d_{s,w}$	$A_{1,5}$	$A_{1,6}$
Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c → d)		9446	7,104	1,918	4,498
Wasser (c) / n-Butylacetat (d) / Aceton (c → d)		6448	2,450	2,590	3,030
Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c → d) (Packung)		9446	1,583	6,535	0,751

Tab. 9-10: Modellparameter für Koaleszenz

Koaleszenzmodell:	Henschke (2003)	Daten aus:		Henschke (2003)	
Stoffsystem:		$C_{coal}$			
Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c → d)		2400			
Wasser (c) / n-Butylacetat (d) / Aceton (c → d)		2400			

Tab. 9-11: Modellparameter für Spaltung

Spaltungsmodell:	Garthe (2006)		für:		RDC-Kolonnen
Daten aus:	C1	C2	C3	C4	C5
Garthe(2006)	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,33	2,78	0,02	0,013

### 9.7.3 Kolonnengeometrie für Validierung

Tab. 9-12: Kolonnengeometrie für RDC-Kolonne aus Garthe (2006)

RDC-Kolonne aus Garthe (2006)		
Kolonnendurchmesser:	0.08	[m]
Kolonnenhöhe:	2.95	[m]
Volumen unter Disperser:	0.00064	[m <sup>3</sup> ]
Volumen über Disperser:	0.000834	[m <sup>3</sup> ]
Durchmesser des Rührers:	45	[mm]
Höhe des Rührers:	1,5	[mm]
Relative freie Fläche Stator:	0,4	[m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]
Höhe eines Kompartments:	50	[mm]
Schaftdurchmesser Rotor:	10	[mm]

Tab. 9-13: Kolonnengeometrie für Packungskolonnen aus Grömping (2014)

Packungskolonnen aus Grömping (2014)		
Kolonnendurchmesser:	0.10	[m]
Kolonnenhöhe:	3.67	[m]
Volumen unter Disperser:	0.008060	[m <sup>3</sup> ]
Volumen über Disperser:	0.009630	[m <sup>3</sup> ]
Spezifische Fläche der Packung:	484	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
Charakteristischer Durchmesser:	0,004	[m]
Porosität:	0,963	[m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]

### 9.7.4 Messdaten für Validierung

Tab. 9-14: Messdaten aus Garthe (2006) für Versuch 216-3

Kolonnentyp: PSE, Siebboden $d_n = 2\text{mm}$	Messdaten:				
	rel. Kolonnenhöhe	Massenanteil [kg/kg]:		Hold-Up	Sauterdurchm.
Stoffsystem:	[m/m]	kont. Phase	disp. Phase	[-]	[mm]
Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c->d)	1	0,053	0,0364	-	-
Stofftransportrichtung:	0,8	0,0466	0,0325	0,139	2,1
c → d	0,58	0,0389	0,0262	0,151	2,1
Pulsationsintensität $a^*f$ :	0,2	0,0214	0,0125	0,135	2,5
1,0 [cm/s]	0	0,0123	0,0008	-	-
Volumenstrom kontinuierliche Phase:					
71,9 [l/h]					
Volumenstrom disperse Phase:					
86,8 [l/h]					

Tab. 9-15: Messdaten aus Garthe (2006) für Versuch 222-3

Kolonnentyp: PSE, Siebboden $d_n = 2\text{mm}$	Messdaten:				
	rel. Kolonnenhöhe	Massenanteil [kg/kg]:		Hold-Up	Sauterdurchm.
Stoffsystem:	[m/m]	kont. Phase	disp. Phase	[-]	[mm]
Wasser (c) / n-Butyl. (d) / Aceton (c->d)	1	0,0546	0,0460	-	-
Stofftransportrichtung:	0,8	0,0354	0,0320	0,154	1,7
c → d	0,58	0,0228	0,0190	0,154	1,9
Pulsationsintensität $a^*f$ :	0,2	0,092	0,0057	0,122	2,1
1,0 [cm/s]	0	0,046	0,0000	-	-
Volumenstrom kontinuierliche Phase:					
60,0 [l/h]					
Volumenstrom disperse Phase:					
72,0 [l/h]					

Tab. 9-16: Messdaten aus Garthe (2006) für Versuch 240-2

Kolonnentyp: RDC - Kolonne	Messdaten:				
	rel. Kolonnenhöhe	Massenanteil [kg/kg]:		Hold-Up	Sauterdurchm.
Stoffsystem:	[m/m]	kont. Phase	disp. Phase	[-]	[mm]
Wasser (c) / Toluol (d) / Aceton (c->d)	1	0,0610	0,0416	-	-
Stofftransportrichtung:	0,8	0,0571	0,0374	0,149	2,8
c → d	0,58	0,0506	0,0326	0,135	2,9
Rührerdrehzahl:	0,2	0,0341	0,0141	0,159	2,7
200 [1/min]	0	0,0149	0,09	-	-
Volumenstrom kontinuierliche Phase:					
61,3 [l/h]					
Volumenstrom disperse Phase:					
74,0 [l/h]					

Tab. 9-17: Messdaten aus Garthe(2006) für Versuch 246-2

Kolonnentyp: RDC-Kolonne	Messdaten:				
	rel. Kolonnenhöhe	Massenanteil [kg/kg]:		Hold-Up	Sauterdurchm.
Stoffsystem:	[m/m]	kont. Phase	disp. Phase	[-]	[mm]
Wasser (c) / n-Butyl. (d) / Aceton (c->d)	1	0,0478	0,0352	-	-
Stofftransportrichtung:	0,8	0,0388	0,0288	0,156	2,0
c → d	0,58	0,0312	0,0232	0,159	2,2
Rührerdrehzahl:	0,2	0,0196	0,0127	0,140	1,9
200 [1/min]	0	0,0088	0,0000	-	-
Volumenstrom kontinuierliche Phase:					
60,0 [l/h]					
Volumenstrom disperse Phase:					
72,0 [l/h]					

Tab. 9-18: Messdaten aus Grömping (2014) für Versuch 60-1

Kolonnentyp: Packungskolonne	Messdaten:				
	rel. Kolonnenhöhe	Massenanteil [kg/kg]:		Hold-Up	Sauterdurchm.
Stoffsystem:	[m/m]	kont. Phase	disp. Phase	[-]	[mm]
Wasser (c) / n-Butyl. (d) / Aceton (c->d)	1	0,050	0,033	-	-
Stofftransportrichtung:	0,97	0,046	0,032	0,115	4,12
c → d	0,66	0,031	0,021	0,115	4,60
Volumenstrom kontinuierliche Phase:	0,36	0,017	0,011	0,115	4,71
19,6 [kg/h]	0,05	0,006	0,001	0,115	5,56
Volumenstrom disperse Phase:	0	0,006	0,000	-	-
25,7 [kg/h]					

### 9.7.5 Simulationsdauer ReDrop

Simulation: 011\_RDC240-2\_TAW\_q0

Durchgeführt auf PC: TU Graz Inventar 0175268

Intel Core i3 – 3120M 2x2,5GHz; 4,0 GB Arbeitsspeicher

Tab. 9-19: Simulationsdauer in Abhängigkeit der Schalenanzahl

<b>Modell von Henschke:</b>	<b>Simulationsdauer [hh:mm:ss]</b>
	00:28:30
<b>Schalenmodell mit NRadius:</b>	
10	00:44:07
20	01:42:29
30	04:12:30
40	08:54:46
50	16:53:34







```

diffD [ISolute] = 0.00000001*(DiffCoefD1 + DiffCoefD2 * pDispWtFr[ISolute]
+ DiffCoefD3 * pDispWtFr[ISolute] * pDispWtFr[ISolute]);
//diffD[ISolute]=0.00000002;           //for verification

if(strcmp(Internals.z, "ST") == 0)
{
    diffD [ISolute] += pDropVel * pDropDia / (Cip * pow(IntPoros, A20) * (1.0
+ VisD0 / VisC0));
}
else
{
    diffD [ISolute] += pDropVel * pDropDia / (Cip * (1.0 + VisD0 / VisC0));
}

deltaTimeMT=pDropDia*pDeltaRadiusDisp[0]*pDeltaRadiusDisp[1]/
(6*diffD[3]*pow(NRadius*1.0,(1./3.))*
(pow(NRadius-1.0,(2./3.))*pDeltaRadiusDisp[0]*(1-pContWtFr[ISolute])+
pow(NRadius*1.0,(2./3.))*pDeltaRadiusDisp[1]*(1-
DistrCoef(pContWtFr[ISolute], ierr)*pContWtFr[ISolute]));
//deltaTimeMT=0.00001; //for verification

//Fehlerabfragen
if(deltaTimeMT > DeltaTime/2) {deltaTimeMT=DeltaTime/2;}
if(deltaTimeMT<0){ierr+=3; Error("MassTransferSHE ierr=3",ierr); return ierr;}
deltaTimeMT=DeltaTime/ceil(DeltaTime/deltaTimeMT);

// START OF TIMELOOP
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
time = 0.0;

while((DeltaTime-time) >=deltaTimeMT/10.0)
{
//Vorberechnungen //////////////////////////////////////

// Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten für ISolute
for(j=0 ; j<=NComp ; ++j)
{diffD[j]=0;}

diffD [ISolute] = 1e-9*(DiffCoefD1 + DiffCoefD2 * pDispWtFr[ISolute] +
DiffCoefD3 * pDispWtFr[ISolute] * pDispWtFr[ISolute]);
//diffD[ISolute]=0.00000002;           //for verification

if(strcmp(Internals.z, "ST") == 0)
{
    diffD [ISolute] += pDropVel * pDropDia / (Cip * pow(IntPoros, A20)
* (1.0 + VisD0 / VisC0));
}
else
{
    diffD [ISolute] += pDropVel * pDropDia / (Cip * (1.0 + VisD0 /
VisC0));
}

// Berechnung der Gleichgewichtskonzentration am Interface
dispWtFrInterface=DistrCoef(pContWtFr[ISolute], ierr)*pContWtFr[ISolute];
if(ierr>0){ierr = 6; Error("MassTransferSHE ierr=6",ierr); return ierr;}

//Starting calculation of shell elements
////////////////////////////////////

```

```

//Outer volume element////////////////////////////////////
for(j=1 ; j<=NComp ; ++j)
{
    transMassTemp[0][j]= pAreaDisp[0]*diffD[j]*deltaTimeMT*
                        (dispWtFrInterface - pDispWtFrElement[0][j])/
                        (pDeltaRadiusDisp[0])*DensD0;
}

//For Middle and Inner Volume Elements
////////////////////////////////////
for(k=1 ; k<=(NRadius-1) ; ++k)
{
    for(j=1; j<=NComp ;++j)
    {
        transMassTemp[k][j]=pAreaDisp[k]*diffD[j]*deltaTimeMT*
                            (pDispWtFrElement[k-1][j] - pDispWtFrElement[k][j])/
                            (pDeltaRadiusDisp[k])*DensD0;
    }
}

// Assign values of temporary variables to actual variables
////////////////////////////////////

//Initialisation////////////////////////////////////
for(j=1;j<=NComp;++j)
{
    //Assigning transMassTemp in inner Volume Element to center = 0
    transMassTemp[NRadius][j]=0;
}

//Set all accumulating variables to 0
pDispMass=0;
for(k=0 ; k<=(NRadius-1) ; ++k)
{
    pDispMassElem[k]=0;
}
for(k=0 ; k<=(NComp) ; ++k)
{
    pDispMassComp[k]=0;
}
//Start calculation////////////////////////////////////
for(k=0 ; k<=(NRadius-1) ; ++k)
{
    //Calculation of all including masses
    for(j=1;j<=NComp;++j)
    {
        pDispMassCompElem[k][j] = pDispMassCompElem[k][j]+
                                transMassTemp[k][j]-transMassTemp[k+1][j];
        //Errorcode
        if(pDispMassCompElem[k][j]<0.){ierr+=11;
        Error("MassTransferSHE ierr=11",ierr); return ierr;}

        pDispMassElem[k] += pDispMassCompElem[k][j];
        pDispMassComp[j] += pDispMassCompElem[k][j];
        pDispMass += pDispMassCompElem[k][j];
    }
    //Errorcode
    if(pDispMassElem[k]<0.E-10){ierr+=12; Error("MassTransferSHE
                                ierr=12",ierr); return ierr;}
}

//Calculation of disperse phase WtFr in Elements
for(k=0 ; k<=(NRadius-1) ; ++k)

```

```

    {
        for(j=1;j<=NComp;++j)
        {
            pDispWtFrElement[k][j]=pDispMassCompElem[k][j]/
                pDispMassElem[k];
            //Errorcode
            if(pDispWtFrElement[k][j]<0)
            {ierr+=5;Error("MassTransferSHE ierr=13",ierr);
            return ierr;}
        }
    }

    //Calculation of WtFr in Drop and new masses in cont. phase
    checksum=0;
    for(j=1;j<=NComp;++j)
    {
        pDispWtFr[j]=pDispMassComp[j]/pDispMass;
        checksum+=pDispWtFr[j];
        pContMass -= transMassTemp[0][j];
        pContMassComp[j] -= transMassTemp[0][j];
    }

    //Errorcode
    if(checksum>1.00001)
    {ierr+=9; Error("MassTransferSHE checksum_d>1",ierr); return ierr;}

    checksum=0;
    for(j=1;j<=NComp;++j)
    {
        pContWtFr[j]=pContMassComp[j]/pContMass;
        checksum+=pContWtFr[j];

        //Errorcode
        if(pContWtFr[j]<0.)
        {ierr+=9; Error("MassTransferSHE ierr=14",ierr); return ierr;}
    }

    //Errorcode
    if(checksum>1.00001)
    {ierr+=9; Error("MassTransferSHE checksum_c>1",ierr); return ierr;}

    //Errorcode
    checksum=pDispMassComp[2]+pDispMassComp[3]-pDispMass;
    if(checksum < -0.0000000001 || checksum > 0.0000000001)
    {ierr+=9; Error("MassTransferSHE checksum_ges<0",ierr); return ierr;}

    // Increase time and return to top of time loop
    time += deltaTimeMT;
}
//Increase lifetime of drop
lifeTime += time;

return (ierr);
}

```

### 9.8.2 Programmcode "SetDropElementsSHE"

```

////////////////////////////////////
//
// inline void SetDropElementsSHE(double& dropDia, double& dropVol,
//                               double* dropElemVol, double* dropElemArea,
//                               double* dropDeltaR, double** dropElemConc,
//                               double** dropElemMassComp, double* dropElemMass,
//                               double* concAver, double** elemMassComp,
//                               double& dropDiaOrig, const int flag, int& iErr)
//
//
// SetDropElementsSHE carries out the division of a drop into elements
// For the drop elements, their outer diameter, their volume and their con-
// centrations are set
//
// INPUT:
// dropDia      - diameter of actual drop [-]
// dropVol      - volume of actual drop [m^3]
// concAver     - Average WtFr to write in shell elements
//               if flag==1 [kg/kg]
// elemMassComp - Mass of Components in shell [kg/kg]
// dropDiaOrig  - Diameter of Drop before breakage occurs
// flag         - flag == 1: all drop elements shall be initialized
//               with an averaged concentration (new drops)
//               - flag == 2: all drop elements have
//               ElemMassComp = elemMassCompOrig*dropDia^3/dropDiaOrig^3
//               (breakage in column)
//
// INPUT GLOBAL:
// NComp        - number of components
// NRadius      - number of radius elements in one drop
//
// OUTPUT:
// dropElemVol  - volume of shell element [m^3]
// dropElemArea - outer Area of shell element [m^2]
// dropDeltaR   - distance between middle of shell elements [m]
// dropElemConc - WtFr in shell element [kg/kg]
// dropElemMassComp - mass of component in shell element [kg]
// dropElemMass - mass in shell element [kg]
// iErr         - error flag
//               iErr = 0: no error detected
//               iErr = 1: WtFr of component in shell <0 or >1
//               iErr = 2: Mass of component in shell <0
//               iErr = 1: Mass in shell <0
//
// FUNCTIONS CALLED:
// Error(char code[], int indexError)
// DensD(double* y, int flag, int &iError)
//
// written by Sebastian Bock, 2015
//
////////////////////////////////////
{
    int i,j;
    double helpDensD, errsum;
    iErr = 0;

    for(i=0; i<NRadius; i++)
    {

```

```

//Volume of volume element [i]
dropElemVol[i] = dropVol/NRadius;
//Errorcode
if(dropElemVol[i] < 1.E-40) {goto ierr4;}

//Surface of volume element [i]
dropElemArea[i] = PI * pow(dropDia,2.0) * pow(((1.0*NRadius-
1.0*i)/(1.0*NRadius)),2.0/3.0);

//Errorcode
if(dropElemArea[i] < 1.E-40) {goto ierr5;}

//DeltaRadius of Element [i]
if(i<0.1) //outer element
{
    dropDeltaR[i] = dropDia / 4.0 * ( 1.0 - pow((1.*NRadius-
1.0)/NRadius*1.0,(1.0/3.0)));

    //Errorcode
    if(dropDeltaR[i] < 1.E-40) {goto ierr6;}
}

else //middle and inner elements
{
    dropDeltaR[i] = dropDia / 4.0 * ( pow((1.*NRadius-
1.*i+1)/(1.0*NRadius),(1.0/3.0)) -
pow((1.*NRadius-1.*i-1.0)/(1.0*NRadius),(1.0/3.0)));

    //Errorcode
    if(dropDeltaR[i] < 1.E-40) {goto ierr7;}
}

//Calculation of ElemMass, ElemMassComp and ElemConc

if(flag == 1) //creation of new drops
{
    errsum=0;
    for(j=1; j<=NComp ; ++j)
    {
        dropElemConc[i][j] = concAver[j];

        //Errorcode
        if(dropElemConc[i][j] < 0.0 || dropElemConc[i][j] > 1.0)
        {goto ierr1;}
        errsum+=dropElemConc[i][j];
    }

    //Errorcode
    if(errsum < 0.9999) {goto ierr8;}

    helpDensD = DensD(dropElemConc[i], FlagDensD, ierr);

    dropElemMass[i]=0;
    for(j=1; j<=NComp ; ++j)
    {
        dropElemMassComp[i][j]=dropElemVol[i]*helpDensD*
dropElemConc[i][j];
        dropElemMass[i]+=dropElemMassComp[i][j];

        //Errorcode
        if(dropElemMassComp[i][j] < 0) {goto ierr2;}
    }
}

```

```

        //Errorcode
        if(dropElemMass[i] < 1.E-40) {goto ierr3;}
    }

    else if(flag == 2) //for breakage in column
    {
        dropElemMass[i]=0;
        for(j=1; j<=NComp ; ++j)
        {
            dropElemMassComp[i][j] = elemMassComp[i][j]*
                (dropDia*dropDia*dropDia)
                /(dropDiaOrig*dropDiaOrig*dropDiaOrig);
            dropElemMass[i]+=dropElemMassComp[i][j];

            //Errorcode
            if(dropElemMassComp[i][j] < 0) {goto ierr2;}
        }

        //Errorcode
        if(dropElemMass[i] < 1.E-40) {goto ierr3;}

        errsum=0;
        for(j=1; j<=NComp ; ++j)
        {
            dropElemConc[i][j] = dropElemMassComp[i][j]/dropElemMass[i];

            //Errorcode
            if(dropElemConc[i][j] < 0.0 || dropElemConc[i][j] > 1.0)
            {goto ierr1;}
            errsum+=dropElemConc[i][j];
        }

        //Errorcode
        if(errsum < 0.9999) {goto ierr8;}
    }
}
return;

ierr1: ierr +=1;
Error("SetDropElementsSHE 1",iErr); return;
ierr2: ierr +=2;
Error("SetDropElementsSHE 2",iErr); return;
ierr3: ierr +=3;
Error("SetDropElementsSHE 3",iErr); return;
ierr4: ierr +=4;
Error("SetDropElementsSHE 4",iErr); return;
ierr5: ierr +=5;
Error("SetDropElementsSHE 5",iErr); return;
ierr6: ierr +=6;
Error("SetDropElementsSHE 6",iErr); return;
ierr7: ierr +=7;
Error("SetDropElementsSHE 7",iErr); return;
ierr8: ierr +=8;
Error("SetDropElementsSHE 8",iErr); return;
}

```