



Dipl.-Ing. Eva Kalvoda

# **Einfluss von Konzentrationsgradienten auf das Verhalten von Einzeltropfen in Extraktionskolonnen**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

## **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. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

---

## Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen:

An erster Stelle möchte ich Prof. Andreas Pfennig für die Möglichkeit zu dieser Promotion und für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit danken. Er hat durch seine Ratschläge, seine detaillierte Korrektur und seine fachliche Expertise maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Weiters danke ich Prof. Thomas Gamse für die Zweitbegutachtung der Dissertation.

Bei allen Institutsangehörigen des Instituts für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik möchte ich mich vor allem für das gute Arbeitsklima bedanken. Mein besonderer Dank gilt dem Institutsleiter Prof. Matthäus Siebenhofer, dem das Wohl aller Mitarbeiter stets ein großes Anliegen ist. Zu großem Dank verpflichtet bin ich meinen beiden Vorgängern Florian Buchbender und Nicole Kopriwa, die ihr Fachwissen an mich weitergegeben haben und stets für Fragen offen waren. Außerdem möchte ich allen Studierenden danken, die mit ihren Arbeiten bzw. im Rahmen ihrer Praktika wertvolle Bausteine für diese Arbeit geliefert haben, im Besonderen Sebastian Bock, Florian Bräuer, Kamonrat Leeheng, Viktoria Maitz, Samir Reiter und Chun Siew.

Zum Abschluss danke ich meiner Familie und meinen Freunden, von denen einige auch schon zu meiner Familie gehören. Danke, dass Ihr immer für mich da seid und stets zu mir steht! Insbesondere danke ich meinem Partner Peter – nicht nur für die gemeinsame Zeit als Paar, sondern auch für all die Freundschaft, Aufmunterungen und fachliche Unterstützung während der Zeit, die wir uns davor kannten. Ganz besonderer Dank jedoch gebührt meinen Eltern, die mich in allen meinen Lebensentscheidungen immer unterstützt haben und noch immer unterstützen, ganz egal wie ich mich entscheide.

---

## Kurzfassung

Moderne Simulationen von Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonnen basieren auf Einzeltropfenversuchen, welche konstruktionsbedingt mit einer gleichbleibenden Konzentration in der kontinuierlichen Phase durchgeführt werden. In Extraktionskolonnen dagegen begegnen die Tropfen einem Konzentrationsprofil, was die bisherigen Einzeltropfenversuche nicht abbilden können. Daher wurde in dieser Arbeit eine Messapparatur entwickelt, welche es erlaubt, der kontinuierlichen Phase ein Konzentrationsprofil aufzuprägen wie es in Extraktionskolonnen vorkommt. In dieser Messapparatur wurde der Stofftransport an Einzeltropfen unter dem Einfluss unterschiedlicher Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Anfangskonzentrationsdifferenz sowohl für Versuche mit konstanter Konzentration als auch für Versuche mit verschiedenen Konzentrationsprofilen in der kontinuierlichen Phase eine bedeutende Rolle spielte. Wird eine bestimmte Konzentrationsdifferenz zu Beginn überschritten, ist der Stofftransport im gesamten weiteren Versuchsverlauf erhöht, während Konzentrationssprünge und -steigungen im weiteren Verlauf keine Auswirkung auf die Stofftransportgeschwindigkeit haben. Basierend auf diesen Erkenntnissen und aufgrund der gefundenen Abhängigkeiten von Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit wurden ein optimiertes Stofftransportmodell entwickelt und Empfehlungen für die Übertragung von den Standard-Einzeltropfenversuchen auf die Kolonnensimulationen gegeben.

---

## Abstract

Modern simulations of liquid-liquid-extraction columns are based on single-drop experiments, which are carried out with a constant concentration in the continuous phase. In extraction columns, however, the droplets are contacted with a concentration profile, which cannot be reproduced in current single-drop experiments. Therefore, during this work a new measurement cell was developed, which allows to create a concentration profile in the continuous phase as it can also be found in extraction columns. In this cell mass transfer was measured under the influence of different concentration gradients in the continuous phase. The results showed that the starting concentration difference is essential for the mass transfer kinetics, for both the experiments with a constant concentration and with a concentration profile in the continuous phase. When a specific concentration difference is exceeded at the beginning, mass transfer is accelerated during the entire experiment, whereas subsequent concentration jumps and slopes do not influence the mass transfer kinetics. Based on these findings and on the identified influence of drop diameters and velocities on mass transfer an optimized mass-transfer model was developed and recommendations for the transfer from the standardized single-drop experiments to the column simulations were given.

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Einzeltröpfchenverhalten in der Literatur .....	3
2.1	Tropfen-Sedimentation .....	3
2.1.1	Einzeltröpfchen in einem ruhenden Medium ohne Stofftransporteinfluss .....	4
2.1.2	Tropfenbewegung in einer Extraktionskolonne .....	11
2.2	Stofftransport an Einzeltröpfchen in der Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	16
2.2.1	Begriffsdefinitionen.....	16
2.2.2	Einzeltröpfchenmessungen.....	17
2.2.3	Stoffübergangstheorien für stationären Zustand .....	18
2.2.4	Instationärer Stofftransport in einer Kugel.....	20
2.2.5	Stofftransport über eine fluide Phasengrenzfläche.....	23
2.2.6	Einflüsse auf den Stofftransport .....	29
3	Experimenteller Teil .....	34
3.1	Verwendetes Stoffsystem .....	34
3.2	Versuche mit Konzentrationsgradient .....	38
3.2.1	Aufbau.....	39
3.2.2	Vorab-Untersuchungen mittels CFD .....	44
3.2.3	Versuchsdurchführung .....	48
3.3	Gegenstrom-Messapparatur für Stofftransportmessungen .....	51
4	Datenauswertung und Modellierung.....	53
4.1	Sedimentationsgeschwindigkeit.....	53
4.2	Interpolation der Konzentrationsmessdaten.....	54
4.3	Stofftransportkoeffizient .....	56
4.4	Marangonizahl .....	59
4.5	Diffusionsmodell mit effektivem Diffusionskoeffizienten.....	59
4.5.1	Wortmodell.....	59
4.5.2	Lösungsmethode.....	60
4.5.3	Anpassung effektiver Diffusionskoeffizient.....	69
5	Experimente und Modellierungsergebnisse .....	71
5.1	Validierung und Reproduzierbarkeit.....	71
5.1.1	Validierung Messergebnisse mit konstanter Konzentration.....	71
5.1.2	Validierung Messergebnisse mit Konzentrationsprofil.....	74
5.2	Durchgeführte Experimente .....	78
5.2.1	Einfluss Tropfengröße.....	79
5.2.2	Einfluss Konzentration .....	79

5.2.3	Modellparameter .....	81
5.3	Stofftransportmessungen mit konstanter Konzentration .....	81
5.4	Stofftransportmessungen mit Konzentrationsgradient .....	85
5.4.1	Mittlerer Stofftransportkoeffizient.....	87
5.4.2	Tropfengeschwindigkeit und Rückschlüsse auf Stofftransport .....	89
5.4.3	Marangonizahl.....	91
5.4.4	Lokaler Stofftransportkoeffizient.....	95
5.4.5	Diffusionsmodell.....	96
6	Zusammenfassung.....	109
7	Verzeichnisse.....	112
7.1	Formelverzeichnis.....	112
7.1.1	Lateinische Buchstaben .....	112
7.1.2	Griechische Buchstaben .....	113
7.1.3	Indizes.....	113
7.1.4	Dimensionslose Kennzahlen .....	114
7.2	Literaturverzeichnis.....	115
8	Anhang.....	119
8.1	Stoffdaten .....	119
8.2	Messdaten .....	120
8.2.1	Validierungsversuche .....	120
8.2.2	Messdaten mit konstanter Konzentration .....	120
8.2.3	Konzentrationsprofile, kontinuierliche Phase .....	122
8.2.4	Konzentrationsprofile, disperse Phase .....	123

# 1 Einleitung

Extraktion als verfahrenstechnische Trennoperation kommt meist zum Einsatz, wenn eine destillative Auftrennung eines Flüssigkeitsgemisches nicht möglich ist, beispielsweise weil die abzutrennenden Komponenten thermisch nicht stabil sind oder weil die relative Flüchtigkeit der zu trennenden Komponenten gering ist. Besonders in der Petrochemie (Aromatengewinnung), Hydrometallurgie, Kernenergietechnik, Abwassertechnik und Biotechnologie wird die Flüssig-Flüssig-Extraktion angewendet (Schönbucher, 2002).

Extraktionskolonnen sind jedoch schwieriger auszulegen als andere Trennverfahren, weil viele Phänomene komplex miteinander wechselwirken und die auftretenden Phänomene nicht ausreichend verstanden sind. Computersimulationen von Extraktionskolonnen sind ohne Kenntnis des Originalstoffsystems meist nicht verlässlich, weil Nebenkomponenten oder auch schon Spurenverunreinigungen das Verhalten des Systems stark beeinflussen und daher eine quantitative Vorhersage schwierig zu treffen ist. Die herkömmliche Vorgehensweise bei der Auslegung von Extraktionskolonnen ist daher, Technikumsversuche gefolgt von einem Scale-Up auf die gewünschte Größe durchzuführen. Die Versuchsdurchführung ist zeitaufwendig und erfordert eine große Menge oft teurer Chemikalien, für den Scale-Up ist weiters viel Erfahrung und Expertenwissen nötig (Pfennig et al., 2006).

Daher wurden in den 1990er Jahren einzeltropfenbasierte Simulationen entwickelt (Arimont et al., 1996; Schröter et al., 1998; Henschke, 2004), bei denen zunächst einfache Laborversuche mit dem Originalstoffsystem, welches auch in der Extraktionsanlage eingesetzt wird, durchgeführt werden, um damit Parameter für die Simulation zu generieren. Darauf aufbauend wird das Einzeltropfenverhalten modelliert und dann mittels entsprechender Modelle, wie Schwarmverhalten oder axiale Rückvermischung, auf die Kolonne hochgerechnet. In dieser Arbeit wird das Simulations-Tool ReDrop verwendet, bei dem Tropfen-Populationsbilanzen mittels Monte-Carlo-Methoden gelöst werden (Henschke and Pfennig, 1999a; Henschke, 2004). Die Einzeltropfenversuche dienen dabei einerseits zur Kalibrierung der Simulationen an das jeweilige Stoffsystem und können andererseits auch zur Optimierung der bestehenden Modelle genutzt werden.



Das Einzeltropfenverhalten wird dabei unter vereinfachten Bedingungen vermessen, um verschiedene Einflüsse getrennt voneinander zu untersuchen. So wurden zunächst Stofftransport und Sedimentation stets getrennt voneinander untersucht, um die gegenseitigen Einflüsse zunächst einzeln verstehen zu können (Schröter et al., 1998; Henschke und Pfennig, 1999b; Henschke, 2004). Neuere Ansätze versuchen nun auch Wechselwirkungen mit einzubeziehen. So untersuchten Wegener (2009) und Grömping (2015) die Aufstiegsgeschwindigkeit von Tropfen unter Stofftransporteinfluss in speziell dafür adaptierten Apparaturen. Bisher wurden jedoch alle Stofftransportversuche mit einer konstanten Konzentration in der kontinuierlichen Phase durchgeführt, was nicht der Realität in Extraktionskolonnen entspricht, wo sich in beiden Phasen über die Höhe ein Konzentrationsprofil ausbildet. Die Übertragung der Stofftransportgeschwindigkeit vom Experiment mit der konstanten Konzentration auf die Simulation der Extraktionskolonne mit Konzentrationsprofil wurde bisher nur durch theoretische Überlegungen durchgeführt (Henschke, 2004). Die Überprüfung dieser Überlegungen in Einzeltropfenexperimenten war bisher nicht möglich, da diese es nicht erlauben, Konzentrationsprofile in der kontinuierlichen Phase zu erzeugen. Daher wurde in dieser Arbeit eine neue Einzeltropfen-Apparatur entwickelt, die es ermöglicht der kontinuierlichen Phase unterschiedliche Konzentrationsprofile aufzuprägen, wie sie auch in Extraktionskolonnen vorkommen können.

Es wurden unterschiedliche Konzentrationsprofile erzeugt und der Einfluss des Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase auf Stofftransport und Sedimentation untersucht, um so zu optimierten Modellen für die Kolonnensimulation zu gelangen. Die Arbeit gliedert sich in einen Literaturüberblick über vorhandene Arbeiten auf dem Gebiet der Einzeltropfenuntersuchungen in Kapitel 2, eine Beschreibung von Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung in den Kapiteln 3 und 4, sowie eine anschließende Vorstellung der Ergebnisse der Einzeltropfenversuche und -modellierung in Kapitel 5.

## 2 Einzeltropfenverhalten in der Literatur

Im Folgenden soll ein Literaturüberblick über das Stofftransport- und Sedimentationsverhalten von Einzeltropfen und die entsprechende Modellierung gegeben werden. Die Einzeltropfen werden dabei stets als disperse Phase mit dem Index  $d$  bezeichnet, die umgebende Flüssigkeit als kontinuierliche Phase mit dem Index  $c$ .

### 2.1 Tropfen-Sedimentation

Die Basis für die Beschreibung des Verhaltens von Einzeltropfen ist die Beschreibung von deren Bewegung in der kontinuierlichen Phase. Daher wird zunächst die Messung und Modellierung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Einzeltropfen in einem ruhenden Medium beschrieben, wobei Modelle aus diversen Literaturquellen vorgestellt werden, sowie das in ReDrop und dieser Arbeit verwendete Modell von Henschke (2004). Anschließend werden diverse in Extraktionskolonnen vorkommende Einflüsse auf die Tropfenbewegung diskutiert.

Sedimentation steht in diesem Zusammenhang für die Bewegung von dispersen Tropfen in einem kontinuierlichen Medium unter Schwerkrafteinfluss. Dies schließt je nach Dichtedifferenz sowohl aufsteigende als auch absinkende Tropfen mit ein.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Tropfen ist seit längerem Untersuchungsgegenstand zahlreicher Arbeitsgruppen, wobei sich frühere Arbeiten vorwiegend mit der Sedimentation von einzelnen Blasen, Tropfen oder Partikeln bzw. von Schwärmen in einem ruhenden Medium beschäftigen (z.B. Klee and Treybal, 1956; Haas et al., 1972; Grace et al., 1976; Henschke, 2004), während neuere Arbeiten sich auch mit dem Einfluss von Kolonnen-Einbauten oder Stoffaustausch auf die Sedimentationsgeschwindigkeit beschäftigen (Garthe, 2006; Wegener, 2009; Buchbender, 2013; Grömping, 2015). Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Tropfen in Extraktionskolonnen richtig beschreiben zu können ist essentiell für die Auslegung, da sich damit die Verweilzeit der Tropfen im Apparat ändert, welche sowohl die Trennleistung als auch den maximalen Durchsatz durch die Kolonne beeinflusst. Eine größere Verweilzeit der Tropfen im Apparat bedeutet mehr Zeit für den Stoffaustausch und damit eine höhere Trennleistung, auf der anderen Seite führt der dadurch erhöhte Hold-up zu

einer niedrigeren Flutgrenze und zu einem geringeren möglichen Durchsatz durch die Kolonne. Sowohl Trennleistung als auch Durchsatz stellen wesentliche Parameter für die Kolonnenauslegung dar.

### 2.1.1 Einzeltröpfchen in einem ruhenden Medium ohne Stofftransporteinfluss

Zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit wird in einem Kolonnenschuss die kontinuierliche Phase vorgelegt und der Aufstieg bzw. Fall von Tropfen definierter Größe ausgewertet. Üblicherweise werden die Tropfen gefilmt und die Endgeschwindigkeit einer repräsentativen Anzahl an Tropfen ermittelt, wobei meist lediglich die vertikale Komponente der Tropfenbewegung betrachtet wird, also nur die zurückgelegte Höhe gemessen wird und seitliche Ablenkungen außer Acht gelassen werden (Henschke, 2004; Schulze, 2007; Grömping, 2015). Betrachtungen zu 3D-Tropfenpfaden finden sich zum Beispiel bei Wegener (2009).

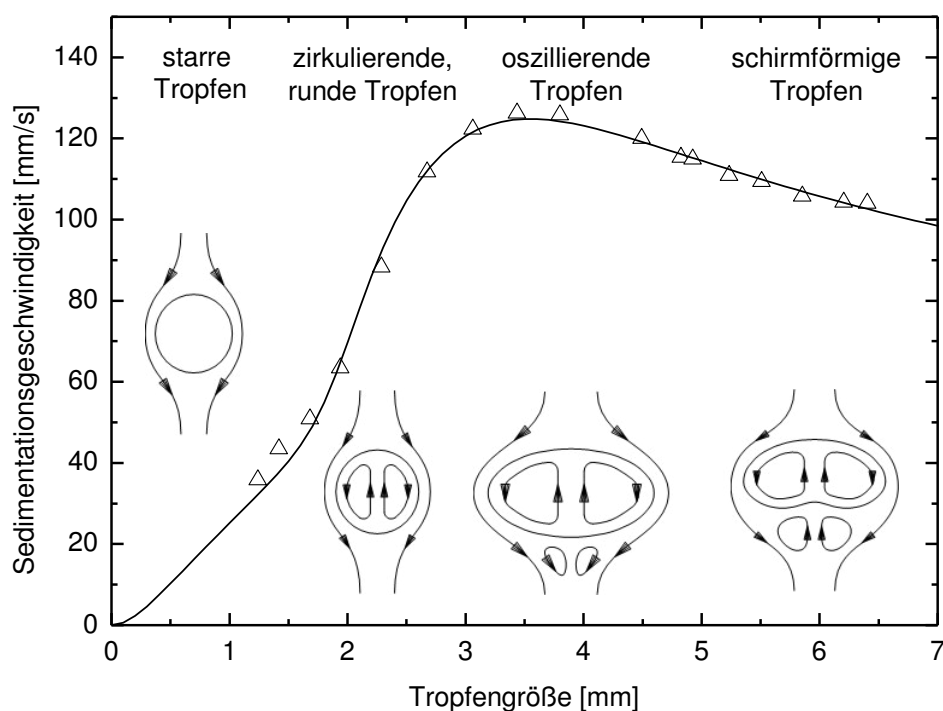


Abb. 2.1: Sedimentationsregime (Henschke, 2004)

Je nach Tropfengröße kann die Tropfenbewegung, wie in Abb. 2.1 gezeigt, in unterschiedliche Regime eingeteilt werden. Es ergeben sich angefangen bei kleinen Tropfendurchmessern hin zu größeren die Regime „starre Tropfen“, „zirkulierende runde Tropfen“, „oszillierende Tropfen“ und „schirmförmige Tropfen“ (Henschke, 2004).

Zwischen den Regimen zu unterscheiden ist wichtig, da das Verhalten und damit auch die Aufstiegs geschwindigkeit je nach Regime erheblich abweichen können. Kleine Tropfen haben eine starre Phasengrenzfläche und verhalten sich wie feste Kugeln, während größere Tropfen eine bewegliche Phasengrenzfläche ausbilden, was zu Zirkulationsströmungen im Tropfeninneren führt. Aufgrund des dadurch verringerten Strömungswiderstands bewegen sich zirkulierende Tropfen schneller als starre Tropfen. Sobald jedoch mit steigender Tropfengröße die Deformierung einsetzt, steigt der Widerstand wieder und die Sedimentationsgeschwindigkeit sinkt. Die Tropfen oszillieren oft zunächst und bilden schlangenlinienartige Aufstiegs pfade. Sehr große Tropfen bilden dann eine Schirmform aus. Die Übergänge zwischen den Tropfenregimen sind fließend und der Tropfengrößenbereich der Regime hängt vom Stoffsystem ab.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Sauberkeit des Stoffsystems (Clift et al., 1978; Wesselingh, 1987; Henschke, 2004). Je stärker die Verunreinigungen, umso stärker nähert sich die Sedimentationsgeschwindigkeit jener starrer Tropfen, da die Phasengrenzfläche immobilisiert und die innere Zirkulation der Tropfen unterbunden wird. Einzeltropfenversuche müssen daher immer mit dem in der Großanlage eingesetzten Stoffsystem, im Folgenden „Originalstoffsystem“ genannt, durchgeführt werden, da bereits kleinste Verunreinigungen das Verhalten stark verändern können.

Im Folgenden wird im Kapitel „kugelförmige Tropfen“ die Modellierung der Sedimentationsgeschwindigkeit starrer und zirkulierender Tropfen beschrieben und im Kapitel „deformierte Tropfen“ jene von oszillierenden und schirmförmigen Tropfen. Von der Vielzahl der in der Literatur vorhandenen Modelle werden hier einige herausgegriffen und vor allem die von Henschke (2004) ausgewählten Modelle vorgestellt, da in dieser Arbeit auf seinem Gesamtmodell aufgebaut wird.

#### 2.1.1.1 Kugelförmige Tropfen

Kugelförmige Tropfen bilden sich bei kleinen Tropfendurchmessern und gliedern sich in starre Tropfen für ganz kleine Tropfendurchmesser und zirkulierende Tropfen mit mobiler Phasengrenze für die größeren Durchmesser.

Jener Tropfendurchmesser, bei dem Zirkulation einsetzt, hängt vom Stoffsystem sowie von Verunreinigungen und etwaigem gleichzeitig stattfindendem Stofftransport

ab. Diese und andere Einflüsse auf die Sedimentation werden in Kapitel 2.1.1.3 erläutert.

Zur Modellierung der kugelförmigen Tropfen kann ein Kräftegleichgewicht zwischen der Widerstandskraft

$$F_W = c_W \frac{\rho_c}{2} v_{Tr}^2 A_{Tr}, \quad (2.1)$$

der Auftriebskraft

$$F_A = \rho_c g d_{Tr}^3 \pi / 6 \quad (2.2)$$

und der Schwerkraft

$$F_G = \rho_d g d_{Tr}^3 \pi / 6 \quad (2.3)$$

angesetzt werden:

$$F_W = F_A - F_G \quad (2.4)$$

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang für die stationäre End-Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_\infty$ , wobei der Widerstandsbeiwert  $c_W$  die einzige Unbekannte darstellt.

$$v_\infty = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{|\rho_d - \rho_c| g d_{Tr}}{\rho_c c_W}} \quad (2.5)$$

## Starre Tropfen

Basis für die meisten Modelle für starre Tropfen ist das Stokes'sche Modell

$$c_W = 24/Re, \quad Re \ll 1, \quad (2.6)$$

welches bei schleichender Umströmung, d.h. für Reynolds-Zahlen  $Re \ll 1$  gültig ist (Stokes, 1851). Aufbauend auf diesem Modell wurden diverse empirische und semiempirische Modelle für höhere Reynolds-Zahlen formuliert. Eine einfache Gleichung wurde von Brauer und Mewes (1972) definiert, die allerdings mit -18 bis +20 % stark von den Messwerten abweicht (Clift et al., 1978):

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0.4, \quad Re < 3 \cdot 10^5. \quad (2.7)$$

Später wurde von Brauer (1973) eine komplexere Gleichung genannt, die die experimentellen Werte besser wiedergibt:

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{3.7}{Re^{0.5}} - \frac{4.83 \cdot 10^{-3} \cdot Re^{0.5}}{1 + 3 \cdot 10^{-6} \cdot Re^{1.5}} + 0.49, \quad Re < 3 \cdot 10^5. \quad (2.8)$$

In ähnlicher Form existieren viele Modelle in der Literatur, welche jedoch alle von der Reynoldszahl abhängen und deshalb nur iterativ zu lösen sind. Daher drücken Henschke et al. (2000) den Widerstandsbeiwert als Funktion der Archimedeszahl  $Ar = \rho_c |\rho_c - \rho_d| g d^3 / \eta_c^2$  aus:

$$c_w = \frac{432}{Ar} + \frac{20}{Ar^{1/3}} + 0.51 \frac{Ar^{1/3}}{Ar^{1/3} + 140}, \quad Re < 3 \cdot 10^5 \quad (2.9)$$

Dadurch muss nicht iteriert werden, was für die Populationsbilanz-Simulationen eine große Zeitersparnis bedeutet.

Der Gültigkeitsbereich der Gleichungen bis zu Reynoldszahlen von  $Re = 3 \cdot 10^5$  ist für Einzeltropfen im freien Aufstieg bzw. Fall ausreichend, da die Tropfen dabei bei weitem niedrigere Reynoldszahlen in der Größenordnung von  $Re = 100$  erreichen.

### Blasen und Tropfen mit innerer Zirkulation

Ab einem vom Stoffsystem abhängigen Grenzdurchmesser beginnen Blasen und Tropfen eine innere Zirkulation auszubilden, die bewirkt, dass sie etwas schneller als starre Kugeln sedimentieren. Das Viskositätsverhältnis  $\eta^* = \eta_d / \eta_c$  spielt dabei in den meisten Korrelationen eine bedeutende Rolle. Der Bereich erstreckt sich vom Grenzfall  $\eta^* \rightarrow \infty$ , bei dem sich die Tropfen wie *starre Kugeln* verhalten, bis zum Grenzfall  $\eta^* \rightarrow 0$ , durch welchen *kugelförmige Blasen mit innerer Zirkulation* beschrieben werden. Der Widerstandsbeiwert wird für beide Fälle meist als Funktion der Reynoldszahl

$$Re = d v \rho_c / \eta_c \quad (2.10)$$

angegeben. Zwischen den beiden Grenzfällen werden entweder

- empirische Gleichungen als Funktion der Reynoldszahl und des Viskositätsverhältnisses  $c_w = f(Re, \eta^*)$  oder

- Übergangsfunktionen zwischen den starren Tropfen mit  $\eta^* \rightarrow \infty$  und den Blasen mit  $\eta^* \rightarrow 0$  definiert, welche ebenfalls vom Viskositätsverhältnis abhängen.

Ein Beispiel für eine empirische Gleichung in der Form  $c_W = f(Re, \eta^*)$  ist die von Hadamard und Rybszynski 1911 gefundene analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen für schleichende Umströmung, welche für sehr kleine Reynoldszahlen  $Re \ll 1$  gültig ist:

$$c_W = \frac{24}{Re} \cdot \frac{2/3 + \eta^*}{1 + \eta^*} \quad (2.11)$$

Die Herleitung findet sich bei Clift et al. (1978). Weitere Korrelationen dieser Art sind bei Clift et al. (1978) und Wegener et al. (2014) zusammengefasst.

In der zweiten Variante werden zunächst Gleichungen für die beiden Grenzfälle  $\eta^* \rightarrow 0$  und  $\eta^* \rightarrow \infty$  aufgestellt. Für den Grenzfall  $\eta^* \rightarrow 0$ , die kugelförmigen Blasen, existieren in der Literatur analog zu den starren Kugeln verschiedenste Modelle, die den Widerstandsbeiwert in Abhängigkeit der Reynoldszahl definieren (z.B. Chao, 1962; Haas et al., 1972). Henschke (2004) dagegen formuliert wie schon für den Bereich der starren Kugeln eine Gleichung in Abhängigkeit der Archimedeszahl, um Iterationen zu vermeiden:

$$Re_{\infty, Blase} = \frac{Ar}{12(0.065Ar + 1)^{\frac{1}{6}}}, \quad Re_{\infty, Blase} < 500 \quad (2.12)$$

Die Korrelation wurde an numerische Ergebnisse angepasst und gilt nur für den Grenzwert  $\eta^* \rightarrow 0$ .

Das Modell von Henschke (2004) berücksichtigt eine Übergangsfunktion zwischen den beiden Gln. 2.5 und 2.9. Henschke geht außerdem davon aus, dass kleine Tropfen unabhängig vom Viskositätsverhältnis immer eine starre Phasengrenze aufweisen und führt das auf Verunreinigungen zurück, die bei dieser Tropfengröße eine größere Rolle spielen. Ab einer gewissen Tropfengröße, die vom Stoffsystem und der Sauberkeit des Systems abhängt, werden die Geschwindigkeit und damit die Scheitungen der Grenzfläche des Tropfens so groß, dass trotz der Verunreinigungen Zirkulation einsetzt. Henschke definiert daher zusätzlich zum Viskositätsverhältnis den Parameter  $d_{um}$ , welcher den Umschlag von starren zu zirkulierenden Tropfen angibt.

Dieser wird an Messdaten mit dem Originalstoffsystem angepasst. Die von Henschke angegebene Korrelation für kugelförmige Tropfen ist eine Kombination aus  $Re_{\infty,Kugel}$  nach Gl.2.5 mit Gl.2.9 für den  $c_w$ -Wert und  $Re_{\infty,Blase}$  nach Gl. 2.12:

$$Re_{\infty,rund} = (1 - f_1)Re_{\infty,Kugel} + f_1Re_{\infty,Blase} \quad (2.13)$$

mit

$$f_1 = 2 \left( \frac{2/3 + \eta^*/f_2}{1 + \eta^*/f_2} - 1 \right) \text{ und } f_2 = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{d}{d_{um}} \right)^{\alpha_{um}}}, \alpha_{um} = 10$$

Die Geschwindigkeit  $v_{\infty,rund}$  kann somit aus der Reynoldszahl berechnet werden:

$$v_{\infty,rund} = \frac{Re_{\infty,rund}\eta_c}{\rho_c d_{Tr}} \quad (2.14)$$

### 2.1.1.2 Deformierte Tropfen

Die größeren Tropfen beginnen zunächst zu oszillieren und weichen dann von der Kugelform ab. Die Korrelationen für oszillierende Tropfen sehen strukturell etwas anders aus als für die kugelförmigen Tropfen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit nimmt oft mit der Wurzel des Tropfendurchmessers ab, wie beispielsweise in einer Korrelation von Thorsen et al. (1968):

$$v_{os} = \frac{6.8}{1.65 - \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} \frac{\sqrt{\frac{\sigma}{3\rho_d + 2\rho_c}}}{\sqrt{d_{Tr}}} \quad (2.15)$$

Wegener et al. (2014) vergleichen diese Korrelationen von Thorsen et al. (1968) mit experimentellen Daten von diversen Stoffsystemen und finden für alle Stoffsysteme bis auf das System Butanol + Wasser eine gute Übereinstimmung. Das Modell ist daher nicht universell einsetzbar und hat außerdem den weiteren Nachteil, dass unterschiedliche Reinheiten nicht erfasst werden. Henschke (2004) wählt daher einen anderen Ansatz und verwendet einen anpassbaren Parameter in seinem Modell, mit dem die Korrelation an Messdaten mit dem Originalstoffsystem angepasst werden können. Er verwendet für die Geschwindigkeit oszillierender Tropfen  $v_{os}$  die Gleichung von Maneri (1995) mit dem an Messwerte anzupassenden Parameter  $a_{os}$ :



$$v_{os} = \sqrt{\frac{2a_{os}\sigma}{\rho_c d_{Tr}}} \quad (2.16)$$

Bei den schirmförmigen Tropfen stimmen laut Henschke die Modelle diverser Autoren weitgehend überein. Er wählt folgenden Ansatz für die Geschwindigkeit schirmförmiger Tropfen  $v_{sf}$ , der sowohl für Blasen als auch für Tropfen gilt:

$$v_{sf} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g d_{Tr}}{2\rho_c}} \quad (2.17)$$

Die von ihm gewählte Übergangsfunktion zwischen den beiden Modellen ergibt die Geschwindigkeit deformierter Tropfen  $v_{def}$ :

$$v_{def} = (v_{os}^8 + v_{sf}^8)^{\frac{1}{8}} \quad (2.18)$$

### 2.1.1.3 Gesamter Tropfenbereich

Für den gesamten Tropfenbereich definiert Henschke eine weitere Übergangsfunktion zwischen den Sub-Modellen für kugelförmige Tropfen  $v_{rund}$  nach Gl. 2.14 und deformierte Tropfen  $v_{def}$  nach Gl. 2.18 mit dem anpassbaren Parameter  $a_{trans}$ .

$$v_{\infty} = \frac{v_{def} v_{rund}}{(v_{def}^{a_{trans}} + v_{rund}^{a_{trans}})^{\frac{1}{a_{trans}}}} \quad (2.19)$$

Insgesamt enthält das Modell von Henschke somit die drei anpassbaren Parameter  $d_{um}$ ,  $a_{os}$  und  $a_{trans}$ . Die Lage und Funktion der einzelnen Parameter, sowie der Sub-Modelle ist in Abb. 2.2 ersichtlich. Der Parameter  $d_{um}$  definiert den Durchmesser, bei welchem auf das Modell für zirkulierende Blasen umgeschaltet wird, mit dem Parameter  $a_{os}$  kann die Geschwindigkeit für oszillierende Tropfen skaliert werden. Der Parameter  $a_{trans}$  erlaubt die Einstellung der Steilheit des Übergangs zwischen runden und deformierten Tropfen.

Neben dem Modell von Henschke existieren nur wenige Gesamtmodelle in der Literatur. Eines der wenigen anderen Gesamtmodelle ist jenes von Grace et al. (1976). Dabei wird die Tropfengeschwindigkeit mit Hilfe der dimensionslosen Kennzahlen Eötvös-Zahl, Morton-Zahl, Reynolds-Zahl und dem Viskositätsverhältnis berechnet. Beim Vergleich mit experimentellen Daten von Wegener et al. (2014) zeigt das Modell die größten Abweichungen, was jedoch auch daran liegen mag, dass es sich um

eine Korrelation für kontaminierte Tropfen handelt, welche für saubere Systeme korrigiert werden muss. Dieser Korrekturfaktor muss ebenfalls an experimentelle Daten angepasst werden.

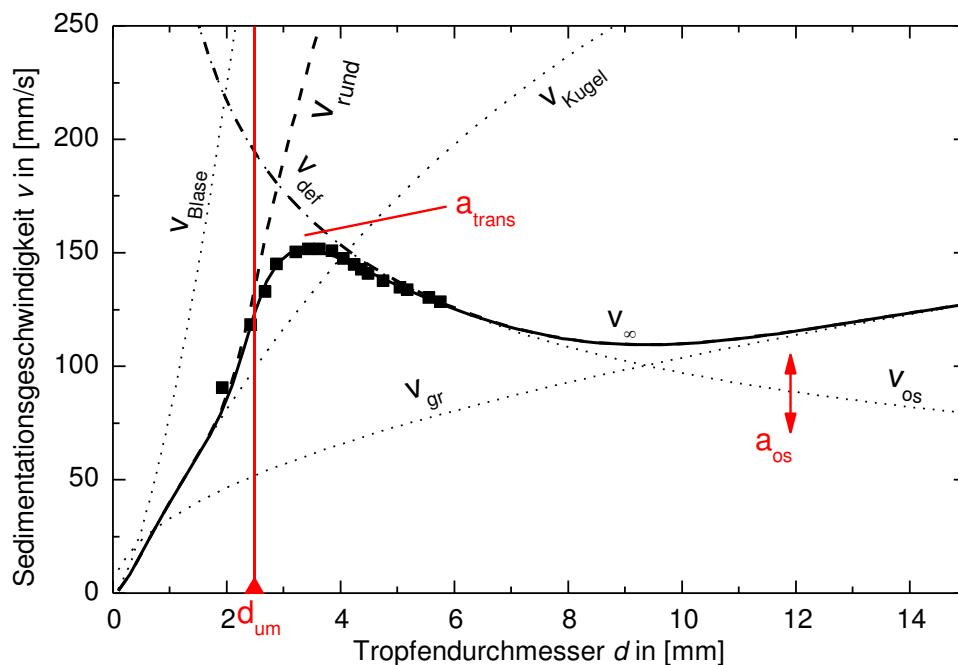


Abb. 2.2: Sedimentationsmodell nach Henschke (2004): Teilmodelle für starre Tropfen ( $v_{Kugel}$ ), zirkulierende Tropfen ( $v_{zirk}$ ), oszillierende Tropfen ( $v_{os}$ ), große Tropfen ( $v_{gr}$ ), sowie für die Kombinationsmodelle  $v_{rund}$ ,  $v_{os,gr}$  und  $v_{\infty}$ , Messdaten und Diagramm nach Ayesterán et al. (2009) und Kalem et al. (2010)

Dies zeigt, wie wichtig es ist, den Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen und Verunreinigungen auf die Sedimentationsgeschwindigkeit richtig abschätzen zu können. Daher wird derzeit auf diesem Gebiet viel Forschung betrieben (Skelland and Huang, 1977; Gonzaleztello et al., 1992; Wegener and Paschedag, 2012; Paul et al., 2015). Derzeit ist aber noch unerlässlich, die Modelle an Messdaten mit dem Originalstoffsystem anzupassen.

### 2.1.2 Tropfenbewegung in einer Extraktionskolonne

Bei der Bewegung von Tropfen durch Extraktionskolonnen kommen noch Einflüsse hinzu, von denen die meisten in den Einzeltröpfchenapparaturen wegfallen. Tab. 2.1 zeigt die Einflussfaktoren auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Tropfen und die Relevanz der einzelnen Faktoren in Kolonnen- bzw. Einzeltröpfchenversuchen. Während alle Faktoren in Kolonnenversuchen mit Stofftransport relevant sind, wer-

den die meisten in Einzeltropfenversuchen bewusst ausgeschlossen. Lediglich der Wandeinfluss muss auch für Einzeltropfen stets berücksichtigt werden, die anderen sind entweder irrelevant, wie das Schwarmverhalten, oder werden in Einzeltropfenversuchen normalerweise ausgeschlossen, wie der Einfluss von Kolonneneinbauten oder des Stofftransports.

Einflussfaktor	Kolonnenversuch	Einzeltropfenversuch
Schwarmverhalten:		
Tropfeninteraktionen	ja	nein
Geometrie- und Strömungseinfluss:		
Kolonnen-Einbauten	ja	teilweise
Wandeinfluss	ja	ja
Strömung der kontinuierlichen Phase (Pulsation, Wirbel, Totgebiete etc.)	ja	nein
Stofftransporteinfluss:		
Stofftransport	ja, außer reine Hyd- raulikversuche	bisher: nein, neuere Versuche: ja
Dichtegradienten (durch unterschiedliche Konzentrationen über die Kolonnenhöhe)	ja, außer reine Hyd- raulikversuche	bisher: nein, Versuche in dieser Arbeit: ja

Tab. 2.1: Einflussfaktoren auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Einzeltropfen und Relevanz für den Kolonnen- bzw. Einzeltropfenversuch

Im Folgenden werden jene Einflüsse detailliert diskutiert, welche für die in dieser Arbeit durchgeführten Einzeltropfenversuche besonders relevant sind. Das sind der Stofftransporteinfluss und der durch die Stofftransportuntersuchungen entstehende Dichtegradient in der kontinuierlichen Phase. Die anderen Effekte werden nur kurz erläutert.

### Schwarmeffekte

In Extraktionskolonnen bewegen sich die Tropfen nicht alleine, sondern als Tropfenschwarm, wodurch die einzelnen Tropfen verlangsamt werden. Diese Effekte werden in den Kolonnensimulationen durch ein Schwarm-Modell berücksichtigt.

### Geometrie- und Strömungseinfluss in der Extraktionskolonne

Die Tropfenbewegung in einer Kolonne setzt sich zusammen aus (nach Godfrey and Slater, 1994):

- Vertikale Sedimentationsgeschwindigkeit aufgrund der Auftriebskraft
- Zufällige Tropfenbewegung durch die Strömung der kontinuierlichen Phase und Einbauten-Interaktionen

Die Kolonnengeometrie und ihre Betriebsweise haben einen großen Einfluss auf die Bewegung der Tropfen in der Extraktionskolonne. Buchbender (2013) und Grömping (2015) beschäftigten sich mit Modellen zur Berechnung der Tropfengeschwindigkeit bzw. Verweilzeit in Kühni-Kolonnen bzw. Packungskolonnen. Je nach Kolonnenart strömt die kontinuierliche Phase anders und es finden andere Einbauten-Interaktionen statt, wodurch die Tropfenbewegung stark beeinflusst wird. Außerdem interagieren die Tropfen mit der Kolonnenwand, was ihren Aufstieg ebenfalls beeinflusst und sowohl für den Kolonnenbetrieb als auch für Einzeltropfenversuche gilt. Der Kolonnendurchmesser für Einzeltropfenversuche muss daher so groß gewählt werden, dass der Wandeinfluss ausgeschlossen werden kann (vgl. Henschke et al., 2000).

### **Sedimentation unter Stofftransport-Einfluss**

Unter Stofftransport-Bedingungen verändert sich die Sedimentationsgeschwindigkeit von Tropfen. Schon Henschke und Pfennig (1999b) zeigten, dass vor allem zirkulierende Tropfen langsamer aufsteigen je höher die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Phasen ist. Die Sedimentationsgeschwindigkeit kann daher nicht getrennt vom Stofftransport betrachtet werden und beeinflusst umgekehrt auch den Stofftransport, welcher im folgenden Kapitel behandelt wird.

Abb. 2.3 zeigt die Sedimentationsgeschwindigkeit für Butylacetattropfen in Wasser ohne und mit Stofftransport. Vor allem im Bereich der zirkulierenden Tropfen und beim Übergang zu den oszillierenden Tropfen wurde eine deutliche Reduktion der Sedimentationsgeschwindigkeit bis zum Niveau der starren Tropfen gemessen. Da der Stoffübergang bei den herkömmlichen Einzeltropfenmessungen jedoch immer schwächer wird, weil sich die Konzentration im Tropfen der in der umgebenden kontinuierlichen Phase angleicht, kommt es hier auf die Messhöhe der Sedimentationsgeschwindigkeit an. Wegener (2009) und Grömping (2015) zeichneten die transiente Aufstiegsgeschwindigkeit über die Kolonnenhöhe auf und stellten beide fest, dass sich die Sedimentationsgeschwindigkeit zu Beginn auf das Niveau starrer Kugeln

reduziert und anschließend wieder auf das Niveau zirkulierender Tropfen ansteigt, sobald sich die Konzentration im Tropfen der Gleichgewichtskonzentration der kontinuierlichen Phase angleicht. Wegener (2009) untersuchte die transiente Aufstiegs- geschwindigkeit von 2 mm Toluol-Tropfen in Wasser mit unterschiedlichen Aceton- konzentrationen in der kontinuierlichen (c) bzw. dispersen (d) Phase. Der Zeitpunkt des Geschwindigkeitsanstiegs korrelierte mit dem Abnehmen des Stofftransports, genauer mit  $d_{Tropfen}/c_{A,0}$  für die Stofftransportrichtung von der kontinuierlichen in die disperse Phase und  $d_{Tropfen}^2/c_{A,0}$  für die umgekehrte Stofftransportrichtung.

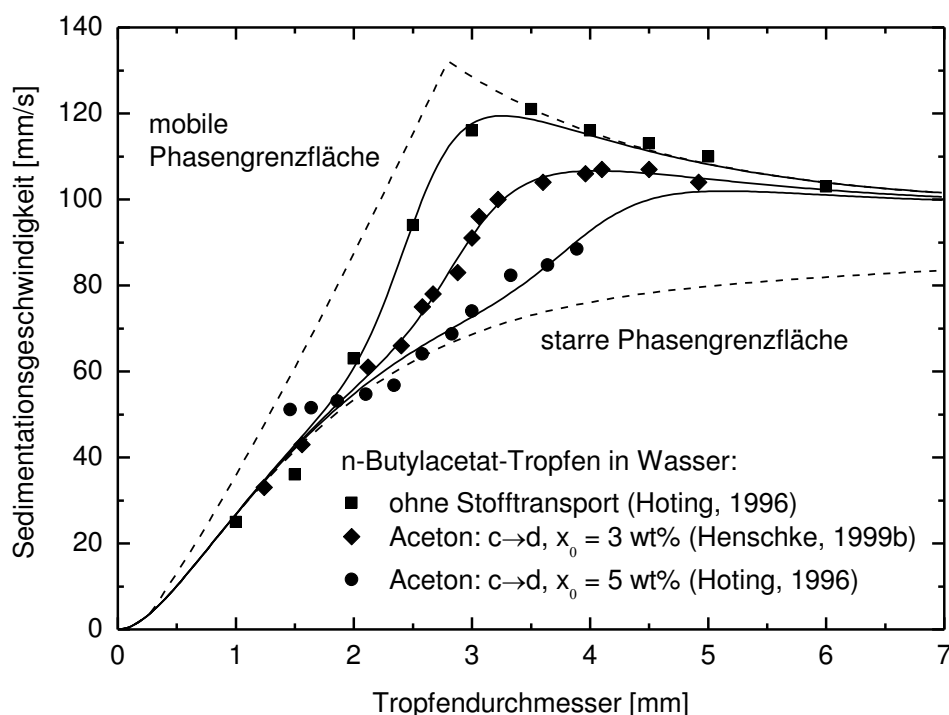


Abb. 2.3: Sedimentationsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (Henschke and Pfennig, 1999b)

In Gegenstrom-Extraktionskolonnen gleicht sich die Konzentration aufgrund des Konzentrationsprofils in der kontinuierlichen Phase allerdings nie der Gleichgewichtskonzentration an, weshalb ein anderer Geschwindigkeitsverlauf zu erwarten ist. Es ist aber dennoch eine Geschwindigkeitsveränderung unter Stofftransporteinfluss zu erwarten. Die Veränderung der Sedimentationsgeschwindigkeit kann daher als qualitatives Maß für die Stofftransportintensität herangezogen werden.

Ein weiterer indirekter Einfluss durch den Stofftransport auf das Sedimentationsverhalten der Tropfen sind die Dichten von disperser und kontinuierlicher Phase. In Extraktionskolonnen ändert sich die Dichte in beiden Phasen über die Höhe durch die

unterschiedlichen Konzentrationen an Übergangskomponente. Durch die Konzentrationsprofile in kontinuierlicher und disperser Phase kommt es auch zu Dichtegradienten in beiden Phasen. Dies wirkt sich auf die Auftriebskraft der Tropfen aus und wird in Kolonnenmodellen stets dadurch berücksichtigt, dass die lokal vorherrschenden Dichten in beiden Phasen zur Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit verwendet werden.

## 2.2 Stofftransport an Einzeltropfen in der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Neben der Sedimentationsgeschwindigkeit ist auch der Stofftransport an Einzeltropfen ein wichtiges Maß zur Charakterisierung des Verhaltens des angewendeten Stoffsystems und wurde in Einzeltropfenapparaturen von diversen Autoren untersucht (Schröter et al., 1998; Henschke and Pfennig, 1999b; Garthe, 2006; Schulze, 2007; Wegener, 2009; Grömping, 2015). Die in der Literatur bisher verwendeten Mess- und Modellierungsansätze werden im Folgenden näher beschrieben. Es wird sowohl auf Stofftransportmessung und -modellierung an Einzeltropfen als auch auf Extraktionskolonnen und auf die Unterschiede eingegangen. Nach einer grundlegenden Begriffsklärung werden zunächst Einzeltropfenmessungen beschrieben, dann wird auf einige prominente Stofftransporttheorien eingegangen und anschließend werden Stoffübergangsmodelle für die disperse und kontinuierliche Phase diskutiert.

### 2.2.1 Begriffsdefinitionen

Im Folgenden sollen einige Begriffe geklärt werden, die in den nachfolgenden Diskussionen verwendet werden und in der Literatur oft unterschiedlich bezeichnet bzw. berechnet werden.

Zur Normierung der in den Einzeltropfenversuchen gemessenen Konzentrationen verwendet man meist entweder eine normierte Konzentrationsdifferenz

$$c^+ = \frac{\Delta c(t)}{\Delta c_0} = \frac{c(t) - c^*}{c_0 - c^*} \quad (2.20)$$

mit der momentanen Konzentrationsdifferenz  $\Delta c(t) = c(t) - c^*$  bezogen auf die Anfangskonzentrationsdifferenz  $\Delta c_0 = c_0 - c^*$  oder auch die sogenannte Extraktionseffizienz

$$E = \frac{c(t) - c_0}{c^* - c_0}. \quad (2.21)$$

Dabei stehen  $E$  und  $c^+$  in folgendem Verhältnis zueinander:

$$c^+ = 1 - E \quad (2.22)$$

In dieser Arbeit wird die dimensionslose Konzentrationsdifferenz  $c^+$  verwendet.

Der Verteilungskoeffizient zwischen disperser und kontinuierlicher Phase wird in dieser Arbeit als  $m_V$  bezeichnet, wenn er aus den Konzentrationen  $c_d$  und  $c_c$  in g/L gebildet wird:

$$m_V = \frac{c_d^*}{c_c} \quad (2.23)$$

und als  $K_V$  wenn er aus den Massenanteilen in g/g errechnet wird:

$$K_V = \frac{y^*}{x}. \quad (2.24)$$

$y^*$  bzw.  $c_d^*$  stehen dabei für die Konzentration in der dispersen Phase, welche mit einer Konzentration  $x$  bzw.  $c_c$  in der kontinuierlichen Phase im Gleichgewicht stehen.

Folgende Konzentrationsangaben werden verwendet:

$$c_c = \frac{m_A}{V_c} \quad \text{Massenkonzentration von A in der kontinuierlichen Phase [g/L]}$$

$$c_d = \frac{m_A}{V_d} \quad \text{Massenkonzentration von A in der dispersen Phase [g/L]}$$

$$x = \frac{m_A}{m_c} \quad \text{Massenbruch von A in der kontinuierlichen Phase [g/g]}$$

$$y = \frac{m_A}{m_d} \quad \text{Massenbruch von A in der dispersen Phase [g/g]}$$

## 2.2.2 Einzeltröpfchenmessungen

Für Stofftransportmessungen an Einzeltröpfchen werden im Wesentlichen zwei verschiedene Arten von Messzellen verwendet: Die Gegenstrom-Messapparatur, wie sie von Schröter et al. (1998) und Henschke und Pfennig (1999b) erstmals eingesetzt wurde, und die Kolonnen-Messapparatur, beispielsweise zu finden bei Wegener (2009). Bei der in Abb. 2.4 dargestellten Gegenstrom-Messapparatur wird ein Tropfen in einem konischen Glasrohr im Gegenstrom in Schwebelage gehalten. Nach einer bestimmten Verweilzeit wird der Gegenstrom abgeschaltet und der Tropfen steigt in einen Trichter auf, wo alle Tropfen gesammelt, abgezogen und anschließend analysiert werden. Im Gegensatz dazu steigen die Tropfen in der Kolonnen-Messapparatur durch einen Kolonnenschuss auf und werden ebenfalls am Kopf der Kolonne in einem Trichter gesammelt, um sie in weiterer Folge zu analysieren. Letzterer Messap-



paraturentyp wird in abgewandelter Form in dieser Arbeit verwendet und ist in Kapitel 3 näher erläutert. Die Tropfenverweilzeit und damit auch die Aufstiegshöhe werden durch Verstellen der Höhe der Tropfenaufgabe oder des Auffangtrichters eingestellt. Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass Sedimentationsgeschwindigkeit und Stofftransport gleichzeitig gemessen werden können. Nachteil ist, dass von der Senkrechten abweichende Tropfenbahnen bei oszillierenden Tropfen zu schwankenden Verweilzeiten führen können, wodurch die Reproduzierbarkeit erschwert wird.

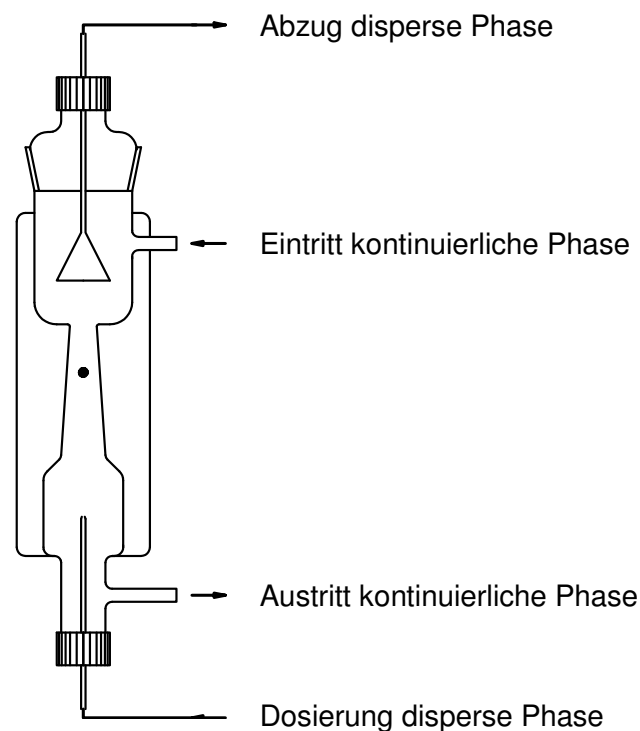


Abb. 2.4: Sedimentationsmesszelle mit Gegenstrom (nach Henschke and Pfennig, 1999b)

### 2.2.3 Stoffübergangstheorien für stationären Zustand

Im Folgenden werden zwei bedeutende Stofftransporttheorien, die Filmtheorie und die Penetrationstheorie, kurz vorgestellt. Tiefergehende Betrachtungen finden sich beispielsweise bei Mersmann (1986).

Die *Filmtheorie* von Lewis und Whitman (1924) ist das wohl prominenteste Stofftransportmodell. Es stellt die Basis für viele weitere Modelle und Überlegungen dar. Dabei wird postuliert, dass die übergehende Masse  $\dot{m}$  linear abhängt von der Stoffübergangsfläche  $A$  und der Konzentrationsdifferenz zwischen der Konzentration

on in der Bulk-Phase  $c_{A,\infty}$  und der Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche  $c_A^*$ :

$$\dot{m}_A = \beta A (c_{A,\infty} - c_A^*) \quad (2.25)$$

Alle anderen Einflüsse bzw. Nicht-Linearitäten fließen in den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  ein, welcher laut den Modellannahmen zeitlich konstant ist. Es wird stationärer Stofftransport durch Diffusion angenommen, nur in der Raumrichtung normal zur Phasengrenzfläche. Der gesamte Stofftransport läuft in einer Konzentrationsgrenzschicht ab, der Rest der jeweiligen Phasen ist ideal durchmischt. Damit von reiner Diffusion ausgegangen werden kann, muss die Konzentrationsgrenzschichtdicke  $\delta_c$  viel kleiner sein als die Geschwindigkeitsgrenzschicht  $\delta_w$  (Mersmann, 1986).

Unter Verwendung von Fick's erstem Diffusionsgesetz

$$J = -D \partial c / \partial l \quad (2.26)$$

mit dem spezifischen Massenstrom  $J$  [kg/m<sup>2</sup>s] und durch Einsetzen in Gl. 2.25 ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten vom Diffusionskoeffizienten  $D$ :

$$\beta = \frac{D}{\delta_c}. \quad (2.27)$$

Die *Penetrationstheorie* (Higbie, 1935) wiederum besagt, dass der Stofftransportkoeffizient von der Wurzel des Diffusionskoeffizienten abhängt:

$$\beta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t_k}}. \quad (2.28)$$

Die Modellvorstellung beruht darauf, dass durch Turbulenz stets Fluidelemente von der Bulk-Phase an die Phasengrenze gelangen, dort eine gewisse Kontaktzeit  $t_k$  bleiben, während jener der Stofftransport passieren kann, und dann von neuen Fluidelementen ersetzt werden (Mersmann, 1986).

Bei kugelförmigen Tropfen wird als Kontaktzeit meist die Zeit herangezogen, die der Tropfen braucht, um einmal seinen Durchmesser zurückzulegen:

$$t_k = \frac{d_{Tr}}{v_\infty} \quad (2.29)$$

Sowohl die Filmtheorie als auch die Penetrationstheorie gelten nur für stationären Stofftransport. In dispersen Systemen, wie sie in Extraktionskolonnen vorkommen, bildet sich unter Annahme reiner Diffusion im Tropfen ein Konzentrationsprofil aus, das sich über die Verweilzeit im Apparat abhängig von der Tropfengröße ständig ändert. Es stellt sich daher im Tropfen kein stationärer Zustand ein. Daher wird im Folgenden die Berechnung des instationären Stofftransports behandelt.

#### 2.2.4 Instationärer Stofftransport in einer Kugel

Um den instationären Stofftransport innerhalb einer Kugel ohne chemische Reaktion zu beschreiben, kann das von der Zeit abhängige Konzentrationsfeld mit der Konvektions-Diffusionsgleichung berechnet werden (Gl. 2.30):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c) - \nabla(\vec{v}c). \quad (2.30)$$

Der erste Term beschreibt den Stofftransport durch Diffusion, der zweite jenen durch Konvektion. Schreibt man die Gleichung in Kugelkoordinaten an und wird nur von reiner Diffusion in radialer Richtung ausgegangen und das Geschwindigkeitsfeld vernachlässigt, reduziert sich die Gl. 2.30 auf die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( Dr^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (2.31)$$

welche im Folgenden Diffusionsgleichung genannt wird. In Abb. 2.5 sind schematisch die Konzentrationsverläufe in einer Kugel zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Es wird von einer konstanten Konzentration und vernachlässigbarem Stofftransportwiderstand in der kontinuierlichen Phase ausgegangen. Zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  herrscht in der Kugel die Konzentration  $c = c_0$ , für alle anderen Zeiten ergeben sich unterschiedliche Konzentrationsverläufe wie beispielhaft für Zeiten  $t_2 > t_1 > t_0$  eingezeichnet. In der Kugelmitte muss aus Kontinuitätsgründen der Gradient  $\partial c_d / \partial r$  verschwinden. Aufgrund der Annahme, dass der Stofftransportwiderstand nur im Tropfen liegt, kann als Grenzflächenkonzentration die Gleichgewichtskonzentration zur kontinuierlichen Phase  $c_d^*$  angesetzt werden, welche über den Verteilungskoeffizienten  $m_V$  nach Gl. (2.23) berechnet werden kann.

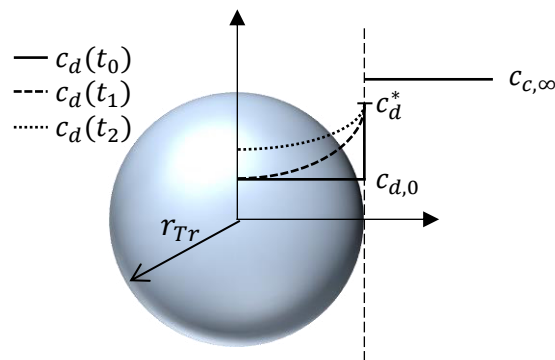


Abb. 2.5: Konzentrationsverläufe in einer Kugel bei rotationssymmetrischer Diffusion für verschiedene Zeitpunkte

Die Randbedingungen lauten demzufolge:

- R1.  $c_d = c_0$  für  $t = 0$  und  $0 < r < r_{Tr}$
- R2.  $\partial c_d / \partial r = 0$  für  $t > 0$  und  $r = 0$
- R3.  $c_d = c_d^* = K_V c_{c,\infty}$  für  $t > 0$  und  $r = r_{Tr}$

Wenn die Konzentration in der kontinuierlichen Phase über die Kolonnenhöhe nicht konstant ist, ist  $c_d^*$  eine Funktion von der Zeit und hängt vom Konzentrationsverlauf in der kontinuierlichen Phase  $c_c(t)$  ab. Für die beiden Spezialfälle einer konstanten Konzentration und eines linearen Profils in der kontinuierlichen Phase gibt es analytische Lösungen (Crank, 1975). Die Lösung für ersteren Fall  $c_d^* = konst.$  ist für die Modellierung der Einzeltröpfchenversuche relevant und wurde von Newman (1931) erstmals erwähnt. Der Konzentrationsverlauf im Tropfen für unterschiedliche Zeiten  $c(t, r)$  ergibt sich aus:

$$c^+(t, r) = \frac{c(t, r) - c^*}{c_0 - c^*} = -\frac{2r_{Tr}}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{r_{Tr}}\right) \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{r_{Tr}^2}\right). \quad (2.32)$$

Die Durchschnittskonzentration im Tropfen in Abhängigkeit von der Zeit  $\bar{c}(t)$  kann mittels folgender Gleichung berechnet werden:

$$c^+(t) = \frac{\bar{c}(t) - c^*}{c_0 - c^*} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{r_{Tr}^2}\right). \quad (2.33)$$

Wird ein lineares Konzentrationsprofil  $c^*(t) = a \cdot t$  an der Phasengrenze postuliert, ergibt sich für den Konzentrationsverlauf im Tropfen (Crank, 1975):

$$c(r, t) = a \left( t - \frac{r_{Tr}^2 - r^2}{6D} \right) - \frac{2ar_{Tr}^3}{D\pi^3 r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^3} \exp \left( -\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_{Tr}^2} \right) \sin \left( \frac{n\pi r}{r_{Tr}} \right). \quad (2.34)$$

Wenn das Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase keinem der beiden Spezialfälle entspricht, sondern, wie es in Extraktionskolonnen häufig vorkommt, auch unregelmäßig bzw. stufenförmig sein kann, muss die Diffusionsgleichung numerisch gelöst werden.

Die übertragene Stoffmenge ergibt sich schließlich nach Gl. 2.26 aus dem Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche:

$$\dot{m}_{\ddot{u}} = -AD \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=r_{Tr}}. \quad (2.35)$$

Aus der übertragenen Masse pro Zeitschritt und Gl. 2.25 kann unter Verwendung der treibenden Konzentrationsdifferenz im jeweiligen Zeitschritt unter Annahme von instationärem Stofftransport ein momentaner Stofftransportkoeffizient  $\beta_{d,t}$  berechnet werden. Eine numerische Berechnung dieses momentanen Stoffübergangskoeffizienten von Henschke (2004) ist in Abb. 2.6 in dimensionsloser Form dargestellt, wobei die Sherwoodzahl

$$Sh_{d,t} = \frac{\beta_{d,t} d_{Tr}}{D_d} \quad (2.36)$$

über der Fourierzahl der dispersen Phase

$$Fo_d = \frac{4D_d t}{d_{Tr}^2} \quad (2.37)$$

aufgetragen ist. Die Abbildung zeigt die numerische Lösung der Diffusionsgleichung für den Fall einer konstanten Konzentration (A), eines linearen Konzentrationsverlaufs (C) und eines degressiven (B) bzw. progressiven (D) Konzentrationsverlaufs an der Phasengrenze des Tropfens. Fall A entspricht somit den Einzeltröpfchenversuchen, Fall C einer Extraktionskolonne mit linearem Konzentrationsprofil. Der Stofftransportwiderstand in der kontinuierlichen Phase wird vernachlässigt. Es ist zu erkennen, dass für den Fall des linearen Konzentrationsprofils die Sherwood-Zahl und damit der Stoffübergangskoeffizient 1.5 Mal größer ist als für den Fall der Einzeltröpfchenversuche ohne Konzentrationsprofil. Wenn der Tropfen, wie in Fall D zunächst keinem Konzentrationsprung und danach einem steil ansteigenden Profil ausgesetzt ist,

ergibt sich die höchste momentane Sherwood-Zahl, allerdings ist die übertragene Stoffmenge gering, da die treibende Konzentrationsdifferenz niedrig ist. Ob dieser Zusammenhang in der Praxis auch so gegeben ist und welches Profil in Realität den schnellsten Stofftransport aufweist, wird in dieser Arbeit untersucht.

Alle bisherigen Überlegungen gelten nur für den Stofftransport innerhalb einer Kugel mit verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenzfläche. Wird der gesamte Stofftransport von einer Phase in die andere berücksichtigt, kommen noch weitere Überlegungen hinzu.

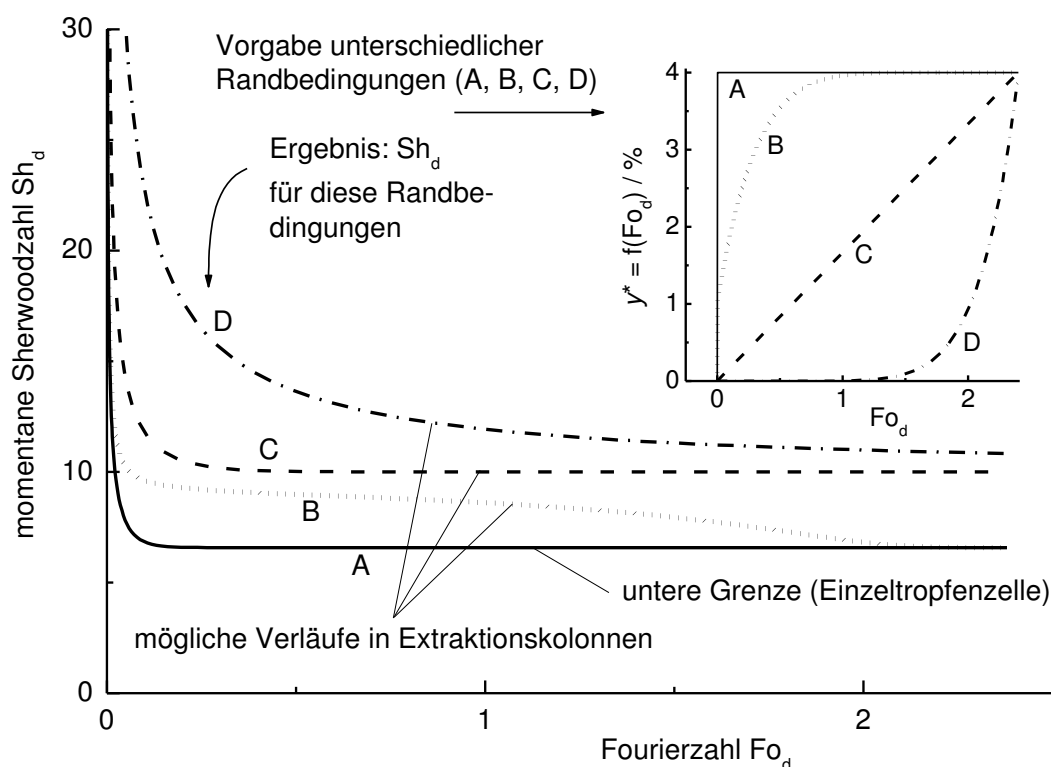


Abb. 2.6: Sherwood-Zahl vs. Fourierzahl für verschiedene Konzentrationsprofile (Henschke, 2004)

### 2.2.5 Stofftransport über eine fluide Phasengrenzfläche

Alle bisher vorgestellten Modelle gelten nur für den Stoffübergang von der Phasengrenzfläche in die Bulk-Phase bzw. von der Bulk-Phase an die Phasengrenzfläche. Diese Betrachtung reicht aus, wenn der Stoffübergang in einer Phase deutlich schneller als in der anderen ist, der Stoffübergangswiderstand in dieser Phase also vernachlässigbar ist. Dieses Kapitel behandelt den Stofftransport über eine fluide Phasengrenzfläche und geht auf die Beschreibung mittels Stoffdurchgangskoeffizient

ein und darauf wie die Lage des hauptsächlichen Stofftransportwiderstands ermittelt werden kann.

Ist der Stoffübergangswiderstand in beiden Phasen ca. gleich groß muss der Stoffübergang in beiden Phasen berücksichtigt werden. Die beiden Stoffübergangskoeffizienten der dispersen und kontinuierlichen Phase  $\beta_d$  und  $\beta_c$  können dann mit Hilfe des Verteilungskoeffizient  $K_V$  zu einem Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_{od}$  zusammengefasst werden:

$$\frac{1}{k_{od}} = \frac{1}{\beta_d} + \frac{K_V}{\beta_c} \quad (2.38)$$

Ist  $1/\beta_d \gg K_V/\beta_c$  kann der außenseitige Stofftransportwiderstand vernachlässigt werden und umgekehrt. Da für die reine Diffusion laut Penetrationstheorie  $\beta \sim \sqrt{D}$  ist, wird die Lage des Stoffübergangswiderstands oft über die Kennzahl  $K_V \sqrt{D_d/D_c}$  abgeschätzt (Plöcker and Schmidt-Traub, 1972; Piarah, 2001; Henschke, 2004; Wegener et al., 2014). Wenn diese Kennzahl einen Wert sehr viel kleiner als 1 annimmt, handelt es sich um ein Innenproblem und  $k_{od}$  kann mit  $\beta_d$  gleichgesetzt werden. Ist der Wert deutlich größer als 1, handelt es sich um ein Außenproblem und der Stoffübergangswiderstand liegt vor allem in der kontinuierlichen Phase. In der Literatur wird empfohlen, zwischen Werten von 0.03 und 30 (Plöcker and Schmidt-Traub, 1972) bzw. 0.1 und 10 (Piarah, 2001) die Widerstände in beiden Phasen zu berücksichtigen, was im Folgenden konjugiertes Problem genannt wird. Die Werte für die von der EFCE empfohlenen Standardstoffsyste (Misek et al., 1985) sind in Tab. 2.2 dargestellt. Es ergeben sich Werte um 1, was bedeutet, dass laut den genannten Empfehlungen der Stofftransportwiderstand in beiden Phasen berücksichtigt werden müsste.

Stoffsyste	$K_V \sqrt{D_d/D_c}$	Problem
Butylacetat (d) + Wasser (c) + Aceton	1.08	konjugiertes Problem
Toluol (d) + Wasser (c) + Aceton	0.63	konjugiertes Problem
Butanol (d) + Wasser (c) + Bernsteinsäure	1.10	konjugiertes Problem

Tab. 2.2: Werte der Kennzahl  $K_V \sqrt{D_d/D_c}$  für die Standardstoffsyste der EFCE für den Grenzfall  $c \rightarrow 0$

Die Kennzahl  $K_V \sqrt{D_d/D_c}$  geht allerdings vom Fall reiner Diffusion aus, bei dem die Strömung und der ständige Kontakt mit neuer kontinuierlicher Phase während des

Tropfenaufstiegs unberücksichtigt bleiben. Schulze (2007) schlägt daher vor,  $\beta_d$  und  $\beta_c$  mittels aus der Literatur bekannten Korrelationen zu berechnen und daraus  $k_{od}$  aus Gl. 2.38 zu bestimmen. Wenn  $k_{od} < 0.9 \cdot \beta_d$  ist, handelt es sich um ein Innenproblem, bei  $k_d > 0.9 \cdot K_V/\beta_c$  um ein Außenproblem. Dazwischen ist von einem konjugierten Problem auszugehen. Um dies abschätzen zu können, werden im Folgenden Korrelationen für  $\beta_c$  und  $\beta_d$  vorgestellt.

### 2.2.5.1 Stoffübergangsmodelle für die kontinuierliche Phase

Für den Stoffübergang außerhalb des Tropfens spielt das Strömungsregime eine bedeutende Rolle. Die Modelle unterscheiden sich daher meist hinsichtlich des Gültigkeitsbereichs der Reynoldszahl (Mersmann, 1986).

Für ein *ruhendes System* ohne Strömung kann Gl. 2.27 verwendet werden. Wird die Konzentrationsgrenschichtdicke  $\delta_c$  dem Tropfenradius gleichgesetzt, ergibt sich  $\beta_c = 2D_c/d_{Tr}$  und somit eine Sherwoodzahl von  $Sh_c = 2$ .

Bei *sehr kleinen Reynoldszahlen* von  $Re < 1$  und somit schleichender Umströmung des Tropfens und hohen Schmidt-Zahlen

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad (2.39)$$

geben Clift et al. (1978) mit Hilfe der Tropfengeschwindigkeit nach Hadamard und Rybszynski folgende Gleichung an:

$$Sh_c = 0.651 \sqrt{\frac{Pe}{1 + \eta^*}} \quad (2.40)$$

mit der Pecletzahl

$$Pe = Re \cdot Sc \quad (2.41)$$

Für den entgegengesetzten Fall von *hohen Reynoldszahlen*  $Re > 10^3$  und kleinen Schmidtzahlen  $Sc \rightarrow 0$  ergibt sich mit Hilfe der Potentialströmungstheorie (Clift et al., 1978):

$$Sh_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Pe_c} \quad (2.42)$$



Diese Gleichung kann für den Reynoldszahlenbereich  $1 < Re < 10^3$  mit Hilfe eines Korrekturfaktors  $f_{korr}$  angepasst werden werden:

$$Sh_c = f_{korr} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Pe_c}, \quad (2.43)$$

wobei sich  $f_{korr}$  zwischen 0.33 und 1 bewegt und vom Viskositätsverhältnis  $\eta^*$  und der Reynoldszahl abhängt (Clift et al., 1978).

### 2.2.5.2 Stoffübergangsmodelle für die disperse Phase

Für den Stoffübergangskoeffizient in der dispersen Phase gibt es ebenfalls viele Modelle in der Literatur, wobei auch hier meist die Reynoldszahl und das Viskositätsverhältnis zur Unterscheidung herangezogen werden. Hier sollen die prominentesten zusammengefasst werden.

Wird das Zweifilmmodell zusammen mit der logarithmischen Konzentrationsdifferenz

$$\Delta c_{ln} = \frac{(c_{d,0} - c_d^*) - (c_{d,end} - c_d^*)}{\ln\left(\frac{c_{d,0} - c_d^*}{c_{d,end} - c_d^*}\right)}. \quad (2.44)$$

angewendet, ergibt sich mit Gl. 2.25 folgender Zusammenhang (Mersmann, 1986):

$$\dot{m}_{\ddot{u},ln} = \beta_{d,ln} A \Delta c_{ln} = \frac{V}{t} (c_{d,0} - c_{d,end}). \quad (2.45)$$

Es handelt sich hierbei um die vom Start bis zum Zeitpunkt  $t$  gemittelten Werte von Massenstrom und Stofftransportkoeffizienten, welche zur Unterscheidung von den lokalen Werten  $\dot{m}_{\ddot{u},t}$  und  $\beta_{d,t}$  mit dem Index  $ln$  versehen werden. Aufgrund der Mittelung bis zum Zeitpunkt  $t$ , ist  $\beta_{d,ln}$  genauso wie der momentane Stofftransportkoeffizient  $\beta_{d,t}$  von der Zeit abhängig. Bei der Berechnung der übergehenden Masse mittels Gl. 2.25 ist je nach Definition des Stofftransportkoeffizienten die logarithmische oder die momentane Konzentrationsdifferenz einzusetzen. Beim Vergleich verschiedener Stofftransportmodelle ist auf diesen Unterschied zu achten.

Geht man von kugelförmigen Tropfen aus und setzt in Gl. 2.45 für die mittlere Endkonzentration  $c_{d,end}$  jeweils die Durchschnittskonzentration im Tropfen zum Zeitpunkt  $t$  ein, ergibt sich unter Verwendung der dimensionslosen Konzentrationsdifferenz  $c^+$ :

$$\beta_{d,ln} = -\frac{d_{Tr}}{6t} \ln c^+ \quad (2.46)$$

In Kombination mit der für reine Diffusion bei konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase gültigen analytischen Lösung der Diffusionsgleichung nach Gl. 2.33 ergibt sich:

$$\beta_{d,ln} = -\frac{d_{Tr}}{6t} \ln \left( \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -n^2 \pi^2 \frac{Dt}{r_d^2} \right) \right) \quad (2.47)$$

Kronig und Brink (1951) geben eine Lösung für den Wärmeübergang von Tropfen mit laminarer Zirkulation an, wobei sie von reiner Diffusion zwischen den Stromlinien ausgehen. Der Ansatz kann für den Stofftransfer wie folgt geschrieben werden:

$$\beta_{d,ln} = -\frac{d_{Tr}}{6t} \ln \left( \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp(-16\lambda_n Fo_d) \right) \quad (2.48)$$

Die Werte für  $B_n$  und  $\lambda_n$  wurden von Heertjes et al. (1954) angegeben und finden sich in Tab. 2.3.

$n$	1	2	3	4	5	6	7
$B_n$	1,33	0,6	0,36	0,35	0,28	0,22	0,16
$\lambda_n$	1,678	8,48	21,10	38,5	63	89,8	123,8

Tab. 2.3: Werte für  $B_n$  und  $\lambda_n$  für das Modell von Kronig und Brink aus Heertjes et al. (1954)

Ein ebenfalls sehr prominentes Modell ist jenes von Handlos und Baron (1957), welche von toroidalen Zirkulationen im Tropfeninneren und turbulentem Stofftransport ausgehen. Es ergibt sich für lange Zeiten folgender Zusammenhang für den Stoffübergangskoeffizienten :

$$\beta_{d,ln} = \frac{0.00375 v_{\infty}}{1 + \eta^*} \quad (2.49)$$

Olander (1966) hat diesen Ansatz um einen zeitabhängigen Term erweitert:

$$\beta_{d,ln} = 0.972 \left( \frac{0.00375 v_{\infty}}{1 + \eta^*} \right) + 0.15 \frac{d_{Tr}}{2t} \quad (2.50)$$

Henschke und Pfennig (1999b) verwenden einen ähnlichen Ansatz für einen effektiven Diffusionskoeffizienten, der jedoch zusätzlich den Tropfendurchmesser enthält

und anstatt des Koeffizienten 0.00375 einen an Messdaten anzupassenden Parameter  $C_{IP}$ :

$$D_{d,eff} = D_d + \frac{v_{\infty} d_{Tropfen}}{C_{IP} \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c}\right)}. \quad (2.51)$$

Dieser effektive Diffusionskoeffizient wird in Gl. 2.33 eingesetzt und der Parameter  $C_{IP}$  an Konzentrations-Messdaten aus Einzeltröpfchenversuchen angepasst.

Henschke (2004) gibt eine Erweiterung dieser Korrelation an, welche einen Verstärkungsfaktor  $B$  und einen Parameter  $C_{zir}$  zur Berücksichtigung von Zirkulationseffekten enthält:

$$D_{eff} = B D_d (f + C_{zir}(1 - f)) + \frac{v_{\infty} d}{C_{IP} \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c}\right)} \quad (2.52)$$

mit dem Größenfaktor

$$f = \frac{1}{1 + \left(\frac{d}{0.85 d_{um}}\right)^{40}}. \quad (2.53)$$

Für Systeme, in denen diese Abhängigkeit nicht gegeben ist, wird  $B$  bzw.  $C_{zir}$  auf 1 gesetzt, wodurch man wieder Gl. 2.51 erhält.

Da die Parameter stets an Messdaten aus Einzeltröpfchenversuchen mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase angepasst werden, muss der Stofftransportkoeffizient für die Anwendung zur Berechnung von Extraktionskolonne umgerechnet werden. Diese Umrechnung erfolgt bei Henschke (2004) durch numerische Auswertungen der Diffusionsgleichung mit der Randbedingung eines linearen Konzentrationsprofils in der kontinuierlichen Phase, was Fall C in Abb. 2.6 entspricht. Die an die numerischen Ergebnisse angepasste Korrelation für die Sherwoodzahl von Henschke (2004) lautet:

$$Sh_{d,t} = \sqrt{\frac{4d_{Tr}^2}{\pi D_{d,eff} t} + \pi^4} \quad (2.54)$$

Ob diese Korrelation optimal für die Modellierung des Stofftransports an Einzeltröpfchen mit einem Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase ist, wird in dieser

Arbeit untersucht. Weiters werden die verschiedenen Einflüsse auf den Stofftransport untersucht, um ein geeignetes Modell entwickeln zu können.

### 2.2.6 Einflüsse auf den Stofftransport

Die in der Literatur genannten Einflüsse auf den Stofftransport sind mannigfaltig und sind teils nur in den Einzeltropfenversuchen und teils nur in der Extraktionskolonne relevant. Folgende Auflistung nennt in den bisher beschriebenen Modellen und Untersuchungen vorkommende Einflüsse:

Der Stofftransport von Tropfen in eine kontinuierliche Phase bzw. umgekehrt unterliegt diversen Einflüssen, welche teils auch bei der Betrachtung von Einzeltropfen auftreten und teils nur in Extraktionskolonnen vorkommen. Dabei können folgende Einflüsse auf den Stofftransport genannt werden:

- Stoffübergangsfläche und dadurch die Tropfengröße  $B$
- Konzentrationen in beiden Phasen:
  - Konzentrationsdifferenz zwischen disperser und kontinuierlicher Phase
  - Konzentrationsgradient an der Phasengrenze
  - Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase
  - Stofftransportrichtung (in keinem der genannten Modelle berücksichtigt)
- Geometrie- und Strömungseinfluss:
  - Strömung der kontinuierlichen Phase
  - Turbulenzen / Vermischung in der dispersen Phase
  - Strömungsinstabilitäten (Marangonieffekt)
  - Interaktion mit Einbauten in Extraktionskolonnen
  - Schwarmeffekt
  - Tropfenbildung
- Stoffdaten
  - Diffusionskoeffizienten
  - Dichtegradienten durch Konzentrationsgradienten
  - Viskositäten
  - Grenzflächenspannung und Grenzflächenspannungsgradienten (Marangoni-Effekt)

In den bislang genannten Stoffübergangsmodellen wurden diese Einflüsse teilweise berücksichtigt, während teilweise die Einflüsse noch zu schwer zu quantifizieren sind, um sie in die Modelle einzubauen. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Einflüsse näher diskutiert.

### 2.2.6.1 Einfluss Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit

Ein Einfluss der Tropfengröße auf den Stofftransport ist in allen Stofftransportmodellen ersichtlich. Sowohl das Zweifilmmodell nach Gl. 2.25 als auch das Diffusionsmodell nach Gl. 2.35 sagen eine lineare Abhängigkeit der übergehenden Masse von der Tropfenoberfläche voraus. Alle nicht-linearen Abhängigkeiten sind in den Modellen für den Stoffübergangskoeffizienten bzw. Diffusionskoeffizienten enthalten. Diese enthalten oft den Tropfendurchmesser oder die Tropfengeschwindigkeit. So ist im Modell von Handlos und Baron (1957) nach Gl. 2.49 die Tropfengeschwindigkeit enthalten, in der Erweiterung von Olander (1966) in Gl. 2.50 kommt ein weiterer zeitabhängiger Term hinzu, der den Tropfendurchmesser enthält. Im effektiven Diffusionskoeffizienten nach Henschke und Pfennig (1999b) wiederum ist nach Gl. 2.51 das Produkt aus Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit enthalten.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Modellstrukturen ist die Untersuchung des Einflusses der Tropfengröße auf den Stofftransport Gegenstand dieser Arbeit.

### 2.2.6.2 Einfluss Konzentrationen und Konzentrationsgradienten

Auch Konzentrationen spielen in allen Stofftransportmodellen eine Rolle. Im Zweifilmmodell geht die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Phasen in die Berechnung ein, im Diffusionsmodell ist es der Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche. Auch die Modellvorstellung des Filmmodells geht eigentlich von einem Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht zwischen den beiden Phasen aus. Da die Steilheit des Gradienten jedoch nicht bekannt ist, wird die Konzentrationsdifferenz der beiden Bulk-Phasen als Maß für das treibende Gefälle herangezogen. Auch in den Einzeltropfenversuchen kann der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze nicht gemessen werden, sondern lediglich durch numerische Simulation abgeschätzt werden. In allen hier vorgestellten Modellen wird davon ausgegangen, dass der Stofftransportkoeffizient bzw. ein effektiver Diffusionskoeffizient nicht von den Konzentrationen in den beiden Phasen abhängen - weder von den Absolutkonzentra-

tionen, noch von der Konzentrationsdifferenz. Dementsprechend wurden bisher zur Modelldiskriminierung bzw. zur Bestimmung der Modellparameter meist Einzeltropfenversuche bei einer einzigen Konzentrationsdifferenz durchgeführt (Henschke and Pfennig, 1999b; Garthe, 2006; Grömping, 2015), meist bei 3 oder 5 wt%. Untersuchungen von diversen Autoren (Henschke, 2004; Tourneau, 2004; Wegener, 2009) jedoch zeigten, dass die Startkonzentrationsdifferenz eine große Auswirkung auf die Stofftransportkinetik haben kann. Tourneau (2004) untersuchte das Stoffsystem 3-Chlortoluol – Aceton – Wasser, Wegener (2004) das Stoffsystem Toluol – Aceton – Wasser. Beide kommen zu dem Schluss, dass die Höhe der Anfangskonzentrationsdifferenz im Einzeltropfenversuch dafür ausschlaggebend ist, ob Marangonikonvektion den Stofftransport intensiviert oder nicht. Bei Wegener passiert zwischen 12 und 24 g/L ein Sprung in der Stofftransportkinetik. Alle unter 12 g/L liegenden Versuchsreihen haben den gleichen normierten Konzentrationsverlauf und die Verläufe über 24 g/L fallen ebenfalls zusammen. Eine höhere Konzentrationsdifferenz führte zu schnellerem Stofftransport.

Zum derzeitigen Zeitpunkt sind der Autorin keine Untersuchungen zum Konzentrationsniveau bekannt, also ob die gleiche Konzentrationsdifferenz auf einem höheren oder niedrigeren Niveau sich anders auf den Stofftransport auswirkt. Dies soll daher ebenfalls Gegenstand dieser Untersuchungen sein.

### 2.2.6.3 Tropfenbildung

Der Stofftransport während der Tropfenbildung wurde in der Literatur viel beachtet (Heertjes and de Nie, 1966; Skelland and Minhas, 1971; Heideger and Wright, 1986; Wegener et al., 2009; Lu et al., 2010). Die Autoren kommen durchwegs zu dem Ergebnis, dass ein Großteil des Stofftransports schon während der Tropfenbildung stattfindet. Die Rede ist meist von bis zu 50%.

Hier müssen allerdings zwei verschiedene Arten von Tropfenbildungs-Mechanismen unterschieden werden: Im einen Fall wird der Tropfen langsam aufgeblasen und dann durch einen kurzen Impuls auf die Kapillare abgelöst. Im anderen Fall wird die Tropfeneinströmgeschwindigkeit so schnell gewählt, dass der Tropfen durch den eigenen Einström-Impuls von selbst ablöst. In der Literatur findet man bei Einzeltropfenmessungen meist erstere Variante. Dabei steht schon während der Tropfenbil-

derung viel Zeit für den Stofftransport zur Verfügung. Die untersuchten Tropfenbildungszeiten betragen meist mehrere Sekunden (Heideger and Wright, 1986; Wegener et al., 2009; Lu et al., 2010). So berichten beispielsweise Wegener et al. (2009) für die von ihnen untersuchten Tropfen zwischen 2 und 4 mm Tropfenbildungszeiten zwischen 0.7 und 3.5 Sekunden. Bei Lu et al. (2010) sind es für 3 mm Tropfen je nach Dosiergeschwindigkeit bis zu 6 Sekunden. In diesen Fällen ist eine gesonderte Betrachtung, Auswertung und Modellierung des Stofftransports in der Tropfenbildungsphase natürlich von essentieller Bedeutung, um die Vorgänge richtig abzubilden. Es stellt sich die Frage, wo optimaler Weise die Verweilzeitmessung gestartet werden sollte, bzw. wie der Stofftransport in dieser Phase richtig modelliert wird.

Die zweite Tropfenaufgabe-Methode wird in dieser Arbeit verwendet. Die Tropfeneindüsung erfolgt schnell, es ergeben sich Tropfenbildungszeiten von 0.02 bis 0.34 Sekunden. Der während der Tropfenbildung stattfindende Stofftransport ist daher nicht auf die Verweilzeit zurückzuführen, sondern lediglich auf die Tropfenbildung selbst – also auf Effekte wie Turbulenzen im Tropfeninneren und an der Phasengrenze durch das Ausdehnen der Tropfen während der Bildung oder den hohen Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze, welcher ja durch die Anreicherung im Tropfen über die Zeit abnimmt. Nur die Tropfenbildung kann mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau nicht vermessen werden. Es ist jedoch zu überprüfen, ob die Modellierung die Werte zu Beginn qualitativ richtig wiedergibt.

#### 2.2.6.4 Stoffdaten

Weitere Einflussfaktoren, die in allen Stofftransportmodellen enthalten sind, sind Stoffdaten: Es sind dabei vor allem die Viskosität, der physikalische Diffusionskoeffizient und die Dichte beider Phasen, sowie die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen, die beim Stofftransport zwischen zwei flüssigen Phasen zum Tragen kommen. Die Viskosität und der physikalische Diffusionskoeffizient gehen direkt in viele Stofftransportmodelle ein (siehe Kapitel 2.2.5.1 und 2.2.5.2). Bei der Grenzflächenspannung ist es vor allem der Gradient, der beim schon erwähnten Marangoni-Effekt eine Rolle spielt. Durch Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze bilden sich auch Grenzflächenspannungsgradienten (Wegener, 2009). Der Einfluss wird oft mittels Marangonizahl quantifiziert (Tourneau, 2004; Wegener, 2009):

$$Ma = - \frac{\Delta y d_{Tr}}{(\eta_d + \eta_c) D_{phys}} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right|_{x=x^i} \quad (2.55)$$

Neben dem Gradienten der Grenzflächenspannung enthält die Marangonzahl noch die treibende Konzentrationsdifferenz  $\Delta y$ , den Tropfendurchmesser, sowie die Viskosität und den physikalischen Diffusionskoeffizienten. Sie wird auch in dieser Arbeit genutzt um Stofftransportintensivierungen zu veranschaulichen.

Konzentrationsgradienten können außerdem auch Dichtegradienten induzieren. Vor allem in der kontinuierlichen Phase können sich beträchtliche Dichtegradienten über die Kolonnenhöhe ausbilden, sobald sich ein Konzentrationsprofil ausbildet. Holmes et al. (1991) fanden in ihren Untersuchungen, dass Dichtegradienten in der kontinuierlichen Phase durch natürliche Konvektion eine negative Auswirkung auf die axiale Rückvermischung haben können und sich daher negativ auf die Trennleistung einer Kolonne auswirken können. Sie sind daher in Kolonnensimulationen besonders zu berücksichtigen. Auch in den hier durchgeführten Versuchen mit Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase sind konzentrationsinduzierte Dichtegradienten in der kontinuierlichen Phase gesondert zu berücksichtigen. Dies wird im Folgenden bei der Vorstellung des experimentellen Aufbaus noch näher diskutiert.



### 3 Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sedimentations- und Stofftransportversuche an Einzeltropfen in einer neu konzipierten Anlage durchgeführt. Im Folgenden werden das verwendete Stoffsystem und die Analytik, sowie der Anlagenaufbau und die Versuchsdurchführung vorgestellt.

#### 3.1 Verwendetes Stoffsystem

Alle Experimente wurden mit dem von Misek et al. (1985) vorgeschlagenen Standard-Stoffsystem für die Flüssig-Flüssig-Extraktion n-Butylacetat + Wasser + Aceton durchgeführt. Butylacetat und Wasser bilden eine Mischungslücke mit geringer Löslichkeit der jeweils anderen Phase von 0.7 bzw. 1.1 wt-%. In dieser Arbeit wird Butylacetat als disperse Phase (Tropfen) und Wasser als kontinuierliche Phase verwendet. Aceton bildet die Übergangskomponente und ist vollständig in Wasser und Butylacetat löslich. Die gegenseitige Löslichkeit, sowie die Qualität der verwendeten Chemikalien, sind in Tabelle 3.1 angegeben.

<i>Komponente</i>	<i>Funktion</i>	<i>Lieferant / Chargen-Nr. bzw. Herstellung</i>	<i>Qualität</i>	<i>Löslichkeit (Misek et al., 1985)</i>
n-Butylacetat	disperse Phase	Merck / K43661552 327	p.a. (Reinheit: $\geq$ 99.5%)	1.1 wt% (in Wasser bei 20°C)
Wasser	kontinuierliche Phase	Barnstead E-pure	Reinstwasser (Leitf.: 0.06 $\mu$ S/cm)	0.7 wt% (in n-Butylacetat bei 20°C)
Aceton	Übergangskomponente	Merck / K46245814 504	p.a. (Reinheit: $\geq$ 99.8%)	löslich (in Wasser und n-Butylacetat)

Tab. 3.1: Qualität und Löslichkeit der verwendeten Chemikalien

Die ausreichende Reinheit des Stoffsystems, sowie der Messzelle, wurde durch einen standardisierten Schütteltest überprüft. Dabei wurde in eine gereinigte 250 ml Gaswaschflasche Reinstwasser und Butylacetat im Verhältnis 2:1 gefüllt und nach zehnmalem manuellem Schütteln die Absetzzeit gemessen. Zur Überprüfung der Reinheit der Messzelle wurde das Wasser direkt aus der Messzelle entnommen. Bei Absetzzeiten unter 30s war ausreichende Reinheit der Chemikalien bzw. Messzelle gegeben.

Die Messung der Acetonkonzentration in Wasser und Butylacetat erfolgte mit einem UV/VIS-Spectrophotometer, Typ UV-1800 von Shimadzu, bei einer Wellenlänge von 265 (Aceton in Wasser) bzw. 276 nm (Aceton in n-Butylacetat).

Sämtliche für die Extraktion relevanten Stoffdaten wurden von Misek et al. (1985) bei 10, 20 und 30°C vermessen und sind in den Abbildungen 3.1 bis 3.5 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Stoffdaten für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen stark ändern. In vorhergehenden Arbeiten wurden bisher meist die von Henschke (2004) vorgeschlagenen Korrelationen verwendet, welche an die Messdaten bei 20°C angepasst wurden. Da in dieser Arbeit Messdaten bei verschiedenen Temperaturen verwendet werden, müssen die Stoffdaten jedoch nicht nur als Funktion der Konzentration, sondern auch als Funktion der Temperatur berücksichtigt werden. Da die von Misek et al. vorgeschlagenen Korrelationen nicht zu den Messdaten passen, wie beispielsweise für den Verteilungskoeffizienten Abbildung 3.1 zeigt, wurden eigene Korrelationen an die Messdaten bei 10, 20 und 30°C angepasst und dazwischen liegende Temperaturen interpoliert. Die entsprechenden Korrelationen sind im Anhang 8.1 zu finden.

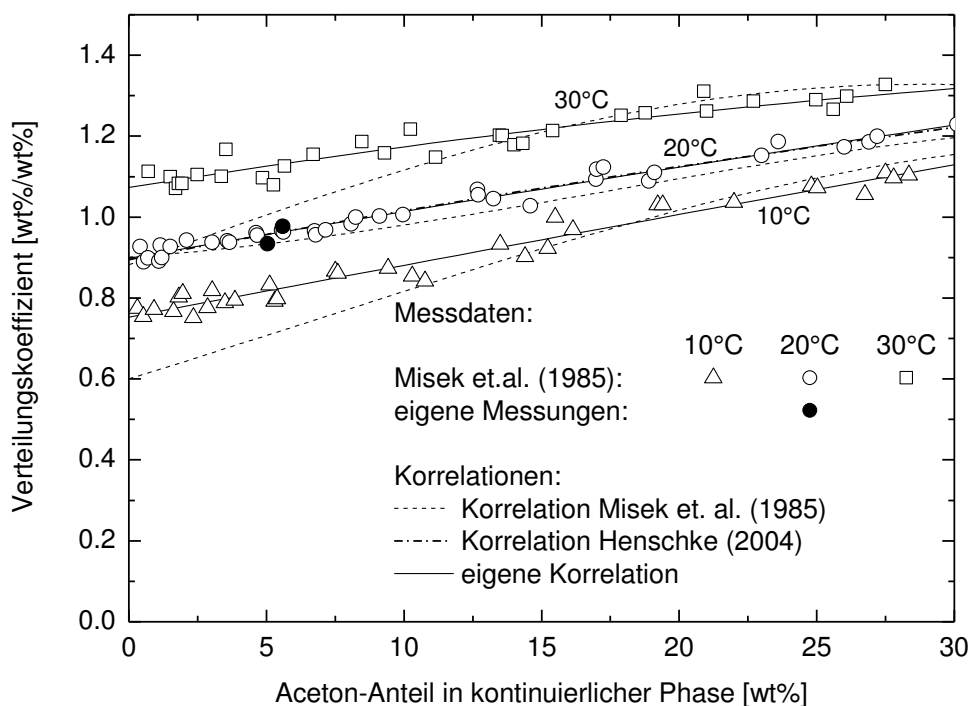


Abb. 3.1: Verteilungskoeffizient von Aceton zwischen n-Butylacetat und Wasser für 10, 20 und 30°C als Funktion des Aceton-Anteils: Messdaten nach Misek et al. (1985), Korrelationen von verschiedenen Autoren

Die genaue Kenntnis der Lage des Verteilungskoeffizienten ist sowohl für die Versuchsauswertung, als auch für die Modellierung von großer Bedeutung. Daher wurden eigene Gleichgewichtsmessungen mit dem verwendeten Stoffsystem und der eigenen Analytik zur Überprüfung der Übereinstimmung mit den Stoffdaten von Misek et al. durchgeführt. Abbildung 3.1 zeigt, dass die eigenen Messungen gut mit den Daten von Misek et al. übereinstimmen.

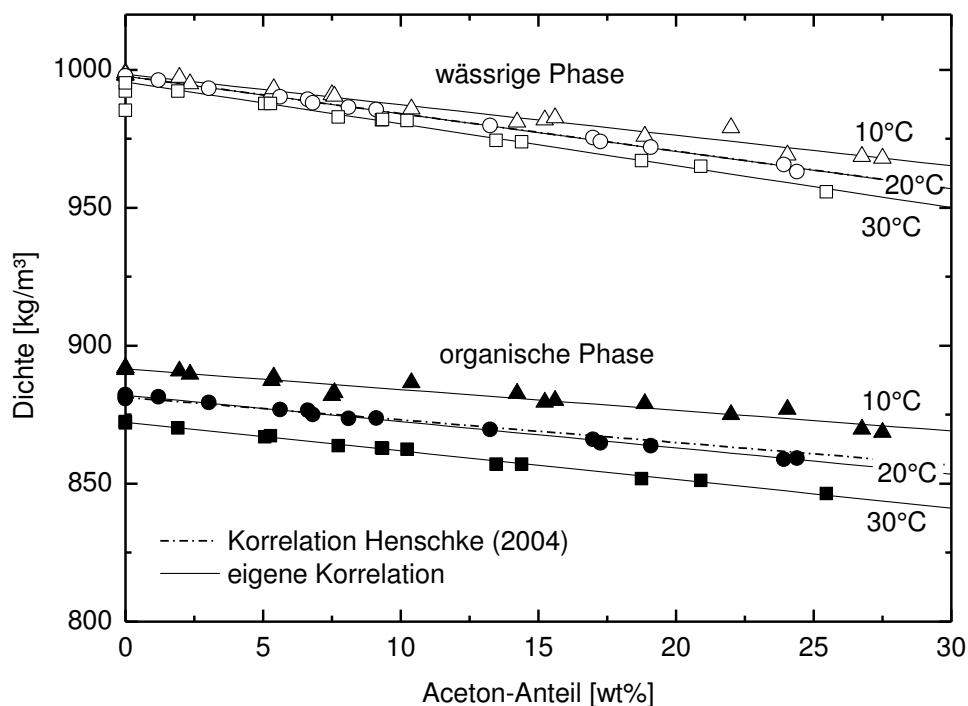


Abb. 3.2: Dichte von n-Butylacetat bzw. Wasser für 10, 20 und 30°C als Funktion des Aceton-Anteils: Messdaten nach Misek et al. (1985), Korrelation von Henschke (2004) und eigene Korrelation

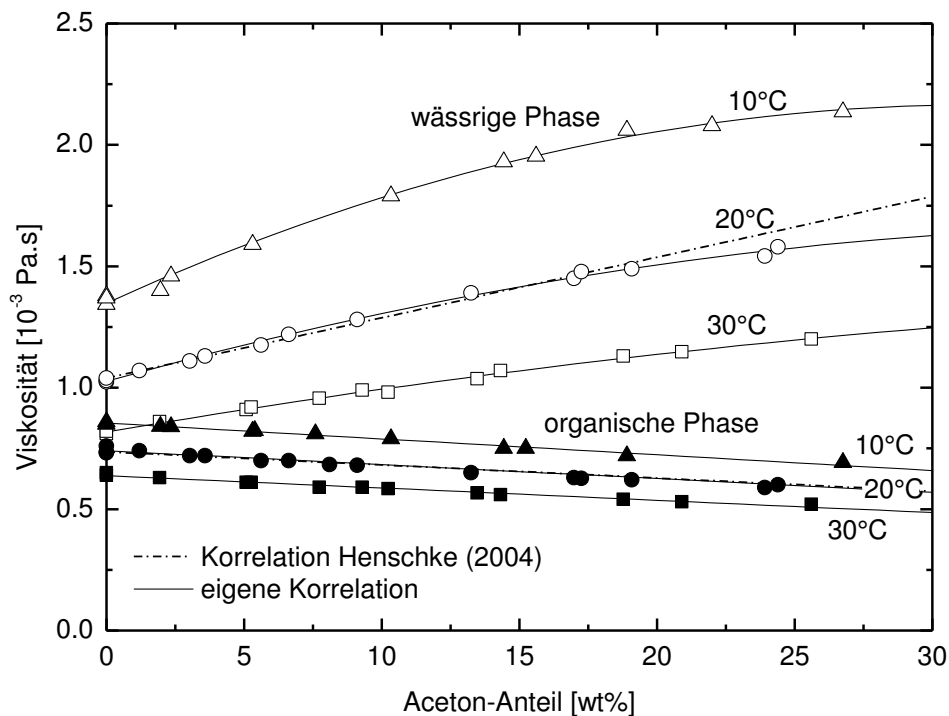


Abb. 3.3: dynamische Viskosität von n-Butylacetat bzw. Wasser für 10, 20 und 30°C als Funktion des Aceton-Anteils: Messdaten nach Misek et al. (1985), Korrelation von Henschke (2004) und eigene Korrelation

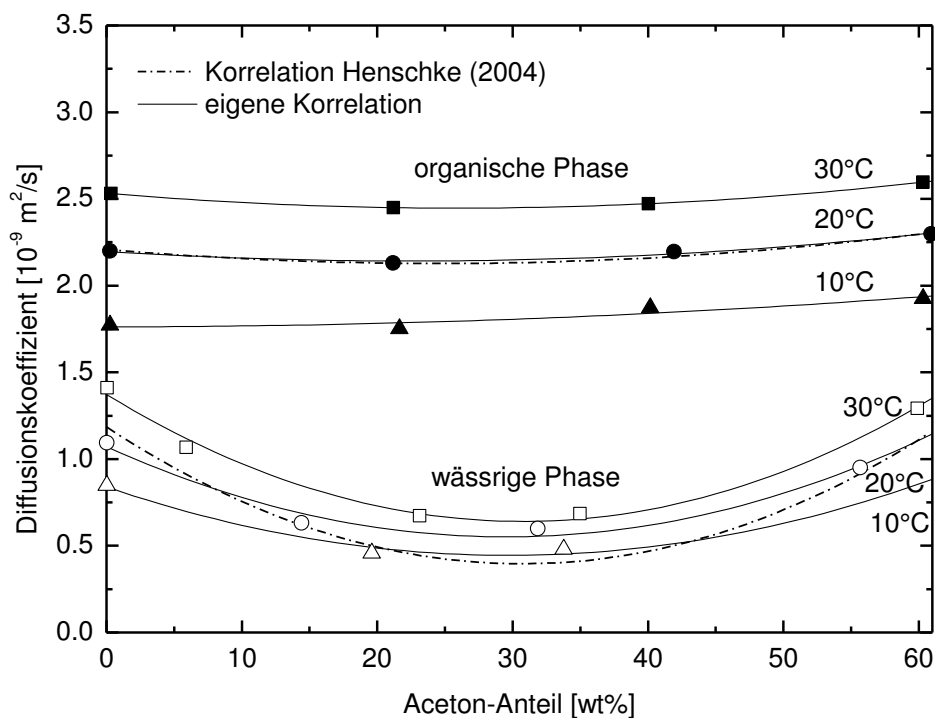


Abb. 3.4: Diffusionskoeffizient von Aceton in n-Butylacetat bzw. Wasser für 10, 20 und 30°C als Funktion des Aceton-Anteils: Messdaten nach Misek et al. (1985), Korrelation von Henschke (2004) und eigene Korrelation

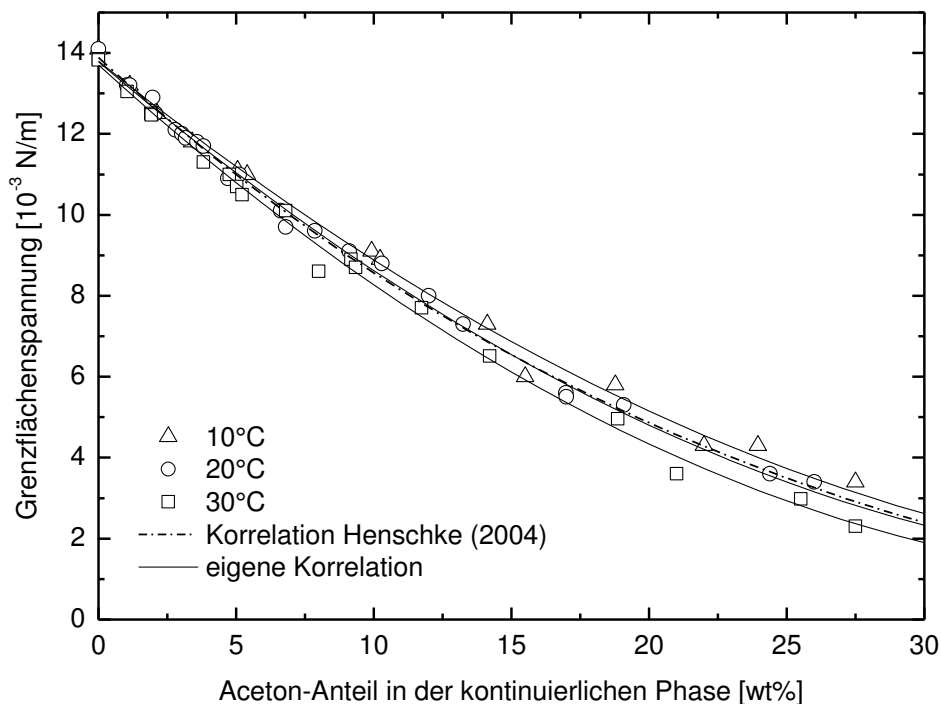


Abb. 3.5: Grenzflächenspannung zwischen Butylacetat und Wasser für 10, 20 und 30°C als Funktion des Aceton-Anteils in der kontinuierlichen Phase: Messdaten nach Misek et al. (1985), Korrelation von Henschke (2004) und eigene Korrelation

## 3.2 Versuche mit Konzentrationsgradient

Wie in Kapitel 2 bereits beschrieben wurden Stofftransportuntersuchungen an Einzeltropfen bisher in Messapparaturen vermessen, in denen die Konzentration in der kontinuierlichen Phase über die gesamte Messdauer annähernd konstant bleibt (Henschke, 2004; Schulze, 2007; Wegener et al., 2009; Ayesteran and Pfennig, 2010; Grömping, 2015). In Extraktionskolonnen bildet sich dagegen in beiden Phasen ein Konzentrationsprofil aus. In Abb. 3.6 sind schematisch die Konzentrationsverläufe in den Einzeltropfenversuchen und in der Gegenstrom-Extraktionskolonne für den Fall des Stofftransports von der kontinuierlichen in die disperse Phase abgebildet. In den herkömmlichen Einzeltropfenversuchen nähert sich wie dargestellt die Konzentration in der dispersen Phase über die Kolonnenhöhe allmählich der kontinuierlichen Phase an. Die treibende Konzentrationsdifferenz ändert sich dadurch ständig über die Kolonnenhöhe. In der Gegenstromextraktionskolonne ist dies nicht der Fall. Aufgrund des Gegenstroms nimmt die Konzentration in der kontinuierlichen Phase von oben nach unten ab, während jene in der dispersen Phase von unten nach oben zunimmt. Die Profile können wie hier schematisch abgebildet linear verlaufen oder meist leicht

gekrümmt. In jedem Fall ändert sich jedoch die treibende Konzentrationsdifferenz im Unterschied zum Einzeltropfenversuch bedeutend weniger.

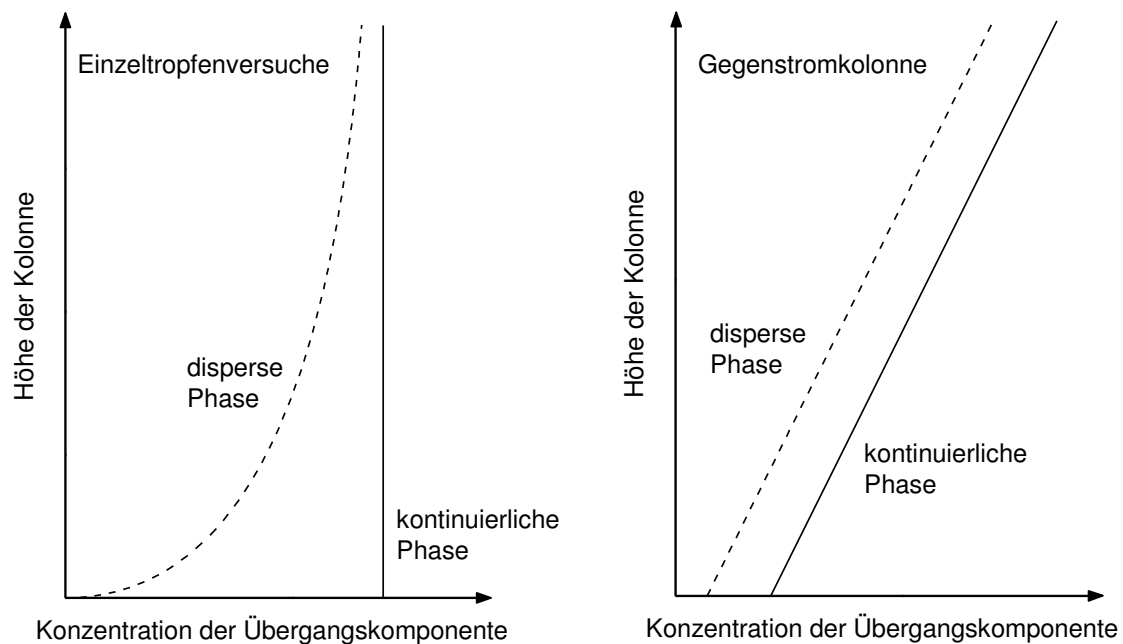


Abb. 3.6: Konzentrationsverlauf über die Kolonnenhöhe im Einzeltropfenversuch und in der Extraktionskolonne für die Stofftransportrichtung  $c \rightarrow d$

Um diese Bedingungen nachzubilden, wurde im Rahmen dieser Arbeit aufbauend auf früheren Arbeiten (Henschke, 2004; Ayesteran and Pfennig, 2010; Grömping, 2015) eine Messzelle entwickelt, die es erlaubt ein Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase aufzuprägen. Außerdem ermöglicht der Aufbau die gleichzeitige Messung von Stofftransport und Tropfen-Sedimentationsgeschwindigkeit, sowie auch die herkömmliche Stofftransportmessung mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase.

### 3.2.1 Aufbau

Der Aufbau dieser neu entwickelten Messapparatur wird im Folgenden beschrieben. Die ebenfalls in dieser Arbeit verwendete Gegenstrom-Einzeltropfen-Messapparatur und die Unterschiede in Aufbau und Versuchsdurchführung werden im Anschluss erläutert.

Abbildung 3.7 zeigt ein Fließbild des experimentellen Aufbaus der neuen Messapparatur mit allen wichtigen Komponenten. Die gesamte Anlage wurde neu aufgebaut,

wobei die Anlagensteuerung und die Führung der dispersen Phase von Henschke (2004), Ayesterán und Pfennig (2010) und Grömping (2015) übernommen wurden. Der Kolonnenschuss und die Führung der kontinuierlichen Phase wurden neu entwickelt und aufgebaut. Alle flüssigkeitsberührten Teile der Apparatur bestehen aus Borosilikatglas, Edelstahl oder PTFE.

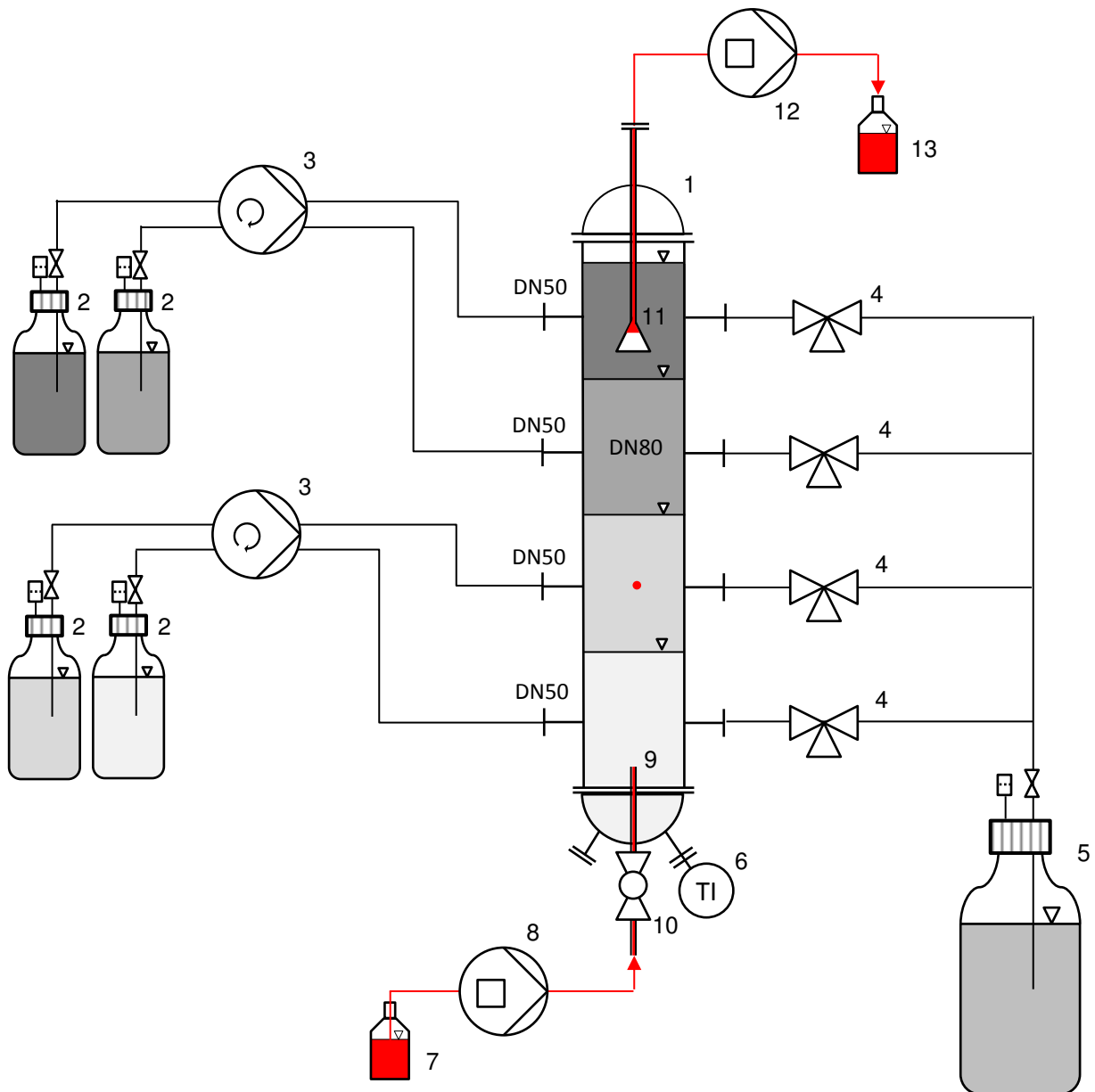


Abb. 3.7: Fließbild Einzeltropfenmesszelle: 1) Kolonnenschuss, 2) Vorlageflaschen kont. Phase (Wasser + Aceton), 3) Schlauchpumpen, 4) Dreiwegehähne, 5) Sammelflasche, 6) Temperaturmessung, 7) Vorlageflaschen disperse Phase (n-Butylacetat + Aceton), 8) Spritzenpumpe zur Tropfendosierung, 9) Glasdüse, 10) Kugelhahn, 11) Glasrichter, 12) Spritzenpumpe zur Tropfenabsaugung, 13) Auffangflasche disperse Phase

Das Herzstück der Messzelle bildet ein Kolonnenschuss (1) aus Borosilikatglas mit 80 mm Innendurchmesser und einem Meter Länge. Der Schuss verfügt über 8 seitliche Anschlussstutzen mit jeweils 50 mm Innendurchmesser zum Befüllen und Abziehen der kontinuierlichen Phase.

Zur Abmischung der kontinuierlichen Phase stehen 2L-Flaschen (2) zur Verfügung, welche mit Reinstwasser und dem jeweils benötigten Gewichtsanteil an Aceton befüllt werden. Die Deckel aller Flaschen verfügen über eine Membran zum Druckausgleich und über Absperrhähne, die das Zurücklaufen von Flüssigkeit aus der Kolonne verhindern. Die Befüllung der Kolonne erfolgt direkt aus diesen Flaschen über zwei Schlauchpumpen (3) vom Typ Masterflex® L/S® der Firma Cole-Parmer (Vernon Hills, USA) mit Drehzahlregelung, welche Volumenströme von 10 bis 1000 ml/min ermöglicht und je zwei Pumpköpfe mit zwei Schläuchen pro Kopf. Damit können bis zu vier verschiedene Konzentrationsschichten übereinander in die Kolonne gefüllt werden. Durch langsames Übereinanderschichten bei zu Beginn niedrigen Volumenströmen wird die Vermischung der Konzentrationsschichten gering gehalten. Im Sumpf der Kolonne wird die Temperatur der wässrigen Phase mittels lokaler Temperaturmessstelle gemessen (6).

Der Abzug der kontinuierlichen Phase erfolgt auf der gegenüberliegenden Seite der Zuläufe über Dreiwegehähne (4), welche eine Probenahme auf jeder Ebene ermöglichen. Die wässrige Phase aller vier Ebenen wird in einer 10 L Flasche (5) gesammelt und kann gegebenenfalls wieder aufbereitet werden.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit das Konzentrationsprofil zwischen den Versuchen durch gleichzeitiges Durchpumpen von wässriger Phase auf allen vier Ebenen neu einzustellen. Die beiden Schläuche für die Flüssigkeitszu- und -abfuhr einer Ebene werden in den gleichen Pumpenkopf eingespannt, so dass der gleiche Zu- und Abstrom auf jeder Ebene gewährleistet ist. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass das einmalige Einstellen des Profils für jeden Versuch ausreichend ist.

Die Dosierung der dispersen Phase erfolgt aus einem 30ml Vorlagenglas (7) über eine Spritzenpumpe (8) der Firma Hamilton GmbH (Höchst, Deutschland), wobei über den Spritzenhub das Volumen und damit der Tropfendurchmesser eingestellt werden kann. Die Auflösung beträgt 2000 Schritte pro Spritzenhub, was bei der ver-



wendeten 2500 $\mu$ l Spritze bedeutet, dass das Tropfenvolumen in 1.25 $\mu$ l-Abständen variiert werden kann. Die Tropfenablösung erfolgt durch den Impuls bei der Einspritzung. Die Einspritzgeschwindigkeit (4 bis 60 s/Hub) wird dabei je nach Tropfengröße so gewählt, dass eine saubere Tropfenablösung gewährleistet ist. Die Tropfen werden in dem Kolonnenschuss über eine Glasdüse (9) mit definiertem Auslassdurchmesser erzeugt, welche durch einen Kugelhahn (10) unten in die Kolonne eingeführt wird.

Das Sammeln der dispersen Phase erfolgt in einem höhenverstellbaren Glastrichter (11). Mit der Höhe des Trichters kann die Verweilzeit in der Kolonne eingestellt werden. Mit einem zweiten Spritzenpumpen-Modul (12) von Hamilton werden die Tropfen aus dem Kolonnenschuss abgezogen und in einen Auffangbehälter geleitet.

Die Spritzenpumpen werden über einen Rechner gesteuert, wobei Hubgeschwindigkeit, Schrittzahl, Anzahl der hintereinander folgenden Tropfen und Abstand der Tropfen eingestellt werden können. Das Steuerungsprogramm wurde mit dem Softwarepaket Visual Designer 4.0 an der RWTH Aachen entwickelt.

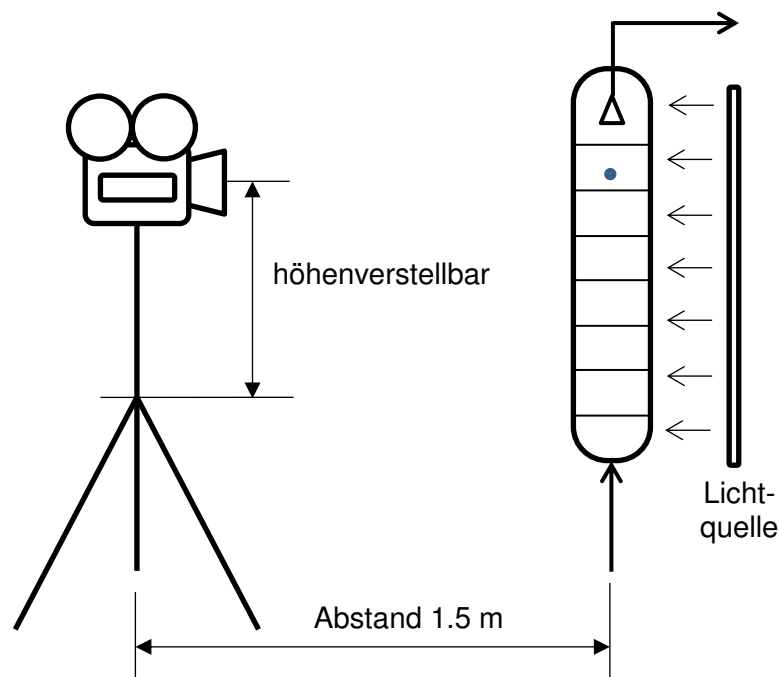


Abb. 3.8: Skizze des Aufbaus der Geschwindigkeitsmessungen

Abb. 3.8 zeigt eine Skizze des Aufbaus für die Geschwindigkeitsmessungen. Die Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen wird nach Video-Aufzeichnungen mit einer Kamera Modell Samsung HMX-QF20 mit 25 fps manuell ausgewertet. Die Kolonne

ist dazu in 10 mm Abständen markiert und zwei Leuchtstoffröhren sind als Lichtquelle hinter der Kolonne angebracht. Der Abstand zwischen Kamera und Messapparatur beträgt dabei 1.5 m und die Kamera ist höhenverstellbar angebracht, um Ungenauigkeiten durch den von der Horizontalen abweichenden Aufnahmewinkel zu minimieren.

Während der Entwicklung der Anlage wurden andere Möglichkeiten des Anlagenaufbaus zur Messung von Stofftransport mit Konzentrationsgradient in der kontinuierlichen Phase ebenfalls in Betracht gezogen. Eine Variante in der engeren Auswahl war die Verwendung der herkömmlichen Gegenstromapparatur, wobei der kontinuierlichen Phase vor dem Einströmen in die Apparatur die Übergangskomponente zudosiert wird. Die Konzentration der Übergangskomponente kann dabei über die Zeit so gesteuert werden, dass eine beliebige Konzentrationsrampe erzielt wird. Die zweite Variante beinhaltete eine Sprühkolonne, welche zur Einstellung des Konzentrationsprofils bis zum stationären Zustand im Gegenstrom betrieben wird. Nach Abstellen des Kolonnenbetriebs werden die Einzeltropfenversuche durchgeführt. Beide Varianten sind aufwendiger als die hier vorgestellte, sowohl im Aufbau als auch im Betrieb. Die genaue Dosierung in der ersten Variante ist schwer zu realisieren und die kontinuierliche Phase kann nicht mehr wie in herkömmlichen Gegenstrommesszellen im Kreis geführt werden, was zu hohen Chemikalienverbräuchen führt. Außerdem kann die Sedimentationsgeschwindigkeit nicht mit vermessen werden. In der zweiten Variante wäre letzteres möglich, allerdings dauert die Einstellung des stationären Zustands lange, was große Vorlage- und Auffanggefäße und ebenfalls einen hohen Chemikalienverbrauch bedingt. Die in dieser Arbeit verwendete Variante hat somit gegenüber den anderen beiden die Vorteile, dass es sich um eine vergleichsweise einfache Konstruktion handelt, welche auch eine einfachere und schnellere Versuchsdurchführung ermöglicht, dass Sedimentation und Stofftransport gleichzeitig messbar sind und dass vergleichsweise wenig Chemikalien verbraucht werden. Die Herausforderungen liegen in der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und der Stabilität des Konzentrationsprofils während eines Versuchs. Es ist somit zu überprüfen, ob die Messergebnisse verschiedener Messreihen vergleichbar sind und ob sich das Profil während eines Versuchs durch Diffusion, Dichteunterschiede oder Tropfenanstieg verändert.

### 3.2.2 Vorab-Untersuchungen mittels CFD

Um die Veränderung des Konzentrationsprofils durch Diffusion, Dichteunterschiede und aufsteigende Tropfen vorab zu untersuchen, wurden zunächst CFD-Simulationen durchgeführt, um Aussagen über die mögliche Stofftransportrichtung und die Stabilität des Konzentrationsprofils machen zu können. Außerdem wurde die Notwendigkeit des Einbaus von Statorblechen erörtert.

Die CFD-Simulationen wurden in 2D mit dem Softwarepaket ANSYS Fluent durchgeführt (Bräuer, 2013). Dabei wurden ein laminares Strömungsmodell, sowie Diffusion berücksichtigt. Der Aufbau des Konzentrationsprofils wurde mittels laminarer Querdurchströmung der Messzelle auf vier Ebenen eingestellt, wie in Abbildung 3.9 gezeigt.

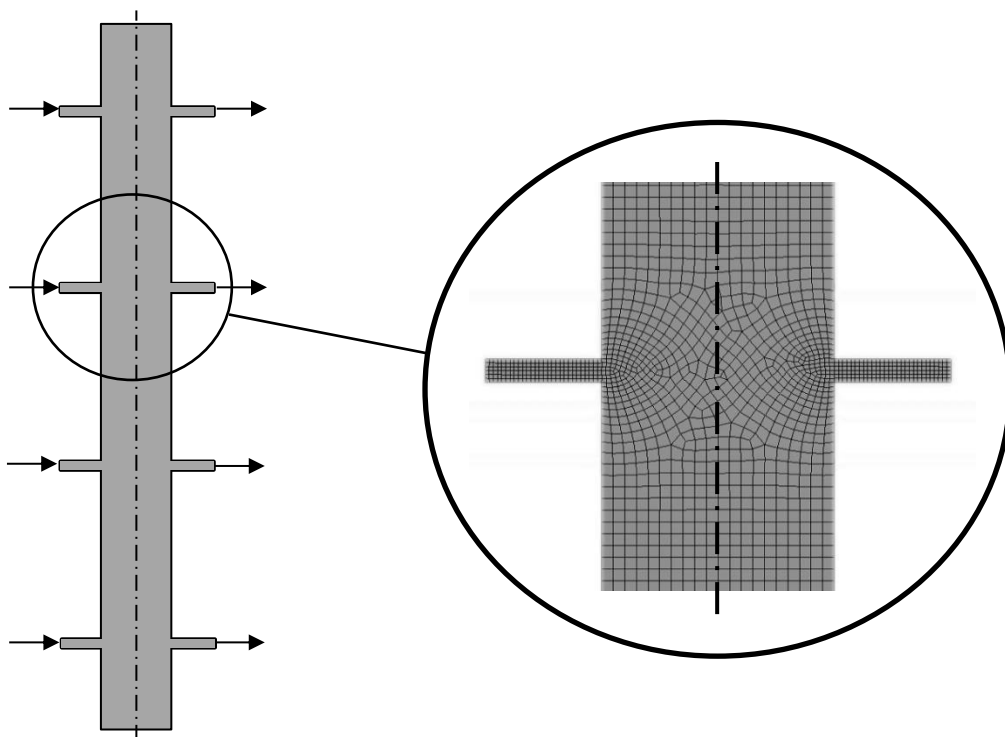


Abb. 3.9: Geometrie der CFD-Simulationen – Gitter und Durchströmungsrichtung

Da sich je nach Stofftransportrichtung in einer Extraktionskolonne die Richtung der Neigung des Konzentrationsprofils ändert, wurden Simulationen sowohl mit aufsteigender als auch mit absteigender Konzentration durchgeführt (2.5 bis 10 wt% bzw. von 10 bis 2.5 wt%). In Abbildung 3.10 ist die Neigung des Konzentrationsprofils schematisch für die beiden Stofftransportrichtungen dargestellt. Die Graphik gilt für den Fall, dass die disperse Phase eine geringere Dichte als die kontinuierliche Phase

aufweist, und somit in der Extraktionskolonne aufsteigt, während die kontinuierliche Phase im Gegenstrom von oben nach unten strömt. Dies ist auch beim hier untersuchten Stoffsystem der Fall. Die Stofftransportrichtung von kontinuierlicher zu disperser Phase ( $c \rightarrow d$ ) ist im linken Teil der Grafik zu sehen. Hier reichert sich die disperse Phase mit Übergangskomponente an, während sie durch die Kolonne aufsteigt, während sich die Konzentration in der kontinuierlichen Phase von oben nach unten abreichert. Dadurch entsteht ein Konzentrationsprofil mit von unten nach oben steigender Konzentration in der kontinuierlichen Phase. Im Falle des Stofftransports von der dispersen zur kontinuierlichen Phase ( $d \rightarrow c$ ) geschieht genau das Gegenteil und ein gegenläufiges Konzentrationsprofil entsteht in der kontinuierlichen Phase.

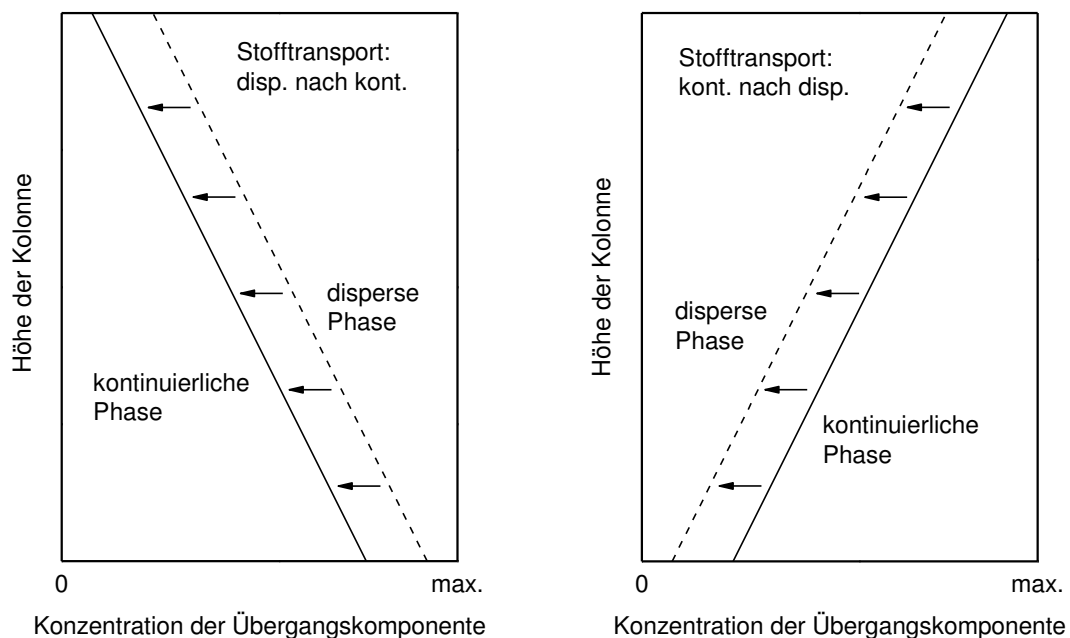


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils in einer Extraktionskolonne für beide Stofftransportrichtungen für  $\rho_d < \rho_c$

Da sich die Dichte der kontinuierlichen Phase mit der Konzentration an Übergangskomponente ändert, handelt sich bei der Übereinanderschichtung unterschiedlicher Konzentrationen auch um eine Schichtung unterschiedlicher Dichten, was zu konvektiven Ausgleichsströmungen führen kann. Dabei ist je nach Stofftransportrichtung einmal die leichte und einmal die schwerere Phase oben. Im Folgenden werden die konvektiven und diffusiven Ausgleichsströmungen diskutiert, welche sich in den CFD-Simulationen ergeben, und Rückschlüsse auf die Stabilität des jeweiligen Profils geschlossen.

### 3.2.2.1 Stofftransportrichtung dispers nach kontinuierlich

Für die Stofftransportrichtung dispers nach kontinuierlich wurde zunächst das Konzentrationsprofil mit den Aceton-Konzentrationen von unten nach oben 10, 7.5, 5, 2.5 wt% mittels Querdurchströmung eingestellt und dann die Veränderung des Profils bei geschlossenen Ein- und Auslässen beobachtet. Dabei zeigte sich, dass das Profil schon in den ersten Minuten instabil wird. Da wie schon oben erwähnt die Dichte in der wässrigen Phase mit steigender Acetonkonzentration sinkt, befindet sich bei dieser Stofftransportrichtung die leichtere Schicht unten und die schwerere oben. Die dadurch entstehenden konvektiven Ausgleichsströme führen zu einem instabilen Profil. Auch langsamere Einströmgeschwindigkeiten bei der Querdurchströmung oder der Einbau von Statorblechen zur Strömungsberuhigung änderten nichts an der Instabilität des Profils. Abbildung 3.11 zeigt das simulierte Konzentrationsprofil 1, 5 bzw. 10 Minuten nach Schließen aller Öffnungen. Obwohl hier schon Statorbleche zur Strömungsberuhigung berücksichtigt wurden, änderte sich die Konzentration am Boden der Kolonne bereits nach 10 Minuten um 15 %. Außerdem kann der Tropfen durch die konvektiven Ausgleichsströme nicht geradlinig aufsteigen, sondern bewegt sich in einer Schlangenlinie. Diese Stofftransportrichtung kommt daher für die Einzeltröpfchenversuche nicht zum Einsatz.

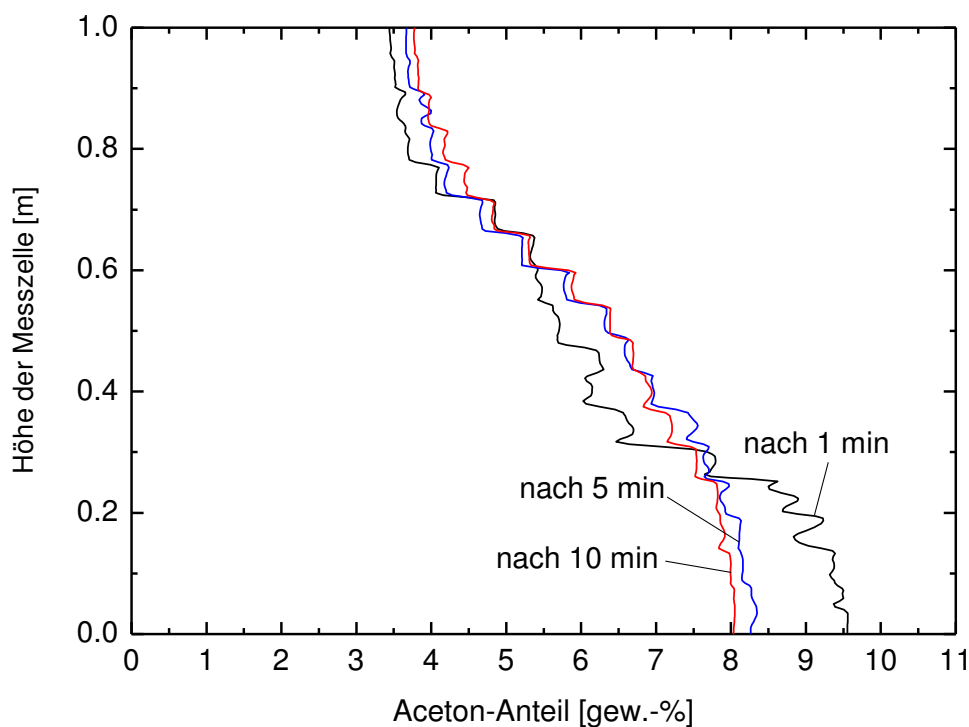


Abb. 3.11: CFD-Simulation der Veränderung des Konzentrationsprofils (d→c) mit Statorn: Profil mit 10, 7.5, 5, 2.5 wt% Aceton von unten nach oben (nach Bräuer, 2013)

### 3.2.2.2 Stofftransportrichtung kontinuierlich nach dispers

Die Stofftransportrichtung kontinuierlich nach dispers ( $c \rightarrow d$ ) stellte sich als stabile Stofftransportrichtung für die geplanten Einzeltropfenversuche heraus. Die Vorgehensweise bei der Simulation war die gleiche wie oben beschrieben, nur dass das Profil umgekehrt hergestellt wurde: 2.5, 5, 7.5, 10 wt% von unten nach oben.

Abbildung 3.12 zeigt das Konzentrationsprofil 1 bzw. 5 Minuten bzw. 12 Stunden nach Schließen aller Öffnungen. Selbst nach 12 Stunden blieb das Profil in den CFD-Simulationen stabil, da aufgrund der Dichte-Schichtung mit der schweren Schicht unten keine konvektiven Ausgleichsströme stattfanden und zusätzlich die Diffusion langsam genug war.

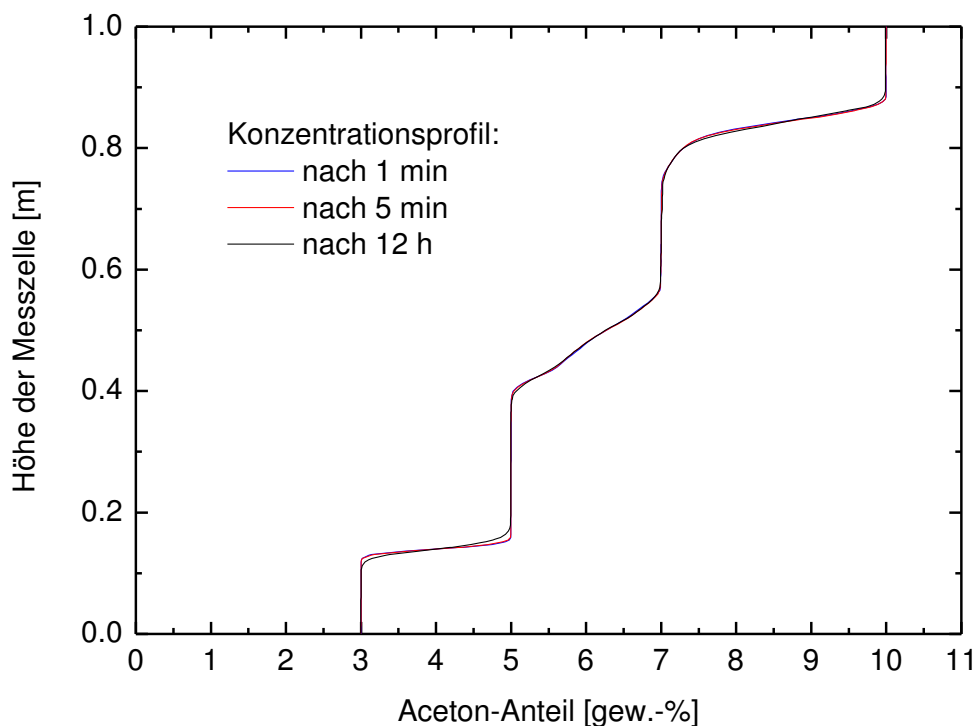


Abb. 3.12: CFD-Simulation der zeitlichen Veränderung des Konzentrationsprofils ( $c \rightarrow d$ ): Profil mit 2.5, 5, 7.5, 10 wt% Aceton von unten nach oben (nach Bräuer, 2013)

Außerdem wurde die Bewegung von eingebrachten inerten Partikel mit der Dichte von Butylacetat 0, 10 und 60 Sekunden nach Abstellen der Durchströmung untersucht. Die Partikelbahnen sind in Abb. 3.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Partikel in der Simulation bereits 10 Sekunden nach dem Schließen der Ein- und Auslässe geradlinig aufstiegen, da sich die Strömung rasch beruhigte.

Da die Stabilität des Konzentrationsprofils nur bei dieser Stoffübergangsrichtung gegeben ist, wurden nur Versuche mit einer höheren Anfangskonzentration in der kontinuierlichen als in der dispersen Phase durchgeführt (Stoffübergangsrichtung  $c \rightarrow d$ ).

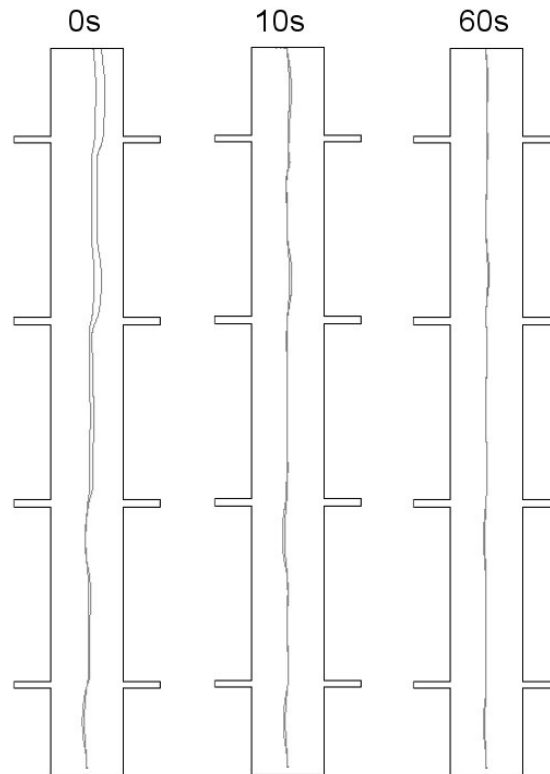


Abb. 3.13: CFD Simulationen mit aufsteigenden inerten Partikeln mit der Dichte von Butylacetat: 0, 10 und 60 Sekunden nach Einstellen des Konzentrationsprofils (von unten nach oben: 2.5 / 5 / 7.5 / 10 wt%) (Bräuer, 2013)

### 3.2.3 Versuchsdurchführung

Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die Temperatur der kontinuierlichen Phase jeweils mit vermessen. Bei der Versuchsauswertung wurden die Stoffwerte der jeweiligen Temperatur verwendet. Aufgrund der Erkenntnisse aus den CFD-Simulationen wurden sämtliche Versuche in der Stofftransportrichtung kontinuierlich nach dispers durchgeführt.

#### 3.2.3.1 Vorbereitung und Anlagenreinigung

Für die wässrige Phase wurde Reinstwasser mit ca. 50 mmol/l NaCl konditioniert, um ein gleichbleibendes Verhalten des Stoffsystems zu gewährleisten (Soika and Pfennig, 2005). Dann wurde das Reinstwasser soweit mit n-Butylacetat abgesättigt

bis sich eine organische Phase auf der wässrigen Phase bildete. Die Acetonmenge wurde je nach gewünschter Konzentration berechnet und aufgrund des hohen Dampfdrucks zuletzt eingewogen. Die genauen Konzentrationen wurden stets mittels UV/VIS-Spectrophotometrie gemessen.

Die disperse Phase wurde für erste Versuche nicht abgesättigt, für alle weiteren mit Reinstwasser abgesättigt. Für jene Versuche, die eine Anfangskonzentration in der dispersen Phase benötigen, wurde die gewünschte Acetonkonzentration nach der Absättigung eingewogen und anschließend mittels UV/Vis Spectrophotometer vermessen.

Dabei ist eine reproduzierbare Tropfengröße wichtig und die gute Reinigung der Anlage, da sich Verunreinigungen oft an der Phasengrenze anlagern und das Verhalten des Stoffsystems verändern.

Vor Versuchsbeginn wurde die Anlage stets drei Mal mit Reinstwasser gereinigt und das letzte Reinigungswasser mittels in Kapitel 3.1 beschriebenem Schüttelversuch auf Reinheit getestet. Die Spritzen, Glasdüsen und der Trichter wurden mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Aceton und Reinstwasser gereinigt.

### 3.2.3.2 Versuchsdurchführung

Für alle Versuche wurde zunächst die kontinuierliche Phase wie oben beschrieben direkt in den 2L-Vorlageflaschen hergestellt. Anschließend wurde ein Deckel mit Schlauchanschlüssen aufgesetzt und die Kolonne über die Schlauchpumpen befüllt. Für Versuche mit Konzentrationsprofil musste eine Vermischung der Schichten verhindert werden. Dazu wurden die Schichten jeweils bis zur Unterkante des nächsten Stutzens eingefüllt, so dass Verwirbelungen bei der Einströmung der nächsten Schicht vermieden wurden – siehe Abb. 3.14 links. Danach wurden 500 ml wässrige Phase über den Kugelhahn am unteren Ende der Kolonne abgelassen, so dass die Grenze zwischen den Konzentrationsschichten mittig zwischen den Stutzen lag – siehe Abb. 3.14 rechts. Für die Versuche ohne Konzentrationsprofil wurden alle Vorlageflaschen zugleich in die Kolonne gefüllt, um eine möglichst gute Vermischung zu gewährleisten.

Die Probenentnahme der kontinuierlichen Phase erfolgte über einen vom Kolonnenkopf her eingeführten Teflonschlauch und Spritze. Um das Profil möglichst wenig zu



stören wurde der Schlauch schon vor der Befüllung in der Kolonne positioniert und dann im Laufe der Probenahme nach oben hinausgezogen.

Die disperse Phase wurde nach Absättigung mit Butylacetat und gegebenenfalls Einstellung der Aceton-Startkonzentration in 30 ml Gläsern vorgelegt. Über eine Hamilton-Spritzenpumpe wurde die Glasdüse zur Tropfendosierung befüllt, welche anschließend über den Kugelhahn in die Kolonne gesteckt wurde. Die Spitze der Düse wurde bei der Höhenmarkierung „0 mm“ der Kolonne positioniert. Über den höhenverstellbaren Trichter am Kopf der Kolonne wurden die Tropfen gesammelt und mit der zweiten Spritzenpumpe abgezogen. Zwei Proben von ca. 1.5 ml, was ca. dem 3-fachen Schlauchinhalt entspricht wurden verworfen, die dritte wurde in einem GC-Probefläschchen gesammelt und die übergangene Stoffmenge mittels UV/Vis-Spectrophotometer bestimmt. Danach wurde die Tropfengröße durch Änderung der Schritte pro Hub bei der Eindüsung verändert und nochmals gleich verfahren. Nach Vermessung von drei Tropfengrößen wurde der Trichter weiter hinunter gestellt und die nächste Höhe vermessen. So wurde von oben nach unten verfahren.

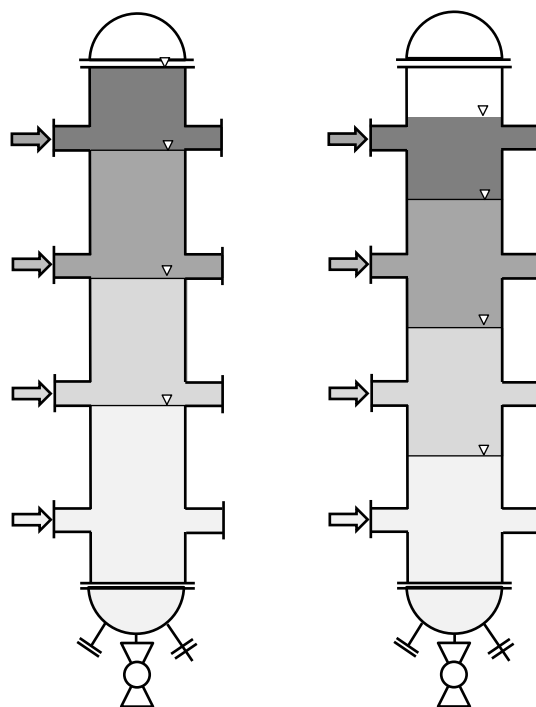


Abb. 3.14: Befüllung der Kolonne mit wässriger Phase in Schichten mit verschiedener Aceton-Konzentration: links – Befüllung bis Unterkante Stutzen, rechts – nach Ablassen von 500 mL wässriger Phase

Beispielhaft sind die Messergebnisse einer Messserie mit einem linearen Profil in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Messhöhe in der Messzelle ist über dem Aceton-

Anteil in der kontinuierlichen bzw. in der dispersen Phase aufgetragen. In der kontinuierlichen Phase wurde ein lineares Konzentrationsprofil von 0 bis 6 wt-% eingestellt und die Konzentration in Butylacetattropfen an 7 verschiedenen Messhöhen gemessen. In allen Versuchen war die Konzentrationsänderung bei kleineren Tropfen schneller als bei größeren.

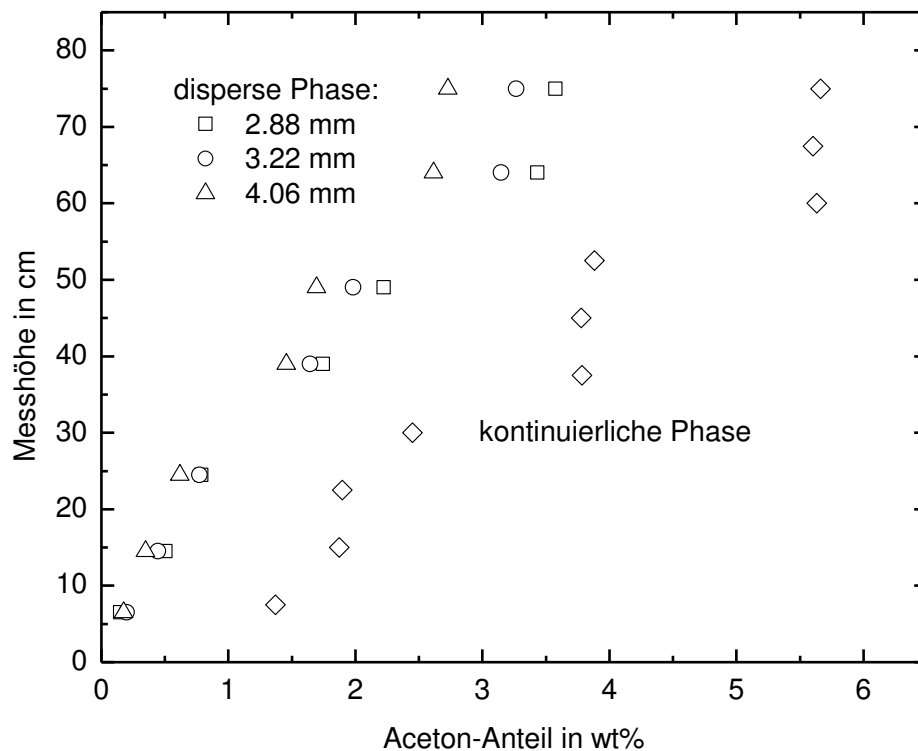


Abb. 3.15: Konzentrationsprofil von kontinuierlicher und disperser Phase, Butylacetattropfen in Wasser, Aceton als Übergangskomponente

### 3.3 Gegenstrom-Messapparatur für Stofftransportmessungen

Einige Versuche wurden in der von anderen Autoren verwendeten Gegenstrom-Messapparatur durchgeführt (Henschke, 2004; Schulze, 2007; Grömping, 2015). Die Experimente wurden einerseits zur Überprüfung der Vergleichbarkeit von Stoffsystems und Analytik verwendet, und andererseits zur Untersuchung des Einflusses der Anfangskonzentrationsdifferenz.

Im Gegensatz zur Kolonnen-Messapparatur, wie es auch die neu entwickelte Apparatur ist, steigen die Tropfen nicht durch eine ruhende kontinuierliche Phase auf, sondern werden durch Gegenstrom in einem konischen Teil der Messzelle in Schwebe gehalten. Der Tropfen bleibt auf der Höhe mit jenem Querschnitt stehen, bei dem

die Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase seiner Aufstiegsgeschwindigkeit entspricht, bis der Gegenstrom abgeschaltet wird. Danach steigt der Tropfen wie bei der Kolonnen-Messapparatur in einen Trichter auf und wird mittels Spritzenpumpe abgesaugt und für die Analytik gesammelt. Die Tropfenerzeugung erfolgt ebenfalls wie oben beschrieben mittels Hamilton Spritzenpumpe und Glasdüse. Die Gesamtverweilzeit des Tropfens wird gemessen vom Ablösen der Düse bis zur Koaleszenz mit der restlichen dispersen Phase im Trichter, wobei immer ein Durchschnittswert der Verweilzeiten von 20 Tropfen gebildet wird, um Schwankungen auszugleichen.

Alle bisher beschriebenen Messungen müssen korrekt ausgewertet werden, um verlässliche Messdaten zu erhalten. Dies ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

## 4 Datenauswertung und Modellierung

Die Datenauswertung und Modellierung der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Stofftransportmessungen erfolgte mittels Film-Theorie und Diffusionsmodell. Dazu ist es zunächst nötig die Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit geeignet zu beschreiben und zwischen den diskreten Konzentrationsmessdaten der kontinuierlichen und dispersen Phase zu interpolieren. Die Beschreibung der Datenauswertung und Modellierung gliedert sich daher in folgende Teile:

- Modellierung der Sedimentationsgeschwindigkeit der Tropfen zur Beschreibung des Tropfenaufstiegs
- Interpolation der Konzentrations-Messdaten der kontinuierlichen und dispersen Phase
- Bestimmung des lokalen und des gemittelten Stofftransportkoeffizienten mittels der aus den Versuchen bestimmten Werte der übergegangenen Masse Aceton und des treibenden Konzentrationsgefälles
- Modellierung der Konzentration in der dispersen Phase mittels eines Diffusionsmodells und Anpassung eines effektiven Diffusionskoeffizienten an die Messdaten

Die Umsetzung erfolgte mittels MATLAB-Routine, welche die Messdaten einliest, auswertet und anschließend die Ergebnisse grafisch darstellt und speichert.

### 4.1 Sedimentationsgeschwindigkeit

Erster Schritt für die Stofftransportdaten-Auswertung ist die Kenntnis der Sedimentationsgeschwindigkeit der Tropfen. Diese ist maßgeblich für die Verweilzeit im Apparat und hat darüber hinaus auch einen Einfluss auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit. So hängt der von Henschke und Pfennig (1999b) formulierte effektive Diffusionskoeffizient nach Gl. 2.51 von der Tropfensedimentationsgeschwindigkeit  $v_{\infty}$  ab. Umgekehrt ändert sich wie schon in Kapitel 2.1.2 beschrieben die Tropfengeschwindigkeit mit der Intensität des Stofftransports. Es ist daher wichtig für die Modellierung des Stofftransports, die Sedimentationsgeschwindigkeit richtig zu beschreiben.

Während der Einzeltropfenversuche in der neuen Mess-Apparatur wurde die Verweilzeit für jede Messhöhe mit vermessen. In der Modellierung wurde daraus die Geschwindigkeit der Tropfen für jeden Messpunkt berechnet und für den modellierten Tropfenaufstieg verwendet.

Für die Gegenstrommesszelle wurde die Einzeltropfengeschwindigkeit mit dem Gesamtmodell nach Henschke (2004) mittels Gl. 2.19 und den davor angegebenen Unter-Gleichungen berechnet.

## 4.2 Interpolation der Konzentrationsmessdaten

Die richtige Interpolation der Konzentrationsmessdaten ist neben der richtigen Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit ein weiterer wichtiger Punkt, um verlässliche Messdaten zu erhalten. Die Konzentrationen wurden an diskreten Punkten gemessen und die Konzentrationen von disperser und kontinuierlicher Phase wurden nicht an der gleichen Höhe bestimmt. Daher ist es für die Datenauswertung der Versuche mit Konzentrationsprofil notwendig, zwischen den diskreten Messpunkten zu interpolieren. Für die kontinuierliche Phase erfolgt dies durch Anpassung einer Stufenfunktion an die gemessenen Konzentrationen, welche in Abb. 4.1 dargestellt ist. Der stufenförmige Verlauf der Konzentrationsmessdaten ergibt sich durch Schichtung von kontinuierlicher Phase mit vier verschiedenen Aceton-Konzentrationen. Diese eingefüllten Konzentrationen  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  und  $y_4$ , sowie der Abstand zwischen den Einfüllstützen  $\Delta h_s$  sind aus den Versuchen bekannt. Nicht bekannt sind

- die Steigung im Übergangsbereich,
- die Steigung im eigentlich konstanten Bereich und
- die genaue Höhe des ersten Übergangs zur nächsten Konzentrationsstufe, was sich dadurch ergibt, wie weit das gesamte Profil nach dem Befüllen abgesenkt wurde – siehe dazu auch Kapitel 3.2.3 Versuchsdurchführung.

Diese drei unbekanntenen Werte wurden mittels Fehlerquadratminimierung unter Verwendung der Stufenfunktion

$$c(h) = c_1 + a_{konst} \cdot h + \sum_{n=1}^3 \frac{(c_{n+1} - c_n) \cdot \Delta h_s}{2} \cdot \left( \tanh\left(\frac{h - H_n}{a_{über}}\right) + 1 \right) \quad (4.1)$$

an die jeweilige Messreihe angepasst.  $a_{\text{über}}$  stellt hier den Steigungsparameter im Übergangsbereich dar,  $a_{\text{konst}}$  den Steigungsparameter im konstanten Bereich und  $H_1$  die Höhe des ersten Übergangs.

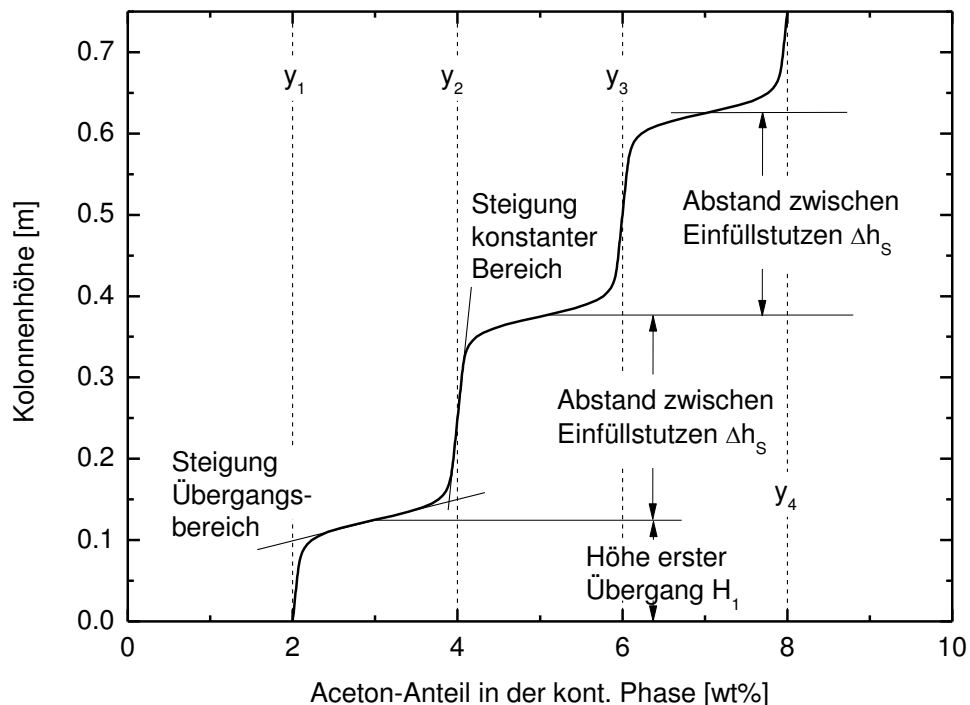


Abb. 4.1: Stufenfunktion zum Anpassen der kontinuierlichen Daten

Die Daten der dispersen Phase wurden mittels linearer Interpolation ausgewertet. Die Gleichgewichtskonzentration zur kontinuierlichen Phase  $y^*$  wird mittels Gl. 2.24 unter Verwendung des Verteilungskoeffizienten bei der jeweiligen Temperatur und Konzentration nach den den Stoffdaten in Anhang 8.1 berechnet. Abb. 4.2 zeigt eine Messreihe mit interpolierter kontinuierlicher Phase, Gleichgewichtskonzentration und disperser Phase. Aus diesen Daten können nun die Stofftransport- und Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

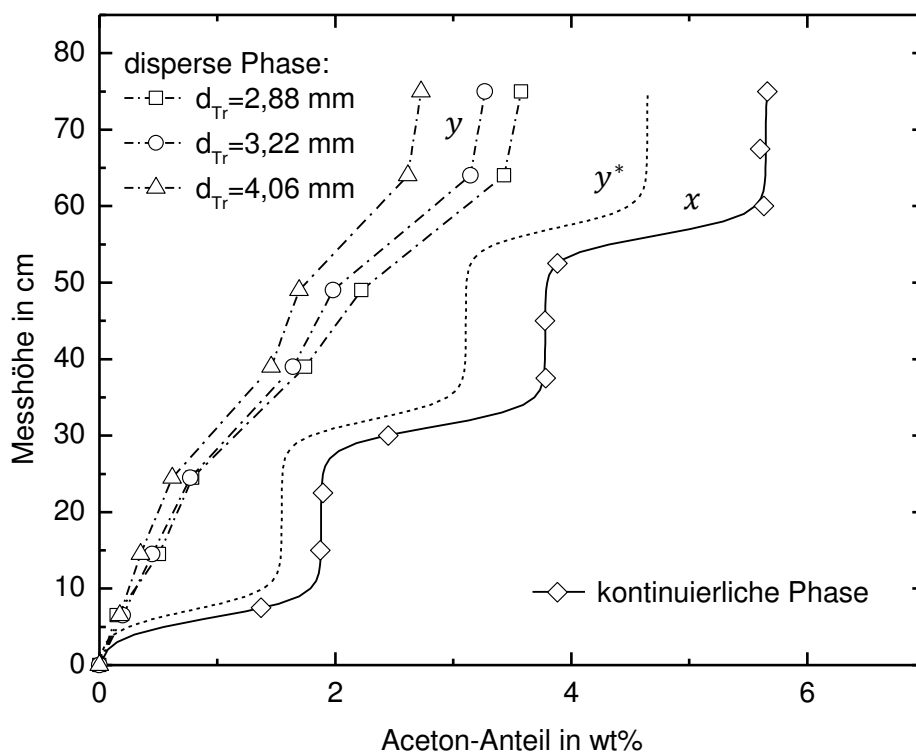


Abb. 4.2: Beispiel Messdateninterpolation: kontinuierliche Phase, Gleichgewichtskonzentration und disperse Phase

### 4.3 Stofftransportkoeffizient

Um den Einfluss des Konzentrationsprofils der kontinuierlichen Phase, sowie des Tropfendurchmessers bzw. der Tropfengeschwindigkeit auf den Stofftransport zu bestimmen wurde der Stoffübergangskoeffizient unter Verwendung des Zweifilmmodells durch Umformen von Gl. 2.25 ermittelt:

$$\beta = \frac{\dot{m}}{A\Delta c}, \quad (4.2)$$

mit der Konzentrationsdifferenz

$$\Delta c = (c_d - c_d^*) = \Delta y \rho_d = (y - y^*) \rho_d. \quad (4.3)$$

Der Stofftransportkoeffizient wurde sowohl lokal als auch im Mittel ausgewertet. Die Vorgehensweise wird im Folgenden erläutert, weiters werden beispielhafte Auswertungen gezeigt.

Für die Berechnung des Stofftransportkoeffizienten müssen der übergehende Massenstrom  $\dot{m}$  und die treibende Konzentrationsdifferenz  $\Delta y$  ermittelt werden. Dazu

werden die interpolierten Konzentrationsdaten benötigt, wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Der übergehende Massenstrom  $\dot{m}_p$  zwischen zwei Messpunkten  $p$  und  $p + 1$  kann dann aus der Massendifferenz an Übergangskomponente  $\Delta m_{A,p}$  und der Zeitspanne  $\Delta t_p$  zwischen diesen Messpunkten berechnet werden:

$$\dot{m}_p = \frac{\Delta m_{A,p}}{\Delta t_p}. \quad (4.4)$$

Ist die Änderung der Gesamtmasse des Tropfens durch den Stofftransport vernachlässigbar, kann dann geschrieben werden:

$$\dot{m}_p = \frac{\Delta y_p m_{Tr}}{\Delta t_p} = \frac{(y_{p+1} - y_p) m_{Tr,ges}}{t_{p+1} - t_p}, \quad (4.5)$$

mit den Massenanteilen  $y$  und Verweilzeiten  $t$  an den Messpunkten  $p$  und  $p + 1$  und der Tropfenmasse  $m_{Tr}$ .

Die lokale treibende Konzentrationsdifferenz  $\Delta c_t$  zum Zeitpunkt  $t$  ergibt sich aus der Differenz von disperser Phase und Gleichgewichtskonzentration zum jeweiligen Zeitpunkt  $t$  und der lokalen Dichte der dispersen Phase:

$$\Delta c_t = \Delta y_t \rho_{d,t} = (y_t - y_t^*) \rho_{d,t}. \quad (4.6)$$

Je nachdem, ob diese lokalen Werte für die Konzentrationsdifferenz oder der arithmetische Mittelwert  $\Delta c_p$  zwischen zwei Messpunkten in Gl. 4.2 eingesetzt werden, erhält man entweder einen Verlauf des lokalen Stofftransportkoeffizienten über die Kolonnenhöhe bzw. Zeit:

$$\beta_{d,t} = \frac{\dot{m}_p}{A \Delta c_t} \quad (4.7)$$

oder man erhält diskrete Werte jeweils zwischen zwei Messpunkten der dispersen Phase:

$$\beta_p = \frac{\dot{m}_p}{A \Delta c_p}. \quad (4.8)$$

Die Verwendung der logarithmischen Konzentrationsdifferenz nach Gl. 2.44 ist für die Profile mit 0 wt% Startkonzentrationsdifferenz nicht zulässig und wurde daher nicht ausgewertet.



Eine Mittelung des übergehenden Massenstroms und der Konzentrationsdifferenz über die Kolonnenhöhe ergibt einen mittleren Stofftransportkoeffizienten über die gesamte Messreihe:

$$\bar{\beta} = \frac{\dot{m}_{ges}}{A\Delta c}. \quad (4.9)$$

Der gesamt übergehende Massenstrom ergibt sich dabei aus der gesamt übergangenen Masse und der gesamten Verweilzeit  $t_{end}$ .

$$\dot{m}_{ges} = \frac{(y_{end} m_{Tr,end} - y_0 m_{Tr,0})}{t_{end}}. \quad (4.10)$$

In Abb. 4.3 ist ein beispielhaftes Konzentrationsprofil mit den interpolierten Konzentrationsverläufen und der Gleichgewichtskonzentration  $y^*$  dargestellt. Für eine beispielhafte Messhöhe sind die Konzentrationsdifferenz  $\Delta y_t$  und der mittlere Massenstrom zwischen zwei Messpunkten  $\dot{m}_p$  eingezeichnet. Hier wird die Wichtigkeit der richtigen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration deutlich, da diese die treibende Konzentrationsdifferenz  $\Delta y_t$  direkt beeinflusst, welche wiederum nach der Zweifilmtheorie linear in die übergehende Masse nach Gl. 2.25 eingeht.

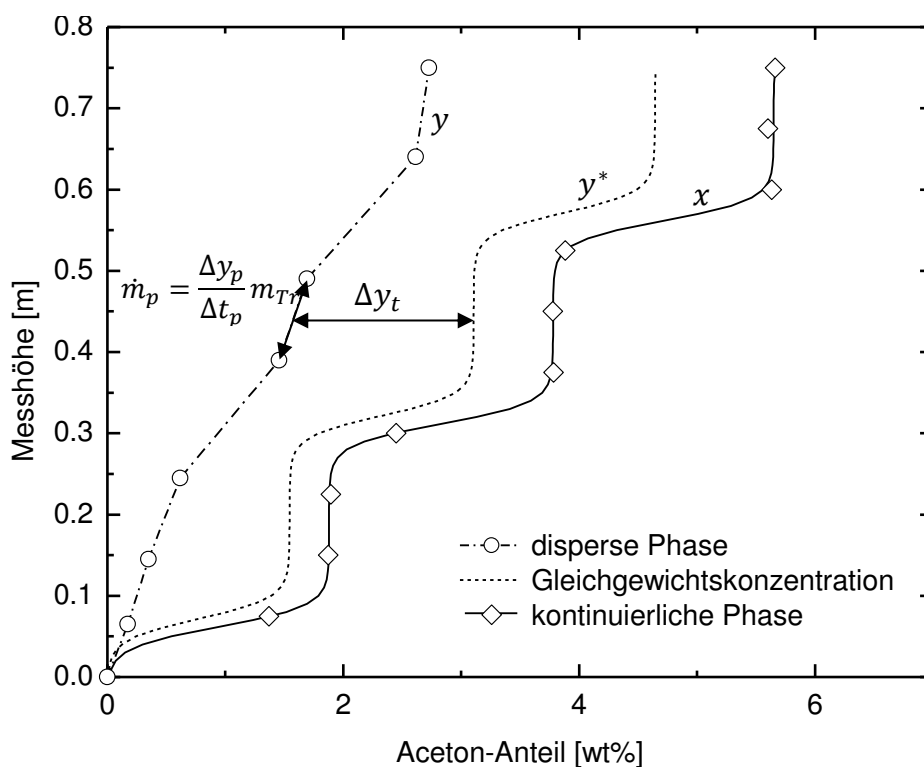


Abb. 4.3: Auswertung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{d,t}$ : Bestimmung der übergehenden Masse und der Konzentrationsdifferenz zum Zeitpunkt  $t$

Weiters ist ersichtlich, dass die Konzentration der dispersen Phase zwischen jeweils zwei Messpunkten linear interpoliert wird, was nicht dem realen Verlauf entspricht. Für die Auswertung der diskreten Werte des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_p$  ist dies kein Problem, da es sich um Mittelwerte pro Messpunkt handelt. Für den lokalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_t$  jedoch bedeutet dies eine Verfälschung, vor allem in Bereichen mit starker Änderung des Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase. Hier werden sich der übergehende Massenstrom und damit die Konzentration in der dispersen Phase nicht-linear ändern, was aus den diskreten Werten nicht ermittelt werden kann. Die Auswertung des lokalen Stofftransportkoeffizienten kann daher nur eine Näherung sein, kann aber sehr wohl für qualitative Aussagen genutzt werden und wird daher beispielhaft ebenfalls mit ausgewertet.

#### 4.4 Marangonizahl

Eine weitere Möglichkeit zur Veranschaulichung von Grenzflächeninstabilitäten ist die Auswertung der Marangonizahl nach Gl. 2.55. Nachteil dieser Definition der Marangonizahl ist, dass sie nicht den Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche sondern die Konzentrationsdifferenz zwischen den Phasen enthält. Ersterer wäre aussagekräftiger, ist allerdings aus den Messungen nicht zugänglich, sondern nur durch numerische Simulationen. Diese stehen jedoch meist nicht zur Verfügung. Daher wird hier diese Definition der Marangonizahl verwendet.

#### 4.5 Diffusionsmodell mit effektivem Diffusionskoeffizienten

Zur detaillierteren Auswertung der Messdaten wurde ein Diffusionsmodell mit effektivem Diffusionskoeffizienten verwendet, welches einen vereinfachten Konzentrationsverlauf im Tropfen mit berücksichtigt. Das verwendete Modell stellt eine numerische Lösung der Diffusionsgleichung (Gl. 2.31) dar, wobei statt des physikalischen Diffusionskoeffizienten ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  zur Anwendung kommt, welcher mittels Fehlerquadratminimierung an die Messdaten angepasst wird.

##### 4.5.1 Wortmodell

Die Verwendung der Diffusionsgleichung mit Diffusion allein in radialer Richtung und Vernachlässigung des Geschwindigkeitsfeldes bedingt einige Annahmen. Insgesamt

wurden bei der Anwendung des hier vorgestellten Modells folgende Annahmen getroffen:

- Berücksichtigung von Tropfengeschwindigkeit und Turbulenzen:  
Die Vernachlässigung des Geschwindigkeitsfeldes ist eigentlich nur für verschwindende Tropfengeschwindigkeit zulässig. Die Tropfengeschwindigkeit und sämtliche Turbulenzen werden daher in diesem Modell über den effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.
- Phasengleichgewicht an Phasengrenze:  
An der Phasengrenze herrscht Gleichgewicht zwischen den Phasen, der Übergangswiderstand über die Phasengrenze ist vernachlässigbar.
- Außenseitiger Stoffübergangswiderstand:  
Der außenseitige Stoffübergangswiderstand wird vernachlässigt, d.h. die Bulk-Konzentration der kontinuierlichen Phase reicht bis zur Phasengrenze.
- Ein-Komponenten-Stofftransport:  
Es findet nur Stofftransport der Übergangskomponente statt.
- Kugelsymmetrie:  
Es wird von kugelsymmetrischer Diffusion ausgegangen, d.h. Diffusion findet nur in radialer Richtung statt.
- Kugelförmige Tropfen:  
Die Tropfen weichen nicht von der Kugelform ab.
- Keine Volumenänderung:  
Das Volumen der Tropfen ändert sich nicht, lediglich die Masse wird korrigiert.
- keine chemischen Reaktionen:  
Es finden keine chemischen Reaktionen statt.
- Isothermes Verhalten:  
Lösungswärmen werden vernachlässigt.

#### 4.5.2 Lösungsmethode

Zur numerischen Lösung der Diffusionsgleichung (Gl. 2.31) wurde eine physikalische Lösung mittels Schalenmodell und ein explizites Finite-Differenzen-Verfahren miteinander verglichen, um die ideale Lösungsmethode im Hinblick auf Geschwindigkeit und Genauigkeit zu wählen. Bei beiden Lösungsmethoden wird der Tropfen in diskre-

te Segmente unterteilt, welche im Folgenden  $N_S$  für die Anzahl der Schalen beim Schalenmodell und  $N_F$  für die Anzahl der Segmente beim Finite-Differenzen-Verfahren genannt werden.

#### 4.5.2.1 Schalenmodell

Das Schalenmodell basiert auf einer physikalischen Lösung der Diffusionsgleichung und wurde auf Basis der Ausführungen von Henschke (2004) programmiert, wobei allerdings die Gleichgewichtskonzentration zur kontinuierlichen Phase an der Phasengrenzfläche anstatt in der äußersten Schale angenommen wird, um die Genauigkeit der Berechnung zu erhöhen. Der Tropfen wird in  $N_S$  volumengleiche Schalen mit einem Schalenvolumen von

$$V_n = \frac{V_{Tropfen}}{N_S} \quad (4.11)$$

aufgeteilt, was in Abb. 4.4 schematisch dargestellt ist.

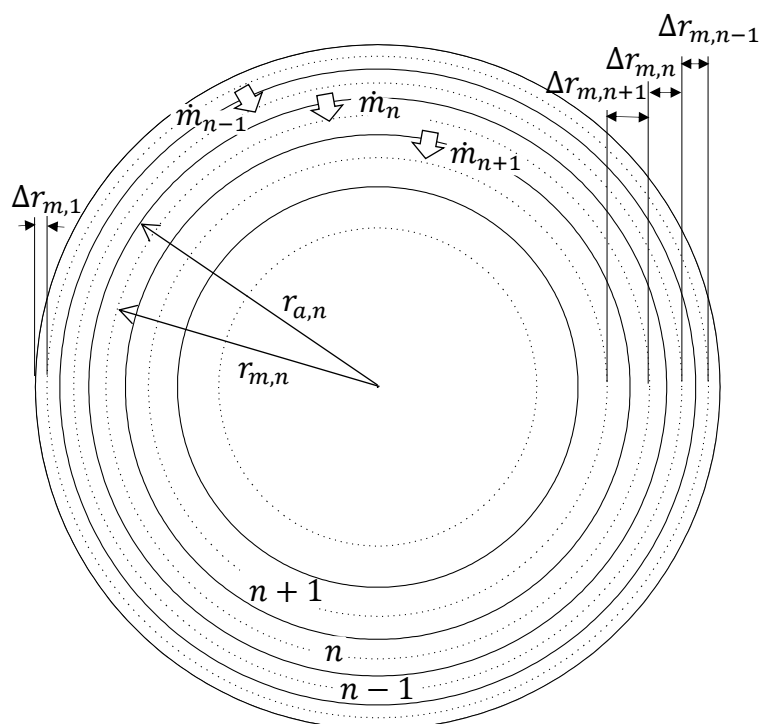


Abb. 4.4: Schalenmodell nach Henschke (2004): Bezeichnung der Schalen, Radien und übergehende Massen

Der mittlere Radius einer Schale errechnet sich aus

$$r_{m,n} = r_{Tr} \left( \frac{(N - n + 0.5)}{N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.12)$$

Analog dazu ergibt sich der äußere Radius aus

$$r_{a,n} = r_{Tr} \left( \frac{(N_S - n + 1)}{N_S} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.13)$$

Der Stoffübergang sowohl von der Phasengrenze in die äußerste Schale als auch von Schale zu Schale wird mittels Diffusion in diskreten Zeitschritten ermittelt. In jedem Zeitschritt wird der übergehende Massenstrom von Schale zu Schale über das 1. Fick'sche Gesetz (Gl. 2.26) berechnet, wobei Differenzenquotienten und der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  verwendet werden:

$$\dot{m}_{n,t} = -D_{eff} A_n \frac{\Delta c_{n,t-1}}{\Delta r_{m,n}} = -D_{eff} A_n \frac{(c_{n-1,t-1} - c_{n,t-1})}{\Delta r_n} \quad (4.14)$$

Der übergehende Massenstrom in die äußerste Schale wird folgendermaßen bestimmt:

$$\dot{m}_{1,t} = -D_{eff} A_1 \frac{\Delta c_1}{\Delta r_{m,1}} = -D_{eff} A_1 \frac{(c_{d,t-1}^* - c_{1,t-1})}{\Delta r_1}, \quad (4.15)$$

mit der Gleichgewichtskonzentration  $c_d^*$  zur Konzentration der kontinuierlichen Phase. Als Diffusionsweg wird dabei der Abstand der mittleren Radii  $\Delta r_m$  verwendet. Für die inneren Schalen gilt die Beziehung

$$\Delta r_{m,n} = r_{m,n-1} - r_{m,n}, \quad (4.16)$$

während für die äußerste Schale der Abstand zwischen Phasengrenzfläche und mittlerem Radius herangezogen wird:

$$\Delta r_{m,1} = r_{a,1} - r_{m,1}. \quad (4.17)$$

Die Stoffübergangsflächen für die Diffusion ergeben sich aus den äußeren Radien:

$$A_n = 4 r_{a,n}^2 \pi. \quad (4.18)$$

Aus den übergehenden Massenströmen können anschließend in jedem Zeitschritt die neuen Konzentrationen in den einzelnen Schalen über die Massenbilanzen neu berechnet werden:

$$c_{n,t} = c_{n,t-1} + \frac{(\dot{m}_{n,t} - \dot{m}_{n-1,t})\Delta t}{V_n} \quad (4.19)$$

Aufgrund des gleichen Volumens aller Schalen kann die mittlere Konzentration im Tropfen als arithmetischer Mittelwert aller Schalenkonzentrationen gebildet werden.

In jedem Zeitschritt werden die Stoffdaten mit den aktuellen Konzentrationen neu berechnet.

#### 4.5.2.2 Finite-Elemente-Methode

Zum Vergleich der Geschwindigkeit und Genauigkeit der Lösung, wurde als zweites Lösungsverfahren die Finite-Elemente-Methode herangezogen. Für die Beschreibung dieser Methode werden die dimensionslosen Variablen  $R$  und  $T$  eingeführt, wobei  $R$  den dimensionslosen Radius und  $T$  die dimensionslose Zeit darstellt:

$$R = \frac{r}{r_{Tr}}, \quad T = \frac{Dt}{r_{Tr}^2}. \quad (4.20)$$

Die Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten ergibt sich damit zu

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R}. \quad (4.21)$$

Die Stützstellen werden ebenfalls wie die Schalen beim Schalenmodell von außen nach innen durchnummeriert, allerdings werden gleiche Abstände  $\Delta R$  gewählt:

$$\Delta R = \frac{1}{N_F}, \quad (4.22)$$

mit der Anzahl der Segmente  $N_F$ . Werden die Punkte  $R = 0$  und  $R = 1$  mit berücksichtigt ergeben sich  $N_F + 1$  Stützstellen.

Die Finite-Elemente-Approximationen für die Lösung der Diffusionsgleichung können laut Lapidus und Pinder (1999) wie folgt geschrieben werden: Für die mittleren Stützstellen  $n = 2 \dots N_F$  gilt

$$\frac{c_{n,T+1} - c_{n,T}}{\Delta T} = \frac{(c_{n+1,T} - 2c_{n,T} + c_{n-1,T})}{\Delta R^2} + \frac{1}{R_n} \frac{(c_{n-1} - c_{n+1})}{\Delta R}. \quad (4.23)$$

Für die innerste Stützstelle  $N_F + 1$  bei  $R = 0$  lautet die Approximation

$$\frac{c_{N_F+1,T+1} - c_{N_F+1,T}}{\Delta T} = \frac{6}{\Delta R^2} (c_{N_F,T} + c_{N_F+1,T}). \quad (4.24)$$

Als Konzentration für die äußerste Stützstelle wird wiederum die aktuelle Gleichgewichtskonzentration  $c_d^*$  zur kontinuierlichen Phase gewählt.

Für die Wahl der Lösungsmethode und der Anzahl der Segmente muss ein Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit getroffen werden.

#### 4.5.2.3 Rechenzeit

Die Geschwindigkeit der numerischen Lösung hängt von der Anzahl der Segmente und von der Zeitschrittweite der Zeitschleife ab, wobei letztere so gewählt werden muss, dass sich eine stabile Lösung ergibt.

Für das Finite-Elemente-Verfahren kann die größtmögliche Zeitschrittweite  $\Delta T$  über das Stabilitätskriterium

$$0 < \Delta T / \Delta R^2 \leq a_{stab,F} \quad (4.25)$$

bestimmt werden. Lapidus und Pinder (1999) geben für Gl. 4.23 einen Wert von  $1/2$  für  $a_{stab}$  an, während sie für die Approximation nach Gl. 4.24  $1/6$  ansetzen, was schließlich ausschlaggebend für die Berechnung der maximalen Zeitschrittweite ist. In dimensionsbehafteten Variablen ergibt sich somit die größtmögliche Zeitschrittweite der Finite-Elemente-Methode zu:

$$\Delta t_{max,F} \leq \frac{\Delta R^2 r_{Tr}^2}{6 D} = \frac{r_{Tr}^2}{6 D N_F^2}. \quad (4.26)$$

Die stabile Zeitschrittweite verringert sich also für kleinere Tropfen, eine größere Anzahl an Stützstellen und für größere Diffusionskoeffizienten, was eine Verlängerung der Rechenzeit bedeutet.

Für das Schalenmodell ergibt sich ein anderes Stabilitätskriterium. Der kritische Zeitpunkt für die Stabilität ist der erste Zeitschritt, an dem ein Sprung an der Phasen-

grenze auftritt (Bock, 2015). Wird die Zeitschrittweite zu groß gewählt, steigt die Konzentration in der äußersten Schale auf einen zu hohen Wert, so dass im zweiten Zeitschritt die der äußersten Schale zugeführte Masse kleiner wird als die abgeführte und die Lösung zu schwingen beginnt. Für noch höhere Zeitschrittweiten übersteigt die Konzentration in der äußersten Schale nach dem ersten Zeitschritt die Gleichgewichtskonzentration zur kontinuierlichen Phase und die übergehende Masse wird im zweiten Zeitschritt negativ. Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Forderung, dass im zweiten Zeitschritt die der ersten Schale zugeführte Masse größer als die abgeführte Masse sein muss:

$$\dot{m}_{zu,1,t2} \geq \dot{m}_{ab,1,t2} \quad (4.27)$$

Mit den Gln. 4.14 bis 4.19 ergibt sich

$$\Delta t_S \leq \frac{\frac{V_n}{D} (c_{d,t2}^* - c_{d,t1})}{\frac{A_1}{\Delta r_1} + \frac{A_2}{\Delta r_2}} \quad (4.28)$$

Wird angenommen, dass die Zeitschrittweite klein genug ist, so dass die Gleichgewichtskonzentrationen im ersten und zweiten Zeitschritt gleich groß sind, und setzt man die Gln. 4.11 bis 4.18 ein, ergibt sich eine maximale stabile Zeitschrittweite von

$$\Delta t_S \leq \frac{r_d^2}{3 D N_S} \cdot \frac{1}{a_{stab,S}} \quad (4.29)$$

mit dem nur von der Anzahl der Schalen abhängigen Faktor  $a_{stab,S}$ :

$$a_{stab,S} = \frac{N_S^{\frac{1}{3}}}{N_S^{\frac{1}{3}} - (N_S - 0.5)^{\frac{1}{3}}} + \frac{N_S^{\frac{1}{3}} \left( \frac{N_S - 1}{N_S} \right)^{\frac{2}{3}}}{(N_S - 0.5)^{\frac{1}{3}} - (N_S - 1.5)^{\frac{1}{3}}} \quad (4.30)$$

Wertet man diesen Ausdruck aus, stellt man fest, dass der Faktor  $a_{stab,S}$  einen Wert von 8 – 9 mal der Schalenanzahl  $N_S$  annimmt und für eine große Schalenanzahl gegen 9  $N_S$  tendiert. Es kann somit geschrieben werden:

$$\Delta t_S \leq \frac{r_d^2}{27 D N_S^2} \quad (4.31)$$



Somit ergibt sich für das Schalenmodell ein ähnliches Stabilitätskriterium wie für das Finite-Elemente-Verfahren. Vergleicht man die Gln. 4.26 und 4.31, zeigt sich, dass für das Schalenmodell Zeitschrittweiten um den Faktor 4,5 kleiner als für das Finite-Elemente-Verfahren gewählt werden müssen.

Die Laufzeiten bei gleicher Anzahl an Tropfensegmenten und gleicher Zeitschrittweite sind für die beiden Lösungsverfahren ungefähr gleich und steigen leicht für eine größere Anzahl an Tropfensegmenten bei gleicher Zeitschrittweite. Bei Anpassung der Zeitschrittweite mittels der Gln. 4.26 und 4.31 steigt die Berechnungsdauer allerdings aufgrund der quadratisch sinkenden Zeitschrittweite für größere Segmentanzahlen stark an. In Abb. 4.5 sind die Laufzeiten der Berechnung des Konzentrationsverlaufs für einen Tropfen mit 3 mm Durchmesser und 10 Sekunden Verweilzeit bei einem Diffusionskoeffizienten von  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  für 10 bis 50 Segmente aufgetragen, jeweils mit der maximalen Zeitschrittweite nach den Gln. 4.26 und 4.31 berechnet. Wie aufgrund der Zeitschrittweiten zu erwarten ist die Gesamtlaufzeit des Schalenmodells ca. um den Faktor 4,5 länger als die der Finite-Elemente-Methode.

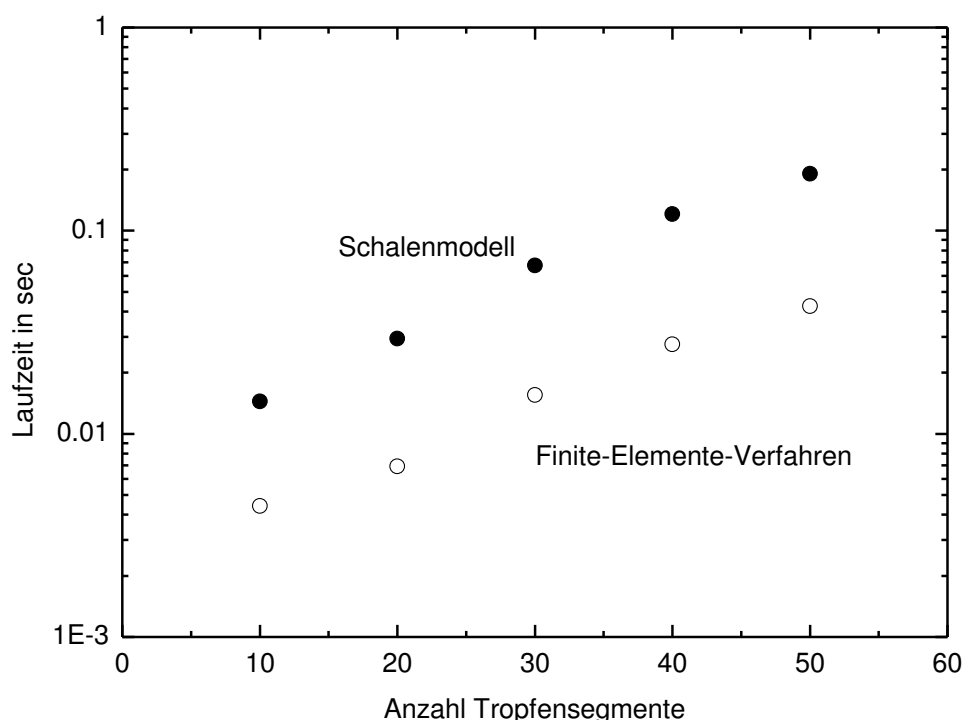


Abb. 4.5: Programmlaufzeit für Schalenmodell und Finite-Elemente-Verfahren vs. Anzahl der Tropfensegmente bei jeweils maximal stabiler Zeitschrittweite nach Gln. 4.26 und 4.31, Simulationsparameter: Tropfendurchmesser 3 mm, Verweilzeit 10 sec, Diffusionskoeffizienten  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$

#### 4.5.2.4 Genauigkeit

Bei der Wahl der optimalen Zeitschrittweite müssen allerdings nicht nur Stabilität und Geschwindigkeit, sondern auch die Genauigkeit der Lösung beachtet werden. Die Genauigkeit der Lösung hängt von der Anzahl der Tropfensegmente und von der gewählten Zeitschrittweite ab. Für das Finite-Elemente-Verfahren liegt die Genauigkeit der Lösung in der Größenordnung  $O(\Delta T + \Delta R^2)$  (Lapidus and Pinder, 1999). Bei Verwendung der maximal stabilen Zeitschrittweite nimmt  $\Delta T$  nach Gl. 4.25 den Wert  $\Delta R^2/6$  an, d.h. die Genauigkeit steigt mit  $\Delta R^2$  bzw. mit  $1/N_s^2$  an. Dieselbe Abhängigkeit zeigt sich auch für das Schalenmodell.

Die normierten mittleren Abweichungen der numerischen Lösungen mittels Schalenmodell und Finite-Differenzen-Verfahren von der exakten Lösung der Diffusionsgleichung nach Gl. 2.33 sind in Abb. 4.6 dargestellt. Dazu wurden wiederum der Konzentrationsverlauf in einem Tropfen mit 3 mm Durchmesser simuliert und die mittlere Konzentration mit der exakten Lösung nach Gl. 2.33 verglichen. Verweilzeit und Diffusionskoeffizient wurden gleich wie für die Laufzeit-Berechnungen gewählt.

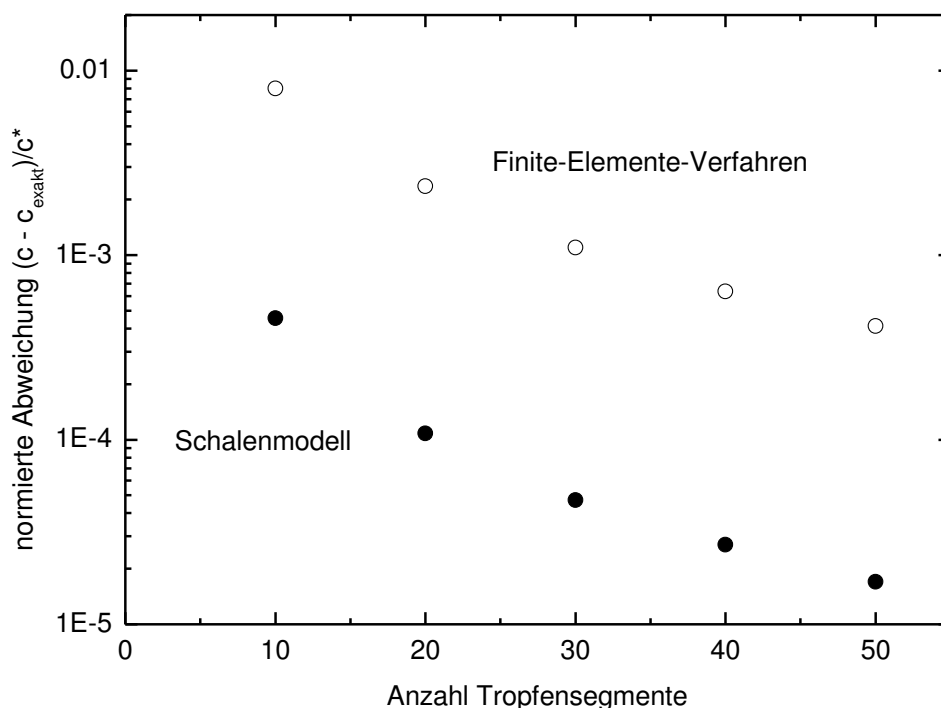


Abb. 4.6: normierte Abweichung von der exakten Lösung nach Gl. 2.33

Aus den Abb. 4.5 und 4.6 ist zu erkennen, dass das Schalenmodell zwar um den Faktor 4.5 langsamer als das Finite-Elemente-Verfahren ist, aber durchschnittlich um den Faktor 22 genauer. So entspricht die Genauigkeit des Schalenmodells mit nur 10

Schalen schon ungefähr jener des Finite-Elemente-Verfahrens mit 50 Tropfensegmenten. In Tab. 4.1 sind daher Laufzeit und Genauigkeit dieser beiden Simulationen gegenüber gestellt. Die Laufzeit des Schalenmodells ist dabei um den Faktor 3 niedriger als jene des Finite-Elemente-Verfahrens bei vergleichbarer Genauigkeit.

	SM	FE
Tropfensegmente	10	50
normierte Abweichung $\frac{c - c_{\text{exakt}}}{c^*}$	$4,56 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$
Laufzeit	0,014 sec	0,043 sec

Tab. 4.1: Vergleich Schalenmodell (SM) mit 10 Schalen vs. Finite-Elemente-Verfahren (FE) mit 50 Tropfensegmenten

Außerdem ist in Abb. 4.7 der mit den verschiedenen Lösungsmethoden berechnete Konzentrationsverlauf als dimensionslose Konzentrationsdifferenz über die Laufzeit dargestellt. Hier ist gut ersichtlich, dass das Finite-Elemente-Verfahren vor allem zu Beginn starke Abweichungen von der exakten Lösung nach Newman nach Gl. 2.33 aufweist, während das Schalenmodell schon für 10 Schalen die exakte Lösung ausreichend genau nachbildet. Daher wurde das Schalenmodell mit 10 Schalen für die Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet.

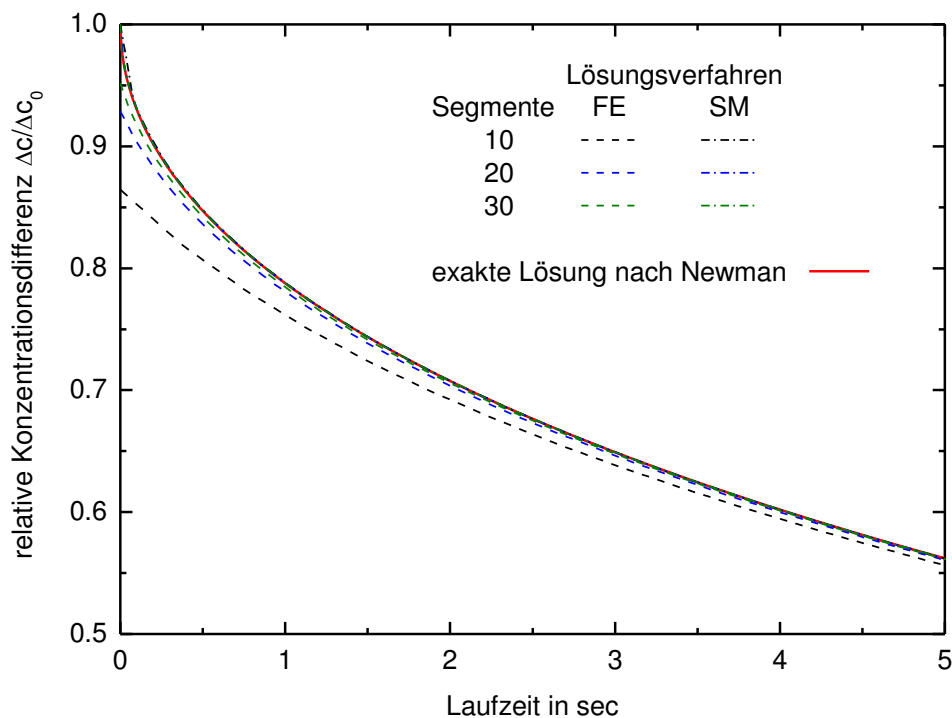


Abb. 4.7: relative Konzentrationsdifferenz vs. Laufzeit: exakte Lösung nach Newman (Gl. 2.33), Finite-Elemente-Verfahren (FE) und Schalenmodell (SM)

### 4.5.3 Anpassung effektiver Diffusionskoeffizient

Zur Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  wurden die Daten der kontinuierlichen Phase wie in Kapitel 4.2 beschrieben interpoliert und die übergehende Stoffmenge und der Konzentrationsverlauf im Tropfen mittels Schalenmodell nach den Gln. 4.14 und 4.19 berechnet. Der effektive Diffusionskoeffizient wurde mittels Fehlerquadratminimierung an die Messdaten der dispersen Phase angepasst. Es wurden dazu die absoluten Fehler

$$r_i = c_{d,sim} - c_{d,mess} \quad (4.32)$$

und die temperaturabhängigen Stoffdaten laut Kapitel 3.1 verwendet.

In Abb. 4.8 ist beispielhaft ein Verlauf von Mess- und Simulationsdaten gezeigt. Zum Vergleich ist der simulierte Verlauf der Konzentration der dispersen Phase bei verschiedenen effektiven Diffusionskoeffizienten aufgetragen, wobei  $D_{opt}$  jenen effektiven Diffusionskoeffizienten darstellt, der die kleinste Abweichung zu den Messdaten aufweist. Wie erwartet ist der vorhergesagte Stofftransport schneller, je größer der verwendete effektive Diffusionskoeffizient ist.

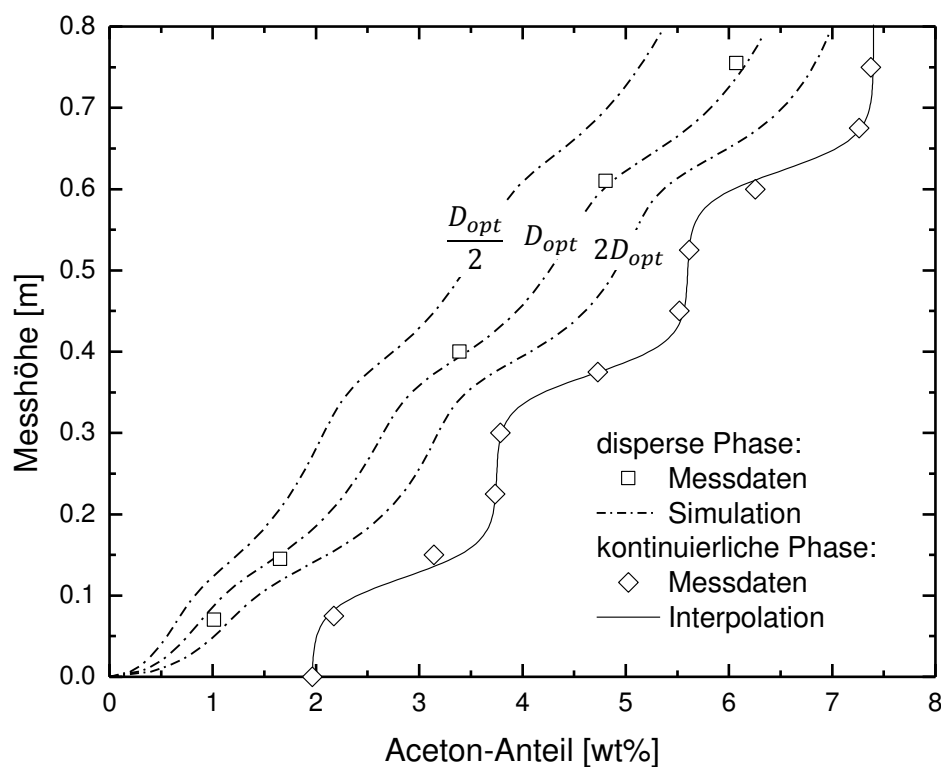


Abb. 4.8: Anpassung des Diffusionskoeffizienten – simulierte Konzentration der dispersen Phase für drei Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten

Durch Auftragen des angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten über die untersuchten Variablen können die Einflüsse von Durchmesser, Sedimentationsgeschwindigkeit und Konzentrationsgradient in der Modellierung entsprechend berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Modellerstellung sind nach der folgenden Vorstellung der durchgeführten Experimente und der zugehörigen Auswertung zu finden.

## 5 Experimente und Modellierungsergebnisse

### 5.1 Validierung und Reproduzierbarkeit

Vor Beginn der Versuchsreihen wurden einige Experimente zur Validierung und Reproduzierbarkeit der Messdaten durchgeführt. Für die Validierung der Versuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase konnten Messergebnisse anderer Autoren herangezogen werden, während für die Messungen mit Konzentrationsprofil aufgrund fehlender Vergleichsdaten andere Validierungsmethoden verwendet wurden. So wurde einerseits die Stabilität des Konzentrationsprofils über die Zeit und nach dem Tropfenaufstieg einer Messung überprüft. Andererseits wurde die Reproduzierbarkeit der ausgewerteten Stofftransportkoeffizienten bei gleicher und bei unterschiedlicher Temperatur überprüft.

#### 5.1.1 Validierung Messergebnisse mit konstanter Konzentration

Die Validierung der Versuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase wurde in zwei Schritten durchgeführt: Zunächst wurde die Vergleichbarkeit von Stoffsystem und Analytik anhand von Messdaten anderer Autoren in der gleichen Gegenstrom-Messapparatur getestet. Anschließend wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die neue Anlage durch einen Vergleich von Messdaten aus der Gegenstrom-Messapparatur und aus der neu entwickelten Apparatur geprüft.

Die Ergebnisse des Vergleichs von Messergebnissen verschiedener Autoren in der Gegenstrom-Messapparatur sind in Abb. 5.1 dargestellt. Aufgetragen ist die dimensionslose Konzentrationsdifferenz  $y^+$  über die Zeit für Tropfen mit 3.22 mm Durchmesser, einer konstanten Konzentration von 5 wt% in der kontinuierlichen Phase und einer Startkonzentration von 0 wt% im Tropfen für alle Versuche. Verglichen wurden Messdaten von Grömping (2015) und Bart et al. (2006) mit jenen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Stoffsystem (Leeheng, 2014).

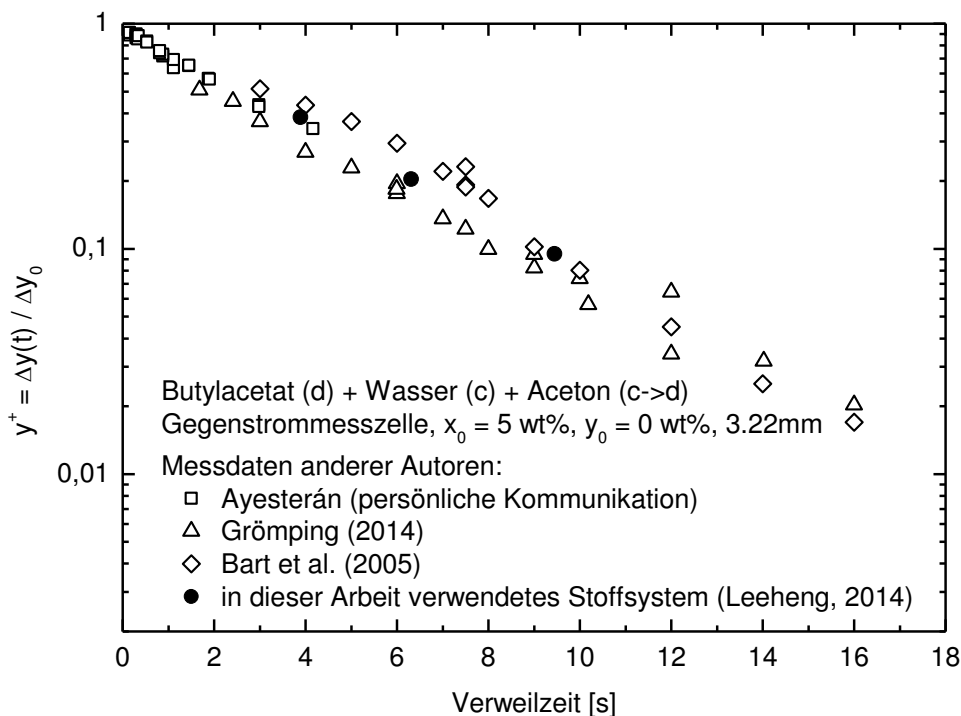


Abb. 5.1: Vergleich des in dieser Arbeit verwendeten Stoffsystems mit früheren Messungen in der gleichen Messzelle

Die Messdaten weisen eine ausreichende Übereinstimmung auf, wobei sich während der Validierung folgende Punkte als essentiell herausstellten, um diese Übereinstimmung zu erreichen:

- gleiche Reinheit der Chemikalien, vor allem des Wassers (vgl. dazu Soika und Pfennig, 2005):*

Das verwendete Reinstwasser wurde daher wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben mit 6 g/L NaCl versetzt, um eine gleichbleibende Qualität zu erreichen.
- Reinigung der Anlage bis keine Spurenverunreinigungen mehr in der Anlage vorhanden sind:*

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, wurde die Anlage daher vor den Versuchen stets gereinigt bis ein standardisierter Schütteltest eine ausreichend niedrige Trennzeit der mit der Anlage in Berührung gekommenen Chemikalien anzeigte.
- Anpassung des Phasengleichgewichts an die jeweilige Messtemperatur:*

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration erfolgt entweder durch direkte Messung oder durch Messung der Temperatur und Modellierung des Phasengleichgewichts. Dabei ist nicht nur die Temperatur der kontinuierlichen Phase zu berücksichtigen, sondern auch jene der dispersen Phase.

- *genaue Messung der Verweilzeit und gute Koaleszenz im Auffangtrichter um eine Streuung in der Verweilzeit zu vermeiden:*

Die Messung der Verweilzeit erfolgte in allen Versuchen gleich, vom Zeitpunkt der Ablösung bis zur Koaleszenz im Trichter. Die Verweilzeit von 20 Tropfen wurde gemittelt, um Streuungen auszugleichen.

Diese Punkte müssen natürlich auch für die Messungen in der neuen Messapparatur beachtet werden. Die Validierung der Übertragbarkeit der Messungen von der alten Gegenstrommessapparatur auf die neue Messapparatur ist in Abb. 5.2 dargestellt.

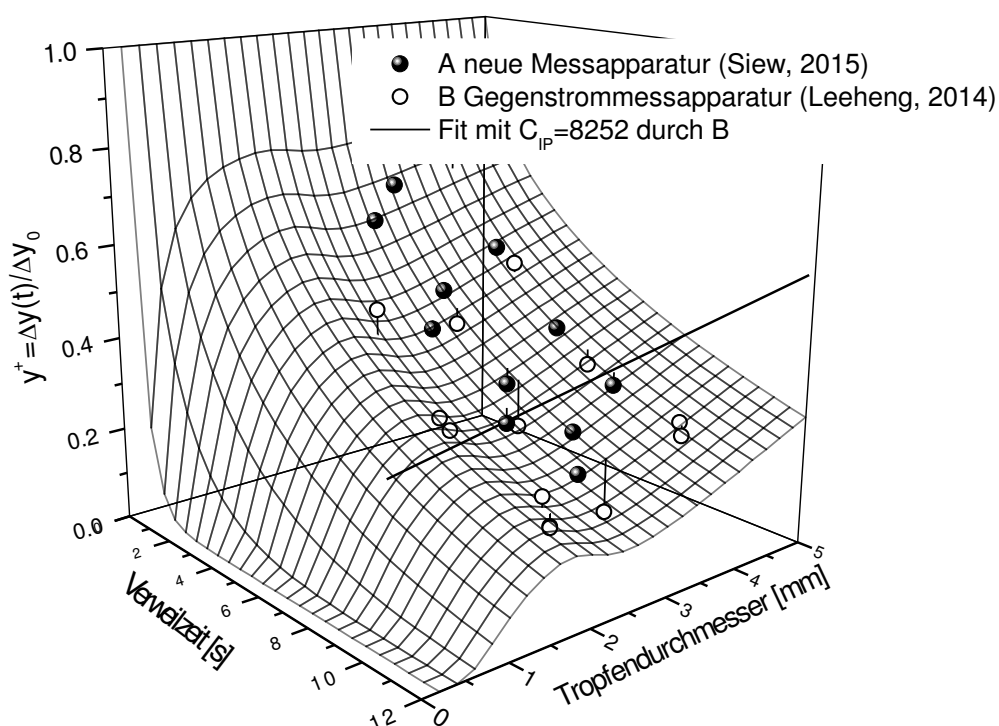


Abb. 5.2: Vergleich Messdaten neu entwickelte Messzelle vs. Gegenstrommesszelle und Fit durch die Messdaten der Gegenstrommesszelle mit den Gln. 2.33 und 2.51 nach Henschke (2004)

Um auch Messdaten mit unterschiedlichen Durchmessern vergleichen zu können, wurde eine Anpassung an die Messdaten der Gegenstrommessapparatur mit dem Modell von Henschke (2004) nach den Gln. 2.33 und 2.51 durchgeführt und die neuen Messdaten mit diesen modellierten Daten verglichen. Es ist dabei eine gute Übereinstimmung zu finden. Die durchschnittliche relative Abweichung der Daten der neuen Messzelle vom Fit durch die Messdaten der neuen Messapparatur beträgt lediglich 3%. Von vergleichbaren Ergebnissen der beiden Messzellen kann also ausgegangen werden. Die Reproduzierbarkeit der Messdaten wurde anhand der Versu-



che mit Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase getestet. Dies und andere Validierungen der Versuche mit Konzentrationsprofil werden im Folgenden diskutiert.

### 5.1.2 Validierung Messergebnisse mit Konzentrationsprofil

Im nächsten Schritt wird die Validierung der Messergebnisse mit Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase vorgestellt.

#### 5.1.2.1 Stabilität des Konzentrationsprofils

Zunächst wurde die zeitliche Stabilität des Konzentrationsprofils getestet. Dazu wurde zunächst nur die Veränderung des Profils durch Diffusion betrachtet. Zwei verschiedene Profile wurden direkt nach dem Einfüllen und nach einiger Zeit nochmals vermessen und die mittlere relative Abweichung der beiden Messungen aus dem arithmetischen Mittel der relativen Abweichung der Konzentration pro Punkt  $\Delta x_{rel}(h_n)$  berechnet:

$$\Delta x_{rel}(h_n) = \frac{x_{M1}(h_n) - x_{M2}(h_n)}{x_{M1}(h_n)}, \quad (5.1)$$

mit der ersten Messung  $x_{M1}$  und der zweiten Messung  $x_{M2}$  jeweils an der Messhöhe  $h_n$ . Die vermessenen Profile sind in Abb. 5.3 dargestellt. Die Probenahme erfolgte wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, allerdings musste für die zweite Probenahme der Schlauch nochmals abgesenkt werden, was mit besonderer Vorsicht durchgeführt wurde, um die Messung dadurch möglichst wenig zu verfälschen. Die experimentellen Daten bestätigen die Ergebnisse der CFD-Simulation aus Kapitel 3, welche zeigten, dass die Diffusion sehr langsam ist. Bei der Messung nach einem Tag lagen die Veränderungen des Profils mit einer mittleren relativen Abweichung von lediglich 0.8%. Nach vier Tagen ergaben sich größere Abweichungen von im Mittel 5.8%, allerdings vor allem im oberen Bereich der Kolonne, wo die Störung durch die Probenahme am größten war. Um den Faktor der Diffusion auf jeden Fall auszuschließen, wurde in allen Versuchen unmittelbar nach Messung des Profils in der kontinuierlichen Phase mit den Stofftransportmessungen der dispersen Phase begonnen.

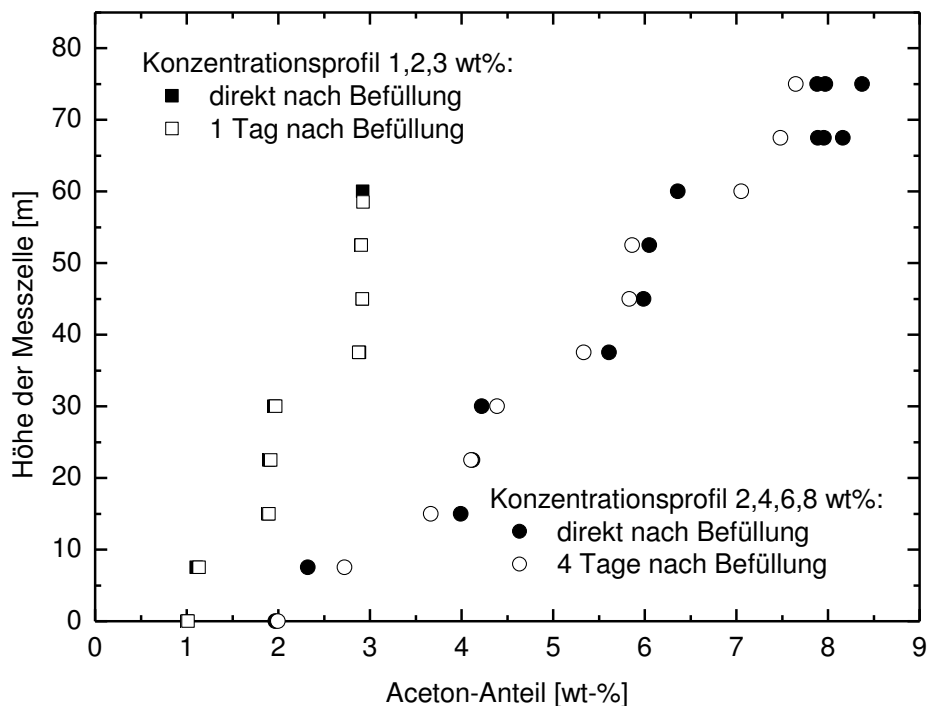


Abb. 5.3: Einfluss der Diffusion auf das Konzentrationsprofil – zweite Messung nach einem bzw. vier Tagen

Weiters stellt sich die Frage nach dem Einfluss aufsteigender Tropfen auf das Konzentrationsprofil. In einem ersten Schritt wurde jede zweite eingefüllte Konzentrationsschicht eingefärbt und die Vermischung durch aufsteigende Tropfen visuell überprüft. Optisch konnte dabei keine Vermischung festgestellt werden. Im Folgenden wurde dasselbe Konzentrationsprofil vor und nach Aufstieg von 1500 Tropfen gemessen. Es wurden je ca. 6 ml Probenvolumen der Tropfengrößen 2.29 mm, 3.22 mm und 4.06 mm erzeugt, wobei für einen Messpunkt mit allen drei Tropfengrößen ca. 4.5 ml Probenvolumen benötigt werden. Abb. 5.4 zeigt die Profile vor und nach Tropfendurchlauf. Es ergab sich eine mittlere relative Abweichungen vom ursprünglichen Konzentrationsprofil von 2.7%. Diese Abweichung muss in Kauf genommen werden, da eine Neu-Einstellung des Profils während einer Versuchsreihe nicht möglich ist, da nie das exakt gleiche Profil erzeugt werden kann.

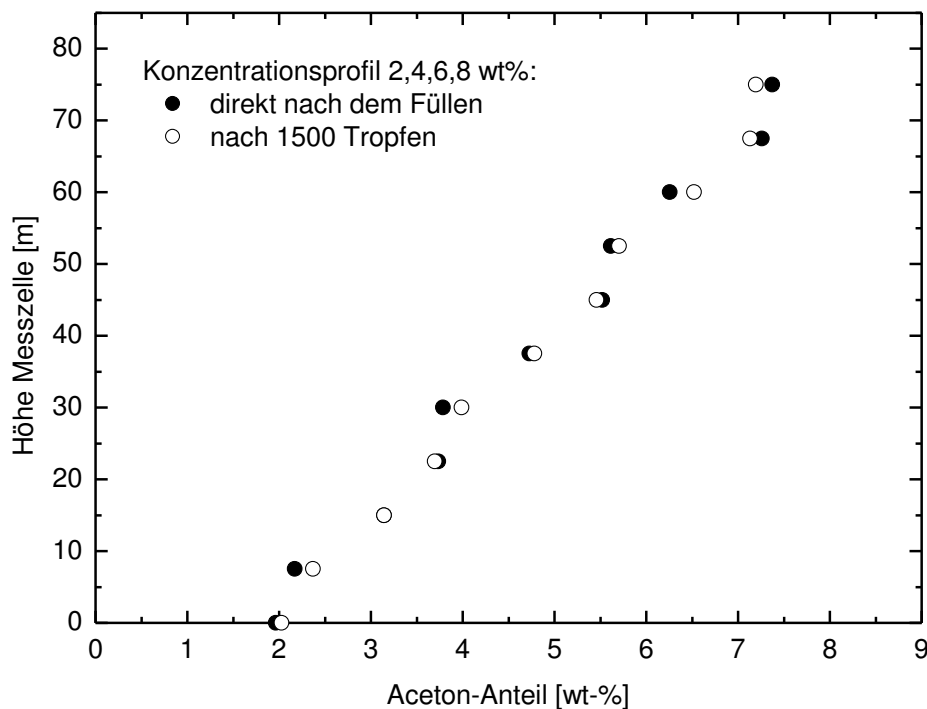


Abb. 5.4: Einfluss von aufsteigenden Tropfen auf das Konzentrationsprofil: Messung direkt nach dem Befüllen und nach 1500 Tropfen

### 5.1.2.2 Reproduzierbarkeit

Zur Validierung der Reproduzierbarkeit von Experimenten und Datenauswertung wurden an dieser Stelle zwei Versuche mit einem ähnlichen Profil in der kontinuierlichen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen. In beiden Fällen wurde kontinuierliche Phase mit 0, 2, 4 und 6 wt% Aceton übereinander geschichtet und die Tropfendurchmesser 2.88 mm, 3.22 mm und 4.06 mm mit 0 wt% Startkonzentration in der dispersen Phase vermessen. Die Messergebnisse sind in Abb. 5.5 dargestellt, wobei die Profile so verschoben sind, dass jeweils der erste Sprung von 0 auf 2 wt% auf der gleichen Höhe liegt. Ein Profil wurde bei ca. 19°C aufgenommen das andere bei ca. 22°C. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Gleichgewichtskonzentrationen und Dichten, was in der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden muss.

In Abb. 5.6 sind die Auswertungsergebnisse von Stofftransportkoeffizient und angepasstem effektivem Diffusionskoeffizient ohne diese Temperaturkorrektur der Stoffdaten dargestellt, in Abb. 5.7 mit Temperaturkorrektur. Aufgrund des temperaturabhängigen Verteilungsgleichgewichts weichen die Auswertungsergebnisse in Abb. 5.6 um durchschnittlich 11% voneinander ab, während sie in Abb. 5.7 mit Temperaturkor-

rektur großteils aufeinander fallen und im Durchschnitt um nur 4% voneinander abweichen.

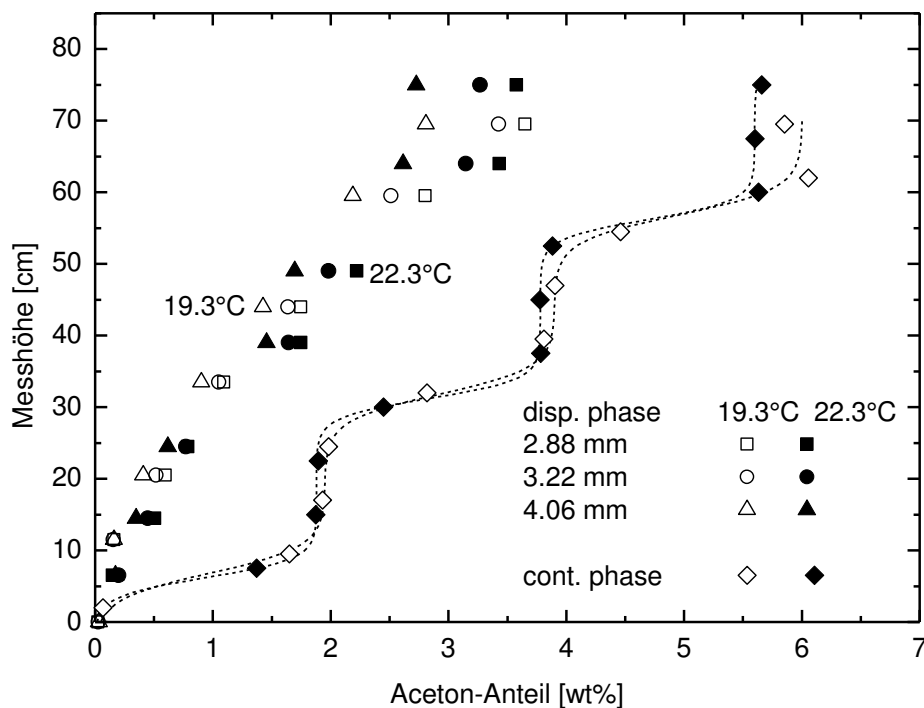


Abb. 5.5: Vergleich ähnlicher Profile bei 19.3 und 22.3 °C

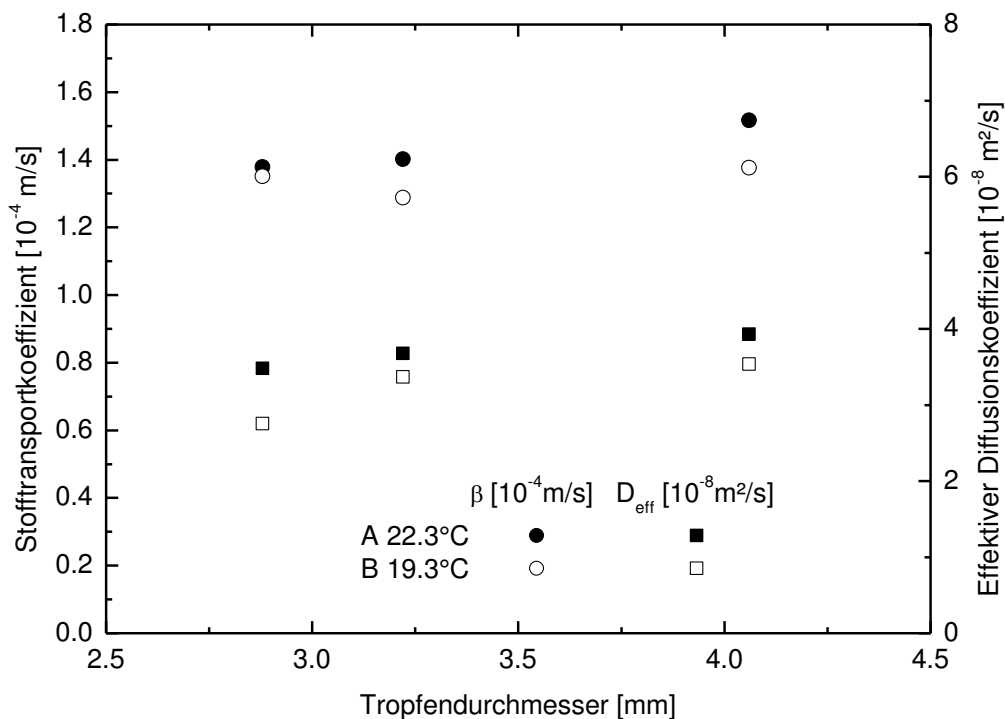


Abb. 5.6: Auswertung ohne Temperaturkorrektur: Vergleich von zwei Profilen mit 0, 2, 4 und 6 wt% in der kontinuierlichen Phase bei 22.3°C und 19.3°C

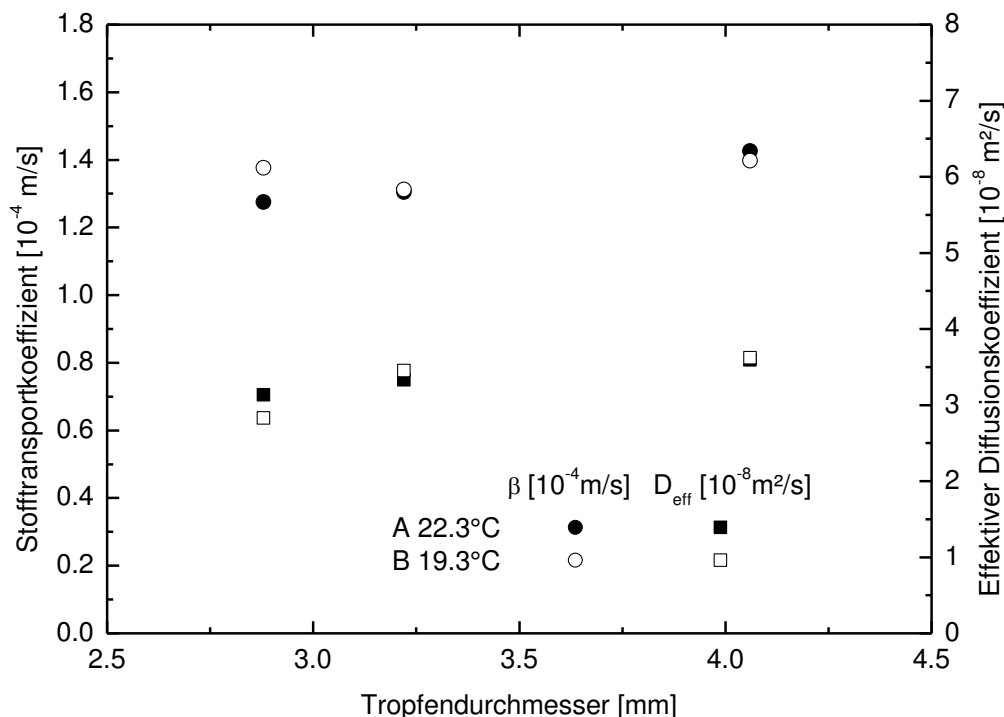


Abb. 5.7: Auswertung mit Temperaturkorrektur: Vergleich von zwei Profilen mit 0, 2, 4 und 6 wt% in der kontinuierlichen Phase bei 22.3°C und 19.3°C

Somit kann von einer Reproduzierbarkeit der Mess- und Auswertungsergebnisse der Stofftransportversuche mit Konzentrationsprofil ausgegangen werden, wobei eine Temperaturkorrektur des Verteilungsgleichgewichts unerlässlich ist.

Nach erfolgter Validierung der Versuchsmethodik, können nun die Messreihen durchgeführt und die Ergebnisse diskutiert werden.

## 5.2 Durchgeführte Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt:

- Versuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase in der Standardmesszelle und
- Versuche mit aufgeprägtem Konzentrationsprofil in der neu entwickelten Messzelle

Ziel war es, den Einfluss von diversen Faktoren auf den Stofftransport zu untersuchen, um vorhandene Modelle zu validieren und zu optimieren. Tab. 5.1 zeigt die dabei variierten Parameter.

Die untersuchten Einflussfaktoren umfassen:

- Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit
- Startkonzentrationsdifferenz
- Konzentrationsniveau und
- Konzentrationsgradient.

<i>Parameter</i>	<i>Variationen</i>	
	<i>Konzentrationsprofil</i>	<i>konstante Konzentration</i>
Tropfendurchmesser	2.29mm, 2.88mm, 3.22mm, 4.06mm	
Steigung Konzentrationsprofil	linear (1-4 bzw. 2-8 wt%), progressiv, degressiv	konstante Konzentration
Startkonzentration kontinuierliche Phase	0 bzw. 2 wt%	0.5 bis 8 wt%
Startkonzentration disperse Phase	0 bzw. 1 wt%	0 bzw. 4 wt%

Tab. 5.1: variierte Parameter für die Versuche mit Konzentrationsprofil und Versuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase

### 5.2.1 Einfluss Tropfengröße

Wie schon in Kapitel 2.2.6.1 diskutiert, gehen Tropfengröße bzw. -durchmesser in die Stofftransport-Modelle verschiedener Autoren unterschiedlich ein. Um den Einfluss der Tropfengröße und -geschwindigkeit auf den Stofftransport zu untersuchen und die geeignete Struktur des Stofftransportmodells zu ermitteln, wurde daher in allen Versuchen der Tropfendurchmesser variiert. Es wurden jeweils drei der Tropfengrößen 2.29, 2.88, 3.22 und 4.06 mm erzeugt.

### 5.2.2 Einfluss Konzentration

Die Konzentrationen der beiden Phasen sind neben der Tropfengröße ein weiterer Einflussfaktor auf den Stofftransport. Nach dem Zweifilmmodell steigt die übergehende Masse linear mit der treibenden Konzentrationsdifferenz zwischen den Phasen an. In dieser Arbeit soll überprüft werden, ob es sich wirklich um eine lineare Abhängigkeit handelt und ob auch das Konzentrationsniveau oder ausschließlich die treibende Konzentrationsdifferenz eine Rolle spielt. Dazu wurden in den Versuchen mit kon-

stanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase die Startkonzentrationen in beiden Phasen variiert, so dass unterschiedliche Konzentrationsdifferenzen auf unterschiedlichen Niveaus entstanden.

Weiters stellt sich die Frage, wie sich der zeitliche Verlauf der Konzentrationen in den beiden Phasen auf den Stofftransport auswirkt. Wie schon erläutert, bleibt die Konzentration in der kontinuierlichen Phase in den Einzeltropfenversuchen konstant, während sich die Konzentration in der dispersen Phase der Gleichgewichtskonzentration annähert. Das treibende Konzentrationsgefälle nimmt somit über den Versuchsverlauf ab. In Extraktionskolonnen jedoch bildet sich in beiden Phasen ein Konzentrationsprofil aus, so dass die Konzentrationsdifferenz je nach Profil gleichbleibt oder sogar leicht zunimmt. Daher wurden in weiteren Versuchen Konzentrationsprofile von Extraktionskolonnen nachgestellt. Die Vorgehensweise zur Erzeugung dieser Profile ist in Kapitel 4 beschrieben. Es wurden verschiedene Steigungen untersucht: lineare Profile unterschiedlicher Steilheit mit den Konzentrationsschichten von 1, 2, 3 und 4 wt% und 2, 4, 6 und 8 wt%, sowie ein degressives und progressives Profil, bei denen die Konzentrationssprünge über die Höhe ab- bzw. zunehmen. Die dabei gewählten Konzentrationsstufen waren 0, 3, 5 und 6 wt% für das degressive Profil und 0, 1, 3 und 6 wt% für das progressive Profil. Außerdem wurde der Einfluss des Konzentrationssprunges am Beginn des Tropfenaufstiegs untersucht. Dazu wurden die Startkonzentrationen in der kontinuierlichen und in der dispersen Phase variiert, so dass der Tropfen bei Eintritt in die Kolonne verschieden hohen Konzentrationsdifferenzen ausgesetzt war. Dies reichte von 0 wt% in beiden Phasen, d.h. kein Stofftransport zu Beginn, bis zu 2 wt% Startkonzentrationsdifferenz.

Anders als beim Zweifilmmodell ist beim Diffusionsmodell keine Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz, sondern vom Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze gegeben. Es wurde daher sowohl die Auswertung mittels Zweifilmmodell, als auch mittels Diffusionsmodell durchgeführt, um sehen zu können, ob die Ergebnisse bei Verwendung eines Modells mit treibender Konzentrationsdifferenz vergleichbar sind mit den Ergebnissen unter Verwendung des Konzentrationsgradienten.

### 5.2.3 Modellparameter

Neben der Untersuchung des Einflusses von Tropfengröße und Konzentrationsprofilen bzw. -sprüngen und der darauf aufbauenden Optimierung der Modellstruktur, liegt ein Augenmerk dieser Arbeit auch auf der Bestimmung der Modellparameter für den effektiven Diffusionskoeffizienten nach Henschke (2004) bzw. eines etwaigen neuen Modells und der Übertragbarkeit auf die Bedingungen in einer Extraktionskolonne. Es stellt sich nicht nur wie bisher diskutiert die Frage, ob die Modellstruktur für die Kolonnenversuche übertragbar ist oder optimiert werden muss, sondern auch mittels welcher Versuche die anpassbaren Parameter bestimmt werden sollen und wie gut diese dann auf die Extraktionskolonne übertragen werden können. Bisher wurden die anpassbaren Parameter der Gln. 2.51 bzw. 2.52 stets an Einzeltropfenversuche mit einer konstanten Konzentration von meist 5 wt% angepasst (Henschke, 2004; Grömping, 2015). Im Folgenden soll diskutiert werden, ob dies angebracht ist, oder ob diese Anpassungsversuche adaptiert werden müssen.

## 5.3 Stofftransportmessungen mit konstanter Konzentration

Für die Versuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase wurden die Konzentrationen in kontinuierlicher und disperser Phase und die Tropfendurchmesser variiert. Die Versuchsparameter sind in Tab. 5.2 dargestellt.

<i>ID</i>	<i>Konzentration in kont. Phase</i>	<i>Konzentration in disp. Phase</i>	<i>Konzentrationsdifferenz</i>	<i>Untersuchte Tropfendurchmesser</i>
c8-d0	8 wt%	0 wt%	8 wt%	2.29, 2.88, 3.22 mm
c8-d4	8 wt%	4 wt%	4 wt%	2.29, 2.88, 3.22 mm
c4-d0	4 wt%	0 wt%	4 wt%	2.88, 3.22, 4.06 mm
c2-d0	2 wt%	0 wt%	2 wt%	2.29, 2.88, 3.22 mm
c05-d0	0.5 wt%	0 wt%	0.5 wt%	2.29, 2.88, 3.22 mm

Tab. 5.2: vermessene Konzentrationen und Tropfendurchmesser mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase

Es ergaben sich dabei Konzentrationsdifferenzen von 0.5, 2, 4 und 8 wt%, wobei die Konzentrationsdifferenz von 4 wt% auf zwei verschiedenen Konzentrationsniveaus



untersucht wurde: einmal mit 8 wt% in der kontinuierlichen und 4 wt% in der dispersen Phase und einmal 4 bzw. 0 wt% in den beiden Phasen. Alle anderen Konzentrationen wurden mit jeweils 0 wt% Startkonzentration in der dispersen Phase untersucht (Reiter, 2016).

Die Ergebnisse wurden mittels Schalenmodell modelliert und der effektive Diffusionskoeffizient an die Messdaten angepasst. Das Modell von Henschke (2004) nach Gl. 2.52 gibt eine lineare Abhängigkeit von der mittleren Tropfengeschwindigkeit multipliziert mit dem Tropfendurchmesser an. Um diese Abhängigkeit zu überprüfen, ist in Abb. 5.8 für alle in Tab. 5.2 aufgelisteten Versuche der angepasste effektive Diffusionskoeffizient über den Tropfendurchmesser multipliziert mit der Tropfengeschwindigkeit aufgetragen. Da der Ordinatenabstand nicht gleich dem physikalischen Diffusionskoeffizienten ist, sondern einem Vielfachen davon, wie in Gl. 2.52, wurde der Verstärkungsfaktor  $B$  zur Anpassung des Ordinatenabstandes mit angepasst, was sich mit Henschke (2004) deckt, der für das Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser ebenfalls den Verstärkungsfaktor  $B$  mit verwendete. Alle Parameter sind in Abb. 5.8 dargestellt und in Tab. 5.3 nochmals zusammengefasst.

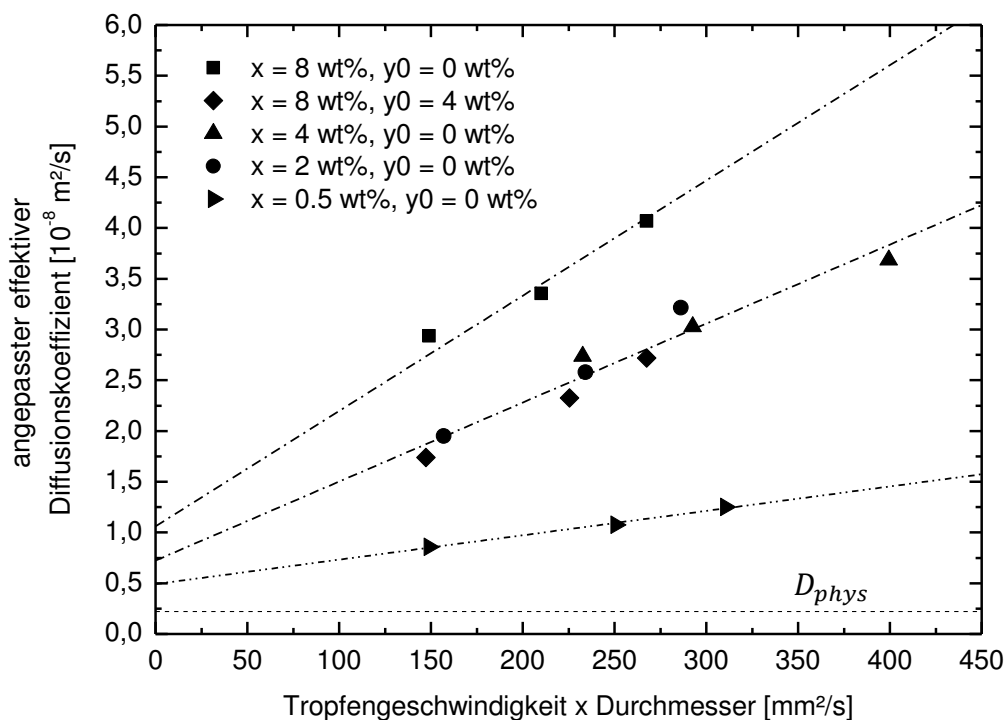


Abb. 5.8: angepasster effektiver Diffusionskoeffizient vs. Tropfendurchmesser und Geschwindigkeit für verschiedene Konzentrationsniveaus und -differenzen bei konstanter Konzentration in kont. Phase, Parameter  $C_{zir} = 1$  (Gl. 2.52)

Für die mittleren Konzentrationen mit 2 bzw. 4 wt% Konzentrationsdifferenz ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von 3.279 und ein Wert für den Instabilitätsparameter  $C_{IP}$  von 7520. Wird der Verstärkungsfaktor auf 1 gesetzt, ergäbe sich ein Wert für  $C_{IP}$  von 6066. Für die Konzentrationsdifferenz von 4 wt% wurden zwei Konzentrationsniveaus untersucht. Die Messungen bei 8 wt% in der kontinuierlichen Phase vs. 4 wt% in der dispersen und 4 vs. 0 wt% ergaben dabei die gleichen Modellparameter. Es ist daher davon auszugehen, dass das Konzentrationsniveau in dem hier untersuchten Bereich keinen Unterschied macht. Ein höherer Konzentrationssprung von 8 wt% allerdings bzw. ein niedrigerer von 0.5 wt% machen sich sehr wohl bemerkbar und schlägt sich in stark unterschiedlichen Modellparametern nieder. Für eine Konzentrationsdifferenz von 8 wt% ergibt sich dabei ein ca. 1.5-fach schnellerer Stofftransport als für die Differenzen 2 und 4 wt%, während sich für 0.5 wt% ein um mehr als die Hälfte verringerter Stofftransport einstellt.

Anfangskonzentrationsdifferenz [wt%]	$C_{IP}$	$B$	$C_{zir}$
0.5	24327	2.221	1
2 und 4	7520	3.279	1
8	5153	4.799	1

Tab. 5.3: Angepasste Parameter aus Gl. 2.52 an Messdaten mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase

Betrachtet man die Sedimentationsgeschwindigkeit der Tropfen, ergibt sich ein ähnliches Bild. Wie schon in Kapitel 2.2.6.1 diskutiert, führt intensiver Stofftransport bei zirkulierenden Tropfen zu einer Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit auf das Niveau starrer Tropfen. Daher kann die Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen auch als Maß für die Intensität des Stofftransports gesehen werden. In Abb. 5.9 sind die Sedimentationsgeschwindigkeiten von 2.88 mm Tropfen für die Profile c8-d0, c8-d4, c2-d0 und c05-d0 mit den Konzentrationsdifferenzen 8, 4, 2 und 0.5 wt% dargestellt.

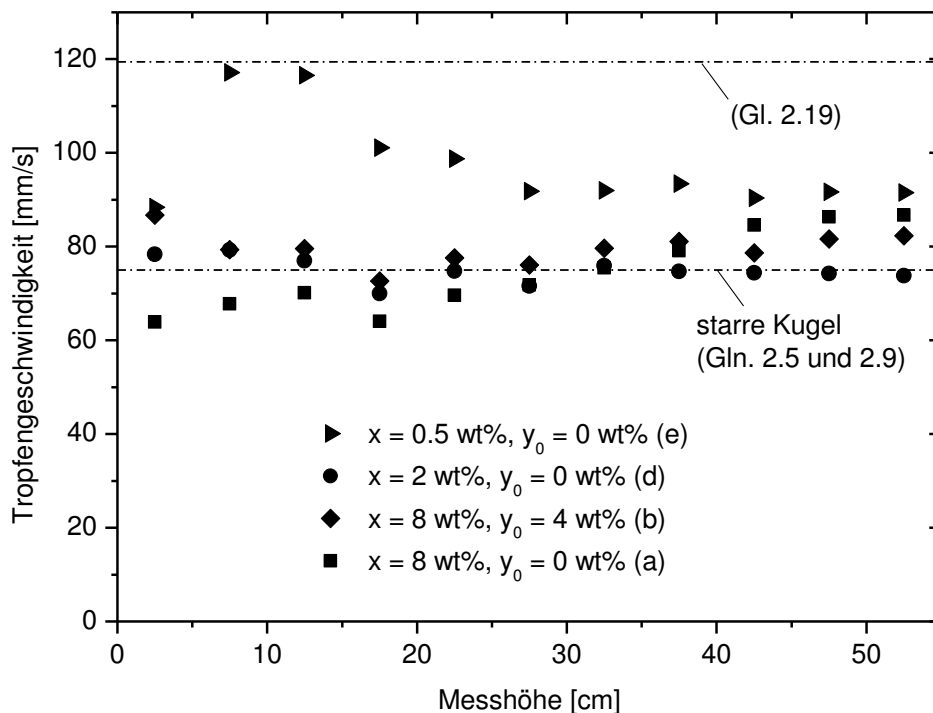


Abb. 5.9: Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit von 2.88 mm Tropfen gemittelt für je 5 cm für verschiedene Konzentrationsdifferenzen (Reiter, 2016)

Dabei ist auffällig, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit für die mittleren Konzentrationsdifferenzen von 2 und 4 wt% der Profile c8-d4 und c2-d0 zu Beginn ca. auf dem Niveau starrer Kugeln liegen, während für die 0.5 wt% Konzentrationsdifferenz die Geschwindigkeit zu Beginn noch auf dem Niveau der Endaufstiegsgeschwindigkeit nach Gl. 2.19 liegt und erst dann absinkt. Auch gegen Ende der Messhöhe liegt der Wert noch höher als jene der anderen Messreihen. Für die größere Konzentrationsdifferenz verhält es sich umgekehrt und die Sedimentationsgeschwindigkeit verringert sich zu Beginn sogar unter das Niveau starrer Kugeln, was wiederum auf einen erhöhten Stoffübergang hindeutet. Diese Ergebnisse bestätigen somit die Auswertungen mittels Schalenmodell und effektivem Diffusionskoeffizienten.

Alle bisherigen Auswertungen bestätigen für die Einzeltropfenversuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase die Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Produkt aus Tropfengeschwindigkeit und Durchmesser. Allerdings zeigte sich auch, dass die Anfangskonzentrationsdifferenz bei der Durchführung der standardisierten Einzeltropfenversuche zur Bestimmung der Stofftransportparameter aus Gl. 2.52 Beachtung finden muss. Welche Konzentrationsdifferenz in Relation auf das Konzentrationsprofil in der Extraktionskolonne gewählt werden soll,

wird gemeinsam mit der Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen den Versuchen mit konstanter Konzentration und jenen mit einem Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase im Folgenden diskutiert.

## 5.4 Stofftransportmessungen mit Konzentrationsgradient

Die Stofftransportmessungen mit Konzentrationsgradient in der kontinuierlichen Phase wurden wie in Kapitel 3 beschrieben durchgeführt und laut Kapitel 4 ausgewertet. Die vermessenen Konzentrationsprofile unterscheiden sich im Konzentrationsgradienten der kontinuierlichen Phase und der Startkonzentrationsdifferenz zwischen disperser und kontinuierlicher Phase.

Der Konzentrationsgradient wurde variiert, um den Einfluss der Steigung des Konzentrationsprofils auf die Stofftransportkinetik zu untersuchen. Dazu wurden, wie schon beschrieben, einerseits lineare Profile mit unterschiedlichen Steigungen, und andererseits auch Profile mit nicht-linearen Steigungen erzeugt. Zur Untersuchung des Stofftransports während der Tropfenbildung wurde zusätzlich durch Veränderung der Konzentrationen in der untersten Konzentrationsschicht und in der dispersen Phase die Startkonzentrationsdifferenz variiert. Alle Profile wurden mit unterschiedlichen Tropfendurchmessern vermessen, um den Einfluss von Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit zu untersuchen.

Tab. 5.4 zeigt die vermessenen Profile. Der erste Teil der Identifikationsnummer des Profils bezeichnet die Steigung der Konzentrationssprünge. Dabei steht *lin* für eine lineare Steigung mit gleichen Konzentrationssprüngen zwischen den Konzentrationsschichten. Es handelt sich um die ersten vier Profile, welche die Untersuchung des Stofftransports während der Tropfenbildung und des Einflusses von Anfangskonzentrationsdifferenz und Steilheit der linearen Steigung ermöglichen. Die Bezeichnungen *deg* und *prog* in der Identifikationsnummer stehen für die schon erwähnten degressiven und progressiven Profile, bei denen die Konzentrationsdifferenzen über die Kolonnenhöhe ab- bzw. zunehmen. So soll der Einfluss eines nicht-linearen Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase untersucht werden.

ID	Steigung, Startkonzentrationsdifferenz	Konzentrationen kontinuierliche Phase $x_1, x_2, x_3, x_4$	Startkonz. disperse Phase $y_0$	Tropfendurchmesser [mm]
lin_2-8_Δx2	linear, $\Delta x_0 = 2\%$	2, 4, 6, 8 wt%	0 wt%	2.29, 2.88, 4.06
lin_2-8_Δx1	linear, $\Delta x_0 = 1\%$	2, 4, 6, 8 wt%	1 wt%	2.29, 2.88, 4.06
lin_1-4_Δx1	linear, $\Delta x_0 = 1\%$	1, 2, 3, 4 wt%	0 wt%	2.29, 2.88, 3.22
lin_0-6_Δx0	linear, $\Delta x_0 = 0\%$	0, 2, 4, 6 wt%	0 wt%	2.88, 3.22, 4.06
deg_0-6_Δx0	degressiv, $\Delta x_0 = 0\%$ (große Steigung zu Beginn, dann kleiner)	0, 3, 5, 6 wt%	0 wt%	2.88, 3.22, 4.06
prog_0-6_Δx0	progressiv, $\Delta x_0 = 0\%$ (kleine Steigung zu Beginn, dann größer)	0, 1, 3, 6 wt%	0 wt%	2.88, 3.22, 4.06

Tab. 5.4: Vermessene Profile

Der mittlere Teil der Profilbezeichnung steht für die Konzentrationsschichten. So haben die Profile mit der Bezeichnung 0-6 Konzentrationsschichten von 0 wt% ganz unten bis 6 wt% ganz oben. Es handelt sich immer um 4 Konzentrationsschichten, welche je nach Profilsteigung linear oder nicht-linear ansteigen. Das Profil lin\_0-6\_Δx0 verfügt also über die Konzentrationsschichten 0, 2, 4 und 6 wt%, während das degressive Profil deg\_0-6\_Δx0 die Konzentrationen 0, 3, 5 und 6 wt% aufweist und beim progressiven Profil 0, 1, 3, und 6 wt% eingestellt wurden.

Der letzte Teil der Bezeichnung der Profile steht für die Anfangskonzentrationsdifferenz, welche zwischen 0 und 2 wt% variiert wurde, um den Einfluss des Stofftransports während der Tropfenbildung zu untersuchen. Dies wurde durch entsprechende Abänderung der Konzentration  $x_1$  am unteren Ende der Kolonne und der Startkonzentration  $y_0$  in der dispersen Phase erreicht.

Die untersuchten Tropfendurchmesser je Messreihe sind ebenfalls in Tab. 5.4 mit angegeben. Die vorgestellten Ergebnisse enthalten alle Messreihen, welche mit gesättigten Chemikalien durchgeführt wurden, wobei das Profil lin\_0-6\_Δx0, wie schon in der Validierung gezeigt, zum Testen der Reproduzierbarkeit zwei Mal durchgeführt wurde. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen handelt es sich um den Durchschnitt beider Messreihen. Die zugehörigen Rohdaten sind im Anhang zu finden und wurden unter Mithilfe der Studenten Siew (2015) und Reiter (2016) erstellt.

### 5.4.1 Mittlerer Stofftransportkoeffizient

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt auf dem Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase, also der Steigung des Konzentrationsprofils. Um Unterschiede zwischen den verschiedenen Konzentrationsprofilen herauszuarbeiten und deren Einfluss auf den Stofftransport zu quantifizieren, wurde zunächst der mittlere Stofftransportkoeffizient  $\beta$  wie in Kapitel 4 beschrieben ausgewertet. In Abb. 5.10 ist der Stofftransportkoeffizient für die verschiedenen Profile über dem Tropfendurchmesser aufgetragen.

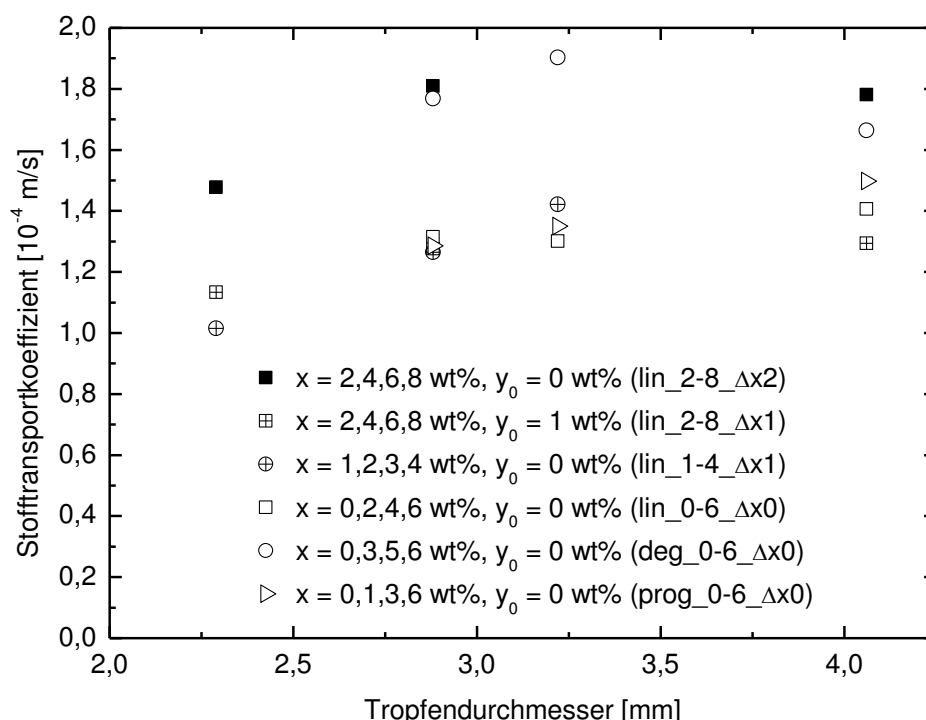


Abb. 5.10: Stofftransportkoeffizient vs. Tropfendurchmesser für Messreihen mit Profil

Zunächst fällt auf, dass der Stofftransportkoeffizient für die größeren Tropfen nicht vom Tropfendurchmesser abhängt, sondern für die Durchmesser 2.88, 3.22 und 4.06 mm ähnliche Werte annimmt, obwohl nach Gl. 2.51 bzw. 2.52 eine Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser zu erwarten wäre. Nur für den kleineren Durchmesser von 2.29 mm liegt der Stofftransportkoeffizient deutlich niedriger. Auch die Sedimentationsgeschwindigkeit verläuft ähnlich. In Tab. 5.5 sind daher die mit dem Modell von Henschke nach Kapitel 2.1.1 berechneten Werte für die Sedimentationsgeschwindigkeit angegeben. Es wurden dazu die an Messdaten angepassten Parameter  $d_{um} = 1.787 \text{ mm}$ ,  $a_{os} = 2.35$  und  $a_{trans} = 3.24$  verwendet. Für die größeren Durchmesser, welche Stofftransportkoeffizienten in der gleichen Größenordnung aufweisen, ergibt

sich auch die annähernd gleiche Geschwindigkeit von ca. 120 mm/s, während diese für 2.29 mm Tropfen mit 99 mm/s deutlich niedriger ausfällt. Es ist daher eher eine Abhängigkeit von der Tropfengeschwindigkeit als vom Durchmesser zu erwarten. Welche Modellstruktur sich dadurch ergibt wird weiter unten anhand des Diffusionsmodells diskutiert.

Tropfendurchmesser	Tropfengeschwindigkeit
2.29 mm	99.2 mm/s
2.88 mm	119.4 mm/s
3.22 mm	123.7 mm/s
4.06 mm	121.5 mm/s

Tab. 5.5: Tropfengeschwindigkeit nach Modell von Henschke (2004) mit den anpassbaren Parametern  $d_{um} = 1.787\text{mm}$ ,  $a_{os} = 2.35$  und  $a_{trans} = 3.24$

Weiters fällt auf, dass sich zwei verschiedene Niveaus des Stofftransportkoeffizienten ausbilden. So ergeben sich für das lineare Profil  $lin\_2-8\_Δx2$  mit der Anfangskonzentrationsdifferenz von 2 wt% und für das degressive Profil  $deg\_0-6\_Δx0$  ca. 1.5-fach höhere Stofftransportkoeffizienten als für die anderen Profile. Beide Profile weisen dabei eine zunächst größere Konzentrationsdifferenz als die anderen auf. Profil  $lin\_2-8\_Δx2$  mit dem höheren Sprung gleich zu Beginn und Profil  $deg\_0-6\_Δx0$  mit dem Sprung von 0 auf 3 wt% Konzentrationsdifferenz bei der ersten Konzentrationsstufe. Zwischen den unterschiedlichen Steigungen der Profile  $lin\_2-8\_Δx1$  und  $lin\_1-4\_Δx1$  bei gleicher Startkonzentrationsdifferenz  $Δx_0 = 1$  sind keine signifikanten Unterschiede im Stofftransportkoeffizienten festzustellen. Auch zwischen dem linearen Profil  $lin\_0-6\_Δx0$  und dem progressiven Profil  $prog\_0-6\_Δx0$ , welche beide bei 0 wt% Startkonzentration in der kontinuierlichen Phase beginnen, ist das Stofftransportverhalten ähnlich, obwohl das progressive Profil im späteren Verlauf über die Höhe deutlich größere Konzentrationsdifferenzen aufweist als das lineare Profil. Es ist daher davon auszugehen, dass die Startkonzentrationsdifferenz einen größeren Einfluss auf den Stofftransport hat, als der restliche Verlauf der treibenden Konzentrationsdifferenz über die Kolonnenhöhe. Diese schwankt in Wirklichkeit durch den stufenförmigen Aufbau der Konzentrationsprofile, wie schon in Abb. 4.3 gezeigt. Ein mittlerer Stofftransportkoeffizient kann daher nur eine erste Näherung sein und zur Diskriminierung der verschiedenen Profile dienen. Eine lokale Auflösung der Stofftransportgeschwindigkeit soll daher mittels anderer Auswertemethoden in den nächsten Kapiteln vorgenommen werden.

### 5.4.2 Tropfengeschwindigkeit und Rückschlüsse auf Stofftransport

Eine Möglichkeit eine lokale Stofftransportintensivierung zu sehen, stellt die zeitliche Auftragung der Sedimentationsgeschwindigkeit dar. Wie in Kapitel 2.1.2 diskutiert, haben diverse Autoren gezeigt, dass sich die Sedimentationsgeschwindigkeit ab einer gewissen, nicht genauer definierten Stofftransportintensität verringert. Eine Vorhersage, wann sich die Tropfengeschwindigkeit verringert, ist nicht möglich, allerdings kann die Darstellung der Tropfengeschwindigkeit über die Zeit umgekehrt als qualitative Aussage für die Intensität des Stofftransports genutzt werden, da die Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit immer mit einem höheren Stofftransport durch Grenzflächenturbulenzen korrelierte (Wegener, 2009; Grömping, 2015). In Abb. 5.11 und Abb. 5.12 sind daher die Tropfengeschwindigkeiten über die Kolonnenhöhe bei verschiedenen Konzentrationsprofilen miteinander verglichen.

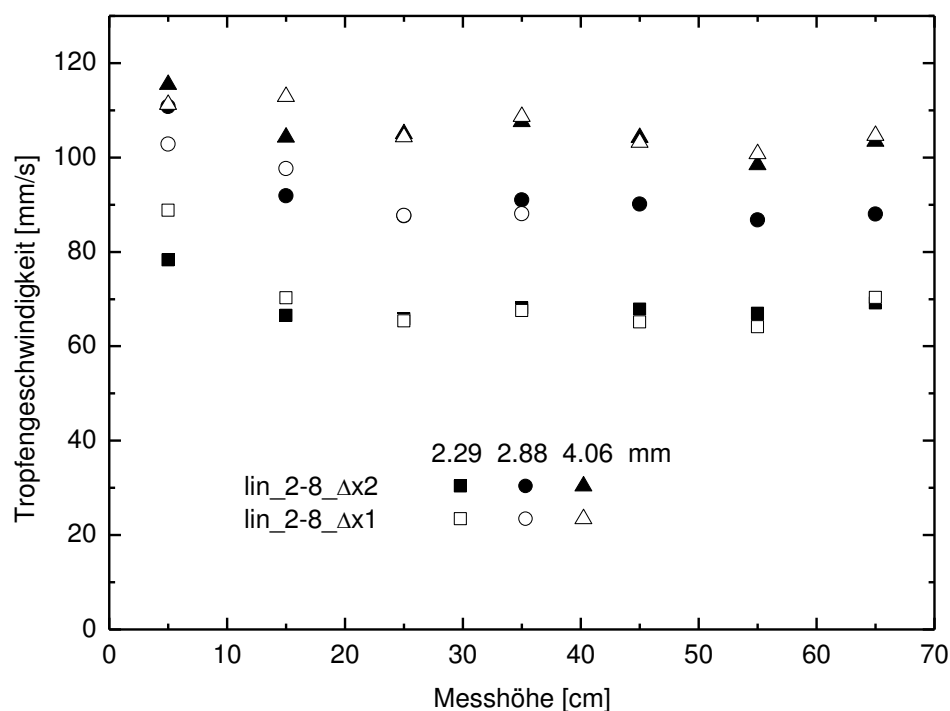


Abb. 5.11: Tropfengeschwindigkeit vs. Kolonnenhöhe – über jeweils 10 cm gemittelt: lineare Profile mit 2 bzw. 1 wt% Anfangskonzentrationsdifferenz (Siew, 2015)

Abb. 5.11 zeigt den Vergleich der beiden linearen Profile mit den Konzentrationen 2, 4, 6 und 8 wt% in der kontinuierlichen Phase und 0 bzw. 1 wt% in der dispersen Phase. Der einzige Unterschied der beiden Profile ist somit die Anfangskonzentrationsdifferenz. Dabei ist für alle Tropfendurchmesser deutlich zu erkennen, dass die Tropfengeschwindigkeit für das Profil lin\_2-8\_Δx2 mit der höheren Startkonzentrationsdif-



ferenz von 2 wt% schneller abnimmt als für Profil lin\_2-8\_Δx1 mit 1 wt% Startkonzentrationsdifferenz. Gleiches gilt für den Vergleich des linearen und degressiven Profils, wie in Abb. 5.12 gezeigt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Profilen ist wiederum die Höhe des ersten Konzentrationssprungs. Die Tropfen werden in diesem Fall bei 0 wt% Startkonzentrationsdifferenz, also ohne Stofftransport zu Beginn gebildet. Der erste Konzentrationssprung beträgt dann 2 wt% für das lineare Profil lin\_0-6-Δx0 und 3 wt% für das degressive Profil deg\_0-6-Δx0. Die Sprünge finden bei einer Messhöhe von ca. 15 cm statt. Dort ist deutlich zu erkennen, dass die Sedimentationsgeschwindigkeiten für das degressive Profil mit dem größeren Konzentrationssprung sinken, während sie für das lineare Profil noch erhöht bleiben. Auch für den nächsten Messpunkt bei 25 cm Höhe ist die Geschwindigkeit des degressiven Profils deutlich niedriger.

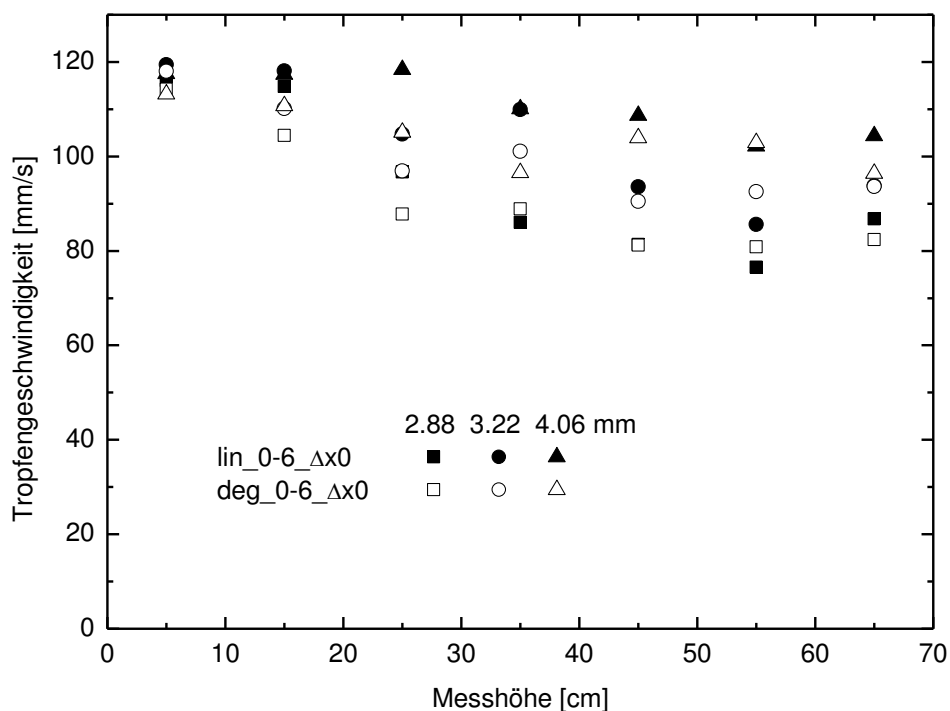


Abb. 5.12: Tropfengeschwindigkeit vs. Kolonnenhöhe – über jeweils 10 cm gemittelt: lineares und degressives Profil mit 0-6 wt% (Siew, 2015)

Da wie schon diskutiert eine Stofftransportintensivierung mit einer Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit einhergeht, sind diese verminderten Sedimentationsgeschwindigkeiten zu Beginn ein Indiz dafür, dass der Stofftransport an dieser Stelle intensiviert ist. Im weiteren Verlauf über die Kolonnenhöhe ist kein signifikanter Unterschied mehr zwischen den Profilen feststellbar und daher auch nicht von einem erhöhten Stofftransport auszugehen.

Es stellt sich die Frage, ob für diesen schnelleren Stofftransport der beiden Profile  $\text{lin}_{2-8\_}\Delta x_2$  und  $\text{deg}_{0-6\_}\Delta x_0$  Grenzflächeninstabilitäten durch höheren Startkonzentrationsprung verantwortlich sind. Um dies näher zu beleuchten soll daher im Folgenden die Marangonizahl ausgewertet werden.

### 5.4.3 Marangonizahl

Die Marangonizahl ist ein Maß für erhöhten Stofftransport aufgrund von Grenzflächeninstabilitäten. Sie berücksichtigt die Konzentrationsdifferenz zwischen disperser und kontinuierlicher Phase, die Tropfengröße, sowie Stoffdaten und wurde wie in Kapitel 4 beschrieben über die Messhöhe ausgewertet. In Abb. 5.13 werden die linearen Profile mit Konzentrationsprüngen von 2 wt%/Stufe und unterschiedlichen Anfangskonzentrationsdifferenzen miteinander verglichen, während Abb. 5.14 das degressive, progressive und lineare Profil mit 0% Startkonzentrationsdifferenz gegenüberstellt. Für beide Abbildungen wurden Tropfendurchmesser von 2.88 mm herangezogen.

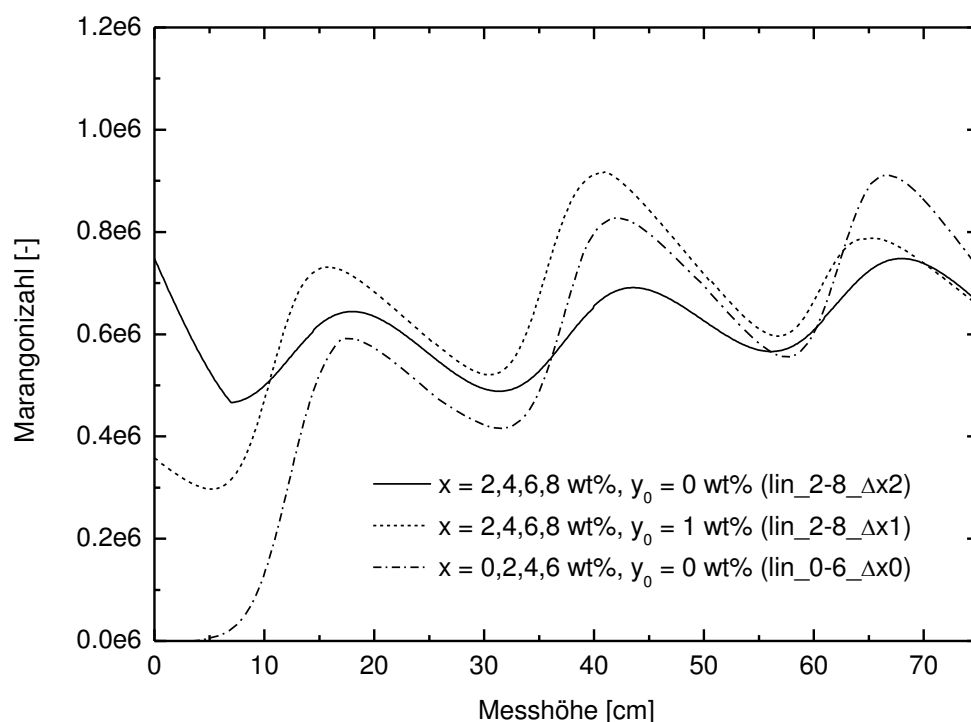


Abb. 5.13: Marangonizahl über die Kolonnenhöhe für die linearen Profile mit Konzentrationsstufen von 2 wt% und unterschiedlichen Startkonzentrationsdifferenzen von 0, 1 und 2 wt% für 2.88 mm Tropfen

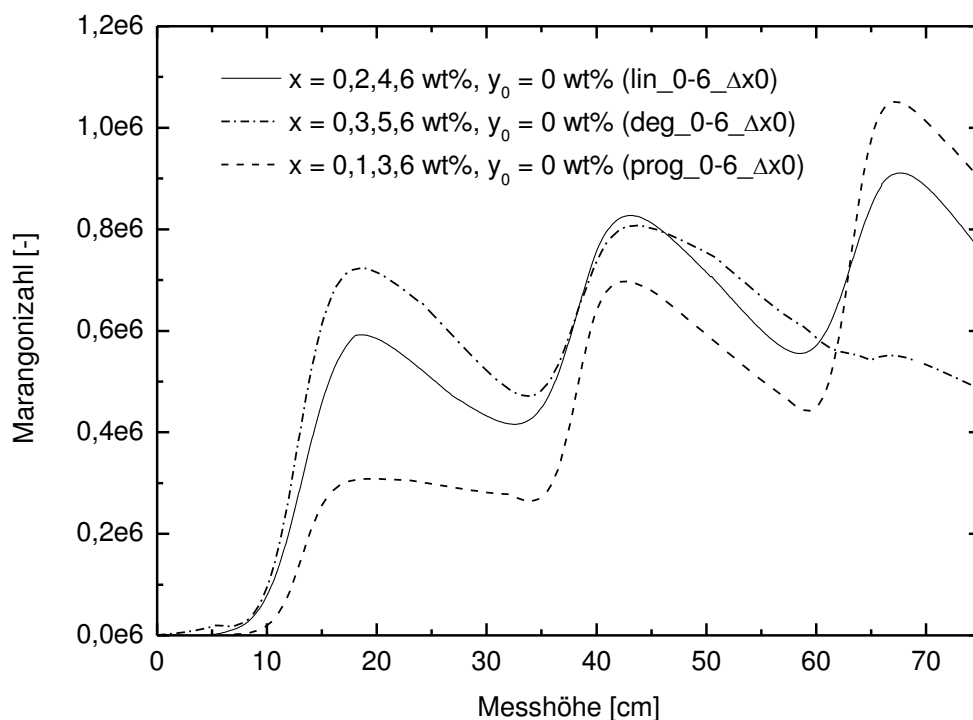


Abb. 5.14: Marangonizahl über die Kolonnenhöhe für die Profile mit 0 wt% Startkonzentrationsdifferenz und unterschiedliche Konzentrationsstufen für 2.88 mm Tropfen

Vergleicht man die linearen Profile in Abb. 5.13 miteinander, wird deutlich, dass die Marangonizahl des Profils lin\_2-8\_Δx2 nur zu Beginn erhöht ist, danach allerdings niedriger als für die anderen beiden Profile. Gleiches gilt für den Vergleich der Profile mit unterschiedlicher Steigung ohne Stofftransport zu Beginn in Abb. 5.14. Das degressive Konzentrationsprofil deg\_0-6\_Δx0 weist im Vergleich zum linearen Profil lin\_0-6\_Δx0 und zum progressiven Profil prog\_0-6\_Δx0 ebenfalls nur zu Beginn eine höhere Marangonizahl auf, gegen Ende dann eine deutlich niedrigere. Dies deutet wiederum darauf hin, dass die Konzentrationsdifferenz bzw. der an der Phasengrenze anstehende Konzentrationsgradient zu Beginn eine größere Rolle spielt, als die Konzentrationsdifferenzen und -gradienten im weiteren Verlauf. Ein mögliches Kriterium, welches zur Entscheidung herangezogen werden kann, ob eine Stofftransportintensivierung stattfindet oder nicht, könnte somit die Marangonizahl des ersten Konzentrationssprunges sein. Sowohl für das Profil lin\_2-8\_Δx2 in Abb. 5.13, als auch für das Profil deg\_0-6\_Δx0 in Abb. 5.14, liegt die Marangonizahl für die abgebildeten 2.88mm-Tropfen bei knapp über  $7 \cdot 10^5$ .

Allerdings enthält die Marangonizahl auch den Tropfendurchmesser, hängt also im Gegensatz zum im vorhergehenden Kapitel gezeigten mittleren Stofftransportkoeffi-

zienten linear vom Tropfendurchmesser ab. In Abb. 5.15 ist dies beispielhaft für die linearen Profile gezeigt, wobei der Übersichtlichkeit halber nur zwei Profile abgebildet sind: Profil lin\_2-8\_  $\Delta x_2$  mit dem erhöhten Stofftransport und Profil lin\_2-8\_  $\Delta x_1$ . Die Marangonizahl für die unterschiedlichen Tropfendurchmesser unterscheiden sich erwartungsgemäß stark voneinander – viel stärker als die mittleren Stofftransportkoeffizienten. Der Verlauf ist allerdings für alle drei Tropfendurchmesser ähnlich und nur in der Höhe verschoben. Daher ist in Abb. 5.16 der Verlauf der Marangonizahl geteilt durch den Tropfendurchmesser über die Höhe dargestellt. Auch hier weichen die Verläufe der Marangonizahl  $Ma/d$  voneinander ab, weil ja die treibende Konzentrationsdifferenz durch die unterschiedliche Stofftransportgeschwindigkeit sich für verschiedene Tropfengrößen über die Höhe unterschiedlich entwickelt. Allerdings ist die Start-Marangonizahl geteilt durch den Tropfendurchmesser  $Ma_0/d$  für alle Tropfengrößen gleich und könnte daher als Kriterium für einen erhöhten Stofftransport in der Modellierung herangezogen werden.

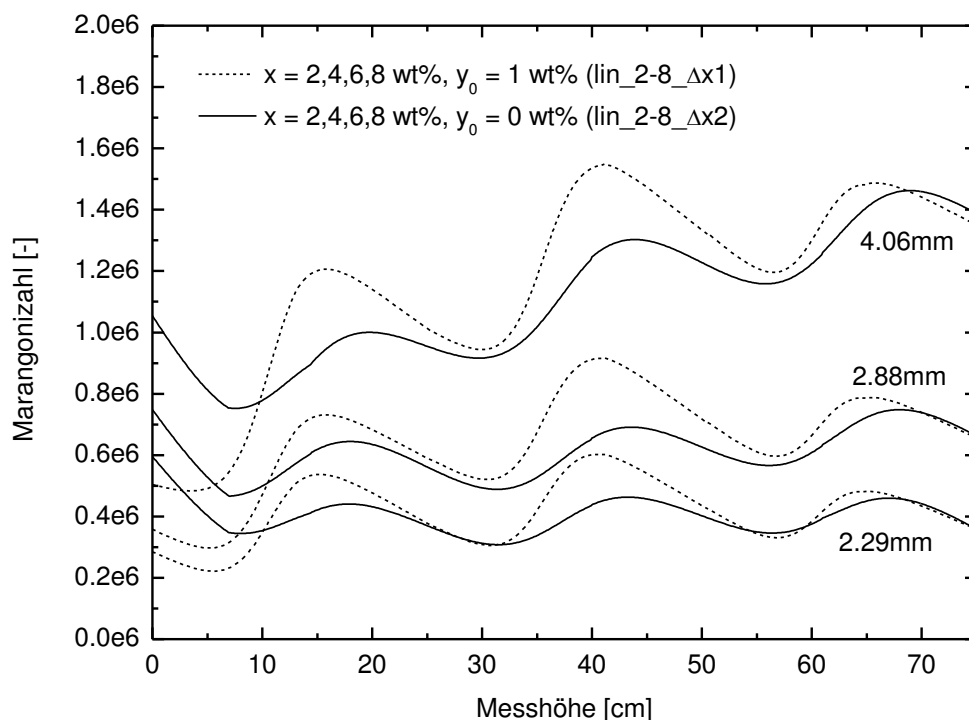


Abb. 5.15: Marangonizahl für zwei lineare Profile mit den Anfangskonzentrationsdifferenzen 1 und 2 wt% für drei verschiedene Tropfendurchmesser

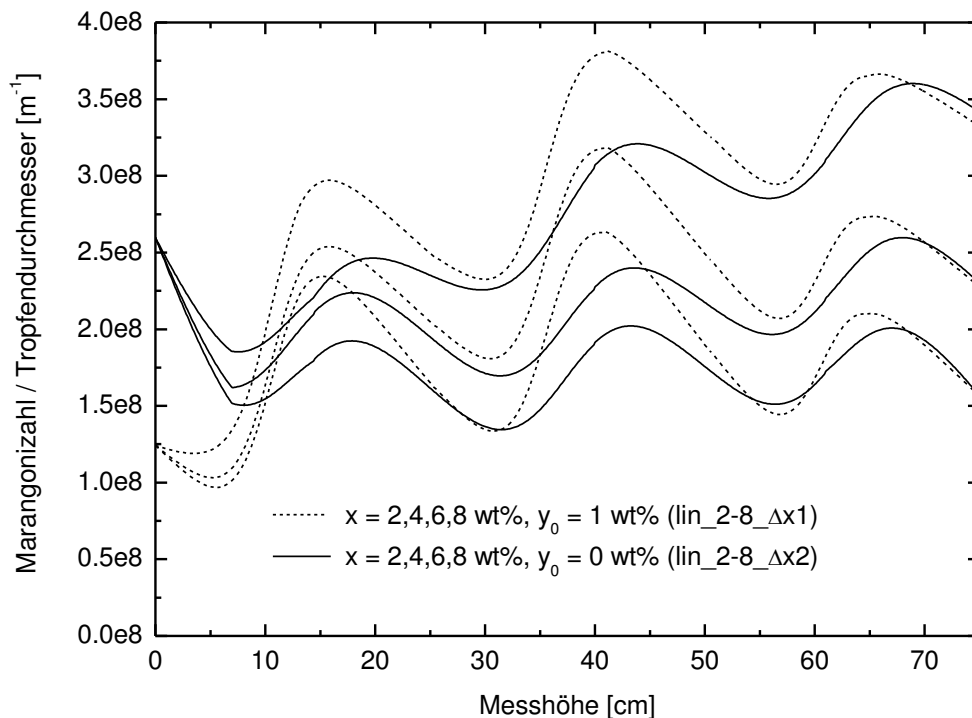


Abb. 5.16: Marangonizahl geteilt durch Tropfendurchmesser für zwei lineare Profile mit den Anfangskonzentrationsdifferenzen 1 und 2 wt% für drei verschiedene Tropfendurchmesser

Abb. 5.17 zeigt  $Ma_0/d$  für alle vermessenen Konzentrationsprofile und Durchmesser. Die Werte für die beiden Profile mit erhöhtem Stofftransport, lin\_2-8\_Δx2 und deg\_0-6\_Δx0, liegen deutlich höher als für die anderen Profile.  $Ma_0/d$  nimmt für diese beiden Profile Werte in der Größenordnung von  $2.5 \cdot 10^8$  an, während die Werte für die linearen Profile mit 1 wt% Startkonzentrationsdifferenz, lin\_2-8\_Δx1 und lin\_1-4\_Δx1, und das progressive Profil prog\_0-6\_Δx0 zwischen  $1.0 \cdot 10^8$  und  $1.3 \cdot 10^8$  liegen. Einzig das lineare Profil ohne Startkonzentrationsdifferenz passt nicht ganz ins Bild, da  $Ma_0/d$  für dieses Profil Werte um die  $2.1 \cdot 10^8$  aufweist, was zwischen den anderen Profilen liegt. Bei diesem Profil war noch kein erhöhter Stofftransport zu erkennen. Die Schwelle für das Einsetzen einer etwaigen Marangonikonvektion wird daher für das untersuchte Stoffsystem zwischen  $2.1 \cdot 10^8$  und  $2.5 \cdot 10^8$  für den Wert der Marangonizahl beim ersten Konzentrationssprung geteilt durch den Tropfendurchmesser angesetzt.

Da  $Ma_0/d$  allerdings im weiteren Verlauf nicht mehr für alle Durchmesser den gleichen Wert annimmt und auch, wie schon diskutiert, aufgrund des schwankenden treibenden Konzentrationsgefälles über die Höhe schwankt, sollen im weiteren andere Auswertungen mit lokaler Auflösung über die Kolonnenhöhe diskutiert werden.

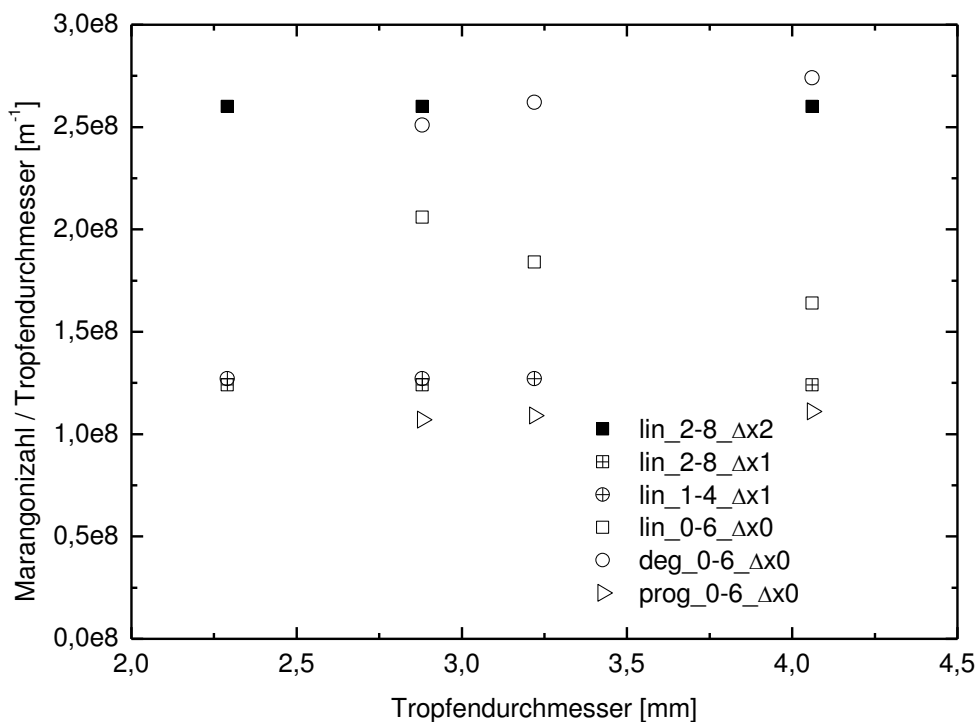


Abb. 5.17: Marangonzahl geteilt durch den Tropfendurchmesser bei erstem Konzentrationsprung für alle Profile

#### 5.4.4 Lokaler Stofftransportkoeffizient

Nach der Auswertung der lokalen Marangonzahl über die Höhe soll nun der lokale Stofftransportkoeffizient beleuchtet werden. Wie in Kapitel 4.3 erläutert, kann die lokale Auswertung des Stofftransportkoeffizienten aufgrund der diskreten Messpunkte nur eine Näherung sein, gibt aber einen guten qualitativen Einblick und ist daher in Abb. 5.18 für das Profil lin\_2-8\_Δx2 mit 2 bis 8 wt% Aceton in der kontinuierlichen Phase und für drei Tropfendurchmesser dargestellt. Es ist zu erkennen, dass hier der Stofftransportkoeffizient zu Beginn höher ist als im späteren Verlauf, was sich mit den oben ausgeführten Auswertungen deckt. Weiters ist zu sehen, dass der lokale Stofftransportkoeffizient sowohl über die Kolonnenhöhe als auch für verschiedene Durchmesser schwankt. Die treibende Konzentrationsdifferenz und auch die Tropfengröße sind in der Auswertung des Stofftransportkoeffizienten nach Gl. 4.2 schon berücksichtigt, woraus geschlossen werden kann, dass die Schwankungen aufgrund von anderen Einflüssen entstehen, welche im Zweifilmmodell nicht erfasst werden. Dies können beispielsweise ein nicht-linearer Zusammenhang mit der treibenden Konzentrationsdifferenz oder eine Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase sein.

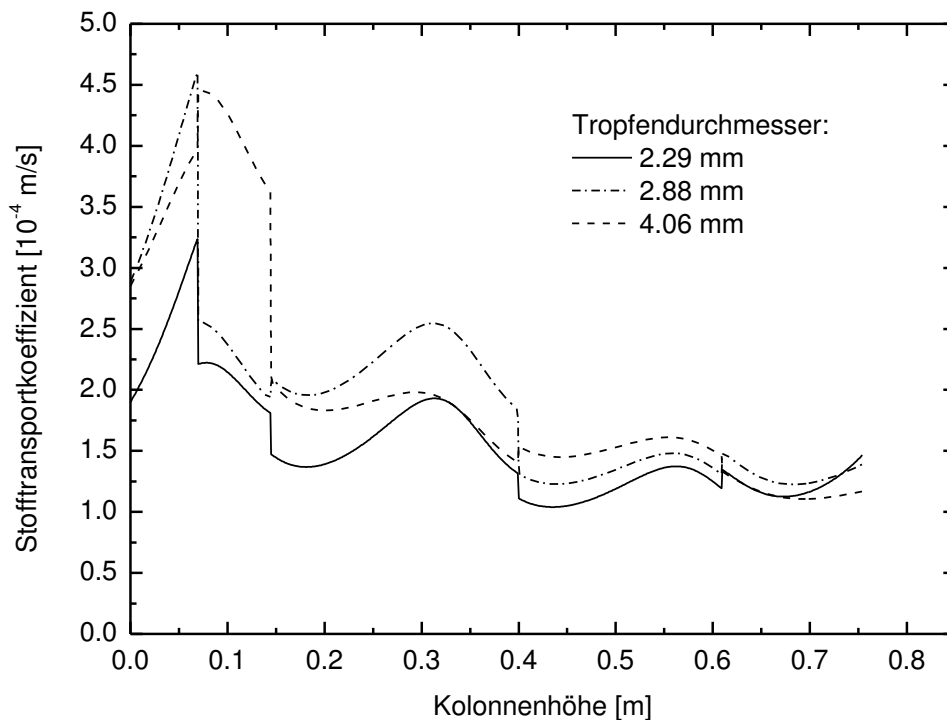


Abb. 5.18: Beispielhafte Auswertung des lokalen Stofftransportkoeffizienten  $\beta_{d,t}$  für ein Konzentrationsprofil mit 2 bis 8 wt% Aceton in der kontinuierlichen Phase und einer Startkonzentrationsdifferenz von 2 wt% für verschiedene Tropfendurchmesser

Die lokalen Schwankungen des Stofftransportkoeffizienten verdeutlichen, dass eine aufwendigere Modellierung des Stofftransports notwendig ist, als durch die Zweifilmtheorie mit mittlerem Stofftransportkoeffizienten gegeben, da hier der Stofftransportkoeffizient zeitlich konstant angenommen wird und weitere Einflüsse nicht berücksichtigt werden.

#### 5.4.5 Diffusionsmodell

Als detaillierteste Auswertung soll nun abschließend das Diffusionsmodell, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, angewendet werden. Dazu wurde der effektive Diffusionskoeffizient mittels Schalenmodell an die Messdaten mit Konzentrationsprofil angepasst.

##### 5.4.5.1 Effektiver Diffusionskoeffizient nach Henschke

Zunächst wurde untersucht, ob die Messergebnisse die von Henschke (2004) postulierte Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit widerspiegeln und ob somit die Gl. 2.52 bzw. die in Kapitel 5.2 bestimmten Parameter für die Modellierung verwendet werden können. Analog zu

Abb. 5.8 wurde in Abb. 5.19 ebenfalls der angepasste effektive Diffusionskoeffizient vs. Tropfengeschwindigkeit mal Tropfendurchmesser aufgetragen. Außerdem ist der effektive Diffusionskoeffizient nach Gl. 2.52 mit den in den Versuchen mit konstanter Konzentration gefundenen Parametern  $B$  und  $C_{IP}$  eingezeichnet, wobei die Werte aus Tab. 5.3 verwendet wurden.

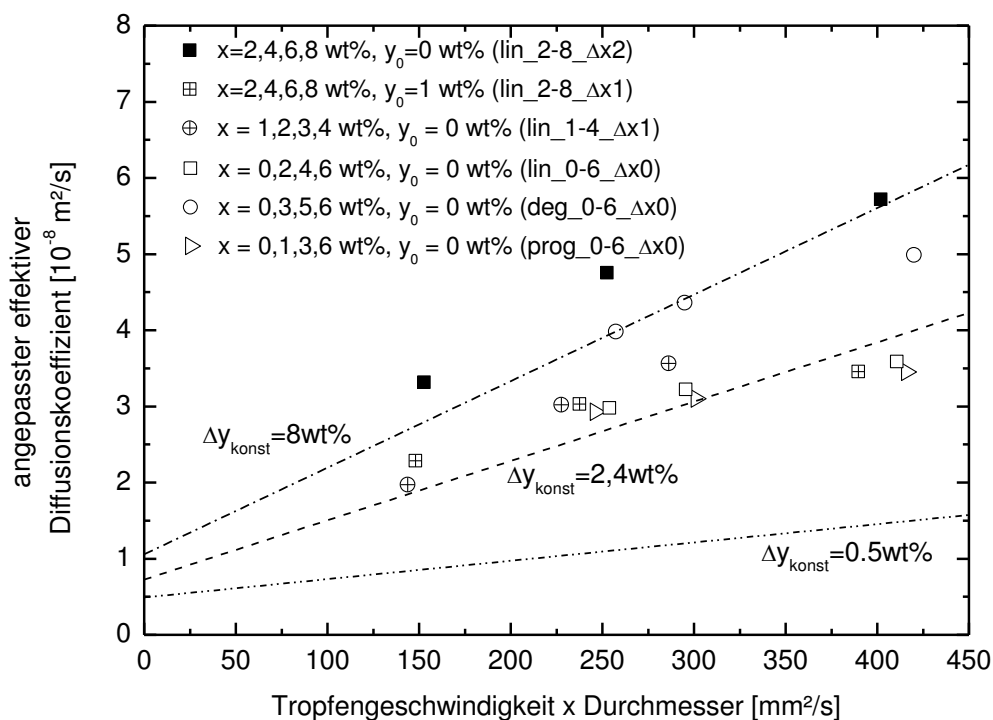


Abb. 5.19: angepasster effektiver Diffusionskoeffizient vs. Tropfengeschwindigkeit und Tropfendurchmesser für alle Messreihen mit Profil und berechneter effektiver Diffusionskoeffizient nach Gl. 2.52 mit den an die Versuche mit konstanter Konzentration  $\Delta y_{\text{konst}}$  angepassten Parametern

Wie schon beim Stofftransportkoeffizienten ist zu erkennen, dass der effektive Diffusionskoeffizient für die meisten Profile in der gleichen Größenordnung liegt, während die Profile mit höheren Anfangskonzentrationsprüngen einen ca. um die Hälfte bzw. um ein Drittel höheren effektiven Diffusionskoeffizienten aufweisen. Vergleicht man die an die Messdaten angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten mit den nach Gl. 2.52 berechneten Werten, fällt auf, dass die mit den mittleren Konzentrationsdifferenzen 2 und 4 wt% ermittelten Parameter von der Größenordnung her gut zu den Profilen lin\_2-8\_Δx1, lin\_1-4\_Δx1, lin\_0-6\_Δx0 und deg\_0-6\_Δx0 passen, während die mit der höheren Konzentration von 8 wt% ermittelten Parameter größenordnungsmäßig zu den Profilen lin\_2-8\_Δx2 bzw. prog\_0-6\_Δx0 passen. Obwohl jedoch die Größenordnung übereinstimmt, wird auch deutlich, dass anders als in Abb. 5.8 und in



den Gln. 2.51 bzw. 2.52 keine lineare Abhängigkeit des angepassten Diffusionskoeffizienten vom Produkt aus Tropfengeschwindigkeit und Durchmesser gegeben ist. Es wurde lediglich eine lineare Abhängigkeit von der Tropfengeschwindigkeit gefunden, was in Abb. 5.20 entsprechend dargestellt ist.

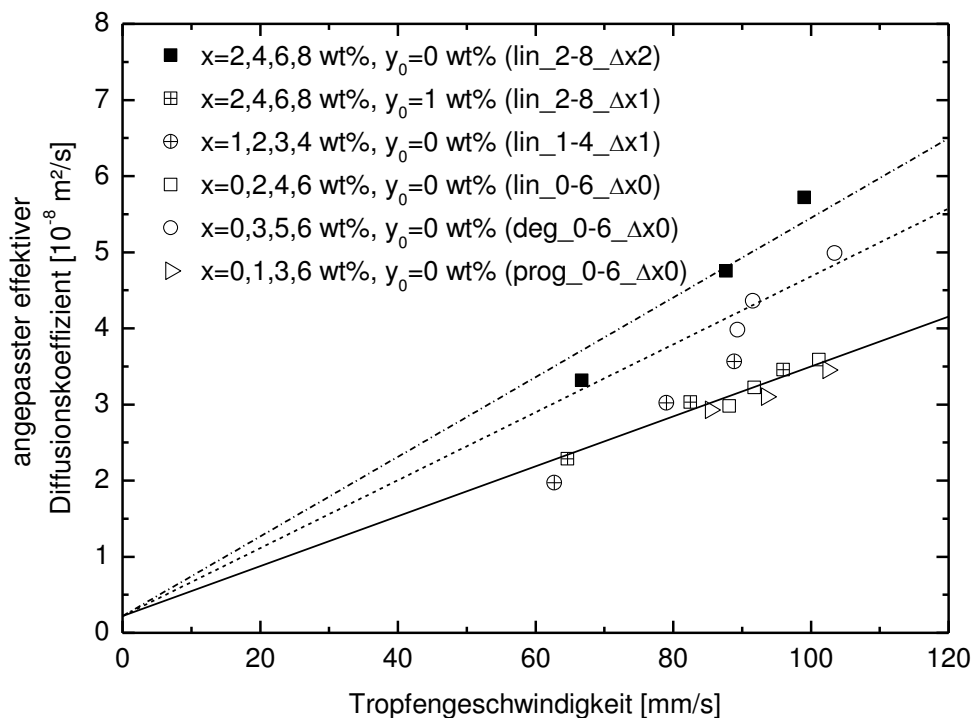


Abb. 5.20: Angepasster Diffusionskoeffizient vs. durchschnittliche Tropfengeschwindigkeit, Tropfendurchmesser wie in Tab. 5.4 angegeben

Es stellt sich die Frage, warum dieser Unterschied zwischen den Versuchen mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase und den Versuchen mit Konzentrationsprofil besteht. Eine mögliche Erklärung ist der unterschiedliche Verlauf der Konzentrationsdifferenz. Im Fall der konstanten Konzentration in der kontinuierlichen Phase nimmt die Konzentrationsdifferenz zwischen disperser und kontinuierlicher Phase rapide ab, sobald der Stofftransport startet, wobei dies bei gleichem Diffusionskoeffizienten für kleine Tropfen schneller passiert als für große. Da die Stofftransportintensivierung mit der Höhe der Konzentrationsdifferenz einhergeht (Wegener, 2009; Grömping, 2015), klingt somit bei kleinen Tropfen durch die rascher abnehmende Konzentrationsdifferenz die Stofftransportintensivierung schneller ab als bei großen Tropfen. Somit weisen größere Tropfen größere effektive Diffusionskoeffizienten auf. Sobald ein Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase auftritt, bleibt die Konzentrationsdifferenz annähernd gleich oder steigt sogar über die Ver-

suchsdauer. Dadurch kommt es nicht zu dieser Abnahme der Stofftransportintensivierung, wie im Versuch mit konstanter Konzentration.

Noch wesentlicher ist allerdings die Frage, wie sich die bisher vorgestellten Ergebnisse auf die Stofftransportmodellierung auswirken.

#### 5.4.5.2 Sherwood-Modell von Henschke

Um einen Eindruck zu bekommen, wie sich das bisher in ReDrop angewendete Sherwood-Modell von Henschke nach den Gln. 2.52 und 2.54 bewährt, wurde es auf einige der Versuchsreihen angewendet. Gl. 2.52 gilt streng genommen nur für lineare Konzentrationsprofile ohne Konzentrationssprung zu Beginn, da es sich um eine für diesen Fall angepasste Korrelation handelt. Wird das Modell nun auf die Profile angewendet, ist vor allem zu erwarten, dass die Werte von Profil lin\_0-6\_Δx0 korrekt modelliert werden, da dieses mit seinem linearen Anstieg der Konzentrationsstufen und 0 wt% Anfangskonzentrationssprung im Gültigkeitsbereich des Modells liegt, was in Abb. 5.21 dargestellt ist.

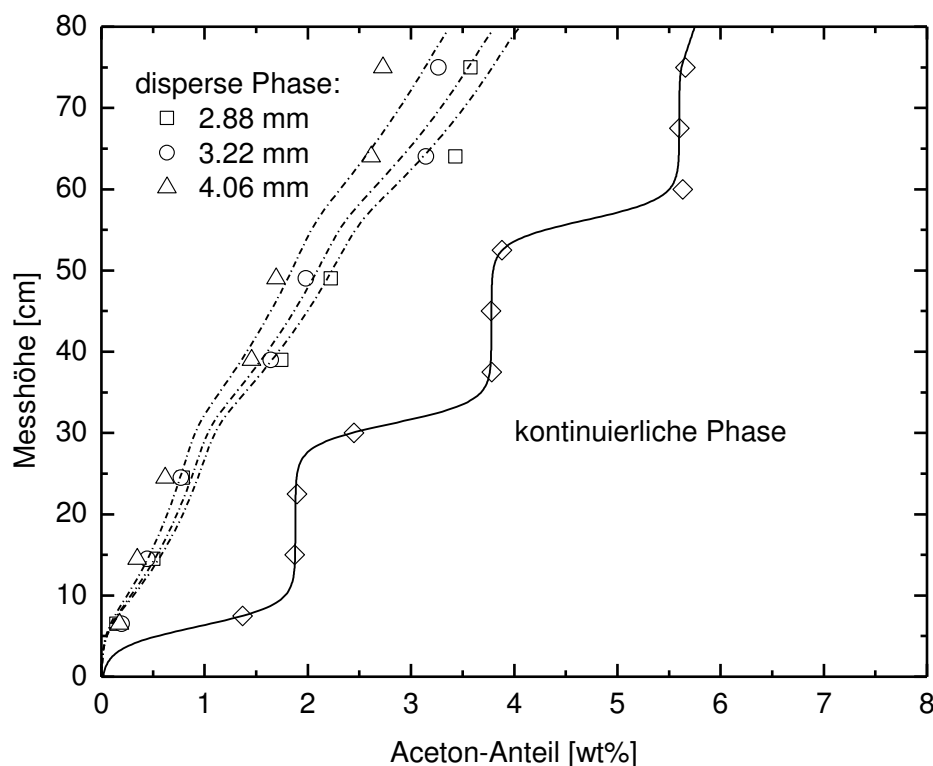


Abb. 5.21: Modellierung mittels Sherwood-Modell von Henschke (2004) nach Gl. 2.54 und mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 2.52 und  $C_{Prof} = 7520$  und  $B = 3.279$  für Profil lin\_0-6\_Δx0

Die durchschnittliche Abweichung von den Messdaten beträgt 0.14 wt%. Die Modellierung gibt die Messwerte also mit ausreichender Genauigkeit wieder. Es ist allerdings zu erkennen, dass die Profile der dispersen Phase für die verschiedenen Durchmesser zu eng zusammen liegen. Dies liegt an der Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Tropfendurchmesser, was sich wie schon diskutiert in den Messdaten nicht widerspiegelt.

Abb. 5.22 zeigt die Anwendung auf Profil lin\_2-8\_Δx1, dessen Konzentrationsschichten ebenfalls linear ansteigen, bei dem allerdings zu Beginn schon 1 wt% Konzentrationsdifferenz herrschen. Der Stofftransport wird vor allem im Bereich des Konzentrationssprungs etwas zu schnell vorhergesagt.

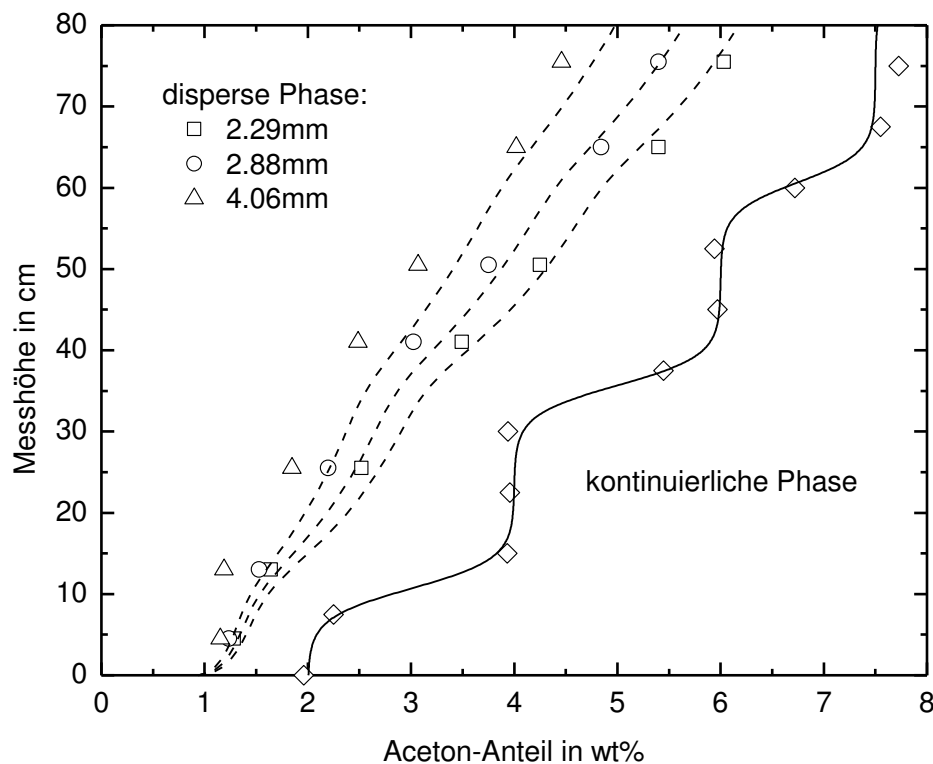


Abb. 5.22: Modellierung mittels Sherwood-Modell von Henschke (2004) nach Gl. 2.54 und mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 2.52 mit  $C_{Prof} = 7520$  und  $B = 3.2079$  für Profil lin\_2-8\_Δx1

Wird das Modell mit den gleichen Parametern auf das degressive Modell deg\_0-6\_Δx0 angewendet, weicht der berechnete Stofftransport ebenfalls von den Messdaten ab. Wie schon aus der Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach Abb. 5.20 erwartet, wird der Stofftransport zu langsam vorhergesagt.

Die Modellierung mittels Sherwood-Modell stellt also zumindest für lineare Konzentrationsprofile ohne Konzentrations sprünge eine durchaus mögliche Alternative für die Stofftransportmodellierung dar. Für andere Steigungen und Konzentrations sprünge passt die Modellierung nicht optimal. Daher wird im Folgenden ein optimiertes Modell vorgestellt.

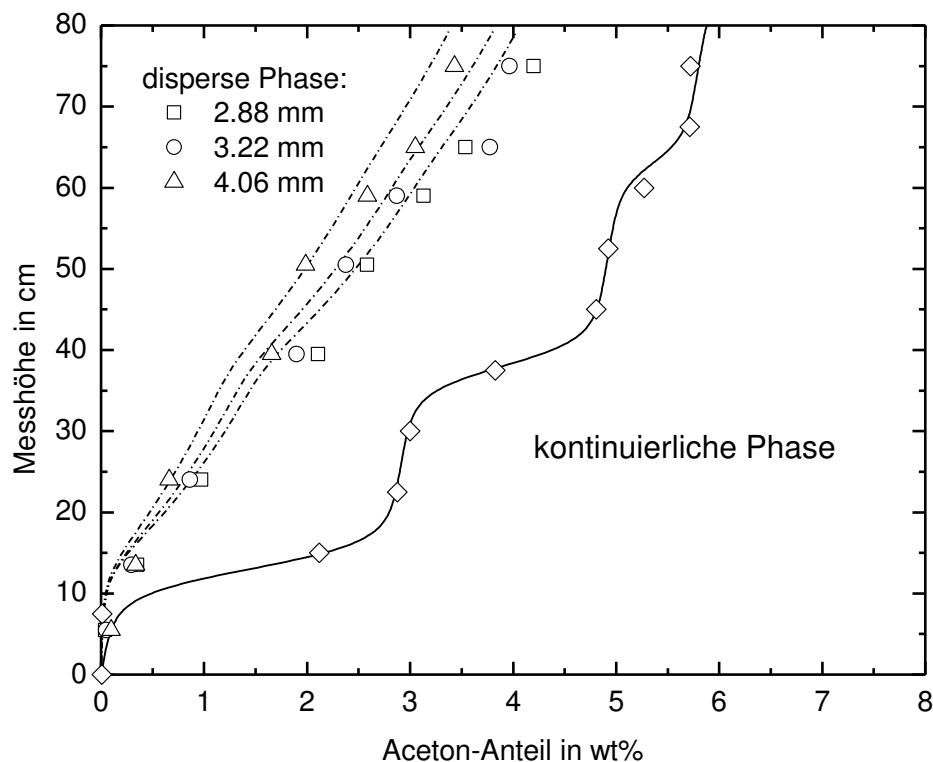


Abb. 5.23: Modellierung mittels Sherwood-Modell von Henschke (2004) nach Gl. 2.54 und mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 2.52 mit  $C_{Prof} = 7520$  und  $B = 3.2079$  für Profil deg\_0-6\_Δx0

#### 5.4.5.3 Optimierte Modell für effektiven Diffusionskoeffizient

Die Modellstruktur des effektiven Diffusionskoeffizienten ist aufgrund der bisher gezeigten Versuchsergebnisse zu überdenken, vor allem hinsichtlich der Abhängigkeit vom Produkt aus Tropfengeschwindigkeit und -durchmesser. Auch die Auswertung des mittleren Stofftransportkoeffizienten in Abb. 5.10 zeigt wie schon dort diskutiert keine Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser, sondern eher wie im Modell von Handlos und Baron nach Gl. 2.49 eine Abhängigkeit von der Tropfengeschwindigkeit, welche ja für die 2.88, 3.22 bzw. 4.06 mm Tropfen ähnliche Werte annimmt.

Daher wurde Gl. 2.51 dahingehend abgewandelt, dass anstatt des Produkts aus Tropfengeschwindigkeit und -durchmesser nur die Geschwindigkeit verwendet wird.

Der anpassbare Parameter  $C_{prof}$  wurde ebenso wie der Instabilitätsparameter  $C_{IP}$  in Gl. 2.51 in den Nenner gestellt und wird somit kleiner für größere Instabilitäten bzw. schnelleren Stofftransport. Die neue Modellstruktur für einen über die Zeit gemittelten Diffusionskoeffizienten wurde somit wie folgt gewählt:

$$D_{d,eff} = D_{phys} + \frac{v_{\infty}}{C_{prof} \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c}\right)}. \quad (5.2)$$

Der Parameter  $C_{prof}$  hat bei Verwendung von SI-Einheiten die Einheit  $m^{-1}$  und ist um die Größenordnung  $10^3$  größer als der Parameter  $C_{IP}$  nach dem Diffusionskoeffizienten-Modell von Henschke, da der Tropfendurchmesser aus Gl. 2.51 entfällt. Die Anwendung des Verstärkungsfaktors  $B$  bzw. des Zirkulationsfaktors  $C_{zir}$  aus Gl. 2.52 verbessert die Anpassung hier nicht. Für die Profile mit niedrigerem Diffusionskoeffizienten liegt  $C_{prof}$  bei  $1785000 m^{-1}$  – in Abb. 5.20 als durchgehende Linie dargestellt. Diese Profile sollen nun im Detail betrachtet werden. Abb. 5.24 und Abb. 5.25 zeigen die Anwendung von Gl. 5.2 mit  $C_{prof} = 1785000 m^{-1}$  auf zwei Profile, bei denen der Stofftransport nicht beschleunigt war, Profil lin\_0-6\_Δx0 und Profil lin\_2-8\_Δx1.

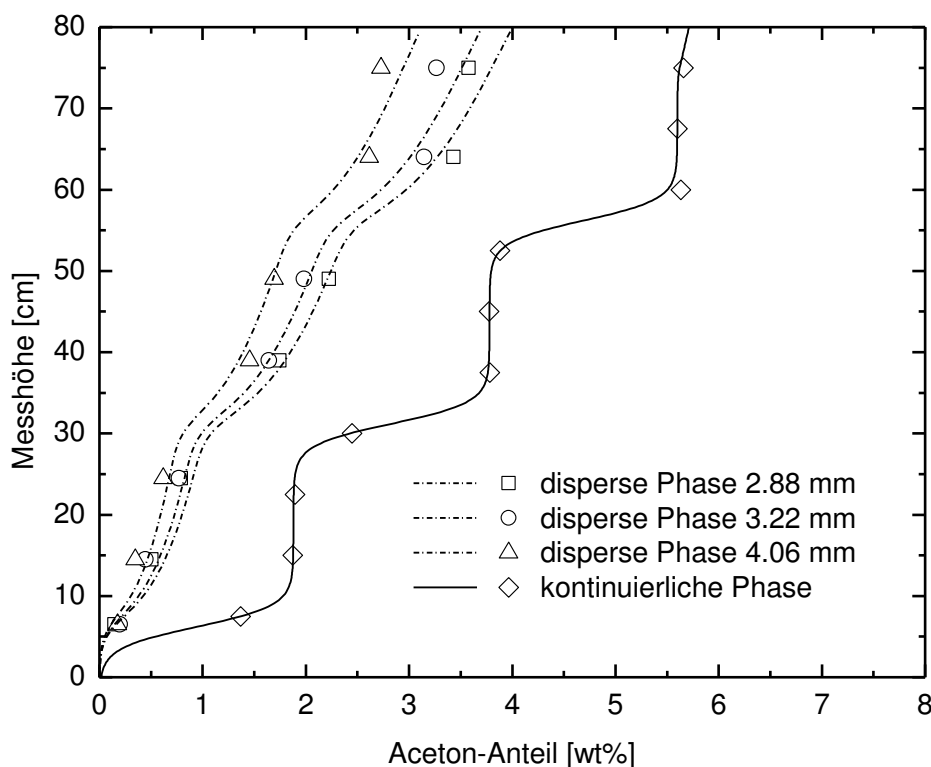


Abb. 5.24: Modellierung mittels Diffusionsmodell mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.2 und  $C_{prof} = 1785000 m^{-1}$  für Profil lin\_0-6\_Δx0

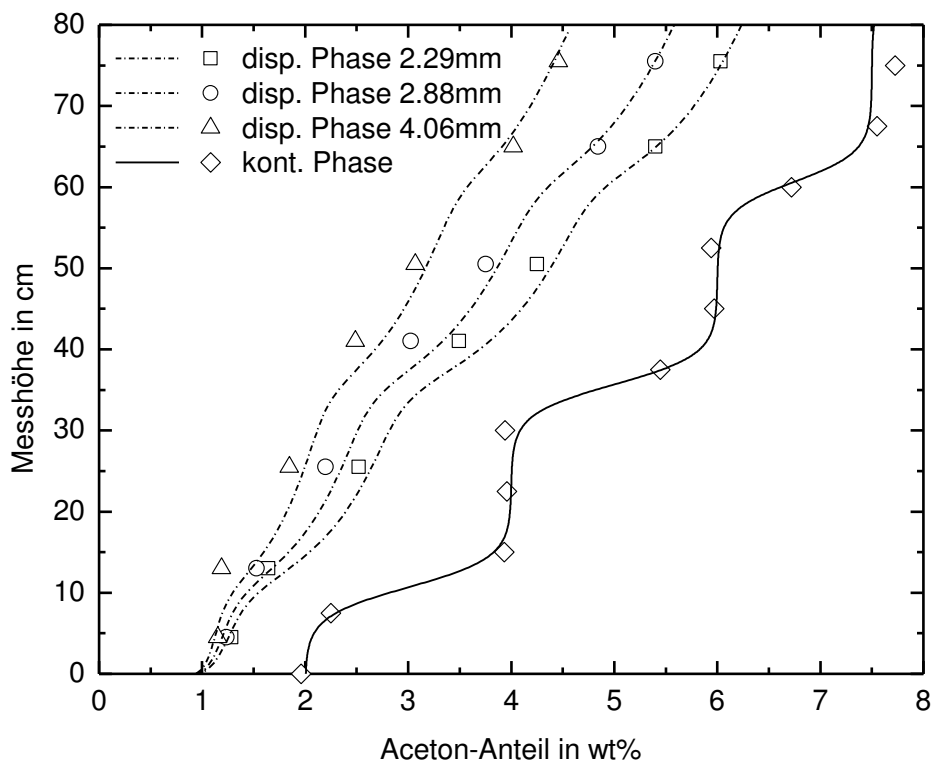


Abb. 5.25: Modellierung mittels Diffusionsmodell mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.2 und  $C_{Prof} = 1785000 \text{ m}^{-1}$  für Profil lin\_2-8\_Δx1

Bei beiden Profilen ist zu sehen, dass die Abhängigkeit des Stofftransports vom Tropfendurchmesser gut wiedergegeben wird. Zu Beginn wird der Stofftransport etwas überschätzt, vor allem bei Profil lin\_2-8\_Δx1 in Abb. 5.25. Im Großen und Ganzen werden die Messdaten jedoch gut wiedergegeben.

Wendet man allerdings, wie in Abb. 5.26 und Abb. 5.27 dargestellt, die gleiche Modellierung mit dem gleichen Parameter  $C_{Prof} = 1785000 \text{ m}^{-1}$  auf die Profile mit schnellerem Stoffübergang an, ergibt sich wie zu erwarten eine zu geringe Konzentration in der dispersen Phase für alle Tropfendurchmesser. Beim Profil lin\_2-8\_Δx2, welches in Abb. 5.26 dargestellt ist, beträgt die absolute Abweichung von den Messdaten durchschnittlich 0.36 wt%, was bei einer durchschnittlichen Konzentration von ca. 3 wt% in der dispersen Phase einen relativen Fehler von ca. 10% darstellt. Auch die Messpunkte in Abb. 5.27 werden nicht gut getroffen, vor allem im oberen Bereich der Messzelle. Der Stofftransport ist im Experiment schneller als vom Modell vorhergesagt. Daher ist die Frage zu klären, wie der beschleunigte Stofftransport der beiden Profile mit der erhöhten Anfangskonzentrationsdifferenz in der Modellierung berücksichtigt werden kann.

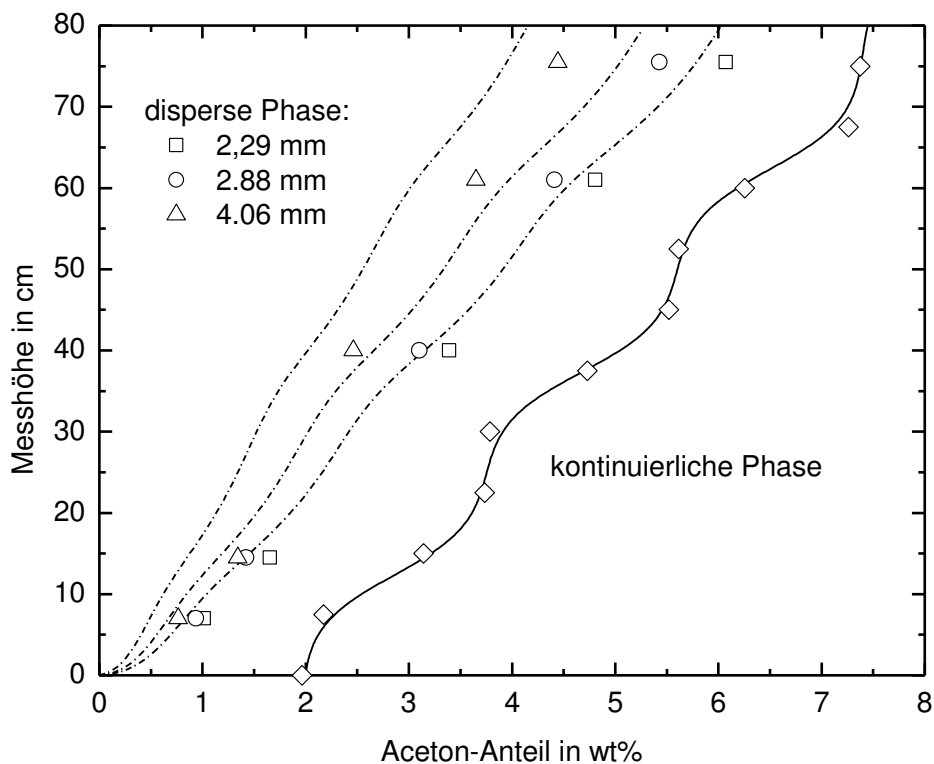


Abb. 5.26: Modellierung mittels Diffusionsmodell mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.2 und  $C_{Prof} = 1785000 \text{ m}^{-1}$  für Profil lin\_2-8\_Δx2

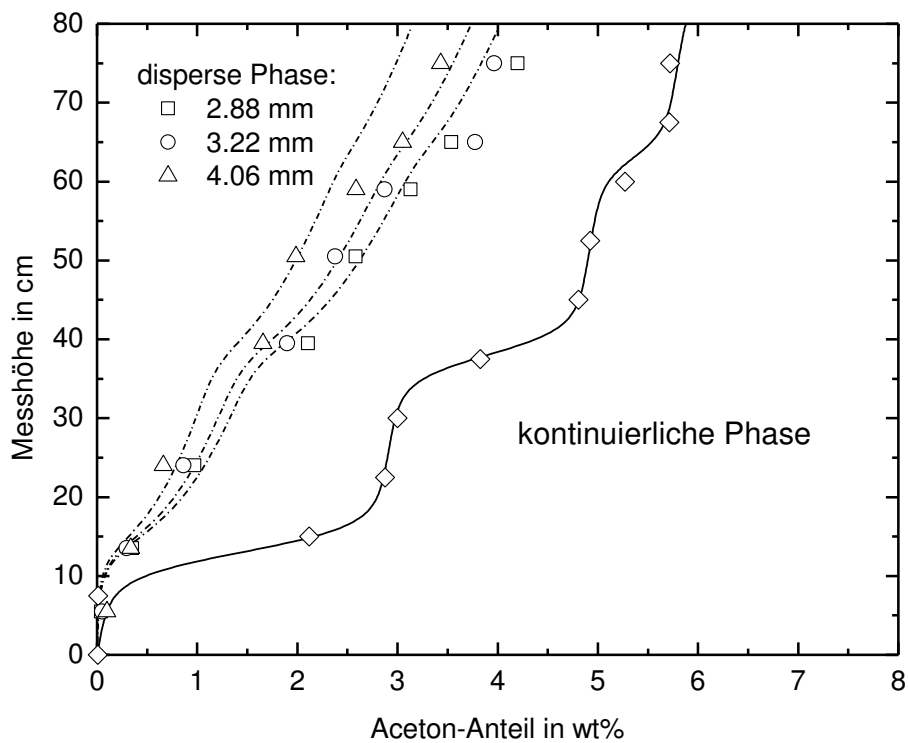


Abb. 5.27: Modellierung mittels Diffusionsmodell mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.2 und  $C_{Prof} = 1785000 \text{ m}^{-1}$  für Profil deg\_0-6\_Δx0

Wie in Kapitel 5.4.3 bereits erläutert, kann die Marangonzahl zum Zeitpunkt des Anfangskonzentrationssprungs geteilt durch den Tropfendurchmesser  $Ma_0/d_{Tr}$  als Parameter für das Einsetzen des beschleunigten Stofftransports herangezogen werden. Die Schwelle der Marangonzahl, bei der der beschleunigte Stofftransport einsetzt, liegt wie dort diskutiert zwischen  $2.1 \cdot 10^8$  und  $2.5 \cdot 10^8$ . Es wurde daher ein Wert von  $2.3 \cdot 10^8$  als Schwellwert gewählt. Wird dieser Wert beim Anfangskonzentrationssprung überschritten, wird der effektive Diffusionskoeffizient auf das 1,5-fache erhöht und bleibt auch erhöht, wenn der Schwellwert wieder unterschritten wird. Wendet man diese Modellierung nun erneut auf die beiden Profile lin\_2-8\_Δx2 und deg\_0-6\_Δx0 an, werden die Messdaten gut wiedergegeben. Abb. 5.28 zeigt das Profil lin\_2-8\_Δx2, Abb. 5.29 das Profil deg\_0-6\_Δx0, allerdings diesmal mit dem 1,5-fach erhöhten Stofftransport. Die durchschnittliche Abweichung für das Profil lin\_2-8\_Δx2 beträgt hier nur mehr 0.14 wt%, was eine akzeptable Abweichung darstellt. Auch Profil deg\_0-6\_Δx0 wird besser getroffen als ohne den 1,5-fach verstärkten Stofftransport. Für die Modellierung der Versuche mit Konzentrationsprofil ist das neue Modell nach Gl. 5.2 somit gut geeignet.

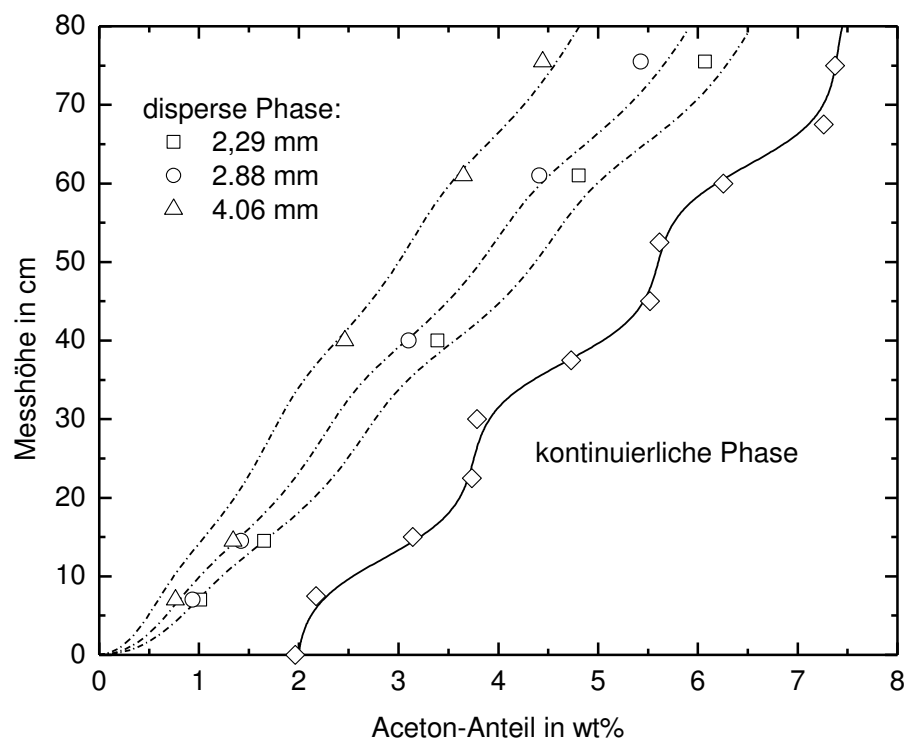


Abb. 5.28: Modellierung mittels Diffusionsmodell mit dem 1,5-fach erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.2 für Profil lin\_2-8\_Δx2



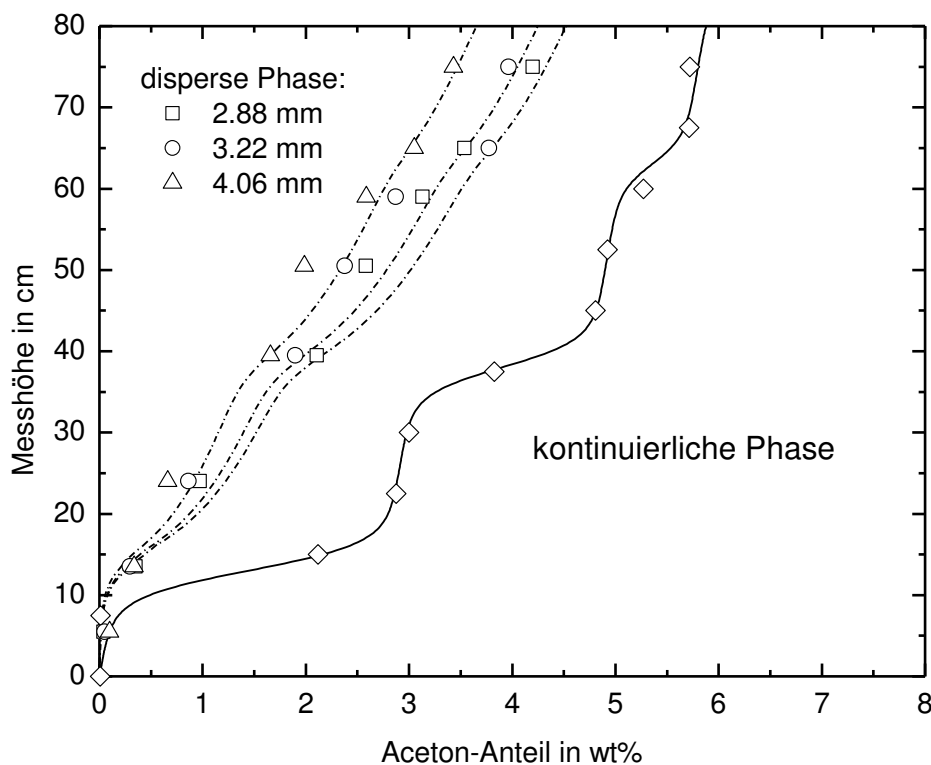


Abb. 5.29: Modellierung mittels Diffusionsmodell mit dem 1,5-fach erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.2 für Profil deg\_0-6\_Δx0

Abschließend soll das neue Modell nun auch auf die Werte aus den Versuchen mit konstanter Konzentration angewendet werden. Es ergibt sich das in Abb. 5.30 gezeigte Bild. Es ist offensichtlich, dass die Daten mit nicht zu großem Konzentrationsprung – hier 2 bzw. 4 wt% – recht gut durch das neue Modell mit dem  $C_{Prof}$  beschrieben werden können, der für die Messungen mit Konzentrationsprofil bestimmt wurde. Ein erhöhter Stofftransport bei größeren Anfangskonzentrationen – hier bei 8 wt% – wurde im Einzeltropfenversuch mit konstanter Konzentration ebenfalls gefunden. Die in den Versuchen mit Konzentrationsprofil verwendete Kennzahl  $Ma_0/d_{Tr}$  liegt für die Messungen mit 2 bzw. 4 wt% Anfangskonzentrationsdifferenz bei  $2.9 \cdot 10^8$  bzw.  $5.4 \cdot 10^8$ , für die Messungen mit 8 wt% Konzentrationsprung bei  $9.7 \cdot 10^8$ . Die Grenze für das Einsetzen der Stofftransportintensivierung liegt hier somit höher als in den Versuchen mit Konzentrationsprofil, wo ja ein Schwellwert von  $2.3 \cdot 10^8$  gefunden wurde. Die Grenze für die Kennzahl  $Ma_0/d_{Tr}$ , ab der mit erhöhtem Stofftransport zu rechnen ist, liegt somit zwischen  $5.4 \cdot 10^8$  und  $9.7 \cdot 10^8$ . Eine Erklärung für den erhöhten Schwellwert ist die schnell abnehmende Konzentrationsdifferenz im Einzeltropfenversuch mit konstanter Konzentration. Somit nimmt der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze rasch ab, während im Versuch mit

Konzentrationsprofil ein einmal aufgebauter Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche durch die ansteigende Konzentration in der kontinuierlichen Phase dauerhaft erhalten bleibt. Bei den sehr geringen Konzentrationsdifferenzen ist zu berücksichtigen, dass bereits kleine Abweichungen in der Konzentrationsmessung oder im Gleichgewichtswert große Fehler beim Diffusionskoeffizienten bewirken können.

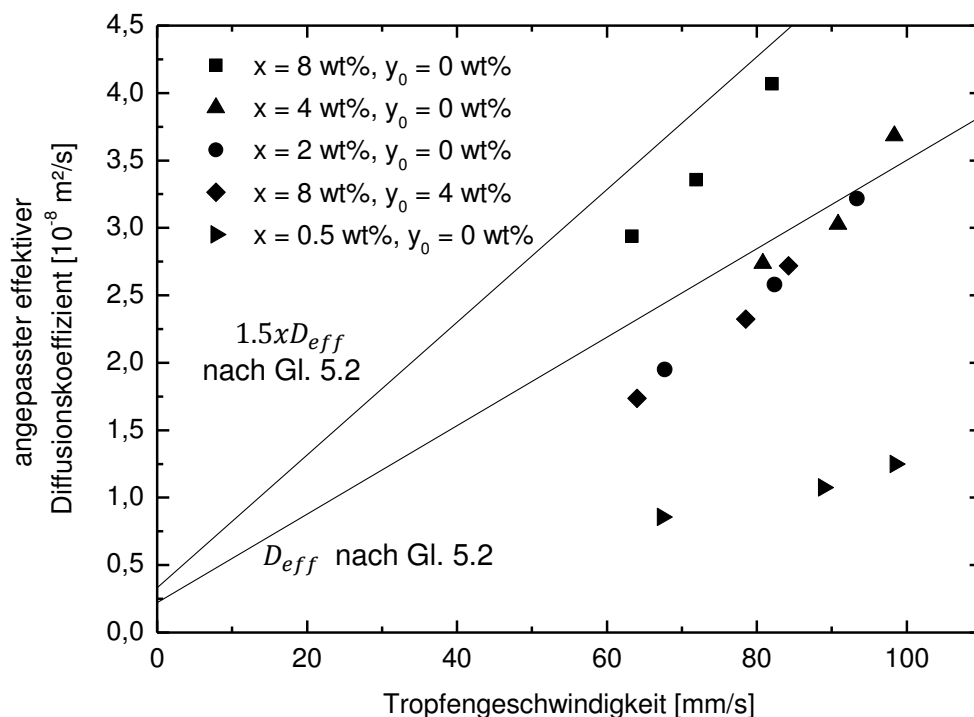


Abb. 5.30: angepasster effektiver Diffusionskoeffizient aus den Versuchen mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase und effektiver Diffusionskoeffizient nach Gl. 5.2 mit  $C_{Prof} = 1785000 \text{ m}^{-1}$  bzw. 1,5-fach erhöht, Tropfendurchmesser wie in Tab. 5.4 angegeben

Damit ist einerseits gezeigt, dass auch bei konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase das neue Modell die Messungen prinzipiell beschreiben kann, es wird aber auch deutlich, dass zur Validierung und gegebenenfalls Modifizierung der hier vorgeschlagenen Modelle weitere systematische Messungen in einem noch breiteren Konzentrationsfeld nötig sind, nachdem in dieser Arbeit die prinzipielle Eignung der nun entwickelten Messapparatur für solche Messungen nachgewiesen wurde. Im Folgenden wird noch auf die Übertragung vom Einzeltropfen auf die Kolonne eingegangen.

#### 5.4.5.4 Übertragung vom Einzeltropfen auf die Kolonne

Für die Bestimmung der Parameter für die Kolonnensimulation aus dem Einzeltropfenversuch hat die verwendete Konzentrationsdifferenz in den Versuchen eine große

Auswirkung auf die Ergebnisse – vgl. Abb. 5.30. Es wird empfohlen die Standard-Einzeltropfen-versuche bei Konzentrationsdifferenzen durchzuführen, die ungefähr jenen in der zu simulierenden Kolonne entsprechen. Diese Empfehlung rührt daher, dass die Ergebnisse der Standard-Versuche mit den Konzentrationsdifferenzen 2 und 4 wt% gut zu den Messdaten der Profile mit moderaten Anfangskonzentrationsdifferenzen passen, bei welchen die mittleren Konzentrationsdifferenzen ca. 2-3 wt% betragen. Bei 0.5 bzw. 8 wt% Anfangskonzentrationsdifferenz im Standard-Einzeltropfenversuch passten die Ergebnisse nicht zu jenen mit Konzentrationsprofil. Daher wird empfohlen auf ähnliche Konzentrationsdifferenzen zu achten.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Übertragung von den Einzeltropfenversuchen mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase auf die Kolonnenbedingungen ist die schon diskutierte unterschiedliche Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser. Die Ergebnisse mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase zeigen eine Abhängigkeit vom Produkt aus Tropfendurchmesser und Tropfengeschwindigkeit, während die Ergebnisse mit einem Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase nur von der Tropfengeschwindigkeit abhängen. Eine derzeit mögliche Vorgehensweise wäre, das neue Modell trotzdem an die Messdaten aus der Standard-Einzeltropfenmesszelle anzupassen, da die Größenordnung gut zusammenpasst. Die andere Möglichkeit ist, das Schalenmodell mit dem ursprünglichen Diffusionskoeffizientenmodell von Henschke nach Gl. 2.52 zu wählen und in Kauf zu nehmen, dass der Stofftransport für kleinere Durchmesser etwas zu langsam und für große Durchmesser etwas zu schnell wiedergegeben wird. Steigungen und Sprünge in der kontinuierlichen Phase werden durch das Schalenmodell trotzdem gut mit modelliert. Auf die Stofftransportverstärkung bei einer bestimmten Marangonizahl sollte jedoch nicht verzichtet werden, da dies zu erheblichen Fehlern in der übergehenden Masse führen würde. Hierbei handelt es sich um ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit: Die Verstärkung des Stofftransports bei ausreichend hohen Anfangskonzentrations-sprüngen. Dieses und andere Ergebnisse der Arbeit werden im Folgenden noch zusammengefasst.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Stofftransportversuchen an Einzeltropfen, mit dem Hauptaugenmerk auf dem Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase. Während in herkömmlichen Einzeltropfenversuchen die Konzentration in der kontinuierlichen Phase konstant bleibt, wurde der kontinuierlichen Phase in dieser Arbeit ein Konzentrationsprofil aufgeprägt und der Stofftransport bei unterschiedlichen Konzentrationsgradienten in der kontinuierlichen Phase untersucht.

Dazu wurde eine neue Messapparatur entwickelt, die aus einem zylindrischen Kolonnenschuss mit vier seitlichen Einlässen besteht, über welche die kontinuierliche Phase in Schichten unterschiedlicher Konzentration an Überkomponente aufgegeben werden kann. Eine Dosiereinheit und eine Sammeleinheit für die Einzeltropfen sowie die Anlagensteuerung wurden aus bisher verwendeten Einzeltropfenmessapparaturen übernommen. Die neue Messapparatur ermöglicht es, die Sedimentationsgeschwindigkeit gleichzeitig mit dem Stofftransport zu messen und außerdem Versuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase durchzuführen.

Zur Konstruktion der Messapparatur wurden im Vorfeld CFD-Simulationen durchgeführt, welche zeigten, dass für das untersuchte Stoffsystem bei der Stofftransportrichtung von der dispersen in die kontinuierliche Phase aufgrund der Konzentrations-schichtung in der kontinuierlichen Phase eine instabile Dichteschichtung entsteht. Die dadurch entstehenden konvektiven Ausgleichsströmungen machen eine Messung bei dieser Stofftransportrichtung unmöglich. Daher wurde nur die entgegengesetzte Stofftransportrichtung von der kontinuierlichen in die disperse Phase untersucht.

Beim untersuchten Stoffsystem handelt es sich um eines der 1985 von der EFCE vorgeschlagenen Standardstoffsysteme (Misek et al., 1985), welche von vielen Autoren verwendet werden mit dem Ziel, Messdaten besser vergleichen zu können. Reinstwasser dient als kontinuierliche Phase, n-Butylacetat als Tropfen-Phase und Aceton als Übergangskomponente. Die Acetonkonzentration in der wässrigen und organischen Phase wurde mittels UV-Vis-Photometrie bestimmt. Wesentlich für die Reproduzierbarkeit der Versuche ist eine Reinigung aller Anlagenteile nach jedem

Versuch. Diese wurde mittels Absetzversuch mit Chemikalien aus der Anlage überprüft. Die Stoffdaten dieses Stoffsystems sind stark abhängig von Temperatur und Acetonkonzentration, weshalb die Messung der Temperatur für jede Versuchsreihe und die Verwendung von temperatur- und konzentrationsabhängigen Stoffdaten von essentieller Bedeutung sind. Um die Vergleichbarkeit des Stoffsystems und der Analytik mit jenem anderer Autoren nachzuweisen, wurden Messdaten in einer Standard-Einzeltropfenmessapparatur erzeugt und mit den Messdaten anderer Autoren verglichen. Eine ausreichende Übereinstimmung konnte festgestellt werden. Weitere Vergleichsmessungen wurden durchgeführt, um die Übertragbarkeit von der Standard-Messapparatur auf die neue Apparatur nachzuweisen. Schließlich wurde die Reproduzierbarkeit der Messdaten anhand von zwei gleichen Messreihen bei unterschiedlichen Temperaturen nachgewiesen. Damit konnte auch die richtige Berücksichtigung der Temperatur in der Versuchsauswertung gezeigt werden.

Die Auswertung der Versuche erfolgte auf unterschiedliche Arten, um die Daten von verschiedenen Blickwinkeln zu beleuchten. Mittels Zweifilm-Modell wurde der Stofftransportkoeffizient berechnet, wobei dieser sowohl im Verlauf über die Höhe, als auch als Mittelwert pro Messreihe ausgewertet wird, um einen ersten Eindruck über die Stofftransportkinetik zu gewinnen. In einem zweiten Schritt wurden die Tropfen-Sedimentationsgeschwindigkeiten, sowie Marangonzahlen im Verlauf über die Höhe ausgewertet um Aussagen über lokale Stofftransportverstärkungen und Schwankungen zu erhalten, da sowohl eine Verringerung der Sedimentationsgeschwindigkeit als auch eine hohe Marangonzahl auf eine Stofftransportintensivierung durch Grenzflächeninstabilitäten hinweisen. Abschließend wurde ein detailliertes Modell für den Stofftransport angewendet, das den lokalen Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze des Tropfens berücksichtigt. Dabei wurde von Diffusion in radialer Richtung im Tropfen ausgegangen, allerdings statt des physikalischen ein effektiver Diffusionskoeffizient angenommen, welcher auch den turbulenten Stofftransport mit einschließt. Die Auswertung dieses Diffusionsmodells erfolgte mittels eines Schalenmodells, bei welcher der Tropfen in volumengleiche Schalen geteilt wird. Die Modell-Struktur des effektiven Diffusionskoeffizienten war Teil der Untersuchungen, wobei als Basis ein Modell von Henschke (2004) herangezogen wurde, welches neben dem Tropfendurchmesser, der Tropfengeschwindigkeit und den Viskositäten auch einen anpassbaren Parameter enthält, welcher für jedes Stoffsystem aus Einzeltrop-

fenversuchen mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase ermittelt wird.

Es zeigte sich, dass die Einzeltropfenversuche mit konstanter Konzentration in der kontinuierlichen Phase gut mit diesem Modell für den effektiven Diffusionskoeffizienten von Henschke (2004) modelliert werden können. Die durchgeführten Versuche mit Konzentrationsgradient in der kontinuierlichen Phase zeigten jedoch Optimierungsbedarf auf. Während die Daten der Versuche mit konstanter Konzentration eine Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Produkt aus Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit aufweisen, was sich auch im Modell von Henschke widerspiegelt, hängt der effektive Diffusionskoeffizient in den Versuchen mit Konzentrationsgradient nur von der Tropfengeschwindigkeit ab. Außerdem zeigte sich in allen Versuchen, dass die Anfangskonzentrationsdifferenz für die Stofftransportkinetik eine bedeutende Rolle spielt. Wird ein gewisser Wert und damit eine gewisse Marangonizahl überschritten, wird der Stofftransport signifikant schneller. Es wurde eine Kennzahl – Marangonizahl geteilt durch den Tropfendurchmesser – gefunden, bei welcher mit erhöhtem Stofftransport zu rechnen ist. Diese Stofftransportintensivierung und die Abhängigkeit von der Tropfengeschwindigkeit wurden in einem neuen Modell für den effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Das Modell enthält wiederum einen anpassbaren Parameter. Sobald die Marangonizahl geteilt durch den Tropfendurchmesser einen spezifischen Wert überschreitet, wird der Diffusionskoeffizient für den Rest der Modellierungsdauer um den Faktor 1.5 erhöht. Alle Messdaten konnten damit gut abgebildet werden. Abschließend wurden Empfehlungen für die Übertragung der Parameteranpassung aus dem Standard-Einzeltropfenversuch auf die simulierte Extraktionskolonne gegeben.

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Formelverzeichnis

#### 7.1.1 Lateinische Buchstaben

<i>Variable</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bezeichnung</i>
$a$	-	Koeffizient
$A$	m <sup>2</sup>	Fläche
$B$	-	Verstärkungsfaktor phys. Diff., Modell Henschke (2004)
$B_n$	-	Koeffizient für Stofftransportmodell von Heertjes et al. (1954)
$c$	g/L	Massenkonzentration
$c^*$	g/L	Gleichgewichtskonzentration
$c^+$	g/L	normierte Konzentrationsdifferenz
$\bar{c}$	g/L	mittlere Konzentration
$c_W$	-	Widerstandsbeiwert
$C_{IP}$	-	Instabilitätsparameter
$C_{Prof}$	-	Instabilitätsparameter mit Konzentrationsprofil in kont. Phase
$C_{Zir}$	-	Verstärkungsfaktor Tropfenzirkulation
$d$	m	Tropfendurchmesser
$D$	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient
$E$	-	Extraktionseffizienz
$f$	-	Faktor
$F_A$	N	Auftriebskraft
$F_G$	N	Schwerkraft
$F_W$	N	Widerstandskraft
$g$	m/s <sup>2</sup>	Gravitationskoeffizient
$H, h$	m	Höhe
$J$	kg/m <sup>2</sup> s	spezifischer Massenstrom
$K_V$	-	Verteilungskoeffizient auf Basis der Massenbrüche in g/g
$m$	kg	Masse
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
$m_V$	-	Verteilungskoeffizient auf Basis der Massenkonzentrationen in g/L
$n$	-	Zählvariable
$N$	-	Anzahl
$p$	-	Messpunkt

$r$	m	Radius
$R$	-	dimensionsloser Radius
$t$	s	Zeit
$T$	-	dimensionslose Zeit
$v$	m/s	Tropfengeschwindigkeit
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$x$	g/g	Massenbruch
$y$	g/g	Massenbruch
$y^*$	g/g	Gleichgewichts-Massenbruch

### 7.1.2 Griechische Buchstaben

Variable	Einheit	Bezeichnung
$\Delta$	-	Differenz
$\beta$	m/s	Stoffübergangskoeffizient
$\delta$	m	Grenzschichtdicke
$\eta$	Pa s	dynamische Viskosität
$\eta^*$	-	Viskositätsverhältnis $\eta_d/\eta_c$
$\sigma$		Grenzflächenspannung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte

### 7.1.3 Indizes

Index	Bezeichnung
$A$	Übergangskomponente A
$c$	kontinuierliche Phase
$d$	disperse Phase
$def$	für deformierte Tropfen
$eff$	effektiv
$F$	Segmente beim Finite-Differenzen-Verfahren
$ges$	gesamt
$m$	Mittelwert
$os$	für oszillierende Tropfen
$p$	am Messpunkt $p$
$rund$	für runde Tropfen
$s$	Einfüllstutzen
$S$	Schalen beim Schalenmodell
$sf$	für schirmförmige Tropfen



$t$	zum Zeitpunkt $t$
$Tr$	Tropfen
$trans$	für Übergangsbereich
$u$	Umschlag
$\ddot{u}$	Übergangs-
$W$	Geschwindigkeit
$0$	Anfangswert
$\infty$	im unendlich ausgedehnten Fluid

#### 7.1.4 Dimensionslose Kennzahlen

$$Ar = \rho_c |\rho_c - \rho_d| g d^3 / \eta_c^2 \quad \text{Archimedeszahl}$$

$$Fo_d = 4D_d t / d_{Tr} \quad \text{Fourierzahl}$$

$$Ma = - \frac{\Delta y_t d_{Tr}}{(\eta_d + \eta_c) D_{phys}} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \Big|_{x=x^I} \quad \text{Marangonzahl}$$

$$Pe = Re \cdot Sc \quad \text{Pecletzahl}$$

$$Re = dv\rho_c / \eta_c \quad \text{Reynoldszahl}$$

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

## 7.2 Literaturverzeichnis

- Arimont, K.; Soika, M.; Henschke, M. Simulation Einer Pulsierten Füllkörperextraktionskolonne. *Chemie Ing. Tech.* **1996**, *68* (3), 276–279.
- Ayesteran, J. M.; Pfennig, A. Stofftransportmodellierung in Gerührten Kolonnen Mithilfe Einer Neuen Einzeltropfenmesszelle. *Chemie Ing. Tech.* **2010**, *82* (9), 1386.
- Ayesterán, J.; Buchbender, F.; Kalem, M.; Kopriwa, N.; Pfennig, A. *Einführung in ReDrop*; Aachen, 2009.
- Bart, H. J.; Garthe, D.; Gromping, T.; Pfennig, A.; Schmidt, S.; Stichlmair, J. From the Single Drop to the Extraction Column. *Chemie Ing. Tech.* **2006**, *78* (5), 543–547.
- Bock, S. Simulation von Extraktionskolonnen Mit Verbesserter Stofftransportmodellierung, Technische Universität Graz, 2015.
- Bräuer, F. Planung Einer Einzeltropfenmesszelle Für Stofftransportmessungen Mit Konzentrationsgradient, Technische Universität Graz, 2013.
- Brauer, H. Impuls-, Stoff- Und Wärmetransport Durch Die Grenzfläche Kugelförmiger Partikeln. *Chemie Ing. Tech.* **1973**, *45* (18), 1099–1103.
- Brauer, H.; Mewes, D. Strömungswiderstand Sowie Stationärer Und Instationärer Stoff- Und Wärmeübergang an Kugeln. *Chemie Ing. Tech.* **1972**, *44* (13), 865–868.
- Buchbender, F. Single-Drop-Based Modelling of Drop Residence Times in Kliché Columns. 2013.
- Chao, B. T. Motion of Spherical Gas Bubbles in a Viscous Liquid at Large Reynolds Numbers. *Phys. Fluids* **1962**, *5* (1), 69–79.
- Clift, R.; Grace, J. R.; Weber, M. E. *Bubbles, Drops and Particles*; Academic Press: New York, N.Y., [u.a.], 1978.
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed.; Oxford University Press: London, 1975.
- Engberg, R. E.; Wegener, M.; Kenig, E. Y. The Impact of Marangoni Convection on Fluid Dynamics and Mass Transfer at Deformable Single Rising Droplets - A Numerical Study. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *116*, 208–222.
- Garthe, D. *Fluidynamics and Mass Transfer of Single Particles and Swarms of Particles in Extraction Columns*; Dr. Hut: München, 2006.
- Gonzalez-tello, P.; Camacho, F.; Jurado, E.; Bailon, R. Influence of Surfactant Concentration on the Final Rising Rate of Droplets. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, *70* (3), 426–430.
- Grace, J. R.; Wairegi, T.; Nguyen, T. H. Shapes and Velocities of Single Drops and Bubbles Moving Freely through Immiscible Liquids. *Trans Inst Chem Eng.* 1976, pp 167–173.

Grömping, T. Auslegung von Extraktionskolonnen Mit Geordneten Packungen. 2015.

Haas, U.; Schmidt-Traub, H.; Brauer, H. Umströmung Kugelförmiger Blasen Mit Innerer Zirkulation. *Chemie Ing. Tech.* **1972**, *44* (18), 1060–1068.

HANDLOS, A. E.; BARON, T. Mass and Heat Transfer from Drops in Liquid-Liquid Extraction. *AIChE J.* **1957**, *3* (1), 127–136.

Heertjes, P. M.; de Nie, L. H. The Mechanism of Mass Transfer during Formation, Release and Coalescence of Drops. Part I—Mass Transfer to Drops Formed at a Moderate Speed. *Chem. Eng. Sci.* **1966**, *21* (9), 755–768.

Heertjes, P. M.; Holve, W. A.; Talsma, H. Mass Transfer between Isobutanol and Water in a Spray-Column. *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3* (3), 122–142.

Heideger, W. J.; Wright, M. W. Liquid Extraction during Drop Formation: Effect of Formation Time. *AIChE J.* **1986**, *32* (8), 1372–1376.

Henschke, M. Auslegung Pulsierter Siebboden-Extraktionskolonnen. 2004.

Henschke, M.; Pfennig, A. Einflußfaktoren Bei Der Modellierung Der Flüssig/Flüssig-Extraktion Basierend Auf Laborversuchen. *Chemie Ing. Tech.* **1999a**, *71*.

Henschke, M.; Pfennig, A. Mass-Transfer Enhancement in Single-Drop Extraction Experiments. *AIChE J.* **1999b**, *45* (10), 2079–2086.

Henschke, M.; Waheed, A.; Pfennig, A. Wandeinfluß Auf Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Kugeln. *Chemie Ing. Tech.* **2000**, *72* (11), 1376–1380.

Higbie, R. The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **1935**, *31*, 365–389.

Holmes, T. L.; Karr, A. E.; Baird, M. H. I. Effect of Unfavorable Continuous Phase Density Gradient on Axial Mixing. *AIChE J.* **1991**, *37* (3), 360–366.

Kalem, M.; Buchbender, F.; Ayesterán, J.; Kopriwa, N.; Pfennig, A. Simulation of Pilot-Plant Extraction Columns with the Monte-Carlo Simulation Tool “ReDrop.” In *CAPE Forum*; 2010.

Klee, A. J.; Treybal, R. E. Rate of Rise or Fall of Liquid Drops. *AIChE J.* **1956**, *2* (4), 444–447.

Kronig, R.; Brink, J. C. On the Theory of Extraction from Falling Droplets. *Appl. Sci. Res.* **1951**, *2* (1), 142–154.

Lapidus, L.; Pinder, G. F. *Numerical Solution of Partial Differential Equations in Science and Engineering*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999.

Leeheng, K. Simultaneous Measurement of Sedimentation and Mass Transfer of Single Drops, King Mongkut’s University of Technology North Bangkok, 2014.

Lewis, W. K.; Whitman, W. G. Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* **1924**,

16 (12), 1215–1220.

Lu, P.; Wang, Z.; Yang, C.; Mao, Z.-S. Experimental Investigation and Numerical Simulation of Mass Transfer during Drop Formation. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65* (20), 5517–5526.

Maneri, C. C. New Look at Wave Analogy for Prediction of Bubble Terminal Velocities. *AIChE J.* **1995**, *41* (3), 481–487.

Mersmann, A. *Stoffübertragung*; Grigull, U., Ed.; Berlin, 1986.

Misek, T.; Berger, R.; Schröter, J. *Standard Test Systems for Liquid Extraction*, 2nd ed.; The Institution of Chemical Engineers: Rugby, 1985.

Newman, A. B. Drying of Porous Solids: Diffusion and Surface Emission Equations. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **1931**, *27*, 203–220.

Olander, D. R. The Handlos-Baron Drop Extraction Model. *AIChE J.* **1966**, *12* (5), 1018–1019.

Paul, N.; Schulz, J. M.; Kraume, M. Fluid Dynamics of Droplets as a Useful Tool to Determine Coverage and Adsorption Kinetics of Surfactants. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (11), 1979–1984.

Pfennig, A.; Pilhofer, T.; Schröter, J. Flüssig-Flüssig-Extraktion. In *Fluidverfahrenstechnik*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006; pp 907–992.

Piarah, W. H. Numerische Untersuchung Des Instationären Stofftransports an Und in Umströmten Einzeltropfen, Technische Universität Berlin, 2001.

Plöcker, U. J.; Schmidt-Traub, H. Instationärer Stofftransport Zwischen Einer Einzelkugel Und Einer Ruhenden Umgebung. *Chemie Ing. Tech.* **1972**, *44* (5), 313–319.

Reiter, S. Messung von Stofftransport Und Sedimentation an Einzeltropfen Bei Unterschiedlichen Konzentrationsgradienten, TU Graz, 2016.

Schönbucher, A. *Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen Und Berechnungsmethoden Für Ausrüstungen Und Prozesse*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2002.

Schröter, J.; Bäcker, W.; Hampe, M. Stoffaustausch-Messungen an Einzeltropfen Und an Tropfenschwärmen in Einer Gegenstrom-Meßzelle. *Chemie Ing. Tech.* **1998**, *70* (3), 279–283.

Schulze, K. Stoffaustausch Und Fluidodynamik Am Bewegten Einzeltropfen Unter Dem Einfluss von Marangonikonvektion. 2007.

Siew, C. G. *Mass Transfer Measurements with a Concentration Profile in the Continuous Phase*; Graz, 2015.

Skelland, A. H. P.; Minhas, S. S. Dispersed Phase Mass Transfer during Drop Formation and Coalescence in Liquid-Liquid Extraction. *AIChE J.* **1971**, *17* (6), 1316–

1324.

Skelland, A. H. P.; Huang, Y. F. Effects of Surface Active Agents on Fall Velocities of Drops. *Can. J. Chem. Eng.* **1977**, *55* (3), 240–245.

Soika, M.; Pfennig, A. Extraktion - Eine Frage Des Wassers? *Chemie Ing. Tech.* **2005**, *77* (7), 905–911.

Stokes, G. G. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **1851**, *9*.

Thorsen, G.; Stordalen, R. M.; Terjesen, S. G. On the Terminal Velocity of Circulating and Oscillating Liquid Drops. *Chem. Eng. Sci.* **1968**, *23* (5), 413–426.

Tourneau, M. Stoffübergang Im Tropfenschwarm Unter Dem Einfluss von Marangonikonvektionen, Technische Universität München, 2004.

Wegener, M. Der Einfluss Der Konzentrationsinduzierten Marangonikonvektion Auf Den Instationären Impuls- Und Stofftransport an Einzeltropfen, 2009.

Wegener, M.; Paschedag, A. R. The Effect of Soluble Anionic Surfactants on Rise Velocity and Mass Transfer at Single Droplets in Systems with Marangoni Instabilities. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2012**, *55* (5-6), 1561–1573.

Wegener, M.; Paschedag, A. R.; Kraume, M. Mass Transfer Enhancement through Marangoni Instabilities during Single Drop Formation. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2009**, *52* (11-12), 2673–2677.

Wegener, M.; Paul, N.; Kraume, M. Fluid Dynamics and Mass Transfer at Single Droplets in Liquid/Liquid Systems. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2014**, *71*, 475–495.

Wesselingh, J. . The Velocity of Particles, Drops and Bubbles. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **1987**, *21* (1), 9–14.

*Liquid-Liquid Extraction Equipment*; Godfrey, J. C., Slater, M. J., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, 1994.

## 8 Anhang

### 8.1 Stoffdaten

$$F(x) = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2$$

Dichte wässrige Phase in kg/m <sup>3</sup>			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	998.7	-113.3	-
20°C	998.5	-148.5	-
30°C	994.4	-152.4	-

Viskosität wässrige Phase in 10 <sup>-3</sup> Pas			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	1.352	4.922	-7.019
20°C	1.026	3.223	-4.112
30°C	0.811	2.186	-2.888

Diffusionskoeffizient wässrige Phase in 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	0.8393	-2.656	4.4723
20°C	1.0716	-3.5277	5.9805
30°C	1.3727	4.7666	7.758

Verteilungskoeffizient in wt%/wt%			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	0.753	1.293	-0.131
20°C	0.898	1.184	-0.293
30°C	1.073	1.101	-0.952

Grenzflächenspannung in 10 <sup>-3</sup> N/m			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	13.80	-55.17	59.59
20°C	13.78	-58.30	67.03
30°C	13.70	-61.75	74.70

$$F(y) = a_1 + a_2 \cdot y + a_3 \cdot y^2$$

Dichte organische Phase in kg/m <sup>3</sup>			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	891.1	-68.1	-
20°C	881.8	-93.6	-
30°C	871.3	-91.3	-

Viskosität organische Phase in 10 <sup>-3</sup> Pas			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	0.859	-0.806	0.663
20°C	0.746	-0.867	1.074
30°C	0.645	-0.749	1.040

Diffusionskoeffizient organische Ph. in 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s			
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
10°C	1.7624	0.0024	0.4748
20°C	2.1972	0.4898	1.088
30°C	2.5324	0.6587	1.2697

## 8.2 Messdaten

### 8.2.1 Validierungsversuche

$x_0 = 5 \text{ wt\%}, 20^\circ\text{C}$					
2.14 mm		3.22 mm		4.06 mm	
$y^+$	$t$	$y^+$	$t$	$y^+$	$t$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]
0.455	3.87	0.384	3.89	3.87	0.493
0.255	6.72	0.204	6.31	6.72	0.316
0.201	10.02	0.095	9.45	9.95	0.259
0.273	6.33			10.02	0.231
0.147	10.28				

Tab. 8.1: Konzentrationsmessdaten Gegenstrommesszelle (Leeheng, 2014)

$x_0 = 4.4 \text{ wt\%}, 19.8^\circ\text{C}$						
2.88 mm		3.22 mm		4.06 mm		height
$y^+$	$t$	$y^+$	$t$	$y^+$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
0.190	9.35	0.238	8.31	0.288	7.68	75.5
0.237	6.79	0.289	5.88	0.375	5.55	54
0.384	3.87	0.450	3.34	0.518	3.14	29
0.589	1.46	0.657	1.25	0.715	1.26	10

Tab. 8.2: Konzentrationsmessdaten neue Messapparatur (Siew, 2015)

### 8.2.2 Messdaten mit konstanter Konzentration

$x_0 = 1.8 \text{ wt\%}, 24.7^\circ\text{C}$						
2.29 mm		2.88 mm		3.22 mm		height
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
1.68	8.50	1.36	7.10	1.57	6.50	58.00
1.50	6.20	1.40	5.10	1.37	4.50	42.00
1.23	3.80	1.05	3.10	1.02	2.80	26.00
0.89	1.50	0.65	1.20	0.56	1.10	10.00

$x_0 = 0.5 \text{ wt\%}, 18.6^\circ\text{C}$						
2.29 mm		2.88 mm		3.22 mm		height
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
0.30	9.50	0.26	7.20	0.24	6.50	64.00
0.27	5.25	0.22	4.00	0.20	3.50	37.00
0.14	1.20	0.09	1.00	0.09	0.90	10.00
$x_0 = 4.4 \text{ wt\%}, 19.8^\circ\text{C}$						
2.88 mm		3.22 mm		4.06 mm		height
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
3.35	9.35	3.15	8.31	2.88	7.68	75.5
3.15	6.79	2.94	5.88	2.59	5.55	54
2.57	3.87	2.30	3.34	2.02	3.14	29
1.73	1.46	1.44	1.25	1.19	1.26	10
$x_0 = 7.6 \text{ wt\%}, 20.3^\circ\text{C}$						
2.29 mm		2.88 mm		3.22 mm		height
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
6.77	10.10	6.69	8.90	6.44	7.80	64.00
5.84	6.50	5.73	5.40	5.60	4.80	37.00
5.19	1.80	3.18	1.50	2.68	1.30	10.00
$x_0 = 7.6 \text{ wt\%}, y_0 = 4 \text{ wt\%}, 20.3^\circ\text{C}$						
2.29 mm		2.88 mm		3.22 mm		height
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
7.35	10.00	6.93	8.15	6.79	7.60	64.00
6.57	5.80	6.28	4.50	6.15	4.10	37.00
5.16	1.60	4.87	1.25	4.77	1.10	10.00

Tab. 8.3: Messdaten mit konstanter Konzentration in kontinuierlicher Phase (Siew, 2015; Reiter, 2016)



## 8.2.3 Konzentrationsprofile, kontinuierliche Phase

lin_1-4_Δx1		lin_2-8_Δx1		lin_2-8_Δx2		lin_0-6_Δx0_a		lin_0-6_Δx0_b		prog_0-6_Δx0		deg_0-6_Δx0	
17.9°C		19.6°C		20.8°C		22.3°C		19.3°C		18.8°C		19.6°C	
$x_{Ac}$	$H$	$x_{Ac}$	$H$	$x_{Ac}$	$H$	$x_{Ac}$	$H$	$x_{Ac}$	$H$	$x_{Ac}$	$H$	$x_{Ac}$	$H$
[wt%]	[cm]	[wt%]	[cm]	[wt%]	[cm]	[wt%]	[cm]	[wt%]	[cm]	[wt%]	[cm]	[wt%]	[cm]
1.11	6	1.96	0	1.96	0	0	0	0.01	0	0.007	0	0.007	0
1.79	19.5	2.25	7.5	2.17	7.5	1.37	7.5	0.07	7.5	0.73	7.5	0.01	7.5
2.04	33	3.93	15	3.14	15	1.87	15	1.65	15	1.01	15	2.11	15
2.61	46.5	3.96	22.5	3.73	22.5	1.90	22.5	1.93	22.5	1.08	22.5	2.87	22.5
2.96	60	3.94	30	3.79	30	2.45	30	1.98	30	1.57	30	3.00	30
3.11	75	5.45	37.5	4.73	37.5	3.78	37.5	2.82	37.5	2.81	37.5	3.83	37.5
		5.97	45	5.52	45	3.78	45	3.81	45	2.94	45	4.81	45
		5.94	52.5	5.61	52.5	3.88	52.5	3.90	52.5	3.17	52.5	4.92	52.5
		6.72	60	6.25	60	5.63	60	4.46	60	5.66	60	5.27	60
		7.55	67.5	7.26	67.5	5.60	67.5	6.06	67.5	5.94	67.5	5.71	67.5
		7.73	75	7.37	75	5.66	75	5.85	75	5.91	75	5.72	75

Tab. 8.4: Konzentrationen in kontinuierlicher Phase über die Höhe (Siew, 2015; Maitz, interne Kommunikation, 2015; Reiter, 2016)

## 8.2.4 Konzentrationsprofile, disperse Phase

<i>Profil lin_1-4_Δx1</i>						
2.29 mm		2.88 mm		3.22 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
1.85	10.2	1.81	8.1	1.77	7.2	64
1.75	7.8	1.59	6.1	1.43	5.4	50.5
1.21	5.6	1.13	4.35	1.05	3.9	37
0.98	3.3	0.75	2.6	0.70	2.35	23.5
0.54	1.2	0.38	1.1	0.35	1.05	10
<i>Profil lin_2-8_Δx1</i>						
2.29 mm		2.88 mm		4.06 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
6.03	11.7	5.40	9.2	4.46	7.9	75.5
5.40	9.8	4.84	7.5	4.02	6.7	65
4.25	7.7	3.75	5.7	3.07	5.1	50.5
3.49	6.3	3.03	4.6	2.49	4.1	41
2.52	3.7	2.20	2.9	1.85	2.6	25.5
1.64	1.8	1.53	1.5	1.19	1.5	13
1.28	0.8	1.24	0.6	1.15	0.7	4.5
<i>lin_2-8_Δx2</i>						
2.29 mm		2.88 mm		4.06 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
6.07	11.3	5.43	8.6	4.45	7.6	75.5
4.81	8.8	4.41	6.8	3.65	6.0	61
3.39	5.5	3.10	4.1	2.46	3.9	40
1.65	2.1	1.42	1.6	1.34	1.6	14.5
1.01	1.1	0.94	0.8	0.77	1.0	7

<i>lin_0-6_Δx0_a</i>						
2.88 mm		3.22 mm		4.06 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
3.58	9.0	3.27	8.3	2.73	7.5	75
3.43	7.7	3.15	6.9	2.62	6.1	64
2.22	5.6	1.98	5.1	1.69	5.0	49.5
1.74	4.0	1.64	4.0	1.46	3.9	39
0.79	2.6	0.77	2.5	0.62	2.5	24.5
0.51	1.5	0.45	1.5	0.35	1.5	14.5
0.15	0.8	0.20	0.8	0.17	0.9	6.5
<i>lin_0-6_Δx0_b</i>						
2.88 mm		3.22 mm		4.06 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
3.65	8.5	3.43	8.2	2.81	7.4	75
2.80	7.7	2.51	6.9	2.19	6.4	65
1.75	5.6	1.64	5.1	1.43	4.8	49.5
1.09	4.1	1.05	3.9	0.90	3.9	39
0.60	2.6	0.52	2.5	0.41	2.6	26
0.16	1.7	0.15	1.6	0.16	1.7	17
0.02	0.8	0.03	0.8	0.03	0.9	5.5
<i>deg_0-6_Δx0</i>						
2.88 mm		3.22 mm		4.06 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
4.20	8.4	3.96	8.2	3.43	7.3	75
3.54	7.2	3.77	6.6	3.05	6.4	65
3.13	6.7	2.87	6.0	2.59	5.8	59
2.58	5.6	2.38	5.2	1.99	5.0	50.5
2.11	4.2	1.90	4.0	1.66	4.0	39.5
0.97	2.5	0.86	2.4	0.66	2.4	24
0.35	2.6	0.29	1.9	0.34	1.9	13.5
0.04	0.7	0.05	0.7	0.10	0.9	5.5

<i>prog_0-6_Δx0</i>						
2.88 mm		3.22 mm		4.06 mm		
$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$y_{Ac}$	$t$	$h$
[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[wt%]	[sec]	[cm]
3.51	8.8	3.13	8.0	2.68	7.3	75
2.71	7.2	2.54	6.6	2.07	6.3	65
1.53	5.4	1.37	5.1	1.21	4.9	50
0.87	3.8	0.82	3.6	0.70	3.7	38
0.31	2.5	0.29	2.4	0.25	2.5	25
0.17	1.7	0.15	1.7	0.14	1.8	16
0.06	0.9	0.11	0.9	0.05	1.1	7

Tab. 8.5: Konzentrationen in disperser Phase und Verweilzeit über die Höhe für verschiedene Tropfengrößen und Profile (Siew, 2015; Maitz, interne Kommunikation, 2015; Reiter, 2016)

$t$  ... Verweilzeit

$y_{Ac}$  ... Acetonkonzentration in der dispersen Phase bei der jeweiligen Höhe  $h$