



Andreas Pirschner, BSc

Reaktordesign zur partiellen Ligninfällung mit CO₂

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Marlene Kienberger

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 Masterarbeit identisch.

30.10.2017

Datum



Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Siebenhofer sowie dem gesamten Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik dafür bedanken, dass sie die Abwicklung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Betreuerin Marlene Kienberger sowie an Thomas Pichler für die fachliche Unterstützung und die vielen wertvollen Gespräche während meiner Zeit am Institut.

Danken möchte ich auch meinen Freunden die mich während meiner Studienzeit begleitet haben und mich menschlich und sozial auf eine neue Ebene gebracht haben.

Darüber hinaus gilt ein besonderer Dank meiner gesamten Familie, allen voran meiner Mutter und meinem Vater, auf die ich mich in den letzten Jahren bedingungslos verlassen konnte.

Kurzfassung

Neben Zellulose ist Lignin das zweithäufigste Bio-Polymer weltweit. Lignin fällt bei der Zellstoffkochung als Nebenprodukt an. Durch die thermische Verwertung des Lignins wird der Kochungsprozess weitgehend energieautark betrieben. Im Rahmen des Umstieges zu einem biobasierten Wirtschaftssystem stellt die Abtrennung und Reinigung des Lignins im Sinne der Generierung von höherwertigen Produkten eine sinnvolle Alternative zur thermischen Verwertung dar. LignoBoost und LignoForce sind Stand der Technik-Verfahren zur Ligninabtrennung. Ziel dieser Arbeit ist es, ein neues Apparatekonzept zur Ligninfällung zu entwickeln und einen Reaktor in Betrieb zu nehmen.

Der Fällungsreaktor lässt sich mit empirischen Modellen beschreiben und eine Inbetriebnahme im Batch-Betrieb wird durchgeführt.

Die Ligninfällung erfolgt mit CO_2 bei pH-Werten größer 9. Zur Beurteilung der Ligninfällung mit dem erarbeiteten Reaktorkonzept werden Experimente mit reinem CO_2 und mit einem Gasgemisch aus N_2 und CO_2 , welches einen industriellen Abgasstrom simuliert, bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Zur Auswertung der Daten wird über einen NDIR-Sensor die Abgaskonzentration des Reaktors aufgezeichnet und der pH Verlauf während der Experimente dokumentiert. Die Ergebnisse der Experimente zeigen, dass sowohl die Versuchstemperatur als auch die Eingangskonzentration an CO_2 die Fällungsdauer beeinflussen. Die verbrauchte Menge an H^+ -Ionen wird berechnet und mit einem Referenzwert aus einem Titrationsversuch verglichen. Der Einfluss auf die Eigenschaften des gefällten Lignins und damit auf die Filtration wurde nicht quantifiziert.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass das entwickelte Reaktorkonzept für die Ligninfällung verwendet werden kann.

Abstract

Beside cellulose, lignin is the second most bio-polymer worldwide. Lignin is a by-product in the pulp processing. During the chemical recovery cycle the lignin is burned, which leads to a widely energy-self-sufficient operation of the pulping process. The pulp and paper industry may serve as a backbone in a future bio-economy. Therefore, lignin precipitation in terms of added value processing respectively the generation of high quality products from lignin is targeted. LignoBoost and LignoForce are state of the art technologies for lignin isolation and purification. The aim of the present work is to develop, evaluate and operate a new reactor design for the lignin isolation.

The precipitation reactor can be described by empirical models and is operated in batch mode.

The precipitation of lignin is performed at a pH level above 9. To evaluate the precipitation with the present reactor design experiments with pure CO₂ and a mixture of N₂ and CO₂ are performed at different temperatures. The mixture of N₂/CO₂ is used to simulate an industrial flue gas.

To analyse the data of the experiments, the CO₂ off-gas concentration is measured with an NDIR-sensor and the pH over time is documented. As the results show, there is an influence on the needed time for the precipitation caused by temperature as well as by the feed concentration of the gas. The consumption of hydrogen ions is compared to a reference value from a titration experiment.

The results of this work show, that the developed reactor design is well suited to separate lignin by precipitation.

Inhalt

1	Einleitung	3
1.1	Aufgabenstellung.....	4
2	Stand der Technik und Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Kraftprozess	5
2.2	Lignin	6
2.3	Schwarzlauge.....	9
2.4	Stand der Technik	11
2.5	Mechanismus der Ligninfällung	12
2.6	Airlift-Pumpe und Airlift-Reaktor	13
3	Konzeptentwicklung.....	18
4	Modellierung der Leistung der Airlift-Pumpe	21
4.1	Modellierung.....	21
4.1.1	Drift Flux Modelle.....	25
4.2	Darstellung und Vergleich der Modelle	28
4.3	Validierung der Modelle	31
4.3.1	Verwendete Komponenten zur Validierung	31
4.4	Gaszufuhr und Strahlzerfall	39
5	Versuchsaufbau	46
5.1	Reaktoraufbau.....	47
5.2	Verwendete Instrumente und Chemikalien	50
5.3	Sensorverschaltung und Gasanalyse	51
5.3.1	CO ₂ -Sensor	51
5.4	Inbetriebnahme des Sensors.....	54
5.5	Inbetriebnahme und erster Versuchsaufbau	55
5.5.1	Inbetriebnahmeversuch	57
6	Versuchsdurchführung	63
7	Versuchsauswertung	67
7.1	Experiment 70/100 (1)	68
7.1.1	Durchführung.....	68
7.1.2	Diskussion des Versuchsverlaufs.....	69
7.2	Experiment 70/100 (2)	70
7.2.1	Durchführung	70
7.2.2	Diskussion des Versuchsverlaufes.....	71
7.3	Experiment 50/100	74
7.3.1	Durchführung	74
7.3.2	Vergleich der Versuchstemperaturen.....	75

7.4	Experiment 70/16 (1)	77
7.4.1	Durchführung	77
7.4.2	Schaumbildung	78
7.4.3	Auswertung der CO ₂ Absorption	78
7.4.4	Vergleich der Versuchsdauer	87
7.5	Experiment 70/16 (2)	89
7.5.1	Durchführung	89
7.5.2	Auswertung der CO ₂ Absorption	90
7.5.3	Interpretation der Fehlerberechnung	93
7.5.4	Vergleich der Versuchsdauer	94
7.6	Abschätzung der Umwälzungen	95
8	Zusammenfassung	96
9	Verzeichnisse	98
9.1	Symbolverzeichnis	98
9.2	Literaturverzeichnis	101
10	Anhang	104

1 Einleitung

In Zeiten globaler Erwärmung und globaler ökonomischer Herausforderungen spielt die Steigerung der Nachhaltigkeit eine essentielle Rolle. Für die Papier- und Zellstoffindustrie stellt das Konzept der Bioraffinerie eine vielversprechende Alternative zur Erweiterung der klassischen Fertigung dar. In einer Bioraffinerie wird Biomasse basierend auf den drei Säulen der biobasierten Ökonomie „bio-fuels“, „bio-energy“ und „bio-products“ in Bioenergie sowie in verschiedene Materialien und Chemikalien umgewandelt. Das in der Papier- und Zellstoff Industrie anfallende Lignin besitzt im Sinne einer ökologischen Betrachtung ein außerordentliches Potential, da es neben Zellulose das zweithäufigste Bio-Polymer auf der Erde ist. Lignin wird im Chemikalienkreislauf der Zellstoffkochung verbrannt und dient der Zellstoffkochung als Brennstoff. Weitere Nutzungsformen sind bereits in der Zellstoff- und Papierfabrik die Erzeugung von Ökostrom, Energie, Dampf oder Synthesegas. Außerdem sind potentielle Anwendungen für Kraft-Lignin hochwertige Produkte wie Klebstoffe, Füllstoffe für thermoplastische Kunststoffe oder Karbonfasern. Dies ermöglicht die Erweiterung des Produktportfolios der klassischen Papier- und Zellstoffindustrie. Darüber hinaus kann durch Entnahme von Lignin aus der Produktionslinie der Recovery Boiler entlastet und somit eine Erhöhung der gesamten Produktionsleistung ermöglicht werden. Zur Gewinnung von Lignin aus der Ablauge der Zellstoffproduktion wurden verschiedene Fällungsverfahren entwickelt. Generell erfolgt die Ligninfällung durch Ansäuern der Lauge, das Lignin fällt ab einem pH-Wert von ca. 11, abhängig von der Qualität und Eigenschaft der Schwarzlauge, aus. Die vorliegende Arbeit behandelt die Ausnutzung von betriebsinternen CO₂ als Fällungsmittel, im Vergleich zu den etablierten Prozessen kann durch die Substitution von CO₂ aus der Flasche mit CO₂ aus einem Abgasstrom das ökologischen Potentials der Ligninisolierung gesteigert werden. [1–3]

1.1 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Inbetriebnahme und Apparateoptimierung eines bestehenden Reaktors zur partiellen Ligninfällung aus Schwarzlauge des Kraft-Prozesses. Die grundlegende Ausführung, Konstruktion und Inbetriebnahme mit dem Testsystem Wasser-Luft des Reaktors erfolgte in einer zuvor durchgeführten Arbeit. Der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise des Reaktors sollen sich dabei grundsätzlich von den bereits vorhandenen, patentierten Methoden zur Ligninfällung (LignoBoost, LignoForce) abgrenzen.

Die partielle Ligninfällung soll bei pH-Werten über 9 stattfinden. Bei diesen Rahmenbedingungen bleibt das in der Mutterlauge gebildete H_2S größtenteils in der Flüssigkeit. Als Fällungsmittel dient Kohlendioxid. Durch die Verwendung von CO_2 wird bei der Fällung die Matrix der Mutterlauge nicht verändert und eine Rückeinspeisung der restlichen Lauge in den Gesamtprozess ist möglich. Die Schwarzlauge soll nach der ersten Eindampfstufe (siehe Abb. 2-1) mit einem Trockensubstanzgehalt von ~35% abgetrennt werden. Dem Versuchsaufbau liegt das Prinzip der Mammutpumpe zugrunde, wobei die Apparateausführung im Zuge dieser Arbeit verifiziert wird. Das in den Reaktor eingeführte Fällungsmittel dient neben der pH-Wert Reduzierung im System auch der Induzierung einer gerichteten Strömung im Reaktor.

Für die Versuchsdurchführung zur partiellen Ligninfällung werden Versuche mit reinem CO_2 und Versuche mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und CO_2 durchgeführt werden. Das Gasgemisch mit einer CO_2 Konzentration von 16% bildet den in der Industrie anfallenden CO_2 -haltigen Abgasstromes ab.

Die zur Durchführung der Fällung notwendige Analytik und Peripherie wie beispielsweise eine Abgasmessung oder die optimale Laugenzufuhr werden im Zuge dieser Arbeit abgeklärt/ausgelegt und in das Konzept integriert.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des FFG geförderten Projekts Flippr² in Kooperation mit der Mondi Frantschach GmbH, Sappi Austria Produktions- GmbH & Co KG, Zellstoff Pöls AG, Universität für Bodenkultur Wien und der Universität Graz durchgeführt.

2 Stand der Technik und Theoretische Grundlagen

2.1 Kraftprozess

Bei der Herstellung von Papier im industriellen Maßstab stellt Lignin ein Nebenprodukt der Zellstoffkochung dar. Die Entfernung des Lignins aus dem Holz erfolgt über einen chemischen Aufschluss. Gängige Verfahren zum chemischen Aufschluss von Holz sind das Sulfitverfahren oder der Kraft-Aufschluss, wobei der Kraft-Aufschluss am häufigsten zum Einsatz kommt. Der Kraft-Aufschluss bietet den Vorteil einer einfachen Rückgewinnung der Chemikalien nach der Kochung, die Möglichkeit zur Bearbeitung jeder beliebigen Holzart und die Zellstoff-Bleichung auf eine maximale Helligkeit. [4]

Ein Schema des Kraft-Prozesses ist in Abb. 2-1 dargestellt. Nach der mechanischen Vorbereitung wird bei der Kochung mit den Aufschlusschemikalien NaOH und Na₂S Lignin aus den Hackschnitzeln entfernt. Nach der Kochung enthält die Lauge neben den Kochchemikalien die Holzabbauprodukte Lignin, anderen organische Substanzen (z.B. Polysaccharine und Carbonsäuren) und anorganischen Komponenten. Die Lauge wird als Schwarzlauge (BL) bezeichnet und dabei vom Zellstoff zur Chemikalienrückgewinnung abgetrennt (siehe Abb. 2-1). Die Schwarzlauge wird in mehreren Stufen eingedampft, wobei der Trockensubstanzanteil von ca. 15% auf bis zu 80% erhöht wird. [4,5]

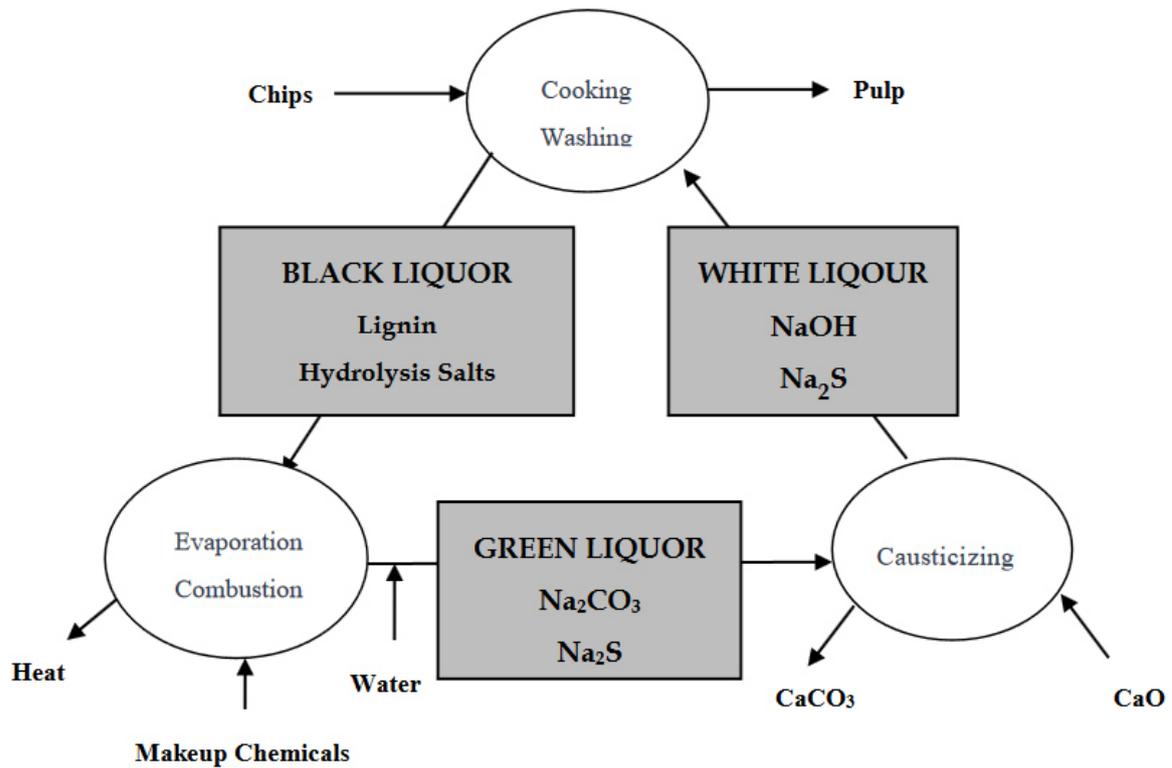


Abb. 2-1: Schematische Darstellung des Kraft-Prozesses zum Holzaufschluss [6]

2.2 Lignin

Die drei Hauptkomponenten von Holz sind Zellulose, Hemicellulose und Lignin. Lignin ist ein dreidimensionales, heterogenes Polymer und neben Zellulose das zweithäufigste Bio-Polymer auf der Erde. Für Biomasse liefert Lignin die nötige Steifigkeit und ist verantwortlich für mechanische Eigenschaften, hydrophobes Verhalten sowie Resistenz gegen bakteriellen Abbau. Der Ligninanteil variiert je nach Holzklasse zwischen 18-25% für Hartholz und 25-35% für Weichholz. [5,6]

Die Grundbausteine von Lignin sind wie in Abb. 2-2 dargestellt Phenylpropan Einheiten. Die Phenylpropan Einheiten gehen sowohl Ether (C-O-C) Bindungen als auch Kohlenstoff-Kohlenstoff (C-C) Bindungen ein. [2] Die Ether Bindungen dominieren jedoch und steuern ca. zwei Drittel der Verbindungen bei. Die Verzweigungen des Lignins sind zufälliger Natur. [5]

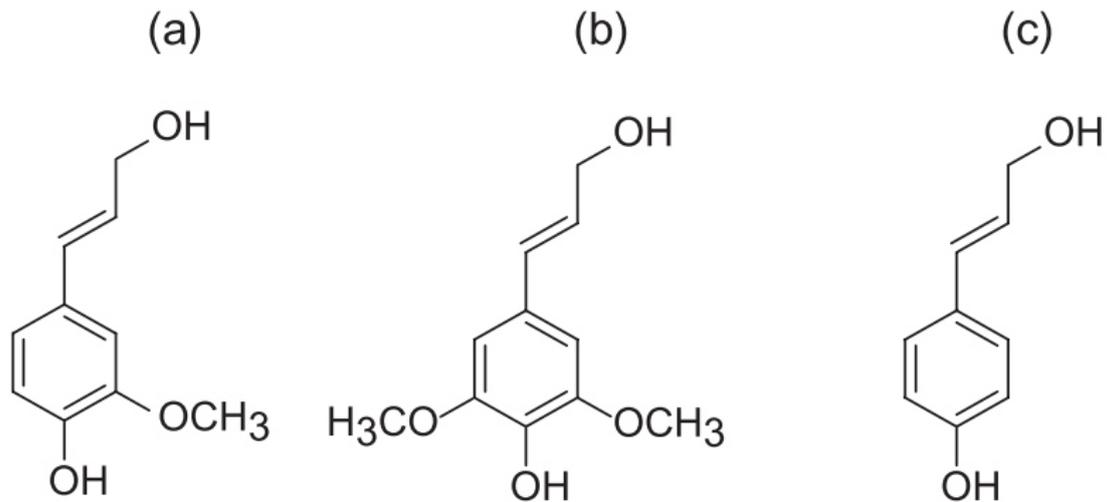


Abb. 2-2: Grundbausteine von Lignin. (a) Coniferyl Alkohol, (b) Sinapyl Alkohol, (c) p-Coumaryl Alkohol [33]

Das gewonnene Lignin kann in der Zellstoff- oder Papierfabrik zur Senkung des Erdgasverbrauchs im Kalkofen dienen oder verkauft werden. Darüber hinaus kann Lignin im Sinne einer „added-value“ Prozessierung als Grundchemikalie für höherwertige Produkte wie beispielweise Karbonfasern dienen. Tab. 2-1 zeigt mögliche Anwendungsgebiete von Lignin.

Anwendung	Produkte
Synthesegas	Methanol, DME, Ethanol, Mischalkohole, Fischer-Tropsch Flüssigkeiten, C1-C7 Gase
Hydrogencarbonate	Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, Styrol, Biphenyle
Phenole	Phenol, Brenzcatechin, Kresole, Syringol, Guajacol
Chemikalien	Vanillin, Vanillinsäure, DMSO, aromatische Säuren, freie Carbonsäuren, Syringaldehyd, Cyclohexanol
Makromoleküle	Carbonfasern, Füllstoffe, Verbundwerkstoffe, Klebstoffe, Bindemittel

Tab. 2-1: Mögliche Anwendungsgebiete von Lignin [5]

Neben dem Vorteil der Erschließung neuer Märkte bringt die Abtrennung von Lignin aus Schwarzlauge, durch die Entlastung des Recovery Boilers einen weiteren entscheidenden Vorteil für die Zellstoff- und Papierindustrie mit sich. Lignin liefert bei der Verbrennung den größten Anteil zum Heizwert der Schwarzlauge. Da es in Zellstofffabriken zu einer Kapazitätsauslastung des Recovery Boilers in Kombination mit einer Reduktion der gesamten Produktionsauslastung kommen kann, bringt eine Reduktion des Ligninanteils der zu verbrennenden Schwarzlauge eine Entlastung des Recovery Boiler mit sich. Eine Produktionssteigerung wird dadurch auch ohne den Umbau des Recovery Boiler möglich. [5]

2.3 Schwarzlauge

Schwarzlauge fällt nach dem Kochprozess an (siehe Abb. 2-1). Schwarzlauge hat bei Raumtemperatur einen pH-Wert von 12,5-13 und einen Trockensubstanzanteil nach der letzten Eindampfstufe von bis zu 80%. Der Anteil und die Eigenschaften der organischen und anorganischen Komponenten in der Schwarzlauge unterscheiden sich von Zellstofffabrik zu Zellstofffabrik. Dies ist auf eine natürliche Variation der Beschaffenheit des aufgeschlossenen Holzes sowie unterschiedliche Bedingungen bzw. Variation der Einsatzstoffe im Kochungsprozess zurückzuführen. [5,7]

Der Lignin Anteil in der Trockensubstanz beträgt 30-45%. Freie Carbonsäuren und anorganische Substanzen bilden neben Lignin zu je ~30% den Hauptbestandteil der Trockensubstanz der Schwarzlauge. Eine exakte Aufschlüsselung für Kiefer (Weichholz, pine) und Birke (Hartholz, birch) ist in Tab. 2-2 gegeben. Die Hauptanteile der anorganischen Begleitstoffe sind die Kationen Na^+ und K^+ sowie die Anionen Cl^- , HS^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und CO_3^{2-} . Organische Begleitkomponenten sind aufgrund der vorliegenden alkalischen Bedingungen meist vollständig gelöst. Aufgrund der Dissoziation der anorganischen Salze ist die Ionenstärke von Schwarzlauge hoch. Die anorganischen Ionen bilden zusammen mit den organischen Substanzen ein komplexes Mehrkomponentensystem von Elektrolyten und Makromolekülen. Das Verhalten von Lignin und in weiterer Folge dessen Interaktion mit anderen Komponenten ist ausschlaggebend für die Eigenschaften der Schwarzlauge. [5]

Chemische Spezies	Kiefer	Birke
Lignin	31	25
- Hohes Molekulargewicht (>500 Da)	28	22
- Niedriges Molekulargewicht (<500 Da)	3	3
Freie Carbonsäuren	29	31
- Essigsäure	4	8
- Ameisensäure	6	4
- andere Monocarbonsäuren	16	17
- Dicarbonsäuren	3	2
Andere organische Stoffe	7	11
- Extraktstoffe	4	3
- Polysaccharide	2	7
- Andere	1	1
Anorganische Stoffe	33	33
- andere anorganische Komponenten	22	22
- Natrium	11	11

Tab. 2-2: Chemische Zusammensetzung (in Prozent Trockensubstanzanteil) der Schwarzlauge am Beispiel von Kiefer (Weichholz, Pine) bzw. Birke (Hartholz, Birch) [5]

2.4 Stand der Technik

Über die Verfahrensstufen Fällung oder Ultrafiltration kann Lignin aus Schwarzlauge extrahiert werden. Fällungsverfahren mit einer Säure liefern eine höhere Ausbeute bei geringeren Kosten. Der Vorteil in der Ultrafiltration liegt darin, dass keine Temperatur und pH-Wert Anpassung notwendig ist.

Stand der Technik ist die Ligninfällung durch Absenkung des pH-Wertes auf einen Wert in der Größenordnung von 10 durch Ansäuern. Dem Fällungsvorgang folgen eine Filtration und ein Waschschriff. Diese Vorgehensweise ist oft mit einer kompletten oder teilweisen Verstopfung des Filterkuchens verbunden. [1]

Der LignoBoost Prozess ist einer der zwei Stand der Technik Verfahren für die Ligninfällung die kommerziell genutzt werden. Durch einen zusätzlichen Re-Slurry Schritt wird das Problem der Filterkuchenverstopfung reduziert, was zu einer höheren Reinheit des Lignins führt. In einem ersten Schritt wird der pH-Wert der Schwarzlauge mit Hilfe von CO₂ bei einer Temperatur von 60-80 °C auf 9-10 reduziert. Danach wird das gefällte Lignin in einer Filterpresse abgetrennt (erste Filtration). Im Gegensatz zu einem traditionellen Fällungsverfahren wird der Filterkuchen im nächsten Schritt mit einem Teilstrom des Filtrates der zweiten Filtration vermischt. Durch Zugabe von Schwefelsäure sind die Bedingungen (pH-Wert und Temperatur) dieses Re-Slurry ident jenen des abschließenden Waschvorganges was zu geringen Unterschieden des pH-Wertes sowie der Ionenstärke zwischen Lauge und Waschflüssigkeit führt. [1]

Neben dem LignoBoost Prozess wird das LignoForce Verfahren kommerziell für die Ligninfällung angewandt. Bei diesem Verfahren wird in einem ersten Schritt die Schwarzlauge mit Sauerstoff bei einer Temperatur von ~80°C oxidiert. Durch den Oxidationsschritt verbessert sich die Filtrierbarkeit, der Chemikalienbedarf der anschließenden Fällung wird gesenkt und die Ausgasung von schwefelhaltigen Verbindungen in allen Prozessschritten reduziert. In einem zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Ligninfällung durch CO₂ bei einer Temperatur von 65-75 °C. Der pH-Wert wird dabei auf 9.5-10 reduziert. Anschließend folgt bei niedrigen Temperaturen (60-65°C) und unter geringer Rührung ein Aging-Schritt, durch welchen die Filtrierbarkeit des Lignins verbessert wird. Danach wird der Lignin Slurry in einer Filterpresse gefiltert.

Der Filterkuchen wird in der Filterpresse mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, ausgepresst und getrocknet. [8,9]

2.5 Mechanismus der Ligninfällung

Der erste Schritt der Ligninfällung durch eine Säure (CO₂, Schwefelsäure) ist die Protonierung der ionisierten Phenolgruppen des Lignin-Makromoleküls. Das Gleichgewicht der Dissoziation/Protonierung der Phenolgruppen an der Oberfläche des Lignins kann schematisch nach Gleichung 2-1 dargestellt werden:



L stellt das Lignin Makromolekül dar und –OH die Phenolgruppe an dessen Oberfläche.

Basierend auf der DLVO Theorie beruht die Stabilität von Lignin in Schwarzlauge auf einer Wechselwirkung zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften. Überwiegen Anziehungskräfte (z.B. van der Waals Kräfte), kommt es zur Aggregation im System, das Lignin fällt aus. Überwiegen die Abstoßungskräfte zwischen den Lignin Molekülen bleibt das Lignin in Lösung. Das Gleichgewicht dieser beiden Kräfte hängt von der Struktur des Lignins (Molekulargewicht und funktionelle Gruppen) und den Bedingungen der Lösung (pH-Wert, Temperatur und Ionenstärke) ab.

Die Ausfällung von Lignin durch Ansäuerung aus Schwarzlauge kann folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund der Dissoziation der Phenolgruppen unter alkalischen Bedingungen sind die Lignin Moleküle negativ geladen und gehen in Lösung. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte stabilisieren das Lignin, es bleibt daher in Lösung. Durch Zugabe einer Säure nimmt die H⁺-Ionenkonzentration in der Lösung zu und die H⁺-Ionen protonieren die negativ geladenen Phenolgruppen. Dadurch werden die Ladungen an der Moleküloberfläche neutralisiert und die Abstoßungskräfte nehmen ab. Das heißt die Anziehungskräfte dominieren, was zu einer Aggregation

von Lignin Molekülen, und in weitere Folge zu einer Ausfällung aus der Lösung führt. [5]

2.6 Airlift-Pumpe und Airlift-Reaktor

Das grundlegende Funktionsprinzip des Reaktors zur Ligninfällung wurde in der Aufgabenstellung bereits definiert. Das Prinzip der Mammutpumpe ermöglicht eine Förderung einer Flüssigkeit zwischen zwei unterschiedlichen Höhenniveaus und findet u.a. Anwendung in der Förderung von feststoffbeladenen Flüssigkeiten. In der Industrie werden Mammutpumpen in der Regel als Airlift-Pumpen (ALP) bezeichnet.

Abb. 2-3 zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip einer ALP. Die ALP besteht aus einem Förderrohr welches in ein Flüssigkeitsreservoir getaucht wird. Über einen zweiten Schenkel wird (komprimiertes) Gas in das Förderrohr induziert. Durch den entstehenden Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und dem Gas/Flüssigkeits-Gemisch stellt sich eine Strömung ein. Der in Flüssigkeit getauchte Anteil des Förderrohres sollte über 50% sein. ALP haben einen geringen Wirkungsgrad, da das Bereitstellen von komprimierter Luft einen teurer Verfahrensprozess darstellt. [10,11]

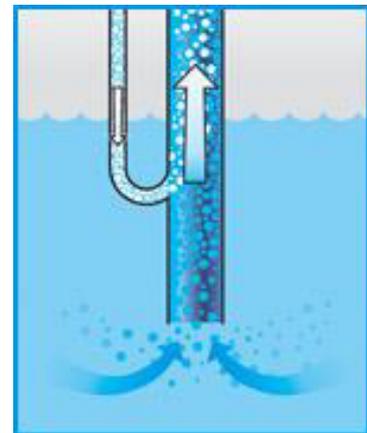


Abb. 2-3: Funktionsprinzip einer ALP. Linker Schenkel: Gaszufuhr. Rechter Schenkel: Förderrohr. Flüssigkeitstransport in Folge Dichteunterschied [34]

Diese Funktion angewandt auf einen mit Flüssigkeit gefüllten, geschlossenen Behälter wird in der Praxis als Airlift-Reaktor (ALR) bezeichnet, welche eine breite Anwendung an Applikationen besitzen.

ALR besitzen keine bewegten Teile (vgl. Rührreaktor), was in weiterer Konsequenz zu einem geringeren Energieeintrag in das System führt. Der Aufbau des Reaktors ist simpel und die Anschaffungskosten sind in der Regel relativ gering. Die Scherbeanspruchung ist über den Reaktor annähernd homogen verteilt. Durch die induzierte Zirkulation der Flüssigkeit durch den eingebrachten Gasstrom wird eine Verwirbelung

von Feststoffpartikeln in einem einfachen, aber sehr effektiven Weg erreicht. Dadurch ermöglichen ALRs Anwendungen in denen Gas, Flüssigkeit und Feststoff in Kontakt gebracht werden sollen. [12,13]

ALRs können in mehrere unterschiedliche Bauformen unterteilt werden. Bei den Internal-Loop Airlift-Reaktoren (IL-ALR) wird im Reaktor ein Umlenklech oder ein Hohlzylinder (Draft Tube) installiert, um die für die Zirkulation der Flüssigkeit benötigten Kanäle zu generieren. Die installierten Bauteile werden in weiterer Folge vom Fluid durch bzw. umströmt.

External-Loop Airlift-Reaktoren (EL-ALR) unterscheiden sich von IL-ALR dadurch, dass die Zirkulation der Flüssigkeit in getrennten Kanälen erzeugt wird. Diese Kanäle werden am oberen bzw. unteren Ende mit Verbindungselementen (z.B. Rohren) verbunden. (siehe Bauform c.) in Abb. 2-4). Bauform a.) und b.) aus Abb. 2-4 sind Beispiele für IL-ALRs.

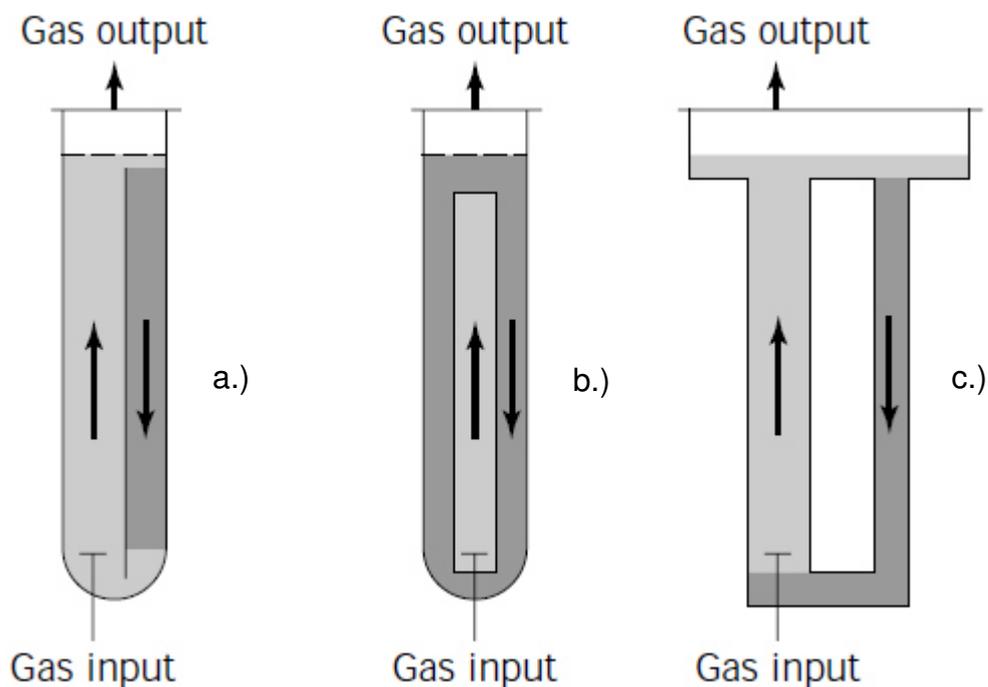


Abb. 2-4: Bauformen der ALR. a.) und b.): IL-ALR. c.) EL-ALR [14] (modifiziert)

Die beiden Bauformen bestehen aus vier verschiedenen Zonen (Abb. 2-5) mit unterschiedlichen Fließeigenschaften. Diese Zonen sind:

- Riser: Dient zur Gaszufuhr in Bodennähe des Reaktors. Die Richtung der Fluidströmung ist nach oben gerichtet der Phasenkontakt zwischen Gas und Flüssigkeit ist hier am stärksten ausgeprägt.
- Downcomer: Diese Zone des Reaktors verläuft parallel zur Riser Zone und ist am oberen bzw. unteren Ende der Riser Zone mit jener verbunden. Die Fluidströmung im Downcomer ist nach unten gerichtet.
- Bottom (Base): Diese Zone des ALRs dient zur Verbindung der Riser Zone mit der Downcomer Zone und ist in der Regel sehr einfach ausgeführt. Eine wichtige geometrische Größe stellt die Bottom Clearance (C_B) dar (siehe Abb. 2-5)
- Gas-separator (Top): Dient zur Verbindung des Risers mit der Downcomer am oberen Ende des Reaktors. Dieser Abschnitt erleichtert die Rezirkulation der Flüssigphase sowie die Gasentweichung.

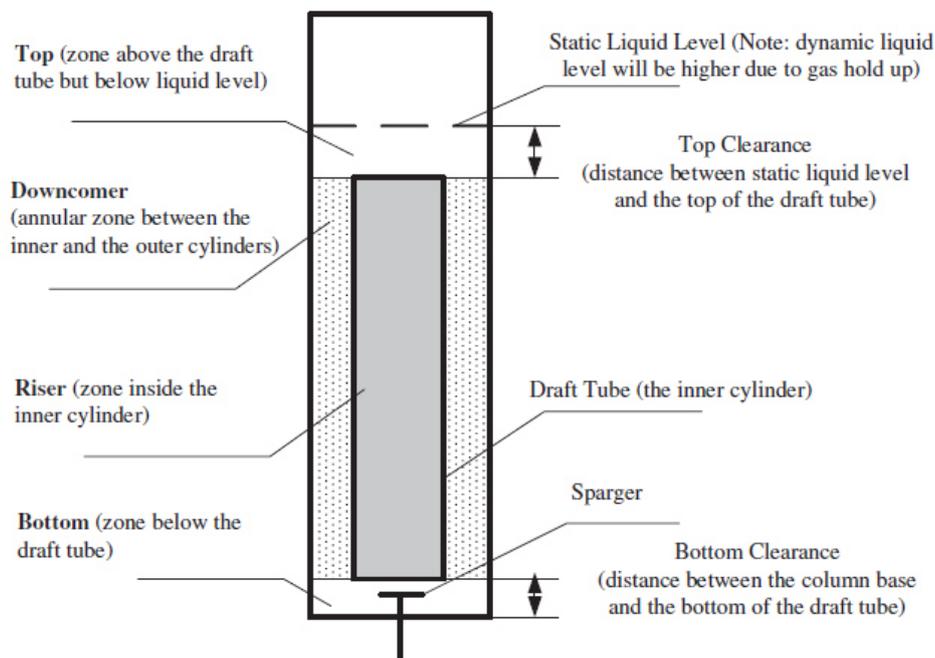


Abb. 2-5: Aufbau eines IL-ALR mit Kennzeichnung aller wichtigen Hauptkomponenten, Zonen und Abmessungen [15]

Die für den Fällungsreaktor relevante Bauform ist der IL-ALR. Um einen IL-ALR auszulegen ist es wichtig, das hydrodynamische Verhalten des Apparates zu verstehen. Im Wesentlichen ist eine Beurteilung des Gas Holdup's und der Geschwindigkeit der zirkulierenden Flüssigkeit erforderlich.

Nach Bentifraouine et al. [16] haben folgende Parameter bei gegebener Leerrohrgeschwindigkeit des Gases Einfluss auf das Verhalten des IL-ALR:

- Physikalische Eigenschaften des Gases und der Flüssigkeit
- Flächenverhältnis Downcomer/Riser (A_d/A_r)
- Geometrie des Bodens und des Gasseparators
- Flüssigkeitsvolumen (Flüssigkeitsspiegel)
- Reaktorhöhe
- Gasverteiler

Bezogen auf das endgültige Reaktordesign sind die Parameter Viskosität, Geometrie der Bottom Clearance und die Position des Gasverters von maßgeblicher Bedeutung.

Ergebnisse aus der Literatur zeigen, dass der Stoffübergangskoeffizient mit steigender Viskosität der Flüssigkeit sinkt. Die gleiche Wirkung auf den Stoffübergangskoeffizienten verursacht auch eine Zunahme des Feststoffanteiles im System. Ein erhöhter Feststoffanteil senkt in weiterer Folge den Gas Holdup, da die freie zu durchströmende Querschnittsfläche für die Gasblasen abnimmt und so mehr Gasblasen koaleszieren [17].

Kilonzo et al. [18] untersuchten den Einfluss der Variation der Bottom Clearance auf den Gas Holdup in einem rechteckigen IL-ALR mit zwei Riser Zonen. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl der Gas Holdup in der Downcomer als auch im Riser mit abnehmender Bottom Clearance zunimmt.

Ähnlich wie bei Blasensäulen wird die Düse bei ALRs häufig am Boden des Reaktors platziert. Diese Position ist für IL-ALRs nicht optimal, wie Chisti & Moo-Young [19] zeigen. Blasen, welche durch die Downcomer Zone in die Riser Zone rezirkulieren, verdrängen frische Gasblasen, welche aus dem Gasverteiler in den Reaktor dispergiert werden, was in weitere Folge zu Koaleszenz der Gasblasen führen kann (Abb. 2-6). Die Positionierung der Düse am unteren Ende der Riser Zone führt zu einer deutlich besseren Verteilung der frisch dispergierten Gasblasen.

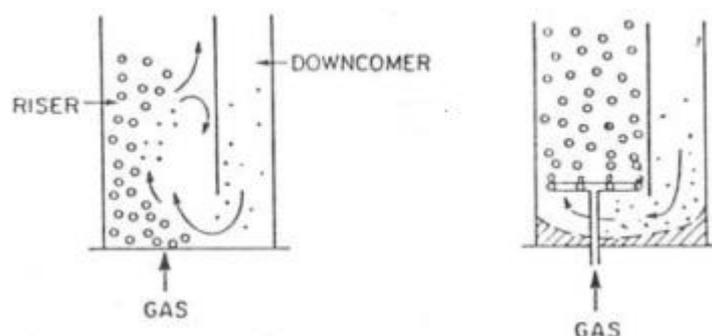


Abb. 2-6: Einfluss der Düsenposition in einem IL-ALR mit Blechteilung auf die Blasenverteilung in der Riser Zone [19] (modifiziert)

Eine Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit des Gases führt im gesamten Reaktor zu einer Erhöhung der Flüssigkeitgeschwindigkeit. Bei hohen Gasdurchsätzen kann dies zum Einstellen eines Plateauwertes führen [17,20].

ALRs finden ihre Hauptanwendung als Bioreaktoren, bei Prozessen mit Feststoffkatalysatoren, zur Herstellung von Biopharma mit fragilen Zellen, zur Zellkultivierung und in der Wasseraufbereitung. Hauptziel bei der Anwendung von ALR ist es unter anderem, einen guten Stoffübergang zu gewährleisten. [13]

Bei Anwendungen mit Feststoffpartikeln oder Zellen im Stoffsystem bietet das Konzept des ALRs den Vorteil, dass durch die Gasführung und die Zirkulationsbewegung diese in Schwebelage gehalten werden können. Zudem kommt es je nach Wahl der Einflussparameter zu einer mehr oder weniger starken Rezirkulation von Gasblasen.

3 Konzeptentwicklung

Bezogen auf die Fällung von Lignin aus Schwarzlauge ergeben sich bei der Reaktorausführung als ALR folgende Problemstellungen:

- Während der Fällung wird das ausgefällte Lignin durch das angestrebte Funktionsprinzip teilweise in Schwebelage gehalten. Dies könnte bei einer kontinuierlichen Betriebsweise entscheidende Nachteile hinsichtlich der Sedimentation mit sich bringen.
- Eine Rezirkulation von Gasblasen wird nicht angestrebt:
 - Bei Experimenten mit einem Abgasstrom würde dies zu einem hohen Inertgasanteil im System führen
 - Die Rezirkulation von teilweise absorbiertem CO_2 führt zu einer Abnahme des treibenden Gefälles (Abnahme der Konzentrationsdifferenz)
- Abschätzung/Berechnung der Flüssigkeitsströmung nicht möglich: Zur Berechnung dieser würde eine Differenzdruckmessung im Reaktor benötigt werden, welche bei dem vorhandenen Equipment aber nicht installiert werden kann

Zur Minimierung dieser Nachteile wird der Fällungsreaktor als eine Kombination von ALP und ALR ausgeführt. Dies wird dadurch erreicht, dass der Flüssigkeitsspiegel während des Betriebes im Reaktor stets unterhalb des höchsten Punktes des Draft Tubes gehalten wird. Abb. 3-1 gibt schematisch das Reaktordesign wieder. Im Unterschied zu einer klassischen ALP wird die angesaugte Flüssigkeit im unteren Bereich des Draft Tubes nicht in ein separates Reservoir gefördert, sondern im oberen Bereich des Draft Tubes wieder in den Reaktor zurückgespeist. Dadurch ergibt sich ähnlich eines ALRs eine gute Durchmischung. Der Reaktor wird als Batch Reaktor betrieben. Die Entleerung erfolgt in einem ersten Schritt über die gleiche Leitung wie der Feed.

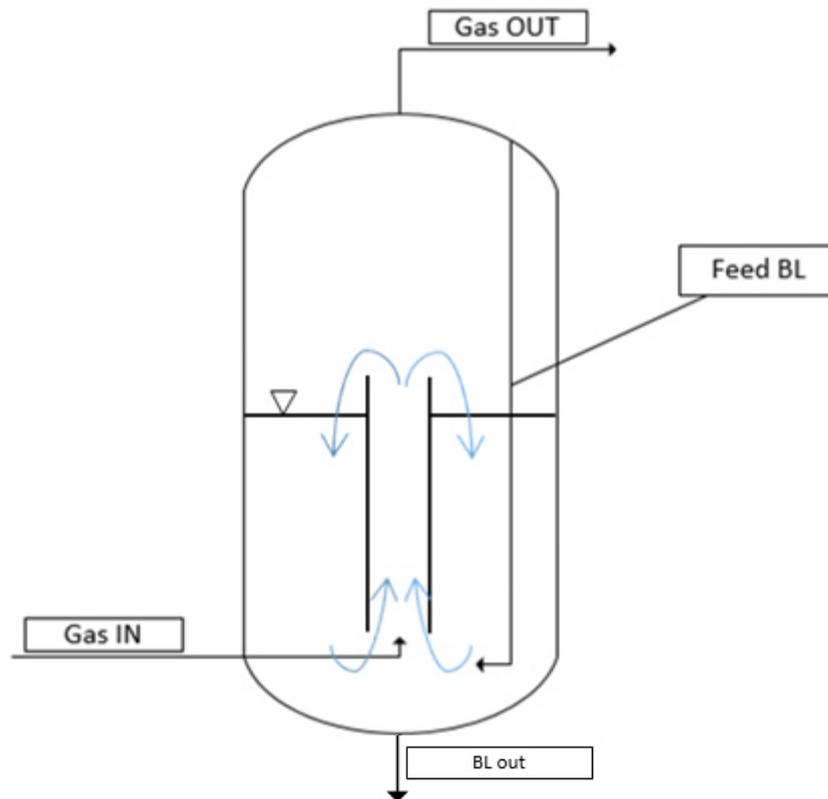


Abb. 3-1: Reaktordesign als Kombination aus ALP und ALR

Durch diese Designmaßnahme wird die Submerge Ratio i (=Verhältnis der Eintauchtiefen) aus Abb. 3-2 als wichtiger Parameter des Reaktors wie folgt definiert:

$$i = \frac{H}{L} \quad (3-1)$$

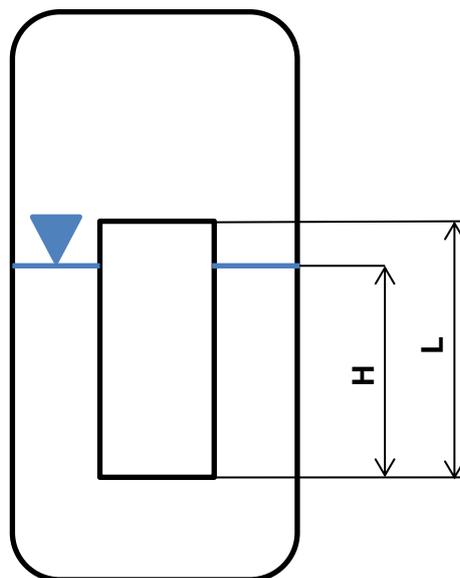


Abb. 3-2: Definition der Submerge Ratio i des Fällungsreaktors

Folgende Vorteile ergeben sich durch diese Reaktorführung für die Ligninfällung:

- Keine bzw. vernachlässigbare Rezirkulation von Gasblasen: Das treibende Gefälle wird abhängig von der Eingangskonzentration und dem aktuell pH-Wert stets einen Maximalwert einnehmen
- Durch Variation der Submerge Ratio i kann der übergehende Förderstrom optimal eingestellt werden (optische Beurteilung)
- Keine Differenzdruckmessung zur Berechnung des Förderstromes im System notwendig: Berechnung erfolgt mit empirischen Modellen und anschließender Validierung (siehe Kapitel 4)

4 Modellierung der Leistung der Airlift-Pumpe

4.1 Modellierung

Die vorliegende Modellierung beschäftigt sich mit der Berechnung des Flüssigkeitsdurchsatzes in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz in einer ALP. Folgende Einflussgrößen werden bei der Modellierung als Berechnungsgrößen verwendet:

- Geometrische Parameter (L, H, D)
- Vorliegende Druckbedingungen (Pa, Pin)
- Eigenschaften des Fluides (Dichte, Viskosität)

Clark und Dabolt liefern ein Modell zur Berechnung der ALP durch Auswertung von Impulsbilanzen. Wie Kassab et al. [21] zeigen, führt dieses Modell nur bei kleinen Gasdurchsätzen zu brauchbaren Ergebnissen. Bei der Charakterisierung von höheren Gasdurchsätzen weicht das Modell zunehmend von den experimentellen Ergebnissen ab. Zur Darstellung der Leistung der ALP muss also ein verallgemeinertes Modell verwendet werden.

Kassab et al. [21] schlägt eine Gleichung nach Stenning und Martin siehe Gleichung 4-1, basierend auf Impuls- und Massenbilanzen, zur Beschreibung der Leistung von ALP vor,

$$\frac{H}{L} - \frac{1}{1 + \frac{Q_g}{s \cdot Q_L}} = \frac{V_1^2}{2 \cdot g \cdot L} * \left[(K + 1) + (K + 2) * \frac{Q_g}{Q_L} \right] \quad (4-1)$$

wobei Q_g den gewählten Gasdurchsatz festlegt und Q_L den zu berechnenden Flüssigkeitsdurchsatz wiedergibt.

Der Reibungsfaktor K nach Gleichung 4-2 gegeben ist. Das Verhältnis H/L gibt die Submerge Ratio i wieder.

$$K = \frac{4 \cdot f \cdot L}{D} \quad (4-2)$$

Stenning und Martin verwenden Gleichung 4-1 zur Berechnung ihrer analytischen Modelle, fixierten aber das Slip Ratio s . [21]

Griffith & Wallis schlagen für eine Zweiphasenströmung im slug flow Regime folgende empirische Beziehung zur Beschreibung des Slip Ratios vor [21]

$$s = 1,2 + 0,2 * \frac{Q_g}{Q_L} + \frac{0,35 * \sqrt{g * D}}{v_1} \quad (4-3)$$

Als slug flow wird das Strömungsprofil „b“ aus Abb. 4-1 bezeichnet. Das in dieser Arbeit vorliegende Strömungsprofil entspricht einem Übergangsbereich zwischen slug flow und foam flow.

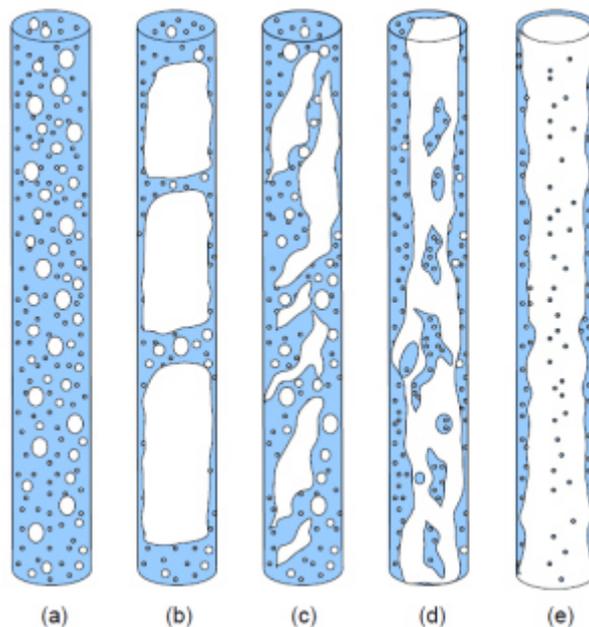


Abb. 4-1: : Vertikale Fluidströmungen: (a) bubble flow, (b) slug flow, (c) foam flow, (d) annular streak flow, (e) annular flow [35]

Zur Bestimmung des Reibwertes f in Gleichung 4-2 verwenden Kassab et al. [21] die Beziehung nach Colebrook. Damit kann f iterativ ermittelt werden, wobei ε_p die Rohrrauigkeit des Innenzylinders und Re die Reynolds-Zahl darstellen.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2,0 * \log \left(\frac{\varepsilon_p/D}{3,7} + \frac{2,51}{Re * \sqrt{f}} \right) \quad (4-4)$$

Zur Auslegung der ALP kann der nachfolgende Lösungsalgorithmus verwendet werden [21]. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu die kommerzielle Software Matlab zur mathematischen Lösung und Modellierung (Code im Anhang beigefügt) verwendet:

1. Die geometrischen Parameter L , D , Rohrrauigkeit ε_p , die Fluidichte und Viskosität sind bekannt. Festlegen eines Gasdurchflusses
2. Festlegen der Eintauchtiefe H (bzw. Submerge Ratio i)
3. Startwert für Flüssigkeitsdurchfluss definieren
4. Berechnen des Reibwertes f nach Colebrook und des Slip Ratios s nach Griffith & Wallis
5. Berechnung des Reibfaktors K
6. Lösen des linken bzw. rechten Ausdruckes von Gleichung 4-1 nach Stenning und Martin (1968)
7. Schritte 3-6 solange wiederholen, bis die totale Differenz der beiden Ausdrücke der linken bzw. rechten Seite aus Gleichung 4-1 einer vorgegeben Genauigkeit entsprechen

Steward und White [22] untersuchten Blasenpumpen mit Modellen für ALPs, da der zugrundeliegende Mechanismus ident ist. Die angewandten Modelle bedienen sich ebenfalls der Theorie nach Stenning und Martin zur Beschreibung der Beziehungen zwischen Submerge Ratio und Geschwindigkeiten über Massen- und Impulsgleichungen. Steward und White [22] verwenden darüber hinaus für jedes Modell die Methode von Beattie und Whalley zur Beschreibung des Zweiphasen-Reibwertes. Zur Beschreibung der Gas Void Fraction (Anteil des Kanalanteiles, welches in der Zweiphasenströmung vom Gas eingenommen wird) dient die Drift Flux Methode (siehe Kapitel 4.1.1.) nach Zuber und Findlay .

Nach Umformen und Einsetzen der Massen- und Impulsgleichungen ergibt sich zur Beschreibung der Blasenpumpe (bzw. ALP) folgender Zusammenhang [22]:

$$\frac{H}{L} = \frac{f_{TP} * (\rho_L * j_L + \rho_g * j_g)^2}{2 * g * D * \rho_L * \rho_{TP}} + \frac{j_L^2 * \left(\frac{D}{D_0}\right)^4}{2 * g * L} + \frac{j_L * \rho_H * \left(\frac{D}{D_0}\right)^2 * \left(j - j_L * \left(\frac{D}{D_0}\right)^2\right)}{\rho_L * g * L} + (1 - \varepsilon) \quad (4-5)$$

Wobei ε den Gasanteil im Zweiphasengebiet wiedergibt. Dieser Wert wird in weitere Folge über Drift Flux Modelle berechnet. Bei einer ALP gilt $D_0 = D$. Mit der Annahme $\rho_{TP} = \rho_L = \rho_H$ vereinfacht sich Gleichung 4-5 zu Gleichung 4-6.

$$\frac{H}{L} = \frac{f_{TP} * (\rho_L * j_L + \rho_g * j_g)^2}{2 * g * D * \rho_L^2} + \frac{j_L^2}{2 * g * L} + \frac{j_L * \rho_L * (j - j_L)}{\rho_L * g * L} + (1 - \varepsilon) \quad (4-6)$$

Zur Beschreibung des Reibwertes f_{TP} schlagen Beattie und Whalley (1982) für eine Zweiphasenströmung ein Modell nach Colebrook vor (Gleichung 4-7) [22].

$$\frac{1}{\sqrt{f'_{TP}}} = 3,48 - 4 * \log \left[2 * \frac{\varepsilon_R}{D} + \frac{9,35}{Re_{TP} * \sqrt{f'_{TP}}} \right] \quad (4-7)$$

f'_{TP} beschreibt den Fenning Friction Factor. Für diesen gilt:

$$f'_{TP} = \frac{f_{TP}}{4} \quad (4-8)$$

Die Reynolds-Zahl wird über die Eigenschaften des Zweiphasengemisches definiert.

$$Re_{TP} = \frac{(\rho_g * j_g + \rho_L * j_L) * D}{\mu_{TP}} \quad (4-9)$$

Zur vereinfachten Berechnung wird in Gleichung 4-9 für die Reynolds-Zahl $\mu_{TP} = \mu$ gesetzt.

4.1.1 Drift Flux Modelle

Zur Beschreibung des Gasanteiles im Zweiphasengebiet in einem Kanal wird in der Literatur häufig auf Drift Flux Modelle zurückgegriffen. Zuber und Findlay (1965) stellen eine allgemeine Definition für diese Modelle auf. [22] Diese Modelle berücksichtigen die lokale Relativgeschwindigkeit der beiden Phasen, ungleichförmige Phasengeschwindigkeit sowie Konzentrationsverteilungen in der Zweiphasenströmung. Die allgemeine Darstellung ist in Gleichung 4-10 zusammengefasst.

$$\varepsilon = \frac{j_G}{C_0 \cdot (j_L + j_G) + V_{gj}} \quad (4-10)$$

Dabei beschreibt $V_{gj} = (V_g - j)$ die Drift Velocity und C_0 den Verteilungskoeffizienten. In der Literatur finden sich verschiedene empirische Korrelationen für V_{gj} und C_0 in Abhängigkeit des Strömungsregimes der vertikalen Zweiphasenströmung.

Die nachfolgenden Korrelationen zeigen im Slug Flow Regime deren höchste Kongruenz. [22] Die Beschreibung des Slug Flow Regimes wird in der Literatur durch verschiedene Korrelationen dargestellt und in einer breiten Ausführung behandelt.

- Korrelation nach Nicklin et al.

Die Beschreibung nach Nicklin et al. wird oft als originales Slug Flow Modell bezeichnet, da dessen Anwendung in der Literatur weit verbreitet ist. Der Verteilungskoeffizient wird nach Nicklin et al. als Konstante festgelegt.

$$C_0 = 1,2$$

Bei Airlift-Pumpen mit Durchmessern größer 20 mm nimmt C_0 nach Reinemann [23] den Wert 1,2 ein.

Die Drift Velocity wird durch einen Zusammenhang nach Gleichung 4-11 beschrieben:

$$V_{gj} = 0,35 * \sqrt{\frac{g * (\rho_L - \rho_g) * D}{\rho_L}} \approx 0,35 * \sqrt{g * D} \quad (4-11)$$

- Korrelation nach de Cachard & Delhaye

Im Gegensatz zur Korrelation nach Nicklin et al. berücksichtigten de Cachard & Delhaye Oberflächenspannungseffekte bei deren Modellierung. Die Modellierung nach de Cachard & Delhaye berücksichtigt im Vergleich zur Modellierung nach Nicklin et al. kleinere Durchmesser. Aus diesem Grund wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei der Berechnung nach de Cachard & Delhaye mit einkalkuliert. C_0 nimmt weiterhin den Wert $C_0 = 1,2$ ein, V_{gj} wird durch die empirische Beziehung nach Gleichung 4-12 beschrieben [22]:

$$V_{gj} = 0,345 * \left(1 - \exp\left(\frac{-0,01 * N_f}{0,345}\right)\right) * \left[1 - \exp\left(\frac{3,37 - Bo}{m}\right)\right] * \sqrt{g * D} \quad (4-12)$$

mit dem Parameter für viskose Effekte:

$$(N_f)^2 = \frac{\rho_L * (\rho_L - \rho_g) * g * D^3}{\mu_L^2} \quad (4-13)$$

und:

$$Bo = \frac{(\rho_L - \rho_g) * g * D^2}{\sigma} \quad (4-14)$$

Der Faktor m ist für verschiedene N_f definiert:

$N_f > 250$:

$$m = 10$$

$18 < N_f < 250$:

$$m = 69 * N_f^{-0,35}$$

$N_f < 18$:

$$m = 25$$

- Leistungsberechnung nach Reinemann

Reinemann [23] verwendet zur allgemeinen Beschreibung von ALPs einen ähnlichen Ansatz nach Stenning und Martin. Das verwendete Drift Flux Modell ist vom Aufbau analog jenem nach Zuber und Findlay, und enthält wie der komplette Ansatz nach Reinemann [23] nur dimensionslose Größen. Wie bei der Korrelation nach de Cachard & Delhaye wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeit aufgrund von kleinen Dimensionen in der Durchmessergeometrie in dieser Korrelation miteinbezogen.

Nach Ansetzen der dimensionslosen Größen kann wiederum durch Festlegen eines Gasdurchsatzes der Flüssigkeitsdurchsatz und somit die Leistung der ALP über Iteration (bzw. einer Matlab Routine) berechnet werden. Die verwendeten Gleichungen nach Reinemann [23] sind in Tab. 4-1 zusammengefasst.

$\varepsilon = \frac{Q'_g}{1.2 * (Q'_L + Q'_g) + V'_{ts}}$		$i = (1 - \varepsilon) * \left(1 + \frac{f}{2 * (Q'_L + Q'_g)^2}\right)$
$Q'_L = \frac{Q_L}{A * (g * D)^{0.5}}$	$Q'_g = \frac{Q_g}{A * (g * D)^{0.5}}$	$i = \frac{H}{L}$
$V'_{ts} = 0.352 * (1 - 3,18 * \Sigma - 14,77 * \Sigma^2)$		
$f = \frac{0,316}{Re^{0,25}}$	$Re = \frac{D * (Q_L + Q_g)}{\nu * A}$	$\Sigma = \frac{\sigma}{\rho * g * D^2}$

Tab. 4-1: Dimensionslose Auslegungsgleichungen nach Reinemann zur Beschreibung und anschließenden Berechnung des Flüssigkeitsdurchsatzes Q_L in einer ALP [23] (modifiziert)

4.2 Darstellung und Vergleich der Modelle

Die Berechnung der Flüssigkeitsdurchsätze mit Hilfe der empirischen Modelle über die kommerzielle Software Matlab (Matlab Code siehe Anhang) wird in einem ersten Schritt mit dem Stoffsystem Wasser/Luft durchgeführt. Für die spätere Validierung (siehe Kapitel 4.3) der Modelle wurde ein Versuchsstand aufgebaut, bei welchem mit folgenden Dimensionen die Modellwerte validiert wurden:

- Durchmesser D: 25 mm
- Zylinderlänge L: 325 mm
- Eintauchtiefe H: 195 mm – 265 mm

Die Modelle bzw. die späteren Erkenntnisse und Ergebnisse aus der Validierung mit dem Stoffsystem Wasser/Luft können aufgrund folgender Aussagen in einem weiteren Schritt für die Berechnung des Flüssigkeitsdurchsatzes an Schwarzlauge im Reaktor für die Ligningfällung angewandt werden:

- Die Stoffwerte für das System Schwarzlauge/Kohlendioxid bzw. Schwarzlauge/Stickstoff/Kohlendioxid sind denen des Systems Wasser/Luft ähnlich
- Die Dimensionen (Durchmesser, Rohrlänge) der im Reaktor verwendeten ALP ist vergleichbar mit jener der Validierungsversuche

Für die Berechnung des Flüssigkeitsdurchsatzes werden Stoffwerte von Wasser und Luft bei einer Temperatur von 25°C und Atmosphärendruck verwendet. Diese sind in Tab. 4-2 aufgelistet [24].

Stoffwerte bei SATP-Bedingungen			
Stoffwert	Einheit	Wasser	Luft
Dichte	kg/m ³	997,02	1,1832
dynamische Viskosität	Pa*s	8,9*10 ⁻⁴	18,48*10 ⁻⁶
kinematische Viskosität	m ² /s	0,893*10 ⁻⁶	15,62*10 ⁻⁶
Oberflächenspannung	N/m	0,072	

Tab. 4-2: Stoffwerte von Wasser und Luft bei SATP-Bedingungen [24]

Die Verläufe der Flüssigkeitsdurchsätze mit zunehmendem Gasdurchsatz der verwendeten Modelle sind in Abb. 4-2 dargestellt. Die Kurvenverläufe nach Nicklin et al. und de Cachard & Delhaye sind annähernd ident. Als Submerge Ratio i wurde die maximal mögliche Eintauchtiefe des Versuchsaufbaus zur Validierung von 81,5% gewählt. Bei zu geringen Gasströmen findet keine Flüssigkeitsförderung über den höchsten Punkt der ALP statt. Die Modelle liefern in diesem Bereich negative Werte als Lösung, weshalb:

- ein minimaler Gasdurchfluss für eine bestimmtes Submerge Ratio i eingehalten werden muss und
- negative Werte in Abb. 4-2 verworfen werden.

Die Korrelationen nach Nicklin et al., de Cachard & Delhaye und Griffith & Wallis liefern annähernd gleiche Resultate. Dies ist vor allem im Bereich kleinerer Gasdurchsätze der Fall. Für die Beschreibung nach Reinemann weichen die Modellergebnisse bei höheren Gasdurchsätzen von den anderen Korrelationen ab. Reinemann verwendet für seine Modellierung Durchmesser für den Draft Tube ab 3 mm und eine unterschiedliche Berechnungsmethode für den Reibungskoeffizienten [23]. Des Weiteren sind die verwendeten Drift Flux Modelle bzw. die Bestimmung des Slip Ratio nach Griffith & Wallis empirisch, weshalb ein direkter Vergleich der Modelle nur bedingt zweckmäßig ist.

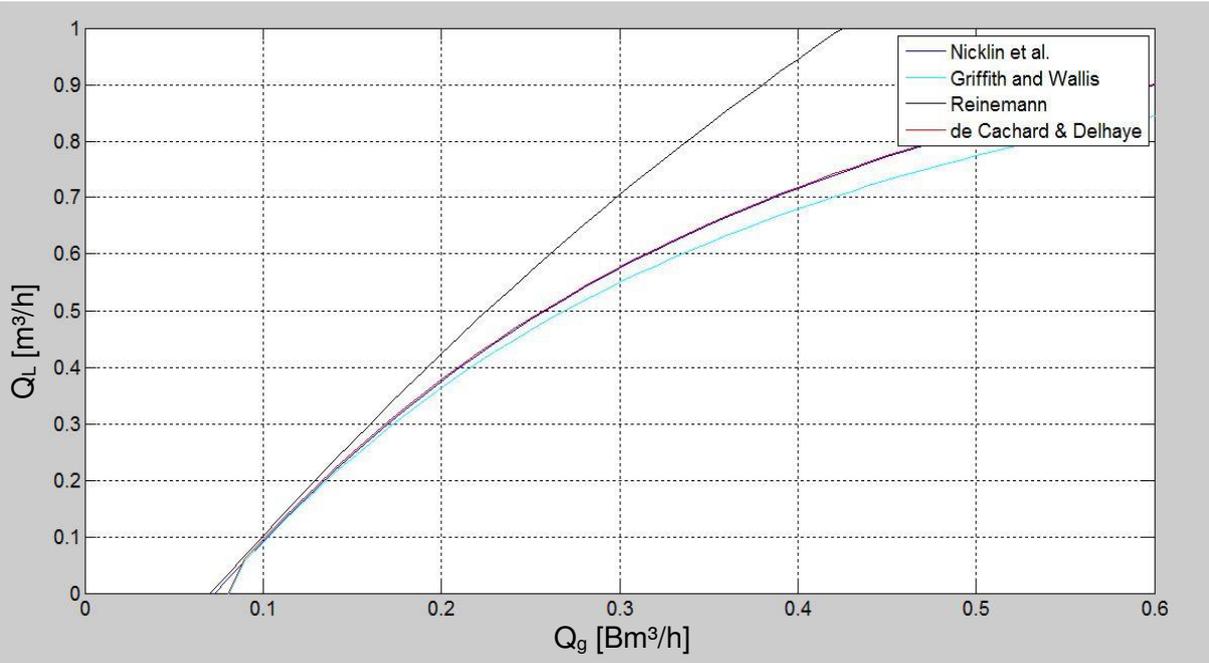


Abb. 4-2: Flüssigkeitsdurchsätze der ALP (Versuchsaufbau: Durchmesser 20 mm, Zylinderlänge 325 mm) für das System Wasser/Luft für verschiedene Modelle bei einer Submerge Ratio $i=81,5\%$

4.3 Validierung der Modelle

Die verwendeten Drift Flux Modelle und deren Korrelationen zur Leistungsberechnung von ALPs sind empirischer Herkunft. In der Literatur werden die Ansätze meist zur Berechnung von ALPs mit hohen Gasdurchsätzen (bis zu 20 m³/h) und hohen Förderhöhen (bis zu 50m) angewandt. Die verwendeten Submerge Ratios variieren in der Literatur in den Größenordnungen von 40 bis 80%. [21,25]

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Modelle zur Berechnung des Flüssigkeitsdurchsatzes des Fällungsreaktors wird eine Validierung mit einem Versuchsaufbau durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. 4-3 dargestellt und folgt dem Prinzip einer einfachen ALP.

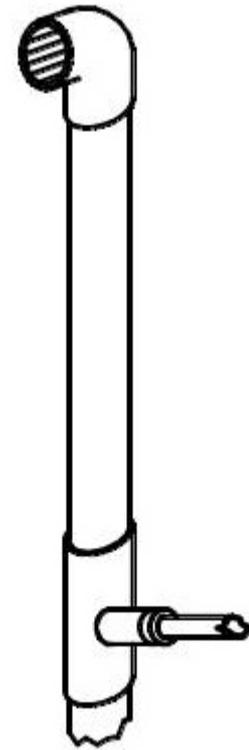


Abb. 4-3: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der ALP zur Validierung der Modelle [27]

4.3.1 Verwendete Komponenten zur Validierung

- Airlift-Pumpe

Der Krümmer aus der schematischen Darstellung aus Abb. 4-3 wird zur Minimierung von Verlusten (Strömungsumleitung) für den Validierungsversuch durch einen Trichter ersetzt. Die Mantelseite dieses Trichters wird am tiefsten Punkt mit einer Auslassöffnung versehen, um einen Flüssigkeitsablauf zu ermöglichen. Der Flüssigkeitsablauf dient in weiterer Folge auch zur Messung des Flüssigkeitsdurchsatzes der ALP in Abhängigkeit vom eingebrachten Gasdurchsatz.

Über den horizontalen Anschluss in Abb. 4-3 erfolgt mit Hilfe eines Schlauches die Gaszufuhr. Der Gasaustrittspunkt aus dem Schlauch definiert die Rohrlänge L . Abb. 4-4 gibt den Zusammenhang zwischen Gaseintrittspunkt und den verwendeten Geometrien wieder. Der beschriebene Gasaustrittspunkt liegt in Abb. 4-4 am unteren Scheitelpunkt der Rohrlänge L . Zur Versuchsdurchführung der Validierung wird die gesamte Konstruktion in einem Wasserbehälter mit konstantem Wasserspiegel fixiert.

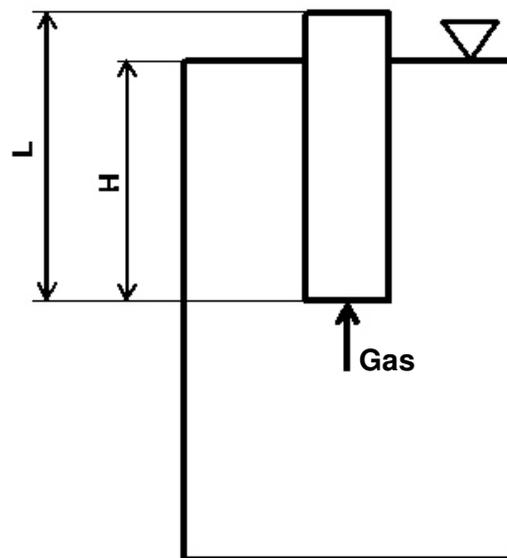


Abb. 4-4: Darstellung der Geometrien des Versuchsaufbaues zur Validierung der Modelle

- Messinstrumente und Messwerte

Zur korrekten Bestimmung des Gasdurchsatzes an der Gaseintrittsöffnung der ALP müssen neben einer Gasdurchflussmessung auch eine Temperatur- sowie eine Druckmessung erfolgen. Der Gasdurchsatz wird nach dem Anschluss an der Druckluftleitung mit Hilfe eines Rotameters auf einem konstanten Wert gehalten. Dem Rotameter nachgeschaltet folgen eine Druck- und Temperaturmessung sowie eine Gasmessuhr zur Kontrolle des Gasdurchsatzes. Abb. 4-5 gibt die Messanordnung für die Messparameter wieder.

Die Druckmessung erfolgte mit einem Vacuubrand, Type: CVC2, die Temperaturmessung über ein Thermometer der Firma Lauda, Type: DCM2, und der Gasdurchfluss wurde mit einer Gasuhr der Firma S. Elster, Type: M7460, erfasst.

Nach der Gasmessuhr strömt das Gas in die ALP und eine Flüssigkeitsförderung stellt sich je nach Gasmenge und Eintauchtiefe ein. Das Gas durchströmt vor der Gasauslassöffnung aus der ALP eine definierte Schlauchlänge im Wasserbehälter (siehe Abb. 4-6). Das Gas kühlt ab, was in der Berechnung des Gasdurchflusses berücksichtigt werden muss. Die Gasaustrittstemperatur wird für die definierte Schlauchlänge ebenfalls einmalig bestimmt, der Druck an dieser Stelle wird durch die Summe aus Umgebungsdruck und hydrostatischem Druck der Wassersäule berechnet.

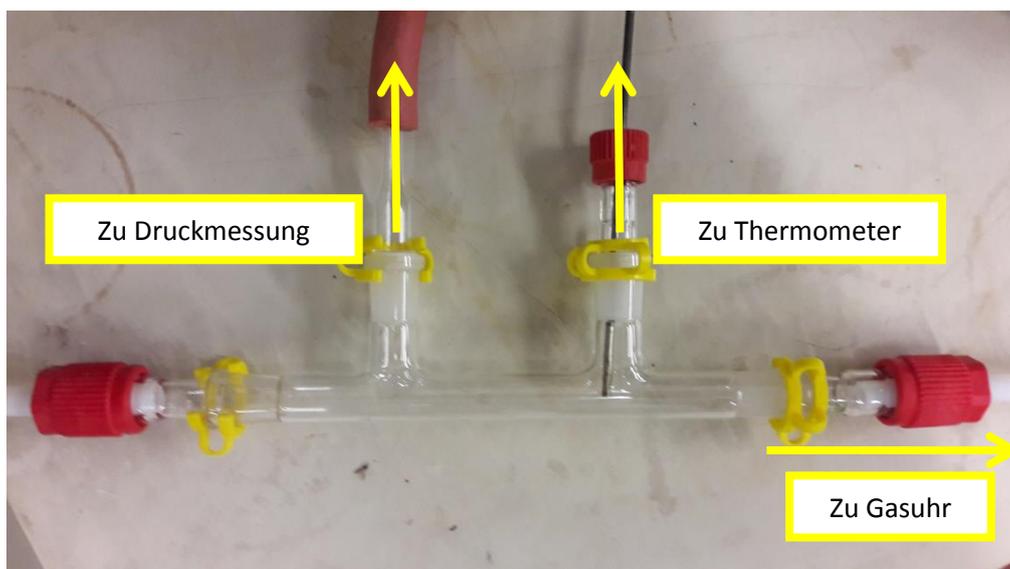


Abb. 4-5: Aufbau zur Erfassung des Gasdurchflusses für die Validierung der Modelle

Versuchsdurchführung und Auswertung:

Zur Bestimmung eines definierten Messpunktes werden die Submerge Ratio sowie der Gasdurchsatz festgelegt. Als Submerge Ratio wurden H/L-Verhältnisse von 81,5%, 70% und 60% gewählt. Ein konstanter Flüssigkeitsspiegel wird durch einen permanenten Überlauf an Flüssigkeit aus dem Behälter gewährleistet. Nach Erreichen eines stationären Zustandes wird der Flüssigkeitsdurchsatz über den Auslaufkanal des Versuchsaufbaus und somit die Leistung der ALP am gewählten Messpunkt bestimmt. Gasdurchsatz, Temperatur und Druck werden dokumentiert.

- Druck- und Temperatureinfluss

Der erhaltene Gasdurchsatz an der Gasmessuhr muss auf die Bedingungen am Gasauslass in die ALP normiert werden. Der Temperatureinfluss durch die Abkühlung des Gases im Wasserbehälter hat einen signifikanten Einfluss auf das Gasvolumen. Durch die Abkühlung der Luft nimmt die Dichte der Luft zu und dadurch das Gasvolumen ab. Das ideale Gasgesetz nach Gleichung 4-15 erfasst den Zusammenhang der Druck- und Temperaturabhängigkeit physikalisch:

$$\frac{p_u \cdot Q_u}{T_u} = \frac{p_2 \cdot Q_2}{T_2}$$

(4-15)



Abb. 4-6: Versuchsaufbau zur Validierung der Modelle

Die verwendeten Kurzzeichen sind in Tab. 4-3 zusammengefasst. Index „u“ beschreibt den Zustand des Gases an der Gasuhr und Index „2“ den Zustand des Gases am Eintritt in die ALP.

Kurzzeichen	Bedeutung	Berechnung	Einheit
p_u	Druck vor Messuhr	Messwert	bar
Q_u	Durchfluss aus Messuhr	Messwert	m ³ /h
T_u	Temperatur vor Messuhr	Messwert	°C
p_2	Druck Auslassöffnung ALP	$p_2 = p_{atm} + \rho * g * H$	bar
Q_2	Durchfluss Auslassöffnung ALP	ideales Gasgesetz	m ³ /h
T_2	Temperatur Auslassöffnung ALP	Messwert	°C

Tab. 4-3: Kurzzeichen zur Beschreibung der idealen Gasgleichung aus Gleichung 4-15. Index „u“: Gaszustand bei Gasuhr, Index „2“: Gaszustand an Eintritt in ALP

Nach Umformen von Gleichung 4-15 kann der Durchfluss an der Auslassöffnung des offenen Schlauchendes der ALP berechnet werden (Gleichung 4-16).

$$Q_2 = \frac{p_u * Q_u * T_2}{T_u * p_2} \quad (4-16)$$

Da die Temperatur T_2 durch die Abkühlung im Wasserbehälter stets geringer ist als die Temperatur T_u vor der Messuhr, nimmt der Volumenstrom Q_2 aus Gleichung 4-16 ab. Der Einfluss des Druckes ist gering, da das Verhältnis p_u/p_2 bei Drücken in der Größenordnung des Umgebungsdruckes gegen eins geht.

- Auswertung der Ergebnisse

Aus der Literatur ist bekannt, dass mit zunehmender Eintauchtiefe ($H/L \rightarrow 1$) der Flüssigkeitsdurchsatz bei gleichbleibendem Gasdurchsatz zunimmt. [16,26,27] Da bei den Fällungsversuchen in dieser Arbeit die Eintauchtiefe baulich nicht eingeschränkt ist, liegt der Fokus auf höheren Eintauchtiefen. Deshalb wurde für die Submerge Ratios 81,5% und 70% die meisten Validierungsmesspunkte aufgenommen.

Mit den erhaltenen, normierten Gasdurchsätzen aus Gleichung 4-16 wurde über das gewählte Modell (Korrelation nach Griffith & Wallis) die theoretischen Flüssigkeitsdurchsätze für die verschiedenen Messpunkte berechnet. Über eine Fehlerrechnung kann in weiterer Folge die Abweichung der Flüssigkeitsdurchsätze von Modell zu Versuch ermittelt werden. Für die relative Abweichung (q_{rel}) mit Bezug auf die Modellwerte gilt nach Gleichung 4-17:

$$q_{rel} = \frac{Q_{L,M} - Q_{L,V}}{Q_{L,M}} \quad (4-17)$$

Und für die relative Abweichung mit Bezug auf die Versuchswerte nach Gleichung 4-18:

$$q_{rel} = \frac{Q_{L,V} - Q_{L,M}}{Q_{L,V}} \quad (4-18)$$

Alle erhaltenen Werte für die Flüssigkeitsdurchsätze bzw. die relativen Abweichungen für die Versuche bzw. Modelle sind in Tab. 10-1 (siehe Anhang) aufgelistet. Mit zunehmendem Gasdurchsatz (Q_g) nimmt die relative Abweichung (in Bezug auf die Modellwerte als auch die Versuchswerte) sowohl für die Submerge Ratio 81,5% als auch für die Submerge Ratio 70% ab. Abb. 4-7 gibt diesen Verlauf grafisch wider. Im Bereich kleiner Gasdurchsätze (0,2 – 0,5 Bm³/h) ist dieser Verlauf für alle vermessenen Submerge Ratios aus Abb. 4-7 dargestellt. Des Weiteren ist in diesem Betriebsbereich die relative Abweichung der Flüssigkeitsdurchsätze verhältnismäßig hoch. Der Grund dafür könnte in der Dominanz von Verlusten (z.B. Strömungsumleitung) bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten liegen.

Für Gasdurchsätze in der Größenordnung 0,5 – 1 Bm³/h für die Submerge Ratio 81,5% und 70% ist diese Tendenz nicht mehr gegeben. Die relative Abweichung sinkt für diese Gasdurchsätze nur noch minimal und nähert sich einem konstanten Wert an. Aufgrund von Messungenauigkeiten, nicht idealen Konstruktionsbedingungen (z.B. zusätzliche Verluste im Förderbetrieb der ALP), schwankenden Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Durchfluss) und anderen Bedingungen (Geometrie, Gasdurchsätze) gegenüber dem angewandten, empirischen Modell ist stets eine Abweichung der Modellwerte mit jenen Werten aus dem vorliegenden Versuchsaufbau zu erwarten. Dies muss bei einer späteren Berechnung des Flüssigkeitsdurchsatzes für den Fällungsreaktor in Betracht gezogen werden.

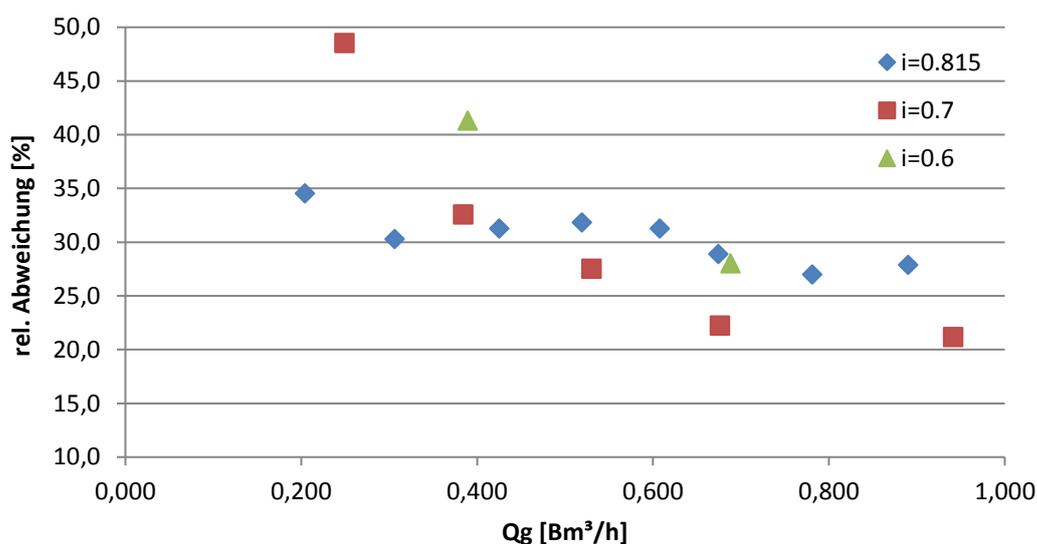


Abb. 4-7: Relative Abweichung des Flüssigkeitsdurchsatzes aus den Versuchsdaten der Validierung zu den Modellwerten in Abhängigkeit des Gasdurchsatzes und des Submerge Ratio mit dem System Wasser/Luft

Zur besseren Veranschaulichung der relativen Abweichung zwischen den Messwerten und den Modellwerten ist in Abb. 4-8 der Versuch mit einer Submerge Ratio von 81,5% unter Anwendung der Korrelation nach Griffiths & Wallis dargestellt. Trend und Kurvenverläufe der Versuchsdaten zu den Modelldaten sind ident. Der Flüssigkeitsdurchsatz nimmt mit steigendem Gasdurchsatz in der ALP zu, wobei der Flüssigkeitsdurchsatz bei kleineren Gasdurchsätzen bei dessen Erhöhung prozentuell

stärker zunimmt als bei höheren Gasdurchsätzen (Steigung der Geraden zwischen zwei Messpunkten nimmt ab).

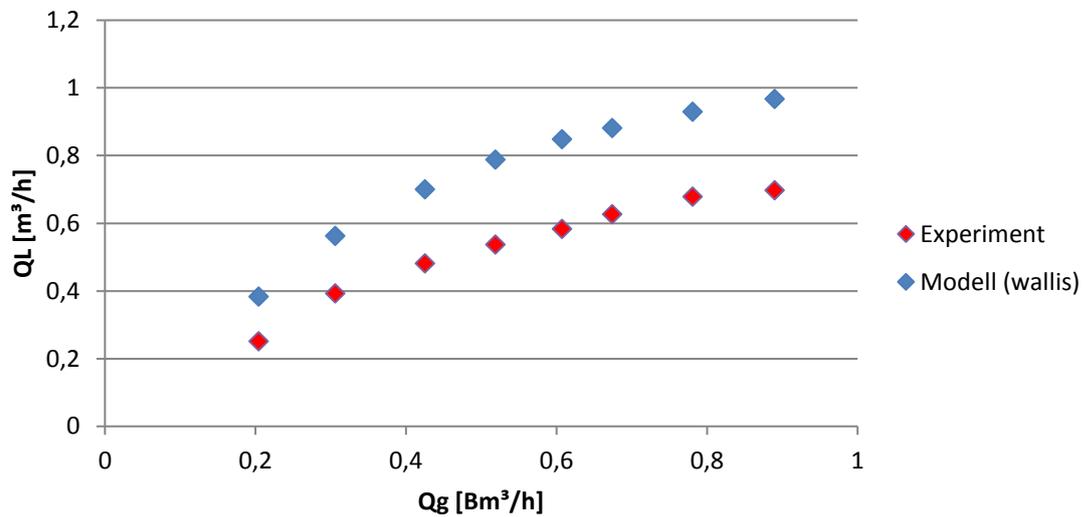


Abb. 4-8: Verlauf des Flüssigkeitsdurchsatzes in Abhängigkeit des Gasdurchsatzes für Versuchs- und Modelldaten (Korrelation nach Griffith & Wallis), Eintauchtiefe $i=81,5\%$

4.4 Gaszufuhr und Strahlerfall

Die Gaszufuhr in den Reaktor wird neben dem Gasdurchsatz und den Eigenschaften des Gases bzw. der zu durchströmenden Flüssigkeit (Dichte, Oberflächenspannung, Viskosität) vom Aufbau der Einlassvorrichtung beeinflusst.

Gängige Bauformen in der Praxis für Einlassvorrichtungen sind die Ausführungsarten als Einzeldüse und Verteilerboden.

- Einzeldüse

Die Einzeldüse im engeren Sinne versteht sich als Einlasselement, in welchem die Gasaustrittsgeschwindigkeit erhöht wird. Damit verbunden geht bei höheren Gasdurchsätzen ein Austrittsimpuls mit ein, da es im Bereich des geringsten Düsenquerschnitts zu einer Zunahme des Gasdruckes kommt. Im Bereich kurz nach Blasenaustritt nimmt dieser Austrittsimpuls Einfluss auf das Blasenbild. Zudem nimmt der Fehler auf die Berechnungsalgorithmen bei der theoretischen Berechnung von mittleren Blasengrößen zu.

Im weiteren Sinne wird hier als Einzeldüse jede beliebige einzelne Auslassöffnung bezeichnet. Als Beispiel dient ein Schlauch mit offenem Querschnitt, durch welchen das Gas in den Reaktor eingebracht wird.

Bei Einzeldüsen bleibt der am Dispergierorgan gebildete Blasendurchmesser in koaleszenzgehemmten Systemen und bei geringer Turbulenz weitgehend erhalten. Der Blasendurchmesser wird hierbei durch ein Kräftegleichgewicht bestimmt. Bei geringen Durchsätzen wird das Kräftegleichgewicht direkt an der Dispergieröffnung (Primärdurchmesser), bei höheren Durchsätzen durch eine Zerteilung in Sekundärblasen unmittelbar oberhalb des Dispergierorgans (Sekundärblasendurchmesser) bestimmt.

[28]

Bei geringen Durchsätzen werden an der Dispergieröffnung nur wenige Blasen gebildet. Die Blasen können sich ungestört von der Düse ablösen und in die kontinuierliche Phase aufsteigen. Dieser Bereich wird in der Praxis häufig als Blasengasen bezeichnet. Im dynamischen Bildungsbereich bilden sich trotz hoher Frequenz am Dis-

pergierorgan weitere Einzelblasen aus. Durch die Dynamik des Ablösevorganges bei hohen Gasdurchsätzen kommt es zur Zerteilung von primär gebildeten Blasen und dadurch zur Bildung von mehreren Sekundärblasen oberhalb des Dispergierorgans. Diese Sekundärblasen nehmen kleinere Blasendurchmesser bei einer breiteren Blasenverteilung ein. Dieser Bereich wird in der Praxis häufig als Strahlgasen bezeichnet. [28]

Abb. 4-9 zeigt die Entstehung von Einzelblasen und den Übergang zum Strahlzerfall mit zunehmendem Gasdurchsatz. Bei der Bildung von Einzelblasen am Dispergierorgan folgt auf eine Expansionsphase eine Ablösephase mit anschließendem kompletten Ablösen und freiem Aufsteigen in der kontinuierlichen Phase. Mit Zunahme des Gasdurchsatzes kommt es nach einer Übergangsphase zur Entstehung von Partikelschwärmen, dem Strahlgasen. [28]

Der Übergang zum Strahlgasen wird in der Literatur oft mit der dimensionslosen Weber- bzw. Froude-Zahl nach Gleichung 4-19 bzw. Gleichung 4-21 beschrieben. Als Grenzkriterium wird dabei als bestimmendes Kriterium der Öffnungsdurchmesser des Dispergierorgans herangezogen, welcher in Gleichung 4-20 bzw. Gleichung 4-22 einfließt:

$$We_N = \frac{w_N^2 \cdot d_N \cdot \rho_D}{\sigma} \geq 2 \quad \text{für} \quad (4-19)$$

$$d_N * \sqrt{\frac{\rho_D * g}{\sigma}} * \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_D}\right)^{5/8} \leq 2,32 \quad (4-20)$$

bzw.

$$Fr_{N,\Delta\rho} = \frac{w_N^2}{d_N * g} * \left(\frac{\rho_D}{\Delta\rho}\right)^{5/4} \geq 0,37 \quad \text{für} \quad (4-21)$$

$$d_N * \sqrt{\frac{\rho_D * g}{\sigma}} * \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_D}\right)^{5/8} > 2,32 \quad (4-22)$$

Wie in Abb. 4-9 dargestellt liegt der Übergangsbereich bei einer kritischen Weber-Zahl von ca. $We_N = 2$. Nach Klug führt eine erhöhte Viskosität der kontinuierlichen Phase (hier: Schwarzlauge) zu einer Erhöhung der kritischen Weber-Zahl. [28]

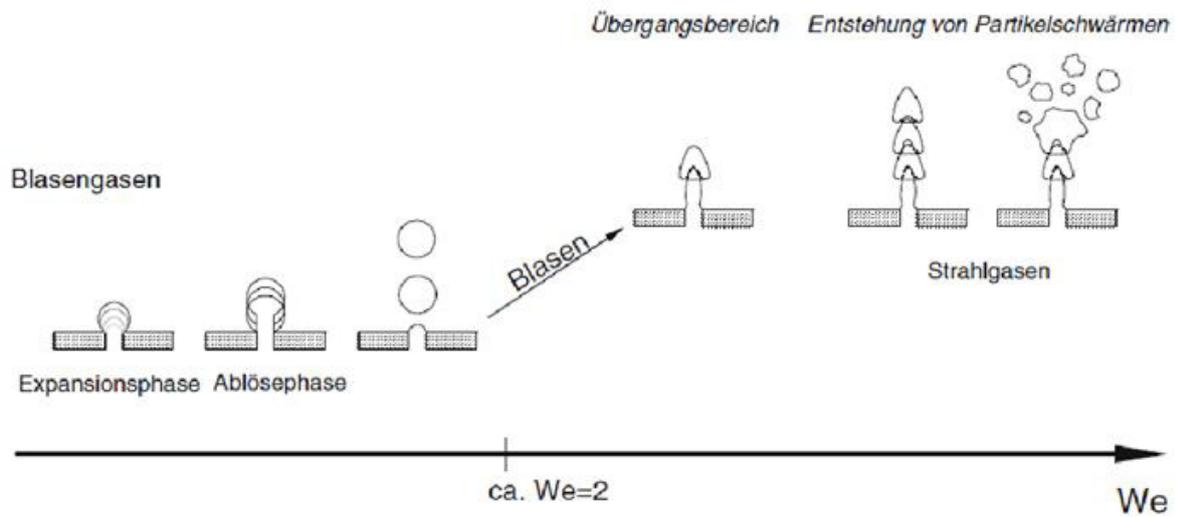


Abb. 4-9: Entstehung von Einzelblasen (Blasengasen) und Übergang zum Strahlzerfall (Strahlgasen) bei zunehmendem Gasdurchsatz bzw. in Abhängigkeit der Weber-Zahl nach Rübinger und Schlüter [28] (modifiziert)

Zur Einordnung der Größenordnung der Primärblasen bzw. Sekundärblasen nach dem Strahlzerfall bei Überschreitung der kritischen Weberzahl stellt Klug für das System Wasser/Luft den Verlauf der Blasengröße über die Weber-Zahl grafisch dar. Dieser Verlauf ist in Abb. 4-10 gezeigt.

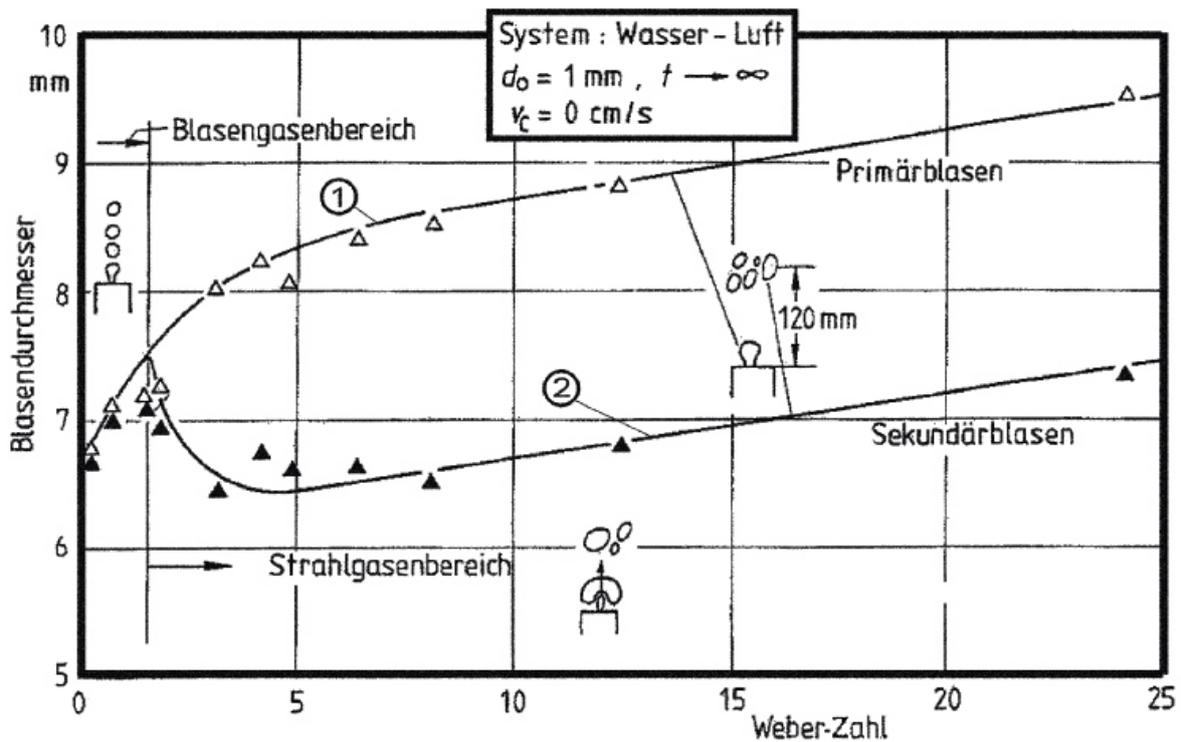


Abb. 4-10: Primär- und Sekundärblasengröße in Abhängigkeit der Weber-Zahl nach Klug für das Stoffsystem Wasser/Luft [28]

- Verteilerboden

Eine weitere Möglichkeit des Gaseintrages ist der Verteilerboden. Bei gleichem Gasdurchsatz kommt es zu einer flächenmäßig gleichmäßigeren Verteilung der dispersten Gasphase über die kontinuierliche Phase.

Die kritische Weber- bzw. Froude-Zahl stellen für Verteilerböden wichtige Betriebsgrößen dar. Wird ein kritischer Gasdurchsatz pro Einzelöffnung eines Verteilerbodens unterschritten, kommt es zu einer ungleichmäßigen Durchströmung. Dies führt in weiterer Folge zu einem Eindringen der kontinuierlichen Phase in den Verteiler. Es kommt zum so genannten Durchregnen. Zur Prävention dieses Effektes muss für jedes einzelne Loch des Verteilers Gleichung 4-19 bzw. Gleichung 4-21 erfüllt sein.

Aufgrund des Einflusses der einzeln gebildeten Blasen kommt es oberhalb des Dispergierorgans zu einem starken Scherfeld. Nach Klug ist ab einer kritischen Weber-Zahl von $We_N = 6$ die Sekundärblasengröße unabhängig vom Gasdurchsatz. Die Sekundärblasengröße wird dann alleine durch die Lochteilung t des Verteilerbodens bestimmt. [28]

Durch Variation der Lochteilung t können abhängig von der Viskosität der kontinuierlichen Phase zwei grundlegende Charakteristika definiert werden: [28]

- Eine kleinere Lochteilung führt zu einem stärker ausgeprägten Scherfeld, was bei niedrigen Viskositäten (System Wasser/Luft) zu einer geringen Sekundärblasengröße führt
- Bei höheren Viskositäten führt eine engere Lochteilung zu verstärkter Koaleszenz und einer Erhöhung der Sekundärblasengröße

Der Auslegealgorithmus von Lochböden erfolgt iterativ und wird hauptsächlich durch die Parameter Lochteilung, Öffnungsdurchmesser der Einzeldüsen und den Gasdurchsatz bestimmt. Zur Bestimmung der Sekundärblasengröße stellt Klug ein Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Schubspannung gemäß Gleichung 4-23 auf:

$$\frac{12}{c_{W,K}} * \frac{\sigma}{\rho_K * w_r^2 * d_B} = \frac{12}{c_{W,K}} * \frac{\tau_W}{\rho_K * w_r^2} + 1 \quad (4-23)$$

Die Schubspannung wird über eine Modellvorstellung bestimmt, in welcher Blasen innerhalb eines von der Lochteilung abhängigen Modellkanals aufsteigen. An der Wandung herrscht für die Flüssigkeit Haftbedingung und für die Schubspannung ergibt sich nach Gleichung 4-24:

$$\tau_W = c_{W,R} * \rho_K * \frac{w_r^2}{8} \quad (4-24)$$

mit:

$$c_{W,R} = \frac{64}{Re_R} \quad (4-25)$$

Die Reynolds-Zahl innerhalb der Modellkanäle wird hierbei nach Gleichung 4-26 definiert:

$$\text{Re}_R = \frac{w_r * d_h * \rho_K}{\eta_K} \quad (4-26)$$

mit dem hydraulischen Durchmesser gemäß Gleichung 4-27:

$$d_h = \frac{\sqrt{3} * t^2 - \frac{\pi}{2} * d_B^2}{3 * (t - d_B) + \frac{\pi}{2} * d_B} \quad (4-27)$$

Für den Widerstandsbeiwert einer Kugel kann Gleichung 4-28 nach Brauer verwendet werden:

$$C_{W,K} = \frac{24}{\text{Re}_D} + \frac{4}{\text{Re}_D^{0,5}} + 0,4 \quad (4-28)$$

mit

$$\text{Re}_D = \frac{w_r * d_B * \rho_K}{\eta_K}$$

Durch Annahme einer Anzahl an Einzelöffnungen, einem konstanten Gasdurchsatz, einem Öffnungsdurchmesser d_N und einer Lochteilung t kann Gleichung 4-23 iterativ gelöst werden. Zur einfacheren Berechnung wird die Relativgeschwindigkeit w_r als reine Gasgeschwindigkeit w_G angenommen.

Als Grenzkriterium für eine minimale Lochteilung gilt die direkte Koaleszenz der Primärblasen an der Auslassöffnung. Nach Mersmann kommt es bei Verteilerböden bereits in Bodennähe zu einem heterogenen Zustand der Strömungsstruktur, wenn eine Lochteilung t nach Gleichung 4-29 unterschritten wird. [28]

$$t \leq 2,7 * d_N * \left(\frac{w_N^2}{g * d_N} \right)^{1/6} \quad (4-29)$$

Für die vorliegende Problemstellung wurden folgende Kriterien zur Wahl des passenden Dispergierorgans herangezogen:

- Konstruktiver Aufwand
 - Baulicher Aufwand im Reaktor
 - Aufwand bezüglich Herstellung des Verteilerbodens
- Durchströmte Querschnittsfläche
- Einfluss auf Strömungsbild

Nach Beurteilung der Kriterien zur Auswahl des Dispergierorgans wurde eine Ausführung als Einzeldüse angestrebt. Für diese ist der konstruktive Aufwand geringer und eine Gaszufuhr ohne Seiteneinlass einfach zu realisieren. Bei einer Positionierung des Dispergierorgans auf Höhe der Unterkante des Draft Tubes wird durch die kleine Geometrie das Strömungsbild in diesem Bereich nicht maßgeblich beeinflusst. Eine Ausführung als Verteilerboden würde einen größeren Querschnitt mit sich bringen. Des Weiteren ist der Innendurchmesser des Draft Tubes bezogen auf die gesamte Geometrie gering, weshalb aufgrund einer minimalen Lochteilung nur eine geringe Anzahl von Einzelöffnungen im Verteilerboden erreicht werden kann.

Ventil	Typ	Funktion
V1	Drei-Wege-Ventil	Umschaltung Gasstrom
V2	Drei-Wege-Ventil	Umschaltung Gas Feed/Abgas für NDIR-Sensor
V3	Drei-Wege-Ventil	Bypassleitung zur Überbrückung des NDIR-Sensor
V4	Kugelhahn	Sperrung Gas Feed in Reaktor
V5	Kugelhahn	Bypassleitung zur Bestimmung von $c_{CO_2, \text{ein}}$

Tab. 5-1: Funktion der eingebauten Ventile der Fällungsanlage aus Abb. 5-1

5.1 Reaktoraufbau

Der Fällungsreaktor aus dem rechten Bildabschnitt in Abb. 5-2 ist als doppelwandiger Zylinder mit einem Innendurchmesser von 150 mm ausgeführt. Dadurch ist eine Temperierung möglich. Das gesamte Reaktorvolumen beträgt ca. 11 Liter. Im oberen Teil des Fällungsreaktors wird die pH-Elektrode montiert, die Laugenzufuhr sowie der Abgasauslass angebracht. Dafür wurde ein Deckel zur Reaktorabdichtung konzipiert, welcher die entsprechenden Bohrungen und Ventilanschlüsse enthält. Die Gaszufuhr in den Reaktor erfolgt über einen Flansch am Reaktorboden.

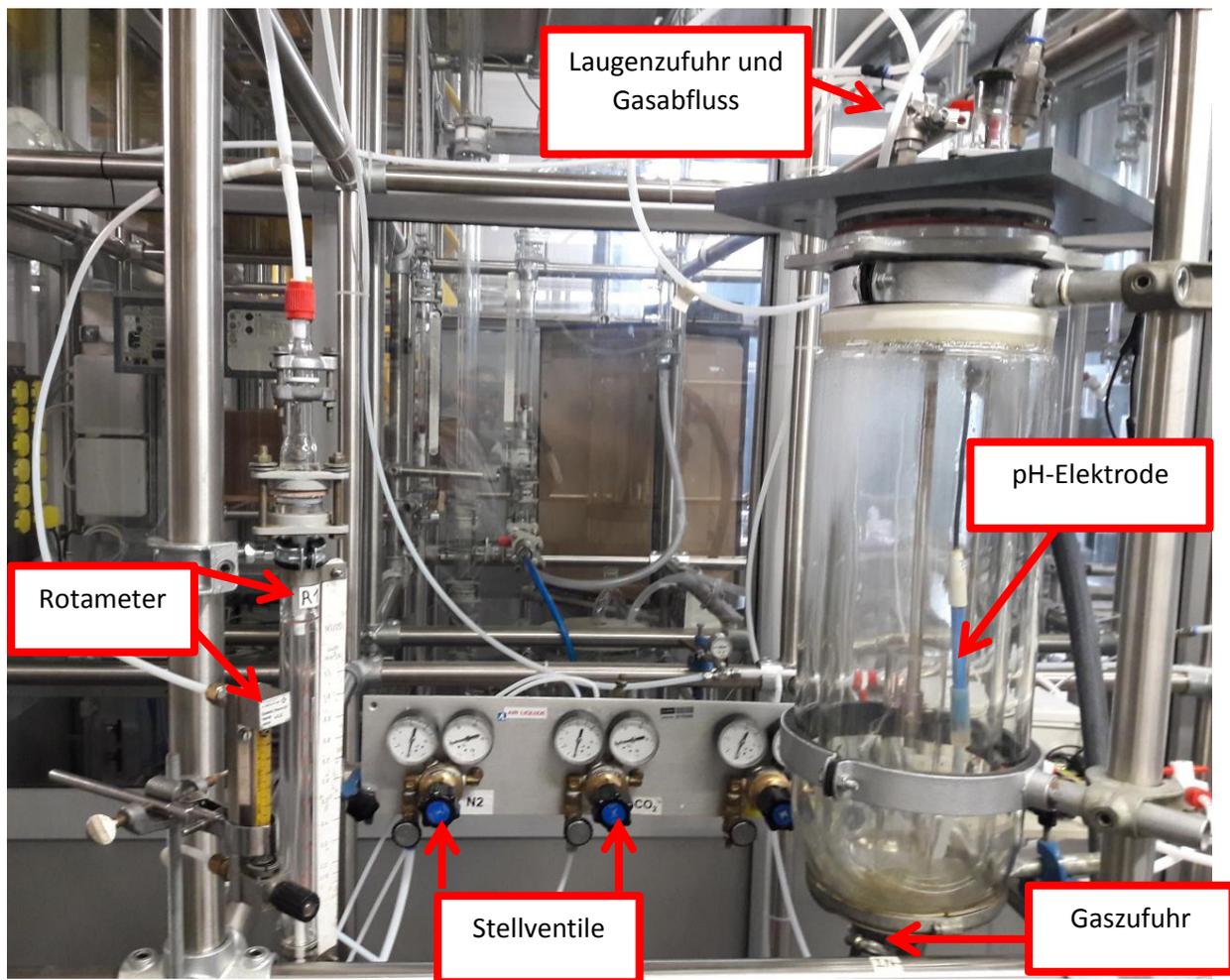


Abb. 5-2: Versuchsaufbau der Fällungsanlage. Rechter Bildabschnitt: Fällungsreaktor mit Laugenzufuhr, pH-Elektrode sowie Gas Zu- und Abfluss. Mittlerer Bildabschnitt: Stellventile zur Gasregulierung. Linker Bildabschnitt: Rotameter zur Gasregulierung

Wie in Kapitel 3 dargestellt wird der Fällungsreaktor als eine Kombination von ALP und ALR ausgeführt. Der Innenzylinder (Draft Tube) wird an dem eigens konzipierten Deckel montiert. Der Innenzylinder ist mit drei um 180° versetzten Querbohrungen versehen, über welche mit Hilfe dreier Schrauben die Befestigung an einem Edelstahl-Rundstab erfolgt. Nach Montage des Rundstabes am Deckel wird der Innenzylinder in der gewünschten Position im Reaktor fixiert. Abb. 5-3 zeigt den Reaktor mit dem montierten Innenzylinder. Die Laugenzufuhr erfolgt über das exzentrisch versetzte Edelstahlrohr.

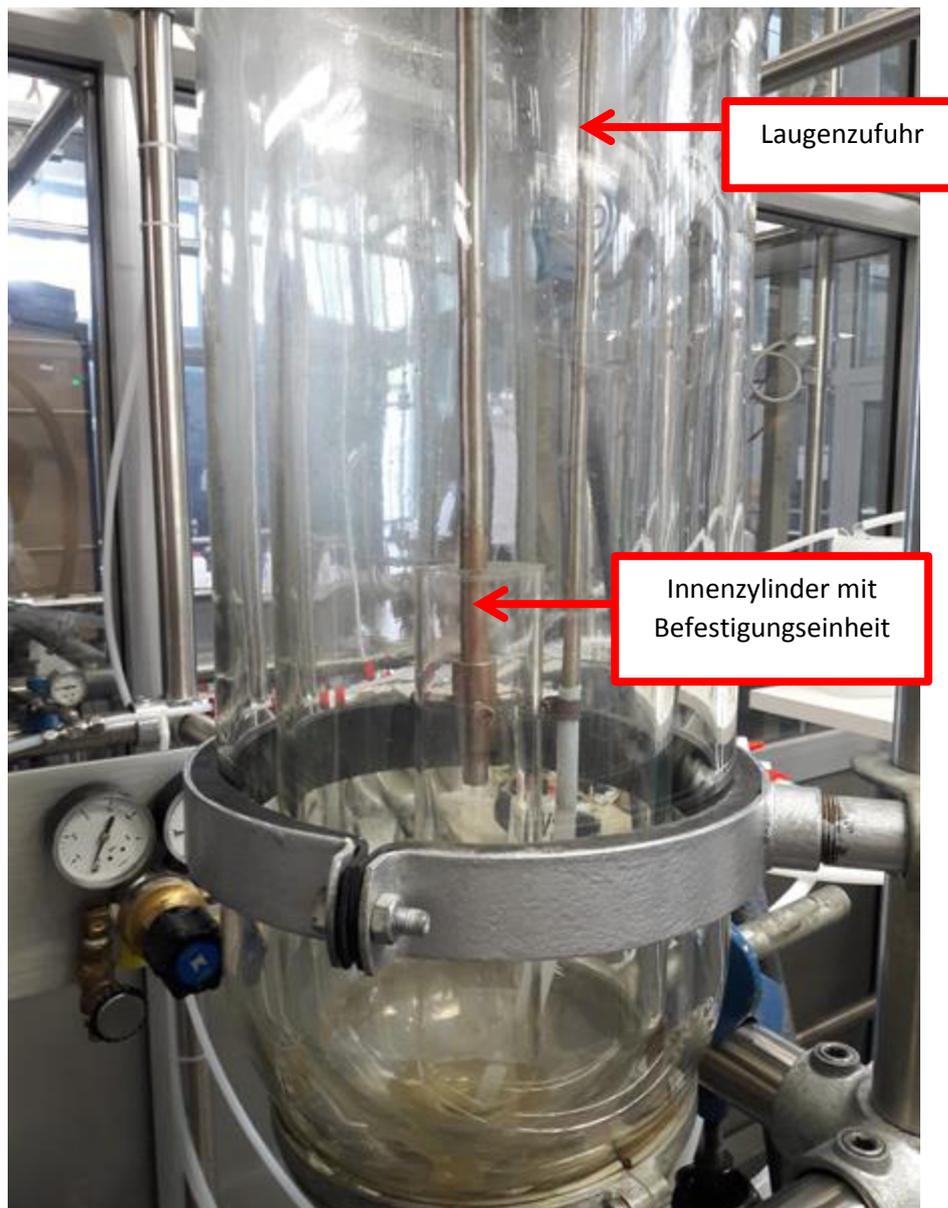


Abb. 5-3: Fällungsreaktor mit montiertem Innenzylinder (Draft Tube) und Laugenzufuhr

5.2 Verwendete Instrumente und Chemikalien

- Gelelektrode mit Temperaturfühler der Firma WTW, Type SenTix 42
- Schlauchpumpen, Type ECOLINE VC-Easy-Load. Pumpenkopf: Masterflex L/S, model 7518-00
Zur Befüllung des Reaktors
- smartMODUL PREMIUM EVO NDIR-Gassensor für Analyse- und Prozessmessung
siehe Kapitel 5.3
- Kryostat Lauda MS/2
Zur Temperierung des Reaktors. Temperiermedium: H₂O
- Gasuhr der Firma S.Elster (Önorm M7460)
Messung des tatsächlich in den Reaktor eintretenden Gasstromes in m³/h
- Thermometer der Firma Lauda, Type DCM 2 und Druckmessgerät der Firma Vacuubrand, Type CVC 2 II
Messung des Gasdruckes und der Gastemperatur zur Umrechnung des eintretenden Gasstromes auf Normzustand
- Gasrotameter
- Kohlendioxid: ISO 14175-C1, UN 1013, Linde
- Stickstoff: Alphagaz™ Stickstoff 1, Reinheit ≥ 99,999%, maximale Fremdanteile: H₂O Feuchte ≤ 3,0ppm-mol, O₂ Sauerstoff ≤ 2,0ppm-mol, C_nH_m Kohlenwasserstoffe ≤ 0,5ppm-mol, Air-Liquide
- Schwarzlauge aus der Sulfat-Zellstoffherzeugung, pH=13,5 bei Raumtemperatur, Zellstoff Pöls AG

5.3 Sensorverschaltung und Gasanalyse

Um die Fällungsanlage bilanzieren zu können, werden bei Versuchen mit Gasgemischen (N_2/CO_2) Daten der Stoffmengenkonzentration an CO_2 sowohl des zugeführten Gases wie auch des Abgasstromes benötigt. Die Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid im Gaszufluss variiert je nach Einstellung des Mischungsverhältnisses an N_2/CO_2 zwischen 0 und 100%. Für Experimente mit reinem CO_2 werden keine Konzentrationsdaten aufgezeichnet.

Durch Absorptionsvorgänge des CO_2 in der Schwarzlauge geht ein Anteil an Kohlendioxid im Reaktor in Lösung. Der pH-Wert der Schwarzlauge nimmt durch diesen Schritt stetig ab. Da die CO_2 -Absorption pH-Wert abhängig ist, ändert sich die Konzentration an CO_2 im Abgas mit fortschreitender Versuchsdauer.

5.3.1 CO_2 -Sensor

Zur Bestimmung der CO_2 -Konzentration wird ein NDIR-Sensor (Nichtdispersiver Infrarotsensor) der Produktlinie Flow^{EVO} der Firma Smartgas verwendet. Der Sensor ist Druck- und Temperatur kompensiert sowie werkskalibriert. Der Messbereich liegt zwischen Null und 100 vol%. Betrieben wird der Sensor zusammen mit einer dafür vorgesehenen Platine. Die Platine beinhaltet Anschlüsse für eine externe Peripherie, einen Anschluss für den NDIR-Sensor sowie Anschlüsse für Spannung, Kommunikation und Signalübertragung. Eine Statusanzeige an der Platine gibt den aktuellen Betriebszustand des Sensors wieder. In Abb. 5-5 sind alle vorhandenen Anschlüsse der Platine schematisch dargestellt.



Abb. 5-4: NDIR-Sensor der Produktlinie Flow^{EVO} der Firma Smartgas zur Bestimmung der CO_2 -Konzentration im Gasstrom

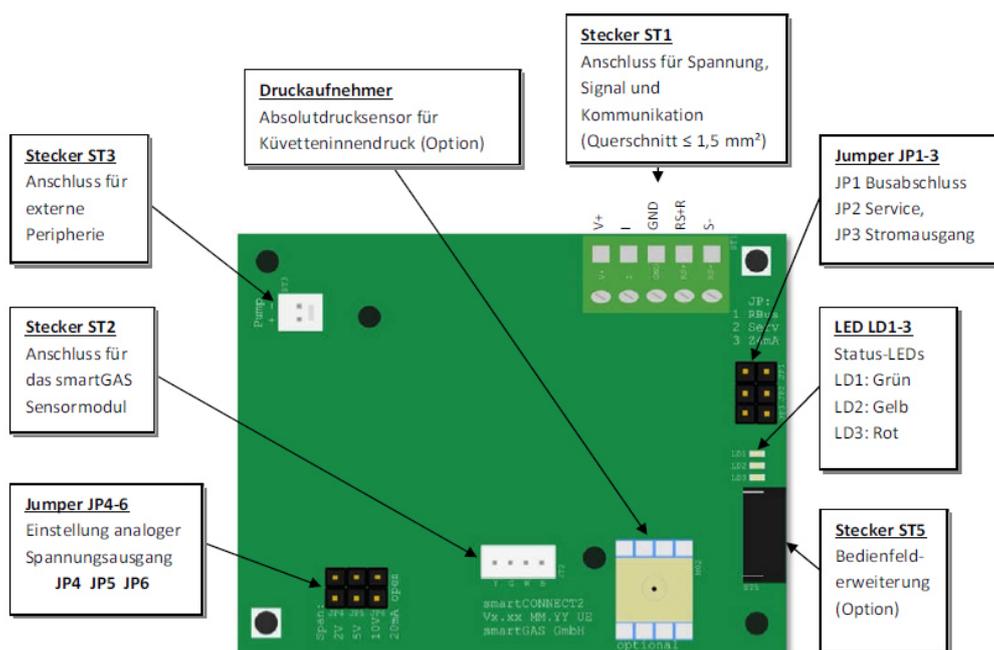


Abb. 5-5: Anschlüsse der Platine zum Betrieb des Flow^{EVO} NDIR-Sensor der Firma Smartgas

Über eine betriebsinterne Software der Firma Smartgas und einen integrierten Datenlogger werden die Messwerte in dem eingestellten Messintervall als MS-Excel File abgespeichert.

Bevor das zu analysierende Gas den NDIR-Sensor durchströmt müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Das Prüfgas muss trocken und partikelfrei sein (Taupunkt: 3-5°C), zudem darf ein definierter Volumenstrom an Prüfgas nicht unter- bzw. überschritten werden. Die in dieser Arbeit verwendete Gase (Stickstoff und Kohlendioxid aus der Gasflasche) sind partikelfrei. Zur Sicherstellung der Partikelfreiheit und der Trockenheit des Gases werden folgende Bauteile verwendet:

- Kühlfalle und Silicagel-Patrone

Dient zur Trocknung des Prüfgases vor dem NDIR-Sensor. Die Kühlfalle besteht zur H₂O-Kondensation aus einer Gaswaschflasche (V~75ml), welche in ein Eisbad eingetaucht ist. Die Silicagel Patrone besteht aus einem Kunststoffgehäuse welches mit Silicagel befüllt ist. Diese ist der Kühlfalle nachgeschaltet und dient der zusätzlichen Trocknung des Prüfgases, sollte in der Kühlfalle nicht das komplette H₂O auskondensiert sein.

- Miniaturpumpe

Die Miniaturpumpe ist auf den verwendeten Sensor abgestimmt. Die Pumpe ist selbstsaugend und fördert einen definierten Volumenstrom, welcher in der Größenordnung von 0,1 – 1 l/min liegt. Der optimale Durchfluss für den vorliegenden Sensor wurde von der Firma Smartgas an der Miniaturpumpe festgelegt. Über den in Abb. 5-5 gekennzeichneten Stecker (ST3) erfolgt die Spannungsversorgung der Miniaturpumpe.

Die Anordnung der Bauteile für den Sensor wie auch des Sensors selbst ist in Abb. 5-6 dargestellt. Über das Drei-Wege-Ventil V3 kann der Sensor bei Betriebsstörungen über einen Bypass entlastet werden. Die restlichen Bauteile sind von links nach rechts: Kühlfalle, Reduzierstück, Silicagel-Patrone, Miniatur Pumpe, NDIR-Sensor, Reduzierstück, Rückschlagventil. Zur Neutralisation von möglich vorliegendem H_2S im Abgas wird vor dem Austrag in die Umgebung eine Gaswaschflasche geschaltet. Die Gaswaschflasche ist mit 1-molarer Natronlauge befüllt.

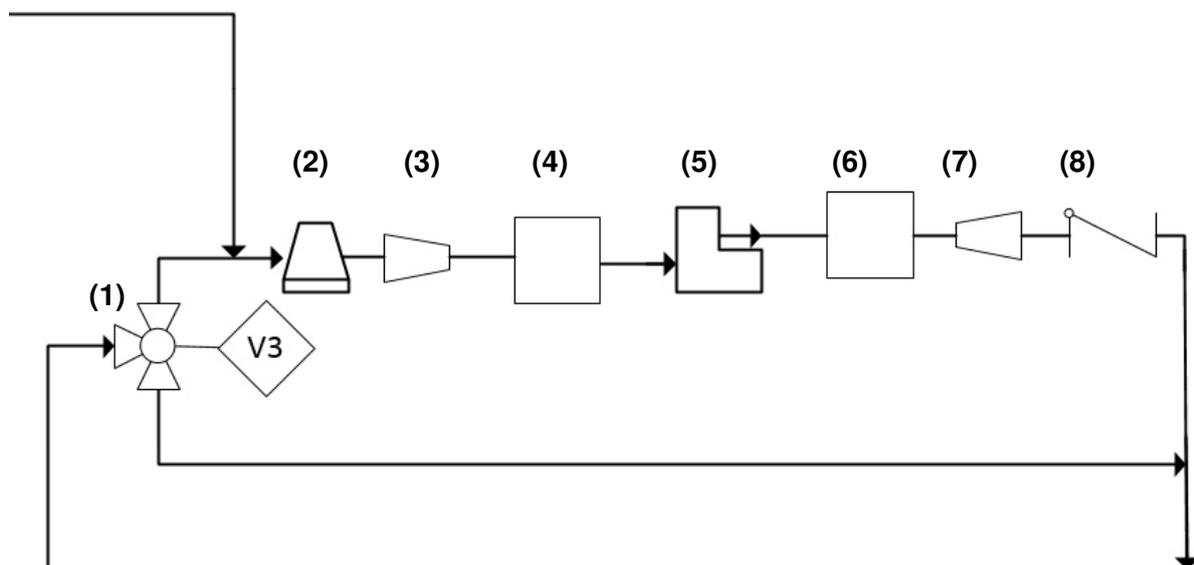


Abb. 5-6: Sensorverschaltung mit verwendeter Peripherie zur Gasanalyse (1) Drei-Wege-Ventil (V3), (2) Kühlfalle, (3) Reduzierstück, (4) Silicagel-Patrone, (5) Miniaturpumpe, (6) NDIR-Sensor, (7) Reduzierstück, (8) Rückschlagventil

Die Spannungsversorgung der Platine und des Sensors beträgt 12-24V DC. Der Sensor wird über die Platine per Modbus ASCII oder RTU via RS485 (2400 – 115.200 Baud) angesteuert. Für den Betrieb eines FlowEVO NDIR-Sensor an einem PC wird ein RS485-USB Adapter benötigt. Die für die Kommunikation notwendige Software wird von der Firma Smartgas bereitgestellt. Die Speisung des Sensors erfolgt über die USB-Schnittstelle, eine zusätzliche Stromversorgung ist nicht notwendig.

5.4 Inbetriebnahme des Sensors

Die Smartgas Sensoren der Baureihe Flow^{EVO} ermöglichen den Einbau in verschiedenen Lagen. Da die Werkskalibrierung nicht alle Einbausituation als auch Umgebungsbedingungen abdeckt, ist der Nullpunkt nach Einbau zu überprüfen und gegebenenfalls erneut zu kalibrieren. Es wird vorausgesetzt, dass ein entsprechender Kommunikationspartner vorhanden, betriebsbereit und angeschlossen ist. Der Sensor muss 30 Minuten in Betrieb sein, bevor kalibriert werden kann. Die Konzentration des Kalibrationsgases (Null- und Endpunkt) muss stabil sein. Dies kann, abhängig von den Randbedingungen, einige Minuten dauern. Sind der Einbau und die Kalibration erfolgt, sollte (wenn nicht anders spezifiziert) der Sensor alle 12 Monate überprüft werden.

- Nullpunkt-Kalibrierung

Zur Kalibration des Nullpunktes muss das Flow^{EVO} mit Nullgas beschickt werden. Als Nullgas dient Stickstoff (AlphagazTM Stickstoff 1, Reinheit $\geq 99,999\%$, Air Liquide). Es muss weiters sichergestellt werden, dass der gemessene Konzentrationswert des Nullgases ausreichend stabil ist. Durch Auslesen des Registers „Konz“ kann der Nullwert überprüft werden. Schwankt dieser Wert nur gering, kann der Nullpunkt gesetzt werden.

- Endpunkt-Kalibrierung

Eine Endpunkt-Kalibrierung des Flow^{EVO} setzt voraus, dass der Sensor als Referenz einen exakten Nullpunkt besitzt. Vor einer Endpunkt-Kalibrierung ist daher eine Nullpunkt-Kalibrierung zwingend erforderlich.

Das für die Endpunkt-Kalibrierung verwendete Prüfgas liegt im Konzentrationsbereich zwischen 50 und 100% des Messbereiches des im Betrieb zu analysierenden Gasgemisches vor. Prüfgase mit geringerer Konzentration führen zu einem deutlichen Genauigkeitsverlust. Prüfgase höherer Konzentration können eventuell nicht exakt gemessen werden. Wie auch bei der Nullpunkt-Kalibrierung wird über mehrmaliges Auslesen des Registers „Konz“ der (ausreichend stabile) Messpunkt gesetzt, wenn die Schwankungsbreite ausreichend gering ist.

5.5 Inbetriebnahme und erster Versuchsaufbau

Der erste Schritt der Inbetriebnahme ist die korrekte Montage der einzelnen Komponenten. Dies beinhaltet die Montage des Deckels, welcher Gasdichtheit über die Planfläche des Reaktors gewährleistet und die notwendigen Anschlüsse des Reaktors bereitstellt. Die untere Auslassöffnung des Reaktors wird mit dem in Abb. 5-7 dargestellten Bauteil abgedichtet. In einem ersten Aufbau erfolgt die Gaszufuhr über dieses Rohrstück mit einer Düse in den Reaktor.

Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung erfolgt ein Anfahrvorgang mit dem Testsystem Wasser/Luft. Dieser Anfahrvorgang erfolgte vor jedem Fällungsversuch und nach jedem erfolgten Umbau am Reaktor zur Gewährleistung aller Komponentenfunktionen und der Sicherheit während der Versuchsdurchführung.



Abb. 5-7: Bauteil zur Reaktorabdichtung und Gasführung in den Reaktor

Folgende Punkte werden bei den Versuchen mit dem Testsystem Wasser/Luft berücksichtigt:

- Optische Beurteilung der sich einstellenden Strömung
- Funktion der Schlauchpumpen
- Korrekte Montage der Bauteile
- Gasdichtheit an allen kritischen Stellen

Zur endgültigen Beurteilung des Versuchsaufbaus, zur Optimierung des Gasdurchflusses und zur Abschätzung der optimalen Einbauhöhe des Innenzylinders (Bottom Clearance c_B) sind Versuche mit dem System Wasser/Luft zu wenig aussagekräftig. Das allgemeine Strömungsverhalten ist aufgrund ähnlicher Ausgangsviskosität der Schwarzlauge (vor der Fällung) und Wasser ähnlich. Der Einfluss auf das Strömungsbild des bei der Fällung ausfallenden Lignins kann mit dem System Wasser/Luft nicht beurteilt werden. Aus diesem Grund ist ein Vorversuch mit Schwarzlauge unumgänglich.

Dieser Vorversuch wurde mit reinem CO_2 bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Temperatur die Filtrierbarkeit maßgeblich beeinflusst. Es zeigt sich das die Filtrierbarkeit bei Temperaturen über 70°C schwierig ist. Bei zu hohen Temperaturen fällt das Lignin als weiche, verklebte Klumpen aus was die Filtrierbarkeit erheblich verschlechtert. [6]. Kouisni et. al [9] geben als optimale Temperatur $70\text{-}75^\circ\text{C}$ an.

5.5.1 Inbetriebnahmeversuch

Die für den Inbetriebnahmeversuch verwendeten bzw. aufgezeichneten Versuchsparameter sind in Tab. 5-2 zusammengefasst.

Parameter	Einheit	Wert / Messwert	Bemerkung
Submerge Ratio i	%	90	-
Eintritts- \emptyset Gas	mm	1	Düse
RotameterEinstellung	-	0,33	-
Gasdurchfluss	Bm ³ /h	0,234	-
Gasdruck	mbar	1142	-
Gastemperatur	°C	26,78	-
Gasdurchfluss Normzustand	Nm ³ /h	0,24	-
Einwaage BL	kg	5,31	
Gaskonzentration CO ₂	%	100	reines CO ₂
Versuchstemperatur	°C	70	
Versuchsdauer	h	-	nicht erfasst
Bottom Clearance c_B	mm	80	hohe Bottom Clearance

Tab. 5-2: Versuchsparameter für Fällungsversuch zur Inbetriebnahme mit reinem CO₂

Der Inbetriebnahmeversuch kann wie alle nachfolgenden Versuche in drei Arbeitsschritte unterteilt werden:

- Vor Fällung
- Fällung
- Nach Fällung

Vor Fällung:

Über die Schlauchpumpen wird der Reaktor mit Schwarzlauge gefüllt, bis die gewünschte Eintauchtiefe erreicht ist. Der Kryostat wird gestartet und die Schwarzlauge auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Temperaturkontrolle erfolgt über das in der pH-Elektrode integrierte Thermometer.

Fällung:

Zur Fällung des Lignins aus der Schwarzlauge wird über die Düse Kohlendioxid in den Reaktor geleitet. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes unterscheidet sich der Start pH-Wert bei einer Laugentemperatur von 70°C wesentlich zu jenem bei Raumtemperatur. Die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes ist auf eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zurückzuführen. Die Fällung erfolgt bei einer Temperatur von 70°C bis zu einem End pH-Wert von 9,1. Die Messung des pH-Wertes während der Fällung erfolgt im äußeren Rand des Reaktors. Die Eintauchtiefe der Elektrode in die Schwarzlauge beträgt einige Zentimeter. Eine Messung des pH-Wertes im Innenzylinder des Versuchsaufbaues ist nicht zweckmäßig, da an dieser Stelle der pH-Wert durch den erhöhten Gaskontakt bzw. die erhöhte CO₂-Absorption lokal niedrigere Werte einnimmt als im Rest des Reaktors. Abhilfe würde eine pH-Wert Messung in beiden Zonen schaffen, um den lokalen Unterschied zu erfassen und zu charakterisieren.

Im unteren Bereich des Reaktors ist bei diesem Inbetriebnahmeversuch eine Totzone vorhanden, welche lokal wiederum einen unterschiedlichen pH-Wert aufweist als an der Messstelle der Elektrode. Eine Absetzung des Innenzylinders kann hier Abhilfe schaffen, führt jedoch bei gleicher Bauhöhe des Innenzylinders und gleicher Eintauchtiefe zu einem geringeren Arbeitsvolumen an Schwarzlauge.

Durch die Verwendung von reinem Kohlendioxid kommt es während der Fällung zu keiner signifikanten Schaumbildung. Fällungsversuche von Wallmo et al. [29] zeigten bezüglich der Schaumbildung während der Fällung ähnliche Beobachtungen.

Nach Fällung

- Aging

Zur Verbesserung der nachfolgenden Filtrierbarkeit wird die Suspension nach der Fällung über eine definierte Zeitspanne im Reaktor stehen gelassen. [8] Die Temperatur wird reduziert, der Gasdurchfluss vom Medium CO₂ auf Luft getauscht und auf ein Minimum gedrosselt. Im oberen und unteren Bereich des Reaktors bilden sich während des Aging-Vorgangs zwei Grenzschichten aus. Die obere Grenzschicht besitzt eine scharfe Trenngrenze. Bei der unteren Grenzschicht ist ein fließender Übergang in die restliche Suspension erkennbar. Grund dieser Fraktionierung könnten unterschiedliche Molekulargewichte des ausgefällten Lignins sein.

- Reaktorentleerung

Ist der Aging-Vorgang abgeschlossen, wird die komplette Suspension über die Schlauchpumpe in einen Vorratsbehälter abgepumpt. Aufgrund des geometrischen Aufbaus des Reaktors und der Sedimentation an Feststoff während des Aging-Vorganges bleibt im unteren Abschnitt ein großer Anteil an Feststoff zurück, welcher von der Pumpe nicht gefördert wird. Der Bilanzfehler ist durch den hohen Feststoffrückstand im Reaktor verhältnismäßig hoch.

- Filtrierbarkeit

Die Filtrierbarkeit der Suspension dieses einen Versuches ist unbefriedigend. Eine Zerkleinerung bzw. ein Aufbrechen der Feststoffpartikel im Pumpenkopf der Schlauchpumpe stellt eine mögliche Ursache für die schlechte Filtrierbarkeit dar.

Erkenntnisse des Versuches

- Gasdichtheit an allen Reaktorstellen gegeben
- Schwarzlauge über Schlauchpumpen problemlos förderbar
- Verhältnis Submerge Ratio ($i=90\%$) zu eingestelltem Gasdurchsatz nach optischer Beurteilung nahezu ideal
- Keine Schaumbildung durch reines CO_2
- Schlauchpumpe zerkleinert Feststoff möglicherweise bei Abpumpvorgang
- Totzone im Reaktor beachten und konstruktive Maßnahmen treffen
- Feststoffrückstand im Reaktor nach Aging und anschließendem Abpumpen über Schlauchpumpe
- Konstruktive Verbesserungen der Reaktorentleerung notwendig

Umbaumaßnahmen

Die durch den Vorversuch gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse wurden mit den gegebenen Verbesserungsvorschlägen abgeglichen.

Ein Bodenablass zur Reaktorentleerung ist nach Beurteilung aller Kriterien unumgänglich. Die konstruktive Umsetzung erfolgt über ein T-Stück am Reaktorboden. Über den horizontalen Teil des T-Stückes erfolgt über einen PTFE-Schlauch mit 8 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke die Gaszufuhr. Am vertikalen Ende wird ein Kugelhahn montiert, über welchen nach dem Fällungsvorgang bei Erreichen des End pH-Wertes eine sofortige Reaktorentleerung erfolgt. Die konstruktiven Umbauten sind in Abb. 5-8 dargestellt.

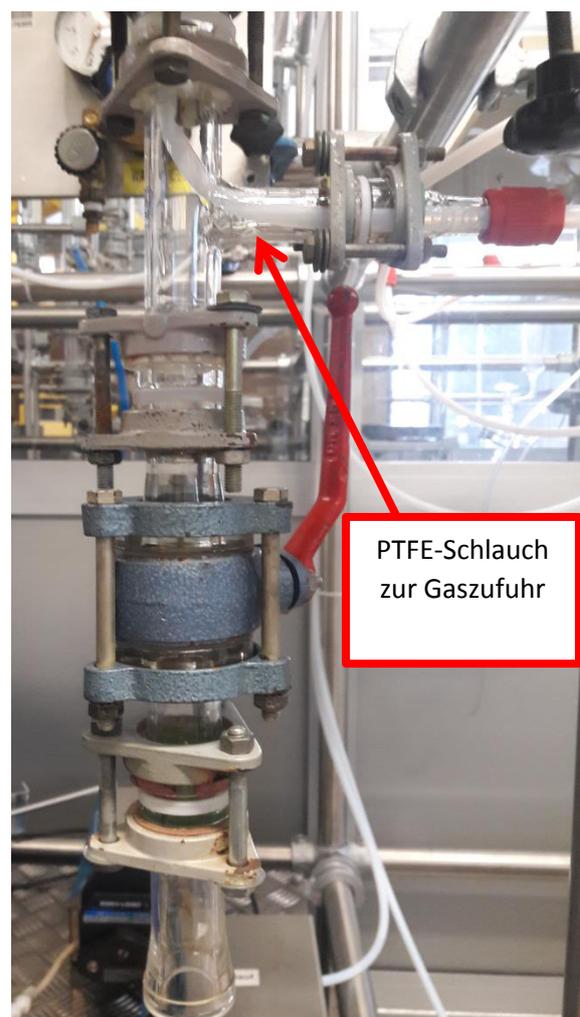


Abb. 5-8: T-Stück zur Umsetzung der Gaszufuhr und der Reaktorentleerung nach den konstruktiven Umbauten

Durch den großen Eingangsdurchmesser nach Entfernung der Düse nimmt die in Kapitel 4.4 beschriebene Weber-Zahl kleine Werte an. Die für die Berechnung der kritischen Weber-Zahl benötigten Stoffwerte der Schwarzlauge und des CO₂ sind in Tab. 5-3 und Tab. 5-4 aufgelistet. Die Stoffwerte der Schwarzlauge wurden mit einem Stabinger Viskometer SVM 3000 der Firma Anton Paar vermessen. Aus den Parametern in Tab. 5-2 und den Stoffwerten für Schwarzlauge und CO₂ bei einer Temperatur von 70°C bzw. SATP-Bedingungen nimmt die kritische Weber-Zahl bzw. kritische Froude-Zahl folgenden Wert ein:

$$d_N * \sqrt{\frac{\rho_D * g}{\sigma}} * \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_D}\right)^{\frac{5}{8}} = 0,008 * \sqrt{\frac{1,81 * 9,81}{0,027}} * \left(\frac{1152,3 - 1,81}{1,81}\right)^{\frac{5}{8}} = 11,6 > 2,32 \quad (5-1)$$

→ *Beurteilung über kritische Froude – Zahl*

$$Fr_{N,\Delta\rho} = \frac{w_N^2}{d_N * g} * \left(\frac{\rho_D}{\Delta\rho}\right) = \frac{\left(\frac{0,234}{\left(\frac{0,008^2 * \pi}{4}\right)}\right)^2}{0,008 * 9,81} * \left(\frac{1,81}{1152,3 - 1,81}\right) = 0,00668 \leq 0,37 \quad (5-2)$$

→ *Kein Strahlengasen*

Da das Kriterium zur Bildung von Sekundärblasen hier nicht erfüllt ist, wird der Reaktor bei diesen Bedingungen im Blasengasen Regime betrieben.

Stoffwerte Schwarzlauge				
Stoffwerte	Einheit			
Temperatur	°C	65	70	75
Dichte	kg/m ³	1156,1	1152,3	1149,7
dynamische Viskosität	Pa*s	2,2769*10 ⁻³	2,0869*10 ⁻³	1,921*10 ⁻³

Tab. 5-3: Stoffwerte der Schwarzlauge bei verschiedenen Temperaturen

Stoffwerte Kohlendioxid			
Stoffwert	Einheit	Normzustand	SATP-Bedingungen
Dichte [kg/m ³]	kg/m ³	1,98	1,81
molares Volumen [m ³ /mol]	m ³ /mol	22,413*10 ⁻³	24,465*10 ⁻³
Molekulargewicht [g/mol]	g/mol	44	

Tab. 5-4: Stoffwerte von Kohlendioxid für Normzustand und SATP-Bedingungen [24]

6 Versuchsdurchführung

Das folgende Kapitel beschreibt die Durchführung der Experimente zur Ligninfällung aus Schwarzlauge. Als Fällungsmittel dient CO_2 , sowohl als Reinstoff wie auch als Gasgemisch bestehend aus N_2 und CO_2 , welches einen Abgasstrom in der Industrie modelliert. Die CO_2 -Konzentration dieses Abgasstromes beträgt 16,2 vol%. Experimente mit reinem CO_2 erfolgen bei Temperaturen von 50°C und 70°C, Experimente mit dem simulierten Abgasstrom bei 70°C. Die Submerge Ratio beträgt für alle Versuche 90%.

Wie in Kapitel 5.5 beschrieben kann die Versuchsdurchführung in die Arbeitsschritte

- Vor Fällung
- Fällung
- Nach Fällung

unterteilt werden.

Vor Fällung:

Der erste Schritt stellt die Abdichtung des Reaktors mit dem Deckel dar. Der Deckel enthält die Anschlüsse für die Reaktorbefüllung, einen Anschluss für den austretenden Abgasstrom und eine Öffnung zur Montage der pH-Elektrode. An der unteren Auslassöffnung des Reaktors wird der Kugelhahn verschlossen und der Reaktor kann über die Schlauchpumpen bis zur Submerge Ratio von 90% befüllt werden. Durch den Kugelhahn und das verwendete T-Stück stellt sich während der Fällung im Abflussbereich ein Totvolumen von 170 ml ein, welches zu keinem Zeitpunkt mit dem einströmenden Gas in Kontakt kommt. Dieses Totvolumen nimmt nach der Reaktorentleerung Einfluss auf den pH-Wert, da es mit der Mutterlauge vermischt wird. Über den Kryostaten wird die Schwarzlauge auf der gewünschten Temperatur gehalten.

Zur Bestimmung der CO₂-Eingangskonzentration über den NDIR-Sensor muss die Ventilstellung aus Abb. 5-6 so gewählt werden, dass der eintretende Gasstrom als Bypass um den Reaktor geleitet wird. Über zwei Rotameter und zwei Stellventile für Stickstoff bzw. Kohlendioxid wird die Gasmenge der Einzelströme reguliert.

Die Miniaturpumpe saugt einen definierten Gasstrom zur Analyse aus der Bypassleitung und liefert einen Messwert der CO₂-Konzentration im Intervall ≥ 3 Sekunden.

Nach Erreichen der Versuchstemperatur und einem konstanten Eingangssignal wird die Bypassschaltung um den Reaktor weggeschaltet und die Ventilstellung aus Abb. 5-6 auf die Signalmessung des Abgases geschaltet. Durch diese Schritte startet zum Einen der Gaseintrag in die Schwarzlauge und somit der Fällungsvorgang und zum Anderen die Aufzeichnung der CO₂-Abgaskonzentration.

Fällung:

Während des gesamten Fällungsversuches werden folgende Parameter nach Tab. 6-1 aufgezeichnet:

Messparameter	Messinstrument	Anmerkung
CO ₂ -Konzentration Gaszufuhr	NDIR-Sensor	bis stationärer Zustand erreicht, automatische Aufzeichnung
CO ₂ -Konzentration Abgas	NDIR-Sensor	Messintervall: drei Sekunden, automatische Aufzeichnung
pH-Wert	Multimeter WTW Multi-line P4	manuelle Aufzeichnung
Gaszufuhr	Gasuhr	Vor Reaktoreingang, manuelle Aufzeichnung

Tab. 6-1: Aufgezeichnete Parameter während der Fällungsversuche

Für die Erfassung des Volumenstromes werden zudem Gastemperatur- und Druck aufgezeichnet. Über diese Parameter kann der Normzustand der Gaszufuhr nach 6-1 berechnet werden.

$$\dot{V}_N = \frac{p_u \cdot \dot{V}_u \cdot T_N}{T_u \cdot p_N} \quad (6-1)$$

Die Regulierung der Laugentemperatur auf einen konstanten Wert während des gesamten Versuches erfolgt über den Kryostaten.

Nach Fällung:

- Reaktorentleerung

Nach Erreichen des gewünschten End pH-Wertes wird über den Bodenablass die komplette Suspension in einen Vorratsbehälter entleert. Durch die schlagartige Entleerung und den Verzicht auf einen Aging-Schritt ist der Rückstand im Reaktor vernachlässigbar gering.

- Filtrvorgang

Filtrieren mit einer Filternutsche und einem Filterpapier Macherey-Nagel MN 615 ¼ (Düren; Deutschland).

- Versuchsauswertung

Für die Versuchsauswertung wird der Verlauf des pH-Werts während der Fällung analysiert. Die CO₂-Konzentrationen werden dahingehend ausgewertet, dass die absorbierte Stoffmengen berechnet werden kann. Auf die Versuchsauswertung wird in Kapitel 7 genauer eingegangen. Die Analytik zur Bestimmung der Ligninausbeute sowie der Ligninqualität werden in der Diplomarbeit „Process and product analysis of CO₂ precipitated Kraft lignin“ von DI. Silvia Maitz behandelt. Die Ergebnisse sind dieser Arbeit zu entnehmen.

7 Versuchsauswertung

Das vorliegende Kapitel befasst sich mit der Auswertung der in Tab. 7-1 angeführten Experimente.

Fällungsexperimente		
Experiment #	Temperatur [°C]	CO ₂ -Konzentration des eintretenden Gasstromes [vol%]
70/100 (1)	70	100
70/100 (2)	70	100
50/100	50	100
70/16 (1)	70	16,2
70/16 (2)	70	16,2

Tab. 7-1: Durchgeführte Experimente mit Versuchsparametern für die Ligninfällung

CO₂-Gleichgewicht und Absorption

Die chemischen Reaktionen während der CO₂-Absorption in alkalischen Lösungen können über die Gleichungen 7-1 bis 7-4 beschrieben werden:



Gleichung 7-1 beschreibt die physikalische Absorption von CO_2 in die Schwarzlauge. Die Reaktion aus 7-3 ist im pH-Wert Bereich über 10 i.d.R. vernachlässigbar. Die Reaktionsrate aus Gleichung 7-2, in der sich ein Gleichgewicht zwischen absorbiertem CO_2 und HCO_3^- einstellt ist relativ langsam, die Neutralisation von HCO_3^- (Gleichung 7-4) tritt jedoch unverzüglich ein. [30] Dadurch liegt der überwiegende Teil an CO_2 nach der Absorption als CO_3^{2-} vor und nur ein geringer Teil als HCO_3^- . Für den Fällungsprozess liefert CO_3^{2-} zwei H^+ -Ionen während HCO_3^- nur ein H^+ -Ion zur Verfügung stellt.

7.1 Experiment 70/100 (1)

7.1.1 Durchführung

Tab. 7-2 zeigt die in diesem Experiment verwendeten Versuchsparameter. Die Laugentemperatur betrug 70°C und der Versuch wurde mit reinem CO_2 durchgeführt. Der Start pH-Wert lag bei dieser Versuchstemperatur bei 10,35.

Parameter	Einheit	Wert / Messwert	Bemerkung
Submerge Ratio i	%	90	-
Eintritts-Ø Gas	mm	8	PTFE-Schlauch
RotameterEinstellung	-	0,3	-
Gasdurchfluss	Bm^3/h	0,235	-
Gasdruck	mbar	1010	-
Gastemperatur	$^\circ\text{C}$	26,06	-
Gasdurchfluss Normzustand	Nm^3/h	0,214	-
Einwaage BL	kg	4,422	-
Gaskonzentration CO_2	%	100	reines CO_2
Versuchstemperatur	$^\circ\text{C}$	70	-
Versuchsdauer	h	0,30	-
Bottom Clearance c_B	mm	80	

Tab. 7-2: Versuchsparameter Experiment 70/100 (1)

Dieses Experiment diente in erster Linie dazu, die beschriebenen Umbaumaßnahmen (Bodenablass, Gaszufuhr über T-Stück) auf deren Funktion zu überprüfen. Durch den Bodenablass und die rasche Reaktorentleerung nach Erreichen des End-pH-Wertes minimiert sich der Rückstand im Reaktor bei diesem Versuch auf 1,2%. Für alle nachfolgenden Experimente liegt der Rückstand nach der Reaktorentleerung in derselben Größenordnung. Die manuelle Aufzeichnung des pH-Wertes erfolgte in größeren Zeitintervallen als in den nachfolgenden Experimenten, die Versuchsdauer betrug 18 Minuten.

7.1.2 Diskussion des Versuchsverlaufs

Der Verlauf der pH-Werte über die Zeit ist in Abb. 7-1 dargestellt. Durch die geringe Anzahl an Messpunkten kann betreffend das Verhalten des pH-Wert Verlaufs bezüglich möglichen Pufferzonen mit diesem Experiment keine Aussage getroffen werden.

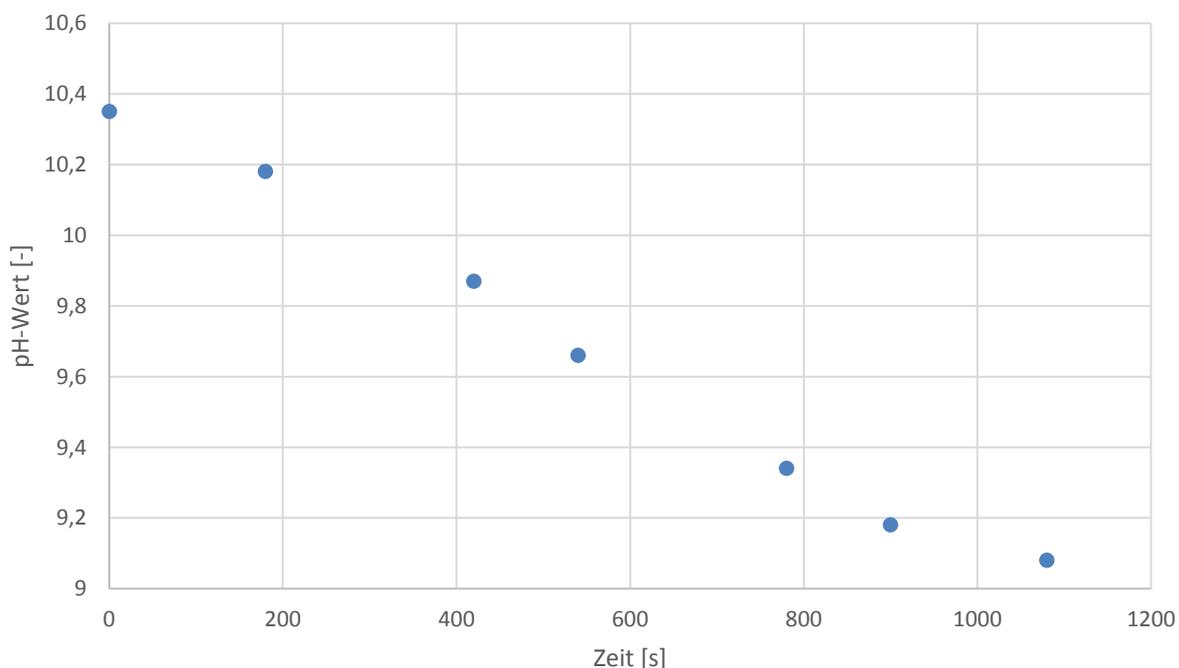


Abb. 7-1: pH-Wert Verlauf über der Zeit für Experiment 70/100 (1) bei einer Laugentemperatur von 70°C und einer Eingangskonzentration im Gasstrom an CO₂ von 100%

7.2 Experiment 70/100 (2)

7.2.1 Durchführung

Wie schon für das vorhergehende Experiment wurde bei dieser Versuchsdurchführung reines CO₂ als Fällungsmittel verwendet. Die Laugentemperatur betrug 70°C, wodurch sich ein Start pH-Wert von 10,25 einstellte. Tab. 7-3 fasst sämtliche Versuchsparameter für das Experiment zusammen.

Parameter	Einheit	Wert / Messwert	Bemerkung
Submerge Ratio i	%	90	-
Eintritts-Ø Gas	mm	8	PTFE-Schlauch
RotameterEinstellung	-	0,3	-
Gasdurchfluss	Bm ³ /h	0,23	-
Gasdruck	mbar	1018	-
Gastemperatur	°C	21,56	-
Gasdurchfluss Normzustand	Nm ³ /h	0,214	-
Einwaage BL	kg	4,292	-
Gaskonzentration CO ₂	%	100	reines CO ₂
Versuchstemperatur	°C	70	-
Versuchsdauer	h	0,35	-
Bottom Clearance c _B	mm	15	

Tab. 7-3: Versuchsparameter Experiment 70/100 (2)

Der Start pH-Wert ist bei Experiment 70/100 (2) gegenüber jenem aus Experiment 70/100 (1) bei gleicher Versuchstemperatur und gleicher Schwarzlaugenqualität geringer. Zwischen den beiden Experimenten wurden die Kalibrationslösungen erneuert. Die Start pH-Differenz ist auf diesen Umstand zurück zu führen.

7.2.2 Diskussion des Versuchsverlaufes

Die Versuchsdauer bis zur Einstellung des End pH-Wertes von 9,1 betrug 21 Minuten. Ein Vergleich mit der Versuchsdauer aus Experiment 70/100 (1) (siehe Tab. 7-2) zeigt, dass die Versuchsdauer von Experiment 70/100 (2) bei gleichen Bedingungen (Fällungsmittel, Gasdurchfluss, Versuchstemperatur) länger ist, wobei die Reaktoreinwaage an Schwarzlauge nur um 3% abweicht. Folgende Gründe können Ursache für diese Zeitdifferenz sein:

- Einfluss der Bottom Clearance

Bei Experiment 70/100 (2) wurde daher die Bottom Clearance für eine bessere Durchmischung im Vergleich zu Experiment 70/100 (1) um 65 mm verringert. Durch die erhöhte Bottom Clearance in Experiment 70/100 (1) wird eventuell nicht das gesamte Reaktorvolumen während des Fällungsversuches gleichmäßig durchmischt. Es kann sich ein gewisses Volumen mit annähernd konstantem pH-Wert (entspricht Start pH-Wert) unterhalb des Innenzylinders einstellen. Dadurch ist in Summe das Arbeitsvolumen, welches CO_2 absorbiert, geringer und in weiterer Folge ist die Versuchszeit bis zum Erreichen des erwünschten End pH-Wertes beim Experiment 70/100 (1) verringert.

- Unterschiedliche Kalibrationsbedingungen

Zwischen den beiden Versuchen wurden die Kalibrationslösungen getauscht, was zu unterschiedlichen pH-Werten der Schwarzlauge führt. Insgesamt ist der pH-Wert beim zweiten Versuch über den ganzen Versuchszeitraum geringer.

Die pH-Wert Aufzeichnung erfolgt in einem Messintervall von 30 Sekunden. Durch das enge Messintervall wird eine Erfassung und Charakterisierung der beiden Pufferzonen (vgl. Abb. 7-1) möglich.

Abb. 7-2 zeigt die pH Änderung für das Experiment mit den Versuchsparametern aus Tab. 7-3. Der Kurvenverlauf kann in drei Bereiche geteilt werden. Einen Pufferbereich bei hohen pH-Werten (bis \sim pH 10), bei dem die Pufferwirkung des vorhandenen S^{2-} bzw. NaOH zur Wirkung kommt. Einen Bereich ohne Pufferwirkung (pH 10

bis ~ pH 9,4), in dem der pH-Wert schneller abfällt als in den Pufferzonen und eine weitere Pufferzone ab pH 9,4 bis zum angestrebten End pH-Wert des Fällungsversuches. In dieser zweiten Pufferzone kommt die Pufferwirkung des Lignins zum Tragen. [30]

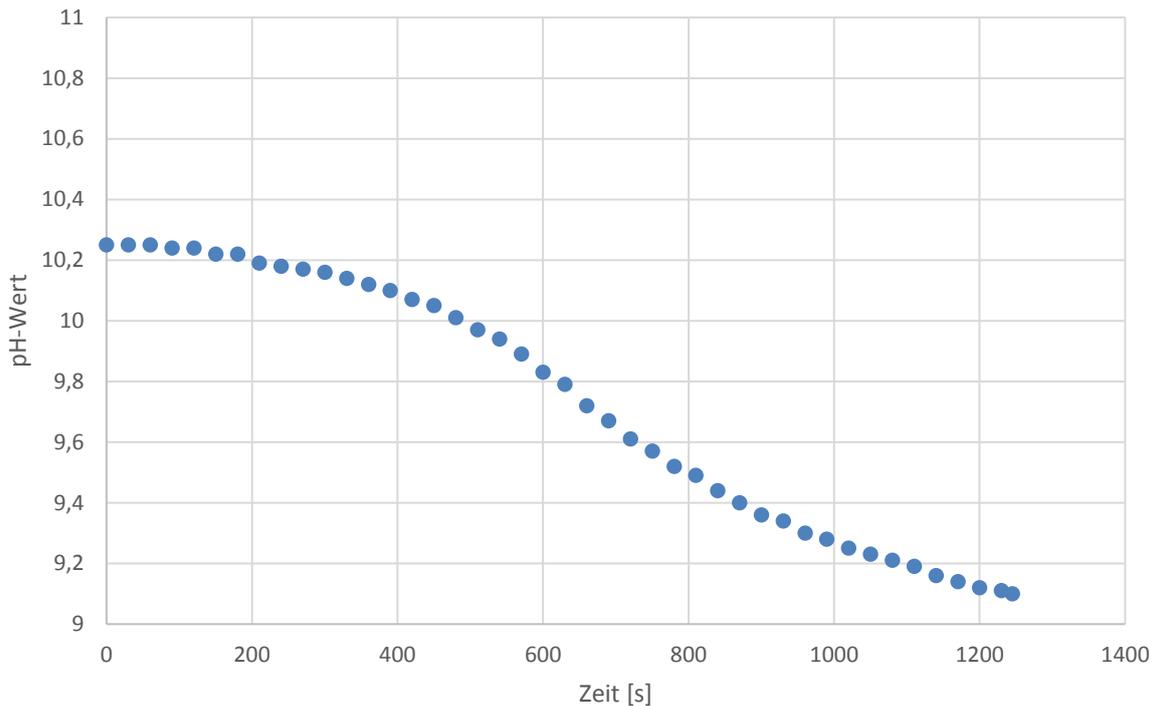


Abb. 7-2: pH-Wert Verlauf über die Zeit für Experiment 70/100 (2) bei einer Laugentemperatur von 70°C und einer Eingangskonzentration im Gasstrom an CO₂ von 100%

Wallmo et al. [30] führten Fällungsversuche von Schwarzlaugle mit reinem CO₂ bei 75°C durch. Ein Vergleich der Messpunkte aus Abb. 7-2 und dem experimentellen Kurvenverlauf aus Abb. 7-3 zeigt den gleichen Trend der pH-Wert Verläufe mit der Versuchsdauer. Ein exakter Vergleich der Messwerte ist nicht sinnvoll, da jede Schwarzlaugle aus verschiedenen Anlagen grundsätzlich andere Eigenschaften aufweist (z.B. unterschiedliche Salzkomponenten und Anteile).

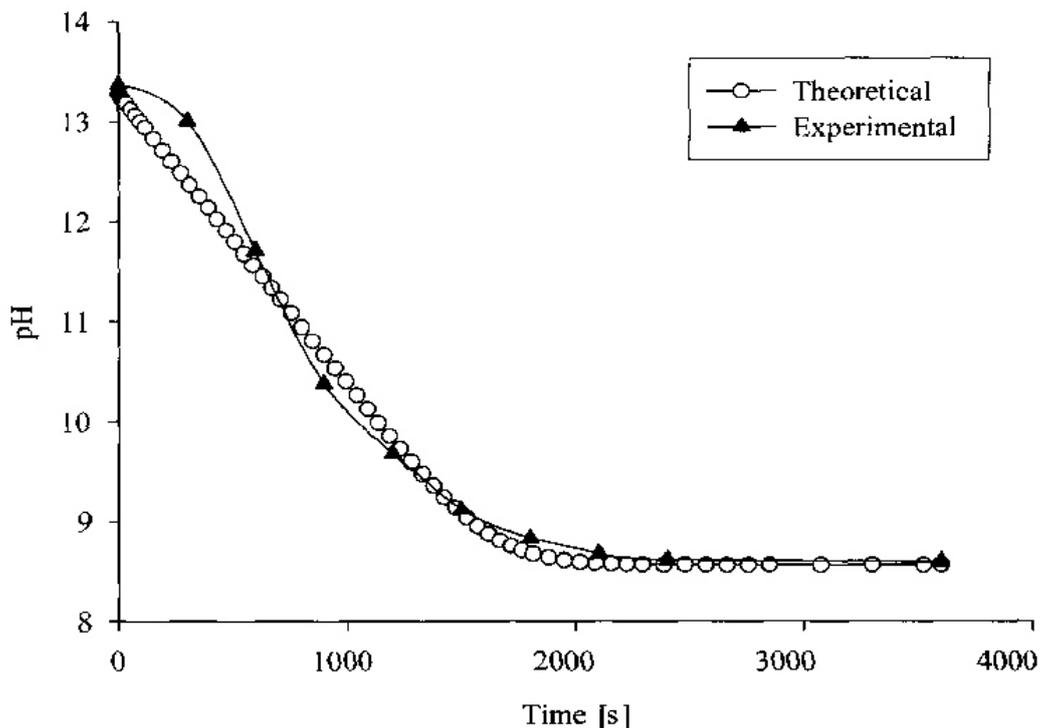


Abb. 7-3: pH-Wert Verlauf des Fällungsversuches von Schwarzlaug mit reinem CO₂ bei 75°C [30]

Zur Beschreibung der Pufferzonen führten Wallmo et al. [30] Titrationsversuche von Schwarzlaug bei Raumtemperatur durch. Als Titrationsmittel diente HCl. Wallmo et al. [30] teilten den Titrationsbereich in drei Zonen ein, wobei die dritte Zone für diese Arbeit nicht relevant ist, da diese den pH-Wert Bereich unter 9 charakterisiert. Die Zonen dienen der Charakterisierung für die Ursachen für den H⁺-Verbrauch während der Titration. Die H⁺-Ionen werden durch die Dissoziation von HCl bereitgestellt. Zone 1 (vgl. erste Pufferzone aus Abb. 7-2) beschreibt die Neutralisation der OH⁻-Ionen und Zone 2 (vgl. Zone ohne Pufferwirkung aus Abb. 7-2) beschreibt die eigentliche Ausfällung des Lignins durch Neutralisation der Gruppen am Lignin Molekül. Die Kurvenverläufe der durchgeführten Titration von Wallmo et al. [30] und die Trendlinie der Messpunkte aus Abb. 7-2 zeigen gleiche Trends.

7.3 Experiment 50/100

7.3.1 Durchführung

Wie in Tab. 7-4 aufgelistet wurde dieses Experiment bei einer Versuchstemperatur der Schwarzlauge von 50°C durchgeführt. Eine Fällungstemperatur von 50°C entspricht einer möglichen Fällungstemperatur eines Industriepartners. Als Fällungsmittel diente reines CO₂ und die Versuchsdauer betrug 27 Minuten.

Parameter	Einheit	Wert / Messwert	Bemerkung
Submerge Ratio i	[%]	90	-
Eintritts-Ø Gas	[mm]	8	PTFE-Schlauch
Rotameteereinstellung	[-]	0,3	-
Gasdurchfluss	[Bm ³ /h]	0,246	-
Gasdruck	[mbar]	1014	-
Gastemperatur	[°C]	22,17	-
Gasdurchfluss Normzustand	[Nm ³ /h]	0,228	-
Einwaage BL	[kg]	4,382	-
Gaskonzentration CO ₂	[%]	100	reines CO ₂
Versuchstemperatur	[°C]	50	-
Versuchsdauer	[h]	0,46	-
Bottom Clearance c_B	[mm]	15	-

Tab. 7-4: Versuchsparameter Experiment 50/100

Der Start pH-Wert betrug bei dieser Versuchstemperatur 10,85. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes ist dieser höher als jener für die Experimente mit einer Versuchstemperatur von 70°C (vgl. Experiment 70/100 (1) und 70/100 (2)).

Die Abnahme des pH-Wertes während der CO₂-Zufuhr mit fortlaufender Versuchszeit ist in Abb. 7-4 dargestellt. Durch das eintretende Gas kommt es aufgrund der relativ niedrigen Versuchstemperatur am Beginn zu einer geringen, lokalen Temperaturabsenkung in der Nähe der pH-Elektrode, was zu einer Erhöhung des pH-Wertes führt. Im weiteren Fällungsverlauf stellen sich auch für das Experiment bei 50°C, wie schon in den vorausgegangenen Experimenten, drei Zonen ein.

Als End pH-Wert wurde aufgrund der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes ein Wert von 9,3 angestrebt, um eine zu hohe H₂S Bildung zu vermeiden.

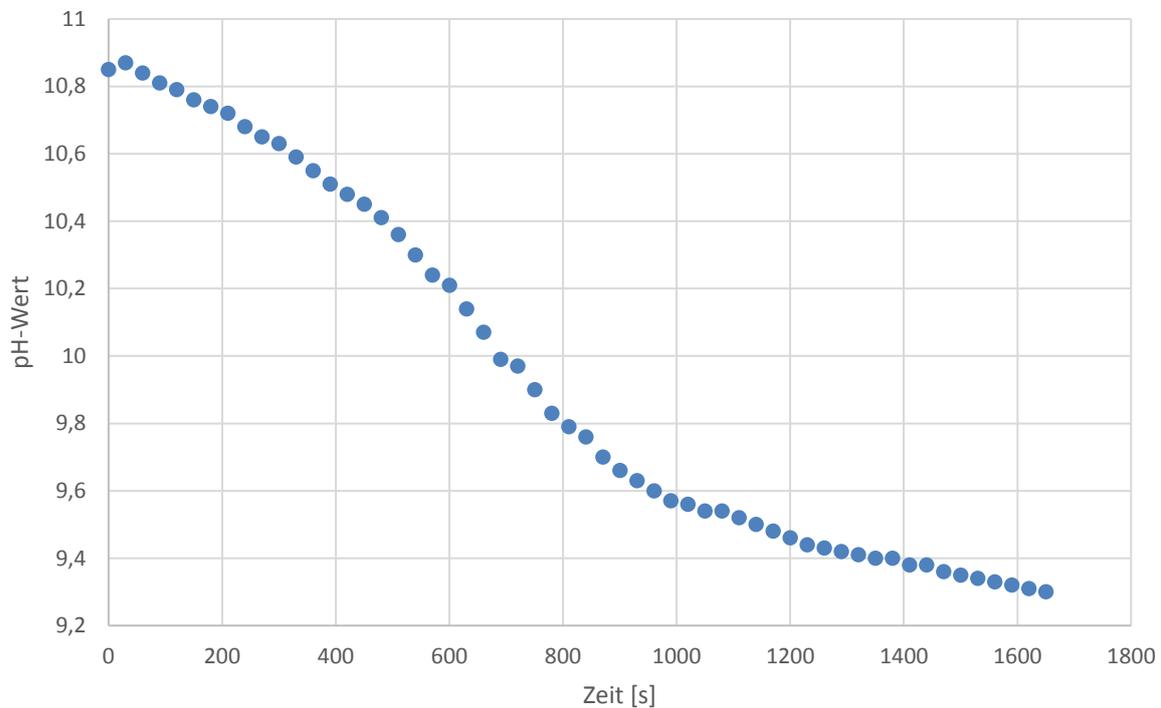


Abb. 7-4: pH-Wert Verlauf über die Zeit für Experiment 50/100 bei einer Laugentemperatur von 50°C und einer Eingangskonzentration im Gasstrom an CO₂ von 100%

7.3.2 Vergleich der Versuchstemperaturen

Zur Beurteilung des Temperatureinflusses auf die CO₂-Absorption und die Ligninfällung sind die Messwerte von Experiment 70/100 (2) und Experiment 50/100 in Abb. 7-5 dargestellt. Im ersten Pufferbereich bis zu einer Versuchszeit von 10 Minuten bewirkt die geringere Temperatur von Experiment 50/100 eine Erhöhung der Rate der pH-Wert Absenkung. Wallmo et al. [29] erklären dies durch eine verringerte Gaslöslichkeit des CO₂ in der Schwarzlauge und einer damit verbundenen reduzierten CO₂-Absorptionsrate bei höheren Temperaturen.

Die langsamere pH-Wert Absenkung mit fallendem pH-Wert für Experiment 50/100 kann unter Berücksichtigung des CO₂-Gleichgewichtes nach den Gleichungen 7-1 bis 7-4 folgendermaßen erklärt werden: Durch die geringere Temperatur ändert sich das Dissoziationsgleichgewicht von CO₂. Im niedrigeren pH-Wert Bereich bildet sich neben CO₃²⁻ ebenfalls HCO₃⁻. Die Dissoziationsstufe zu HCO₃⁻ liefert im Gegensatz

zur Dissoziationsstufe zu CO_3^{2-} nur ein H^+ -Ion für den Fällungsprozess, weshalb die pH-Wert Absenkung langsamer abläuft. Der Mechanismus der verschiedenen Dissoziationsstufen des CO_2 kommt bei einer Temperatur von 70°C ebenfalls zum Tragen, jedoch erst in einem geringeren pH-Werte Bereich als bei einer Temperatur von 50°C .

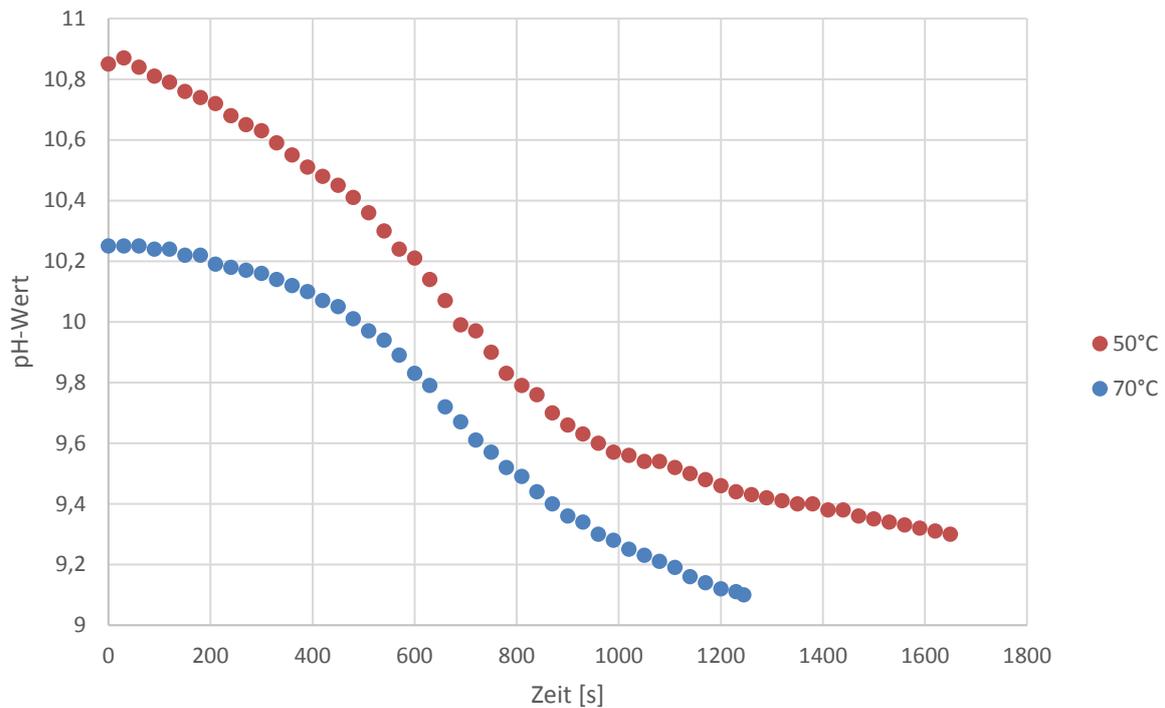


Abb. 7-5: Vergleich der pH-Wert Verläufe während der Fällung von Experiment 70/100 (2) und von Experiment 50/100 bei einer Eingangskonzentration im Gasstrom von 100% CO_2 und 70°C bzw. 50°C

7.4 Experiment 70/16 (1)

7.4.1 Durchführung

Für Experiment 70/16 (1) wurde als Fällungsmittel ein Gasgemisch aus N_2 und CO_2 verwendet. Das Gasgemisch dient der Modellierung eines Abgasstromes aus der Industrie. Die CO_2 -Konzentration betrug 16,2 vol%. Wie in Tab. 7-5 aufgelistet wurde dieses Experiment bei einer Laugentemperatur von $70^\circ C$ durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 57 Minuten.

Parameter	Einheit	Wert / Messwert	Bemerkung
Submerge Ratio i	%	90	-
Eintritts-Ø Gas	mm	8	PTFE-Schlauch
Gasdurchfluss	Bm ³ /h	0,36	-
RotameterEinstellung	-	0,325	Stickstoff, Nm ³ /h
	-	65	Kohlendioxid, l/h
Gasdruck	mbar	1015	-
Gastemperatur	°C	26	-
Gasdurchfluss Normzustand	Nm ³ /h	0,228	-
Einwaage BL	kg	4,313	-
Gaskonzentration CO_2	%	16,2	Rest N_2
Versuchstemperatur	°C	70	-
Versuchsdauer	h	0,970	-
Bottom Clearance c_B	mm	15	-

Tab. 7-5: Versuchsparameter Experiment 70/16 (1)

Der Start pH-Wert nahm bei einer Laugentemperatur von $70^\circ C$ einen Wert von 10,41 ein. Während der Fällung wurde der pH-Wert im Intervall von 1-2 Minuten aufgezeichnet und nach Erreichen des End pH-Wertes von 9,1 der Versuch durch komplette Entleerung des Reaktors beendet.

7.4.2 Schaumbildung

Während der Fällung ist eine aktive Schaumbildung zu beobachten. Durch das Umwälzen der Lauge durch das Reaktorkonzept fällt der Schaum ab einem gewissen Niveau selbstständig zusammen, ohne den kompletten Reaktor auszufüllen. Mit fortschreitender Versuchsdauer wird der Schaum vollständig abgebaut.

Wallmo et al. [29] führten Fällungsversuche mit CO_2 -Konzentrationen von 15%, 50% und 100% in einem 2,5 Liter Reaktor mit Rührwerk bei einem Gasfluss von 1 l/min durch. Die Füllmenge an Schwarzlauge betrug 2 kg. Deren Experimente führten bei der Versuchsdurchführung mit 15% bzw. 50% CO_2 zu intensiver Schaumbildung. Durch Reduktion der Rührerdrehzahl konnten Wallmo et al. [29] dieses Problem minimieren.

7.4.3 Auswertung der CO_2 Absorption

Abb. 7-6 zeigt die CO_2 -Verläufe der Eingangs- und der Ausgangskonzentration sowie die Abnahme des pH-Wertes über die Zeit während des Fällungsversuches bis zum Erreichen des End pH-Wertes von 9,1.

Die Eingangskonzentration wird als konstant angenommen, unterliegt aber aufgrund geringer Druckschwankungen und anderen Einflussparametern während des Experimentes im System einer gewissen Schwankungsbreite. Dieser Fehler wird in späterer Folge noch diskutiert, die nachfolgenden Berechnungen werden basierend auf einer konstanten Eingangskonzentration durchgeführt.

Aufgrund der Abnahme des pH-Wertes nimmt die CO_2 -Konzentration im Abgas kontinuierlich zu. Dies ist auf eine Abnahme der Absorptionsrate mit sinkendem pH-Wert zurückzuführen. Das bedeutet, es nimmt der übergehende Stoffstrom an CO_2 in die Schwarzlauge ab. Der Ausschlag der Abgaskonzentration am Ende des Experimentes in Abb. 7-6 ist auf den Entleerungsvorgang zurück zu führen, und wird deshalb für die nachfolgende Berechnung nicht berücksichtigt.

Der Verlauf der pH-Werts ermöglicht wieder die Einteilung in zwei Pufferzonen und eine Zone ohne Pufferwirkung (vgl. Experiment 70/100 (1), 70/100 (2) und 50/100).

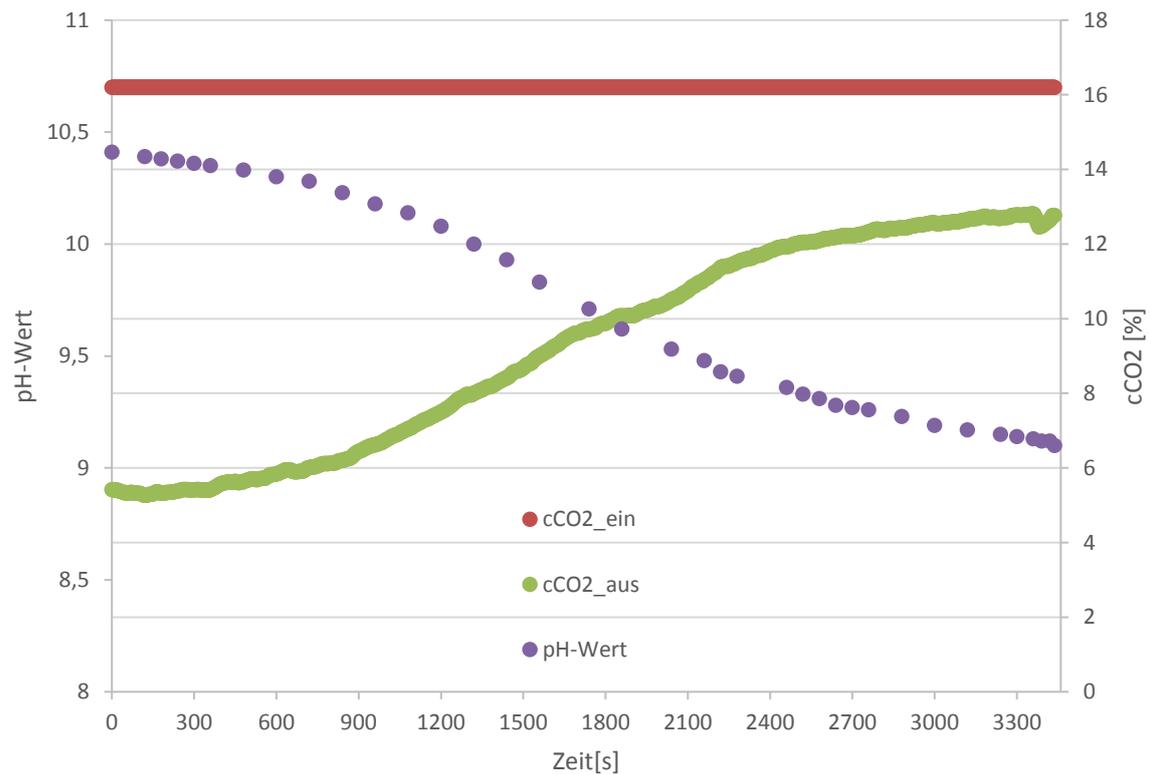


Abb. 7-6: pH-Wert Verlauf sowie CO₂-Konzentrationsverlauf des Eingangs- sowie Ausgangsgastromes während des Fällungsversuches von Experiment 70/16 (1) über die Versuchszeit bei einer Versuchstemperatur von 70°C und c_{CO₂} = 16,2 vol%

Die CO₂-Eintrittskonzentration beträgt im stationären Zustand 16,2 vol%. Vor dem Reaktoreinlass wurde an der Gasuhr ein Volumenstrom von 0,36 Bm³/h bei einer Temperatur von 26°C und einem Druck von 1015 mbar aufgezeichnet.

Über das molare Volumen bei Standardbedingungen (MV_{SATP}) wird der eintretende Molenstrom nach Gleichung 7-5 berechnet.

$$\dot{n}_{Gas_ein} = \frac{\dot{V}_{Gas_ein}}{MV_{SATP}} = \frac{0,36 \text{ Bm}^3/h}{24,465 \text{ m}^3/mol} = 14,71 \text{ mol/h} \quad (7-5)$$

Nach Gleichung 7-6 bzw. Gleichung 7-7 ergeben sich daher für eine Eingangskonzentration an CO₂ folgende Teilströme:

- Teilstrom N₂:

$$\dot{n}_{N_2, \text{ein}} = \dot{n}_{\text{Gas, ein}} * (1 - c_{CO_2, \text{ein}}) = 14,71 \text{ mol/h} * (1 - 0,162) = 12,33 \text{ mol N}_2/\text{h} \quad (7-6)$$

- Teilstrom CO₂:

$$\dot{n}_{CO_2, \text{ein}} = \dot{n}_{\text{Gas, ein}} * c_{CO_2, \text{ein}} = 14,71 \text{ mol/h} * 0,162 = 2,38 \text{ mol CO}_2/\text{h} \quad (7-7)$$

Da Stickstoff inert ist, kann für jede gemessene Abgaskonzentration daraus der austretende Molenstrom an CO₂ berechnet werden (Gleichung 7-8):

$$c_{CO_2, \text{aus}} = \frac{\dot{n}_{CO_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{N_2, \text{ein}} + \dot{n}_{CO_2, \text{aus}}} \quad (7-8)$$

Umstellen von Gleichung 7-8 führt somit auf Gleichung 7-9, mit welcher der austretende CO₂-Molenstrom berechnet werden kann:

$$\dot{n}_{CO_2, \text{aus}} = \frac{c_{CO_2, \text{aus}} * \dot{n}_{N_2, \text{ein}}}{1 - c_{CO_2, \text{aus}}} \quad (7-9)$$

Nach einer Fällungszeit von 1 min bzw. 30 min ergeben sich aus Gleichung 7-9 folgende Werte für den austretenden Stoffstrom:

$$\dot{n}_{CO_2, \text{aus}}(t = 1 \text{ min}) = \frac{c_{CO_2, \text{aus}} * \dot{n}_{N_2, \text{ein}}}{1 - c_{CO_2, \text{aus}}} = \frac{0,0533 * 12,33}{1 - 0,0533} = 0,694 \text{ mol CO}_2/\text{h} \quad (7-10)$$

$$\dot{n}_{CO_2, \text{aus}}(t = 30 \text{ min}) = \frac{c_{CO_2, \text{aus}} * \dot{n}_{N_2, \text{ein}}}{1 - c_{CO_2, \text{aus}}} = \frac{0,0988 * 12,33}{1 - 0,0988} = 1,352 \text{ mol CO}_2/\text{h} \quad (7-11)$$

Die Differenz aus eintretendem Molenstrom und austretenden Molenstrom aus dem Reaktor ergibt die absorbierte Menge an CO₂ in die Schwarzlauge. (Gleichung 7-12)

$$\dot{n}_{CO_2, \text{abs}} = \dot{n}_{CO_2, \text{ein}} - \dot{n}_{CO_2, \text{aus}} \quad (7-12)$$

Wie aus Gleichung 7-10 und Gleichung 7-11 bzw. aus Abb. 7-6 zu sehen ist, nimmt der austretende CO₂-Stoffstrom mit abnehmendem pH-Wert zu.

Resultierend daraus nimmt die absorbierte CO₂-Menge in der Schwarzlauge ab. Abb. 7-7 zeigt den zeitlichen Verlauf des absolut übergehenden CO₂-Stoffstrom berechnet nach Gleichung 7-13 in Prozent bezogen auf die Eingangskonzentration. Die absorbierte CO₂-Menge liegt zu Versuchsbeginn bei knapp 70%, nimmt dann jedoch umgekehrt proportional der CO₂-Ausgangskonzentration des Abgases ab und erreicht zu Versuchsende ein Minimum von knapp 20%.

$$\text{absorbiertes CO}_2 \text{ aus Feed [\%]} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ein}} - \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ein}}} \quad (7-13)$$

Zur Bestimmung der tatsächlich verbrauchten CO₂-Menge wird der übergehende Stoffstrom nach Gleichung 7-12 berechnet und in Abb. 7-7 aufgetragen. Da die Eingangskonzentration an CO₂ als konstant angesehen wird ist der Verlauf der beiden Kurven aus Abb. 7-7 ident.

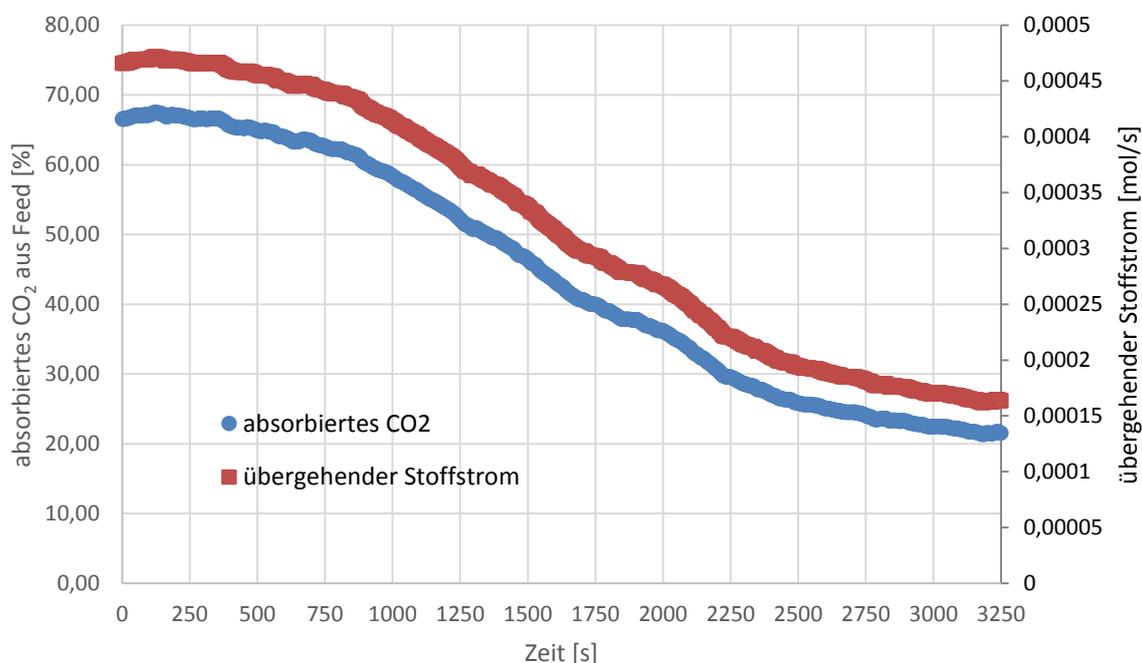


Abb. 7-7: Absorbiertes CO₂ aus Feed (in Prozent) sowie übergehender CO₂-Molenstrom [mol/s] über die Versuchszeit von Experiment 70/16 (1) bezogen auf die Eingangskonzentration an CO₂ bei einer Eingangskonzentration des Gastromes von 16,2% und einer Versuchstemperatur von 70°C

Als Berechnungsgrundlagen für die Ermittlung der verbrauchten Menge an CO_2 über die gesamte Versuchsdauer stehen zur Integration grafische und rechnerische Methoden zur Verfügung:

- Grafische Methode

Die Vorgehensweise wird aus Abb. 7-8 ersichtlich. Die Fläche unter der Kurve gibt die Menge an verbrauchtem CO_2 für die gesamte Versuchsdauer an. Zur grafischen Annäherung werden in einem konstanten Zeitintervall Δt Rechtecke entlang des Funktionsverlaufes aufgetragen. Je feiner das Zeitintervall Δt gewählt wird, desto geringer der Fehler der grafischen Auswertung.

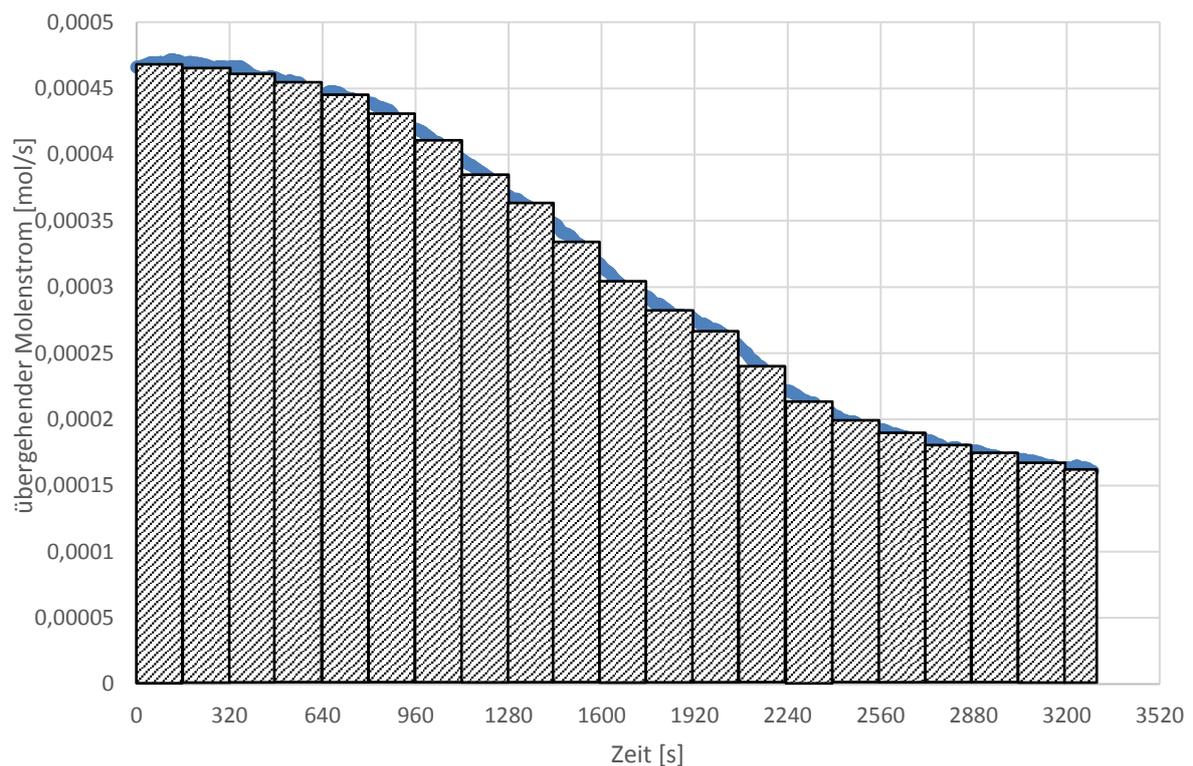


Abb. 7-8: Grafische Bestimmung der verbrauchten Menge an CO_2 [mol] über die Versuchszeit von Experiment 70/16 (1) bei einer Eingangskonzentration des Gasstromes von 16,2% und einer Versuchstemperatur von 70°C

Der Flächeninhalt eines Rechteckes i lautet:

$$A_{INT,i} = \Delta t * f(t) \quad (7-14)$$

wobei $f(t)$ der Funktionswert (übergewandter Molenstrom [mol/s]) der jeweiligen Stelle t) ist.

Die Mole an übergewandtem CO_2 über die gesamte Versuchsdauer ergeben sich zu:

$$n_{CO_2,abs} = \sum_{i=1}^m A_{INT,i} \quad (7-15)$$

Für den durchgeführten Fällungsversuch ergibt sich nach grafischer Integration eine verbrauchte Molmenge an CO_2 von 1,044 mol.

- Auswertung über eine Software

Als Software diente das Curve Fitting Programm TableCurve 2D. Über die MS Excel Datensätze generiert TableCurve 2D eine Vielzahl an Polynomfunktionen. Zur Beschreibung der Datensätze aus Abb. 7-7 wird eine Polynomfunktion nach Gleichung 7-16 herangezogen:

$$y = \frac{a+c*x+e*c^2+g*x^3}{1+b*x+d*x^2+f*x^3+h*x^4} \quad (7-16)$$

mit:

y ...Funktionswert an der Stelle x [mol]

x ...Versuchszeit [s]

und den Konstanten:

$$\begin{aligned}
 a &= 0,00046369438; & b &= -0,0004004429; & c &= -1,1726687 \cdot 10^{-7}; \\
 d &= 1,8718135 \cdot 10^{-7}; & e &= -1,4055617 \cdot 10^{-10}; & f &= -2,3088023 \cdot 10^{-10}; \\
 g &= 6,0620635 \cdot 10^{-14}; & h &= 9,3569944 \cdot 10^{-14}
 \end{aligned}$$

Durch Integration von Gleichung 7-16 über die Versuchszeit ergibt sich für die Auswertung nach TableCurve 2D eine verbrauchte Molmenge an CO₂ von 1,0504

Der Fehler der grafischen Auswertung bezogen auf die Auswertung aus TableCurve 2D ist somit kleiner 1%.

Entsprechend der Einwaage an Schwarzlauge in den Reaktor ergibt sich daraus ein CO₂-Verbrauch pro Kilogramm Schwarzlauge von:

$$n_{CO_2_abs_BL} = \frac{n_{CO_2_abs}}{m_{Einwaage}} = \frac{1,0504 \text{ mol}}{4,312 \text{ kg}} = 0,246 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg BL}} \quad (7-17)$$

Bezogen auf den Normzustand ergibt sich ein CO₂-Verbrauch in g von:

$$\begin{aligned}
 m_{CO_2_abs} &= \dot{V}_N * c_{CO_2_aus} * \rho_{CO_2N} * t_{Versuch} = \\
 &= 0,329 \frac{Nm^3}{h} * 0,162 * 1,98 \frac{kg}{Nm^3} * 0,97 \text{ h} = 102 \text{ g}
 \end{aligned} \quad (7-18)$$

Mit der Annahme vollständiger Dissoziation von CO₂ im hohen pH-Bereich zu CO₃²⁻ stellt ein Mol CO₂ zwei Mol an H⁺ zu Verfügung. Aufgrund des Dissoziationsgleichgewichtes von CO₂ nach den Gleichungen 7-1 bis 7-4 muss jedoch berücksichtigt werden, dass neben CO₃²⁻-Ionen auch HCO₃⁻-Ionen gebildet werden.

Der Zusammenhang zwischen den gebildeten Mengen der beiden Ionen wird über die Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben:

$$pH = pKa + \log \frac{c_{CO_3^{2-}}}{c_{HCO_3^-}} \quad (7-19)$$

Der pKa-Wert kann über die freie Gibbs-Energie nach Gleichung 7-20 berechnet werden, wobei die Gaskonstante R den Wert 8,314 [J/mol·K] einnimmt. [31]

$$pKa = \frac{\Delta G_{aq}^0}{R \cdot T \cdot \ln(10)} \quad (7-20)$$

Der pKa-Wert von Hydrogencarbonat (HCO_3^-) in Wasser beträgt bei 25°C 10,25. [32] Durch Umformung von Gleichung 7-20 kann die freie Gibbs-Energie berechnet werden:

$$\Delta G_{aq}^0 = pKa \cdot R \cdot T \cdot \ln(10) = 10,25 \cdot 8,314 \cdot (25 + 273,15) \cdot \ln(10) = 58524,73 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Durch Einsetzen der Versuchstemperatur von 70°C kann über Gleichung 7-20 der pKa-Wert abgeschätzt werden:

$$pKa = \frac{\Delta G_{aq}^0}{R \cdot T \cdot \ln(10)} = \frac{58524,73}{8,314 \cdot (70 + 273,15) \cdot \ln(10)} = 8,91 \quad (7-21)$$

Der verwendete pH-Wert entspricht dem End pH-Wert von 9,1 bei 70°C.

Durch Umformung von Gleichung 7-19 kann das vorliegende Verhältnis von CO_3^{2-} und HCO_3^- berechnet werden:

$$\frac{c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{pH - pKa} = 1,549 \quad (7-22)$$

Zur weiteren Berechnung des H^+ -Verbrauches während des Fällungsversuches wird ein Referenzwert benötigt. Als Referenzwert dient wie von Wallmo et al. [30] vorgeschlagen der H^+ -Verbrauch von Schwarzlauge während der Titration mit HCl. HCl dissoziiert als starke Säure vollständig weshalb dieser H^+ -Verbrauch als exakter Wert betrachtet werden kann.

Aus einem Titrationsversuch der verwendeten Schwarzlauge mit HCl bei einer Versuchstemperatur von 25°C ergibt sich eine Titrationskurve wie in Abb. 7-9 dargestellt. Der gemessene End pH-Wert nach dem Fällungsversuch beträgt bei 25°C 10,78.

Dadurch ergibt sich für den End pH-Wert aus der Titrationskurve ein H^+ -Verbrauch von $n_{H^+} = 0,461 \text{ mol } H^+ / \text{kg } BL$ als Referenzwert.

Über diesen Referenzwert und das Ionenverhältnis aus Gleichung 7-22 kann die jeweilige Molanzahl pro Kilogramm Schwarzlauge der einzelnen Ionen berechnet werden.

$$n_{HCO_3^-}_{BL} = n_{H^+} * \frac{1}{\frac{c_{CO_3^{2-}}}{2 * c_{HCO_3^-}} + 1} = 0,0998 \frac{\text{mol}}{\text{kg } BL} \quad (7-23)$$

$$n_{CO_3^{2-}}_{BL} = n_{HCO_3^-} * \frac{c_{CO_3^{2-}}}{c_{HCO_3^-}} = 0,155 \frac{\text{mol}}{\text{kg } BL} \quad (7-24)$$

Die Summe aus Gleichung 8-23 und 7-24 ergibt die verbrauchte Molmenge an CO_2 pro Kilogramm Schwarzlauge.

$$n_{CO_2}_{BL} = n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} = 0,0998 + 0,155 = 0,2544 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{kg } BL} \quad (7-25)$$

Kombination aus Gleichung 7-17 und 7-25 führt zur Berechnung des Fehlers bezogen auf den Referenzwert aus der Titration.

$$q_{CO_2} = \frac{n_{CO_2_{abs}_{BL}} - n_{CO_2}_{BL}}{n_{CO_2}_{BL}} = \frac{0,246 - 0,2544}{0,2544} = -3,30\% \quad (7-26)$$

Es wird also um 3,3 Prozent weniger CO_2 verbraucht als auf Basis der Titration anzunehmen wäre.

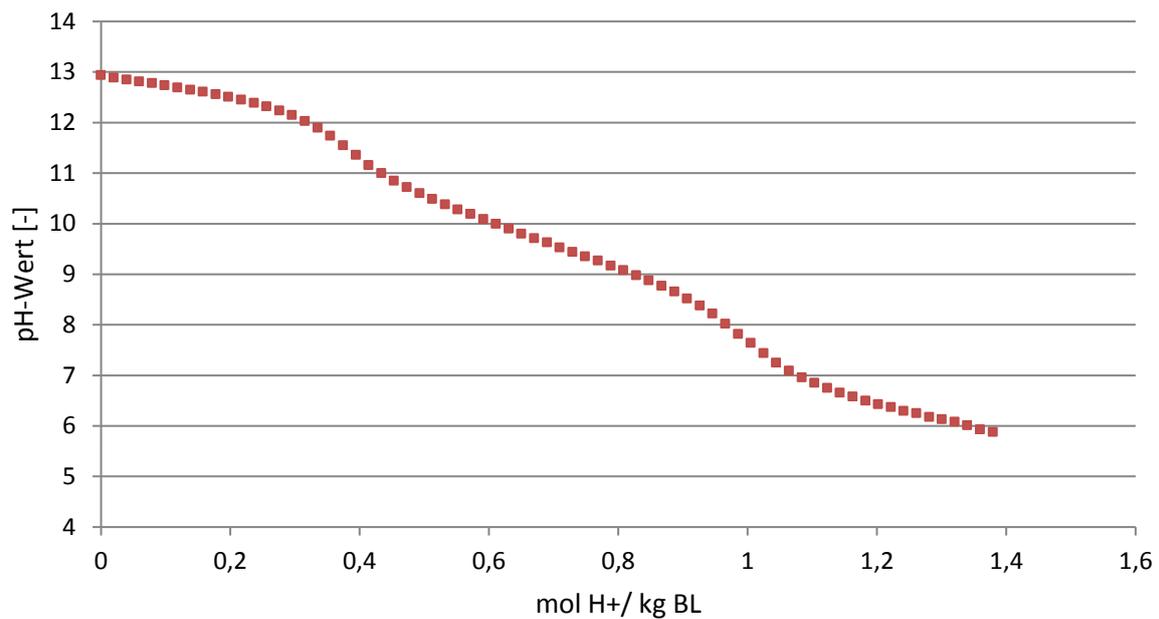


Abb. 7-9: Titrationskurve der verwendeten Schwarzlauge bei 25°C mit dem Titrationsmittel HCl in Abhängigkeit des H⁺-Verbrauchs pro kg Schwarzlauge

7.4.4 Vergleich der Versuchsdauer

Um die Messwerte der Experimente mit reinem CO₂ und den Versuchen mit N₂/CO₂ vergleichen zu können, wird die Versuchszeit beider Experimente auf eine Prozentskala normiert. Abb. 7-10 zeigt das bezogen auf die normierte Zeit in Prozent die Messpunkte der pH-Werte für das Experiment 70/100 (2) und das Experiment 70/16 (1) keine ähnlichen Trends der Messpunktverläufe einnehmen. Aufgrund des deutlichen höheren Gasdurchflusses in Experiment 70/16 (1) fällt der pH-Wert bezogen auf die normierte Zeit deutlich schneller. Ein quantitativer Vergleich der beiden Trends aus Abb. 7-10 ist daher nicht möglich.

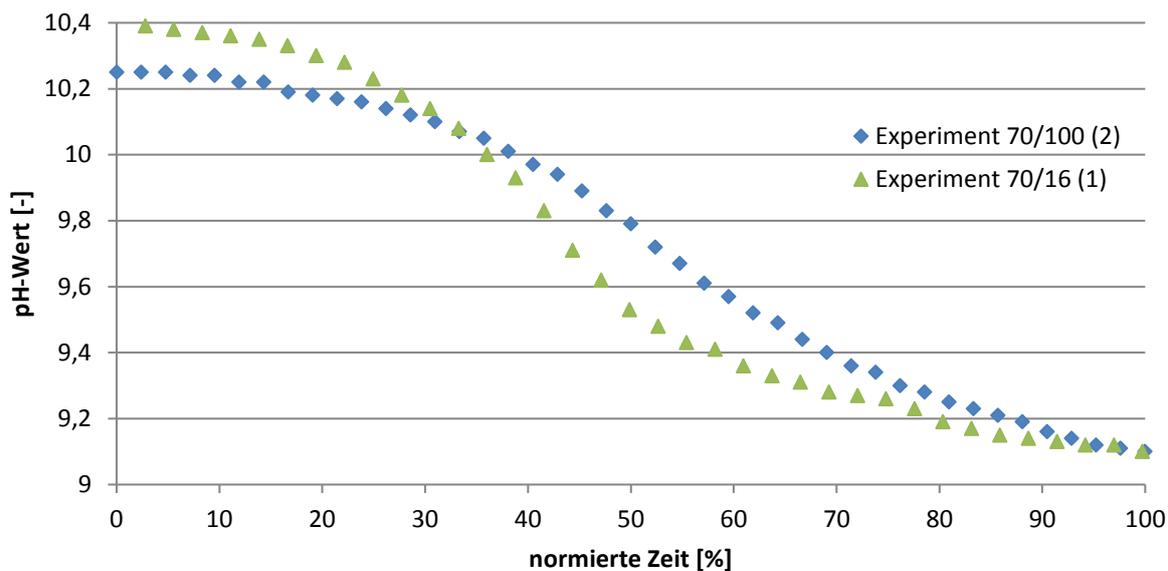


Abb. 7-10: Vergleich der pH-Wert Verläufe während der Fällung von Experiment 70/100 (2) ($c_{\text{CO}_2}=100\%$) und Experiment 70/16 (1) ($c_{\text{CO}_2}=16,2\%$) über die normierte Versuchszeit in Prozent bei 70°C

Durch den geringeren CO_2 -Anteil im Gasstrom erhöht sich die Versuchsdauer verglichen mit den Experimenten mit reinem CO_2 , was auf eine verringerte Absorptionsrate zurückzuführen ist, da das treibende Gefälle ($\hat{=}$ Konzentrationsdifferenz) abnimmt. [29] Zudem steht bei gleichem Gasstrom weniger CO_2 zur Verfügung.

7.5 Experiment 70/16 (2)

7.5.1 Durchführung

Für dieses Experiment wurde analog Experiment 70/16 (1) als Fällungsmittel ein Gasgemisch mit einer CO₂-Konzentration von 16,2 vol% verwendet. Die Versuchstemperatur wurde mit 70°C festgelegt. Wie aus Tab. 7-6 entnommen werden kann wurde jedoch der Gasdurchfluss verglichen mit Experiment 70/16 (1) auf jene Raten der Experimente 70/100 (1), 70/100 (2) und 50/100 reduziert, um die Experimente vergleichbar zu machen.

Parameter	Einheit	Wert / Messwert	Bemerkung
Submerge Ratio i	%	90	-
Eintritts-Ø Gas	mm	8	PTFE-Schlauch
Gasdurchfluss	Bm ³ /h	0,24	-
RotameterEinstellung	-	0,25	Stickstoff, Nm ³ /h
	-	42,5	Kohlendioxid, l/h
Gasdruck	mbar	1017	-
Gastemperatur	°C	22,96	-
Gasdurchfluss Normzustand	Nm ³ /h	0,222	-
Einwaage BL	kg	4,303	-
Gaskonzentration CO ₂	%	16,2	Rest N ₂
Versuchstemperatur	°C	70	-
Versuchsdauer	h	1,351	-
Bottom Clearance c _B	mm	15	-

Tab. 7-6: Versuchsparameter Experiment 70/16 (2)

Der Start pH-Wert betrug nach Erreichen der Laugentemperatur von 70°C 10,31. Analog Experiment 70/16 (1) ist zu Beginn der Fällung eine Schaumbildung infolge des Inertgases N₂ zu beobachten. Mit der Einstellung des End pH-Wertes von 9,1 wurde das Experiment nach einer Versuchsdauer von 81 Minuten beendet.

Die Dokumentation des pH-Wertes erfolgte mit jeder pH-Wert Änderung während der Versuchszeit.

7.5.2 Auswertung der CO₂ Absorption

Abb. 7-11 zeigt den pH-Wert Verlauf sowie die gemessene Abgaskonzentration über die gesamte Versuchsdauer. Für die nachfolgende Berechnung des übergehenden CO₂-Molenstroms in die Schwarzlauge wurde die CO₂-Eingangskonzentration der Gaszufuhr wie in Experiment 70/16 (1) als konstant angenommen. Zu Beginn und am Ende des Versuches kommt es zu einer Schwankung der CO₂-Abgaskonzentration aufgrund der Änderung der Ventilstellung der Gasleitung. Diese Bereiche wurden für die Berechnung des übergehenden Molenstroms nicht berücksichtigt.

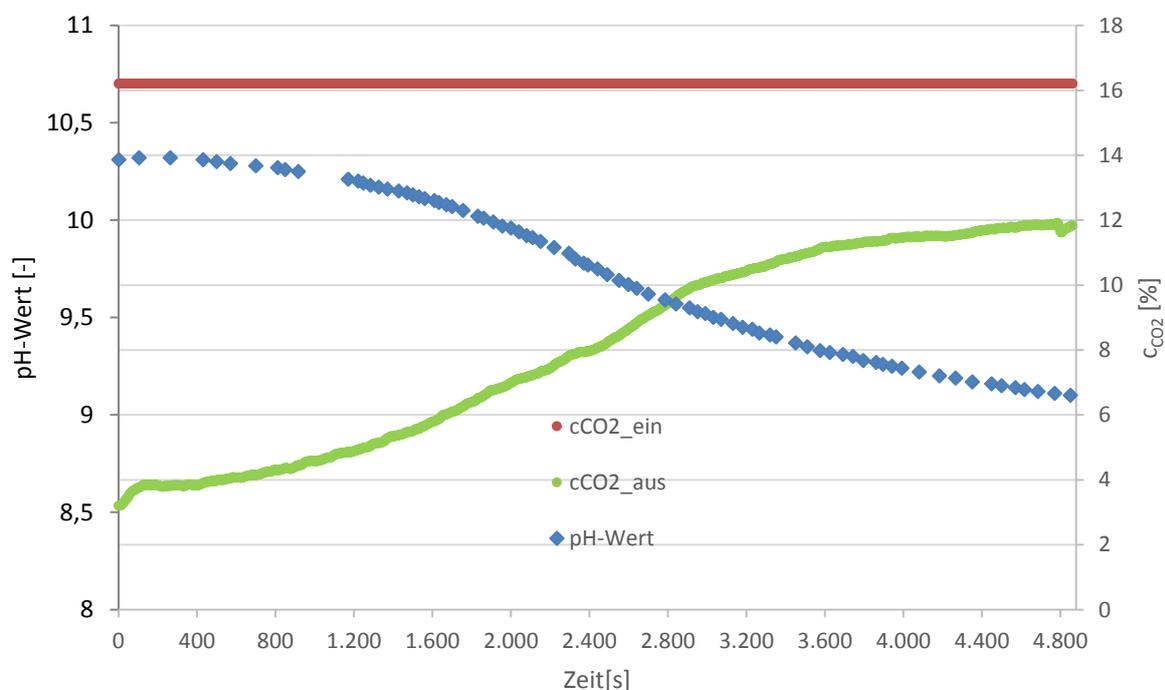


Abb. 7-11: pH-Wert Verlauf sowie CO₂-Konzentrationsverlauf des Eingangs- sowie Ausgangsgasstromes während des Fällungsversuches von Experiment 70/16 (2) über die Versuchszeit bei einer Versuchstemperatur von 70°C

Analog zu Experiment 70/16 (1) ergibt sich bei einem eintretenden Gasstrom mit einer Konzentration von 16,2 vol% CO₂ nach Gleichung 7-5 bis Gleichung 7-16 folgender CO₂-Verbrauch aus der grafischen Auswertung bzw. der Auswertung mit der Software TableCurve 2D:

- grafische Auswertung:

$$n_{\text{CO}_2, \text{abs}} = 1,112 \text{ mol}$$

- Auswertung über TableCurve 2D:

$$n_{\text{CO}_2, \text{abs}} = 1,1106 \text{ mol}$$

Als Berechnungsgrundlage diene die Funktion aus Gleichung 7-16 mit den Konstanten

$$a=0,00034974381; \quad b=-0,00051888605; \quad c=-1,703488510 \cdot 10^{-7};$$

$$d=1,4269478 \cdot 10^{-7}; \quad e=1,230812 \cdot 10^{-11}; \quad f=-4,5009032 \cdot 10^{-11};$$

$$g=3,2856654 \cdot 10^{-15}; \quad h=8,5404958 \cdot 10^{-15}$$

Der Fehler der grafischen Auswertung zur Auswertung mit TableCurve 2D ist somit kleiner 1%.

Gemessen an der Einwaage an Schwarzlauge (4,303 kg) in den Reaktor ergibt sich daraus ein CO₂-Verbrauch nach Gleichung 7-17 pro Kilogramm Schwarzlauge von:

$$n_{\text{CO}_2, \text{abs}_BL} = 0,258 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg BL}}$$

Bezogen auf den Normzustand ergibt sich ein CO₂-Verbrauch in Gramm nach Gleichung 7-18 von:

$$m_{\text{CO}_2, \text{abs}} = 96g$$

Analog der Berechnung zu Experiment 70/16 (1) wird als Referenzwert der H⁺-Verbrauch an der Stelle des End pH-Wertes bei 25°C verwendet. Der End pH-Wert beträgt 11,2, was nach Abb. 7-9 folgendem H⁺-Verbrauch entspricht:

$$n_{H^+} = 0,409 \frac{\text{mol H}^+}{\text{kg BL}}$$

Experiment 70/16 (1) und Experiment 70/16 (2) wurden während des Fällungsversuches bei 70°C bei dem exakt gleichen End pH-Wert von 9,1 abgebrochen. Die pH-Messung bei Raumtemperatur führt jedoch zu zwei unterschiedlichen Werten. Folgende Ursachen können dafür genannt werden:

- Aufgrund des niedrigeren Gasdurchflusses ist die Versuchsdauer von Experiment 70/16 (2) länger, die Kalibrierung der pH-Elektrode ändert sich durch die hohe Temperatur und die hohe OH⁻ Ionenkonzentration mit der Versuchsdauer
- Die Messungen der Mutterlauge erfolgten nicht zum gleichen Zeitpunkt. Die pH-Wert Messung bei 25°C von Experiment 70/16 (1) erfolgte nach Lagerung über eine Woche

Nach Gleichung 8-23 und Gleichung 8-24 ergibt sich somit bei einem gleichbleibenden Ionenverhältnis aus Gleichung 7-22 folgender Ionenverbrauch:

$$n_{HCO_3^-}_{BL} = 0,0998 \frac{\text{mol}}{\text{kg BL}}$$

$$n_{CO_3^{2-}}_{BL} = 0,155 \frac{\text{mol}}{\text{kg BL}}$$

Die Summe ergibt die verbrauchte Molmenge an CO₂ pro Kilogramm Schwarzlauge.

$$n_{CO_2}_{BL} = n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} = 0,0998 + 0,155 = 0,2544 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg BL}} \quad (7-27)$$

Durch Kombination des CO₂-Verbrauches des Fällungsversuches und jenem aus der Titration ergibt sich folgender Fehler bezogen auf den Referenzwert der Titration:

$$q_{CO_2} = \frac{n_{CO_2_abs_BL} - n_{CO_2_BL}}{n_{CO_2_BL}} = \frac{0,258 - 0,2544}{0,2544} = 1,42\% \quad (7-28)$$

7.5.3 Interpretation der Fehlerberechnung

Für die Fehlerberechnung und dessen Interpretation muss beachtet werden, dass der H⁺-Verbrauch der Fällungsversuche von der Eingangskonzentration des zugeführten Gasstromes abhängt. Da bei Experiment 70/16 (1) sowie auch Experiment 70/16 (2) von einer leicht schwankenden Eingangs-CO₂-Konzentration ausgegangen werden muss, ist eine Diskussion der Fehlerberechnung notwendig.

Bei einer hypothetischen Eingangskonzentration an CO₂ des Gases von 15,2 vol% (Reduktion um ein Prozent) liegt die verbrauchte CO₂-Menge pro Kilogramm Schwarzlauge bei $0,235 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg BL}}$.

Anwendung dieses Wertes in Kombination mit dem Referenzwert aus der Titration führt bei der erneuten Fehlerrechnung zu einem Versuchsfehler von:

$$q_{CO_2} = \frac{n_{CO_2_abs_BL} - n_{CO_2_BL}}{n_{CO_2_BL}} = \frac{0,235 - 0,2544}{0,2544} = -7,63\% \quad (7-29)$$

Das Ergebnis zeigt, dass sich aufgrund der hypothetischen Annahme der geringeren Eingangskonzentration des Gases um nur ein Prozent der Fehler im Vorzeichen dreht. Die gesamte Berechnung ist außerordentlich sensibel auf Konzentrationsschwankungen, weshalb ein vorgemischtes Gasgemisch aus einer einzelnen Gasflasche für weitere Experimente zu verwenden ist, um Konzentrationsschwankungen aufgrund der Regelung auszuschließen. Alternativ kann auch über eine automatische Mischstrecke mit Mass Flow Controllern (MFCs) diese Fehlerquelle eliminiert oder zumindest reduziert werden. Zumindest die Verwendung von MFCs zur genaueren Gaseinleitung anstelle der Rotameter wird empfohlen.

7.5.4 Vergleich der Versuchsdauer

Zum zweckmäßigen Vergleich von Experiment 70/100 (2) und Experiment 70/16 (1) kann die Versuchszeit analog Kapitel 7.4 auf Prozent normiert werden. Durch diese Methode können die Trends der beiden Messaufzeichnung des pH-Wertes während der Fällung qualitativ miteinander verglichen werden (Abb. 7-12). Der Vergleich der beiden Experimente zeigt, dass bis auf eine geringe Abweichung für jede normierte Versuchszeit bei beiden Experimenten der gleiche augenblickliche pH-Wert vorliegt.

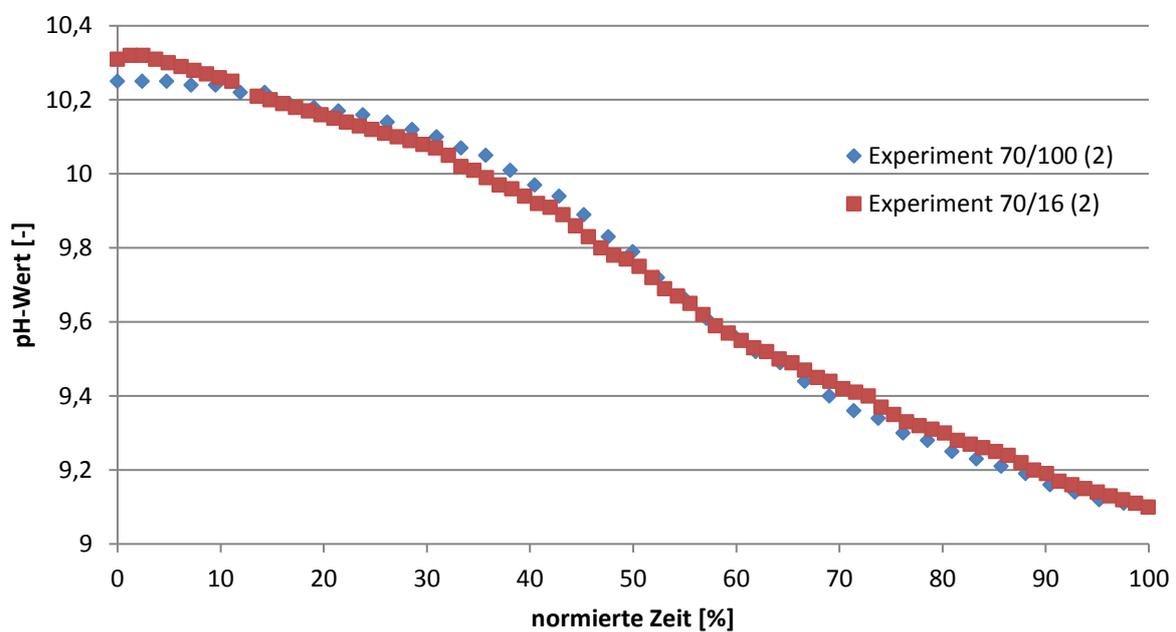


Abb. 7-12: Vergleich der pH-Wert Verläufe während der Fällung von Experiment 70/100 (2) ($c_{\text{CO}_2}=100\%$) und Experiment 70/16 (2) ($c_{\text{CO}_2}=16,2\%$) über die normierte Versuchszeit in Prozent bei 70°C

7.6 Abschätzung der Umwälzungen

Zur Beurteilung der Durchmischung kann die Anzahl der Umwälzung der kompletten Reaktorbefüllung als Beurteilungskriterium herangezogen werden. Für die Experimente 70/100 (1), 70/100 (2), 50/100 und 70/16 (2) liegt der Gasdurchfluss bei ~0,24 Bm³/h. Aus der Berechnungsroutine aus Kapitel 4.1 bzw. Kapitel 4.2 ergibt sich unter Anwendung der Stoffwerte aus Tab. 5-3 und Tab. 5-4 bei 70°C aus der empirischen Korrelation nach Griffiths & Wallis ein Flüssigkeitsstrom von 0,35 m³/h im Innenzylinder.

Über diesen Flüssigkeitsstrom, das Volumen an eingewogener Schwarzlauge und die Versuchsdauer der Experimente kann nach Gleichung 7-30 die Anzahl der theoretischen Umwälzungen pro Versuch berechnet werden:

$$\text{Anzahl Umwälzungen} = \frac{\text{Versuchsdauer}}{\text{Umwälzzeit}} = \frac{\text{Versuchsdauer}}{\frac{\text{Einwaage Volumen}}{\text{Flüssigkeitsstrom}}} \quad (7-30)$$

Tab. 7-7 gibt die Anzahl der Umwälzungen für die verschiedenen Experimente wieder. Als Flüssigkeitsstrom aus Gleichung 7-30 wurde für alle Experimente der Wert 0,35 m³/h eingesetzt.

Experiment #	Versuchsdauer [min]	Einwaage BL [kg]	Anzahl Umwälzungen [-]
70/100 (1)	18	4,442	27
70/100 (2)	21	4,292	33
50/100	28	4,382	43
70/16 (2)	81	4,303	127

Tab. 7-7: Anzahl Umwälzungen der Schwarzlauge im Reaktor für die Experimente 70/100 (1), 70/100 (2), 50/100 und 70/16 (2) bei einem Gasdurchsatz von 0,24 Bm³/h

Das Ergebnis zeigt, dass für eine höhere Versuchsdauer die Anzahl der theoretischen Umwälzungen zunimmt. Durch weitere Optimierungsmaßnahmen des Reaktors (Geometrie, Gasdurchfluss) kann die praktische Zahl der Umwälzungen an die theoretische Zahl an Umwälzungen angeglichen werden.

8 Zusammenfassung

Lignin hat das Potential in dem Umstieg von einem erdölbasierten auf ein biobasiertes Wirtschaftssystem eine wesentliche Rolle als Grundchemikalie zu spielen. Lignin fällt bei der Zellstoffkochung an und wird derzeit als Brennstoff für den Recovery-Boiler verwendet. Die Abtrennung des Lignins wird weltweit derzeit hauptsächlich in zwei kommerziellen Anlagen betrieben. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es ein Verfahrenskonzept zu entwickeln, dass den Einsatz von CO_2 aus der Papierfabrik zur Fällung verwendet. Um die Bildung von H_2S zu minimieren bzw. zu unterbinden wird die Fällung bei pH-Werten über 9 bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Reaktor konzipiert und in Betrieb genommen, welcher nach dem Prinzip der Airlift-Pumpe arbeitet und eine Kombination aus Airlift-Pumpe und Airlift-Reaktor darstellt. Über das Gas als Fällungsmittel wird eine Strömung im Reaktor induziert, was zu einer optimalen Durchmischung des gesamten Reaktorvolumens führt.

Zur Abschätzung der Leistung des Reaktors wurde anhand empirischer Modelle der Flüssigkeitsdurchsatz in Abhängigkeit des Gasdurchflusses berechnet. Über einen einfachen Versuchsaufbau wurden die Modelle validiert. Der Fehler zwischen Modell und Validierungsversuch liegt in der Größenordnung von 30%, was für die vorliegende Problemstellung nachvollziehbar und ausreichend genau ist.

Für eine optimale Versuchsdurchführung werden während der Experimente einige Parameter aufgezeichnet. Der Gasdurchfluss am Reaktoreintritt wird mit einer Gasuhr gemessen. Zur Normierung des Gasdurchflusses auf Normzustand wird an der Gasuhr Druck und Temperatur gemessen. Über einen NDIR-Sensor wird sowohl die Eingangskonzentration des Feed als auch die Ausgangskonzentration an CO_2 aufgezeichnet. Die Messung erfolgt im Intervall von drei Sekunden. Der pH-Wert Verlauf während der Fällung wird über ein pH-Meter manuell aufgezeichnet.

Experimente mit reinem CO_2 als auch mit einem Gasgemisch aus N_2 und CO_2 zeigen, dass das vorliegende Reaktordesign für die Ligninfällung verwendet werden kann. Für beide Versuchsszenarien stellt sich bezogen auf eine normierte Versuchszeit der gleiche Verlauf des pH-Wertes ein. Der Fällungsvorgang kann in drei Berei-

che eingeteilt werden. Der erste Bereich der Fällung bei hohen pH-Werten (bis \sim pH 10) besitzt eine Pufferwirkung. Dabei kommt die Pufferwirkung des vorhandenen S^{2-} bzw. NaOH zur Wirkung. Der nächste Bereich besitzt keine Pufferwirkung und liegt im pH-Werte Bereich zwischen 9,4 und 10. In dieser Zone fällt der pH-Wert deutlich schneller ab. In der dritten Zone beginnend bei ca. pH 9,4 bis zum angestrebten End pH-Wert des Fällungsversuches besitzt die Schwarzlaugze einen zweiten Pufferbereich. In dieser Zone kommt die Pufferwirkung des Lignins zum Tragen.

Für einen Gasdurchsatz von $0,24 \text{ Bm}^3/\text{h}$ liegt die Versuchszeit für Fällungsversuch mit reinem CO_2 bei 70°C bei ca. 20 Minuten und bei 28 Minuten für 50°C . Eine Fällung mit einem Gasgemisch aus N_2 und CO_2 mit einer Eingangskonzentration an CO_2 von 16,2% und einer Temperatur von 70°C führt zu einer Versuchszeit von 81 Minuten bei gleichem End pH-Wert.

Über einen Referenzwert aus einem Titrationsversuch mit HCl kann der Fehler des H^+ -Verbrauches der Experimente mit dem Gasgemisch N_2/CO_2 abgeschätzt werden. Die Berechnung der verbrauchten H^+ -Ionen des Experimentes erfolgt über eine Integration des übergehenden Molenstromes während der gesamten Versuchszeit. Für eine Eingangskonzentration von 16,2% CO_2 und einem Gasstrom von $0,24 \text{ Bm}^3/\text{h}$ ergibt sich ein Fehler bezogen auf den Referenzwert von 1,42%. Es muss beachtet werden, dass dieser Fehler sensibel auf die Eingangskonzentration ist. Eine hypothetische Reduzierung der Eingangskonzentration auf 15,2% liefert einen Fehler von -7,63%.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass das Reaktorhandling unkompliziert ist. Durch die induzierte Strömung durch das Fällungsmittel wird kein zusätzliches Rührorgan benötigt. Bewegte Teile können somit vermieden werden.

Zusammen mit dem beobachteten Abbau von entstehendem Schaum lässt sich die Aussage treffen, dass dieses Reaktordesign für die Fällung von Lignin mit Rauchgas zielführend ist.

9 Verzeichnisse

9.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Querschnittsfläche
B ₀	-	Bond Zahl
c	vol%	Konzentration
c _B	m	Bottom Clearance
c _T	m	top clearance
C ₀	-	Verteilungskoeffizient
C _{W,K}	-	Widerstandsbeiwert einer Kugel
C _{W,R}	-	Widerstandsbeiwert für die Rohrströmung
d _B	m	Blasendurchmesser
d _h	m	hydraulischer Durchmesser im Modellkanal
d _N	m	Düsendurchmesser
D	m	Durchmesser Innenzylinder
f	-	Reibwert
Fr _{N,Δp}	-	modifizierte Froude-Zahl
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
H	m	Höhe Flüssigkeitsspiegel bezogen auf Höhe Innenzylinder (Eintauchtiefe)
i	-	Submerge Ratio
j	m/s	Geschwindigkeit
K	-	Reibungsfaktor
L	m	Höhe Innenzylinder
m	kg	Masse
MV	m ³ /mol	Molares Volumen
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Molenstrom
N _f	-	Parameter für viskose Effekte
p,P	Pa	Druck
q	-	Fehler
Q	m ³ /s	Druchfluss

R	J/(mol*K)	allgemeine Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl
t	m	Lochteilung des Verteilerbodens
t_Versuch	s	Versuchsdauer
T	K	Temperatur
V	m/s	Geschwindigkeit
\dot{V}	m ³ /s	Durchfluss
w _G	m/s	Geschwindigkeit der Gasphase
w _N	m/s	Geschwindigkeit in der Düsenöffnung
w _r	m/s	Relativgeschwindigkeit
We _{,N}	-	Weber-Zahl
Δt	s	Zeitspanne
ΔG		freie Gibbs Energie

Griechische Symbole

ε	-	Gasanteil im Zweiphasengebiet
$\varepsilon_p, \varepsilon_R$	m	Rohrrauigkeit
$\Delta\rho$	kg/m ³	Dichtedifferenz
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
η, μ	Pa*s	dynamische Viskosität
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
τ_w	N/m ²	Schubspannung im Modellkanal

Hochgestellte Indizes

m	Zähler
0	Zustand bei Standardbedingungen

Tiefgestellte Indizes

a	Umgebungsbedingungen
aq	Flüssige Phase
BL	Schwarzlauge
CO ₂ _abs	Absolutwert
CO ₂ _aus	Austretendes CO ₂
CO ₂ _ein	Eintretendes CO ₂
d	Downcomer
D	disperse Phase
g	Gasphase
gj	drift velocity
gas_ein	Gaseintritt
gas_aus	Gasaustritt (Abgas)
H	homogen
i	Zähler
in	eintretend
INT	Integralwert
K	kontinuierliche Phase
L	Flüssigkeit
M	Modell
N	Normzustand
N ₂ _ein	Eintretendes N ₂
r	Riser
rel	relativ
u	Berechnungsstelle Messuhr
Tf	Zweiphasen
ts	taylor Blase
V	Versuch
0,1	Berechnungsstellen der ALP
2	Berechnungsstelle Auslassöffnung

9.2 Literaturverzeichnis

1. Schneider H, Schneider L. The Influence of Xylan on Precipitation and Filtration Properties of Lignin A Study in the Context of the LignoBoost Process. Chalmers University of Technology; 2016.
2. Berlin A, Balakshin M. Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. *Bioenergy Res Adv Appl.* 2014;315–36.
3. Benali M, Pêrin-Levasseur Z, Savulescu L, Kouisni L, Jemaa N, Kudra T, et al. Implementation of lignin-based biorefinery into a Canadian softwood kraft pulp mill: Optimal resources integration and economic viability assessment. *Biomass and Bioenergy.* 2014;67:473–82.
4. Patt R, O. K, Süttinger R. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
5. Zhu W. Precipitation of Kraft Lignin Yield and Equilibrium. Chalmers University of Technology; 2015.
6. Kannangara MS. Development and Integration of Acid Precipitation Based Lignin Biorefineries in Kraft Pulping Mills. Université de Montréal; 2015.
7. Fatehi P, Chen J. Production of Biofuels and Chemicals from Lignin. In: *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin [Internet].* 1st ed. Springer Singapore; 2016. p. 35–54. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-1965-4>
8. Kouisni L, Gagné A, Maki K, Holt-Hindle P, Paleologou M. LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016;4(10):5152–9.
9. Kouisni L, Holt-Hindle P, Maki K, Paleologou M. The LignoForce System TM: A new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *J Sci Technol For Prod Process.* 2012;2(4):6–10.
10. Kassab SZ, Kandil HA, Warda HA, Ahmed WH. Air-lift pumps characteristics under two-phase flow conditions. *Int J Heat Fluid Flow.* 2009;30:88–98.
11. Abed KA. Operational Criteria of Performance of Air-lift Pumps. *J Indian Inst Eng.* 2003;84(April):1–6.
12. Siegel MH, Robinson CW. Applications of Airlift Gas-Liquid-Solid Reactors in Biotechnology. *Chem Eng Sci.* 1992;47:3215–29.
13. Cabral JMS, Mota M, Tramper J. *Multiphase Bioreactor Design.* London and New York: Taylor & Francis; 2001. 550 p.
14. Merchuk JC, Gluz M. Bioreactors, Air-lift Reactors. *Encycl Bioprocess Technol.* 2002;320–4.
15. Luo HP, Al-Dahhan MH. Local characteristics of hydrodynamics in draft tube airlift bioreactor. *Chem Eng Sci.* 2008;63(11):3057–68.
16. Bentifraouine C, Xuereb C, Riba JP. An experimental study of the hydrodynamic characteristics of external loop airlift contactors. *J Chem Technol Biotechnol.*

- 1997;69(3):345–9.
17. Yang C, Mao Z-S. Airlift loop reactors. Numerical simulation of multiphase reactors with continuous liquid phase. Elsevier Inc.; 2014. 153-229 p.
 18. Kilonzo PM, Margaritis A, Bergougnou MA, Yu J, Qin Y. Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and expanded gas-liquid separator. *Chem Eng J.* 2006;121(1):17–26.
 19. Chisti MY, Moo-Young M. Airlift Reactors-Characteristics-Applications and Design Considerations.pdf. *Chem Eng Commun.* 1987;60:195–242.
 20. Dolgos O, Klein J, Vicente AA, Teixeira JA. Behaviour of dual gas-liquid separator in an internal-loop airlift reactor – effect of top clearance. 28th Conf SSCHE. 2001;21–5.
 21. Kassab SZ, Kandil HA, Warda HA, Ahmed WH. Air-lift pumps characteristics under two-phase flow conditions. *Int J Heat Fluid Flow.* 2009;30:88–98.
 22. Stewart SW, White SJ. Bubble pump design and performance / By. Georgia Institute of Technology; 2001.
 23. Reinemann DJ. A theoretical and experimental study of airlift pumping and aeration with reference to aquacultural applications. Cornell University; 1987.
 24. VDI-Wärmeatlas. 10th ed. Verein Deutscher Ingenieure VDU-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (VCI); 2005. Dbd1-Dbd17.
 25. Abed KA. Operational Criteria of Performance of Air-lift Pumps. *Inst Eng India.* 2003;84(April):1–6.
 26. Hamood-ur-Rehman M. Mixing Characteristics of External Loop Airlift Bioreactor using Electrical Resistance Tomography. Ryerson University; 2012.
 27. Wurts WA, McNeill SG, Overhults DG. Performance and design characteristics of airlift pumps for field applications [Internet]. 1994 [cited 2017 Aug 30]. p. 51–5. Available from: <http://www2.ca.uky.edu/wkrec/AirliftPumps.htm>
 28. VDI-Wärmeatlas. 11th ed. Verein Deutscher Ingenieure VDU-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (VCI); 2013. 1413-1455 p.
 29. Wallmo H, Richards T, Theliander H. An Investigation of process parameters during lignin precipitation from kraft black liquors: A step towards an optimised precipitation operation. *Nord Pulp Pap Res J.* 2009;24:158–64.
 30. Wallmo H, Richards T, Theliander H. Lignin precipitation from kraft black liquors: kinetics and carbon dioxide absorption. *Pap ja puu.* 2007;59:436–42.
 31. Charif IE, Mekelleche SM, Villemin D, Mora-Diez N. Correlation of aqueous pKa values of carbon acids with theoretical descriptors: A DFT study. *J Mol Struct THEOCHEM.* 2007;818(1–3):1–6.
 32. Atkins PW. *Physikalische Chemie.* 3th ed. WILEY-VCH; 2001. 1045-1047 p.
 33. Tolbert A, Akinosho H, Khunsupat R, Naskar AK, Ragauskas AJ. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. Vol. 8, Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd. 2014.
 34. SBR-Anlagen [Internet]. [cited 2017 Sep 1]. Available from: <http://www.eco->

connect.de/de/files/SBR-Anlagen/SBR-Anlagen_bu.htm

35. Vertical fluid flow [Internet]. [cited 2017 Oct 16]. Available from: https://build.openmodelica.org/Documentation/Modelica.Fluid.Dissipation.PressureLoss.StraightPipe.dp_twoPhaseOverall_DP.html

10 Anhang

Eintauchtiefe [%]	Vrot [Nm ³ /h]	Qg [Bm ³ /h]	Wasserdurchsatz QL [m ³ /h]		relative Abweichung [%]	
			Versuch	Modell	Modell zu Versuch	Versuch zu Modell
0,815	0,3	0,204	0,251	0,384	34,5	-52,8
0,815	0,4	0,306	0,393	0,563	30,3	-43,4
0,815	0,5	0,425	0,481	0,700	31,3	-45,5
0,815	0,6	0,519	0,537	0,788	31,8	-46,7
0,815	0,7	0,608	0,584	0,849	31,3	-45,5
0,815	0,8	0,674	0,627	0,882	28,9	-40,7
0,815	0,9	0,781	0,679	0,930	27,0	-37,0
0,815	1	0,890	0,697	0,967	27,9	-38,7
0,7	0,5	0,249	0,088	0,171	48,5	-94,3
0,7	0,7	0,384	0,220	0,326	32,6	-48,3
0,7	0,9	0,530	0,350	0,483	27,5	-38,0
0,7	1,1	0,656	0,467	0,568	17,8	-21,6
0,7	1,1	0,676	0,451	0,580	22,2	-28,6
0,7	max.	0,941	0,551	0,699	21,2	-26,9
0,6	0,7	0,389	0,108	0,184	41,3	-70,4
0,6	1,1	0,688	0,290	0,403	28,0	-39,0

Tab. 10-1: Aufgezeichnete Daten zur Validierung der empirischen Modelle der ALP

Matlab Code:

```

clc
clear all
close all

% Stoffdaten, Baugometrie

L=0.23; % [m] % Riser-Bauhöhe
i=0.9; % [-] % Eintauchverhältniss
Hs=L*i; % [m] % Höhe Wasserspiegel
g=9.81; % [m/s2] % Erdbeschleunigung
D=0.049; % [m] % Durchmesser Riser
A=D2*pi/4; % [m2] % Gesamtfläche Riser
dD=0.008; % [m] % Düsendurchmesser
Aj=dD2*pi/4; % [m] % Düsenaustrittsfläche
%rho_a=1.81; % [kg/m3] % Dichte CO2 SATP-Bedingungen
rho_a=1.1832; % [kg/m3] % Dichte Luft
rho_w=1152.3 ; % [kg/m3] % Dichte Schwarzlauge
%rho_w=997.02; % [kg/m3] % Dichte Wasser
Dr=0.049; % [m] % Reaktordurchmesser

eta=2.08/1000; % [Pa*s] = [kg/(m*s)] % Viskosität Schwarz
lauge
%eta=0.89/1000; % [Pa*s] = [kg/(m*s)] % Viskosität Wasser
nu=eta/rho_w; % Umrechnung Viskosität
eps=0.00003; % [m] % Rohrrauigkeit
sigma=0.027; % [N/m] % Oberflächenspannung Schwarzlauge
%sigma=0.072 % [N/m] % Oberflächenspannung Wasser

%Ausgabevektoren definieren

AusgabeQLnicklin=zeros(1,100);
AusgabeQgnicklin=zeros(1,100);

```

```

AusgabeQLwallis=zeros(1,100);
AusgabeQgwallis=zeros(1,100);
AusgabeQLreinemann=zeros(1,100);
AusgabeQgreinemann=zeros(1,100);
AusgabeQLdecachard=zeros(1,100);
AusgabeQgdecachard=zeros(1,100);
AusgabeQLdelano=zeros(1,100);
AusgabeQgdelano=zeros(1,100);

%Sprungweite Qg
Qgsprung=0.01/3600;           % [m³/s]

%Nicklin correlation

Qg=0.01/3600;
w=1
for w=1:100

% Gasdurchsatz festlegen

Qg=Qg+Qgsprung;

%QL=x(1)
%f=x(2)

F=@(x)[(Hs/L)-
((x(2)*(rho_w*(x(1)/A)+rho_a*(Qg/A)).^2)/(2*g*D*rho_w*rho_w))-
((x(1)/A).^2*(D/Dr).^4)/(2*g*L))-
(((x(1)/A)*rho_w*(D/Dr).^2)*((Qg/A)+(x(1)/A))-
(x(1)/A)*(D/Dr).^2))/(rho_w*g*L)-(1-
((Qg/A)/(1.2*((x(1)/A)+(Qg/A))+0.35*sqrt(g*D)))));

(1/(sqrt(x(2)/4)))-
3.48+(4*log(((2*eps)/D)+((9.35*eta)/(sqrt(x(2)/4)*(rho_a*(Qg/A)+rho_w*(x(1)/A))*D)))));

];

x0=[2/3600 ; 0.002]; %Startwerte

```

```
Options=optimset ('Display', 'iter');
```

```
QLf=fsolve(F, x0, Options)
```

```
format long e
```

```
QLf=QLf'
```

```
QL=QLf(1)
```

```
AusgabeQLnicklin(w)=QL
```

```
AusgabeQgnicklin(w)=Qg
```

```
end
```

```
%Wallis correlation
```

```
Qg=0.01/3600;
```

```
w=1
```

```
for w=1:100
```

```
% Gasdurchsatz festlegen
```

```
Qg=Qg+Qgsprung;
```

```
%QL=x(1)
```

```
%f=x(2)
```

```

F= @(x) [ (Hs/L)-
(1/(1+(Qg/(x(1)*(1.2+0.2*(Qg/x(1))+((0.35*sqrt(g*D))/(x(1)/A))))))-
((x(1)/A)^2/(2*g*L))*(((4*x(2)*L)/D)+1)+(((4*x(2)*L)/D)+2)*(Qg/x(1)));

(1/(sqrt(x(2))))+(2*log((eps/(3.7*D))+((2.51*A*nu)/(D*x(1)*sqrt(x(2))))))
];
x0=[1/3600 ; 0.002]; %Startwerte

Options=optimset ('Display', 'iter');

QLf=fsolve(F, x0, Options)

format long e

QLf=QLf'

QL=QLf(1)

AusgabeQLwallis(w)=QL

AusgabeQgwallis(w)=Qg

end

%Reinemann correlation

sum=sigma./(rho_w*g*D.^2); %Summenfaktor
Vts=0.352*(1-3.18*sum-14.77*sum^2); %Konstante

alpha=i; %Alpha definieren

Qg=0.01/3600;
w=1

```

```

for w=1:100

% Gasdurchsatz festlegen
Qg=Qg+Qgsprung;

Qgstr=Qg/(A*(g*D)^0.5); %Dimensionsloser Fl-Strom

%QL0=1./3600;

%QL=x(1)

F= @(x) (1-
(Qgstr/(1.2*((x(1)/(A*(g*D)^0.5))+Qgstr)+Vts)))* (1+((0.316*(nu*A)^0.25)/(2*
D^0.25*(x(1)+Qg)^0.25))*((x(1)/(A*(g*D)^0.5))+Qgstr)^2)-alpha

x0=1/3600; %Startwert für QL
Options=optimset ('Display', 'iter');

QLf=fsolve(F, x0, Options)

format long e

AusgabeQLreinemann(w)=QLf

AusgabeQgreinemann(w)=Qg

end

%correlation de_cachard

Nf=sqrt((rho_w*(rho_w-rho_a)*g*D^3)/eta^2) %Konstante
m=10; %aus Nf

Bo=((rho_w-rho_a)*g*D.^2)/sigma; %Bond-Zahl

```

```

VGj=0.345*(1-exp(-0.01*Nf/0.345))* (1-exp(3.37*Bo)/m)*sqrt(g*D);

Qg=0.01/3600;
w=1
for w=1:100

% Gasdurchsatz festlegen
Qg=Qg+Qgsprung;

%QL=x(1)
%f=x(2)

F= @(x) [(Hs/L)-
((x(2)*(rho_w*(x(1)/A)+rho_a*(Qg/A)).^2)/(2*g*D*rho_w*rho_w))-
((x(1)/A).^2*(D/Dr).^4)/(2*g*L))-
(((x(1)/A)*rho_w*(D/Dr).^2)*((Qg/A)+(x(1)/A))-
((x(1)/A)*(D/Dr).^2))/(rho_w*g*L))- (1-
((Qg/A)/(1.2*(x(1)/A)+(Qg/A))+ (0.345*(1-exp(-0.01*Nf/0.345))* (1-
exp((3.37-Bo)/m))*sqrt(g*D)))));

(1/(sqrt(x(2)/4)))-
3.48+(4*log(((2*eps)/D)+((9.35*eta)/(sqrt(x(2)/4)*(rho_a*(Qg/A)+rho_w*(x(1)/A))*D))))
];

x0=[1/3600 ; 0.002]; %Startwerte

Options=optimset ('Display', 'iter');

QLf=fsolve(F, x0, Options)

format long e

QLf=QLf'

QL=QLf(1)

```

```
AusgabeQLdecachard(w)=QL
```

```
AusgabeQgdecachard(w)=Qg
```

```
end
```

```
%Daten plotten (QL über Qg)
```

```
plot (AusgabeQgnicklin.*3600,AusgabeQLnicklin.*3600, 'b')
```

```
hold on
```

```
plot (AusgabeQgwallis.*3600, AusgabeQLwallis.*3600, 'c')
```

```
hold on
```

```
plot (AusgabeQgreinemann.*3600, AusgabeQLreinemann.*3600 , 'k')
```

```
hold on
```

```
plot (AusgabeQgdecachard.*3600, AusgabeQLdecachard.*3600 , 'r')
```

```
%hold on
```

```
%plot (AusgabeQgdelano.*3600, AusgabeQLdelano.*3600 , 'k')
```

```
%xlabel('Qg [m3/h]')
```

```
%ylabel('QL [m3/h]')
```

```
legend ('Nicklin et al.', 'Griffith and Wallis', 'Reinemann', 'de Cachard & Delhaye')
```

```
set(gca, 'FontSize', 14)
```

```
%title ('i=0.8')
```

```
Axis ([0 0.6 0 1])
```

```
grid on
```