



KfK 2575
März 1978

Zur Abschätzung von Effektivität und Gerätedimensionen in Mischabsetzern und Pulskolonnen

G. Petrich, G. Wronna
Institut für Heiße Chemie
Institut für Datenverarbeitung in der Technik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Institut für Datenverarbeitung in der Technik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2575

PWA 1/78

Zur Abschätzung von Effektivität und Gerätedimensionen
in Mischabsetzern und Pulskolonnen

G. Petrich, G. Wronna

Kernforschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H., Karlsruhe

Kurzfassung

Für Überschlagsrechnungen bei der Auslegung von Pulskolonnen und Mischabsetzer-Batterien und für eine erste Interpretation von Extraktionsergebnissen wurde eine Sammlung nützlicher Näherungsformeln aufgestellt.

On Estimating Effectivity and Device Dimensions for Mixer Settler Cascades and Pulsed Columns

Abstract

For the purpose of rough calculations for lay out of pulsed columns and mixer-settler cascades and for first interpretations of extraction results a collection of useful approximate equations has been compounded.

<u>Inhalt</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Transfer Units und theoretische Stufenzahl	2
2.1. Definition und Abschätzung von NTU	2
2.2. Definition und Abschätzung von NTS	5
2.3. Zusammenhang NTU_x/NTU_y und NTS_x/NTS_y	7
2.4. Zusammenhang NTU_x/NTS_x und NTU_y/NTS_y	8
2.5. Wahl der günstigsten Näherung für NTU und NTS	9
2.6. Beispiel: ZE-Batterie/Kolonne	10
3. Zusammenhang zwischen Dekontaminationsfaktor, Stufenzahl und Extraktionsfaktor bei konstantem Verteilungskoeffizienten	12
3.1. Pulskolonne ohne Längsmischung	12
3.2. Idealisierter Mischabsetzer	13
3.3. Realer Mischabsetzer	13
4. Konzentrationsprofile in Pulskolonnen	15
4.1. Pulskolonnen ohne Längsvermischung	15
4.2. Pulskolonnen mit Längsvermischung	16
4.3. Beispiel: Waschkolonne mit extremem Fluß- verhältnis	19
5. Bemerkung zur Abschätzung von NTU und NTS in Mehr- komponenten-Systemen	20
6. Zusammenfassung	21
7. Verwendete Symbole	22
8. Literaturverzeichnis	23

1. Einleitung

Der erste Schritt bei der praktischen Auslegung von Pulskolonne oder Mischabsetzerbatterien besteht häufig in einer groben Abschätzung der für eine bestimmte Trennwirkung erforderlichen Kolonnenlänge oder Stufenzahl. Umgekehrt wird bei der Interpretation von Extraktionsversuchen nach der Effektivität des Extraktors gefragt.

Diese ersten Abschätzungen werden unter teilweise stark vereinfachenden Annahmen gemacht. So kann der Verteilungskoeffizient beispielsweise als konstant angenommen werden, die Längsvermischung in Kolonnen wird vernachlässigt, in Mischabsetzern müssen die Einflüsse von begrenzten Mischkammer volumina, Holdup usw. nicht berücksichtigt werden.

In der Literatur besteht kein Mangel an Überschlagsformeln für diese Aufgaben. Die erforderlichen Gleichungen sind teilweise jedoch stark verstreut, teilweise sind die zugrundeliegenden Näherungen nicht deutlich genug beschrieben. Es kommt daher bei Überschlagsrechnungen immer wieder zu Mißverständnissen.

Der vorliegende Bericht soll eine Hilfe für den Praktiker sein, um schnelle Schätzungen von Trennwirkung, NTU oder NTS ohne aufwendige Rechenprogramme durchführen zu können. Um den Einfluß der begangenen Vernachlässigungen beurteilen zu können, werden die meisten Gleichungen abgeleitet. Nach unserem Wissen sind nur die Beziehungen des Abschnitts 3.3 für einen realen Mischabsetzer noch unveröffentlicht.

Der Bericht enthält eine Reihe von Hinweisen, wie sich realere Bedingungen (Längsvermischung, nichtlineare Gleichgewichtsbeziehungen) auf die Abschätzungen auswirken können. Für genauere Berechnungen dieser Art sind jedoch Rechenprogramme erforderlich, die getrennt beschrieben werden sollen.

2. Transfer Units und theoretische Stufenzahl

2.1. Definition und Näherungsrechnung für NTU

Die Konzentrationsänderungen dx und dy im Abschnitt der Länge dl eines idealisierten kontinuierlichen Gegenstromextraktors (Pulskolonne) ergeben sich aus den Massenbilanzen im stationären Betrieb zu

$$dx = \frac{\sigma Q \cdot dl \cdot K_x}{F_x} \{x(1) - x^*(1)\} \quad (2-1)$$

$$dy = \frac{\sigma Q \cdot dl \cdot K_y}{F_y} \{y^*(1) - y(1)\} \quad (2-2)$$

Für eine Pulskolonne bedeuten diese Näherungen:

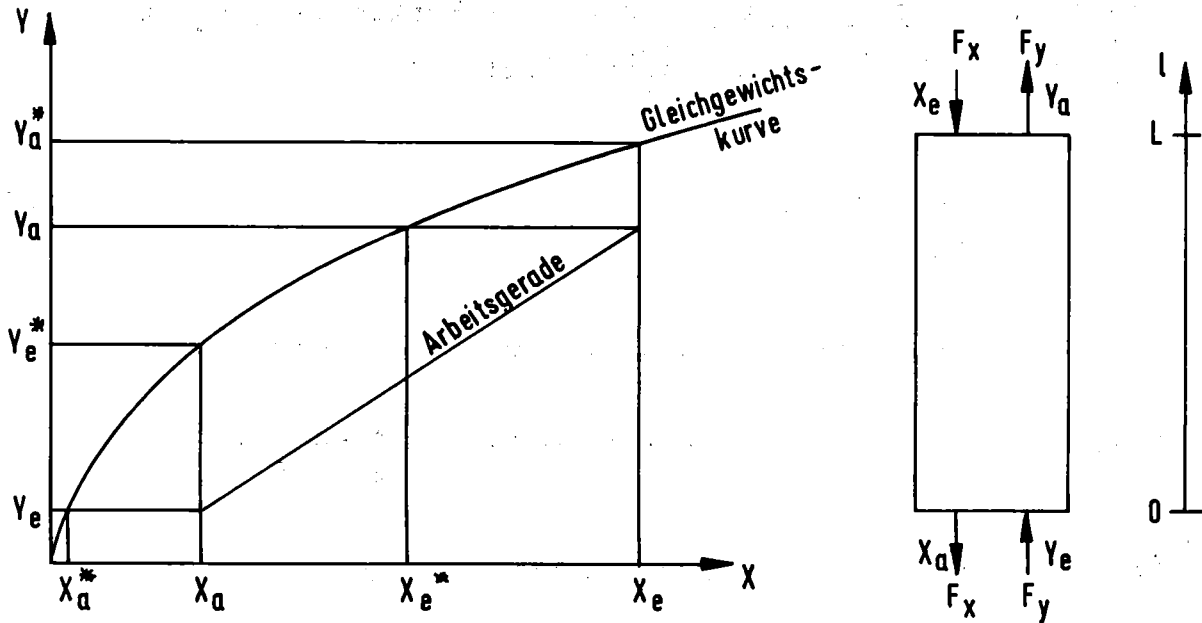
- Die treibende Kraft für die Extraktion ist proportional der Abweichung der tatsächlichen Konzentration von einer fiktiven Konzentration, die mit der tatsächlichen Konzentration der anderen Phase im Gleichgewicht stünde.
 - Keine Längsvermischung
 - Keine Randeffekte
 - Keine Dichteänderung durch Extraktion
- } Pfropfenfluß

Dieses einfachste Modell einer Kolonne beschreibt die Konzentrationsprofile nur sehr grob. Es liefert jedoch mit HTU (Height of a transfer unit) und NTU (Number of transfer units) nützliche Kenngrößen für die Auslegung, zumindest in 1-Komponenten-Systemen. Durch Integration über die Kolonnenlänge L ergibt sich

$$\int_0^L dl = L = \frac{F_x}{\sigma Q K_x} \int_{x_a}^{x_e} \frac{dx}{x-x^*} = \frac{F_y}{\sigma Q K_y} \int_{y_e}^{y_a} \frac{dy}{y^*-y} \quad (2-3)$$
$$= \text{HTU}_x \cdot \text{NTU}_x = \text{HTU}_y \cdot \text{NTU}_y$$

Die Gleichung für die Arbeitsgerade ist

$$y = y_e + \frac{F_x}{F_y} (x - x_a) \quad (2-4)$$



Die fiktive Konzentration x^* auf der Gleichgewichtskurve

$$y = D(x^*) \cdot x^* \quad (2-5)$$

die zu einer tatsächlichen Konzentration x auf der Arbeitsgeraden gehört, ist

$$x^* = \frac{y}{D(x^*)} = \frac{1}{D(x^*)} \left\{ y_e + \frac{F_x}{F_y} (x - x_a) \right\} \quad (2-6)$$

Damit wird

$$NTU_x = \int_{x_e}^{x_a} \frac{dx}{x - x^*} = \int_{x_e}^{x_a} \frac{dx}{x - \frac{1}{D(x^*)} \left\{ y_e + \frac{F_x}{F_y} (x - x_a) \right\}} \quad (2-7)$$

Für die in der Praxis meistens vorkommenden nichtlinearen Gleichgewichtsfunktionen $D(x^*)$ ist das Integral (2-7) nicht geschlossen lösbar.

Um dennoch eine Näherungslösung für NTU_x zu erhalten, wird die Gleichgewichtskurve im Extraktionsbereich zwischen x_e^* und x_a^* durch eine Gleichgewichtsgerade mit der Steigung D_x ersetzt, die zum Beispiel durch die Punkte (x_a^*, y_e) und (x_e^*, y_a) gehen kann. In diesem Fall ist

$$D_x = \frac{y_a - y_e}{x_e^* - x_a^*} = \text{const} \quad (2-8)$$

Gleichung (2-5) wird dann zu $y = D_x x^* + C$ und

$$\text{Gleichung (2-6) zu } x^* = \frac{y-C}{D_x} = \frac{1}{D_x} \left\{ y_e - C + \frac{F_x}{F_y} (x - x_a) \right\}$$

Das Integral (2-7) ist damit direkt lösbar:

$$NTU_x = \frac{1}{1 - \frac{F_x}{F_y D_x}} \ln \frac{x_e - x_e^*}{x_a - x_a^*} \quad (2-9)$$

Nach Einsetzen von (2-8) und $\frac{F_x}{F_y} = \frac{y_a - y_e}{x_e - x_a}$ (Steigung der Arbeitsgeraden) wird

$$NTU_x = \frac{x_e - x_a}{(x_e - x_a) - (x_e^* - x_a^*)} \ln \frac{x_e - x_e^*}{x_a - x_a^*} \quad (2-10)$$

Auf analoge Weise läßt sich NTU_y für konstantes D_y bestimmen:

$$NTU_y = \frac{1}{\frac{F_y D_y}{F_x} - 1} \ln \frac{y_a - y_a^*}{y_e - y_e^*} \quad (2-11)$$

Wählt man für D_y die Steigung zwischen (x_a, y_e^*) und (x_e, y_a^*)

$$D_y = \frac{y_a^* - y_e^*}{x_e - x_a} \quad (2-12)$$

so folgt

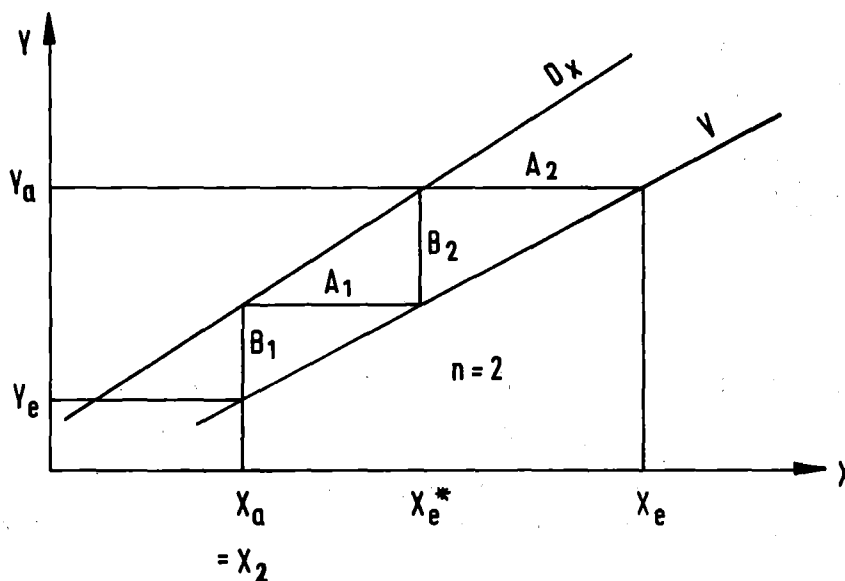
$$NTU_y = \frac{y_a - y_e}{(y_a^* - y_e^*) - (y_a - y_e)} \ln \frac{y_a^* - y_a}{y_e^* - y_e} \quad (2-13)$$

2.2. Definition und Abschätzung von NTS

Die Anzahl der für eine bestimmte Trennwirkung erforderlichen idealen Gleichgewichtsstufen NTS in einer Mischabsetzer-Batterie läßt sich wie folgt abschätzen (lineare Gleichgewichtskurve):

Für die Stufenabschnitte zwischen Arbeitsgerade (Steigung V) und Gleichgewichtsgerade (Steigung D_x) in einem McCabe-Thiele Diagramm gilt:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{B_1}{B_2} \quad D_x = \frac{B_2}{A_1} \quad V = \frac{B_1}{A_1} \quad \frac{B_1}{B_2} = \frac{V}{D_x} \quad \text{und} \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{V}{D_x} \quad (2-14)$$



Zur Berechnung der theoretischen Stufenzahl n wird die Differenz $x_e - x_a$ zusammengefaßt aus den Konzentrationsprüngen zwischen den einzelnen Stufen:

$$\begin{aligned}
 x_e - x_a &= (x_e - x_e^*) + (x_e^* - x_2) + (x_2 - x_3) + \dots + (x_{n-1} - x_n) \\
 &= (x_e - x_e^*) \left\{ 1 + \frac{x_e^* - x_2}{x_e - x_e^*} + \frac{x_2 - x_3}{x_e - x_e^*} + \dots + \frac{x_{n-1} - x_n}{x_e - x_e^*} \right\} \\
 &= (x_e - x_e^*) \left\{ 1 + \frac{V}{D_x} + \left(\frac{V}{D_x}\right)^2 + \dots + \left(\frac{V}{D_x}\right)^{n-1} \right\} \\
 &= (x_e - x_e^*) \frac{1 - \left(\frac{V}{D_x}\right)^n}{1 - \frac{V}{D_x}} \tag{2-15}
 \end{aligned}$$

Die letzte Umformung gilt allgemein für eine geometrische Reihe.

Nach n aufgelöst ergibt sich

$$n = NTS_x = \frac{\ln \frac{x_a - x_a^*}{x_e - x_e^*}}{\ln \frac{F_x}{F_y D_x}} \tag{2-16}$$

Die Gleichung stimmt exakt für konstantes D_x . Wählt man wie für die Näherung von NTU_x für D_x wieder die Steigung zwischen den Punkten (x_a^*, y_e) und (x_e^*, y_a) , so erhält man eine Näherung für NTU_x bei variablen Verteilungskoeffizienten.

$$NTS_x = \frac{\ln \frac{x_e - x_a^*}{x_a - x_a^*}}{\ln \frac{x_e - x_a}{x_a^* - x_a^*}} \quad (2-17)$$

Analog den Bedingungen für Gleichung (2-13) findet man

$$NTS_y = \frac{\ln \frac{y_a^* - y_a}{y_e - y_e^*}}{\ln \frac{y_a^* - y_e}{y_a - y_e}} \quad (2-18)$$

2.3. Zusammenhang NTU_x/NTU_y und NTS_x/NTS_y

a) Bei linearer Gleichgewichtsbeziehung $y = D \cdot x^* + C$:

Dann wird aus (2-8) und (2-12)

$$D = D_x = D_y = \frac{y_a - y_e}{x_e^* - x_a^*} = \frac{y_a^* - y_e^*}{x_e - x_a} = \text{const}$$

und mit Division von (2-13) durch (2-10):

$$\frac{NTU_y}{NTU_x} = \frac{F_x}{DF_y} \quad (2-19)$$

Mit Gleichung (2-3) folgt damit auch

$$\frac{K_x}{K_y} = D \quad (2-20)$$

Im Rahmen der für D_x und D_y geltenden Näherungsgleichungen (2-8) und (2-12) gilt:

$$NTS_x = NTS_y \quad (2-21)$$

nur, wenn $D_x = D_y$ ist, d.h. bei linearer Gleichgewichtsbeziehung.

- b) Bei nichtlinearer Gleichgewichtsbeziehung $y = D(x^*) \cdot x^*$ läßt sich für NTU_x und NTU_y kein einfacher Zusammenhang angeben; die Integrale in (2-3) müssen dann gelöst werden. (Vergleiche auch Abschnitt 2.6)

2.4. Zusammenhang NTU_x/NTS_x und NTU_y/NTS_y

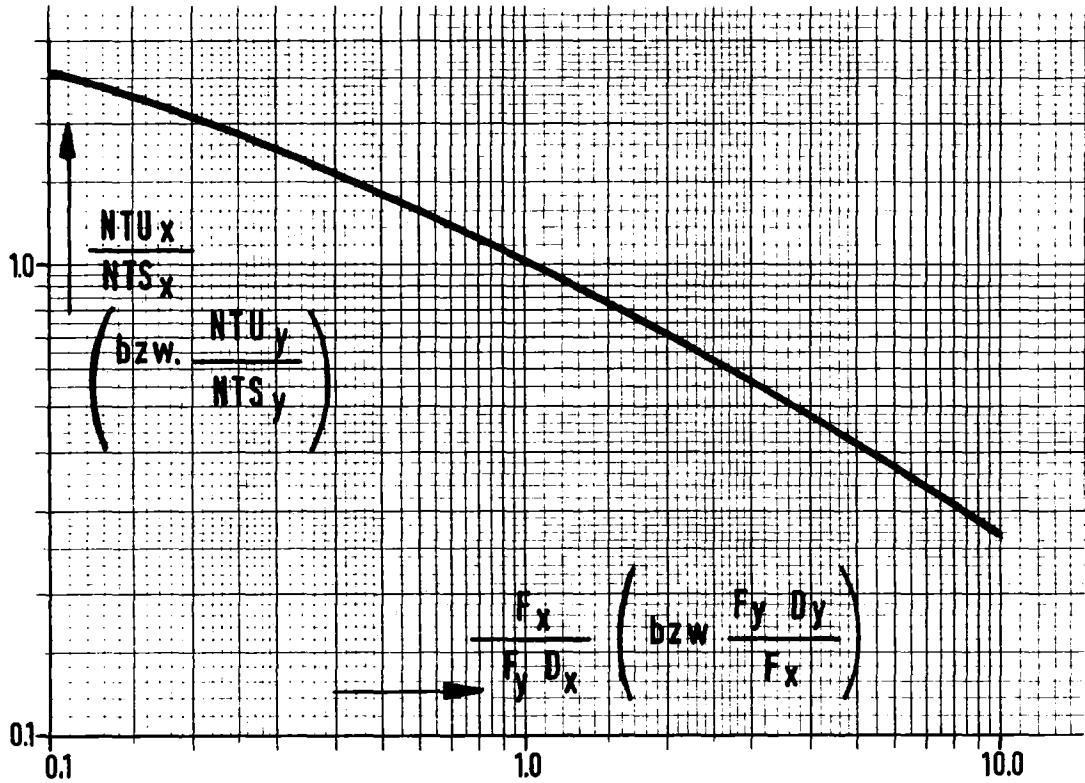
Aus den Gleichungen (2-9) und (2-16) ergibt sich

$$\frac{NTU_x}{NTS_x} = \frac{\ln \frac{F_x}{F_y D_x}}{\frac{F_x}{F_y D_x} - 1} \quad (2-22)$$

Analog findet man

$$\frac{NTU_y}{NTS_y} = \frac{\ln \frac{F_y D_y}{F_x}}{\frac{F_y D_y}{F_x} - 1} = \frac{F_x}{F_y D_y} \frac{NTU_x}{NTS_x} \quad (2-23)$$

Die Graphik auf der folgenden Seite zeigt in Abhängigkeit von Flußverhältnis und mittlerem Verteilungskoeffizienten den Fehler, der bei der Abschätzung von NTU durch NTS entsteht. NTU ist nur dann gleich NTS, wenn der mittlere Verteilungskoeffizient D gleich dem Flußverhältnis F_x/F_y ist.



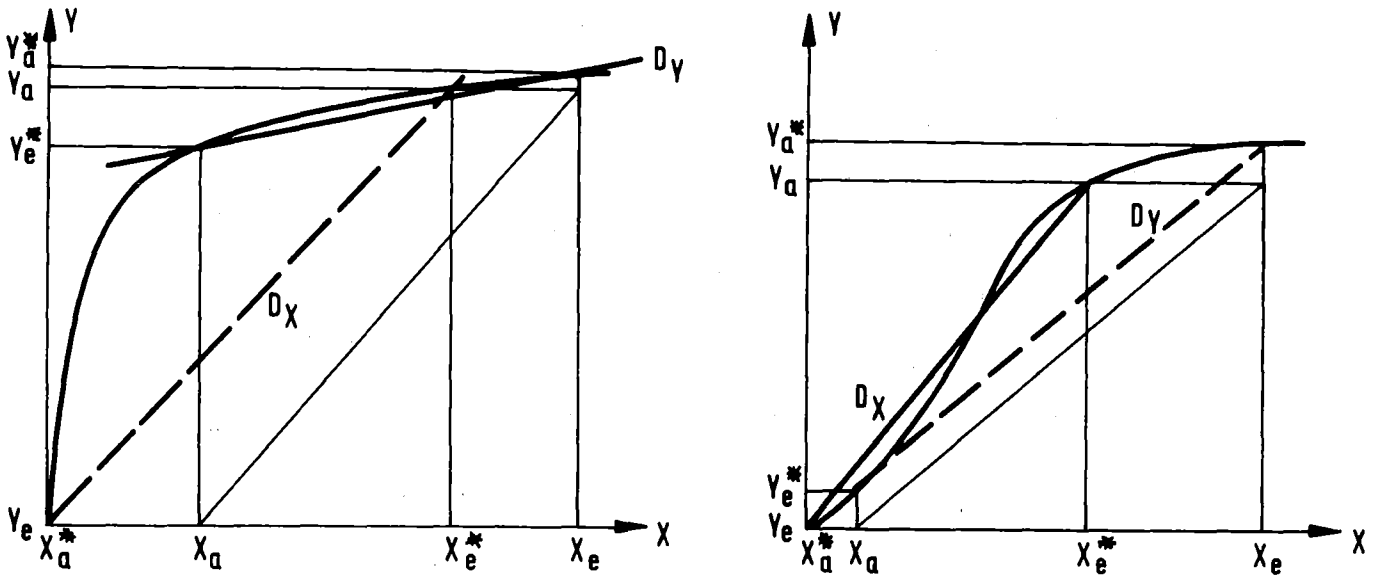
In der Regel wird gelten:

Extraktion und Scrub: $D > F_x/F_y$ $NTU_x > NTS_x$ und $NTU_y < NTS_y$

Rückextraktion: $D < F_x/F_y$ $NTU_x < NTS_x$ und $NTU_y < NTS_y$

2.5. Wahl der günstigsten Näherung für NTU und NTS

Bei den angegebenen Näherungen wird für NTU_x und NTS_x die Gleichgewichtskurve zwischen x_a^* und x_e^* linearisiert (D_x), für NTU_y und NTS_y zwischen y_e^* und y_a^* (D_y). Innerhalb dieser Bereiche ist im linken Beispiel D_y und damit NTU_y , im rechten Beispiel D_x und damit NTU_x die bessere Näherung. Für die Praxis wird die Auswahl der Näherungsgleichungen am einfachsten graphisch erfolgen. Zu beachten ist, daß zur Berechnung von NTU_x der horizontale Abstand zwischen Gleichgewichtslinie und Arbeitsgerade im Nenner steht. D_x muß also besonders in Bereichen mit kleinem Abstand möglichst genau der Gleichgewichtskurve folgen. Entsprechendes gilt für NTU_y .



Wenn in der Praxis nur entweder HTU_x oder HTU_y bekannt ist, so sollte graphisch geprüft werden, ob die zu verwendende Näherungsgleichung für NTU überhaupt sinnvoll ist.

Grundsätzlich lassen sich bei graphisch bestimmtem D_x oder D_y auch die Gleichungen (2-9) oder (2-11) verwenden, um eine bessere Näherung für NTU_x oder NTU_y zu erhalten.

2.6. Beispiel: 2E-Batterie/Kolonne

Dieses praktische Beispiel soll verdeutlichen, wie eine nicht-lineare Gleichgewichtsbeziehung durch die beiden Näherungen D_x und D_y linearisiert wird. Es zeigt deutlich, wie stark eine ungünstige Entscheidung für D_x oder D_y das Schätzergebnis verfälschen kann.

Eine gute Beschreibung für den nichtlinearen Verteilungskoeffizienten D_u von Uran als Funktion der wässrigen Urankonzentration U_a und der wässrigen HNO_3 -Konzentration H_a ist für den 2E-Extraktor bei 30% TBP und $25^\circ C$ die Beziehung

$$D_u = \frac{1}{14.5U_a} \left\{ 0.129H_{aq} + \frac{1}{2U_{aq} + H_{aq}} - \sqrt{115U_{aq} + \left(0.129H_{aq} + \frac{1}{2U_{aq} + H_{aq}} \right)^2} \right\}^2 \quad (2-24)$$

In Abb. 2-1 ist die Gleichgewichtskurve nach (2-24) mit $H_{aq} = 0.03M = \text{const}$ aufgetragen. Mit den Vorgaben für den 2E-Extraktor

$$\begin{aligned} x_e &= 0 & x_a &= 0.256 \text{ M} \\ y_e &= 0.37 \text{ M Uran} & y_a &= 0.00037 \text{ M} \\ \text{Flußverhältnis } F_x/F_y &= 1.44 \end{aligned}$$

ergibt sich nach Eintragen der Arbeitsgeraden in Abb. 2-1

$$\begin{aligned} x_e^* &= 0.01 \text{ M} & x_a^* &= 0.37 \text{ M} & D_x &= 1.027 \\ y_e^* &= 0.28 \text{ M} & y_a^* &= 1.7 \times 10^{-9} \text{ M} & D_y &= 1.094 \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich für NTU und NTS:

geschätzt nach Gl. "exakt" gerechnet nach Gl. (2-24)

$$\begin{aligned} \text{NTU}_x &= 5.9 & (2-10) & \text{NTU}_x &= 4.5 \\ \text{NTU}_y &= 22.8 & (2-13) & \text{NTU}_y &= 5.7 \\ \text{NTS}_x &= 7.1 & (2-17) & \text{NTS} &= 5 \text{ bis } 6 \\ \text{NTS}_y &= 19.9 & (2-18) & & \end{aligned}$$

Aus der Zusammenstellung wird deutlich, daß in diesem Beispiel die Schätzungen für NTU_y und NTS_y unbrauchbar sind. Dieses Ergebnis konnte nach der graphischen Darstellung von D_x , D_y , D_u und Arbeitsgeraden in Abb. 2-1 nicht anders erwartet werden.

Graphisch sind die Integrale für NTU_x und NTU_y in Abb. 2-2 dargestellt. Man sieht, daß nur zur Bestimmung von NTU_x der Kurvenverlauf von $y = D(x^*) \cdot x^*$ im Bereich $x_a < x < x_a^*$ ver-

wendet. Dies ist ein anschaulicher Beweis, daß auch bei exakter Integration in der Regel $NTU_x \neq NTU_y$ ist.

3. Zusammenhang zwischen Dekontaminationsfaktor, Stufenzahl und Extraktionsfaktor bei konstantem Verteilungskoeffizienten

Im folgenden sei jeweils die Feedkonzentration der aufnehmenden Phase gleich Null.

Der Extraktionsfaktor E sei definiert durch

$$E = \frac{D(x) \cdot F_y}{F_x} \quad \text{mit} \quad D(x) = \frac{y_{\text{equilibr.}}}{x_{\text{equilibr.}}}$$

3.1. Pulskolonne ohne Längsvermischung

Durch Umformung der Gleichungen (2-9) und (2-11) läßt sich folgende Tabelle aufstellen:

Abgebende Phase: Aufnehmende Phase:		x-Phase y-Phase ($y_e=0$)	y-Phase x-Phase ($x_e=0$)
Dekofaktor der abge- benden Phase als Funktion von	NTU_y	$\frac{x_e}{x_a} = \frac{E \cdot e^{NTU_y(E-1)} - 1}{E-1}$	$\frac{y_e}{y_a} = \frac{e^{NTU_y(1-E)} - E}{1-E}$
	NTU_x	$\frac{x_e}{x_a} = \frac{E \cdot e^{NTU_x(1-\frac{1}{E})} - 1}{E-1}$	$\frac{y_e}{y_a} = \frac{e^{NTU_y(\frac{1}{E}-1)} - E}{1-E}$
Number of Transfer Units		$NTU_x = \frac{\ln\{(1-\frac{1}{E})\frac{x_e}{x_a} + \frac{1}{E}\}}{1-\frac{1}{E}}$	$NTU_x = \frac{\ln\{(1-E)\frac{y_e}{y_a} + E\}}{\frac{1}{E}-1}$
		$NTU_y = \frac{\ln\{(1-\frac{1}{E})\frac{x_e}{x_a} + \frac{1}{E}\}}{E-1}$	$NTU_y = \frac{\ln\{(1-E)\frac{y_e}{y_a} + E\}}{1-E}$

Im Grenzfall $E=1$ wird

$$\frac{x_e}{x_a} = NTU_x + 1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{y_e}{y_a} = NTU_y + 1$$

3.2. Idealisierter Mischabsetzer

Bei konstantem Verteilungskoeffizienten gilt nach (2-21) $NTS_x = NTS_y = n$. Durch Umformung von Gleichung (2-17) oder (2-18) erhält man dann

Abgebende Phase: Aufnehmende Phase:	x-Phase y-Phase ($y_e=0$)	y-Phase x-Phase ($x_e=0$)
Dekofaktor der abgebenden Phase	$\frac{x_e}{x_a} = \frac{E^{n+1}-1}{E-1}$	$\frac{y_e}{y_a} = \frac{E^{-n}-E}{1-E}$
Grenzfall $E=1$	$\frac{x_e}{x_a} = n+1$	$\frac{y_e}{y_a} = n+1$

3.3. Realer Mischabsetzer

Ist die Verweilzeit der Phasen in den Mischkammern nicht ausreichend zur Einstellung des statischen Gleichgewichts ($x=x^*$ und $y=y^*$), so muß der Massentransfer durch die Phasengrenzfläche explizit berücksichtigt werden.

Für eine einzelne Mischkammer gelten dann im stationären Betrieb die Massenbilanzgleichungen analog den Gleichungen (2-1) und (2-2), solange Beipañflüsse und Totvolumina vernachlässigt werden können:

$$F_x \cdot (x_e - x_a) = \sigma V_M K_x (x - x^*) \quad (3-1)$$

$$F_y \cdot (y_e - y_a) = \sigma V_M K_y (y^* - y) \quad (3-2)$$

mit sinngemäß denselben Einschränkungen wie in Abschnitt 2.1. Der Massenverlust der einen Phase muß gleich der Massenzunahme der anderen Phase sein:

$$\sigma V_M K_x (x-x^*) = - \sigma V_M K_y (y^*-y) \quad (3-3)$$

Für eine n-stufige Batterie ergeben sich daraus nach längerer Rechnung folgende tabellarisch aufgeführten Beziehungen:

Abgebende Phase: Aufnehmende Phase:	x-Phase y-Phase ($y_e=0$)	y-Phase x-Phase ($x_e=0$)
Dekofaktor	$\frac{x_e}{x_a} = \frac{\left(\frac{F_x + \sigma V_M K_y}{F_x + \sigma V_M K_y / E}\right)^n - \frac{1}{E}}{1 - 1/E}$	$\frac{y_e}{y_a} = \frac{\left(\frac{F_y + \sigma V_M K_x}{F_y + \sigma V_M K_x / E}\right)^n - E}{1 - E}$
Stufenzahl	$n = \frac{\ln\left\{\left(1 - \frac{1}{E}\right) \frac{x_e}{x_a} + \frac{1}{E}\right\}}{\ln \frac{F_x + \sigma V_M K_y}{F_x + \sigma V_M K_y / E}}$	$n = \frac{\ln\left\{(1 - E) \frac{y_e}{y_a} + E\right\}}{\ln \frac{F_y + \sigma V_M K_x}{F_y + \sigma V_M K_x / E}}$
Grenzfall E=1	$\frac{x_e}{x_a} = \frac{n}{\frac{F_x}{\sigma V_M K_y} + 1} + 1$	$\frac{y_e}{y_a} = \frac{n}{\frac{F_y}{\sigma V_M K_x} + 1} + 1$

Die spezifische Phasengrenzfläche σ kann über den Holdup ϵ_d der dispergierten Phase abgeschätzt werden, wenn die Tröpfchen als kugelförmig mit dem Radius r angenommen werden:

$$\sigma = \frac{3 \epsilon_d}{r} \quad (3-4)$$

Der Grenzwert für σ ist $\sigma_{\max} = 2.22/r$ (dichteste Kugelpackung der Tröpfchen in der kontinuierlichen Phase mit $\epsilon_d = 0.74$).

Es läßt sich zeigen, daß die angegebenen Gleichungen auch bei innerem Rezyklieren der Phasen zwischen Misch- und Absetzkammer (Pump-Mixer) gültig bleiben, da stationärer Betrieb der Batterie vorausgesetzt wurde.

Für den Fall genügend langer Verweilzeiten, d.h.

$$\frac{\sigma V_M K_y}{F_x} \gg 1 \quad \text{und} \quad \frac{\sigma V_M K_y}{DF_y} \gg 1$$

gehen die hier angegebenen Gleichungen in die des Abschnitts 3.2 über.

4. Konzentrationsprofile in Pulskolonnen

4.1. Pulskolonne ohne Längsvermischung

Berücksichtigt man in den Gleichungen (2-1) und (2-2), daß der durch Extraktion in einer Phase entstandene Massenverlust gleich der Massenzunahme der anderen Phase sein muß, so gilt im stationären Fall:

$$F_x \frac{dx}{dl} - \sigma Q K_y \{y^*(1) - y(1)\} = 0 \quad (4-1)$$

$$-F_y \frac{dy}{dl} + \sigma Q K_y \{y^*(1) - y(1)\} = 0 \quad (4-2)$$

Führt man die Gleichgewichtsbeziehung $y^* = D(x) \cdot x$ und die normierte Ortsvariable $z = l/L$ und HTU_y aus Gleichung (2-3) ein, so wird

$$\frac{dx}{dz} - \frac{DL F_y}{HTU_y \cdot F_x} x = - \frac{L F_y}{HTU_y \cdot F_x} y \quad (4-3)$$

$$\frac{dy}{dz} + \frac{L}{HTU_y} y = \frac{DL}{HTU_y} x \quad (4-4)$$

Mit den Randbedingungen $y(z=0) = y_e$ und $x(z=1) = x_e$ kann für konstanten Verteilungskoeffizienten D direkt integriert werden:

$$x(z) = C_1 + \frac{F_y}{F_x} C_2 e^{Cz} \quad (4-5)$$

$$y(z) = DC_1 + C_2 e^{Cz} \quad (4-6)$$

Die Konstanten sind:

$$C = \frac{L}{HTU_y} \left(D \frac{F_y}{F_x} - 1 \right) = NTU_y (E-1)$$

$$C_1 = \frac{\frac{F_y}{F_x} y_e e^C - x_e}{\frac{F_y}{F_x} D e^C - 1} = \frac{\frac{F_y}{F_x} y_e e^C - x_e}{E e^C - 1}$$

$$C_2 = \frac{Dx_e - y_e}{\frac{F_y}{F_x} D e^C - 1} = \frac{Dx_e - y_e}{E e^C - 1}$$

Durch Einsetzen kann man sich überzeugen, daß diese Lösung mit der Gleichung (2-4) für die Arbeitsgerade identisch ist.

4.2. Pulskolonne mit Längsvermischung

Das Strömungsfeld der realen Pulskolonne weicht im allgemeinen von der bisher angenommenen Kolbenströmung ab. Dem Gegenstrom der Phasen sind axiale Mischvorgänge überlagert, die das Extraktionsergebnis herabsetzen, da sie das längs der Kolonne wirksame treibende Konzentrationsgefälle verringern. In den Eintrittsströmen beider Phasen treten meßbare Konzentrations-sprünge als Folge der Längsvermischung auf, die das Extraktionsprofil verzerren.

Die Auswirkung der Längsvermischung auf Extraktionsprofile von Pulscolonnen soll hier nach dem Dispersionsmodell betrachtet werden. Eine Beschreibung dieses Modellansatzes analog zum Fick'schen Diffusionsgesetz befindet sich in der Literaturstudie /4/. Dort sind auch andere gebräuchliche Modelle zur Beschreibung der Längsvermischung angegeben.

Mit den Diffusionskoeffizienten $d_{x,y}$ und den Holdups $\epsilon_{x,y}$ werden die Massenbilanzen der Gleichungen (4-1) und (4-2) um den Diffusionsbeitrag erweitert.

$$\epsilon_x Q d_x \frac{d^2 x}{dl^2} + F_x \frac{dx}{dl} - \sigma Q K_y \{y^*(l) - y(l)\} = 0 \quad (4-7)$$

$$\epsilon_y Q d_y \frac{d^2 y}{dl^2} - F_y \frac{dy}{dl} + \sigma Q K_y \{y^*(l) - y(l)\} = 0 \quad (4-8)$$

Nach Einführung der dimensionslosen Péclet-Zahlen

$$Pe_{x,y} = \frac{F_{x,y} \cdot L}{\epsilon_{x,y} \cdot Q \cdot d_{x,y}}, \quad (4-9)$$

der Ortsvariablen $z = l/L$ und $NTU_y = L/HTU_y$ aus Gleichung (2-3) wird daraus

$$\frac{d^2 x}{dz^2} + Pe_x \frac{dx}{dz} - Pe_x \cdot NTU_y \frac{F_y}{F_x} \{y^*(z) - y(z)\} = 0 \quad (4-10)$$

$$\frac{d^2 y}{dz^2} - Pe_y \frac{dy}{dz} + Pe_y \cdot NTU_y \cdot \{y^*(z) - y(z)\} = 0 \quad (4-11)$$

Für konstanten Verteilungskoeffizienten ergibt sich dann die Differentialgleichung für das x-Profil

$$\frac{d}{dz} \left\{ \frac{d^3 x}{dz^3} + (Pe_x - Pe_y) \frac{d^2 x}{dz^2} - [NTU_y (E \cdot Pe_x + Pe_y) + Pe_x \cdot Pe_y] \frac{dx}{dz} + \right. \\ \left. + Pe_x \cdot Pe_y \cdot NTU_y (E-1) \right\} = 0 \quad (4-12)$$

Das y-Profil errechnet sich aus der Lösung für x(z):

$$y(z) = - \frac{F_x}{Pe_x \cdot NTU_y \cdot F_y} \left\{ \frac{d^2 x(z)}{dz^2} + Pe_x \frac{dx(z)}{dz} \right\} + D \cdot x(z) \quad (4-13)$$

Zur Lösung von (4-12) muß die kubische Gleichung für die Hilfsvariable ξ gelöst werden:

$$\xi^3 + (Pe_x - Pe_y) \xi^2 - [NTU_y (E \cdot Pe_x + Pe_y) + Pe_x \cdot Pe_y] \xi + \\ + Pe_x \cdot Pe_y \cdot NTU_y (1-E) = 0 \quad (4-14)$$

Die 3 Wurzeln ξ_1, ξ_2, ξ_3 sind komplizierte Funktionen, lassen sich aber auf einem Rechner problemlos bestimmen. Die Erfahrung zeigt, daß für praktisch alle Kolonnenbedingungen die 3 Wurzeln reell sind. Damit ist die Lösung für x(z) und y(z)

$$x(z) = C_1 e^{\xi_1 z} + C_2 e^{\xi_2 z} + C_3 e^{\xi_3 z} + C_4 \quad (4-15)$$

$$y(z) = C_1 \alpha_1 e^{\xi_1 z} + C_2 \alpha_2 e^{\xi_2 z} + C_3 \alpha_3 e^{\xi_3 z} + C_4 D \quad (4-16)$$

$$\text{mit } \alpha_i = \frac{Pe_x E \cdot NTU_y - Pe_x \cdot \xi_i - \xi_i^2}{Pe_x \cdot NTU_y \cdot F_y / F_x} \quad i=1,2,3$$

Die Konstanten $C_{1,2,3,4}$ werden aus den Randbedingungen an den Kolonnenenden bestimmt:

$$z = 1: \frac{dy}{dz} = 0 \quad \frac{dx}{dz} = Pe_x(x_e - x)$$

$$z = 0: \frac{dy}{dz} = Pe_y(y - y_e) \quad \frac{dx}{dz} = 0$$

4.3. Beispiel: Waschkolonne mit extremem Flußverhältnis

Dieses praktische Beispiel einer im Institut für Heiße Chemie diskutierten Waschkolonne mit dem extremen Flußverhältnis $F_y/F_x = 50$ soll den gerade für diesen Fall sehr wichtigen Einfluß der Längsvermischung in Pulskolonnen verdeutlichen. Hier durfte mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten $D=0.00155$ gerechnet werden, HTU_y war zu 79 cm bestimmt worden. Vorgegeben waren

$$x_e = 15.2 \text{ M} \quad y_e = 22.0 \text{ M}$$

Die Rechnungen wurden nach Abschnitt 4.2 für 2 Kolonnenlängen von 6m und 12m durchgeführt und sind in Abb. 4-1 und 4-2 dargestellt. Pe_x und Pe_y sind die nach (4-9) auf 1 cm normierten Péclet-Zahlen

Pe_x cm^{-1}	Pe_y cm^{-1}	Dekofaktor y_e/y_a	
		6m Kolonne	12m Kolonne
∞	∞	524	917
0.0125	0.04	138	880
0	0.04	14	15
0	0	6	8

$Pe = \infty$ bedeutet keine Längsvermischung, $Pe = 0$ bedeutet vollständige Durchmischung der jeweiligen Phase. Man sieht, daß der Einfluß der Kolonnenlänge mit steigender Längsvermischung zurückgeht (der maximal erreichbare Dekofaktor bei diesen Feeds ist 934).

5. Bemerkung zur Abschätzung von NTU und NTS in Mehrkomponenten-Systemen

Die bisher angegebenen Näherungen für NTU und NTS verlangten außer den Eingangs- und Ausgangskonzentrationen nur die Kenntnis von x_e^* und x_a^* (bzw. y_e^* und y_a^*), d.h. die Verteilungskoeffizienten an den Stellen y_a und y_e (bzw. x_a und x_e). Wenn in einem Mehrkomponenten-System NTU oder NTS für die Komponente 1 abgeschätzt werden sollen, so müssen jetzt die Verteilungskoeffizienten für Komponente 1 am Ausgang (y_{1a}, y_{2a}, \dots) und am Eingang (y_{1e}, y_{2e}, \dots) bekannt sein. Daraus bestimmt man x_e^* und x_a^* für Komponente 1 und die bisherigen Gleichungen können weiter verwendet werden.

- a) Solange die Konzentrationen der Komponenten 2,3... keinen Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten der Komponente 1 haben, gilt der bisherige Formalismus weiter. Ebenso wenn die Konzentrationen $x_2, x_3 \dots$ und $y_2, y_3 \dots$ als konstant über die Extraktorlänge angesehen werden können.
- b) Sonst muß ein Iterationsverfahren angewendet werden, für ein 2-Komponenten-System zur Abschätzung von NTU_{1x} und NTS_{1x} zum Beispiel:

- a) Schätze x_{2e}^* und x_{2a}^*
- b) Rechne damit x_{1e}^* und x_{1a}^*
- c) Rechne NTU_{1x} und NTS_{1x} (Gleichungen 10 und 17)
- d) Rechne mit

$$NTU_{2x} = \frac{HTU_{1x}}{HTU_{2x}} \cdot NTU_{1x} \quad \text{bzw.} \quad NTS_{2x} = NTS_{1x}$$

die verbesserten Schätzungen x_{2e}^* und x_{2a}^* und wiederhole Schritte b,c,d bis die Änderungen von NTU_{1x} oder NTS_{1x} klein genug sind.

Hier liegen die Schwierigkeiten bei der Verbesserung von x_{2e}^* und x_{2a}^* in Punkt d, denn es müssen die Konzentrationen der Komponente 2 an den Extraktorenden berechnet werden, was gleichbedeutend mit einer Profilrechnung für beide Komponenten längs des Extraktors ist.

Daraus wird deutlich, daß einer direkten Profilrechnung in Mehrkomponenten-Systemen der Vorzug gegenüber einer Abschätzung von NTU oder NTS zu geben ist, wenn nicht die Näherungen von Fall a) zulässig sind.

6. Zusammenfassung

Für erste Abschätzungen bei der Auslegung von Extraktoren und für die überschlägige Interpretation von Extraktionsergebnissen wurde eine Sammlung nützlicher Näherungsgleichungen aufgestellt. Bei ihrer Verwendung sollten die zugrunde liegenden Näherungen beachtet werden, um die Relevanz der Ergebnisse beurteilen zu können.

In vielen Fällen werden den ersten Schätzungen genauere Rechnungen folgen müssen, die wegen der verwickelten Zusammenhänge bei der Gegenstromextraktion nur auf einem Computer durchgeführt werden können. Dies gilt insbesondere bei nicht konstanten Verteilungskoeffizienten und bei der Berücksichtigung der Längsvermischung in Pulskolonnen.

7. Verwendete Symbole

C	Konstante
d	Diffusionskoeffizient cm ² /sec
D	Steigung der Gleichgewichtsgeraden
D(x)	Verteilungskoeffizient für die Konzentration x: $D(x) = \frac{y_{\text{equilibrium}}}{x_{\text{equilibrium}}}$
E	Extraktionsfaktor = $D \cdot F_y / F_x$
F	Fluß cm ³ /sec
Haq	wässrige HNO ₃ -Konzentration M
HTU	Height of a transfer unit cm
K	Transfargeschwindigkeit cm/sec
l	Ortsvariable der Kolonne cm
L	Länge der Kolonne cm
n	Stufenzahl einer Mischabsetzer-Batterie
NTS	Number of theoretical stages
NTU	Number of transfer units
Pe	Péclet-Zahl
Q	Querschnitt der Kolonne cm ²
r	Tröpfchenradius cm
U _{aq}	wässrige Urankonzentration M
V _M	Mischkammervolumen cm ³
x	Konzentration in der x-Phase g/cm ³
x*	Fiktive Konzentration in der x-Phase, die mit der Konzentration y im Gleichgewicht stünde g/cm ³
y	Konzentration in der y-Phase g/cm ³
y*	Fiktive Konzentration in der y-Phase g/cm ³
z	normierte Ortsvariable der Kolonne = l/L
ε	Holdup
σ	Spezifische Phasengrenzfläche, bezogen auf das Gesamtvolumen der x- und y-Phase cm ² /cm ³
ξ	Hilfsvariable
ξ _{1,2,3}	Wurzeln der Hauptgleichung (4-14)

Indices:

a	Ausgang
d	dispergierte Phase
e	Eingang
x	x-Phase
y	y-Phase
1,2	Komponenten-Nummer

8. Literaturverzeichnis

- /1/ R.E. Treybal: Liquid Extraction, Mc-Graw-Hill, New York (1963)
- /2/ J.F. Flagg: Chemical Processing of Reactor Fuels, Academic Press, New York and London (1961)
- /3/ C. Hanson: Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Sauerländer, Aarau und Frankfurt/M. (1974)
- /4/ H. Schmidt, W. Pfeiffer: Zu den fluiddynamischen Problemen bei der Auslegung gepulster Siebboden-Kolonnen, KFK 2560 (1978)

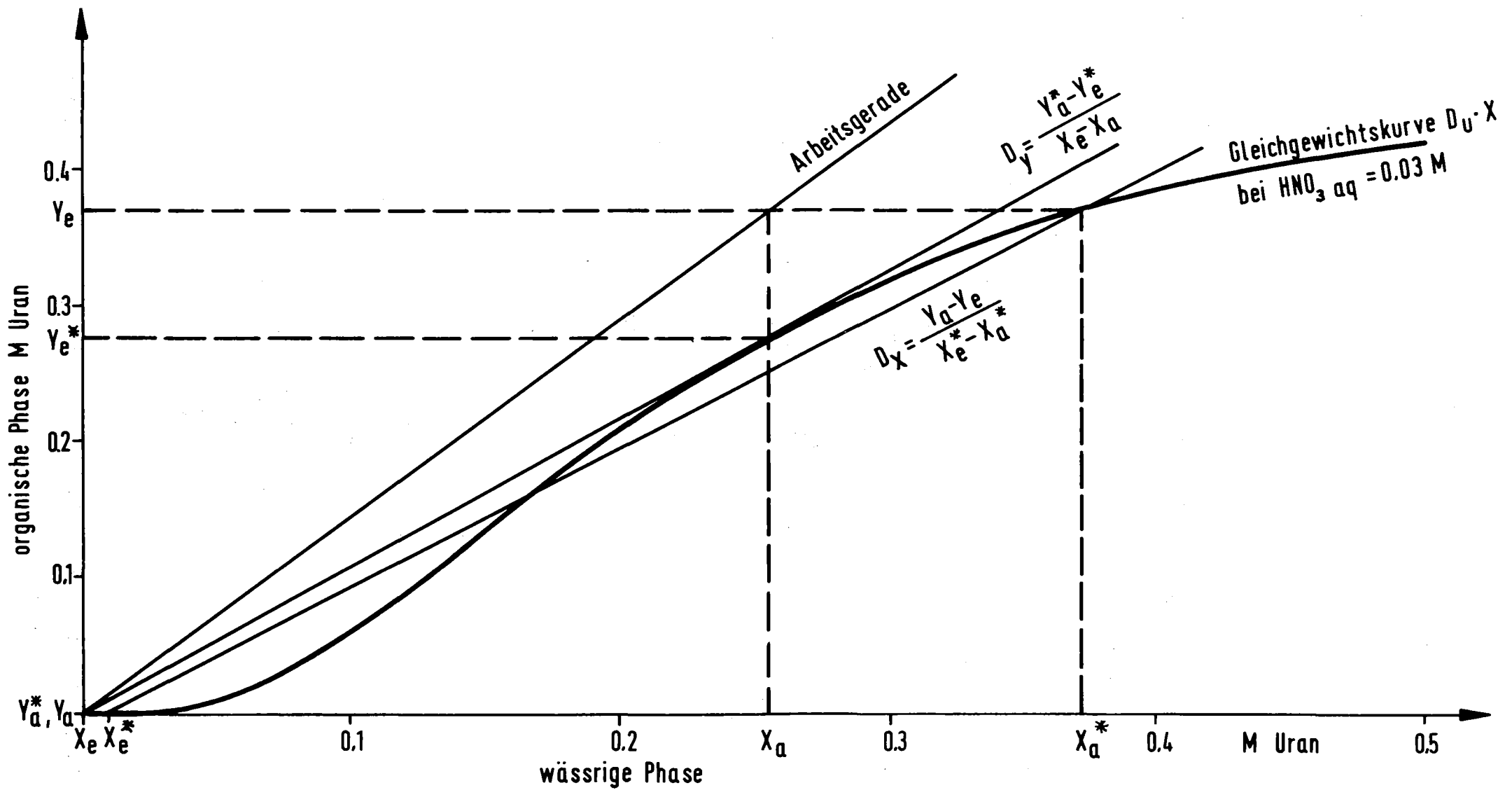


Abb. 2-1 Linearisierung einer Gleichgewichtskurve (Uran - Rückextraktion)

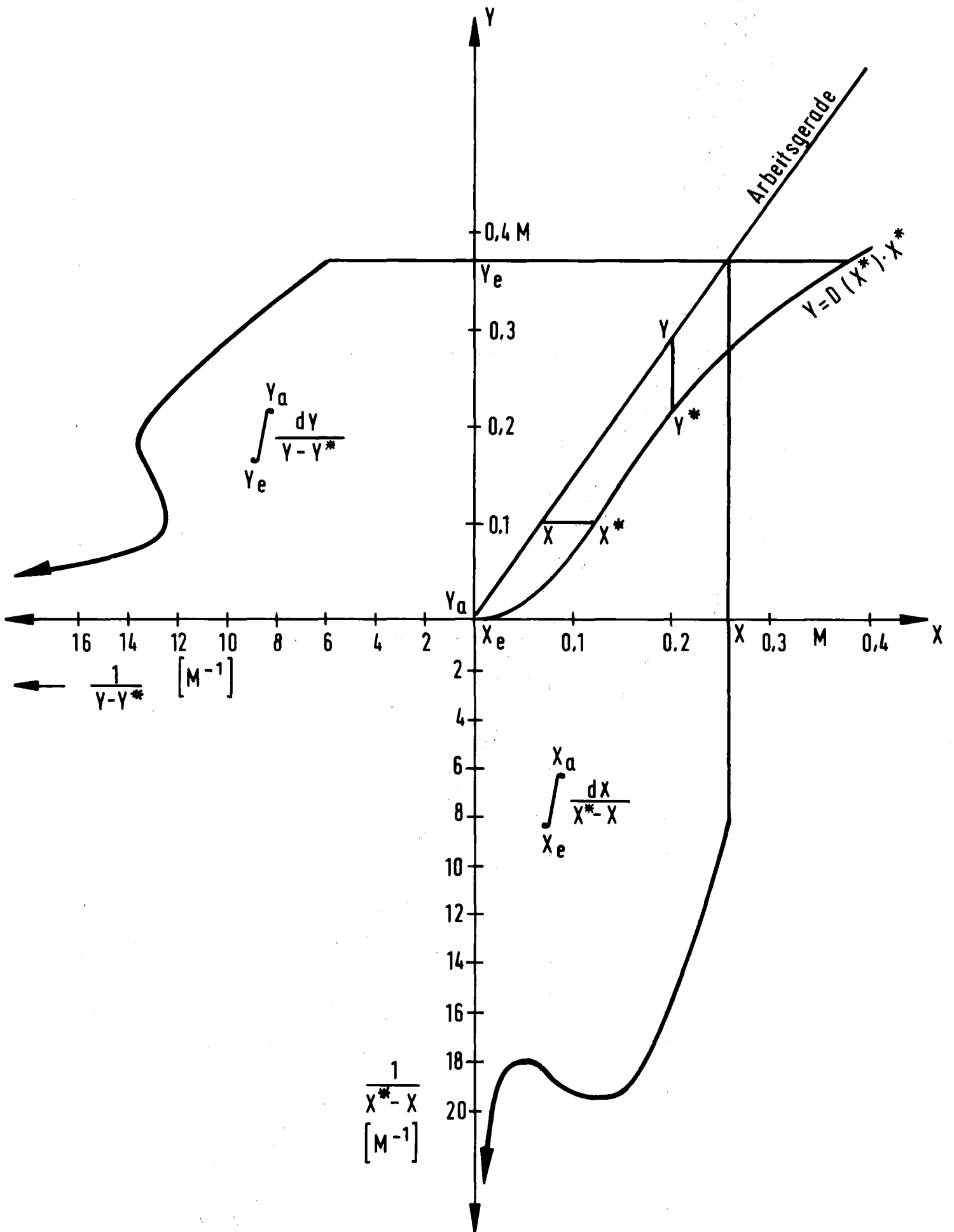


Abb.2-2 Graphische Darstellung der Integrale für NTU_x und NTU_y aus Abb. 2-1

wässrig	organisch	
————	————	Kolbenströmung ohne Längsvermischung
- - - -	- - - -	$Pe_x = 0,0125 \text{ cm}^{-1}$, $Pe_y = 0,04 \text{ cm}^{-1}$
- · - · -	- · - · -	$Pe_x = 0,0001 \text{ cm}^{-1}$, $Pe_y = 0,04 \text{ cm}^{-1}$

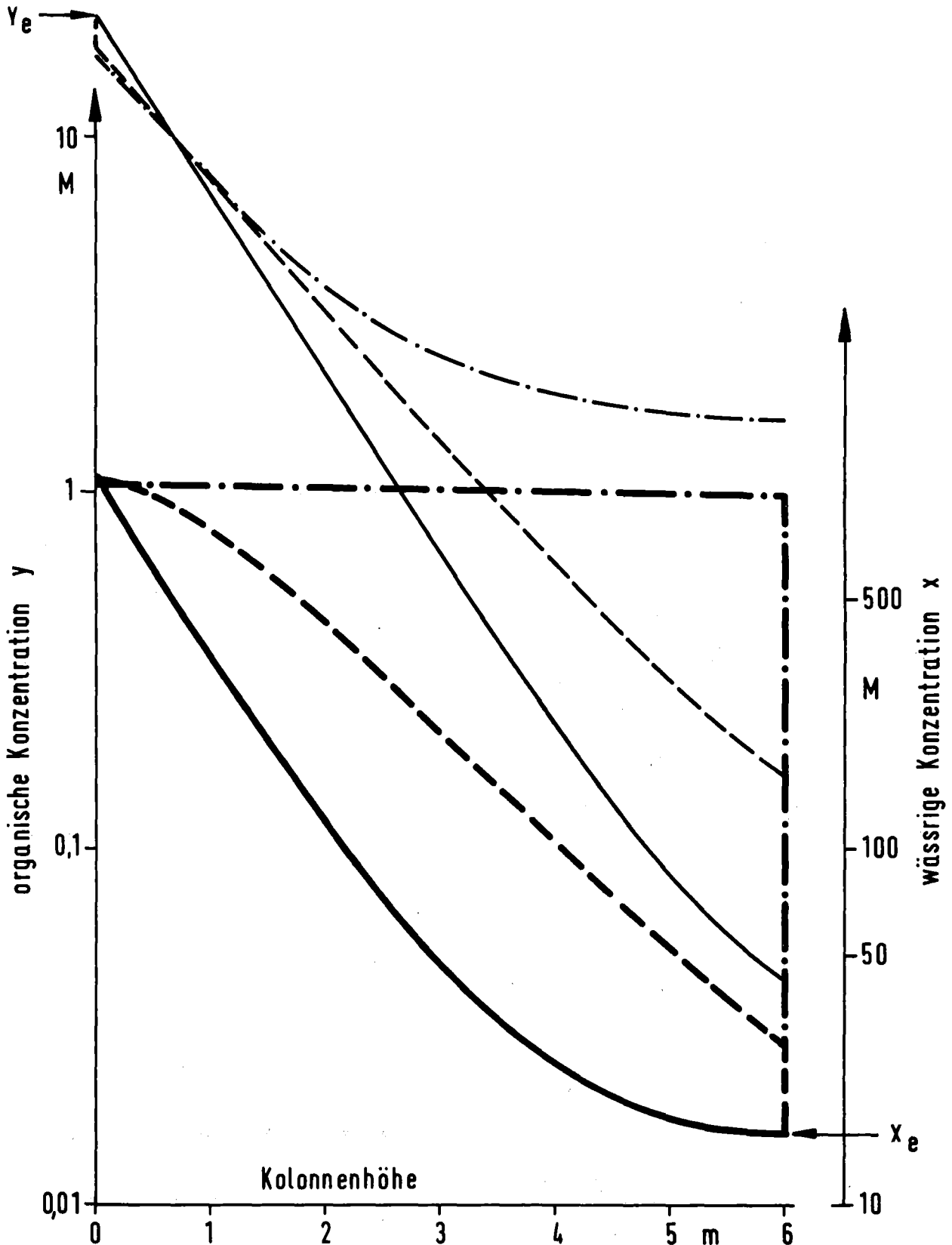


Abb. 4-1 Konzentrationsprofile einer 6m Pulskolonne in Abhängigkeit von der Längsvermischung

wässrig	organisch	Kolbenströmung ohne Längsvermischung
————	————	$Pe_x = 0.0125 \text{ cm}^{-1}, Pe_y = 0.04 \text{ cm}^{-1}$
-----	-----	$Pe_x = 0.0001 \text{ cm}^{-1}, Pe_y = 0.04 \text{ cm}^{-1}$
- · - · - ·	- · - · - ·	

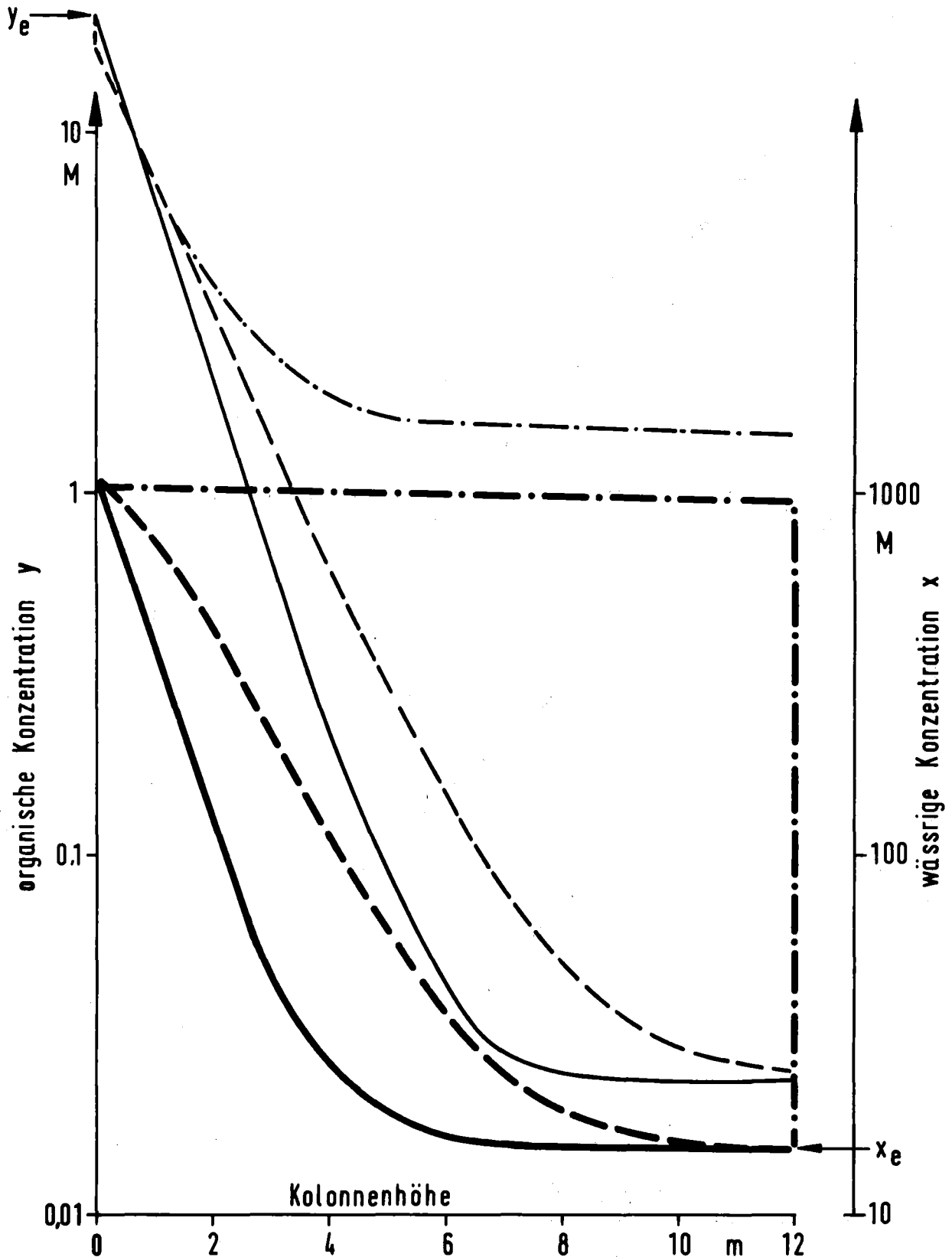


Abb.4-2 Konzentrationsprofile einer 12m Pulskolonne in Abhängigkeit von der Längsvermischung