

KfK 2560
April 1978

Literaturübersicht

Zu den fluiddynamischen Problemen
bei der Auslegung gepulster
Siebboden-Kolonnen

W. Pfeifer, H. Schmidt
Institut für Reaktorbauelemente
Reaktorbetrieb und Technik / Ingenieurtechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

Institut für Reaktorbauelemente
- Reaktorbetrieb und Technik / Ingenieurtechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2560
PWA 12/78

LITERATURÜBERSICHT

Zu den fluiddynamischen Problemen bei der
Auslegung gepulster Siebboden-Kolonnen

W.Pfeifer, H.Schmidt



Kurzfassung

Es werden die Einflußgrößen und die Einzelphänomene der Strömungs- und Stoffübertragungsvorgänge beschrieben. Der Einfluß von Vermischungseffekten auf den Konzentrationsverlauf wird behandelt, modelltheoretische Lösungsansätze und experimentelle Ergebnisse werden vorgestellt. Auf Fragen der Kolonnenauslegung wird eingegangen.

Abstract

Fluid-dynamic problems in the design of pulsed sieve-plate columns.

The limiting quantities and the individual events of the phenomena concerning fluid flow and mass transfer are described. The influence of mixing effects on the concentration profile is discussed. Evaluation-methods of different theoretical models and experimental results are represented. The problems of column-design are considered.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Problemabgrenzung	1
1.1 Physikalische und chemische Zusammenhänge	
1.2 Stufenmodell und Bilanzgerade	
1.3 Arbeitsbereich einer Pulskolonne	
1.4 Einflußgrößen	
2. Einzelphänomene der gekoppelten Strömungs- und Stoffübertragungsvorgänge	9
2.1 Stoffübertragungstheorien	
2.1.1 Zweifilmtheorie	
2.1.2 Turbulenztheorien	
2.1.3 Grenzflächenkonvektion	
2.1.4 Grenzflächenaktive Stoffe	
2.2 Strömungsvorgänge in und um Tropfen	
2.2.1 Tropfenbildung	
2.2.2 Tropfenbewegung	
2.2.3 Koaleszenz von Tropfen	
2.3 Stoffübertragung an Tropfen	
2.3.1 Stoffübertragung bei der Tropfenbildung und Koaleszenz	
2.3.2 Stoffübertragung bei Tropfenbewegung	
2.3.3 Stoffübertragung mit Grenzflächenerscheinungen	
2.3.4 Stoffübertragung in Gegenstromkontakoren	
3. Axiale Vermischung	42
3.1 Einfluß der axialen Vermischung auf die Wirksamkeit einer Extraktionskolonne	
3.2 Beschreibung der axialen Vermischung durch Modelle	
3.2.1 Stufenmodell	
3.2.2 Rückflußmodell	
3.2.3 Dispersionsmodell	
3.4 Methoden zur Ermittlung des Dispersions-Koeffizienten	
3.4.1 Ermittlung der Dispersionskoeffizienten aus dem Konzentrationsverlauf beider Phasen unter stationären Verhältnissen	

	Seite	
3.4.2	Ermittlung der Dispersionskoeffizienten mittels Tracer- verfahren	
3.4.2.1	Stationäre Tracermethode	
3.4.2.2	Dynamische Tracermethoden	
3.5	Experimentelle Arbeiten zur Längsvermischung	
3.5.1	Längsvermischung in der kontinuierlichen Phase	
3.5.2	Längsvermischung in der dispersen Phase	
4.	Apparateauslegung	68
4.1	Bestimmung des Kolonnendurchmessers	
4.2	Berechnung der Kolonnenhöhe	
4.3	Scale up von gepulsten Siebbodenkolonnen	
5.	Zusammenfassung	85
6.	Nomenklatur	86
7.	Literaturverzeichnis	89
8.	Tabellenverzeichnis und Tabellen	99
9.	Abbildungsverzeichnis und Abbildungen	108

1. Einleitung und Problemabgrenzung

Die Extraktion ist die Trennung eines Stoffes von einem anderen mit Hilfe einer Flüssigkeit. Je nach Art der beteiligten Phasen unterscheidet man in fest-flüssig-, flüssig-flüssig und gasförmig-flüssig-Prozesse.

Bei der flüssig-flüssig-Extraktion wird aus einer beladenen Flüssigkeit eine Trennung der Bestandteile durch Übertragung in eine andere Flüssigkeit erzielt. Dieses Verfahren wird auch als Solventextraktion bezeichnet und ist seit vielen Jahren als wirksame Trennmethode in der chemischen Industrie bekannt. Man kann in zwei Anwendungsgebiete klassifizieren: die organische Trennung und die anorganische Trennung.

Wenn man die Anwendung der Solventextraktion auf die durchgesetzte Tonnenzahl bezieht, so ist ihr Einsatz in der organischen Chemie am bedeutendsten, nämlich in der Kohle-Teer-Industrie und in der Petroleum-Industrie. Bezüglich der anorganischen Trennung schreibt Carl Hanson /1/ Zitat:

"Die Entwicklung der Atomenergieindustrie gab einen gewaltigen Anstoß für die Erforschung der Komplexbildung zwischen Metallsalzen und organischen Lösungsmitteln".

Hanson nimmt an, daß die Solventextraktion in der Zukunft für die meisten Metalle des Periodensystems Anwendung finden wird, deren Wert nicht unter dem Kupferpreis liegt, darüberhinaus hält er die Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus Abwässern für eine Frage der Zeit.

Obwohl in den beiden letzten Jahrzehnten die Kenntnisse über die grundlegenden Transportprozesse infolge intensiver Hochschulforschung wesentlich erweitert wurden, treten Schwierigkeiten beim Übergang auf industriell übliche Prozeßströme und Trennaufgaben auf.

Mit der chemischen Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe verfolgt man das Ziel einer besseren Brennstoffversorgung infolge Rückgewinnung nicht verbrauchter oder Gewinnung neuer Kernbrennstoffe, zum anderen einer sicheren Entsorgung radioaktiver Abfallprodukte. Herzstück des Aufarbeitungsverfahrens nach dem Purex-Prozess (Plutonium Uranium Refining by Extraction) ist ein Gegenstrom-Extraktionsverfahren. Die chemischen Grundlagen, die technische Durchführung und die Schwierigkeiten des Verfahrens werden von Koch /2/ und Goldacker /3/ diskutiert.

Wegen einer Vielzahl physikalischer und chemischer Parameter sind die Übertragungsvorgänge der Solventextraktion sehr komplex. Die Probleme werden im Falle der Wiederaufarbeitung noch erheblich verschärft durch die Anwesenheit strahlender und toxischer Stoffe; so daß die Aufgabe besteht, geeignete Apparate und Prozessführungen zu entwickeln, um eine absolute Kontrolle über die ablaufenden Vorgänge auszuüben.

1.1 Physikalische und chemische Zusammenhänge

Die Kenntnisse über das quantitative Zusammenwirken maßgebender Einflußgrößen sind trotz vieler Forschungsarbeiten der letzten Jahre und trotz großen praktischen Interesses sehr lückenhaft. Dies erklärt sich zum Teil aus der großen Zahl eingehender Variablen, die mit der direkten Kontaktierung zweier fluider Phasen verbunden sind, zum anderen nach Meinung von Cappelli und Trambonze /4/ aber auch dadurch, daß im Gegensatz zum Überangebot an theoretischen Untersuchungen ein offensichtlicher Mangel an Meßwerten besteht.

Abb. 1.1 ist /4/ entnommen und gibt einen schematischen Überblick über die Problemkreise der chemischen Reaktionstechnik. Die Auslegung eines Reaktors erfordert von der physikalischen und chemischen Seite die Verknüpfung von Mengen- und Stoffbilanzen mit sog. Übertragungsgesetzmäßigkeiten. Diese sind an die kinetischen Vorgänge der Fluidodynamik, des Stoffüberganges und der Reaktionskinetik gekoppelt und beeinflußt durch eine recht große Zahl weiterer Variablen.

Es gehen neben den Geschwindigkeiten bzw. Volumenströmen beider Phasen, den Stoffgrößen und den durch die Stoffpaarungen bestimmten Grenzflächenspannungen auch dynamische Effekte an den Grenzflächen und Benetzungseigenschaften ein. Dazu treten noch geometrische Parameter, auch kann die Stoffübertragung und die damit verbundene Reaktion zwischen den beiden Phasen das hydraulische Verhalten rückwirkend beeinflussen. Diese Vorgänge beeinflussen auf der physikalischen Seite die Transportdynamik und auf der chemischen Seite die Reaktionskinetik in komplexer Weise, so daß man idealisierte Modellvorstellungen entwickelt, auf die später im einzelnen eingegangen wird.

1.2 Stufenmodell und Bilanzgerade

Die Wirkungsweise der Solventextraktion besteht in der Trennung der Bestandteile einer Flüssigkeit durch selektive Übertragung in eine andere Flüssigkeit. Diese zweite Flüssigkeit ist in der ersten Flüssigkeit nicht oder nur teilweise löslich. Bei der kontinuierlich arbeitenden Gegenstromextraktion besteht der Trennapparat aus einer Kolonne. Dieser wird am oberen Teil die Phase mit der höheren Dichte und unten diejenige mit der niedrigeren Dichte zugeführt. Die schwere Phase fällt dann in Tropfen durch die leichtere, aufsteigende, kontinuierliche Phase. Oder es steigt umgekehrt die leichtere Flüssigkeit in Tropfen durch die sich nach unten bewegende schwere Phase. Welche der Phasen in disperser Form, also verteilt, vorkommt, ist durch die Lage der Phasengrenzfläche bestimmt. Befindet sich z.B. die Phasengrenze am oberen Teil der Kolonne, so ist die spezifisch schwere Flüssigkeit die zusammenhängende oder kontinuierliche Phase. Es kann dabei prinzipiell sowohl die schwerere wie auch die leichtere Flüssigkeit Aufnehmer bzw. Abgeber sein. Die Darstellung des Extraktionsvorganges kann sowohl im Dreistoffdiagramm durch Konoden und Polstrahlkonstruktion, als auch im McCabe-Thiele Diagramm erfolgen. Beide Darstellungsformen für verschiedene Extraktionsvorgänge werden ausführlich von Treybal [5] behandelt.

Für eine kontinuierlich arbeitende Kolonne wird die Darstellung im McCabe-Thiele Diagramm bevorzugt. In Abb. 1.2 wird von einer gegebenen Gleichgewichtskurve, beispielsweise für das System UO_2 gelöst in HNO_3 und TBP ausgegangen; die rechte Seite zeigt schematisch das Gegenstromextraktionsverfahren.

Die Aufstellung der Stoffbilanz um das obere Kolonnenende und an einer beliebigen Stelle über dem Kolonnenquerschnitt liefert die Gleichung (1).

$$Y = \frac{T}{L} X + \frac{LY_0 - TX_0}{L} \quad (1.1)$$

Sind das Raffinat und das Solvent ineinander unlöslich und die ausgetauschte Stoffmenge klein, so daß mit konstanten Volumenströmen gerechnet werden kann, ist das Verhältnis $\frac{T}{L}$ konstant und die Betriebslinie in Abb. 1.2 eine Gerade.

Der senkrechte Abstand zwischen Bilanzgeraden und Gleichgewichtslinie stellt die für die Stoffübertragung in die organische Phase maßgebende Gleichgewichtsabweichung dar. Man kommt hier zu einem Stufenmodell. In dem schematischen Bilanzraum tritt die organische Phase mit der UO_2 -Konzentration Y_2 ein, nimmt aus der wässrigen HNO_3 -Lösung UO_2 auf und verläßt die obere Kontrollebene mit der höheren Konzentration Y_1 . Umgekehrt tritt in den Bilanzraum der beladene Abgeber mit der Konzentration X_1 von oben herein und verläßt diesen mit der geringeren UO_2 -Konzentration X_2 .

Nun stellt sich die Frage nach der Länge der Übertragungsstrecke, also nach der Höhe des Bilanzraumes, die erforderlich ist, um die Stoffübertragung zu vollziehen. Diese Höhe kann durch nachfolgenden Ausdruck angegeben werden.

$$H = \frac{\dot{V}}{F \cdot a \cdot k} \quad (1.2)$$

Hierin ist $\frac{\dot{V}}{F}$ die Volumenstromdichte, a die volumenbezogene Stoffübergangsfläche und k der Stoffdurchgangskoeffizient, dessen Definition in Kapitel 2.1 behandelt wird.

Man sieht sofort, worauf es ankommt, um in einem Trennapparat eine gute Wirksamkeit zu erreichen:

- i) Schaffung großer Berührungsflächen zwischen beiden Phasen.
- ii) Erzielung eines hohen Stoffdurchgangskoeffizienten.

In der Praxis erreicht man eine Intensivierung der Stoffübertragung zwischen den beiden Flüssigkeiten, zum einen durch Steigerung ihrer Bewegung gegeneinander, indem man eine Pulsation in die Flüssigkeitssäule einbringt; zum andern, teilt man den Reaktionsraum des Strömungsrohres durch äquidistante Lochplatten in eine entsprechende Anzahl von Abschnitten auf.

Durch die geometrische Ausbildung der Lochplatten und durch Frequenz und Amplitude des Pulsators wird eine Phase in der anderen in einer Vielzahl von Tropfen dispergiert. Diese Vorgänge zielen auf eine Verbesserung der Stoffübertragung zwischen den Phasen und führen zu dem als Pulskolonie bezeichneten Extraktionstyp.

1.3 Arbeitsbereiche einer Pulskolonie

In Abb. 1.3 ist der Arbeitsbereich gepulster Siebbodenkolonnen qualitativ gegeben. Auf der Abszisse ist das Produkt aus Pulsfrequenz \times Amplitude, also eine Geschwindigkeit, auf der Ordinate der Gesamtvolumenstrom durch die Kolonne aufgetragen. Die Kurvenzüge kennzeichnen zwei verschiedene Bereiche in denen man eine gepulste Kolonne betreiben kann.

Bei kleinen Volumenströmen und geringer Pulsationsenergie arbeitet die Kolonne nach Art des Mixer Settlers. Dieser Bereich ist charakteristisch durch die Trennung der Phasen, indem die disperse Phase unterhalb der Siebböden während der Ruhepause zwischen zwei Pulsen zusammenfließt, um bei einer neuerlichen Pulsaufgabe beim Durchströmen der Böden in neue Tropfen dispergiert zu werden (Abb. 1.3 unten links). Die Tropfenbildung vollzieht sich an den Düsen der hintereinander geschalteten Siebböden.

Bei höheren Pulsations-Volumen-Geschwindigkeiten erfolgt keine

Koaleszenz unterhalb der Siebböden. Die Tropfenbildung verlagert sich von den Düsen in das Strömungsfeld der Siebboden-Zwischenräume, wobei durch Druckunterschiede und Scheerung der gegeneinandergerichteten Volumenströme ein Tropfenspektrum erzeugt wird. Im Idealfall erzielt man eine ziemlich gleichmäßige Verteilung der diskontinuierlichen Phasen (Abb. 1.3 unten rechts).

Bei hohen Volumenströmen bzw. bei großer Pulsationsenergie erreicht man ein instabiles Gebiet. Hier wird eine Verkleinerung der Tropfendurchmesser mit einer Steigerung des Dispersionsgrades beobachtet. Dies kann dazu führen, daß der Durchsatz der dispergierten Phase unterbrochen wird, indem eine jetzt feinverteilte Tropfenemulsion der Amplitude des Pulses in auf- und niedergehenden Bewegungen folgt. Man spricht von einer Flutung der Kolonne, wobei die disperse Phase in ihrem Einlauf zurückgedrängt wird.

1.4 Einflußgrößen

Bei der Auslegung und Dimensionierung einer Pulskolonne kann man nach /6/ grob in fünf Bereiche unterteilen.

i) Stoffspezifische Fragen

Die Extraktion einer Übergangskomponente aus einer Abgeberphase ist nur mit einem geeigneten nicht löslichen Extraktionsmittel möglich. Kapazität, Selektivität, physikalische Eigenschaften sowie Preis und Verfügbarkeit entscheiden über Durchführbarkeit und Apparateauswahl. Wesentliche physikalische Einflußgrößen sind Dichteunterschied, Zähigkeit, Verteilungskoeffizient.

ii) Volumenströme

Bei vorgegebenen Konzentrationen liefert die Stoff- und Mengenbilanz die Volumenströme. Das Verhältnis von Aufnahme- und Abgeberstrom wird als Phasenverhältnis bezeichnet. Unter Berücksichtigung der nachfolgenden Punkte fällt

hier die Entscheidung, welche Phase kontinuierlich und welche dispers vorliegt. Unter Einbeziehung von Punkt i) kann die Berechnung des Kolonnendurchmessers erfolgen.

iii) Strömung und Stoffübertragung

Der Transport der beiden flüssigen Phasen durch die Puls-
kolonne und die Erzeugung eines intensiven Phasenkon-
taktes ist ein komplexes Strömungsproblem (Tropfen-
bildung, Tropfenbewegung, Tropfenkoaleszenz).

Die Stoffübertragung ist im allgemeinen unmittelbar mit
der Strömung der Phasen verknüpft, aber auch an die
herrschenden Konzentrationsunterschiede (treibendes Ge-
fälle) und den nachfolgenden Punkt iii) gebunden.

An dieser Stelle kann eine Unterteilung in mehrere Reak-
tionsräume vorgenommen und unter Berücksichtigung des
letzten Punktes die Berechnung theoretischer Übertragungs-
längen durchgeführt werden.

Die wesentlichen physikalischen Einflußgrößen sind:
Dichteunterschiede, Grenzflächenspannung, Zähigkeit,
Bewegungsenergie, u.U. Reaktionskinetik und Geometrie.

iiii) Grenzflächenphänomene

Die Strömungs- und Übertragungsvorgänge in unmittelbarer
Nähe der Phasengrenzen können weniger von der Haupt-
strömung als vielmehr durch Grenzflächenenergien und
Grenzflächenbewegungen bestimmt werden. Die Ursache
hierfür können Instabilität durch Grenzflächenspannungs-
gradienten und mit entgegengesetzter Wirkung, der Ein-
fluß grenzflächenaktiver Substanzen sein.

Dieser Punkt ist eigentlich eine Mikrobetrachtung des
Punktes iii).

iiii) Apparatkonstruktion

Der Problembereich der Apparatkonstruktion beinhaltet
Lochplattenabstand, Durchmesser der Dispersionsboh-

rungen, Lochzahldichte, Pulsform, Frequenz, Amplitude sowie Regelungsvorgänge.

Diese Größen beeinflussen Größe und Form erzeugter Übertragungsflächen und die Hydrodynamik des Systems, also jene Parameter, die die Raumzeitausbeute der Stoffübertragung wesentlich bestimmen.

In Tabelle 1.1 sind die das System beeinflussenden äußeren und inneren Parameter zusammengestellt. Nachfolgend sollen spezifische Aussagen über die Strömungsvorgänge und deren Einfluß auf die Stoffübertragung gemacht werden.

2. Einzelphänomene der gekoppelten Strömungs- und Stoffübertragungsvorgänge

Die Schwierigkeiten bei der Dimensionierung von Pulskolonnen oder anderen Extraktionsapparaten liegen in der verwickelten Verknüpfung von meist instationären Strömungsvorgängen, Grenzflächenphänomenen, Stoffübertragung und Reaktionskinetik sowie Apparatekonstruktionen. Aus dem Gesamtproblem sollen im Folgenden wesentliche Teilaspekte, die in bisherigen wissenschaftlichen Grundlagenarbeiten behandelt wurden, diskutiert werden. Hierbei sollen makroskopische und mikroskopische Betrachtungsweisen unterschieden werden. Unter der letzteren sollen die Vorgänge in Nähe der Phasengrenze verstanden werden, die auf die Stoffübertragung über Phasengrenzen von direkter Bedeutung sind.

2.1 Stoffübertragungstheorien

Unter Transportvorgängen versteht man im allgemeinen den Transport von Impuls, Wärme und Stoff in Kontinua. Werden diese Größen allein aufgrund der ungeordneten thermischen Bewegungen der Moleküle transportiert, dann handelt es sich um den molekularen Transport. Maßgebend für den molekularen Transport sind die Viskosität für den Impulstransport, die Wärmeleitfähigkeit für den Wärmetransport und der Diffusionskoeffizient für den Stofftransport.

Es gibt aber auch Vorgänge, bei denen durch stochastische Bewegungen von Molekülballen oder -wirbeln Impuls, Wärme und Stoff transportiert werden kann. Man spricht hierbei von turbulentem Transport. Der turbulente Transportkoeffizient ist im allgemeinen sehr viel größer als der molekulare. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Größen besteht darin, daß die Größe des turbulenten Transportkoeffizienten ortsabhängig ist.

Um Transportvorgänge in fluiden Systemen zu beschreiben, muß die Grenzfläche zwischen den Phasen betrachtet werden. Diese Phasengrenzfläche zeichnet sich dadurch aus, daß sie sowohl beweglich als auch deformierbar sein kann, wobei eine Beweglichkeit ohne gleichzeitige Deformierbarkeit möglich sein kann. H. Brauer [7] unterteilt die in unmittelbarer Nähe von Phasengrenzen auftretenden Vorgänge in Beweglichkeit formstabiler sowie in Beweglichkeit formdynamischer Grenzflächen. Die Beweglichkeit der formstabilen Phasengrenzfläche hat zur Folge, daß die in größerem Abstand wirksame Turbulenz bei Annäherung an die Phasengrenzfläche nicht stark abfällt. Somit kann ein turbulenter Austausch von Impuls, Wärme und Stoff bis in die Grenzflächen zwischen fluiden Phasen hinein wirksam sein. Dies kann für nicht zu kleine Tropfen oder Blasen zutreffen.

Beim Aufstieg von großen Blasen oder Tropfen in einer Flüssigkeit stellt man dagegen fest, daß sie fortlaufend ihre Form ändern. Man spricht von formdynamischen Blasen. Diese Blasen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Grenzfläche nicht nur beweglich, sondern gleichzeitig auch formveränderlich ist. Durch die Formänderungen werden in der umgebenden Phase in örtlich begrenzten Bereichen beschleunigte und verzögerte Bewegungen hervorgerufen. Da die Formänderungen stochastischer Natur sind, trifft das auch für die beschleunigten und verzögerten Bewegungen in der Umgebung zu. Somit können formdynamische fluide Partikel in ihrer unmittelbaren Umgebung turbulenzähnliche Transportvorgänge hervorrufen.

Darüberhinaus konnte in zahlreichen Experimenten gezeigt werden, daß es in unmittelbarer Nähe von Phasengrenzen auch dann zu sehr lebhafteren stochastischen Vorgängen kommen kann, wenn in größerem Abstand von der Grenzfläche keine Bewegungen auftreten. Diese stochastischen Mikrobewegungen verursachen einen turbulenzartigen Effekt, den man mit Grenzflächenturbulenz bezeichnet. Die dabei auftretenden Phänomene sind in [1] in Kapitel 9 durch eine Vielzahl eindrucksvoller Aufnahmen belegt.

Die entsprechend den verschiedenen Formen der Turbulenz entwickelten, wesentlichen Modellvorstellungen sollen nachfolgend kurz behandelt werden.

2.1.1 Zweifilmtheorie

Die älteste Vorstellung über den Vorgang der Stoffübertragung in Flüssig-Flüssig-Systemen besteht aus drei relativ einfachen Schritten: Diffusion von Molekülen des gelösten Stoffes aus der Kernströmung der Raffinatphase an die Grenzfläche, Durchschreiten der Grenzflächen und Diffusion von ihr weg in den Kern des Lösungsmittels. Dieses Modell bezeichnet man als Zweifilmtheorie, das auf Whitman und Lewis /8/ zurückgeht. Sie gehen von der Vorstellung aus, daß auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche eine laminare Unterschicht besteht und außerhalb Turbulenz herrscht.

Abb.2.1 zeigt schematisch die Übertragung einer löslichen Komponente C aus der Phase A in die Phase B zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.

Hierbei liegen folgende Annahmen zugrunde:

- a) In der Grenzschicht nur Stoffaustausch durch Molekulardiffusion.
- b) Stoffübergangswiderstand wird durch die Dicke der Grenzschicht dargestellt.
- c) An der Phasengrenzfläche selbst kein Stoffübergangswiderstand.
- d) An der Phasengrenzfläche ständig Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen.
- e) Dicke der laminaren Grenzschicht verkleinert sich mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit.
- f) Keine Reaktion an der Grenzfläche.

Der übertragene Massenstrom von Phase A nach Phase B ist, bezogen auf Phase A:

$$\frac{\text{Masse}}{\text{Fläche Zeit}} = \dot{n} = \frac{D_A}{\delta_A} \cdot (c_A - c_{Ag}) \quad (2.1)$$

Darin ist $\frac{D_A}{\delta_A} = \beta_A$ Stoffübergangskoeffizient bezogen auf Phase A (1. Ficksches Gesetz) mit δ_A, δ_B als fiktive Grenzschichtdicke und D_A, D_B als Diffusionskoeffizient.

Da Stetigkeit des Massenstromes an der Grenzfläche vorausgesetzt werden kann, gilt für Phase B die analoge Beziehung:

$$\dot{n} = \frac{D_B}{\delta_B} \cdot (c_{Bg} - c_B) \quad (2.2)$$

Das Gleichgewichtsverhalten stark verdünnter Flüssigkeiten wird durch den Nernst'schen Verteilungssatz beschrieben:

$$\frac{c_{Ag}}{c_{Bg}} = N = \text{const. (Vergl. Gleichgewichtsdiagramm Abb. 2.1)} \quad (2.3)$$

Unter der Voraussetzung einer geraden Gleichgewichtslinie lassen sich die Stoffübergangskoeffizienten der Einzelfilme zu einer Stoffdurchgangszahl k (overall Coefficient) zusammenfassen. Dabei ist k auf Phase A oder B bezogen definiert:

$$\dot{n} = k_A (c_A - c_A^*) = k_B (c_B^* - c_B) \quad (2.4)$$

Darin sind c_A^* und c_B^* Gleichgewichtskonzentrationen zu den mittleren Konzentrationen der gegenüberliegenden Phase. Nach Abb. 2.1 ist z.B. c_A^* die Gleichgewichtskonzentration des Stoffes c in Phase A bezogen auf mittlere Konzentration c_B in Phase B. Somit erhält man:

$$c_A^* = N \cdot c_B \text{ oder } c_A = N \cdot c_B^* \quad (2.5)$$

und daraus mit den vorstehenden Ausdrücken:

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{\beta_A} + \frac{N}{\beta_B} \text{ und } \frac{1}{k_B} = \frac{1}{\beta_B} + \frac{1}{\beta_A \cdot N} \quad (2.6)$$

Derartige Stoffdurchgangszahlen dienen nur als Berechnungsunterlagen, sofern die Gleichgewichtslinie im betreffenden Bereich

eine Gerade darstellt und zusätzlich die Stoffübergangskoeffizienten β nicht konzentrationsabhängig sind. Die Zweifilmtheorie ist wegen ihrer stationären Konzentrationsverteilung besonders einfach. Die Hydrodynamik wird allein durch die Reynoldszahl des Phasenkernes beschrieben. Mit der Annahme, daß der Widerstand gegen den Grenzflächendurchgang vernachlässigbar klein ist und entweder eine oder beide Phasen geschwindigkeitsbestimmend für die Stoffübertragung werden, erhält man Ausdrücke des Typs

$$Sh = aRe^b Sc^c \quad (2.7)$$

mit a, b und c als experimentell zu bestimmende Konstanten.

2.1.2 Turbulenztheorien

Die sog. Turbulenztheorien rechnen im Gegensatz zur Zweifilmtheorie mit instationären Konzentrationsverteilungen. Man nimmt an, daß durch äußere Einflüsse fortwährend frische Elemente (Strömungsballen oder Strömungswirbel) an die Grenzflächen gelangen, welche dadurch einer kontinuierlichen Erneuerung unterworfen ist. Der stationäre Konzentrationsverlauf wie bei der Zweifilmtheorie kann sich nicht mehr ausbilden, sondern der instationäre Anlaufvorgang entsprechend dem 2. Fick'schen Gesetz beschreibt den Austauschvorgang.

Unter der Voraussetzung, daß in Phase A das Diffusionsgesetz gilt und die Phase unendlich ausgedehnt ist, erhält man die zeitabhängige Massenstromdichte:

$$\dot{n}(t) = (c_A - c_{Ag}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} \quad (2.8)$$

Wobei t die Kontaktzeit eines Flächenelementes der Phase A an der Grenzfläche ist.

Abb. 2.2 zeigt die schematische Darstellung der zeitlichen Konzentrationsänderung an der Grenzfläche; hierbei entspricht der Konzentrationsverlauf $t = t_\infty$ dem stationären Modell der Zweifilmtheorie.

Die Turbulenztheorie kennt eine Vielzahl von Modellvorstellungen, von denen hier zwei angeführt werden sollen.

Die Eindring- oder Penetrationstheorie von Higbie /9/ nimmt an, daß die Kontaktzeit der Elemente an der Phasengrenze gleich groß ist. Dies ist beispielsweise bei dem Aufstieg von Tropfen oder Blasen mit beweglicher aber formstabiler Grenzfläche möglich, wobei man t_k erhält, indem man den Tropfendurchmesser durch die Aufstiegs geschwindigkeit dividiert. Die über die Kontaktzeit gemittelte Massenstromdichte ist dann:

$$\dot{n} = (c_A - c_{Ag}) \cdot 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_k}} \quad \text{mit } \beta_A = 2 \frac{D_A}{\pi t_k} \quad (2.9)$$

Die Penetrationstheorie kann als erster Schritt zur Entwicklung einer, die Realität besser treffenden Hypothese angesehen werden. Einen weiterführenden Beitrag lieferte Danckwerts /10/ mit der sog. Oberflächenerneuerungstheorie. Er verläßt die Vorstellung, daß die Volumenelemente gleich lang an der Phasengrenze verweilen, und nimmt an, daß sich die Turbulenz bis zur Grenzfläche erstreckt, wobei ein Mosaik aus zahlreichen Flächenelementen gebildet wird, deren Kontaktzeit durch eine Flächenalter-Verteilungsfunktion $\varnothing(t)$ dargestellt wird. Die zeitliche Massenstromdichte errechnet sich aus Gleichung (2.10):

$$\dot{n} = \int_0^D \varnothing(t) \cdot n(t) dt \quad (2.10)$$

Nach Danckwerts ist $\varnothing(t) = s \cdot e^{-st}$, mit dem Erneuerungsfaktor $s = \frac{\text{erneuerte Fläche pro sec}}{\text{geän. Ausdehnung der Grenzfläche}}$. Eingesetzt erhält man die

folgende Beziehung:

$$\dot{n} = (c_A - c_{Ag}) \cdot \sqrt{D_A \cdot s} \quad \text{mit } \beta_A = D_A \cdot s \quad (2.11)$$

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man hier auf Grund unterschiedlicher Modellvorstellungen zu unterschiedlichen Ausdrücken für β_A kommt.

2.1.3 Grenzflächenkonvektion

Grenzflächenkonvektionen werden durch sog. Grenzflächenphänomene hervorgerufen. Darunter werden sowohl Einflüsse von Grenzflächenspannungsgradienten auf die Strömung in Nähe der Phasengrenze als auch der Einfluß grenzflächenaktiver Substanzen verstanden. Derartige Einflüsse lösen Grenzflächenkonvektionen aus oder unterbinden sie. Man unterscheidet zwei Hauptkategorien der Grenzflächenkonvektion:

Geordnete Grenzflächenkonvektion bzw. geordnete Instabilität (Marangoni-Instabilität) und ungeordnete Grenzflächenkonvektion mit den Begriffen Grenzflächenturbulenz und Kippströmung.

In Abb. 2.3 oben, ist die Zellularkonvektion (Rollzelleninstabilität) als charakteristisches Beispiel für die erste Gruppe gegeben. Sie zeigt Konvektionszellen durch Marangoni-Instabilität.

In der Phasengrenze entstehen durch stochastische äußere Störungen Konzentrations- oder Temperaturgradienten zwischen a und b, welche einen Grenzflächenspannungsgradienten verursachen. Unterschiedliche Grenzflächenspannungen führen zu Bewegungen der Phasengrenzen aus Bereichen niedrigerer Spannung (Umgebung a) in Bereiche höherer Spannung (bei b). Dieser nach seinem Entdecker Marangoni genannte Effekt beruht aus physikalischer Sicht, auf dem Sachverhalt, daß die Grenzfläche einem Zustand geringster Grenzflächenenergie zustrebt.

Infolge der Grenzflächenbewegung von a nach b muß aus Kontinuitätsgründen aus den Phasen Materie bei a zufließen und bei b abfließen. Es können sich somit am Orte a höhere Konzentrationsunterschiede zwischen den Phasen A und B ausbilden als am Orte b. Daraus folgt, daß zum einen die Intensität der Stoffübertragung nicht überall gleich groß sein wird, zum anderen, daß bezüglich der Rollzellen eine stabilisierende Wirkung erreicht werden kann. Aufgrund qualitativer Überlegungen kann man unterteilen in Einflußgrößen, die von primärer

Bedeutung für Marangoni-Instabilität sind, und in solche, die Größe und Intensität beeinflussen.

Primärfaktoren sind: Richtung des Stoffübergangs, Vorzeichen des Grenzflächenspannungs-Konzentrationsgradienten und die Verhältnisse von Diffusivität und Viskosität.

Hauptsächliche Sekundärfaktoren sind: die Größe von $d\sigma_0/dc$, die Konzentrationsniveaus des gelösten Stoffes in den beiden Phasen c_A und c_B , der Wert des Verteilungskoeffizienten N , und andere.

Die Ursache für die sog. ungeordnete Grenzflächenkonvektion wird durch Turbulenzwirbeln hervorgerufen, die auf Grund von Konzentrationsunterschieden in der Nähe der Phasengrenzfläche eine Konvektion bewirken. In Abb. 2.3 unten, erreicht ein Turbulenzwirbel aus dem Kern der Abgeberphase die Phasengrenze. In einem System, bei dem die Grenzflächenspannung mit der Konzentration des gelösten Stoffes abnimmt, führt dies zu einer örtlichen Erniedrigung der Grenzflächenspannung bei A. Große Liniendichte bedeutet geringe Grenzflächenspannung d.h. im Vergleich zu anderen Orten Grenzflächendruck. Diese Phase ist in der schematischen Darstellung unter a) gegeben.

Infolge der örtlichen Verminderung der Grenzflächenspannung bereitet sich die betroffene Fläche aus. Entgegen dem, was sich bei der Ausbildung der Konvektionszellen ereignet, wird die sich nach außen bewegende Flüssigkeit bei A nicht durch einen kontinuierlichen Nachschub von an gelöstem reichem Material aus dem Kern der Raffinatphase ergänzt. Statt dessen wird die Flüssigkeit aus der grenzflächennahen Zone und damit mit geringerer Grenzflächenkonzentration an die Grenzfläche bei A gebracht, so daß die Grenzflächenspannung dort höher wird als an der Peripherie der sich nach außen bewegenden Flüssigkeit (Bild 2.3).

Die Diskontinuität im Nachschub an gelöster Substanz sowie das Auftreten einer dynamischen Grenzflächenspannung erzeugen einen Gradienten der Grenzflächenspannung in umgekehrter Richtung; die Spannung ist an der Zellperipherie klein und an ihrem Mittelpunkt groß (Bild 2.3).

Der induzierte Grenzflächen-Spannungsgradient überwindet mit der viskosen Reibung schnell das Moment der Anfangsbewegung und die Bewegungsrichtung kehrt sich um. Der Fluß zum Mittelpunkt führt zu einem Materialausstoß normal zur Phasengrenze einer sog. Eruption.

Es ist einleuchtend, daß derartige Vorgänge in Nähe der Phasengrenze die Stoffübertragung, aber auch die Fluidodynamik mehrphasiger Systeme erheblich beeinflussen. Sawistowski /11/ berichtet über große Unterschiede im Koaleszenzverhalten von Tropfen bei Anwesenheit von Marangoni-Instabilitäten und über eine starke Beeinflussung bei der Tropfen- und Blasenbildung. Ebenso wird der Phasenumschlagspunkt bei flüssig-flüssig Systemen, das ist der Umschlag der vormals dispersen Phase in die kontinuierliche und der vormals kontinuierlichen Phase in die disperse, beeinflußt. Der Punkt des Phasenumschlages als Funktion der Volumenströme bei gegebener geometrischer Anordnung ist nach /11/ stark beeinflußt durch das Zusammenwirken von Marangoni Effekt und Änderung der Grenzflächenspannung. All diese Effekte sind von der Richtung der Stoffübertragung stark abhängig, so daß diesem Punkt entscheidende Wichtigkeit zukommen kann.

Sawistowski und Goltz /12/ zeigen, daß bei der flüssig-flüssig Extraktion eine Änderung der Grenzflächenspannung während des Prozesses der Stoffübertragung von signifikantem Einfluß auf die Größe der Übertragungsrates sein kann. Sie unterscheiden aufgrund experimenteller Beobachtungen in zwei Zonen der Stoffübertragung. In einem Diffusionsbereich sind die experimentell ermittelten Stoffübergangskoeffizienten in guter Übereinstimmung mit Rechnungen auf der Basis der Penetrationstheorie. Im sog. turbulenten Bereich hängt dagegen der Übertragungskoeffizient von der lokalen Abnahme der Grenzflächenspannung und der Konzentration der Übergangsphase in der dispersen Phase ab. Die beobachtete beträchtliche Steigerung der Übergangskoeffizienten wird durch Grenzflächenturbulenzen erklärt und durch Schlierenaufnahmen belegt.

Die in diesem Abschnitt behandelten Gesichtspunkte haben in der Praxis bisher noch keinen Stellenwert erreicht, da es noch nicht gelungen ist, die Einzelphänomene der Grenzflächenkonvektion in ihrer Wirkung auf die interessierende Größe der Stoffdurchgangszahl qualitativ zu erfassen.

2.1.4 Grenzflächenaktive Stoffe

Eine weitere Verkomplizierung erfährt das System durch den Einfluß grenzflächenaktiver Substanzen. Dies sind Stoffe, die sich an der Phasengrenze ansammeln. Dadurch wird die Grenzflächenspannung des Systems wenig oder gar nicht mehr abhängig von der Konzentration an Übergangskomponenten. Schon sehr kleine Mengen von sogenannten Tensiden beseitigen oder dämpfen deshalb die Grenzflächeninstabilitäten und verursachen einen zusätzlichen Stoffübergangswiderstand in der Phasengrenze. Die Tensid-Einflüsse sind sehr substanzabhängig und ihre hydrodynamische Wechselwirkung derzeit schwer überschaubar.

Die prinzipielle Wirkungsweise von Tensiden beschreibt Schwuger /13/. Danach sind die Tenside durch einen asymmetrischen hydrophob-hydrophilen Molekülaufbau charakterisiert. Die Eigenschaften des Tensid-Moleküls hängen von der Konstitution dieser beiden Bauelemente ab. Bei der Adsorption an flüssig-flüssig Grenzflächen zwischen zwei wenig oder nicht mischbaren Flüssigkeiten, von denen die eine Wasser und die andere eine weniger polare organische Flüssigkeit ist, kommt es dabei zu folgenden Wechselwirkungen. Die hydrophile Gruppe verursacht bei ausgeprägter Attraktion zu Wasser die Tensid-Löslichkeit. Die starke Attraktion der Wasserdipole zueinander, bewirkt ein Herauslösen der Tensid-Moleküle aus dem Innern der wässrigen Phase, da die hydrophoben Bausteine stören (die Anziehungskräfte sind wesentlich geringer). Auf diese Weise wird die hydrophile Gruppe zur Phasengrenze gedrängt; es kommt dabei zu einer intensiveren Wechselwirkung zwischen den hydrophilen Tensid-Resten und den Kohlenwasserstoff-Molekülen der organischen Flüssigkeit. Somit ist die hydrophile Tensid-Gruppe im Wasser und die hydrophobe in der organischen Flüssigkeit gelöst, wodurch eine Anreicherung und Orientierung an der flüssig-flüssig Phasengrenze verursacht wird.

Die Folge davon ist eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung. Diese Effekte bewirken im allgemeinen eine Stofftransferhemmung zwischen den Flüssigkeiten. Nitsch und Heck /14/ betrachten zwei unterschiedliche Wirkungen der Adsorptionsschichten. Einmal die hemmende Wirkung auf die Strömung in unmittelbarer Nähe der

Phasengrenzfläche, sowie einer Barrierenwirkung in der Phasengrenzfläche für den Stoffübergang.

Wurde bisher eine qualitative Betrachtung mikroskopischer Strömungsvorgänge und deren Wirkung auf die Stoffübertragung durchgeführt, so ist diese Vorstellung mit den obigen Strömungszuständen verlassen; dort handelt es sich um makroskopische, nicht in unmittelbarer Grenzflächennähe entstehende Strömungen, die nachfolgend etwas eingehender behandelt werden sollen.

2.2 Strömungsvorgänge in und um Tropfen

Der Extraktionsvorgang beginnt im Moment der Dispergierung der einen Phase in die andere; er endet, wenn die Tropfen wieder zu einer zusammenhängenden Phase zusammenfließen, die Phasentrennung also wieder vollzogen ist. Es ist deshalb bei der Behandlung dieser Strömungsvorgänge von Nutzen, drei Abschnitte der Tropfenexistenz zunächst getrennt von einander zu analysieren und zwar die Tropfenbildung, die Tropfenbewegung und die Tropfenkoaleszenz. Dabei soll unterschieden werden in Strömungsvorgänge im Tropfen und um Tropfen, die losgelöst voneinander natürlich nicht sinnvoll zu betrachten sind.

2.2.1 Tropfenbildung

Beim Ausströmen einer Flüssigkeit durch eine Düse in eine zweite Flüssigkeit beobachtet man, wenn die Flüssigkeiten nicht mischbar sind und der Volumenstrom nicht zu groß ist, unter bestimmten Bedingungen die Bildung einzelner Tropfen. In jedem praktischen Anwendungsfall, bei dem die Stoffübertragung von Interesse ist, ist die Kenntnis von Größe und Form der gebildeten Tropfen und ihre Bildungszeit erwünscht.

Bei dem Anwachsen eines Tropfens an der Düse ändert sich der Druck im Tropfeninnern. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Phasengrenze verschiedene Krümmungen durchläuft und daß die mit der Formänderung verbundene Aufwärtsbewegung zur Änderung des

hydrostatischen Druckes der wirkenden Flüssigkeitssäule führt. Beschränkt man die Betrachtung auf diese beiden Druckbedingungen, so erhält man die theoretisch erfaßbare Form der statischen Tropfenbildung. Dabei werden Flüssigkeitsbewegungen infolge des Wachsens und Ablösens der Tropfen sowie die Strömung der durch die Düse in den Tropfen eintretenden Flüssigkeit vernachlässigt. Bei Volumenströmen, wie sie im technischen Anwendungsbereich vorliegen, ist das quasi-statische Modell unzureichend, da hier die Dynamik von wesentlichem Einfluß wird. Die Bewegung der flüssigflüssig Grenzschicht wird durch die kinetische Energie des einströmenden Volumenstromes, durch die Trägheit der zu verdrängen- den Flüssigkeit, durch Reibungswiderstände an der Phasengrenze und durch Wärme- und Stoffübertragung selbst beeinflusst. Der Mechanismus der Blasenbildung wird somit wesentlich bestimmt von dem Gasstrom durch die Düse, den physikalischen Eigenschaften der beiden Flüssigkeiten, sowie von Größe und Form der Düse. Dichteunterschiede zwischen den beiden Flüssigkeiten verursachen Auftriebskräfte und führen zu periodischen Ablösevorgängen.

Wegen der Vielzahl beeinflussender Parameter ist es bisher nicht gelungen, die Tropfengröße exakt zu beschreiben. Man hilft sich durch Ähnlichkeitsbetrachtungen und bildet Kenngrößen in Form von Kräfte-, Energie-, Dichte- und Geometrieverhältnissen, die den Einfluß der wirkenden physikalischen Größen erfassen sollen. Bei Brauer /15/ und Grassmann /16/ sind derartige Beziehungen in zusammenfassender Form gegeben. Der funktionale Zusammenhang zwischen den Kennzahlen wird in halbempirischen Gleichungen angegeben.

Die Tropfenbildung organischer Flüssigkeiten in Wasser an Einzeldüsen von 1,1 ÷ 2 mm Ø wurde von Chazal und Ryan /17/ untersucht. Die Autoren geben für das gebildete Tropfenvolumen V_T die Beziehung an:

$$V_T = \frac{2\pi R\sigma}{\Delta\rho g} \psi^{+1,648} \frac{g \Delta\rho R v V_T^{1/3}}{\sigma \cdot v_t} - 0,857 \frac{\rho_T R v^2}{\sigma} (1+\beta) \quad (2.12)$$

Hierbei ist $\beta=0$ zu setzen, wenn Tropfenbildung an der Düse beobachtet wird. Im Strahlbereich (Abb. 2.4) wo sich die Tropfenbildung von der Düse weg in den Wasserraum verlagert wird $\beta = 0,286$.

Derartige Beziehungen sind in ihrer Übertragbarkeit auf andere Anwendungsfälle häufig unbefriedigend, offensichtlich wohl deshalb weil immer noch ein Mangel an qualifizierten Beobachtungen vorliegt. Speziell beim Übergang vom stationären in den instationären Bildungsbereich (d.i. der Bereich, wo die Bildung einzelnen Tropfen verlassen wird und es zur Vereinigung in Düsennähe kommt) sind die Angaben der Größe der Grenzflächen und der Bildungszeiten mitunter gegensätzlich und nur als grobe Näherungen zu betrachten.

Während des Ablösevorganges ist die Grenzfläche des Tropfens stark deformiert, es bildet sich ein sog. Tropfenhals, der beim Durchtrennen unter der Wirkung von Grenzflächenspannungen, Oszillationen (Formenschwingungen) des aufsteigenden Tropfens verursachen kann. Ausgehend von der Laub'schen Eigenschwingungsformel für viskose Kugelkörper kann gezeigt werden /18/, daß eine bestimmte Schwingungsform der Phasengrenze den Bildungsmechanismus beeinflußt und dadurch unterschiedliche Bildungsbereiche entstehen.

Die Tropfenbildung an Siebplatten wurde von Saradhy und Kumar /19/ untersucht. Bei quadratischer Düsenanordnung injizierten sie Benzol in reibungsfreie und in viskose, newtonsche Flüssigkeiten sowie in nicht-newtonsche Flüssigkeiten. Die wesentlichen Aussagen sind, daß die Tropfengröße stark von der Zahl der arbeitenden (beaufschlagten) Düsen abhängt und daß der Lochmittenabstand keine signifikanten Effekte zeigt, wenn man genügend Abstand zu dem Bereich der gegenseitigen Beeinflussung hält. Die Autoren vertreten die Meinung, daß die bestehenden Ausdrücke für die Tropfenbildung an Einzeldüsen auch auf die Siebplatte anwendbar sind.

In Pulskolonnen kann sich in Abhängigkeit von der Betriebsart die Tropfenbildung von den Lochplatten weg in den Reaktionsraum verlagern. Die Tropfen werden dann in einem turbulenten Strömungsfeld erzeugt und zwar vorwiegend im Zusammenspiel mit der Grenzflächenenergie, der kinetischen Energie der Strömung und den Scherkräften. Da der Energietransport den statischen Gesetzen der turbulenten Strömung unterliegt, ist auch für die Zahl und Größe der erzeugten Tropfen mit einer statistischen Verteilung zu rechnen.

Als repräsentativer Tropfendurchmesser der Verteilung wird im allgemeinen der Sauter-Durchmesser bestimmt /15, 16/:

$$d_s = \frac{\sum_i z_i d_i^3}{\sum_i z_i d_i^2} \quad (2.13)$$

Darin bedeutet z = Tropfenanzahl, d = Tropfendurchmesser. Kennt man die Volumenanteile der dispersen Phase V_d und der kontinuierlichen Phase V_c so kann man die Übertragungsfläche pro Raumeinheit a ($\frac{m^2}{m^3}$) angeben, wenn man den Sauter-Durchmesser kennt:

$$a = \frac{6V_d}{V_c d_s} \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung wird an Stelle der Volumenanteile V_d und V_c häufig auch der auf ein bestimmtes Gesamtvolumen bezogene disperse Volumenanteil eingeführt. Das Verhältnis von dispersem Volumenanteil zum Gesamtvolumen bezeichnet man üblicherweise als Holdup ϵ .

Es gibt viele empirische Gleichungen zur Berechnung des Sauter-Durchmessers in Abhängigkeit von apparate- und stoffspezifischen Größen. In jüngerer Zeit versucht man mit Hilfe der Turbulenz-Theorie den inneren Zusammenhang und somit die erforderliche Gleichungsstruktur aufzuzeigen. Hinze /20/ nimmt an, daß die turbulenten Bewegungen der Strömung der bestimmende Faktor für die maximale Tropfengröße ist. Die kinetische Energie der turbulenten Fluktuationen verschiebt sich infolge Trägheitswirkung von großen zu kleinen Wirbelabmessungen. Um eine Beziehung zwischen der mittleren kinetischen Energie und der geometrischen Abmessung des Tropfendurchmessers d herzustellen wird isotrope Turbulenz angenommen. Dann ist der Hauptanteil der kinetischen Energie durch Fluktuationen bestimmt, die durch das Kolmogoroff-

Energieverteilungs-Gesetz beschrieben werden können. Hierbei ist das turbulente Strömungsfeld bestimmt durch die pro Masse und -zeit eingebrachte Energie. Hinze /20/ erhält folgenden Ausdruck für die isotrope, turbulente Schwankungsgröße:

$$\overline{v^2} = C_1 (e d)^{2/3} \quad (2.15)$$

Wenn derartige Fluktuationen verantwortlich für die Tropfenzerkleinerung sind, kann man eine kritische Weberzahl bilden:

$$We_{crit} = \frac{\rho_c \overline{v^2} d_{max}}{\sigma} \quad (2.16)$$

Darin ist $\overline{v^2}$ der Mittelwert der quadratischen turbulenten Schwankungsgrößen über eine räumliche Entfernung, die gleich dem maximalen Tropfendurchmesser ist. Setzt man den ersten Ausdruck in den zweiten ein und löst nach dem Tropfendurchmesser auf, so erhält man eine Beziehung für den maximalen stabilen Tropfendurchmesser:

$$d_{max} \sim \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{3/5} \cdot e^{-2/5} \quad (2.17)$$

Unter der Voraussetzung lokal isotroper Turbulenz ist demnach der maximale stabile Tropfendurchmesser nur abhängig von den Stoffgrößen σ und ρ_c , sowie der Energiedissipationsdichte e .

In /6/ wird darauf hingewiesen, daß bei verschiedenen Extraktoren dieser maximale Tropfendurchmesser proportional dem Sauter-Durchmesser d_s ist. Dann ist über die obige Beziehung zugleich auch ein Zusammenhang zwischen der Energiedissipationsdichte e und dem das Tropfenkollektiv kennzeichnenden Sauter-Durchmesser geschaffen.

Für Pulskolonnen kann man die Energiedissipation definieren:

$$e = C_2 \frac{A^3 f^3}{h_B} \quad (2.18)$$

Die Voraussetzung lokal isotroper Turbulenz im Strömungsfeld (Reaktionsraum) versucht man durch eine Reynolds-Zahl zu charakterisieren:

$$Re = \frac{A \cdot f \cdot d_K}{\epsilon_S \cdot v_C} \quad (2.19)$$

Der Gültigkeitsbereich dieses Ausdruckes liegt bei $Re > 10^2$. Mit Hilfe dieser Ausdrücke kann man den Sauter-Durchmesser in Abhängigkeit von der Betriebsweise der Kolonne berechnen:

$$d_S = c \left(\frac{\sigma}{\rho_C} \right)^{3/5} e^{-2/5} \quad (2.20)$$

Die Gleichungen geben nur vereinfachte Abhängigkeiten wieder. So bedarf es noch experimenteller und theoretischer Untersuchungen, ob die Tropfenbildung hauptsächlich im turbulenten Scherfeld der Strömung im Reaktionsraum oder direkt an den Lochplatten erfolgt. Baird und Lane /21/ unterteilen die kinetische Energie in einen Term e_1 , der durch die eingebrachte Pulsationsenergie verursacht wird und in einen weiteren Term e_2 mit allerdings geringerem Gewicht, der durch Gravitationsströmungen hervorgerufen wird. Sie geben folgende Beziehungen für den Sauter-Durchmesser einer Karr-Kolonne an:

$$d_S = 0,357 \frac{\sigma^{0,6}}{\rho_C^{0,2} (e_1 + e_2)^{0,4}} \quad (2.21)$$

Die Autoren kommen aufgrund eigener und anderer Ergebnisse zu dem Schluß, daß der turbulente Strömungsmechanismus die Tropfengröße bei hohen Energieraten z.B. $A \cdot f = 4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ zu bestimmen scheint.

2.2.2 Tropfenbewegung

Eingehender als bei der Tropfenbildung sind die Verhältnisse bei der Tropfenbewegung betrachtet. Tropfen haben im Bereich sehr kleiner Durchmesser stets Kugelform. Mit zunehmendem Tropfenvolumen aber verformen von außen wirkende Kräfte den Tropfen und zwar umso mehr, je geringer die formstabilisie-

rende Wirkung der Grenzflächenspannung ist (Abb. 2.5). Die Form des Rotationsellipsoiden wird bei weiterer Volumensteigerung verlassen, man beobachtet Schirm- oder Pilzformen, die regellos aber auch regelmäßig geformt sein können. Oberhalb einer bestimmten Größe schließlich zerfällt ein Tropfen in mehrere kleine.

Die Beweglichkeit der Phasengrenzfläche führt oberhalb eines Grenzdurchmessers zu einem Mitbewegen der Tropfenoberfläche in Richtung der äußeren Strömung. Dann bilden sich im Tropfeninnern Zirkulationsströmungen aus, die Grenzfläche bleibt aber formbeständig. Größere ellipsoide Volumen sind dagegen nicht mehr formbeständig, sondern formdynamisch.

Haas, Schmidt-Traub und Brauer /22/ behandeln die Gesetzmäßigkeiten bei der Blasenbewegung und geben das in Abb. 2.6 gezeigte Diagramm für die Steiggeschwindigkeit von Blasen an. Danach ist in zwei Kurvenzüge a - b - c - d und f - g - c - d zu unterscheiden.

In den Abschnitten a und b sowie f und g treten Kugelblasen, in Abschnitt c Ellipsoidblasen und im Abschnitt d Pilz- oder Schirmblasen auf. Die Kurven a und b beschreiben die Steiggeschwindigkeit von Kugelblasen mit starrer Phasengrenze. Durch die Abschnitte f und g wird die Bewegung von Kugelblasen beschrieben, deren Grenzfläche beweglich ist. Im Innern solcher Blasen treten voll ausgebildete Zirkulationsbewegungen auf, die Steiggeschwindigkeit ist dadurch größer als die der Kugelblasen mit starrer Phasengrenzfläche. Für eine Blase mit 1 mm \emptyset ist beispielsweise die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blase mit beweglicher Grenzfläche 1,73 mal so groß wie die der Blase mit starrer Grenzfläche.

Die Grenzfläche von Blasen kann "erstarren" wenn sich in ihr die Moleküle grenzflächenaktiver Stoffe in genügender Zahl anreichern. Über die grenzflächenaktiven Eigenschaften der Stoffe liegen noch keine umfassenden Informationen vor. Aus diesem Grunde lassen sich auch keine absolut zuverlässigen Aussagen über das Aufsteigen von Kugelblasen unter technisch üblichen Bedingungen machen.

Der steile Verlauf der Kurvenzüge a - b bzw. f - g wird von den Autoren damit begründet, daß es nicht zur Strömungsablösung auf der Abströmseite der Kugelblasen kommt. Es wird die Vermutung geäußert, daß es erst dann zur Ablösung kommt, wenn die Kugelblasen deformiert, d.h. wenn Ellipsoidblasen gebildet werden. Die ablösungsfreie Umströmung selbst großer Kugelblasen wird als Folge der Beweglichkeit der Phasengrenzfläche gesehen. Die Frage der Strömungsablösung im Nachlauf der Blasen oder Tropfen ist wegen der entstehenden Totwassergebiete von besonderem Interesse. Die bisherigen, nicht zahlreichen Untersuchungen, beschränken sich auf die Betrachtung formstabiler Blasen oder Tropfen.

Um die Wirbelzonen des Kielwassers zu klassifizieren versucht man den Abtrennwinkel anzugeben (Abb. 2.7). Für starre Tropfen geben Linton und Sutherland /23/ folgende Beziehung für den Abtrennwinkel an:

$$\theta_s = 83 + 191 (\text{Re})^{-1/3} \quad (2.22)$$

Für nicht starre Tropfen liegt der Abtrennwinkel in der Größenordnung von $135 - 150^\circ$.

Eine Beziehung für das Kielwasservolumen Q nicht oszillierender, d.h. formstabiler Tropfen geben Hendrix, Dave und Johnson /24/ an:

$$\frac{Q}{V_T} = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{Re}^{1,9} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{-0,06} \left(\frac{v_c}{v_d} \right) \quad (2.23)$$

Wegener und Parlange /25/ untersuchen formstabile Pilzblasen und zeigen anhand von Schlierenaufnahmen die Existenz von laminarem und turbulentem Kielwasser in Abhängigkeit von einer auf den Tropfen bezogenen Reynolds-Zahl. Sie leiten daraus unterschiedliche Aufstiegsgesetzmäßigkeiten ab, machen allerdings keine Aussagen über das Volumen der Nachlaufzonen.

Wenige Veröffentlichungen befassen sich mit der Tropfenbewegung in oszillierenden Flüssigkeiten. Wegen der schwierigen Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Tropfen und umgeben-

dem Fluid beschränkt man sich auf die Betrachtung kugelförmiger Partikel in oszillierenden Flüssigkeiten.

Schöneborn /26/ befaßt sich mit dem Problem fallender (sinkender) Kugeln in einer sinusförmig bewegten Flüssigkeit. Man findet, daß die durchschnittliche Sinkgeschwindigkeit bei geringen Frequenzen (< 7 Hz) und Amplituden von 1 - 5 cm gut durch ein quasistationäres Modell beschrieben werden kann. Das Verhältnis mittlere Sinkgeschwindigkeit mit Flüssigkeitsbewegung v zu mittlere Sinkgeschwindigkeit der Kugeln in unbewegter Flüssigkeit u wird mit Verzögerungseffekt bezeichnet. Abb. 2.8 ist /26/ entnommen und zeigt dieses Verhältnis aufgetragen über der Amplitude A für Kugeln mit $d = 1$ mm bei einer Frequenz $f = 5,2 \text{ s}^{-1}$. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Sinkgeschwindigkeit von Kugeln in senkrecht sinusförmig bewegten Flüssigkeiten abnimmt. Die Kurve zeigt die Lösung quasistationäre Bewegungsgleichungen für gleichbleibende und wechselnde Richtungen der Relativgeschwindigkeiten.

Dieser überraschende Effekt abnehmender Sinkgeschwindigkeiten in vertikal sinusförmig bewegten Flüssigkeiten ist auf Nichtlinearitäten der zwischen Partikel und Fluid wirkenden Kräfte zurückzuführen. Van Oeveren und Houghton /27/ gingen nun der Frage nach, ob die Möglichkeit besteht, diese nicht linearen Kräfte durch nicht gleichmäßige Schwingungen der Flüssigkeitssäule derart zu steigern, daß die Partikel entgegen der Schwerkraft in der Flüssigkeit nach oben wandern. Abb. 2.9 ist /27/ entnommen und zeigt die untersuchten Schwingungsformen und die gewonnenen Ergebnisse. Man kann daraus entnehmen, daß Kugeln bis zu einem Durchmesser von 3,2 mm und einer Dichte bis zu $7,68 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ durch hydrodynamische Oszillationen in Sägezahnform mit kurzem Aufwärtspuls und langem Aufwärtspuls bei genügender Pulsenergie entgegen der Gravitationsrichtung bewegt werden können.

2.2.3 Koaleszenz von Tropfen

Man unterscheidet die Tropfenkoaleszenz d.h. wenn im Strömungsfeld kollidierende Tropfen zu größeren Tropfen zusammenfließen und der Koaleszenz von Tropfen an einer über Apparatequerschnitt bestehenden Phasengrenzfläche.

. Das Verhalten der Tropfen in letzterem Falle ist dabei weit häufiger untersucht, wegen der einfacheren Experimentiertechnik.

Die Zeit zwischen der Ankunft eines Tröpfchens an einer Phasengrenzfläche und seinem Verschwinden in der Mutterphase ist nicht konstant. Man stellt sich vor, daß der Koaleszenzvorgang in fünf aufeinanderfolgenden Schritten abläuft:

- 1.) Tropfen nähert sich der Phasengrenze, Deformation von Tropfen und Phasengrenzfläche
- 2.) Oszillationen
- 3.) Ausbildung eines Films aus kontinuierlicher Phase zwischen Tropfen und Phasengrenzfläche
- 4.) Abfließen des Film und Einreißen
- 5.) Übergang des Tropfens in die Mutterphase

Diese Vorgänge laufen zeitlich stark unterschiedlich ab. Man unterscheidet zwei Hauptzeiten: die sog. Verweilzeit (Schritt 1-3) und die Koaleszenzzeit (Schritt 1-5) und sucht nach einem Zusammenhang zwischen diesen beiden Zeiten. Nach Jeffreys und Davis /11; Kapitel 14/ gibt die nachfolgende Beziehung die bisherigen Beobachtungen, für die Tropfenanzahl z , wenn auch mit großen Unsicherheiten, am besten wieder:

$$\log \left(\frac{Z}{Z_0} \right) = - K(t-t_0)^{3/2} \quad (2.24)$$

Die Koaleszenzkonstante K muß mit einem Ausdruck, der die physikalischen Eigenschaften der Systeme berücksichtigt, berechnet werden; t_0 ist die kleinste Zeit, bei der die ersten Koaleszenzen erfolgen.

Die Gesamttropfenanzahl ist durch Z_0 gegeben, Z ist die Anzahl der Tropfen, die nach der Zeit t übrigbleiben. Abb. 2.10 ist /1/ entnommen. Die Tendenz im oberen Bild abnehmender Wahrscheinlichkeit der Koaleszenz ist zunehmender Filmdicke zwischen Tropfen- und Phasengrenzfläche zuzuschreiben.

Koaleszenzbestimmende Faktoren sind: Tropfendurchmesser, Wegstrecke der Tropfen, Krümmung der Grenzflächen, Dichteunter-

schiede, Viskosität, Grenzflächenspannungen, Temperatur, Vibrationseffekte, Grenzflächenaktive Substanzen.

Einen Zusammenhang zwischen Koaleszenzzeit und physikalischen Eigenschaften stellten Jeffreys und Hawksley /28/ her. Sie berücksichtigen sechs physikalische Einflußgrößen und kamen durch Dimensionsanalyse zu folgendem Ausdruck der Halbwertszeit

$t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = 4,53 \cdot 10^5 \left[\left(\frac{\mu^{0,5} \cdot \Delta \rho^{1,2}}{\sigma^2} \right) \left(\frac{T}{25} \right)^{-0,7} \mu^{0,5} \cdot d^{0,02} \left(\frac{\sigma^2}{\mu^{0,5}} \right)^{0,55} \cdot L^{0,001} \left(\frac{\sigma^2}{\mu^{0,5}} \right)^{-0,91} \right] \quad (2.25)$$

Nach Abb. 2.10 stimmen die Meßergebnisse der Koaleszenzzeit mit Gl. 2.25 gut überein.

Die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz in bewegten Systemen hängt auf irgend eine Weise mit der stabilen Tropfengröße des Systems zusammen. Wir gehen davon aus, daß die Tropfen in einem Strömungsfeld isotroper Turbulenz gebildet werden. Die dynamischen Kräfte die auf den Tropfen wirken, sind einerseits die durch turbulente Wirbel verursachten dynamischen Druck und viskosen Scherkräfte die den Tropfen zu zerteilen suchen, und andererseits die der Zerteilung entgegenwirkenden Grenzflächenspannungskräfte. Die Gleichungen für die Tropfengröße wurden durch Beziehungen angegeben, die auf dem Kolmogoroff-Konzept isotroper Turbulenz beruhen. Bei der Tropfenbildung entstehen aufgrund statistischer Gesetzmäßigkeiten Verteilungsspektren der Tropfengröße. Man kann sich nun vorstellen, daß ein derartiges Spektrum auch von statistischen Ereignissen der Tropfenkoagulation beeinflusst ist; etwa derart, daß große Tropfendurchmesser des Verteilungsspektrums vorwiegend durch Koaleszenz verursacht werden.

Eine hohe Turbulenz erhöht die Frequenz mit der die Tropfen zusammenstoßen, nicht aber zwangsläufig die Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Denn nach dem vorhergehenden Abschnitt muß

nach dem Zusammenprall zweier Tropfen der dünne Film genügend Zeit haben, um eine kritische Dicke zu erreichen, daß er platzen kann.

Vijayan und Ponter /29/ geben in ihrer Arbeit einen Überblick über experimentelle und theoretische Studien, um die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz-Zeit anzugeben. Als Haupteinflußgrößen für die Koaleszenz geben sie an:

- i) Beweglichkeit in der Phasengrenze hervorgerufen durch Grenzflächenphänomene
- ii) Schwingungen der Phasengrenze
- iii) physikalische Einflußgrößen: Dichtedifferenz, Grenzflächenspannung, Zähigkeit und Temperatur.

Sie kommen zu dem Schluß, daß das Verhältnis Halbwertszeit der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz zu Halbwertszeit der Tropfen-Interface-Koaleszenz bei 0,5 liegt.

Im allgemeinen beobachtet man in bewegten flüssig-flüssig Systemen kleinere Tropfen, wo der Zerteilungsvorgang vorherrscht und größere an solchen Stellen, die entfernter von Siebplatten oder Rührern liegen. Für die Gleichungen nach dem Kolmogoroff-Konzept gibt es demnach offensichtlich zwei Raumbereiche, eine mit vorherrschender Tropfenzerteilung und eine andere mit vorherrschender Koaleszenz. In letzteren Bereichen wird mit der Zunahme der Tropfengröße auch eine Zunahme des dispersen Phasenteils beobachtet. Allgemein wurde angenommen, daß der gestiegene Anteil der dispersen Phase die Turbulenz in der kontinuierlichen Phase dämpft und dadurch Koaleszenz ermöglicht. Nach Delichatsios und Probststein /30/ ist dieser Effekt jedoch von zweiter Ordnung. Sie unterteilen in Geschwindigkeiten, die unterschiedliche Einflüsse haben und bilden Beziehungen für die Koaleszenz- und die Verteilungs-Häufigkeit. Mit diesen Ausdrücken wird eine Holdup-Funktion $f(\emptyset)$ gebildet und die mittlere Tropfengröße in bewegten flüssig-flüssig-Systemen mit

$$d = C e^{-2/5} \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{3/5} \cdot f(\emptyset) \quad (2.26)$$

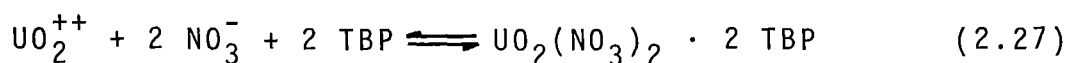
angegeben.

All diese Angaben sind mit sehr großen Unsicherheiten behaftet, da hier die Zustände an der Phasengrenze stark eingehen, und diese Effekte in Mehrkomponenten-Systemen nahezu unbekannt sind.

2.3 Stoffübertragung an Tropfen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Strömungsvorgänge und Grenzflächenerscheinungen losgelöst von der Stoffübertragung betrachtet. In Wirklichkeit besteht aber meist eine enge Kopplung. Wegen der überaus verwickelten Zusammenhänge berücksichtigen die Strömungsgesetze nicht gleichzeitig die Stoffübertragung, und die Stoffübertragungsgesetze beziehen sich überwiegend auf Strömungszustände in der Kernströmung ohne auf solche in der Phasengrenze einzugehen.

Die treibende Kraft für den Übergang eines Stoffes von einer Phase A in eine Phase B besteht in seiner unterschiedlichen Löslichkeit, die auf verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen beruht. Bei der Extraktion von Uran als Uranylнитрат aus wässriger HNO_3 -Lösung mit Tributylphosphat wirken zwischen UO_2 - und NO_3 -Ionen und TBP zwischenmolekulare Kräfte die größer sein können als die Assoziationskräfte zu Wasser, so daß die Ionen auf die organische Seite gezogen werden und folgendermaßen reagieren:



Es besteht hier die Situation, daß durch Solvatisieren freier Ionen ein komplexgebundenes Uranylнитрат entstehen kann. Der Zusammenhalt des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ist durch Ionenbildung gegeben. Der organische Ligand TBP ist durch elektrostatische Bindung angehängt. Die Reaktion läuft so lange bis sich ein Assoziationsgleichgewicht eingestellt hat. Die Gleichgewichtskonstante ist eine Funktion des Salpetersäuregehalts in der wässrigen Phase, und somit kann das Uran extrahiert und anschließend wieder

ausgewaschen werden, indem man die Salpetersäurekonzentration der wässrigen Phase variiert. Die Stoffübertragung ist dabei als die Folge zweier Schritte nämlich Stoffübertragung durch die Phasengrenze und (anschließender) chemischer Reaktion zu sehen. Die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses hängt von den Geschwindigkeiten der beiden Schritte ab. Nach Hanson /1/ ist im Falle der Uranextraktion und der meisten ähnlichen Verfahren die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, verglichen mit der Übergangsgeschwindigkeit zwischen den beiden Phasen, extrem schnell, so daß man die Reaktion vernachlässigen und den Vorgang als Stoffübergangs-Problem behandeln kann.

Da die Stoffübertragung durch die Strömungszustände in und um den Tropfen beeinflusst ist, ist es wiederum notwendig in die verschiedenen Lebensabschnitte des Tropfens, Entstehung, Ablösung, Aufstieg, Koaleszenz zu unterteilen. Generell wird dabei von der Vorstellung ausgegangen, daß in der Phasengrenzfläche sich die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen.

2.3.1 Stoffübertragung bei der Tropfenbildung und Koaleszenz

Bei der Tropfenentstehung an Düsen ist in verschiedene Bildungsbereiche zu unterteilen (Abb. 2.4).

Bei sehr langsamer stationärer Tropfenbildung kann der Stofftransport durch Diffusion beschrieben werden; also ohne Berücksichtigung der Einflüsse von Strömung und Instabilitäten. Nach Heertjen und de Nie /1, Kapitel 10/ sind es hier zwei Modelle, das Ballonmodell und das Modell der Oberflächenerneuerung, die alternde Grenzschichten und neugebildete Grenzschichten berücksichtigen, und zufriedenstellend gut die wenigen bisherigen Messungen wiedergeben. Dieser Bereich spielt aber in der Technik praktisch keine Rolle.

Technisch wichtig sind die Bereiche schneller Tropfenbildung, mit Strömungsgeschwindigkeiten in den Düsen in der Größenordnung von $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Hierbei entstehen Tropfen mit starker Innenzirkulation und einem beträchtlichen Anteil des Stoffüberganges. Rajan und Heideger /31/ untersuchen die Stoffübertragung

zwischen organischen Tropfen und Wasser während der Tropfenbildung bei Düsengeschwindigkeiten von 0,6 bis $9,9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Der Widerstand gegen die Stoffübertragung lag in der kontinuierlichen Phase. Die Maximalwerte des Koeffizienten der Stoffübertragung lagen in Abhängigkeit von den untersuchten Düsendurchmessern bei Geschwindigkeiten um $0,1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Die Autoren fanden im Vergleich zu frei fallenden Tropfen eine bis zu 10-fach bessere Stoffübertragung bezogen auf Durchschnittswerte. Die vergleichende Betrachtung mit den beiden Modellen für langsame Tropfenbildung lieferte wesentlich geringere Werte der Stoffübertragung als die Meßwerte. Die Autoren schließen daraus, daß die instationären Diffusionsmodelle in diesem Falle die Stoffübertragung nur ungenügend beschreiben, und stellen eine starke Abhängigkeit von den induzierten Konvektionsströmen auf die Größe der Stoffübertragung fest, ohne Ergebnisse in allgemeingültiger Form anzugeben. Die Beeinflussung der Stoffübertragung während der Tropfenbildung durch Grenzflächenphänomene d.h. durch Instabilitäten in der Phasengrenze durch Konzentrations- und Temperaturunterschiede haben Sawitowski und Goltz /12/ gemessen. Sie konnten den Anstieg des Transportkoeffizienten um einige Faktoren durch diese Effekte zeigen.

Man kann die Schlußfolgerung ziehen, daß heute quantitative Voraussagen im interessierenden Anwendungsbereich der Tropfenbildung bezüglich der Stoffübertragung nicht gemacht werden können.

Das Gleiche trifft für die Tropfenablösung zu. Marsh und Heidegger /32/ fanden für den Fall des Transportwiderstandes in der dispersen Phase eine 14-fache Abnahme der Übertragungsrates innerhalb der ersten Sekunden nach der abgeschlossenen Tropfenbildung. Für $Re = 60 \div 70$, d.h. relativ hohe Düsengeschwindigkeiten, demnach schnelle Tropfenbildung, fand 32 % der Stoffübertragung während der Tropfenbildung und 30 % während des Ablösevorganges statt. Für den Rest der Tropfenlebenszeit verblieben 38 %. Während des Abtrennens geschehen Änderungen der Phasengrenzfläche durch Deformation und Oszillationen. Diese formdynamischen Grenzflächen und wohl überwiegend von der Tropfenbildung verbliebenen Innenzirkula-

tionen verursachen größenordnungsmäßig den gleichen Effekt wie bei der Tropfenbildung.

Untersuchungen, die den Einfluß der Koaleszenz auf die Stoffübertragung behandeln, stehen noch aus. Man findet in der Literatur hierüber allgemeine Bemerkungen, so z.B. bei de Nie /33/, der den Wert der Stoffübertragung an der Koaleszenz-Grenzfläche zwischen den beiden Sherwood-Beziehungen für starre Tropfen und Tropfen mit Innenzirkulation erwartet. Für die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz erwarten Heertjes und de Nie /1, Kapitel 10/ eine ähnliche Beeinflussung des Stofftransportes wie bei der Tropfenoszillation oder der Tropfenablösung.

2.3.2 Stoffübertragung bei Tropfenbewegung

Die Tropfenbewegung wurde in Abschnitt 2.2.2 eingehend behandelt. Die in Abhängigkeit von physikalischen Einflußgrößen ab einer bestimmten Tropfengröße einsetzende Beweglichkeit der Phasengrenzfläche führt zum Mitbewegen der Tropfenoberfläche in Richtung der äußeren Strömung. Es kommt zum Einsetzen innerer Zirkulationsströmungen. Als Folge der inneren Zirkulation verringert sich der Bewegungswiderstand des Tropfens in der kontinuierlichen Phase, und es wird der Stofftransport innerhalb des Tropfens stark verbessert. Den gleichen Effekt haben Tropfenoszillationen, die bei größeren Tropfen auftreten und am Tropfenzerfall mitwirken.

Für hohe Stoffübertragungsraten ist eine große spezifische Übertragungsfläche und ein hoher Übertragungskoeffizient erforderlich. Dies sind aber gegenläufige Bedingungen. Kleine Tropfen ergeben zwar eine große Übertragungsfläche, der Stoffübertragungskoeffizient nimmt aber aus obigen Gründen mit der Tropfengröße zu.

De Nie /33/ gibt in einer Literaturübersicht, die in folgender Tabelle zusammengefaßten Beziehungen für die Stoffübertragung aus und in Tropfen an:

Tropfenart	Stoffübertragung		Gebiet
	in konti.Phase	in dispers.Phase	
starre Kugel	$Sh=0,6 Re^{0,5} Sc^{0,33}$	$k_d = \frac{2\pi^2 D}{3d}$	<1-3 mm
Tropfen mit Innenzirkulation	$Sh=1,13 Re^{0,5} \cdot Sc^{0,5}$	$k_d = \frac{17,9D}{d}$	laminar
		$k_d = \frac{\lambda v}{768} \left[1 + \frac{\eta_d}{\eta_c} \right]$	turbulent
oszill.Tropfen	$Sh = 50 + 0,0085 Re Sc^{0,7}$		Re>200

(2.28)

Man unterteilt in laminare und turbulente Innenzirkulationen, wobei als Maß eine innere Reynoldszahl definiert wird. Die Bandbreite der k_d -Werte soll durch Abb. 2.11 schematisch erklärt werden. Diese Abbildung ist /1/ entnommen und zeigt die Verhältnisse in Tropfen. Der Verlauf der Konzentrationsprofile im Tropfeninnern-beginnend mit der starren Kugel und endend mit turbulenter Innenzirkulation-ist für die Steigerung der Péclet-Zahlen verantwortlich.

Bezüglich der Sherwood-Zahlen stellt der Wert 1,13 einen Maximalwert dar, der bei Anwesenheit von Wirbelzonen im Kielwasser des Tropfens herabgesetzt wird. Der partielle Stoffübergang ändert sich, indem er von der Vorderseite (Anströmseite) zu kleineren Werten auf der Rückseite abnimmt. Dieser Effekt wird verursacht durch hohe Stromliniendichte, und somit große Konzentrationsunterschiede, und geringe Liniendichte in der Kielzone, wie Abb. 2.11 schematisch zeigt. Somit liegt der praktische Wert des Koeffizienten in den Ausdrücken für die dimensionslose Stoffübergangszahl zwischen 0,6 und 1,13.

Bezüglich der Stoffübertragung an oszillierenden Tropfen wurde von Yamaguchi, Fujimoto und Katagana /34/ ein etwas anderer Weg dadurch beschritten, indem sie eine Re_L -Zahl mit einer modifizierten Schwingungsfrequenz bildeten. Sie konnten ihre Ergebnisse und die anderer Autoren mit einem Fehler von $\pm 20\%$ mit folgendem Ausdruck angeben:

$$Sh_d = 1,14 Re_d^{0,56} Sc_d^{0,5} \quad (2.29)$$

Allgemein kann festgestellt werden, daß die Richtung der Stoffübertragung und die damit verbundenen, im nachfolgenden Abschnitt behandelten Phänomene noch nicht genügend berücksichtigt sind, und somit sehr große Vorsicht bei Anwendung der angeführten Beziehungen angebracht ist.

Finsterwalder /35/ untersuchte die Stoffübertragung von Pu IV und U VI im System HNO_3 /TBP-Dodecan mit der Tropfenaufstieg-Methode. Mit Hilfe der Vorstellung von Kontaktkomplex und Grenzflächenisotherme konnte er die experimentellen Ergebnisse bei der Pu- und U-Extraktion mit TBP vollständig beschreiben. Bei einer Koextraktion von Uran und Plutonium zeigte das Uran eine starke Verdrängungswirkung. Die Extraktion von Uran aus der HNO_3 -Lösung in das TBP erfolgte etwa mit dem doppelten Wert der Geschwindigkeit des Plutoniumüberganges. Umgekehrt verlief die Rückextraktion des Plutoniums etwa viermal so schnell wie die des Urans.

2.3.3 Stoffübertragung mit Grenzflächenerscheinungen

Heute bestehen noch keine Methoden zur Voraussage der Stoffübertragung bei Gegenwart von Grenzflächenkonvektion. Die Ursache liegt in der komplexen Wechselwirkung zwischen dem hydrodynamischen Verhalten von Phasenkern, Grenzflächendynamik und Stoffübertragungsgeschwindigkeit. Man versucht die Effekte der Grenzflächenkonvektion dadurch zu berücksichtigen, daß man Zusatzausdrücke in die Grundgleichungen der molekularen Diffusion einbaut (H. Linde), oder daß man die Instabilitäten durch Terme in Form von Grenzflächendruckdifferenzen anzugeben versucht (H. Sawistowski); siehe hierzu /1, Kapitel 9/.

Die qualitative Diskussion über die Vorgänge bei der Stoffübertragung wurden in Kapitel 2.1 geführt. Danach kann man in drei Bereiche unterscheiden: Diffusionsbereich, Turbulenzbereich und Eruptionsbereich. Experimentell kann man die Anwesenheit der drei Bereiche zeigen. Dabei ist der turbulente Bereich durch

das Vorhandensein von Grenzflächenturbulenzen gekennzeichnet.

Linde und Winkler /36/ teilen aufgrund experimenteller Beobachtungen den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Stoffübertragung in vier Bereiche. Abb. 2.12 ist /36/ entnommen und zeigt verschiedene Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ordinate ist durch die Auftragungsart $\log \left(1 - \frac{c}{c^*}\right)$ auf 1 normiert. Dabei ist c die zeitlich veränderliche Konzentration der aufnehmenden Phase und c^* die Gleichgewichtskonzentration. Die Gerade M kennzeichnet die Übertragung durch Diffusion, also den Grenzflächen-neutralen Übergang. Bereich A ist der Diffusionsbereich mit parallelen Geraden, d.h. die Stoffdurchgangszahlen sind konstant und gleich. Das trifft zu, wenn man sich die Stoffübertragung in Form von Oberflächenerneuerung, verursacht durch stationär wirkende Reibungskräfte vorstellt. Bereich B kennzeichnet den durch hydrodynamische Instabilitäten verursachten Turbulenzbereich mit hoher Stoffübertragung. Zone C ist ein stabiler Bereich mit verstärkter Oberflächenerneuerung. Im Bereich D wird durch Dämpfungseffekte der Grenzerneuerung Widerstand entgegengesetzt und somit die Stoffübertragung verschlechtert.

Der Bereich D konnte nach Sawistowski /1, Kap. 9/ bisher nicht experimentell bestätigt werden, wohl aber die anderen Bereiche, wie die der eben zitierten Literaturstelle entnommene Abb. 2.13 zeigt. In dieser Abbildung ist die Stoffdurchgangszahl für die Übertragung von Essigsäure aus Benzoltropfen in Wasser dargestellt. Für jede Kurve wurde die Anfangskonzentration in der wässrigen Phase geändert. Zunehmender Abszissenwert bedeutet somit abnehmende Übergangstriebkraft. Es ist offensichtlich, daß bei niedrigen Konzentrationen der Säure in Wasser sich der Bereich B ausbildet, d.h. hoher Stofftransfer infolge Grenzflächenturbulenz und/oder Eruptionen. Bei steigendem Säureanteil im Tropfen bildet sich der Bereich C aus, ehe die Grenzflächeninstabilitäten erliegen und sich Bereich A einstellt.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die Beeinflussung der Stoffübertragung durch Instabilitäten der Phasengrenze sehr komplex

ist und stark von den Konzentrationen abhängt. Dies gilt auch bezüglich des Einflusses von grenzflächenaktiven Stoffen auf die Stoffübertragung an flüssig-flüssig Phasengrenze. Hier kommt offensichtlich noch eine starke Abhängigkeit des Tropfenalters ins Spiel, wie Otto, Streicher und Schügerl /37/ zeigen.

Grenzflächenaktive Substanzen beeinflussen die Eigenschaften der Grenzfläche, d.h. die Eigenschaften im Phasengleichgewicht, indem die Grenzflächenspannung und die Grenzflächenkompressibilität herabgesetzt wird. Zusätzlich tritt im allgemeinen eine Erhöhung der Grenzflächenviskosität auf. Es genügen daher schon geringe Mengen aktiver Substanzen um die Grenzflächenkonvektion herabzusetzen oder zu unterbinden. Dies führt zu einem schnellen Abklingen der hohen Übertragungswerte in der ersten Periode des Tropfenalters bis etwa 3 - 4 s.

Die Autoren geben in /37/ für nachfolgende Perioden des Tropfenalters unterschiedliche Abklingkonstanten der Stoffübertragung an und erklären dies mit unterschiedlichem, hydrodynamischem Verhalten der Tropfenströmung. Otto und Schügerl versuchen in /38/ diese Vorgänge mit einer Konzentration/Zeit-Funktion in Form einer Summe von Exponentialfunktionen darzustellen. Es wird betont, daß weitere Untersuchungen notwendig sind, um eine Modellvorstellung zu entwickeln.

2.3.4 Stoffübertragung in Gegenstromkontakoren

Den Einfluß der Stoffübertragung auf das fluiddynamische Verhalten eines flüssig-flüssig Gegenstromkontakors untersuchten experimentell Dunn, Lapidus und Elgin /39/. Es wird gefunden, daß die Stoffübertragung einen Einfluß auf die Förderung oder Behinderung der Tropfenkoaleszenz ausübt. Dieser Prozeß ist von der Richtung der Stoffübertragung abhängig, wobei der Gradient $\frac{d\sigma}{dc}$ den Mechanismus zu bestimmen scheint. Die Autoren fanden, daß die Stoffübertragung auf den Holdup durch hohe Koaleszenz von großem Einfluß ist, wenn aus der dispersen Phase extrahiert wird.

Skelland und Shah /40/ untersuchten die Extraktion an oszillierenden Tropfen in einer Siebboden-Kolonnen. Im Vergleich zu starren Tropfen und zu Tropfen mit beweglicher Grenzfläche wird bei oszillierenden Tropfen d.h. formdynamischen Tropfen eine wesentliche Steigerung der Stoffübertragung gemessen. Die Autoren diskutieren ihre Ergebnisse an Hand der von Treybal /5/ gegebenen Beziehung für oszillierende Tropfenschwärme und erhalten für den Stoffübergangskoeffizienten:

$$k_c = 0,725 \left(\frac{\rho}{M}\right) \left(\frac{v_s \rho_c}{\mu_c}\right)^{-0,43} \left(\frac{\mu_c}{\rho_c D}\right)^{-0,58} \cdot v_s (1-\epsilon) \quad (2.30)$$

Sie stellen auf Grund ihrer Ergebnisse die Frage, ob es nicht effektiver wäre ein Extraktionssystem so auszulegen, daß man oszillierende Tropfen erhält.

Eine Verbesserung der Stoffübertragung in Gegenstromextraktoren wird durch das Einbringen mechanischer Energie angestrebt. In sogenannten Pulskolonnen wird der kontinuierlichen Phase eine pulsierende Strömung aufgeprägt und dadurch die Wechselwirkung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase erhöht. Diese Intensivierung des gegenseitigen Kontaktes führt zu einer Beeinflussung der Stoffübertragung, die nach Widmer /41/ durch folgende Einflußgrößen beschrieben werden können:

$$K_{eff} = K_k K_A K_\epsilon K_E \quad (2.31)$$

Der Faktor $K_k = \frac{k}{k_0}$ berücksichtigt die Änderung des Stoffdurchgangskoeffizienten k infolge der durch die Pulsation bewirkten Grenzflächeneffekte, Oszillationen, Tropfenbildung und -koagulationen. Durch die eingebrachte Pulsenergie wird der mittlere Tropfendurchmesser verkleinert. Dies bewirkt zum einen eine Zunahme der spezifischen Austauschfläche, ausgedrückt durch den Faktor $K_A = \frac{A_P}{A_0}$ zum anderen eine Vergrößerung des Holdups $K_\epsilon = \frac{\epsilon_P}{\epsilon_0}$. Der Faktor K_E soll den Einfluß einer möglichen axialen Vermischung einschließen.

Verstärkte Pulsation der kontinuierlichen Phase vergrößert die Faktoren K_A und K_E . Die Größe des Faktors K_k kann an Hand von grundlegenden Einzeluntersuchungen unter Vernachlässigung etwaiger Vermischungseffekte abgeschätzt werden. Der Einfluß von axialen Vermischungen K_E wird in letzter Zeit in verschiedenen Arbeiten behandelt und ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels 3.

Die Aufprägung einer pulsierenden Strömung bedeutet einen Eingriff in das physikalische System einer Kolonne, wodurch eine Beeinflussung des Konzentrationsverlaufes der Phasen über die Apparatelänge verursacht werden kann.

In der Praxis berücksichtigt man nicht diese Effekte im einzelnen, sondern arbeitet mit einem integralen Stoffübergangskoeffizienten. Die allgemeine Form für die ausgetauschte Stoffmenge ist:

$$\dot{n} = V(k a) \Delta c \quad (2.32)$$

Überträgt man diese Beziehung auf den Gegenstromextraktor und löst nach der Austauschlänge auf, so erhält man den auf die kontinuierliche Phase bezogenen Ausdruck in Gleichung (2.33).

$$H = \frac{\dot{V}_c}{k_c \cdot a \cdot F_k} \int_{C_{cA}}^{C_{cE}} \frac{dC_c}{C_c^* - C_c} \quad (2.33)$$

Bei integraler Betrachtungsweise, wenn man beispielsweise die Konzentrationen der Phasen am Ein- und Austritt einer Kolonne gemessen hat, sowie Volumenstromdichte, spezifische Grenflächen und die Kolonnenhöhe bestimmt hat, kann man Gleichung 2.33 nach der Stoffdurchgangszahl auflösen. Nach Durchführung der Integration und unter Einbeziehung von Gleichung 2.14 erhält man nach /41/ den auf die kontinuierliche Phase bezogenen Ausdruck:

$$k_c = \frac{d_s \dot{V}_c}{6 V_d} \cdot \frac{C_{cE} - C_{cA}}{(C_c - C_c^*)_E - (C_c - C_c^*)_A} \cdot \ln \frac{(C_c - C_c^*)_E}{(C_c - C_c^*)_A} \quad (2.34)$$

Der Autor berechnet den Stoffdurchgangskoeffizienten k_c , in dem nun alle zusätzlichen, durch Pulsation und Tropfendynamik bewirkten Effekte enthalten sind. Er bezieht sich dabei auf ein Stoffsystem und einen Apparatetyp, die pulsierende Füllkörperkolonne. Er verwendet zusätzlich die Ergebnisse anderer Experimentatoren, die im gleichen System gemessen haben. Es gelingt, den mit Gleichung 2.34 berechneten integralen Koeffizienten in Abhängigkeit von der Tropfengröße (d_s) darzustellen (Abb. 2.14). Nach dieser Auswertung erhält man das überraschende Ergebnis, daß Tropfen gleichen Durchmessers sich in der Größe des Stoffdurchgangskoeffizienten nur innerhalb einer relativ geringen Bandbreite unterscheiden, obwohl diese Tropfen bei unterschiedlichen Pulsationen und unterschiedlichen geometrischen Abmessungen der Einbauten entstanden sind. Dies veranlaßte den Autor /41/dazu, einen Vergleich dieser berechneten, integralen k -Werte mit direkt gemessenen Stoffdurchgangskoeffizienten an Einzeltropfen in nicht pulsierten Kolonnen ohne Einbauten anzustellen. Er stellt befriedigende Übereinstimmung fest und folgert daraus, daß auf Grund von Versuchen an Einzeltropfen es möglich ist auf mittlere, integrale Stoffdurchgangskoeffizienten in niedrig belasteten, pulsierten Füllkörperkolonnen zu schließen. Dies eröffnet eine einfache Berechnungsmethode derartiger Kolonnen.

Mag dies in diesem speziellen, singulären Fall zutreffen, so ist es unstrittig, daß beim gegenwärtigen Stand des Wissens nur sehr vage Voraussagen über die Apparatehöhe, die für eine gegebene Trennaufgabe benötigt wird, gemacht werden können. Ursache hierfür ist das komplexe Zusammenwirken der bisher diskutierten Einzelphänomene sowie das nachfolgend behandelte Problem, daß in kontinuierlich betriebenen flüssig-flüssig Gegenstromapparaten eine Vermischung der Phasen, d.h. ein Verschmieren des Konzentrationsprofils in Längsrichtung der Kolonnen beobachtet wird.

3. Axiale Vermischung

Die Kenntnis über das Ausmaß der axialen Vermischung in flüssig-flüssig Extraktionskolonnen ist im Hinblick auf die Apparate-Auslegung unter Einbeziehung der grundlegenden Vorgänge des Stoffüberganges von besonderer Bedeutung. Es werden die Anteile die zur axialen Vermischung beitragen und ihre Wirkung auf die Stoffübertragung besprochen, sowie einige Modellvorstellungen und die experimentelle Bestimmung der axialen Vermischung behandelt.

3.1 Einfluß der axialen Vermischung auf die Wirksamkeit einer Extraktionskolonne

Die Beschreibung und Funktion einer gepulsten Siebbodenkolonne wurde in Kapitel 1 behandelt. Nach Widmer /42/ kann die axiale Vermischung in einer Extraktionskolonne für die kontinuierliche Phase grundsätzlich auf drei Effekte zurückgeführt werden:

- Auf die turbulente und molekulare Diffusion in axialer Richtung, die sich der mittleren Strömungsgeschwindigkeit überlagert in oder entgegengesetzt der Strömungsgeschwindigkeit, je nach dem Konzentrationsgradienten.
- Auf den unregelmäßigen Geschwindigkeitsverlauf und den Geschwindigkeitsschwankungen über den Querschnitt infolge von Turbulenzerscheinungen und der Bewegung der dispersen Phase. Eine uneinheitliche Verteilung der Tropfen einmal in Längsrichtung und eine nicht einheitliche Tropfengröße über den Querschnitt der Kolonne führt zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten der kont. Phase. Zusammen mit der Quervermischung führt diese Unregelmäßigkeit ebenfalls zu einem Anteil an der axialen Vermischung, der üblicherweise als Taylor-Diffusion bezeichnet wird.
- Auf das Mitreißen und Mitschleppen von kont. Phase im

Schlepptau von Tropfen der dispersen Phase und durch direkten Einschluß von kont. Phase in den Tropfen.

Eine ähnliche Vermischung wie in der kontinuierlichen Phase ist ebenfalls in der dispersen Phase zu beobachten, die durch zufällige Tropfenrückströmung, das Mitreißen von Tropfen und durch Tropfenvereinigung verursacht wird. Alle hier beschriebenen Anteile an der Längsvermischung führen zu einer Reduzierung des treibenden Konzentrationsgefälles zwischen den beiden Phasen und besitzen je nach Betriebsweise einer gepulsten Siebbodenkolonne unterschiedliches Gewicht.

Generell führt die axiale Vermischung zu einem unerwünschten teilweisen Ausgleich der Konzentrationen in beiden Phasen in Richtung der Kolonnenachse und beeinflußt damit die Trennwirkung nachteilig. Dies wird in Abb. 3.1 und 3.2 verdeutlicht. Vorausgesetzt wird ein Dreistoff-Extraktionssystem von zwei ineinander unlöslichen Phasen, die im Gegenstrom durch eine Extraktionskolonne strömen und einem dritten Stoff, der von der organischen in die wäßrige Phase extrahiert wird. Kurve 1 in Abb. 3.1 gibt das erwartete Resultat der Konzentration des gelösten Stoffes in der wäßrigen Phase als Funktion der Kolonnenlänge wieder für eine reine Kolbenströmung. Das andere Extrem zeigt Kurve 2 für totale Vermischung. Die Konzentration ist dann über der Länge der Kolonne konstant.

In Abb. 3.2 werden die Konzentrationsprofile in der organischen und wäßrigen Phase für Kolbenströmung und bei Anwesenheit von Längsvermischung gezeigt. Beim Eintritt der einzelnen Phase in die Kolonne beobachtet man infolge der Längsvermischung mit dem Kolonneninhalt praktisch immer einen beachtlichen Konzentrationsprung. Zudem ist auch der Konzentrationsgradient in der Kolonne kleiner als bei einer angenommenen Pfropfenströmung. Die für den Stoffaustausch und vor allem für die Stoffaustauschgeschwindigkeit maßgebender Konzentrationsdifferenz reduziert sich somit gegenüber der Pfropfenströmung bei Anwesenheit der Längsvermischung.

Abb. 3.3 zeigt den Einfluß der axialen Vermischung im McCabe-Thiele Diagramm. Der wirkliche Konzentrationsverlauf der beiden Phasen in der Kolonne unter dem Einfluß der Längsvermischung führt zu einer näher der Gleichgewichtslinie liegenden effektiven Arbeitslinie, die im folgenden als Betriebslinie bezeichnet wird. Der in der Abbildung eingetragene Trennvorgang entspricht dann nicht mehr 2 theoretischen Stufen oder Böden wie bei Pfropfenströmung, sondern es werden unter Berücksichtigung der Betriebslinie vier Stufen erforderlich.

3.2 Beschreibung der axialen Vermischung durch Modelle

Im folgenden werden einzelne Modelle vorgestellt, die den Einfluß der axialen Vermischung auf die Extraktionswirksamkeit erfassen und ihr Anwendungsbereich diskutiert.

3.2.1 Stufenmodell

Das Stufenmodell stellt den einfachsten Weg dar, um Stoffübergänge mit Längsvermischung in Gegenstromextraktoren zu behandeln. In Abb. 3.4 wird die graphische Darstellung dieses Modells aufgezeigt und in Abb. 3.5 die Darstellung im Konzentrationsdiagramm gegeben. In diesem Modell nach Young /43/ werden die hydrodynamischen Vorgänge in einer Gegenstromkolonne durch das Strömungsverhalten von hintereinander angeordneten Mischzellen ähnlich einer Rührkesselkaskade symbolisiert. Die Kolonnenlänge H wird in n Stufen der Höhe h_m (Mischungshöhe) unterteilt. Zwischen den Stufen, die nicht mit den Trennstufen verwechselt werden dürfen, sollen keine Vermischungseffekte auftreten. Dagegen wird in den Zellen selbst eine ideale Vermischung vorausgesetzt, so daß die aus jeder Mischzelle austretenden Stoffströme die gleiche Zusammensetzung wie die Phasen in der Zelle aufweisen. Die Längsvermischung wird durch einen Parameter mit der Mischungshöhe h_m beschrieben. Bei zunehmender axialer Vermischung nähert sich die Betriebslinie der Gleichgewichtslinie, das bedeutet, die Mischungshöhe h_m nimmt zu. Dies wird durch den gestrichelten Verlauf in Abb. 3.5 dar-

gestellt. Im Extremfall, wenn die Betriebslinie mit der Gleichgewichtslinie zusammenfällt, wird das im Gleichgewicht befindliche Stufenmodell beschrieben. Nach dieser Modellvorstellung läßt sich die Längsvermischung in beiden Phasen nicht unterscheiden, auch wird eine Vermischung zwischen den Zellen nicht berücksichtigt.

Auf eine gepulste Siebbodenkolonne läßt sich das Zellenmodell bedingt für die kontinuierliche Phase im Mixersettlerbereich anwenden. Die Mischungshöhe entspricht hier dem Abstand zwischen zwei Siebböden. Die aufsteigenden Tropfen sorgen für eine intensive Durchmischung in jeder Kammer und durch die Koaleszenz der dispersen Phase unter jedem Boden wird bei der Pulsumkehr ein Rückfluß zwischen zwei Kammern vermieden. Bei komplizierten Strömungsvorgängen wie sie im Anwendungsbereich von Pulskolonnen unterhalb des Flutpunktes vorherrschen, weist das Stufenmodell nur eine beschränkte Aussagekraft auf.

3.2.2 Rückflußmodell

Das Rückfluß- oder Backflowmodell ist vom Prinzip her als ein erweitertes Stufenmodell zu betrachten. In Abb. 3.6 ist ein Schema des Modells dargestellt. Man geht ebenfalls von einer Unterteilung der Gegenstromkolonne in ideal durchmischten Zellen der Höhe h_m aus. Zusätzlich wird aber die Längsvermischung zwischen den einzelnen Zellen durch Vermischungsströme erfaßt, die den Transport von Teilen einer Phase durch die andere beim Übergehen von einer zur anderen Stufe charakterisieren sollen. Der Anteil $\alpha \cdot u$ jeder Phase strömt nach dieser Modellvorstellung zwischen zwei Mischzellen hin und her. Eine Bilanz um die Mischstufe i führt nach Abb. 3.6 zu folgender Stoffbilanz für den in beiden Phasen löslichen Stoff

x Phase:

$$u_x \left[(1+\alpha_x) x_{i-1} - (1+2\alpha_x) x_i + \alpha_x x_{i+1} \right] = k_{ox} a (x_i - x_i^*) h_m \quad (3.1)$$

y Phase

$$U_y \left[(1+\alpha_y)y_{i+1} - (1-2\alpha_y)y + \alpha_y y_{i-1} \right] = k_{ox} a(x_i - x_i^*)h_m \quad (3.2)$$

Für eine lineare Gleichgewichtskurve d.h. der Verteilungskoeffizient $N = \frac{y}{x^*}$ ist konstant und unter der Voraussetzung, daß α_x , α_y , u_x , u_y , a , k_{ox} und h_m entlang der Kolonne sich nicht ändern, wurde von Hartland und Mecklenburg /44/ das Konzentrationsprofil in der x und y Phase durch Anwendung der Gleichung 3.1 und 3.2 analytisch gelöst. Prochazka und Landau /45/ zeigen den Weg einer numerischen Lösung auf. Von Pratt /46,47/ wurde die Kopplung der Gleichung 3.1 und Gleichung 3.2 und ihre Lösung für nichtlineare Gleichgewichtskurven aufgezeigt. Der Verteilungskoeffizient ist dann keine Konstante mehr, sondern eine Funktion der Konzentrationen.

Die Darstellung des Rückflußmodells (Abb. 3.6) im McCabe-Thiele Diagramm ist in Abb. 3.7 gegeben. Die Bilanzlinie, die durch die Punkte y_E , x_A und x_E geht, ist eine graphische Darstellung der Stoffbilanz. Die Linie, welche die Punkte (x_i, y_i) verbindet, nennt man die obere Arbeitslinie und die Verbindung der Punkte (x_i, y_{i+1}) die untere Arbeitslinie. Die Bedeutung dieser Kurven geht aus Grenzbetrachtungen hervor, wie sie von Hartland /44/ und Vermeulen /48/ durchgeführt wurden. Geht die Mischungshöhe $h_m \rightarrow 0$ d.h. $n \rightarrow \infty$ so fällt die obere Arbeitslinie mit der unteren Arbeitslinie zusammen und man erhält das Diffusionsmodell. Geht zusätzlich $\alpha_x h_m$ und $\alpha_y h_m \rightarrow 0$ so fallen beide Arbeitslinien mit der Bilanzlinie zusammen und dieses Diffusionsmodell vereinfacht sich zum Modell der Pfropfenströmung. Ist aber $\alpha_x \cdot h_m$ und $\alpha_y \cdot h_m \neq 0$ und $NTU_{ox} = \frac{k_{ox} \cdot a}{u_x} \cdot H \rightarrow \infty$ dann fallen beide Arbeitslinien mit der Gleichgewichtslinie zusammen und man erhält das Diffusionsmodell, das nur durch die Rückvermischung kontrolliert wird. Für α_x und $\alpha_y \rightarrow 0$ und $h_m \neq 0$ fällt die obere Arbeitslinie mit der Gleichgewichtslinie zusammen und es ergibt sich das schon beschriebene Stufenmodell.

Das Rückflußmodell ist nach Widmer [49] vor allem für absatzweise kontinuierliche Kolonnen wie Siebbodenkolonnen und Rührkolonnen, in welchen sämtliche Mischzonen oder Rührzonen ausgebildet sind, anwendbar. Bei der Diskussion der von verschiedenen Autoren durchgeführten experimentellen Arbeiten wird in einem späteren Abschnitt gezeigt, daß die Längsvermischung im Anwendungsbereich von gepulsten Siebbodenkolonnen mit der Vorstellung des Rückflußmodells beschrieben werden kann.

3.2.3 Dispersionsmodell

Das Dispersionsmodell geht von einer differentiellen Betrachtungsweise aus und setzt keine Unterteilung der Gegenstromkolonne in Mischzellen voraus. In Abb. 3.8 ist das Modell schematisch dargestellt, für den Fall, daß der Stoffaustausch in eine Richtung und zwar von der organisch dispersen Phase in die kontinuierliche, wäßrige Phase abläuft. In Analogie zum Stofftransport durch Diffusion (1. Ficksches Gesetz) wird die Längsvermischung in jeder Phase durch sog. Dispersionsströme n_E^* der zu übertragenden Komponente in Richtung abnehmender Konzentration gekennzeichnet.

$$n_E^* = - E \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (3.3)$$

Dieser Ansatz trifft exakt nur für turbulente Diffusion zu; in dem Koeffizienten E sollen aber auch die Taylor-Diffusion und die Mitschleppeffekte eingeschlossen sein. Man spricht darum allgemein nicht vom Diffusionsmodell sondern vom Dispersionsmodell.

Eine Stoffbilanzgleichung in allgemeinsten Form für den Bilanzraum des übergehenden Stoffes von der dispersen in die kontinuierliche Phase lautet dann:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = E_x \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + u_x \frac{\partial x}{\partial z} + k_{ox} a (x^* - x) \quad (3.4)$$

instatio- närer Anteil	Dispersions- anteil	Konvektions- anteil	Stoffaustausch
------------------------------	------------------------	------------------------	----------------

Analog dazu lautet die instationäre Stoffbilanzgleichung für die Konzentration in der dispersen Phase

$$\frac{\partial y}{\partial t} = + E_y \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} - u_y \frac{\partial y}{\partial z} - k_{ox} a (x^* - x) \quad (3.5)$$

Sind die Längsvermischungskoeffizienten und das Produkt aus Stoffdurchgangskoeffizient k_{ox} und Austauschfläche a bekannt, dann kann durch numerische Integration oder analytische Lösung unter Berücksichtigung entsprechender Randbedingungen das Konzentrationsprofil in der Kolonne berechnet werden. Der Weg dazu, der letzten Endes zur Bestimmung der Höhe einer Kolonne führt, wird in Kapitel 4 beschrieben.

Es geht nun darum die Dispersionskoeffizienten zu ermitteln. Da eine direkte Berechnung aus den elementaren Strömungsvorgängen in der Kolonne noch nicht möglich ist, müssen durch Vergleich von Konzentrationsverläufen längs der Kolonne und Theorie (Lösung des Gleichungssystems 3.4 und 3.5) Bestimmungsgleichungen gefunden werden. Dazu gibt es verschiedene Methoden, die in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben werden.

3.4 Methoden zur Ermittlung des Dispersionskoeffizienten

Zur Ermittlung des Dispersionskoeffizienten unterscheidet man zwischen Methoden die mit einem echten Extraktionssystem mit Stoffaustausch und solchen, die mit einem Tracer arbeiten, der nur in einer der beiden Phasen löslich ist. Die Tracermethoden selbst werden in stationäre und instationäre Verfahren unterteilt.

3.4.1 Ermittlung der Dispersionskoeffizienten aus dem Konzentrationsverlauf beider Phasen unter stationären Verhältnissen

Bei stationären Verhältnissen fällt die zeitliche Änderung der Konzentrationen längs der Kolonne weg, es verbleibt somit jeweils die rechte Seite der Gleichungen 3.4 und 3.5. Die Dispersionskoeffizienten E_x und E_y können dann durch Anpassung der theoretischen Lösung mit dem experimentell aufgenommenen Konzentrationsprofil erhalten werden. Die Vorgehensweise bei der Anwendung des Rückflußmodells ist die gleiche, nur erhält man hier die die Längsvermischung beschreibenden Parameter h_m , α_x und α_y . Die Bestimmung der Längsvermischungskoeffizienten durch Anpassung der theoretischen Konzentrationsprofile an die experimentell erhaltenen ist oft nicht mit vernünftigem Aufwand ohne Mehrdeutigkeit durchführbar. Einmal stößt die mathematische Lösung auf Schwierigkeiten, da die Kopplung der Differentialgleichung 3.4 und 3.5 über die ausgetauschte Stoffmenge zwischen den Phasen in Systemen mit nichtlinearer Gleichgewichtskurve (Uranextraktion) schwierig ist. Zum anderen ist die zur Auswertung notwendige Integration des Konzentrationsprofils über die Kolonnenlänge ungenau, da besonders bei großer Längsvermischung der Konzentrationssprung (vergl. Abb. 3.2) nicht mit erfaßt wird. Zudem ist der meßtechnische Aufwand groß, da auch allein für die Bestimmung des Dispersionskoeffizienten in der kontinuierlichen Phase sowohl der Konzentrationsverlauf der kontinuierlichen Phase, wie der dispersen Phase, d.h. die Konzentration in den Tropfen längs der Kolonne zu messen ist.

3.4.2 Ermittlung der Dispersionskoeffizienten mittels Tracerverfahren

Um den experimentellen Aufwand an einem Extraktionssystem mit Stoffaustausch zur Ermittlung der Längsvermischungskoeffizienten zu vermeiden, beschreitet man den Weg, beide Phasen getrennt durch geeignete Tracer zu untersuchen. Der Tracer soll nur in einer Phase löslich sein und keinen Einfluß auf das Strömungs-

profil und die Stoffparameter ausüben. Die nachteilige Kopplung der Differentialgleichungen 3.4 und 3.5 entfällt und man erhält mit Einführung der dimensionslosen Zeit θ , Längskoordinate Z und der Péclet-Zahl Ausdrücke in dimensionsloser Form. Für die X-Phase lautet die Gleichung:

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_x} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} - \frac{\partial X}{\partial Z} \quad (3.6)$$

Dabei beschreibt die Pe_x -Zahl die Längsvermischung in der x-Phase. Sie ist das Verhältnis aus Konvektionsstrom zu Dispersionsstrom.

$$Pe_x = \frac{u_x \cdot H}{E_x} \quad (3.7)$$

Durch Vergleich des theoretischen Konzentrationsprofils aus der Lösung von Gl. 3.6 mit dem experimentell erhaltenen Konzentrationsprofil wird die Pe-Zahl ermittelt. Aus ihr kann wiederum E_x berechnet werden.

3.4.2.1 Stationäre Tracermethode

Bei der stationären Tracermethode wird nach Abb. 3.9 dem Strömungsraum ein konstanter Tracerstrom zugeführt. Die Längsvermischung bewirkt, daß ein Teil des Tracerstromes in die entgegengesetzte Strömungsrichtung transportiert wird. Der Zeitterm in Gleichung 3.6 fällt weg und man erhält mit den Randbedingungen $Z = 0; x = x_0$ und $Z \rightarrow \infty; x = 0$ als Lösung.

$$\ln \frac{x}{x_0} = - Pe_x \cdot Z \quad (3.8)$$

Gleichung 3.8 sagt aus, daß das logarithmische Konzentrationsverhältnis eine lineare Funktion der dimensionslosen Höhe Z ist. Die Péclet-Zahl erhält man dann aus der Steigung der Geraden. Mit der stationären Tracermethode gelingt es, die Pe-Zahl für ein bekanntes Konzentrationsprofil schnell und einfach zu ermitteln. Die Genauigkeit dieser Methode hängt aber sehr stark von der gleichmäßigen Tracerzuführung ab und der zugeführte Tracerstrom darf im Verhältnis zum Durchfluß nicht zu groß sein,

damit das eigentliche Strömungsprofil in der Kolonne nicht gestört wird. Widmer /42/ gibt an, daß die stationäre Methode nur für die kontinuierliche Phase verwendbar sei und die Taylordiffusion nicht mit erfaßt wird. Bell /50/ verwendete hingegen die stationäre Methode zur Messung der Längsvermischung in der dispersen Phase und erzielte gute Übereinstimmung mit der instationären Tracermethode. Allerdings führte die stationäre Tracermethode nur im Emulsionsbereich zum Erfolg, bei genügend hoher Dispersion und Redispersion, so daß die disperse Phase wie eine zweite kontinuierliche Phase behandelt werden kann. Das Versagen der stationären Methode im Übergangsbereich und Mixersettlerbereich führt Bell auf den zunehmenden Einfluß der Taylordiffusion zurück, erläutert dies aber nicht näher.

3.4.2.2 Dynamische Tracermethoden

Bei der dynamischen Tracermethode wird das Tracermedium entweder kurzzeitig gemäß einer vorgegebenen Funktion eingespritzt (Stoßfunktion), oder die Konzentration bei kontinuierlicher Zufuhr sprunghaft geändert (Sprungfunktion). Letztere Methode wurde in bisherigen experimentellen Arbeiten an Pulskolonnen kaum verwendet. Bei dem ersten Verfahren wird die Antwortfunktion an einer oder mehreren Stellen der Kolonne stromabwärts vom Einspritzpunkt gemessen. In den meisten Fällen ist es schwierig, den Konzentrationsverlauf der Stoßfunktion zu erfassen, so daß man wie in Abb. 3.10 die Eingangs- und Ausgangsfunktion des zu untersuchenden Strömungsraumes für die Ermittlung der Pe-Zahl aufnimmt, ohne daß der Injektionsverlauf bekannt sein muß. Einen guten Überblick über verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Meßebenen, Gestaltung der Stoßfunktion und Berechnung der Pe-Zahlen aus den erhaltenen Verweilzeitspektren gibt Bischoff und Levenspiel /51/. Werden die in den Meßebenen 1 und 2 registrierten Verweilzeitspektren zur Bestimmung der Parameter des Dispersionsmodells Gl. 3.6 herangezogen, so müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Eindimensionaler Apparat ($H \gg D$)
- Vollständige Vermischung in radialer Richtung
- Identisches Strömungsverhalten von Indikator und Phase
- Kein Einfluß auf die Stoffparameter des Systems (Zähigkeit, Grenzflächenspannung)
- Kein Stoffaustausch des Tracers mit anderen Phasen
- Keine chemische Umsetzung des Tracers
- Kein Totwassergebiet

Es gilt nun, die beiden gemessenen Verweilzeitspektren zur Ermittlung der Längsvermischung in Zusammenhang mit Gl. 3.6 zu bringen. Dazu gibt es verschiedene Lösungswege, die unterschiedliche Aussagekraft besitzen. Bei Anwendung der Momentenmethode werden die Mittelwerte und Varianzen der beiden Verteilungen berechnet. Die Definitionen /52/ des Mittelwertes (1. Moment bezüglich des zeitlichen Nullpunktes) und der Varianz (2. Moment bezüglich des Mittelwertes) sind:

$$\frac{\mu}{\mu_{1,2}} = \frac{\int_0^{\infty} x \cdot \theta \, d\theta}{\int_0^{\infty} x \cdot d\theta} \quad (3.9)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} x \cdot \theta^2 \, d\theta - \left(\frac{\mu}{\mu_{1,2}} \right)^2 \quad (3.10)$$

Durch Vergleich der Definitionen der Momente und der Lösung der Differentialgleichung 3.6 im Laplace-Bereich unter Einbeziehen der Anfangs- und Randbedingungen erhält man den Zusammenhang zwischen den Momenten und der Pe-Zahl. Lösungen werden von van de Laan /53/, Bischoff und Levenspiel /51/ mitgeteilt: Bei Vernachlässigung höherer Ordnungen der Pe-Zahl d.h. für $Pe \rightarrow \infty$ ist die Differenz der Varianzen indirekt proportional der Pe-Zahl

$$Pe = \frac{2}{\sigma_2^2 - \sigma_1^2} \quad (3.11)$$

Die Ermittlung der Pe-Zahl über die Beziehungen Gl. 3.11 ist sehr einfach und wird daher bevorzugt angewendet. Dabei wird oft übersehen, daß Gleichung 3.11 nur für relativ kleine Dispersionskoeffizienten E und somit für große Pe-Zahlen verwendet werden kann. Ein weiterer Nachteil ist, daß die Momente für jede beliebige Verteilung berechnet werden können und keine Information enthalten, inwieweit die Modellvorstellung mit den tatsächlichen Strömungsvorgängen übereinstimmen. Bei größerer Längsvermischung werden Verweilzeitspektren mit geringerer Intensitätsabnahme bei langen Meßzeiten gemessen, man erhält Meßkurven mit sogenanntem langem Tailing. Die Bestimmung der Momente aus derartigen Verweilkurven wird ungenau, da die gemessenen Konzentrationswerte für große Zeiten mit dem größten relativen Fehler behaftet sind.

Nachteile der Momentenmethode werden vermieden durch Vergleich der theoretischen Lösung der Antwortfunktion in Meßebeine 2 aus Gleichung 3.6 mit der experimentell ermittelten Verweilzeitkurve. Die beiden Parameter Pe und μ werden solange angepaßt, bis die Summe der Fehlerquadrate zwischen gemessenen und berechneten Werten ein Minimum wird. Zur Lösung gibt es die beiden Möglichkeiten: Ausgleich im Laplacebereich und im Zeitbereich.

Bei der Laplace-Methode wird Gl. 3.6 in den Laplacebereich transformiert und dort gelöst. Die gemessenen Kurven $x_1(t)$ und $x_2(t)$ werden ebenfalls für verschiedene Werte des Bildparameters in den Laplacebereich transformiert und in die Darstellung nach Abb. 3.11 eingezeichnet. Durch eine lineare Regression findet man die Größen $\mu_{1,2}$ und Pe . Ostergaard /54/ zeigt die Lösung der Gl. 3.6 im Laplacebereich auf. Urbanczyk /55/ verwendet das oben beschriebene Lösungsverfahren zur Berechnung der Pe-Zahlen in der kontinuierlichen und dispersen Phase in einer Füllkörperkolonne an. Problematisch ist die Wahl der Bildparameter S , da von ihm der relative Fehler der ermittelten Pe-Zahlen und Verweilzeiten abhängt.

Als genauestes Verfahren wird von Bauer /56/ die Ermittlung der Pe-Zahl durch Ausgleich im Zeitbereich angegeben. Nach Rücktransformation aus dem Laplace- in den -Zeitbereich erhält man folgende theoretische Lösung für die Antwortfunktion:

$$x_2(t) = \frac{1}{2} \frac{Pe \mu_{1,2}}{\pi} \int_0^t \frac{x_1(\theta)}{(t-\theta)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{Pe}{4\mu_{1,2}(t-\theta)} [\mu_{1,2}-(t-\theta)]^2 \right\}$$

3.12

Die Ermittlung von Pe und μ erfolgt durch eine nicht lineare Regressionsrechnung. Diese Methode gestattet es im Gegensatz zu den vorher beschriebenen, das unsichere Tailing wegzulassen, da das Integral in Gleichung 3.12 nicht über die gesamte Meßdauer erstreckt werden muß. Hody /57/ wendete Gl. 3.12 zur Auswertung der gemessenen Verweilzeitspektren in einer flüssig-flüssig Extraktionskolonne mit rotierenden Einbauten an und erzielte gute Modellkonformität.

In den weitaus meisten technischen Anwendungsfällen beschreibt das Dispersionsmodell die Strömungsverhältnisse recht gut. Klinckenberg /58/ und Roemer /59/ zeigen in theoretischen Arbeiten Lösungswege für das Rückflußmodell ohne Stoffaustausch auf. Die mittleren Varianzen sind dann eine Funktion des Rückflusses α und der Stufenanzahl. Roemer /59/ und Miyauchi /60/ vergleichen über die Varianzen das Rückflußmodell mit dem Dispersionsmodell und gewinnen so Beziehungen wie der Rückfluß α und die Stufenzahl mit der Pe-Zahl verbunden ist. Eine vergleichende Bewertung von Rückfluß und Dispersionsmodell wurde in Kapitel 3.2.2 durchgeführt.

3.5 Experimentelle Arbeiten zur Längsvermischung

Aus der Erkenntnis, daß für die Extraktionseffektivität die Längsvermischung eine wesentliche Rolle spielt, nahm die Anzahl der experimentellen Untersuchungen zu dieser Thematik in den letzten 20 Jahren besonders im angelsächsischen Raum stark zu. Die meisten Untersuchungen wurden in der kontinuierlichen Phase durchgeführt. Einmal ist die experimentelle Bestimmung der Konzentrationen einfacher, zum anderen ist man der Meinung, daß

der Beitrag der Längsvermischung in der dispersen Phase in den meisten Anwendungsbereichen vernachlässigbar ist.

3.5.1 Längsvermischung in der kontinuierlichen Phase

In Tabelle 3.1 sind einige wichtige Arbeiten mit den experimentellen Einzelheiten sowie den erhaltenen Korrelationsgleichungen für den Längsvermischungskoeffizienten aufgeführt.

Die erste eingehende Untersuchung über die Längsvermischung wurde 1959 bekannt als Marr und Babb /61/ mit der stationären Tracer-Methode eine achtfache Wiederholung einer 2^7 faktoriellen Studie mit den drei Flüssig-Flüssig Systemen H_2O -Hexan, H_2O -Benzol, H_2O -Tetrachlorkohlenstoff durchführten. Die Ergebnisse wurden mittels Dimensionsanalyse in der Darstellung in Tabelle 3.1 in Beziehung gesetzt.

In einer späteren Arbeit von Sehmel und Babb /62/ wird die Längsvermischung durch stationäre Tracertechnik in einer konstanten Kolonnengeometrie für die Stoffsysteme H_2O -Hexan, H_2O -Benzol und H_2O -MIBK in der kontinuierlichen Phase untersucht. Die Autoren stellten fest, daß der Dispersionskoeffizient in Abhängigkeit von der Pulsationsfrequenz ein Maximum beim Übergang vom Mixersettler- in den Emulsionsbereich erreicht, das zusammenfällt mit dem minimalen Holdup. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Amplitude besteht nicht, außer wenn die Amplitude größer als der Plattenabstand ist, da dann zwischen den Platten eine größere Rückvermischung erreicht wird. Bei konstantem Durchfluß der kontinuierlichen Phase und Variation des organischen Durchflusses war kein eindeutiger Effekt auf den Längsvermischungskoeffizienten zu erkennen. Jedoch bewirkt die Erhöhung des Gesamtdurchflusses bei gleichbleibendem Phasenverhältnis eine proportionale Abnahme des Längsvermischungskoeffizienten. Der Mechanismus des Längsvermischens aus den Untersuchungen /62/ wird wie folgt interpretiert. Die hauptsächlichsten Widerstände in einer Kolonne, die eine Längsvermischung der kontinuierlichen Phase hervorrufen, sind

der Widerstand durch die Siebböden, die eine vollständige Vermischung in einer Kammer bewirken, und der Widerstand zwischen zwei Siebböden dargestellt durch das Diffusionsmodell. Welcher Anteil nun maßgebend ist, hängt ab, in welchem Bereich eine Pulskolonne arbeitet. Durch visuelle Beobachtungen des Verhaltens der dispersen Phase im Mixersettler-Übergangs- und Emulsionsbereich kommen die Autoren zu folgender Beschreibung:

Bei einer Kolonne, die im Mixersettler-Bereich arbeitet, bildet sich eine organische Schicht nach jedem Pulsationshalbzyklus unter den Böden. Während die kontinuierliche Phase bei der Aufwärtspulsation rückvermischt wird, wird die organische Schicht durch die Böden gepreßt bevor die kontinuierliche Phase hierzu gezwungen werden kann. Beobachtungen mit einem wasserlöslichen Farbindikator haben gezeigt, daß das Wasser zwischen den Böden durch die aufsteigenden Tropfen mitgeschleppt wird und durch Kanalbildung Wirbel entstehen, so daß sich scheinbar zwischen den Böden eine Durchmischung einstellt, wie es durch das Modell der vollständigen Vermischungszellen definiert ist. Wird die Frequenz erhöht, haben die Tropfen keine Zeit mehr sich während des Pulsationshalbzyklus unterhalb eines jeden Bodens zu vereinigen, was sich in einer Rückvermischung der kontinuierlichen Phase durch die Siebböden zeigt. Verschwindet die organische Schicht ganz unter den Siebböden ist die disperse Phase einheitlich zwischen den Platten verteilt. Farbindikatorbeobachtungen zeigten, daß sich die Kolonne nicht mehr in diskrete Stufen einteilen läßt, so daß das Diffusionsmodell immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Miyauchi /63/ untersuchte im System H_2O -MIBK für verschiedene Kolonnenabmessungen die Längsvermischung in der kontinuierlichen Phase mit einem Salztracer und in der dispersen Phase mit einem öllöslichen Farbstoff. Der Dispersionskoeffizient wurde durch Auswertung der experimentellen Verweilzeitspektren gewonnen und mit einer halbempirischen Beziehung von Miyauchi und Vermeulen /60/ verglichen. Der abgeleiteten Beziehung liegt folgender Gedanke zu Grunde: Bei Vergleich der Varianzen aus dem

Dispersionsmodell von van der Laan /53/ und dem Rückflußmodell von Roemer /59/ erhält man:

$$\frac{1}{Pe_i} = \frac{1}{2(n-1) \left| 1 + \frac{1}{2n} \right|} + \frac{\alpha_i}{(n - 1/2)} \quad 3.13$$

Miyauchi /63/ nimmt an, daß der Rückvermischungsanteil zwischen den Böden $\bar{u}_i = f \cdot A \cdot \epsilon_i$ ist und daß in jeder Kammer δ vollständig durchmischte Stufen existieren, d.h. die gesamte Kolonne $n \cdot \delta$ Stufen hat. Für eine Stufenanzahl $n \geq 9$ erhält man den Dispersionskoeffizienten aus Gl. 3.13 :

$$\frac{E_i}{A \cdot f \cdot \epsilon_i \cdot H} = \frac{U_i / A \cdot f \cdot \epsilon_i^2}{2\delta - \left(\frac{1}{n}\right)} + \frac{1}{\delta} \quad 3.14$$

Es wurde gezeigt, daß der Wert von δ gewöhnlich zwischen 1 und 2 liegt, wobei man sich die physikalische Bedeutung von δ als Strömungswirbel infolge der Flüssigkeitsbewegung in einer bestimmten Stufe vorstellen kann. Experimentell wurden derartige Toriwirbel sichtbar gemacht durch Zugabe einer benzolischen Lösung von Tetrachlorkohlenstoff, deren Dichte auf die von Wasser eingestellt war. Bei einer Kammerhöhe bis 2 cm bildete sich ein einziger Toriwirbel aus, bei $h_B = 5$ cm zwei Toriwirbel. Dazwischen bildet sich manchmal ein, manchmal zwei Wirbel aus. Aus den Beobachtungen schloss man, daß die Wirbelbildung durch Frequenz, Amplitude und den Fluß wenig beeinflusst wird, aber stark von der Kammergeometrie abhängt. Experimentelle Werte von E_c für Einzelphasenstrom und Zweiphasen-Gegenstromfluß stimmen gut mit Gl. 3.14 überein. Daraus wäre zu schließen, daß es keinen spezifischen Strömungsmechanismus für einphasige und zweiphasige Gegenstromsysteme im Emulsionsbereich gibt und nur der Holdup-anteil ϵ_i maßgebend ist, d.h. durch ϵ_i wird der Strömungsquerschnitt verändert.

Kagan et al. /64/ untersuchte im H_2O -Kerosin-System die Längsvermischung mit der stationären Tracertechnik und mit der instationären Methode durch Auswertung der Verweilzeitspektren.

Als Tracer wurde für beide Methoden Methylblau verwendet. Den Gesamtlängsvermischungskoeffizienten E_{oc} erhalten Kagan et al. aus den experimentellen Verweilzeitspektren durch Anwendung der Momentenmethode. Sie definierten einen turbulenten Vermischungskoeffizienten E_{tc} aus den stationären Messungen. Zwischen beiden Koeffizienten besteht ein beträchtlicher Unterschied. Es wird aber kein Versuch unternommen, dies näher zu erläutern. Die Längsvermischungskoeffizienten E_{oc} und E_{tc} steigen linear mit anwachsendem Produkt $A \cdot f$. Für einphasigen Fluß ist E_{oc} größer als bei Zweiphasenfließbedingungen. Für Einphasenfließbedingungen ist E_{tc} unabhängig vom Durchfluß, bei Zweiphasenfließbedingungen wird E_{tc} kleiner mit zunehmendem Gesamtfluß, ist aber unabhängig vom Volumenverhältnis beider Phasen. Die Abhängigkeit vom Durchfluß steht in Einklang mit den Untersuchungen von Sehmel und Babb /62/. Die Abhängigkeiten des Vermischungskoeffizienten von Frequenz und Amplitude stehen im Gegensatz zu den Untersuchungen von Marr und Babb /61/, wo $E_c \sim f^{0.36}$ und $E_c \sim A^{0.07}$ ist und damit kein linearer Zusammenhang der Pulsationsintensität besteht.

In einer späteren Arbeit untersuchte Kagan /65/ den Einfluß der Längsvermischung im System Chlorkohlenstoff - Wasser mit der instationären Methode. Die Auswertung wurde nach der Momentenmethode vorgenommen. An geometrischen Parametern wurde die Kammerhöhe und der Kolonnendurchmesser variiert. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Bei Einphasenströmung ohne Pulsation steigt der Gesamtdispersionskoeffizient E_{oc} mit wachsendem Kolonnendurchmesser und Bodenabstand an. Dabei ist E_{oc} eine lineare Funktion von u_c .
- Bei Anwesenheit der Pulsation wurde gezeigt, daß E_{oc} eine lineare Funktion von $(A \cdot f + u_c)$ ist. Eine Abhängigkeit vom Kolonnendurchmesser bestand nicht mehr. Die Pulsation sorgt offensichtlich für eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt. Die Längsvermischung nimmt mit

steigendem Bodenabstand zu.

- Der Mixersettlerbereich wird erreicht bei $(A \cdot f + u_c) < 1,8$; hier ist die Längsvermischung größer wie beim Einphasenfluß. Für $(A \cdot f + u_c) > 1,8$ ist E_{oc} identisch mit dem Einphasenfluß. Dies wird erklärt durch die gleichmäßige Verteilung der Tropfen, die der Pulsationsbewegung folgen und keinen Einfluß mehr ausüben. Die letzte Aussage von Kagan ist unklar, da in seinen mitgeteilten Korrelationsgleichungen der Holdup nicht berücksichtigt wird. Nur dann würde das Ergebnis mit dem von Miyauchi /63/ qualitativ übereinstimmen.

Rozen /66/ geht von der Vorstellung aus, daß der Dispersionskoeffizient als das Produkt aus effektiven Längen und Geschwindigkeiten darstellbar ist. Die effektive Geschwindigkeit ist eine Funktion der Phasengeschwindigkeiten und der Pulsationsintensität und die effektive Länge eine Funktion der geometrischen Abmessungen der Einbauten. Die Konstanten und Exponenten der mitgeteilten Korrelationsgleichung in Tabelle 3.1 wurden teils durch Theorie, teils durch Meßergebnisse bestimmt.

Novotny, Prochazka und Landau /67/ untersuchten die Längsvermischung im Einphasensystem in einer vibrierten Siebbodenkolonne durch stationäre Tracermethode. Nach ihren Aussagen sind die an einer vibrierten Kolonne gewonnenen Ergebnisse auch auf gepulste Kolonnen übertragbar, da für beide grundsätzliche Übereinstimmung in den Strömungsmechanismen angenommen wird. Diese Arbeiten verdienen insofern Beachtung, da hier zwischen zwei Anteilen die zur Längsvermischung beitragen, unterschieden wird: dem turbulenten Diffusionsstrom und einem echten Rückfluß, hervorgerufen durch die Pulsation der Flüssigkeit.

In Abb. 3.12 ist die Kolonne in diskrete Stufen aufgeteilt und daneben ein Ausschnitt um die i -te Stufe gegeben. Der Hauptfluß u_c durch die Stufen soll konstant sein, ebenfalls die Konzentration c_n über den Stufen s bis n . Von Stufe 1 bis $s-1$

bildet sich ein stationäres Konzentrationsgefälle als Ergebnis der Längsvermischung mit anwachsender Konzentration nach unten aus. Durch eine Massenbilanz um eine Stufe folgt mit dem Rückflußverhältnis α :

$$\frac{c'_i}{c''_{i-1}} = \frac{1 + \alpha}{\alpha} \quad (3.15)$$

Die Vermischung zwischen den Stufen aufgrund von Turbulenzen ist:

$$\frac{c''_i}{c'_i} = \frac{c''_{i-1}}{c'_{i-1}} \quad (3.16)$$

Gleichung 3.16 beschreibt die Vermischung zwischen den Stufen. Bei vollständiger Vermischung nimmt sie den Wert 1 an. Der Ausdruck, den man durch Einsetzen von Gleichung 3.15 in Gleichung 3.16 erhält, wird einer neu eingeführten Beziehung gleichgesetzt, die mit q_e einen sogenannten Gesamtlängsvermischungskoeffizienten enthält.

$$\frac{c'_i}{c'_{i-1}} = \frac{c''_i}{c''_{i-1}} = \frac{1 + \alpha}{\alpha} \frac{c''_i}{c'_i} = \frac{1 + q_e}{q_e} \quad (3.17)$$

Gleichung 3.17 beschreibt das Verhalten eines Systems mit nichtidealen Stufen zwischen welchen der Rückfluß durch α ausgedrückt wird und der innere Transport in jeder Stufe durch $\frac{c''_i}{c'_i}$ wiedergegeben wird. Die Größe des Rückflusses wird be-

stimmt durch das Flüssigkeitsvolumen das während eines Pulsationszyklus die Bodenlöcher entgegen der Hauptstromrichtung passiert. Novotny et al. leiten aus dieser Betrachtungsweise mit der Relativgeschwindigkeit bei einer harmonischen Pulsationsbewegung einen analytischen Ausdruck für den Rückfluß α ab. Die axiale Vermischung zwischen den

Siebböden erhält man aus Gleichung 3.8. Nach Abb. 3.12 existiert auf jeder Seite des Siebbodens eine Region vollständiger Vermischung ($E \rightarrow \infty$) mit den Höhen m_1 und m_2 und zwischen diesen eine Region mit unvollständiger Durchmischung (endliches E) mit der Höhe $h = h_B - m_1 - m_2$

$$\frac{c''_i}{c'_i} = \exp (u \cdot h/E_t) \quad (3.18)$$

Der turbulente Diffusionsstrom E_t wird weiter dargestellt als das Produkt einer charakteristischen Länge und einer Geschwindigkeit. Es wird angenommen, daß die charakteristische Geschwindigkeit proportional der Pulsationsgeschwindigkeit durch ein Siebbodenloch und die charakteristische Länge proportional der Lochteilung ist. Wird dies in Gl. 3.18 berücksichtigt erhält man als endgültige Beziehung für den effektiven Rückvermischungskoeffizienten q_e aus Gleichung 3.17

$$q_e = \left\{ \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \cdot \exp. \left[C (h_B - m) \frac{\epsilon_s^{3/2} u}{A \cdot f \cdot d} \right] - 1 \right\}^{-1} \quad (3.19)$$

Durch Messung der Konzentrationen kann der gesamte Längsvermischungskoeffizient q_e nach Gleichung 3.17 bestimmt werden. Die Konstanten in Gl. 3.19 wurden mit $c = 6.6$ und $h_B - m = 4.5$ ermittelt.

Die gemessenen Längsvermischungskoeffizienten stimmen mit Gl. 3.19 bis auf einen Fehler von $\pm 12\%$ gut überein. Um q_e in eine modifizierte Form zu bringen, damit ein Vergleich mit anderen experimentellen Ergebnissen möglich ist, erhält man aus Gleichung 3.17 und Gleichung 3.8 nach einigen Umformungen:

$$Pe = \ln \frac{1 + q_e}{q_e} \quad (3.20)$$

Durch Untersuchungen von Flüssigkeiten mit verschiedenen Viskositäten konnten die Autoren nur einen geringfügigen Einfluß der Viskosität auf den Längsvermischungskoeffizienten feststellen. In ersten Experimenten wurde quantitativ erbracht, daß die Anordnung der Siebbodenlöcher bei gleichbleibendem

Durchmesser und freier Querschnittsfläche einen großen Einfluß auf die Längsvermischung ausübt, aber kein Versuch gemacht, dies näher zu erklären. Zusammenfassend läßt sich sagen:

- Der Längsvermischungskoeffizient wird kleiner mit zunehmender Kammerhöhe, was im Widerspruch zu /61, 63/ steht.
- Der Längsvermischungskoeffizient ist proportional der Lochteilung und der Geschwindigkeit in den Löchern.
- Die Höhe einer idealen Mischstufe war im Bereich der untersuchten Variablen konstant.

Im Anschluß an die Untersuchungen der Längsvermischung im Einphasensystem untersuchten Nemecek und Prochazka /68/ die Längsvermischung im Zweiphasensystem H_2O -Trichloräthylen in einer vibrierenden Siebbodenkolonne. Sie konnten einen großen Einfluß der dispersen Phase auf die Längsvermischung feststellen. Der turbulente Längsvermischungskoeffizient unter Zweiphasenbedingung wird beschrieben durch einen zusätzlichen Anteil.

$$E_{tc}(\text{Zweiphasen}) = E_{tc}(\text{Einphasen}) + \Delta E \quad (3.21)$$

ΔE ist im Mixersettler- und Übergangsbereich eine Funktion des mittleren Tropfendurchmessers. Im Emulsionsbereich dagegen ändert sich der Durchmesser mit steigender Pulsationsintensität nur noch geringfügig, hier ist ΔE eine Funktion des Holdups. Die Beziehungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. In Abb. 3.13 ist die Abhängigkeit des turbulenten Längsvermischungskoeffizienten über dem Produkt $A \cdot f$ aufgetragen. Das Minimum stimmt mit dem Übergang in den Emulsionsbereich überein. Dies steht im Widerspruch zu der Aussage von Sehmel und Babb /62/. Um den Gesamtvermischungskoeffizienten zu erhalten, leiteten diese Autoren, ähnlich wie bei der Einphasenströmung, einen analytischen Ausdruck für den Rückfluß α unter Zweiphasenbedingungen ab.

Baird /69/ untersuchte an einer 15 cm Durchmesser Pulskolonne im System H_2O -Kerosin die Rückvermischung in der kontinuierlichen Phase für $\epsilon_s = 0,6$ und einem Lochdurchmesser von 14,3 mm für verschiedene Kammerhöhen. Es wurden keine Korrelationsgleichungen mitgeteilt.

Aus den bisherigen vorgestellten Arbeiten über die Längsvermischung in der kontinuierlichen Phase sind widersprüchliche Aussagen erkennbar, zum einen bei der Anwendung von Modellen, zum anderen bei der Beurteilung des Einflusses der Siebboden-geometrie. In Tabelle 3.2 sind Korrelationsgleichungen des Längsvermischungskoeffizienten einiger Autoren angegeben für den Sonderfall $u_c \ll A \cdot f$ und $u_d = 0$.

Unsicherheiten bestehen, ob der Term $E/A \cdot f$ mit steigenden Bodenabstand zunimmt /63, 64, 66/ oder abnimmt /67/. Die freie Querschnittsfläche kann einen positiven Effekt auf $E/A \cdot f$ /66/ oder einen negativen /63,67/ ausüben. Große Unsicherheiten bestehen auch bezüglich des Einflusses des Kolonnendurchmessers. Ein Ansteigen des Kolonnendurchmessers bewirkt ein Abnehmen von $E/A \cdot f$ /63/, kein Effekt /64/ oder eine Vergrößerung der Längsvermischung /66/. Rouyer et al. /70/ untersuchten die Längsvermischung in der kontinuierlichen Phase im System $HNO_3-H_2O-30\%TBP$ -Dodekan, für Kolonnen von 10 cm Durchmesser ÷ 60 cm Durchmesser und stellten ebenfalls fest, daß der Längsvermischungskoeffizient für steigenden Kolonnendurchmesser abnimmt. Dies ist erstaunlich, da in der Praxis für den scale up des Kolonnendurchmessers häufig die Formel von Thornton /71/ verwendet wird

$$(HETP)_T = (HETP)_V \cdot e^{0,5(D_T - D_V)} \quad (3.22)$$

und die Vergrößerung des HETP Wertes dem Einfluß der Längsvermischung zugeschrieben wird. Der einzige Punkt der Übereinstimmung ist $E \sim A \cdot f$.

In Abb. 3.14 ist der Kurvenverlauf des Längsvermischungskoeffizienten in der kontinuierlichen Phase in Abhängigkeit von $A \cdot f$ verschiedener Autoren von aus /68/ wiedergegeben. Wenn auch die Tendenz der Kurven übereinstimmt, so besteht doch ein beträchtlicher Unterschied der Werte. Einmal ist es schwierig einen Vergleich herbeizuführen, da die Experimentatoren verschiedene Stoffsysteme benutzten, zum anderen ist der untersuchte Bereich nicht für alle identisch. Eine weitere Unsicherheit besteht durch die Vielzahl der verwendeten Auswertmethoden und unterschiedliche Meßanordnungen. Die Kurven von Miyauchi et al. /63/, Rozen /66/, Marr und Babb /61/ und Kagan et al. /65/ zeigen lineare Verläufe. Ob die mitgeteilten Ergebnisse von Nemecek et al. /68/ auf gepulste Kolonnen übertragbar sind ist zweifelhaft. Seine Ansätze zeigen aber einen Weg, der zu einem vertieften Verständnis und Behandlung der Vermischungsvorgänge führt.

3.5.2 Längsvermischung in der dispersen Phase

Die erste eingehende Untersuchung der Längsvermischung in der dispersen Phase in gepulsten Siebbodenkolonnen stammte von Bell /50/. Experimentell untersuchte Bell die Längsvermischung nach der stationären Methode mit einem lumineszierenden Farbttracer und der Aufnahme von Verweilzeitspektren. Der Autor verwendete das Dispersionsmodell. Es wurde die Längsvermischung in den Systemen H_2O -MIBK, H_2O -Kerosin und H_2O -n-Hexan untersucht. In Abb. 3.15 ist ein quantitativer Verlauf der Längsvermischung als Funktion der Pulsationsintensität aufgezeigt. Zusätzlich ist die Holdup-Kurve eingezeichnet. Bell gibt folgende Beschreibung des Längsvermischungskoeffizienten auf Grund von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen. Im reinen Mixer-Settler-Bereich konnten keine Messungen gemacht werden. Da kein Rückfluß zwischen den Platten ist, wird angenommen, daß über den gesamten Bereich A der Vermischungskoeffizient konstant ist. Der Übergang zum Bereich B ist gekennzeichnet durch ein Minimum des Holdups. Im Bereich B trägt zusätzlich die unterschiedliche Tropfengeschwindigkeit zur Längsver-

mischung bei. Mit steigendem $A \cdot f$ läßt die vollständige Koaleszenz unter den Platten nach, aber die Verdichtung der Tropfen unter den Böden hält an. Gleichzeitig steigt die Längsvermischung durch die freiere Bewegung der Tropfen. Wird $A \cdot f$ weiter gesteigert, werden Wirbel durch die Bewegung der kontinuierlichen Phase injiziert. Im Bereich C werden die kleineren Tropfen durch die Wirbelfelder eingefangen. Der Abfall der Längsvermischung in diesem Bereich ist dadurch zu erklären, daß die Vorwärtsvermischung durch die Wirbelfelder gebremst wird, ein Konkurrieren zwischen der Auftriebskraft der Tropfen und konvektiven Strömung der Wirbel auftritt. Bei Überschreiten des Bereiches C wird die Tropfenbewegung unabhängig von der Tropfengröße. Der Widerstand der Tropfen wird so groß, daß diese teilweise wieder im Strömungsfeld der kontinuierlichen Phase durch die Siebbodenlöcher zurückgerissen werden, Rückfluß der organischen Phase setzt ein. Im Bereich D wird die Vermischung ihrer Natur nach echt diffusiv und kann wie eine zweite kontinuierliche Phase behandelt werden.

Im Bereich D gibt es zwei gegenläufige Effekte bezüglich des Stoffaustausches. Mit steigendem $A \cdot f$ Produkt wächst die Turbulenz, dies bewirkt eine Vergrößerung des Stoffdurchgangskoeffizienten. Gleichzeitig nimmt die Tropfengröße ab, der Holdup zu und damit eine Zunahme der Stoffaustauschoberfläche. Beides bewirkt ein Ansteigen des Stofftransportes. Zur gleichen Zeit nimmt die Vermischung der dispersen Phase mit $A \cdot f$ stark zu und bewirkt eine Reduzierung der Extraktionseffizienz. Es gilt daher unter Berücksichtigung der Längsvermischung in der kontinuierlichen Phase zwischen beiden gegenläufigen Effekten ein Optimum zu finden.

Die von Miyauchi und Oya /63/ ermittelten experimentellen Werte der Längsvermischung in der dispersen Phase haben qualitativ dieselbe Abhängigkeit von $A \cdot f$. Bei fester Kammerhöhe zeigten die Werte mit steigender Pulsationsintensität ein klares Minimum. Werte links des Minimums werden als Taylor-Geschwindigkeitsmechanismus gedeutet. Für die rechte

Seite neigen die Werte dazu, sich mit steigender Puls-
geschwindigkeit denen zu nähern, die sich aus der Gleichung 3.14
ergeben.

Arthayakti /72/ untersuchte die Längsvermischung in der
dispersen Phase mit der instationären Methode. Als Tracer
wurde radioaktives J-131 verwendet, das in den Einlauf der
organischen Phase als Delta-Stoß aufgegeben wurde. Die Ver-
weilzeitspektren wurden mit 2 Photomultiplier im axialen
Abstand von 1 m aufgenommen. Die Auswertung der Pe-Zahlen
sind mit dem Diffusionsmodell vorgenommen worden durch Aus-
gleich im Zeitbereich der Laplacetransformation. Experimentelle
Werte der Pe-Zahl wurden für verschiedene Volumenverhältnisse
 U_c/U_d von 40,20,13 und Amplituden gewonnen. Eine Abhängigkeit
von der Amplitude ergab sich nicht.

Die Längsvermischung steigt ähnlich wie bei Bell /50/,
Miyachi und Oya /63/ mit zunehmendem $A \cdot f$ -Produkt stark an.
Durch eine Fehleranalyse ergab sich, daß mit zunehmender
Pulsationsgeschwindigkeit der Fehler sehr stark abnimmt, das
bedeutet, daß die Gültigkeit des Diffusionsmodells mit
steigendem $A \cdot f$ Produkt besser wird. Aus einem Vergleich mit
dem gemessenen und dem aus der mittleren Verweilzeit bestimm-
ten Holdup, wurde eine unbefriedigende Übereinstimmung er-
reicht. Die Autoren stellen aufgrund dieser Messungen die
Frage, ob die Längsvermischung in der dispersen Phase durch
die zwei Parameter Pe und der mittleren Verweilzeit μ genau
genug beschrieben werden kann. Bei einer Erweiterung des
Diffusionsmodells um zusätzliche Parameter ist die Tracer-
technik allerdings nicht mehr anwendbar. Ähnlich wie bei den
gemessenen Verweilzeitspektren von /73/ wurde von Arthayakti
ein ungewöhnlich langes Ende hinter dem Maximum der Verweil-
zeitspektren beobachtet, das nicht in Einklang mit dem
Diffusionsmodell zu bringen war. In /73/ wurden Verweilzeit-
spektren in der dispersen organischen Phase mit der Tracer-
substanz J 131 im System 30 % TBP-n Dodekan - UO_2 - 3m HNO_3
bestimmt.

In Tabelle 3.3 sind für verschiedene Flußverhältnisse organisch/wäßrig die ermittelten Pe-Zahlen aus den gemessenen Verweilzeitspektren, einmal nach der Momentenmethode /73/ und durch Ausgleich im Zeitbereich aufgezeigt. Die Antwortfunktion läßt sich nur mit einem großen Fehler berechnen. Der Kurvenast vor und nach dem Maximum konnte getrennt gut durch verschiedene Pe-Zahlen angenähert werden. Dies bedeutet aber, daß das wirkliche Strömungsprofil in der Kolonne nicht oder nur ungenügend mit dem Dispersionsmodell übereinstimmt oder Meßfehler vorliegen. Die mittlere Pe-Zahl, durch Ausgleich im Zeitbereich ermittelt, ist um den Faktor 5 höher als bei Anwendung der Momentenmethode. Dies läßt sich erklären durch den zu hohen Beitrag der Momente zweiter Ordnung im Tailing.

Die bisherigen wenigen Untersuchungen lassen erkennen, daß noch Unklarheit besteht über den tatsächlichen Mechanismus der axialen Vermischung in der dispersen Phase. Die Frage, ob das Dispersionsmodell für die disperse Phase anwendbar ist, kann wohl nur durch weitere grundlegende Experimente und verbesserte Tracertechniken beantwortet werden.

4. Apparateauslegung

Für eine vorgegebene Trennaufgabe gliedert sich die Apparateauslegung hauptsächlich in drei Themenkreise:

- Bestimmung des Kolonnendurchmessers
- Bestimmung der Kolonnenhöhe
- Auslegung der Kolonneneinbauten

In der Literatur sind viele Korrelationsgleichungen zur Bestimmung der Höhe und des Durchmessers für eine Anzahl von Differentialkontakoren angegeben. Meistens ist ihre Anwendung begrenzt, da die Experimentatoren, um die Zahl der Einflußgrößen nach Kapitel 1.4 zu beschränken, Korrelationsgleichungen nur für ein eingegrenzt Parameterfeld angeben.

4.1 Bestimmung des Kolonnendurchmessers

Der Durchmesser D einer Kolonne ist von wesentlicher Bedeutung für die Durchsatzleistung. Die maximalen Volumenströme einer Kolonne ergeben sich zu:

$$u_{df} \frac{D^2 \pi}{4} = \dot{V}_d \quad ; \quad u_{cf} \frac{D^2 \pi}{4} = \dot{V}_c \quad (4.1)$$

Hierin sind u_{df} und u_{cf} die linearen Leerrohrgeschwindigkeiten der dispersen und kontinuierlichen Phase am Flutpunkt der Kolonne. Nach Thornton /74/ sind diese Geschwindigkeiten an den Holdup gekoppelt (Gleichung 4.2).

$$\frac{u_d}{\epsilon} + \frac{u_c}{1-\epsilon} = \bar{u}_0 (1-\epsilon) \quad (4.2)$$

Mit u_d und u_c als Leerrohrgeschwindigkeiten der dispersen bzw. kontinuierlichen Phase und ϵ als Holdup erhält man eine charakteristische Tropfengeschwindigkeit \bar{u}_0 . Diese Geschwindigkeit ist beeinflusst von der Pulsationsbewegung, der Geometrie, den Einbauten und den Stoffparametern.

Am Flutpunkt, die Definition wurde in Kapitel 1.3 gegeben, werden die Maximalwerte von u_d und u_c erreicht. Durch Differentiation der Gleichung 4.2 nach der Vorschrift $(\frac{du_d}{d\varepsilon}) = 0$ und $\frac{du_c}{d\varepsilon} = 0$ erhält man die Phasengeschwindigkeiten am Flutpunkt als Funktion der charakteristischen Geschwindigkeit \bar{u}_0 und des begrenzenden Holdups ε_f mit:

$$u_{df} = 2 \bar{u}_0 \varepsilon_f^2 (1 - \varepsilon_f) \quad (4.3)$$

$$u_{cf} = \bar{u}_0 (1 - \varepsilon_f)^2 (1 - 2 \varepsilon_f)$$

Wird \bar{u}_0 eliminiert und nach ε_f aufgelöst erhält man aus den Gleichungen 4.3 die Beziehung:

$$\varepsilon_f = \frac{|(u_d / u_c)^2 + 8 (u_d / u_c)|^{1/2} - 3 u_d / u_c}{4 (1 - u_d / u_c)} \quad (4.4)$$

Diese Gleichung besagt, daß am Flutpunkt der Holdup nur eine Funktion des Volumenstromverhältnisses ist.

Für die Durchmesserberechnung kennt man nun den Holdup am Flutpunkt durch Gleichung 4.4 worin das Phasenverhältnis u_d/u_c meistens durch das Fließschema vorgegeben ist. Damit kann aus den Gleichungen 4.3 u_{cf} und u_{df} unter Einbeziehen der Flutpunktskorrelationen für \bar{u}_0 aus Tabelle 4.1 berechnet werden. Der Mindestdurchmesser der Kolonne ergibt dann aus Gleichung 4.1. Der wirkliche Kolonnendurchmesser wird aus Sicherheitsgründen bis zu 25 % größer gewählt.

Die in Tabelle 4.1 mitgeteilte Korrelationsgleichung von Thornton /74/ für \bar{u}_0 wurde durch Dimensionsanalyse gewonnen und die Exponenten aus den gemessenen Phasengeschwindigkeiten u_{cf} und u_{df} am Flutpunkt ermittelt.

Die bisher umfangreichsten Untersuchungen zur Ermittlung der Flutpunktdaten in gepulsten Siebbodenkolonnen wurden von Mc'Allister /75/ und von Groenier, Mc'Allister und Ryan /76/ durchgeführt. Für die in Tabelle 4.2 angegebenen Variablen

wurden über 1200 Flutpunktsdaten ermittelt und die in Tabelle 4.1 aufgeführte dimensionslose Korrelationsgleichung entwickelt. Darin sind die Gleichungen 4.3 berücksichtigt. Eine qualitative Abhängigkeit des maximalen Durchsatzes von den äußeren Variablen kann wie folgt angegeben werden:

Der maximale Durchsatz pro Flächeneinheit nimmt zu mit der Steigerung von Grenzflächenspannung, Dichte der kontinuierlichen Phase, Lochdurchmesser, freier Querschnittsfläche, Siebbodenabstand und Phasenverhältnis kontinuierlich zu dispers. Eine Abnahme des maximalen Durchsatzes wurde erreicht mit Zunahme von Amplitude, Viskosität der kontinuierlichen Phase und Dichte der dispersen Phase. Der Autor konnte keinen Einfluß des Durchmessers der Kolonne und der Viskosität der dispersen Phase auf die Flutpunktsdaten feststellen.

Die Anwendung der in Tabelle 4.1 angegebenen Gleichungen gelten nur für Systeme, die frei von gelöstem Stoff sind. Groenier et al. /76/ führten zwar einige wenige Versuche mit Stoffaustausch und verschiedenen Siebbodenmaterialien durch, erhielten aber keine gute und reproduzierbare Übereinstimmung der Meßwerte mit der angegebenen Gleichung. Der Flutpunkt wird beeinflusst durch physikalische Größen wie z.B. Tropfengeschwindigkeit und Tropfendurchmesser. Diese sind aber mit abhängig vom Stoffaustausch und der Austauschrichtung. Des weiteren können radioaktive Spaltprodukte einen Einfluß auf die Flutpunktsdaten ausüben, indem sie die Stoffparameter, insbesondere die Grenzflächenspannung verändern. Diese Vorgänge bei Anwesenheit radiologischer Effekte /2/ sind bis jetzt noch nicht vollständig bekannt.

Ebenfalls können Einflüsse auf den maximalen Durchsatz, die durch besondere Konstruktion und Meßtechniken bedingt sind, eine Rolle spielen. So stellten De Witte und Geens /77/ fest, daß bei Messungen der Phasengrenzfläche im unteren Dekanter nach dem "Air tube" Prinzip, durch die dadurch bedingte

Anwesenheit einer dritten Phase (Luft) der maximale Durchsatz bis zu 30% gesteigert wurde.

Nach Klicka und Cermak /79,80/ lassen sich die experimentell erhaltenen Flutpunktsdaten nur sehr ungenau bestimmen und sind nach einigen Messungen kaum reproduzierbar. Die Autoren beschritten den Weg über eine Analyse der Hydrodynamik des dispergierten Systems. Ihren Überlegungen legen sie folgende Voraussetzung zu Grunde, die sie durch fotografische Aufnahmen an Kolonnen bestätigt fanden.

- die Koaleszenz ist vernachlässigbar, d.h., daß der größte Teil der Tropfen ihre Individualität beim Durchgang durch die Kolonne bewahrt
- der Zweiphasenfluß in der Kolonne durch die Siebbodenlöcher wird nicht gestört.

Aus einem Vergleich, der in der Literatur aufgeführten Daten und Widerstandsgesetze bei der Umströmung von starren Kugeln und Tropfen mit beweglichen Oberflächen unter Einfluß der Pulsation, ziehen die Autoren folgende Schlüsse:

- der Tropfen verhält sich unter den gegebenen Bedingungen in einer Siebbodenextraktionskolonne wie eine starre Kugel.
- Die Pulsierbewegung hat keinen Einfluß auf die durchschnittliche Steiggeschwindigkeit der Tropfen.

Beim weiteren Vorgehen wird angenommen, daß bis auf eine kurze Anlaufzone, in der die Dispergierung stattfindet, das Tropfenvolumen und der mittlere Durchmesser über die Länge des Extraktionsapparates konstant bleibt. Werden die Schnittflächen der Tropfen in einer Querschnittsebene der Kolonne addiert und durch den Apparatequerschnitt dividiert, erhält man die Gesamtquerschnittsfläche der Tropfen in dimensionsloser Form, die dem Holdup ϵ gleichgesetzt wird. Man kann sich den Gegenstromfluß dann so vorstellen, daß die dispergierte Phase den Apparat im Querschnitt ϵ und die kontinuierliche Phase im

Querschnitt $1 - \epsilon$ durchläuft. Die Summe der Geschwindigkeiten u_d und u_c bezogen auf die zuständigen Querschnittsflächen ergibt die mittlere relative Geschwindigkeit der Phasenflüsse

u_ϵ

$$u_\epsilon = \frac{u_d}{\epsilon} + \frac{u_c}{1-\epsilon} \quad (4.5)$$

Analog der Schwarmgeschwindigkeit von Partikeln ist die mittlere Relativgeschwindigkeit u_ϵ eine Funktion des Holdups und der Relativgeschwindigkeit des Einzeltropfens \bar{u}_t

$$u_\epsilon = \bar{u}_t f(\epsilon) \quad (4.6)$$

Die Gesetze der Umströmung starrer Kugeln können als abgesichert gelten, so daß mit der Kenntnis des Tropfendurchmessers, u_t , aus den tabellierten Werten von Perry /81/ berechnet werden kann. Abb. 4.1 zeigt die von Klicka und Cermak gewonnenen Ergebnisse an einer Laborkolonie von 60 mm Durchmesser für das System $H_2O - 40\% \text{ TBP-Kerosin}$. Die untersuchten Bereiche sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Der mittlere Tropfendurchmesser wurde durch photographische Aufnahmen und der mittlere Holdup durch Absperren der Zuflüsse ermittelt. Die Korrelationsgleichungen, die die Meßergebnisse mit einer Streuung von $\pm 21\%$ wiedergeben lauten:

$$\frac{u_d}{\epsilon} + \frac{u_c}{1-\epsilon} = \bar{u}_t \quad \text{für } \epsilon \leq 0.09 \quad (4.7)$$

$$\frac{u_d}{\epsilon} + \frac{u_c}{1-\epsilon} = 0,24 u_t \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^{0.61} \quad 0.09 < \epsilon < 0.4$$

Erste Gleichung sagt aus, daß bei geringem Dispersionsgrad, wie sie im Mixersettler- und Übergangsbereich vorherrschen, nur eine geringfügige oder keine Tropfenwechselwirkung stattfindet, das bedeutet, daß der Korrekturfaktor in Gleichung 4.6 $f(\epsilon) = 1$ ist.

Die praktische Verwendung der Gleichungen 4.7 ist zweifelhaft. Durch Vorgabe eines als optimal angesehenen Holdups ϵ und Tropfendurchmessers d kann die Gesamtgeschwindigkeit ($u_d + u_c$) für ein gegebenes Volumenstromverhältnis ermittelt und der Kolonnendurchmesser bestimmt werden. Es liegen aber keine Informationen vor, bei welcher Geometrie der Einbauten und Pulsationsintensität diese Bedingungen geschaffen werden.

Bei der Übertragung auf Kolonnen größerer Durchmesser (Klicka und Cermak geben den scale-up Faktor nicht an) stimmten die dort gemessenen Werte mit den nach den Gleichungen 4.7 berechneten gut überein. Dies steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Mc Allister /75/, die keinen Einfluß des Kolonnendurchmessers auf die Flutpunktsdaten erkennen konnten.

Es besteht also Anlaß zur Vermutung, daß bezüglich der Flutpunktsdaten ein scale up unproblematisch ist.

4.2 Berechnung der Kolonnenhöhe

Alle bisherigen Aussagen dieses Berichtes dienen dem Verständnis der komplexen, gekoppelten Strömungs- und Stoffübertragungs-Vorgänge, die bei der Auslegung von Kolonnenextraktoren, insbesondere bei der Berechnung der Kolonnenhöhe eine entscheidende Rolle spielen. Es ist deshalb einleuchtend, daß die Höhe eines Extraktionsapparates nicht nach einfachen Prinzipien berechnet werden kann.

Um einen Einblick zu geben, wie die Größen der Strömungs- und Stoffübertragungs-Vorgänge gekoppelt werden müssen, um das Konzentrationsprofil entlang der Kolonne und daraus resultierend die Kolonnenhöhe zu bestimmen, sollen die von Smoot/82/ gemachten Voraussetzungen kurz wiedergegeben werden.

- Die Arbeitsweise der Kolonne liegt im Emulsionsbereich. Die disperse Phase kann dann unter der Voraussetzung, daß ein einheitliches Tropfenspektrum vorhanden ist, wie eine zweite kontinuierliche Phase behandelt werden.

- Gegenläufiger Phasenfluß.
- Massentransport von der dispersen in die kontinuierliche Phase.
- Längsvermischungskoeffizient E_x , E_y gemäß der Definition im Kapitel 3.
- Konzentrationsgradient tritt nur in axialer Richtung auf.
- Stationärer Betrieb; Hauptflüsse sind konstant
- Keine Stoffquellen oder Senken im System.
- Der Massentransport über die Oberfläche erfolgt nach der Zweifilmtheorie.
- Das Produkt $k_{ox} \cdot a$ d.h. der Gesamttransportkoeffizient ist über die Länge der Kolonne konstant.

Unter diesen Voraussetzungen gelten die Gleichungen 3.4 und 3.5. Andere Voraussetzungen, wie z.B. Umkehrung der Stoffaustauschrichtung und Gesamttransportkoeffizient bezogen auf die Y-Phase, ändern an der grundsätzlichen Vorgehensweise bei der Berechnung der Konzentrationsprofile nichts. Die Kopplung der beiden Differentialgleichungen über die Gleichgewichtskonzentration X^* ergibt eine Differentialgleichung 4. Ordnung, zu deren Lösung 4 Randbedingungen notwendig sind. Im allgemeinen werden für kontinuierlich arbeitende Extraktionskolonnen die erstmals von Danckwerts /10/ abgeleiteten Randbedingungen verwendet. Mit den oben genannten Voraussetzungen und unter Gültigkeit eines konstanten Verteilungskoeffizienten konnte das Konzentrationsprofil von Smoot und Babb /82, 83/, Miyauchi und Vermeulen /84/ gelöst werden. Die Lösung des Konzentrationsprofils in der Kolonne für beide Phasen lautet in allgemeiner Form:

$$\begin{aligned} X &= X(\text{NTU}_{\text{ox}}, \lambda, \text{Pe}_x, \text{Pe}_y, Z) \\ Y &= Y(\text{NTU}_{\text{ox}}, \lambda, \text{Pe}_x, \text{Pe}_y, Z) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Der Extraktionsfaktor $\lambda = \text{NU}_x / \text{U}_y$ ist durch das Stoffsystem und das chemische Fließbild meistens vorgegeben und ist apparateunabhängig. Pe_x und Pe_y beschreiben die Längsvermischung in beiden Phasen und NTU_{ox} die wahre Anzahl der gesamten Stoffübergangseinheiten. Die zuletzt genannten dimensionslosen Größen enthalten die Kolonnenhöhe und sind eine Funktion der Betriebsvariablen, der Geometrie der Kolonne sowie ihrer Einbauten. Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Pe-Zahlen wurde in Kapitel 3 behandelt. NTU_{ox} kann bei Kenntnis der Stoffdurchgangszahl und der Stoffaustauschfläche berechnet werden.

In Anlehnung an die Rektifikation und Absorption in kontinuierlichen Kolonnen wendet man auch für Extraktionskolonnen das HTU-NTU Konzept zur Berechnung der Kolonnenhöhe an. Zur Erfüllung einer Trennaufgabe sind eine Anzahl von Trennstufen n erforderlich, die realisiert werden durch Hintereinanderschaltung von n Mixersettlern gleicher Größe, deren Ausgangsströme bezüglich der Konzentrationen an auszutauschendem Stoff im Gleichgewicht stehen. Wird zwischen den Ausgangsströmen kein Gleichgewicht erreicht, so ist eine größere Anzahl Mixersettler erforderlich (vergl. Abb. 3.3). Dieses Konzept wird auf kontinuierlich arbeitende Kolonnen übertragen, indem gefragt wird, wie hoch muß ein Kolonnenabschnitt werden, um eine Trennstufe zu verwirklichen? Das Produkt aus der Höhe einer Übertragungseinheit HTU und der Anzahl der Übertragungseinheiten NTU liefert die Kolonnenhöhe.

In der Literatur werden oft verschiedene Begriffsbestimmungen verwendet. Es soll hier der Versuch gemacht werden, die verschiedenen Definitionen der HTU und NTU-Werte aufzuzeigen. Unter Einbeziehung der Längsvermischung in einer kontinuierlich arbeitenden Kolonne kommt man zu drei verschiedenen HTU bzw. NTU-Werten.

Wahrer HTU-NTU Wert

Der wahre HTU-Wert ist definiert als das Verhältnis der Volumenstromdichte der betrachteten Phase zu dem Produkt aus tatsächlichem Gesamtstoffübergangskoeffizienten und der Austauschfläche.

$$HTU_{ox} = \frac{u_x}{k_{ox} \cdot a} \quad (4.8)$$

Entsprechend ist die Anzahl der wahren Stoffübergangseinheiten für eine gegebene Kolonnenhöhe

$$NTU_{ox} = \frac{H}{HTU_{ox}} = \frac{k_{ox} \cdot a \cdot H}{u_x} \quad (4.9)$$

Gemessener oder scheinbarer, innerer HTU-NTU-Wert

Durch Integration der gemessenen Konzentrationsprofile erhält man:

$$(NTU_{ox})_m = \int_{x_E}^{x_A} \frac{dx}{x^* - x} \quad (4.10)$$

Dazu ist erforderlich, daß die Konzentrationen entlang der Kolonne sowohl in der x- als auch in der y-Phase ($x^* = Y/N$) gemessen werden. Diese Messungen sind oft mit Schwierigkeiten verbunden, da streng darauf geachtet werden muß, daß die momentanen Konzentrationen in einem Kolonnenquerschnitt in jeder Phase erfaßt werden.

Folgende Betrachtung, soll den Unterschied zwischen NTU_{ox} und $(NTU_{ox})_m$ zeigen:

Gleichung 3.4 lautet für den stationären Fall in dimensionsloser Form:

$$\frac{1}{Pe_x} \frac{d^2x}{dZ^2} + \frac{dx}{dZ} + NTU_{ox}(x^* - x) = 0 \quad (4.11)$$

Wird Gleichung 4.11 mit dZ multipliziert durch $(x^* - x)$ divi-

diert und integriert erhält man;

$$\int_0^1 \frac{1}{Pe_x} \frac{d^2x}{dZ^2} \frac{1}{x^*-x} dZ + \int_{x_E}^{x_A} \frac{dx}{(x^*-x)} = - \int_0^1 NTU_{ox} \cdot dZ \quad (4.12)$$

In Gleichung 4.12 ist das zweite Integral auf der linken Seite der gemessene NTU-Wert nach Gleichung 4.10 und das Integral auf der rechten Seite der wahre NTU-Wert nach Gleichung 4.9. Die zweite Ableitung des ersten Integrals besitzt einen positiven Wert. Werden die Absolutbeträge von $(NTU_{ox})_m$ und NTU_{ox} betrachtet, so muß $(NTU_{ox})_m < NTU_{ox}$ sein. Die Werte werden gleich, wenn $Pe \rightarrow \infty$ d.h. keine Längsvermischung besteht. Gelingt es die zweite Ableitung aus dem gemessenen Konzentrationsprofil zu ermitteln, so können die Integrale auf der rechten Seite in Gleichung 4.12 gelöst werden und man erhält den wahren NTU_{ox} -Wert, aus dem die wichtige Größe die Stoffdurchgangszahl K_{ox} berechnet werden kann. Im allgemeinen wird der Konzentrationsprung am Ende der Kolonne (vergl. Abb. 3.2) nur schwer und ungenau erfaßt, bringt aber unter Umständen den größten Beitrag zum ersten Integral auf der linken Seite der Gleichung 4.12. Der Begriff scheinbarer Wert für $(NTU_{ox})_m$ rührt daher, daß Gleichung 4.10 kein vollständiges Integral von Gleichung 4.11 ist, und innerer Wert, da die Konzentrationsverhältnisse in der Kolonne zur Auswertung herangezogen werden.

Scheinbarer äußerer NTU-HTU-Wert

Dieser HTU oder NTU-Wert basiert auf der Annahme reiner Profpenströmung durch die Kolonne, d.h. Pe_x und $Pe_x \rightarrow \infty$. Für diesen Sonderfall erhält man als Lösung aus den Differentialgleichungen 3.4/3.5:

$$(NTU_{ox})_p = \frac{1}{1-\lambda} \ln \frac{x_E(1-\lambda) - Ny_E + \lambda x_A}{x_E - Ny_E} \quad (4.13)$$

$$(HTU_{ox})_p = \frac{H}{(NTU_{ox})_p}$$

Gleichung 4.13 stellt nichts anderes dar, als die mathematische Beschreibung des McCabe-Thiele-Diagramms und der $(NTU_{ox})_p$ -Wert ist identisch mit der theoretischen Stufenanzahl. In der Praxis geht man dabei so vor, daß in einer Laborkolonne der Höhe H für ein bestimmtes Flußverhältnis und Stoffsystem die Eingangs- und Ausgangskonzentrationen gemessen werden. Durch Anwendung der Gleichungen 3.14 erhält man den $(HTU_{ox})_p$ -, oder eine andere gebräuchliche Bezeichnung, den HETP-Wert (Height, Equivalent to one Theoretical Plate). Bei der Übertragung des HETP-Wertes auf Produktionskolonnen ist zu berücksichtigen, daß bei Änderungen der Strömungszustände über die Kolonnengänge und beim scale-up der HETP-Wert sich ebenfalls ändert.

Der Nachteil ist, daß im HETP-Wert zwar die Wirkung aller inneren Einflußgrößen enthalten ist, aber keine Informationen vorliegen, wie die Einzelgrößen zu bewerten sind bzw. welche Größenordnungen sie in Abhängigkeit der Betriebsvariablen haben. Zur Optimierung von Stoffaustauschapparaten bietet der HETP-Wert daher zu wenig Informationen.

Abb. 4.2 zeigt den Einfluß der Längsvermischung ausgedrückt durch Pe_x auf das Verhältnis $(HTU_{ox})_p/HTU_{ox}$. Das Verhältnis nimmt mit abnehmender Pe -Zahl und mit anwachsendem NTU_{ox} -Wert zu.

Liegen nun genügend Einzelinformationen über den Stoffaustausch selbst, d.h. NTU_{ox} oder HTU_{ox} und der Längsvermischung in beiden Phasen Pe_x und Pe_y als Funktion der Betriebsvariablen, Stoffparameter und geometrischer Einbauten vor, so kann die Höhe einer Kolonne aus der Bestimmung der Konzentrationsverläufe berechnet werden. Folgende Vorgehensweise ist dabei denkbar /82/:

- Es wird vorausgesetzt, daß die Konzentrationen der eingehenden Ströme sowie die Massenströme bekannt sind. Gefordert wird eine bestimmte Ausgangskonzentration in der Raffinatphase.
- Die Ausgangskonzentration der Extraktionsphase wird durch eine Massenbilanz bestimmt.

- Gültigkeit einer HTU_{ox} -Beziehung. Für eine gepulste Siebbodenkolonne hängt HTU_{ox} von folgenden Einflußgrößen ab:
 $HTU_{ox} = f(f, A, u_x, u_y, d, D, \mu_x, \mu_y, \Delta\rho, \sigma, \epsilon_s, D_x, D_y)$

- Gültigkeit einer Beziehung zur Bestimmung der Dispersionskoeffizienten E_x und E_y , die in der Regel von den selben oben aufgeführten Parametern abhängig sind.

An dieser Stelle erfolgt eine Optimierung von HTU_{ox} , E_x und E_y unter den Gesichtspunkten der Wirtschaftlichkeit und technischen Durchführbarkeit.

- Berechnung der Kennzahlen NTU_{ox} , Pe_x , Pe_y und Z mit einer unbekanntem Höhe H .

- Berechnung des Konzentrationsprofils über ein gültiges mathematisches Modell, z.B. durch Anwendung von Gleichung 4.8

- Vergleich der errechneten, mit der verlangten Ausgangskonzentration in der Raffinatphase. Wird dies nicht erreicht, dann erfolgt eine erneute Berechnung für eine veränderte Höhe H .

Die Längsvermischung kann nach Kapitel 3 mittels Tracermethoden in Abwesenheit von Stoffaustauschvorgängen unter der Voraussetzung, daß diese die Fluidodynamik nicht wesentlich verändert, bestimmt werden. Anders ist die Situation für eine Beziehung des HTU_{ox} -Wertes. Er wird berechnet mit der Stoffdurchgangszahl K_{ox} und der Austauschfläche a . Die Bestimmung der Austauschfläche a , z.B. durch die Ermittlung des Holdups und des mittleren Tropfendurchmessers in Abhängigkeit der äußeren Einflußgrößen, läßt sich mit der experimentellen Ermittlung der Längsvermischung koppeln. Die Bestimmung der Stoffdurchgangszahl aber, ist weder experimentell noch durch theoretische und halbempirische Beziehungen nach Kapitel 2 bis heute befriedigend gelöst. Man beschreitet daher meistens den Weg eine HTU_{ox} -Beziehung über Auswertung der Konzentrationsprofile

in beiden Phasen an einer Extraktionskolonne zu gewinnen. In Tabelle 4.4 sind Korrelationsgleichungen und ihre Gültigkeit für den HTU_{ox} Wert von Thornton /74/ Smoot und Babb /83/ angegeben. Die Kennzahlen wurden durch Dimensionsanalyse gebildet. Die Exponenten für die HTU_{ox} -Beziehung von Smoot und Babb /83/ wurden durch Auswertung der Konzentrationsprofile nach Gleichung 4.10 gewonnen. Die Beziehung ist daher nur gültig für nicht zu kleine Pe-Zahlen, d.h. $HTU_{ox} \sim (HTU_{ox})_m$. Abb. 4.3 verdeutlicht dies. Das Verhältnis $(NTU_{ox})/(NTU_{ox})_m$ über der Pe-Zahl für das System MIBK-Essigsäure - H_2O ist für $Pe > 5$ konstant und nur in diesem Bereich wurden die Experimente durchgeführt. In der mitgeteilten HTU_{ox} -Beziehung ist die Längsvermischung nicht enthalten und kann zur Berechnung der Höhe einer Siebbodenkolonne nur verwendet werden, wenn die Dispersionskoeffizienten in beiden Phasen bekannt sind.

Thornton /74/ verwendet die Grundgleichung 4.8 und beschreibt die Oberfläche a als Funktion des Holdups und des mittleren Tropfendurchmessers d . Der Tropfendurchmesser wiederum wird als Funktion der charakteristischen Tropfengeschwindigkeit \bar{u}_0 gemäß der Definition nach Kapitel 4.1 dargestellt und die Stoffdurchgangszahl k_{ox} durch eine modifizierte Stanton-Zahl die sich aus den dimensionslosen Kennzahlen Re , Sc und Sh zusammensetzt. Die Exponenten C_2 und die Konstante C_1 sind vom Stoffsystem abhängig. Thornton berücksichtigt die Längsvermischung durch den Term $(u_d/u_c)^{0.5}$. Das bedeutet, daß die angegebene Beziehung für den HTU_{ox} -Wert nicht im Sinne von Gleichung 4.8 gültig ist, sondern mehr dem HETP-Wert entspricht.

Ein anderer anschaulicher Weg zur Berechnung der Kolonnenhöhe wird von Stemerding und Zuiderweg /85/ benutzt und von Marr et al. /86/ für die Anwendung auf gerührte Gegenstromextraktoren diskutiert. Danach setzt sich die scheinbare Übertragungshöhe aus dem längsvermischungsfreien HTU_{ox} -Wert und der Höhe einer Dispersionseinheit HDU zusammen.

$$\text{HETP} = \text{HTU}_{\text{Ox}} + \text{HDU} \quad (4.14)$$

Die Extraktorhöhe kann dann bei Kenntnis der theoretischen Stufenanzahl bestimmt werden. Für den Fall, daß der Extraktionsfaktor 1 ist und das Dispersionsmodell nach Miyauchi /84/ gültig ist, erhält man für eine bestimmte Kolonnenhöhe:

$$\text{HDU} = \frac{E_x}{u_x} + \frac{E_y}{u_y} \quad (4.15)$$

Die Terme $\frac{E_i}{u_i}$ können ihrer Dimension nach als Mischungshöhen charakterisiert werden.

Es liegt nahe, bei diesem Konzept eine HDU-Beziehung unabhängig vom Stoffaustausch aufzustellen und die Stoffübergangswiderstände getrennt in geeigneten Versuchseinrichtungen zu messen. Der HDU-Wert ist mit eine Funktion des Extraktionsfaktors λ , der aus dem Verhältnis der Massenströme und dem Verteilungskoeffizient gebildet wird. Solange der Verteilungskoeffizient linear ist und die Stoffparameter weitgehend konzentrationsunabhängig sind, ist diese Vorgehensweise berechtigt.

Bei der Uranextraktion dagegen besteht eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten, zudem sind durch Anwesenheit von chemischen Reaktionen in der Phasengrenzfläche die Stoffübergangswiderstände konzentrationsunabhängig. Der HDU-Wert kann dann nicht mehr unabhängig vom Stoffaustausch bestimmt werden.

4.3 Scale up von gepulsten Siebbodenkolonnen

Unter scale up versteht man die Übertragung vom Labormaßstab oder halbtechnischen Anlagen auf technische Betriebskolonnen. Um das scale up auf Betriebskolonnen sicher durchführen zu können, reicht es nach Treybal /87/ nicht aus, allein den Massentransport zu betrachten, sondern es sind auch gewisse

Merkmale der Prozesschemie bei den Untersuchungen im Labor und halbtechnische Anlagen mit zu berücksichtigen. So erfährt das Solvent durch verschiedene Waschstufen für die Wiederverwendung eine chemische Änderung, die sowohl die Verteilungskoeffizienten, als auch die physikalischen Stoffparameter und damit die Strömung beeinflussen. Je nach Dauer der Rezyklizeit können sich im Solvent grenzflächenaktive Stoffe ansammeln, die einmal die Grenzflächenspannung vermindern und zum anderen einen zusätzlichen Stoffübergangswiderstand hervorrufen. Beide bewirken gewöhnlich eine geringere Stoffaustauscheffizienz. Gerade in der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen spielen diese Effekte beim scale up eine große Rolle, da bei Untersuchungen der Extraktionsvorgänge in halbtechnischen Anlagen die radiologischen - und Verschmutzungseffekte /2/ durch Spaltprodukte aus Sicherheits- und Kostengründen nicht in die Untersuchungen mit aufgenommen werden können.

Grundsätzlich lassen sich die Faktoren, die den Massentransport beeinflussen und bei der Übertragung auf größere Extraktionsapparate berücksichtigt werden müssen, wie folgt aufgliedern:

- Das chemische System, die Konzentrationen der Komponenten und die physikalischen Stoffparameter unter Berücksichtigung grenzflächenaktiver Substanzen und anderer Effekte, die diese beeinflussen.
- Gesamtfluß pro Flächeneinheit durch den Extraktor; Flußverhältnis
- Welche Phase ist die kontinuierliche, welche die disperse ?
Richtung des Stofftransportes
- Konstruktionsmaterial und seine Benetzungseigenschaften
- Tropfengröße und Tropfenverteilung; Holdup
- Längsvermischung

- Eindeinflüsse durch die Dekanter

Wird in Systemen der Stofftransport durch die Fluidodynamik kontrolliert, ist eine direkte Übertragung auf größere Kolonne möglich, sofern die oben genannten Faktoren bei gleicher Geometrie der Einbauten in Versuchs- und technischer Anlage übereinstimmen. Nach den Ähnlichkeitsgesetzen bedeutet dies z.B. gleiche Reynolds- und Peclet-Zahlen. Die Reynolds- und Peclet-Zahl beeinflusst den Stofftransport und die Weberzahl die Tropfengröße und Tropfenverteilung.

Tatsächlich wird aber bei der Übertragung der Höhe von Versuchsanlagen auf technische Anlagen im allgemeinen eine geringere Stoffaustauschwirksamkeit erzielt, während der übertragene Flächendurchsatz meist unproblematisch ist. Brandt, Reissinger und Schröter /88/ benutzten bei der Übertragung die Beziehung von Thornton /71/ Gleichung 3.22. Sie geben an, daß die mit Gleichung 3.23 ausgelegten Kolonnen bisher alle, die an die Trennleistung gestellten Anforderungen übertrafen. Welche Sicherheit in dieser Auslegung enthalten ist, ist noch unklar, da die gezielte Rückinformation aus den Betrieben selten ausreichend ist. Die Effekte, die zur Reduzierung der Stoffaustauscheffizienz beim scale up führen, sind bis heute noch kaum bekannt und systematisch untersucht. Treybal /87/ vermutet, daß in der Hauptsache Wandeinflüsse und eine verstärkte Längsvermischung bei der Durchmesserergrößerung dafür verantwortlich sind. Nach bisherigen Untersuchungen über die Längsvermischung (siehe Kapitel 3) ist aber zu erwarten, daß diese eher kleiner wird oder unabhängig vom Durchmesser ist. Einen Einfluß hat auch die verstärkte Kanalbildung, die durch Änderung von Konstruktionseinheiten bei technischen Kolonnen hervorgerufen wird. Schlünder /89/ untersuchte den Stofftransport in einem Rohrbündelsystem unterschiedlicher Durchmesser. Seine Schlußfolgerung ist:

Technische Kontaktapparate bilden immer ein System von parallelen Kanälen unterschiedlichen Durchmessers. Sofern der

Austausch in solchen Apparaten im Ganzen weder vollkommen noch ganz und gar unvollkommen ist, setzt er sich bei hinreichend großem Durchmesserspektrum im wesentlichen aus vollkommenen und gänzlich unvollkommenen Teilaustauschvorgängen zusammen. Es kann vorkommen, daß der Prozeß von gänzlich unvollkommenen Teilaustauschvorgängen beherrscht wird. In diesem Fall ist der gesamte Austauschvorgang (NTU-Wert) bei konstanter Verteilung der Strömungswiderstände unabhängig vom Durchsatz und damit auch unabhängig vom Diffusionskoeffizienten sowie in weiten Bereichen unabhängig von der Größe der Phasengrenzfläche. Eine Beeinflussung des Stoffüberganges wäre demnach nur durch eine Vergleichmäßigung der Durchmesser der parallelen Strömungswege in den entsprechenden Kontaktapparaten möglich. Auf Extraktionskolonnen übertragen bedeutet dies, daß z.B. durch wenige große aber kontinuierlich gebildete Tropfen der Stoffaustauschvorgang wesentlich beeinflusst wird. Im Vergleich zu der Gesamtheit der kleinen Tropfen, besitzen die großen Tropfen ein großes Volumen, aber eine kleine Stoffübergangsfläche und durchströmen den Kontaktraum durch die größere Aufstiegs geschwindigkeit in kürzerer Zeit.

5. Zusammenfassung

In idealen Stoffsystemen sind die grundlegenden Einzelphänomene unter vereinfachten Randbedingungen in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht. Insbesondere in den Fällen, die einer analytischen Behandlung leichter zugänglich sind, so etwa beim kontinuierlichen Aufstieg von Einzeltröpfchen, bestehen bezüglich des Strömungsverhaltens und der Stoffübertragung nur noch punktuelle Wissenslücken. Dies sind jedoch nur Teilaspekte der Gesamtprobleme bei flüssig-flüssig Extraktoren.

Obwohl gepulste Siebbodenkolonnen in großtechnischen Produktionsprozessen der chemischen Industrie, sowie in jüngerer Zeit in der Hydrometallurgie und in der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen in großer Zahl eingesetzt werden, ist heute keine Methode zur sicheren rechnerischen Auslegung derartiger Trennapparate bekannt. Vielmehr wird der Weg über eine Laboranlage und anschließenden Zwischenschritt zur technischen Lösung eines vorgegebenen Trennproblems beschritten.

Die Literaturübersicht ist unter dem Bemühen erstellt, neuere Beiträge einschlägigen Veröffentlichungen gegenüberzustellen. Zur Beschreibung der Vorgänge in Extraktionskolonnen sind Ansätze vorhanden, die wesentlich zum Verständnis beitragen. Die Kopplung dieser Effekte, die zur Berechnung von Konzentrationsprofilen führt und erst eine Dimensionierung und Optimierung von Kolonnen ermöglicht, ist noch ein ungelöstes Problem.

6. Nomenklatur

A	=	Amplitude	
C	=	Konstante	
D	=	Diffusionskoeffizienten	
	=	Kolonnendurchmesser	
E	=	Dispersionskoeffizient	
F	=	Kolonnenquerschnittsfläche	
H	=	Kolonnenhöhe	
	=	Reaktionsraumhöhe	
K	=	Koaleszenzkonstante	
	=	Einflußgröße auf den Stoffdurchgang	
L	=	Wegstrecke, Länge	
M	=	Molekulargewicht	
N	=	Verteilungskoeffizient	
Q	=	Kielwasservolumen	
R	=	Düsenradius	
T	=	Temperatur	
S	=	Laplace Operator	
U	=	Leerrohrgeschwindigkeit (Volumenstromdichte)	
V	=	Volumen	
\dot{V}	=	Volumenstrom	
$X, Y = \frac{x}{x_e} \frac{y}{y_e}$		dimensionslose Konzentration	
$Z = \frac{z}{H}$		dimensionslose Länge	
L, T	=	kontaktierte Volumenströme	
HTU	=	Höhe einer Übertragungseinheit	
NTU	=	Anzahl der Übertragungseinheiten	
Re	=	$\frac{A \cdot f \cdot d_k}{\epsilon_s \cdot V_c}$	Reynoldszahl
Sc	=	$\frac{V}{D}$	Schmidt-Zahl
Sh	=	$\frac{\beta \cdot \delta}{D}$	Sherwood-Zahl
Pe	=	$\frac{u \cdot H}{E}$	Péclet-Zahl
We	=	$\frac{\rho \cdot u^2 \cdot d}{\sigma}$	Weberzahl
St	=	$\frac{Sh}{Re \cdot Sc}$	Stantonzahl

a	=	volumenbezogene Oberfläche
c	=	Konzentration
d	=	Tropfendurchmesser Düsendurchmesser
d_s	=	Sauter-Durchmesser
e	=	Energiedissipationsdichte
f	=	Frequenz
g	=	Erdbeschleunigung
h	=	Abstand, Länge
h_m	=	Mischungshöhe
k	=	Stoffdurchgangskoeffizient
n	=	Stufenanzahl
\dot{n}	=	Massenstromdichte
n^*	=	Dispersionsstrom
s	=	Erneuerungsfaktor
t	=	Zeit
u	=	Geschwindigkeit
v	=	Geschwindigkeit
v_s	=	slip velocity
z	=	Anzahl Koordinate
z_0	=	Gesamtanzahl
x,y	=	Konzentration kontaktierter Phasen
α	=	dimensionsloses Rückflußverhältnis
β	=	Stoffübergangskoeffizient
δ	=	Wirbelanzahl in einer Stufe; Filmdicke
$\epsilon = \frac{V_d}{V}$	=	Holdup
ϵ_s	=	freie Siebbodenfläche
λ	=	Extraktionsfaktor
μ	=	Zähigkeit
$\mu_{1/2}$	=	mittlere Verweilzeit
ν	=	Kinematische Zähigkeit
ρ	=	Dichte
σ	=	Grenzflächenspannungskoeffizient
ψ	=	Korrekturfaktor

Δ = Differenz
 θ = dimensionslose Zeit
= Abtrennwinkel

Indices:

A = Ausgang
B = Bodenabstand
E = Eingang
 E_x = Dispersionskoeffizient der x-Phase
K = Kolonne
Kontakt
O = ohne Pulsation
P = mit Pulsation
T = Tropfen
V = Versuchsanlage = techn. Anwendung
A,B = kontaktierte Phasen
 \bar{c} = kontinuierliche Phase
d = disperse Phase
f = Flutpunkt
g = Gleichgewicht
i,n = Variable
m = gemessen
o = over all
p = Pfropfenströmung
s = starr
t = terminal
= turbulent

x,y = Phasen

0 = Eintritt
= gesamt
* = Gleichgewicht

7. Literaturverzeichnis

- /1/ C. Hanson: Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Sauerländer Aarau und Frankfurt/M. (1974).
- /2/ G. Koch: Die chemische Aufarbeitung der bestrahlten Kernbrennstoffe, Chemiker-Zeitung, 101. Jahrgang (1977), Nr. 2,64
- /3/ H. Goldacker: Extraktionsapparate bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, Chemie-Technik, 4. Jahrgang (1975), Nr. 3,83
- /4/ A. Cappelli, P. Trambite: Die Bedeutung der chemischen Reaktionstechnik für die Industrie, Chem. Ing. Techn. 49 (1977) Nr. 1,5
- /5/ R. E. Treybal: Liquid Extraction, Mc-Graw-Hill, New York (1963).
- /6/ K. Bauckhage, H.-D. Bauermann, E. Blaß, H. Sauer, M. Stölting, J. Tenhumberg, H. Wagner: Zur Auslegung von Apparaten der Flüssig/Flüssig-Extraktion, Chem. Ing. Techn. 47. Jahrgang (1975) Nr. 5,169
- /7/ E. W. Hirschel: Transportgrößen in der Strömungsmechanik II, Seminarreihe 1971-72, Porz-Wahn, DFVLR-Institut für Angewandte Gasdynamik 1973.
- /8/ W. K. Lewis, W. Whitman: Principles of Gas Absorption, Ind. Engng. Chem. 16 (1924), 1215
- /9/ R. Higbie: The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 31 (1935), 365
- /10/ P.V. Danckwerts: Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption, Ind. Engng. Chem. 43 (1951) 6,1460

- /11/ H. Sawistowski: Influence of Mass-Transfer-Induced Marangoni Effects on Magnitude of Interfacial Area and Equipment Performance in mass Transfer Operations, Chem. Ing. Techn. 45. Jahrgang 1973/Nr. 18, 1114
- /12/ H. Sawistowski, G. E. Goltz: The Effect of Interface Phenomena on Mass-Transfer Rates in Liquid-Liquid Extraction, Trans. Instr. Chem. Engrs., Vol. 41 (1963), 174
- /13/ M. J. Schwuger: Zur Wirkungsweise von Tensiden in technischen Prozessen, Chem. Ing. Techn. 44. Jahrgang (1972) Nr. 6, 374
- /14/ W. Nitsch und K. D. Heck: Zur hydrodynamischen Stoffübergangshemmung durch Adsorptionsschichten an flüssig/flüssig Phasengrenzen, Wärme- und Stoffübertragung 9 (1976), 53
- /15/ H. Brauer: Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmung, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt/M. 1971.
- /16/ P. Grassmann: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt/M. 1970.
- /17/ L. E. M. de Chazal, J. T. Ryan: Formation of Organic Drops in Water, C.I.Ch.E. Journal, Vol. 17, Nr. 5 (1971), 1226
- /18/ H. Schmidt: Bubble Formation and Heat Transfer During Dispersion of Superheated Stream into Saturated Water, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 20 (1977), 635
- /19/ Y. P. Saradhy, R. Kumar: Drops Formation at Sieve Plate Distributor, Ind. Eng. Chem., Prozess Des. Dew., Vol. 15, Nr. 1 (1976), 75
- /20/ J.O. Hinze: Fundamental of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersions Processes, A.I.Ch.E. Journal Vol. 1, Nr. 3 (1955), 285.

- /21/ M.H.I. Baird , S.J. Lane: Drop Size in Holdup in a Reciprocating Plate Extraction Column, Chem. Eng. Science, Vol. 28 (1973), 947

- /22/ U. Haas, H. Schmidt-Traub, H. Brauer: Umströmung kugelförmiger Blasen mit innerer Zirkulation, Chem. Ing. Techn. 44. Jahrgang (1972) Nr. 18, 1060

- /23/ M. Linton, K. L. Sutherland: Transfer from a Sphere into a Fluid in Laminar Flow, Chem. Engng. Sä. 12 (1960), 214

- /24/ C. O. Hendrix, S. H. Dave, H. F. Johnson: Translation of Continuous Phase in the Wakes of Single Rising Drops, Amer. Inst. Chem. Engrs. J. 13 (1967), 1072

- /25/ P. P. Wegener, I. Y. Parlange: Spherical-Cap Bubbles, Annual Review of Fluid Mechanics, Vol. 5, (1973), 168

- /26/ P.-R. Schöneborn: The Interactions Between a Single Particle and an Oscillating Fluid, Int. J. Multiphase Flow, Vol. 2 (1975), 307

- /27/ R. M. van Oeveren, G. Houghton: Levitation and Counter-Gravity motion of spheres by Non-Uniform Hydrodynamic Oscillation, Chem. Engng. Sci. 26 (1971), 1958

- /28/ G. V. Jeffreys, J. L. Hawksley: Coalescence of Liquid Droplets in Two-Component-Two-Phase Systems, Amer. Inst. Chem. Engrs. J. 11 (1965), 413

- /29/ S. Vijayan, A. B. Ponter: Drop/Drop and Drop/Liquid Coalescence in Primary Liquid/Liquid Dispersion separators, Chem. Ing. Techn. 47 Jahrgang, Nr. 18 (1975), 748

- /30/ M. A. Delichatsios, R. F. Probstein: The Effect of Coalescence on the Average Drop Size in Liquid-Liquid Dispersions, Ind. Eng. Chem., Fundam. Vol. 15, Nr. 2 (1976), 134

- /31/ S. M. Rajan, W. J. Heideger: Drop Formation Mass Transfer, Amer. Inst. Chem. Eng. Vol. 17, Nr. 1 (1971), 202
- /32/ B. D. Marsh, W. J. Heideger: Mass Transfer From Free Drops, Ind. Engng. Chem. Fund. Vol. 4, (1965), 129
- /33/ Ir. L. H. de Nie: Practical Application of Drops, Chemical and Process Engineering, April 1969, 133
- /34/ M. Yamaguchi, T. Fujimoto, T. Katayama: Experimental Studies of Mass Transfer Rate in the Dispersed Phase and Moving Behavior For Single Oscillating Drops in Liquid-Liquid Systems, Journal of Chem. Engineering of Japan, Vol. 8, Nr. 5, (1976), 361
- /35/ L. Finsterwalder: Über die Extraktionskinetik von Plutonium IV und Uran VI im Purex-Prozess, Dissertation 1968.
- /36/ H. Linde, K. Winkler: Über den Einfluß der erzwungenen Konvektion auf die hydrodynamische Stabilität der fluiden Phasengrenze beim Stoffübergang, Zeitschr. Phys. Chem. (1964), 207
- /37/ W. Otto, R. Streicher, K. Schügerl: Influence of Surface Active Agents on the Mass Transfer Across Liquid-liquid Interfaces, Chem. Engng. Sci., Vol. 28, (1973), 1777
- /38/ W. Otto, K. Schügerl: Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen auf den Stoffübergang an der Phasengrenze flüssig-flüssig, Chem. Ing. Techn., 45 Jahrgang, Nr. 8 (1973), 563
- /39/ I. Dunn, L. Lapidus, J. C. Elgin: The Influence of Mass Transfer on a Countercurrent Liquid-Liquid Fluidized System, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 11, Nr. 1 (1965), 158
- /40/ A. H. P. Skelland, A. V. Shah: Extraction with Oscillating Droplets in a Perforated-Plate Column, Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev., Vol. 14, Nr. 4 (1975), 379

- /41/ F. Widmer: Tropfengröße, Tropfenverhalten und Stoffaustausch in pulsierten Füllkörper-Extraktionskolonnen, Chem. Ing. Techn. 39. Jahrgang, Heft 15 (1967), 900

- /42/ Widmer, F., Methoden zur Ermittlung der Vermischungseffekte in durchströmten Apparaten, Chem. Rundschau 26, (1975), 2

- /43/ Young, E.F.; New Tool Analyzes Mixing Stages, Chem. Eng. 64 (1957), 241.

- /44/ Hartland, S.; Mecklenburg, J.C.; A comparison of differential and stagewise counter current extraction with backmixing, Chem. Eng. Sci. Vol 21 (1966) 1209.

- /45/ Prochazka, J.; Landau, I.; Extraction with Back-mixing, Chem. Prozess Eng., Vol. 15, No. 4 (1976) 51

- /46/ Pratt, H. R.C., A Simplified Analytical Design Method for Differential Extractor with Backmixing Part I, Ind. Eng. Chem. Prozess. Des. Dev., Vol. 15, No. 1 (1976) 34

- /47/ Pratt, H.R.C., A Simplified Analytical Design Method for Differential Extractor with Backmixing Part II, Ind. Eng. Chem. Prozess Des. Dev., Vol. 15, No. 4 (1976) 544

- /48/ Vermeulen, T., Moon, I.S.; Hennico, A., Miyauchi, T. Axialdispersion in Extraction Column, Chem. Eng. Progress, Vol. 62, No.9 (1966) 95.

- /49/ Widmer, F.; Vermischungseffekte bei Gegenstromverfahren, Chem. Rundschau 26, Nr. 14 (1973) 2

- /50/ Bell, R.L.; A Theoretical And Experimental Study of Dispersed Phase Axial Mixing in a Sieve Plate, Pulsed Solvent Extraction Columns, Ph. D. Thesis, Washington State Univ. (1963)

- /51/ Bischoff, K.B.; Levenspiel, O.; Fluid dispersion-generalization and comparisons of mathematical models, Chem. Eng. Sci. Vol. 17 (1962) 245.
- /52/ Zuhrmühl, R.; Praktische Mathematik, Springer Verlag (1965).
- /53/ Van den Laan, E.T.; Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing in flow, Chem. Eng. Sci, Vol. 7, No. 3 (1958) 187.
- /54/ Ostergaard, K.; Michelsen, M.L., On the Use of the Imperfect Tracer Pulse Method for Determination of Holdup and Axial-Mixing, Canad. J. Chem. Engn., Vol. 47 (1969) 107.
- /55/ Urbanczyk, W.; Bestimmung von Modellparametern einer Gegenstromfüllkörper-Kolonie durch die Analyse des Dynamischen Verhaltens, Diss. Hannover (1972).
- /56/ Bauer, R.; Berechnung von Dispersionskoeffizienten nach der instationären Tracermethode, Chem. Rundschau Nr. 26 (1975) 5.
- /57/ Hody, D.; Untersuchung der Rückvermischung in einer flüssig-flüssig Extraktionskolonne mit rotierenden Einbauten, Diss. ETH 5560 (1975).
- /58/ Klinckenberg, A.; Distribution of Residence Times in a Cascade of Mixed Vessels with Backmixing, Ind. Eng. Chem.; Fundamentals, Vol. 5, No. 2 (1966) 283.
- /59/ Roemer, M.H.; Durbin, L.D., Transient Response and Moments Analysis of Backflow Cell Model for Flow Systems with Longitudinal Mixing, Ind. Engn. Chem.; Fundamentals, Vol. 6, No. 1 (1967) 121.

- /60/ Miyauchi, T.; Vermeulen, T.; Diffusion and Back-Flow Models for Two-Phase Axial Dispersion, Ind. Engr. Chem. Fundamentals, Vol. 2 No. 4 (1963) 305.
- /61/ Marr, B.W.; Babb, A.L.; Longitudinal Mixing in a Pulsed Sieve Plate Extraction Column, Ind. Engng. Chem. 51 (1959) 1011.
- /62/ Sehmel, G.A.; Babb, A.L.; Longitudinal Mixing Studies in a Pulsed Extraction Column, Ind. Eng. Chem. Process Design and Development Vol. 3 No. 3 (1964) 210.
- /63/ Miyauchi, T.; Oya, H.; Longitudinal Dispersion in Pulsed Perforated-Plate Columns, A.I. Ch. E. Journal. Vol. 11 No. 3 (1965), 395.
- /64/ Kagan, S.Z.; Aerov, M.; Lorik, V., Volkover, T.; Some hydrodynamic and mass transfer problems in pulsed sieve-plate extractor, Int. Chem. Engr. Vol. 5 No. 4 (1965) 656
- /65/ Kagan, S.; Veisbein, B.; Trukhanov, V.; Muzychenko, L.; Longitudinal mixing and its effect on mass transfer in pulsed-screen extractors, Int. Chem. Engr. Vol. 13 No.2 (1973) 217.
- /66/ Rozen, A.; Longitudinal Mixing in Pulsating Extraction Columns, Khim. Prom. 46 (1970) 132.
- /67/ Novotny, P.; Prochazka, J.; Landau, J.; Longitudinal mixing in reciprocating and pulsed sieve-plate column single phase flow, Canad. J. Chem. Engr. Vol. 48 (1970) 405
- /68/ Nemecek, M.; Prochazka, J.; Longitudinal Mixing in a Vibrating-Sieve-Plate Column Two-Phase Flow, Canad. J. Chem. Engr. Vol. 52 (1974) 739

- /69/ Baird, M.H.; Axial Dispersion in a Pulsed Plate Column, Canad. J. Chem. Engn. Vol.52 (1974) 750.
- /70/ Rouyer, H.; Lobouhellec, J.; Henry, E., Michel, P.; Present Study and Development of Extraction Pulsed Columns, ISEC Vol. II (1974), 2339
- /71/ Thornton, J.D.; Pulsed Plate liquid-liquid Extraction Columns, Brit. Chem. Engng. 5 (1958) 247
- /72/ Arthayakti, W.; Muratet, G.; Angelino, H.; Longitudinal Mixing in the Dispersed Phase in Pulsed Perforated-Plate Columns, Chem. Engng. Science Vol. 31 (1976) 1193
- /73/ CEA, Vertrauliche Mitteilung (1977)
- /74/ Thornton, J.D.; Liquid-Liquid Extraction Part XIII: The Effect of Pulse Wave-Form and Plate Geometry on the Performance and Throughput of a Pulsed Column, Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol. 35 (1957) 316
- /75/ Mc'Allister, R.A.; Correlation of flooding in pulsed, perforated-plate extraction columns, Chem. Engng. Science, Vol. 22 (1967) 931
- /76/ Groenier, W.S.; Mc'Allister, R.A.; Ryans, A.; Flooding in Perforated Plate Pulsed Extraction Columns, ORNL - 3890 (1966)
- /77/ De Witte, R.; Geens, L.; The Influence of Purge Air Introduction on the Behavior of a Pulsed Perforated Plate Column, Eurochemic ETR - 159 (1963)
- /78/ Smoot, L.; Mar, B.; Babb, A.; Flooding Characteristics and Separation Efficiencies of Pulsed Sieve-Plate Extraction Columns, Ind. Engn. Chem., Vol. 51 No. 9 (1959) 1005

- /79/ Klicka, V.; Cermack, J.; Zweiphasenströmung in der Pulsier-Extraktionskolonne Teil I, Verfahrenstechnik 5 Nr. 8 (1971) 320
- /80/ Klicka, V.; Cermak, J.; Zweiphasenströmung in der Pulsier-Extraktionskolonne Teil II, Verfahrenstechnik 6 Nr. 3 (1972) 96
- /81/ Perry, J. H.; Chemical Engineers Handbook, Mc Graw-Hill Book Company (1950) 1020
- /82/ Smoot, L.; Mass Transfer Studies in a Pulsed Extraction Column, Ph.D. Thesis, Washington State Univ. (1960)
- /83/ Smoot, L.; Babb, A.; Mass Transfer Studies in a Pulsed Extraction Column, Ind. and Chem. Engr. Fundamentals, Vol. 1 No. 2 (1962), 1005
- /84/ Miyauchi, T.; Vermeulen, T.; Longitudinal Dispersion in Two-Phase Continuous-Flow Operations, Ind. Chem. Engng. Fundamentals, Vol. 2 No. 2 (1963) 113
- /85/ Stemerding, S.; Zuiderweg, F.; Axial Mixing and its Influence on Extraction Efficiency, Chem. Engineer Nr. 168 (1963) 156
- /86/ Marr, R.; Moser, F.; Husung, G.; Längsvermischung in gerührten Gegenstrom-Extraktoren, Chem. Ing. Techn. 49 (1977) 203
- /87/ Treybal, R.; Liquid Extractor Performance, Chem. Engng. Progress Vol. 62 No. 9(1966) 67
- /88/ Brandt, H.; Reissinger, K.; Schröter, J.; Ausführung und Erfahrung mit pulsierten Siebboden-Extraktoren über 1 m Durchmesser, Verfahrenstechnik 9 Nr. 8 (1975) 383

/89/ Schlünder, E.; Hochschulkurs thermische Trennverfahren
Karlsruhe (1976)

8. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1.1: Einflußgrößen

Tabelle 3.1: Experimentelle Einzelheiten zur Längsvermischung und Korrelationsgleichungen

Tabelle 3.2: Vereinfachte Korrelationsgleichungen aus Tabelle 3.1 für $u_d = 0$ und $u_c \rightarrow 0$

Tabelle 3.3: Pe-Zahlen bezogen auf die Höhe der Meßstellen von 1 m nach verschiedenen Auswertmethoden.

Tabelle 4.1: Flutpunktkorrelationen

Tabelle 4.2: Untersuchter Bereich der Variablen für Flutpunkt-Korrelation /75,76/

Tabelle 4.3: Untersuchter Bereich der Variablen von Klicka und Cermak /79,80/

Tabelle 4.4: HTU_{ox} - Korrelationsgleichungen

Tabelle 1.1: Einflußgrößen

äußere Parameter	<p>Betriebsvariable:</p> <ul style="list-style-type: none">VolumenströmeEingangskonzentrationenRichtung des StofftransportesWahl der disp. PhasePulsfrequenzAmplitudePulsformTemperatur <p>Geometrie:</p> <ul style="list-style-type: none">KolonnenhöheKolonnen DurchmesserSiebbodenabstandLochdurchmesserfreie QuerschnittsflächeLochteilungSiebbodendicke <p>Stoffparameter:</p> <ul style="list-style-type: none">Material (Wand, Siebböden)EingangsdichtenEingangszähigkeitenVerteilungskoeffizient
innere Parameter	<ul style="list-style-type: none">StrömungsverhaltenTropfenspektrumPhasenverhältnisVerweilzeitStoffübertragungKonzentrationsverteilung GrenzflächenspannungDichteunterschiedeBenetzungseigenschaftenKoagulationsverhalten

Tabelle 3.1 a : Experimentelle Einzelheiten

Quellen-Nachweis	Kolonnenabmessungen		Siebbodengeometrie			Flußverhältnis u_c/u_d	System	Meßverfahren
	Durchm.D. [cm]	Höhe H [cm]	Lochdurchmesser d [cm]	Bodenabstand h_B [cm]	Freie Querschnittsfläche ϵ_s [%]			
Marr, Babb /61/ 1959	5,08	153	0,16±0,32	7,6±15,2	23	0,4±0,8	H ₂ O-Hexan H ₂ O-Benzol H ₂ O-CU ₄	stationär
Sehmel, Babb /62/ 1964	5,0	215	0,32	5	23	0,4±1	H ₂ O-Hexan H ₂ O-Benzol H ₂ O-MIBK	stationär
Miyauchi, Oya /63/ 1965	3,2; 5,4	37; 86	0,1; 0,5; 0,3	1,0±10,0	9,5±19	7±10,5	H ₂ O-MIBK	instationär
Kagan et.al. /64/ 1965	5,6	400	0,2	5	8,2	2±10	H ₂ O-Kerosin	instationär E_{oc} stationär E_t
Kagan et.al. /65/ 1973	5,6; 30	100	0,2	5;10;15	8,7	1	H ₂ O-Tetra- chlor	instationär
Novotny, Prochazka, Landau /67/ 1970	5,1	100	0,15; 0,3	4,5±15	2,9±14,6	Ein- phasen- fluß	H ₂ O	stationär
Nemecek, Prochazka /68/ 1973	5	100	0,25	5±15	4,4±19	1±3	H ₂ O-Tri- chlor- äthylen	stationär
Baird /69/ 1974	15	300	14,3	2,7; 3,5	0,61	0,4±2	0,01 N HCL- Kerosin	stationär
Rozen, Rubezhnyy, Martynov /66/ 1970	10	160	0,15; 0,3	3,75;7,5; 15,3	9,5; 23; 32	1	H ₂ O- Kerosin	instationär

Tabelle 3.1 b : Korrelationsgleichungen für E_c

Marr, Babb /61/ 1959	$\frac{E_c}{u_c d} = 0,17 \left(\frac{\eta_c}{\rho_c u_c \sigma} \right)^{1,45} \left(\frac{s_B}{d} \right)^{0,7} \left(\frac{h_B}{d} \right)^{0,68} \left(\frac{u_d \rho_c s_B}{\eta_c} \right)^{0,3} \left(\frac{\sigma \rho_c s_B}{\eta_c^2} \right)^{0,42} \left(\frac{f \rho_c s_B}{\eta_c} \right)^{0,36} \left(\frac{A}{s_B} \right)^{0,07}$
Sehmel, Babb /62/ 1964	<p>Mixersetlerbereich: $E_c = 4,18 - 1,64 \cdot 10^{-5} u_c (f - f_h)^2 + 0,19 \cdot \Delta p$</p> <p>Emulsionsbereich: $E_c = 6,97 - 9,08 \cdot 10^{-9} u_c^3 (f - f_h)^2 + 0,166 \Delta p - 4,8 A + 2,49 d^2$</p> <p>Obergangsfrequenz $f_h \cong$ minimaler Holdup $f_h = 40 (0,3 + 9 \cdot 10^{-8} \mu_d \sigma \Delta p - \ln A)$</p>
Miyachi, Oya. /63/ 1965	$E_i = \frac{u_i \cdot h}{(2\delta - \frac{1}{n}) \epsilon_i} + \frac{A f h_B}{\delta} \epsilon_i \quad \delta = 0,57 (D^2/h_B)^{2/3} \frac{\epsilon_s}{d}$
Kagan et.al. /64/ 1965	$E_t = 1,2 \cdot 10^5 \frac{A^{1,2} \cdot f^{1,35}}{(u_d + u_c)^{1,4}}$
Kagan et.al. /65/ 1973	$E_{oc1} = 0,5 h_B^{0,76} (A \cdot f + u_c)$
Novotny, Prochazka, Landau /67/ 1970 Nemecek, Prochazka /68/ 1973	$E_{ct1} = 0,5 \frac{h_B - 2m}{h_B - 4,5} \frac{d^2}{\epsilon_s} A \cdot f$ <p>Mixersetlerbereich: $2A \cdot f / \epsilon_s^{0,66} < 6,0$ $\Delta E = 55,0 (h_B - 2m_2) d_s^2$</p> <p>Obergangsbereich: $6,0 \leq 2A \cdot f / \epsilon_s^{0,66} \leq 13$ $\Delta E = 55,0 (h_B - 2m_2) d_{32} - 0,3$</p> <p>Emulsionsbereich: $\Delta E = 0,4 \cdot \epsilon / \epsilon_s^{1/2} - 1,01$</p> <p>$E_{ct} = E_1 + \Delta E$</p>
Rozen, Rubezhnyy, Martynov /66/ 1970	$E_c = 3,0 \frac{H \cdot \epsilon_s^{2/3}}{1 + \frac{h_B}{D}} d (u_c + 0,5 u_d + 2 \cdot A \cdot f)$

Tabelle 3.2 : Vereinfachte Korrelationsgleichungen aus
Tab. 3.1 für $u_d = 0$ und $u_c \rightarrow 0$

Autor	Korrelationsgleichung E/A·f
Novotny, Prochazka, Landau /67/	$\frac{0.15 h_B \cdot d}{(h_B - 4,5) \epsilon_s^{3/2}}$
Miyauchi, Oya /63/	$1,7 d (h_B/D)^{2/3} / \epsilon_s$
Rozen, Rubezhnyy, Martynov /66/	$6 \left(\frac{\epsilon_s \cdot h_B}{1 + h_B/D} \right)^{2/3} d^{1/2}$
Kagan et.al. /65/	$0,98 h_B^{0,76}$

Tabelle 3.3 : Pe-Zahlen bezogen auf die Höhe der Meßstellen
von 1 m nach verschiedenen Auswertemethoden

Flußverhältnis org./wäßrig	Pe-Zahl ermittelt durch Ausgleich im Zeitbereich			Pe-Zahl nach der Momentenmethode /73/
	mittlere Annäherung	vorderer Kurvenast	hinterer Kurvenast	
25	82	116	47	13,5 ± 4
50	44	53	33	7,7 ± 1,3
100	50±30	67±11	22± 9	10,4 ± 6

Tabelle 4.1 : Flutpunktskorrelationen

<p>Thornton /74/</p>	$\frac{u_o \cdot \mu_c}{\sigma} = 0,6 \left(\frac{\psi_f \mu_c}{\rho_c \sigma^4} \right)^{-0,24} \left(\frac{d \cdot \rho_c \sigma}{\mu_c^2} \right)^{0,9} \left(\frac{\mu_c^4}{\Delta \rho \sigma^3} \right)^{1,01} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{1,8} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0,3}$	$\psi_f = \frac{\pi^2 h (1 - \epsilon_s^2)}{0,72 \epsilon_s^2 h_B} \cdot (A \cdot f)^3$
<p>Smoot, Marr, Babb /78/</p>	$\left(\frac{u_c + \dot{u}_d}{\sigma} \right) \mu_c = 0,527 \left(\frac{u_c}{u_d} \right)^{-0,014} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,63} \left(\frac{\psi_f \mu_c}{\rho_c \sigma^4} \right)^{-0,207} \left(\frac{d \cdot \rho_c \cdot \sigma}{\mu_c} \right)^{0,458} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0,2} \left(\frac{\mu_c^4}{\Delta \rho \sigma^3} \right)^{0,81}$	<p>(ψ_f siehe oben)</p>
<p>Kagan, Aerov, Lonik, Volkova /64/</p>	$\frac{u_{df}}{g \cdot D} = 2,5 \cdot 10^{-2} \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{1,1} \left(\frac{A}{D} \right)^{1,0} \left(\frac{f^2 \cdot D}{g} \right)^{0,81} \left(\frac{h_B}{D} \right)^{0,5}$	<p>Flutpunktkurve links vom Maximum</p>
	$\frac{u_{df}}{g \cdot D} = ,3 \cdot 10^{-9} \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{1,1} \left(\frac{A}{D} \right)^{-1,75} \left(\frac{f^2 \cdot D}{g} \right)^{-1,3} \left(\frac{h_B}{D} \right)^{0,5}$	<p>Flutpunktkurve rechts vom Maximum</p>
<p>McAllister /75/</p>	$\ln \frac{V_c + V_D}{\Delta_c + \Delta_D} = -3,741 + 0,2568 \ln \frac{\Delta \rho d \epsilon^2}{\rho_c \pi M^2} - 0,07194 \left(\ln \frac{\Delta \rho d \epsilon^2}{\rho_c \pi M^2} \right)^2 + 0,006191 \left(\ln \frac{\Delta \rho d \epsilon^2}{\rho_c \pi M^2} \right)^3 - 1,034 \ln \frac{\mu_c \pi V}{\epsilon \gamma}$ $+ 0,09096 \left(\ln \frac{\mu_c \pi V}{\epsilon \gamma} \right)^2 + 0,1424 \ln \frac{V_c}{V_D} - 0,1807 \ln \frac{A}{S} + 0,07198 \left(\ln \frac{\Delta \rho d \epsilon^2}{\rho_c \pi M^2} / \ln \frac{\mu_c \pi V}{\epsilon \gamma} \right)$	<p>$\psi_f = (1 - \epsilon^2)(5FA)^2 / (2\epsilon^2 C_p^2 S)$, ft³/hr²in. $\lambda = (V_c - V_D) / (5\pi FA)$, dimensionless $\Delta_D = 5FA \left[\sqrt{1 - \lambda^2} - \lambda \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \lambda \right) \right]$, ft/hr $\Delta_c = 5FA \left[\sqrt{1 - \lambda^2} + \lambda \left(\frac{\pi}{2} + \arcsin \lambda \right) \right]$, ft/hr $\pi_D = 5\pi FA \left[\frac{\sqrt{1 - \lambda^2}}{2} - \lambda \right]$, ft/hr $\pi_c = 5\pi FA \left[\frac{\sqrt{1 - \lambda^2}}{2} + \lambda \right]$, ft/hr $\pi_D^2 = \frac{1}{2}(\pi_D^2 + \pi_c^2)$, (ft/hr)² $\pi_c = \frac{1}{2}(\pi_D + \pi_c)$, ft/hr $\pi_D' = 10FA + V_D - V_c$, ft/hr $\Delta \rho = \rho_D - \rho_c$, g/cm³ $\psi' = \arcsin \frac{V_c - V_D}{\pi V_f}$ $\psi'' = \arcsin \frac{V_D}{\pi V_f}$</p>

Tabelle 4.2 : Untersuchter Bereich der Variablen
für Flutpunkts-Korrelation /75, 76/

Variable	Symbol	Einheit	Bereich
Kontinuierliche Phase			
Fluß	V_c	m/h	0,29 ÷ 144
Dichte	ρ_c	g/cm ³	0,994 ÷ 1403
Viskosität	μ_c	cP	0,791 ÷ 22,2
Disperse Phase			
Fluß	V_d	m/h	0,42 ÷ 107,3
Dichte	ρ_D	g/cm ³	0,684 ÷ 1,454
Viskosität	μ_D	cP	0,444 ÷ 5,69
Oberflächenspannung	γ	dyn/cm	3,7 ÷ 42
Puls-Amplitude	A	cm	0,24 ÷ 8
Puls-Frequenz	F	1/min	6,8 ÷ 420
Lochdurchmesser	d	cm	0,05 ÷ 0,48
Kolonnendurchmesser	D	cm	2,54 ÷ 30,5
Freie Querschnittsfläche	ϵ		0,081 ÷ 0,621
Siebbodenabstand	S	cm	1,27 ÷ 10,16

Die Symbole stimmen mit denen in der Korrelationsgleichung von McAllister /75/ in Tabelle 4.1 überein.

Tabelle 4.3 : Untersucher Bereich der Variablen von
Klicka und Cermak /79, 80/

Geschwindigkeiten der Phasenflüsse ($u_d + u_c$) [cm/min]	7,66 ÷ 22,98	
Verhältnis der Phasenflüsse	1 ÷ 2	1 ÷ 1,6
Freie Querschnittsfläche	23 %	6 %
Pulsations-Frequenz [1/min]	50	25
Kontinuierliche Phase:	H ₂ O	
Dichte ρ_c	0,988	g/cm ³
Viskosität μ_c	1,02	cP
Disperse Phase:	40% TBP-Kerosin	
Dichte ρ_d	0,857	g/cm ³
Viskosität μ_d	1,83	g/cm ³
Grenzflächenspannung σ	11,59	dyn/cm ²
Kolonnendurchmesser D	2,5	cm
Lochdurchmesser d	0,15	cm
Siebbodenabstand h_B	5	cm

Tabelle 4.4 : HTU_{ox} - Korrelationsgleichungen

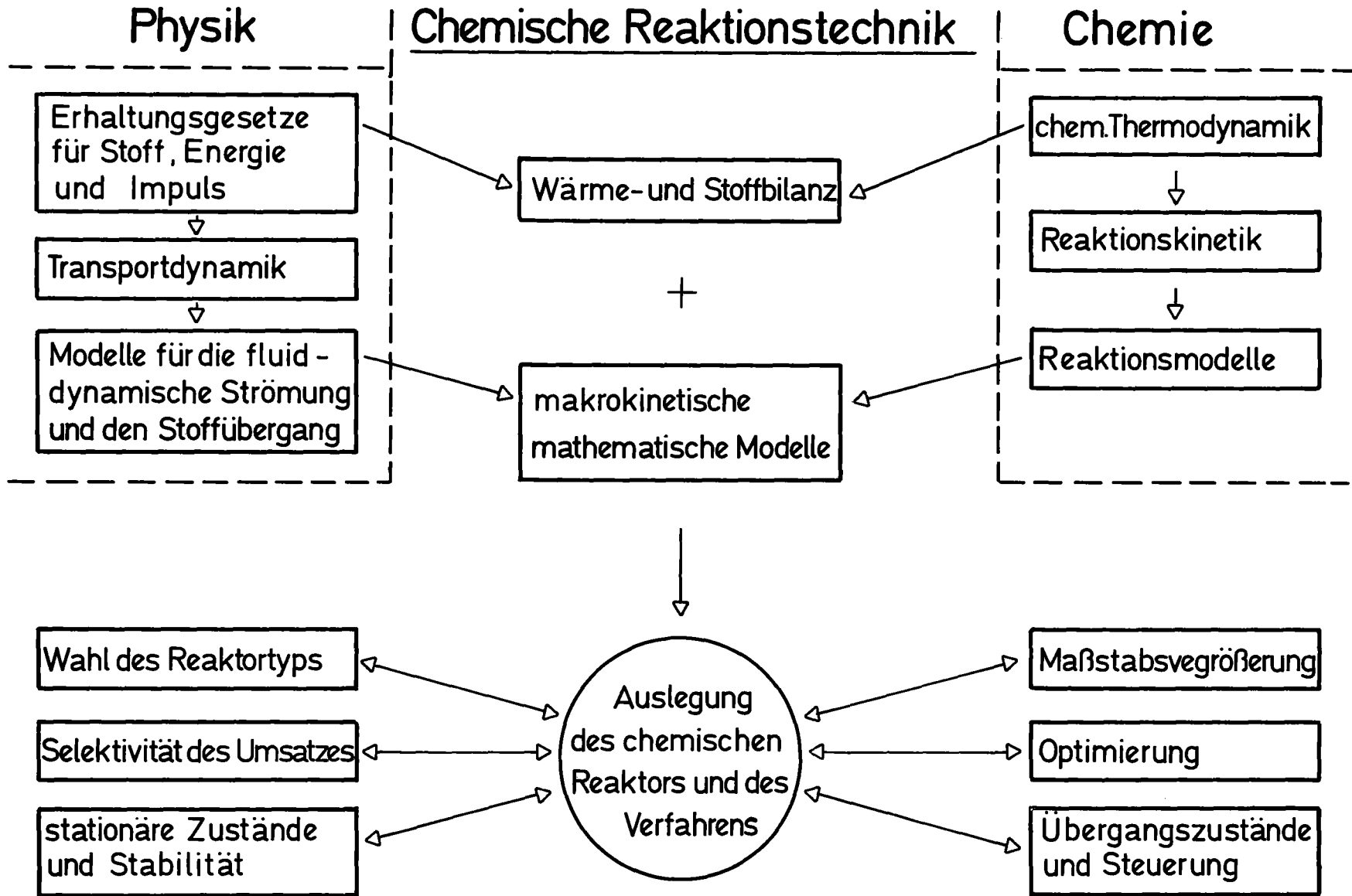
Autor	Korrelationsgleichungen	Gültigkeitsbereich
Thornton /74/	$\frac{HTU_{ox}}{(\mu_c^2/g\rho_c^2)^{1/3}} = c_1 \left(\frac{\mu_c g}{u_o^3(1-\epsilon)\rho_c} \right)^{c_2^{2/3}} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right)^{2(c_2-1)/3} \left(\frac{u_c^3 \rho_c}{g\mu_c \epsilon^3} \right) \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{0,5}$	<p>Stoffsystem: H_2O-Aceton-Toluol Kolonnendurchmesser $D = 7,6$ cm Pulsamplitude $A : 0,6 \div 22$ cm Frequenz $f : 90 \div 420$ 1/min</p>
Smoot /82/	$\frac{HTU_{ox}}{h_B} = 0,32 \left(\frac{A f^2 d}{u_c} \right)^{-0,4} \left(\frac{u_d \rho_d h_B}{\rho_d \mu_d} \right)^{-0,11} \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{0,28} \left(\frac{d}{h_B} \right)^{0,68}$ $\cdot \left(\frac{\sigma \rho_d d}{\mu_d^2} \right)^{0,465} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_d} \right)^{-1,39} \left(\frac{\mu_d}{\rho_d D_d} \right)^{0,56}$	<p>Gültig nur für den Emulsionsbereich Stoffsystem MIK-Essigsäure- H_2O Trichlorethan-Aceton-H_2O Kolonnendurchmesser $D = 5$ cm Bodenabstand $h_B = 4 \div 6$ cm Lochdurchmesser $d = 0,16 \div 0,32$ cm</p>
Smoot, Marr Babb /78/	$\frac{HTU_{ox}}{h_B} = 0,2 \left(\frac{f A d \rho_d}{\epsilon_s \mu_d} \right)^{-0,434} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^{1,04} \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{-0,636} \left(\frac{\sigma}{\mu_c u_c} \right)^{0,096}$ $\cdot \left(\frac{D}{h_B} \right)^{0,317} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{4,57}$	<p>Amplitude A $0,55 \div 30$ cm Frequenz $120 \div 510$ 1/min Kolonnendurchmesser D $5 \div 30$ cm Lochdurchmesser d $0,16 \div 0,32$ cm Bodenabstand h_B $1,27 \div 5$ cm Querschnittsfläche ϵ_s $0,08 \div 0,62$ cm Grenzflächenspannung σ $8 \div 16$ dyn/cm²</p>

9. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1.1: Problemkreis der chemischen Reaktionstechnik (schematisch) nach /4 /
- Abb. 1.2: Darstellung eines Stufenmodells (schematisch)
- Abb. 1.3: Arbeitsbereich einer Pulskolonne
- Abb. 2.1 Zweifilmtheorie der Stoffübertragung
- Abb. 2.2 Turbulenztheorie der Stoffübertragung
- Abb. 2.4 Bereiche der Tropfenbildung an Düsen (schematisch)
- Abb. 2.5 Schematische Blasenformen
- Abb. 2.6 Aufstiegsbewegung von Blasen nach /22 /
- Abb. 2.7 Tropfen mit Kielwasserzone
- Abb. 2.8 Verhältnis mittlerer Sinkgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Pulsations-Amplitude nach /26/
- Abb. 2.9 Geschwindigkeitsverhältnis in Abhängigkeit von der Amplitude der Pulsation
- Abb. 2.10 Koaleszenzverhalten nach /29/
- Abb. 2.11 Normierte asymptotische Konzentrationsprofile nach /1/
- Abb. 2.12 Einfluß des Stofftransports auf das Phasengrenzflächenverhalten nach /36/
- Abb. 2.13 Stoffdurchgangszahlen für den Übergang von Essigsäure aus Benzoltropfen in Wasser nach /1/
- Abb. 2.14 Stoffdurchgangskoeffizient κ_c als Funktion der Tropfengröße d_s nach /41/
- Abb. 3.1 Konzentrationsänderung in der wäßrigen Phase entlang der Kolonne
- Abb. 3.2 Konzentrationsänderung in der wäßrigen und organischen Phase mit und ohne Längsvermischung
- Abb. 3.3 Darstellung im Mc Cabe-Thiele Diagramm
- Abb. 3.4 Stufenmodell
- Abb. 3.5 Darstellung des Stufenmodells im Mc Cabe-Thiele Diagramm
- Abb. 3.6 Rückflußmodell
- Abb. 3.7 Darstellung des Rückflußmodells im Mc Cabe-Thiele Diagramm

- Abb. 3.8 Dispersionsmodell
- Abb. 3.9 Stationäre Tracermethode für die x Phase
- Abb. 3.10 Dynamisches Tracerverfahren für die x Phase
- Abb. 3.11 Darstellung der Meßkurven im Laplacebereich
- Abb. 3.12 Kammermodell für einfachen Phasenfluß von Novotny (67)
- Abb. 3.13 Turbulenter Dispersionskoeffizient nach Nemecek (68)
- Abb. 3.14 Dispersionskoeffizient verschiedener Autoren aus (68)
- Abb. 3.15 Qualitativer Verlauf des Dispersionskoeffizient in der dispersen Phase nach (50)
- Abb. 4.1 Bestimmung der Parameter in Gleichung 4.7 aus (80)
- Abb. 4.2 Verhältnis des $(HTU_{ox})_p$ bei Kolbenströmung zum wahren HTU_{ox} -Wert als Funktion der Pe-Zahl aus (85)
- Abb. 4.3 Einfluß der Längsvermischung auf $NTU_{ox}/(NTU_{ox})_m$

Abb.11: Problemerkis der chemischen Reaktionstechnik
(schematisch) nach (4)



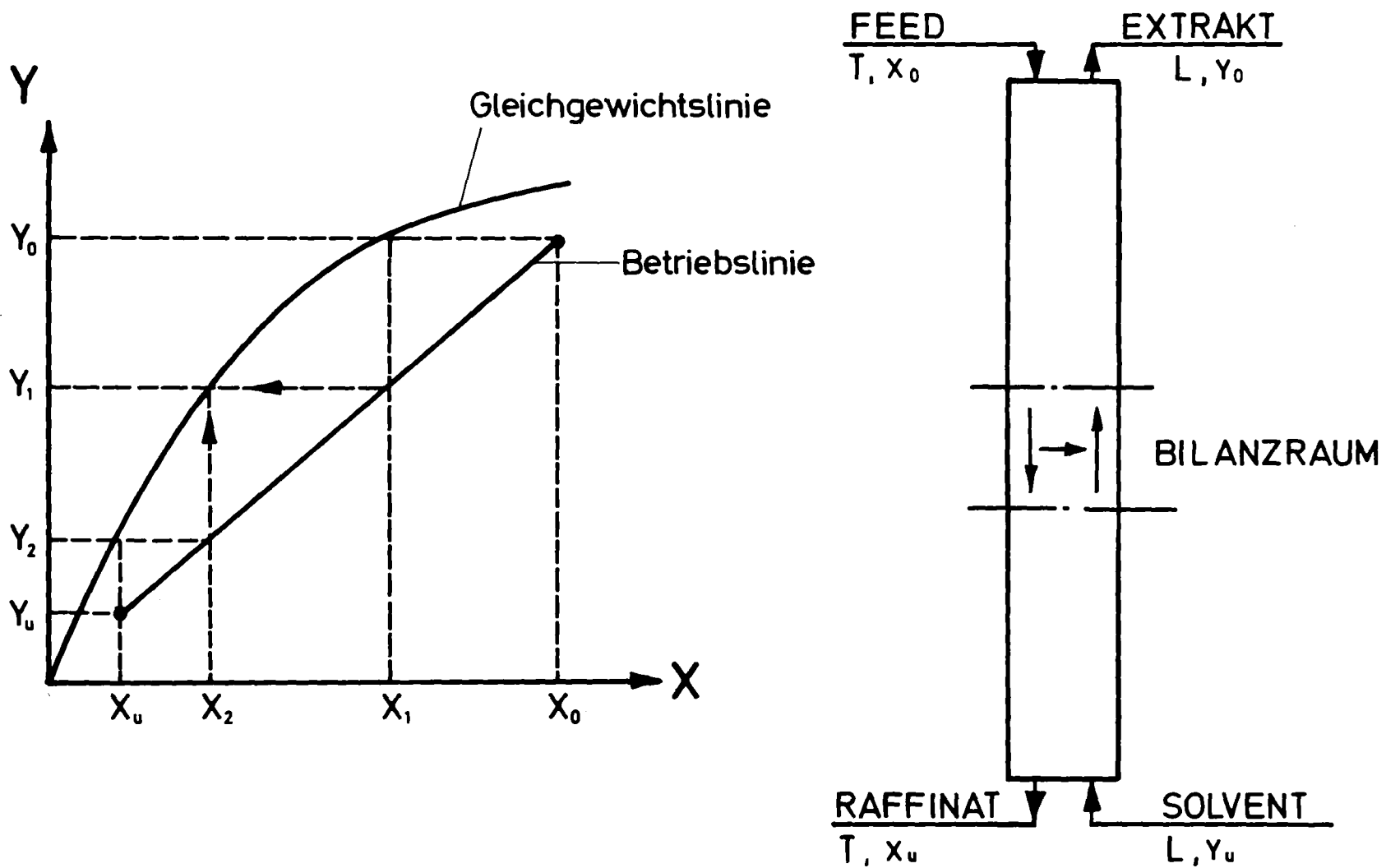
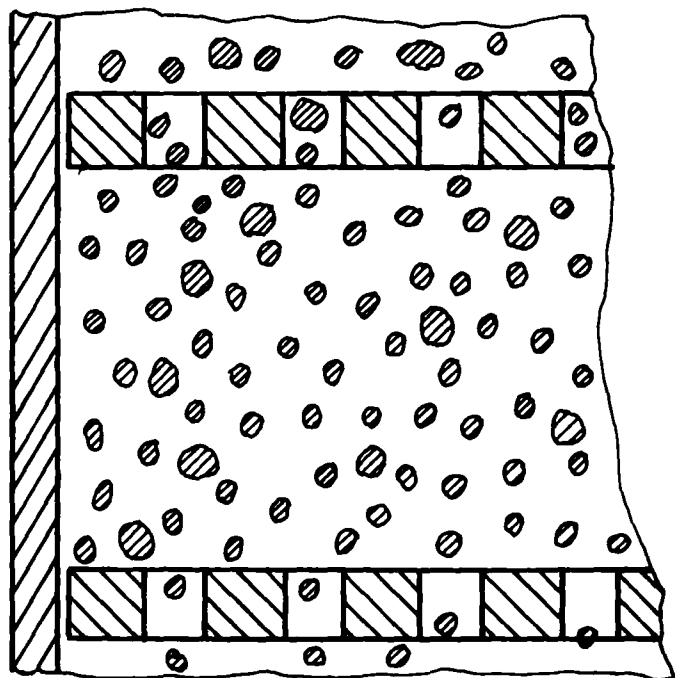
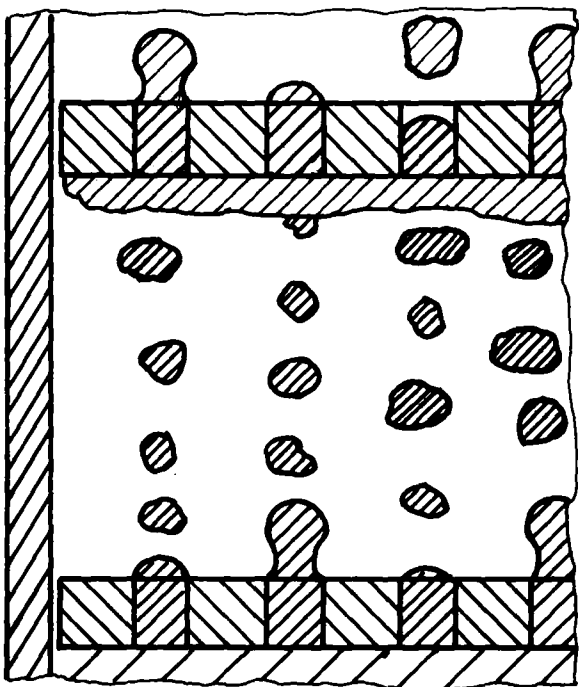
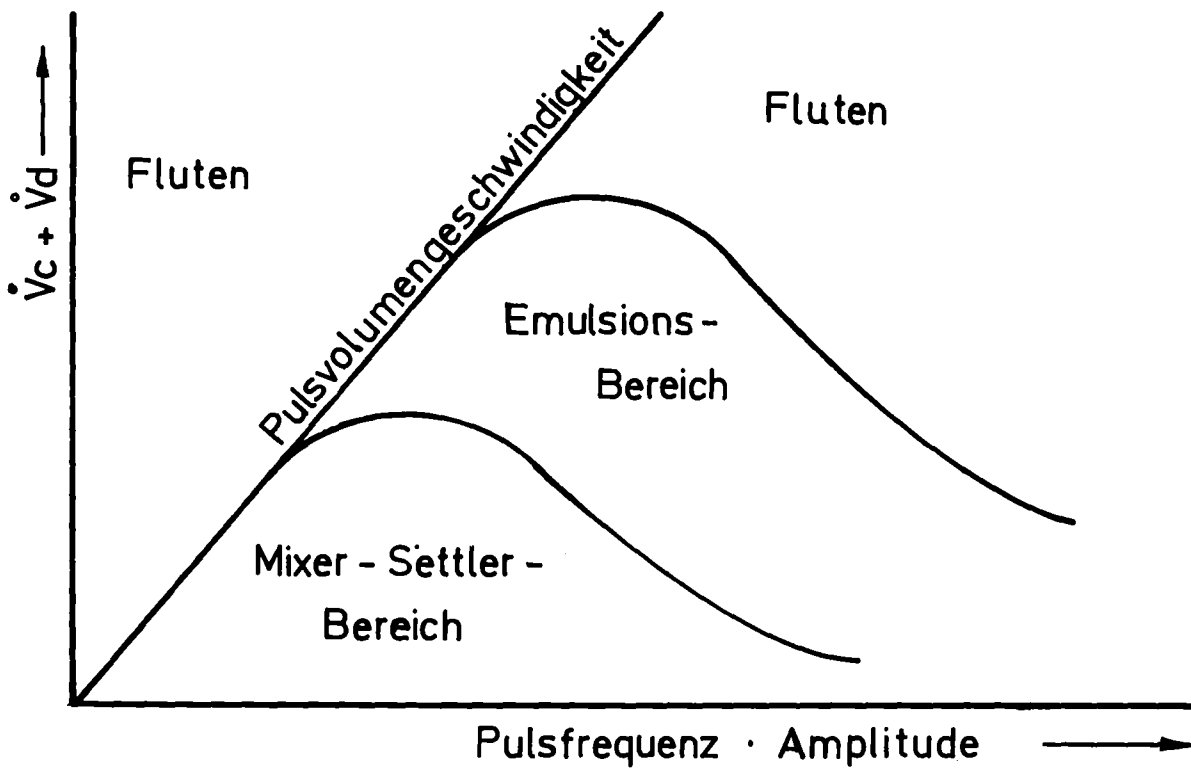


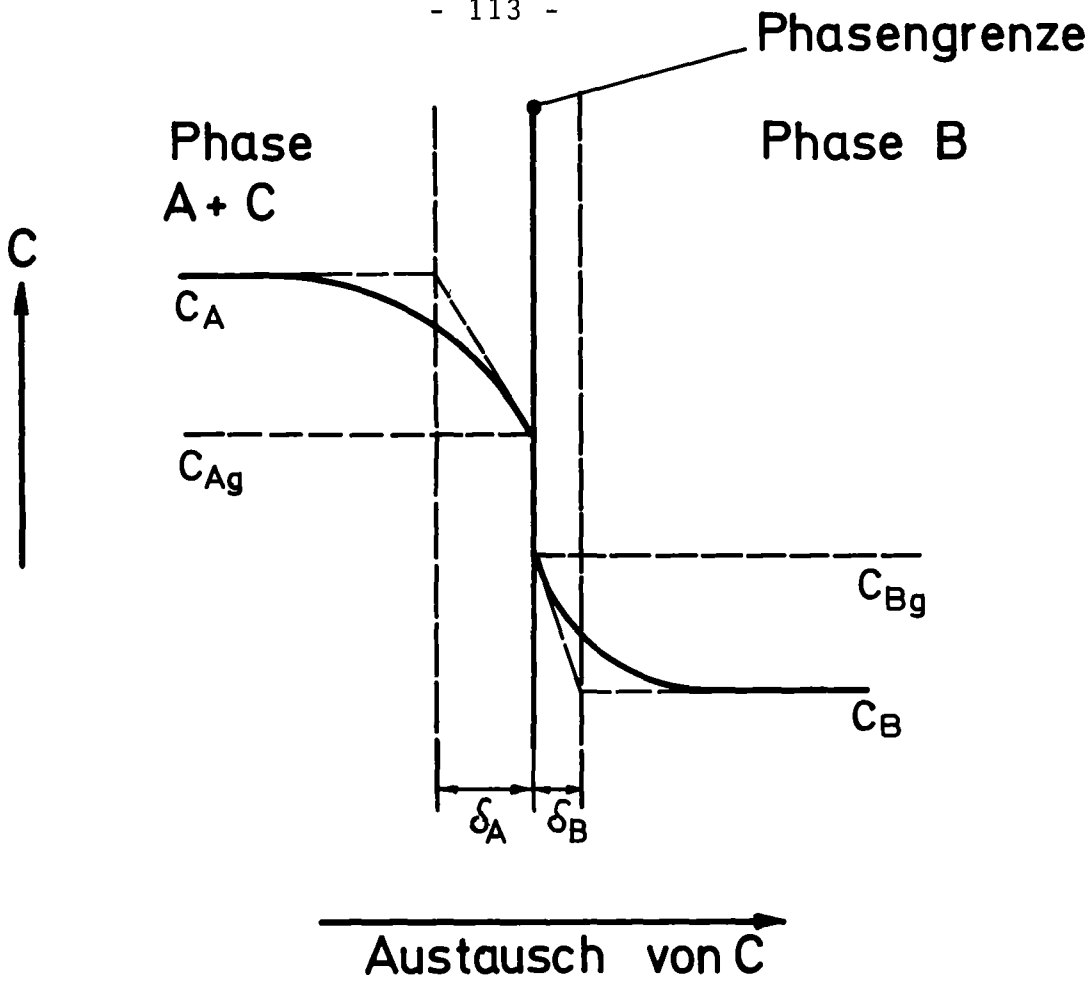
Abb.1.2: Darstellung eines Stufenmodelles (schematisch)



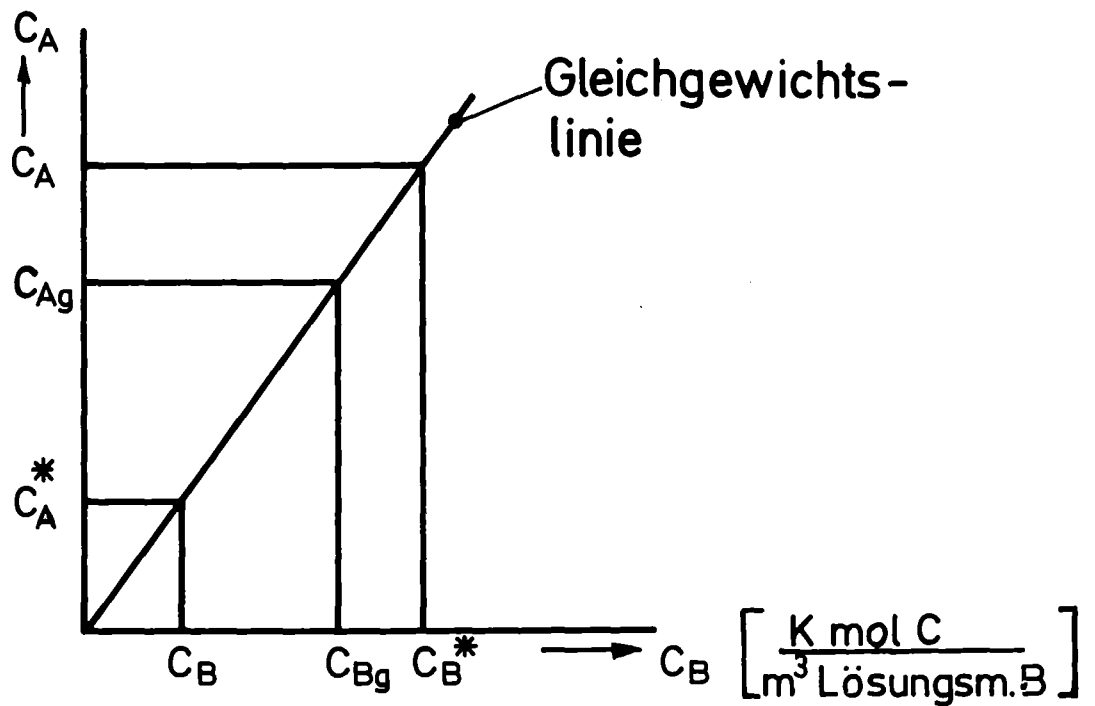
a.) Mixer - Settler - Bereich

b.) Emulsions-Bereich

Abb.1.3: Arbeitsbereich einer Pulskolonne (schematisch)



Konzentrationsverlauf



Gleichgewichtsdiagramm

Abb.2.1: Zweifilmtheorie der Stoffübertragung

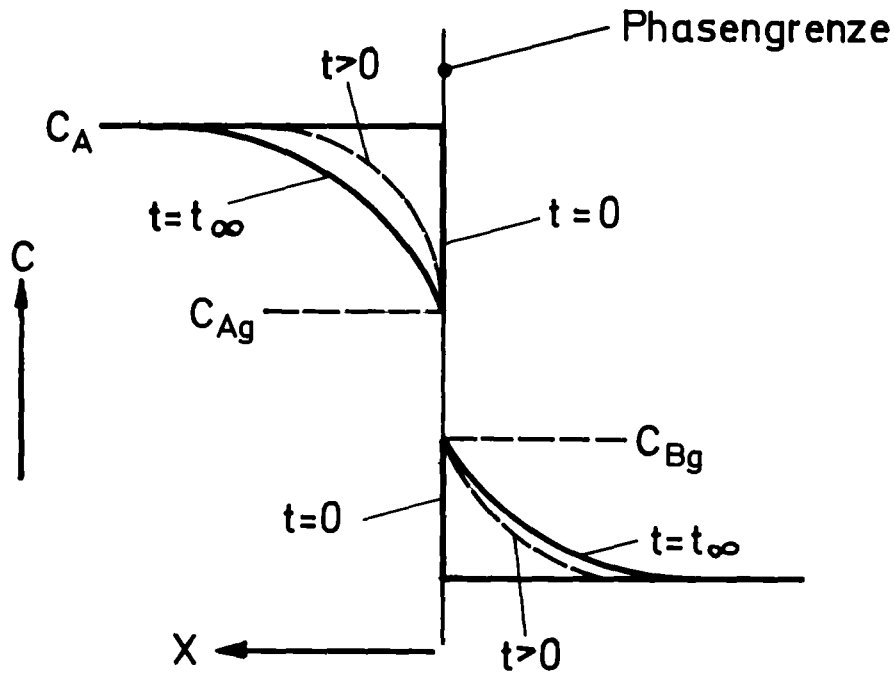
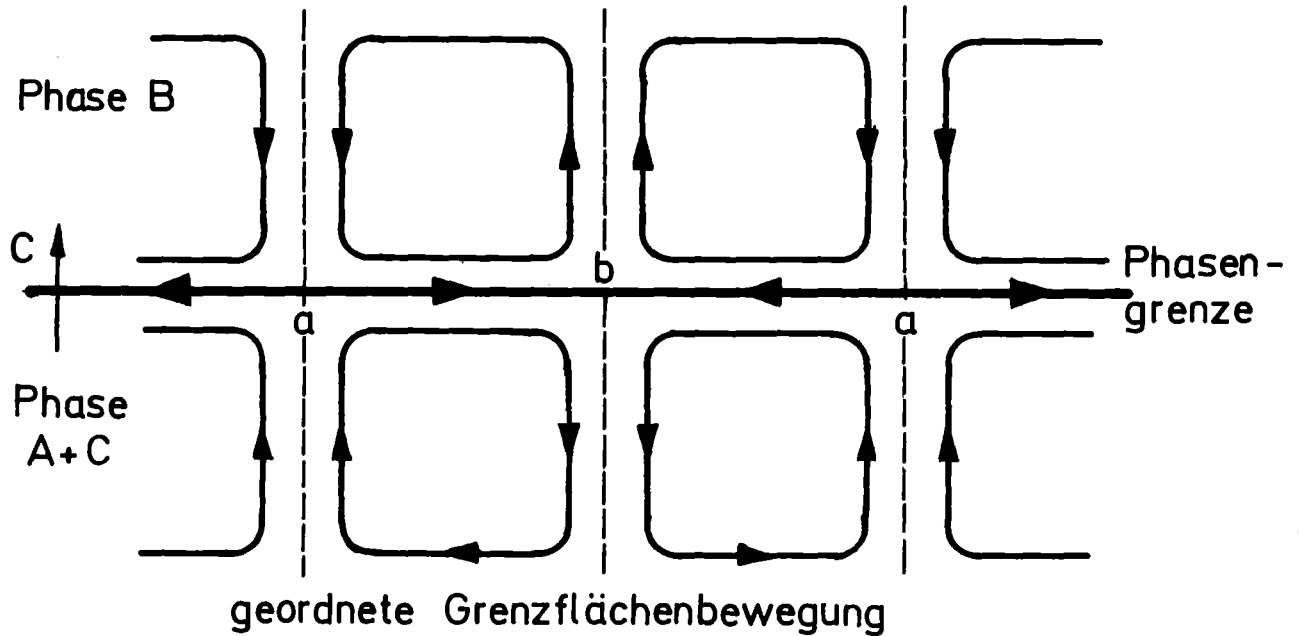
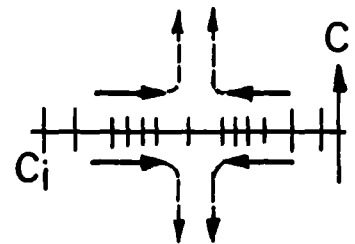
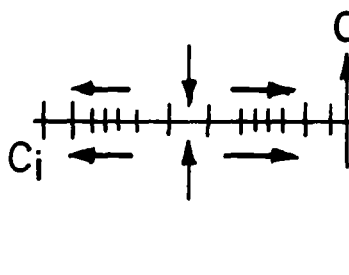
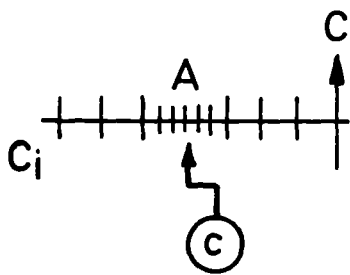


Abb.2.2: Turbulenztheorie der Stoffübertragung (Konzentrationsverlauf)



Phase B



Phase A+C

(a)

(b)

(c)

ungeordnete Grenzflächenbewegung

Abb.2.3: Grenzflächen Konvektion (schematisch)

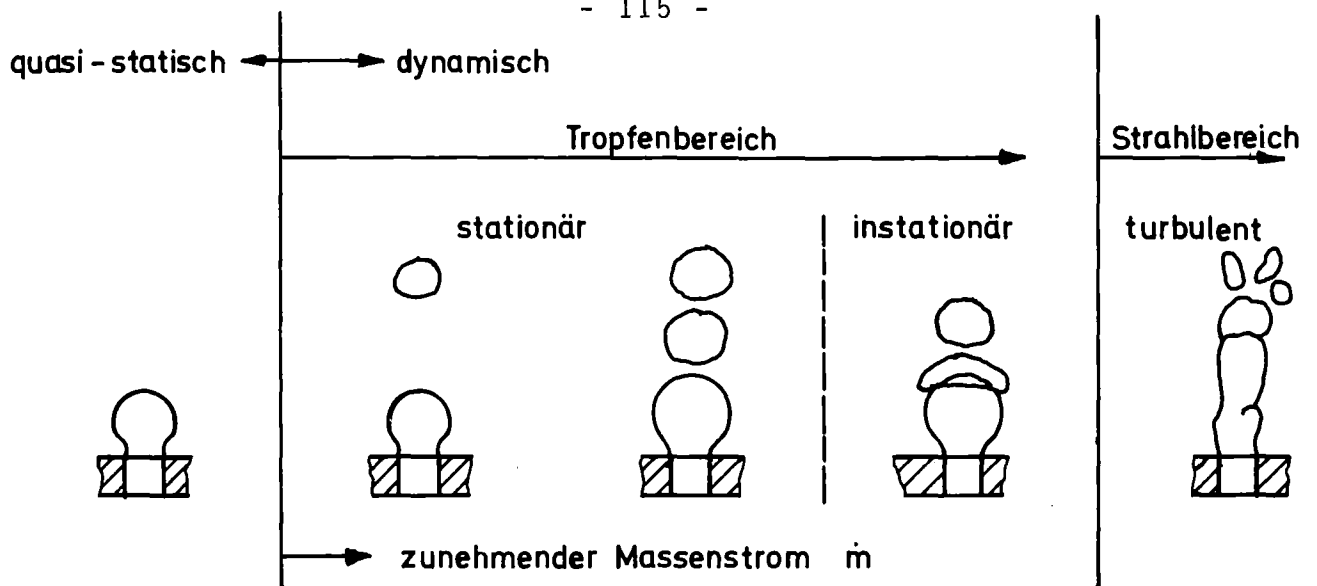


Abb.2.4: Bereiche der Tropfenbildung an Düsen (schematisch)

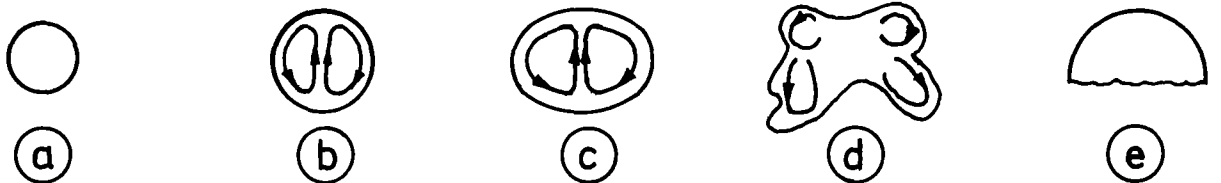


Abb.2.5: Schematische Blasenformen; a) Kugelblase ohne innere Zirkulation, b) Kugelblase mit innerer Zirkulation, c) ellipsoidische Blase, d) regellos geformte Blase, e) Schirm oder Pilsblase.

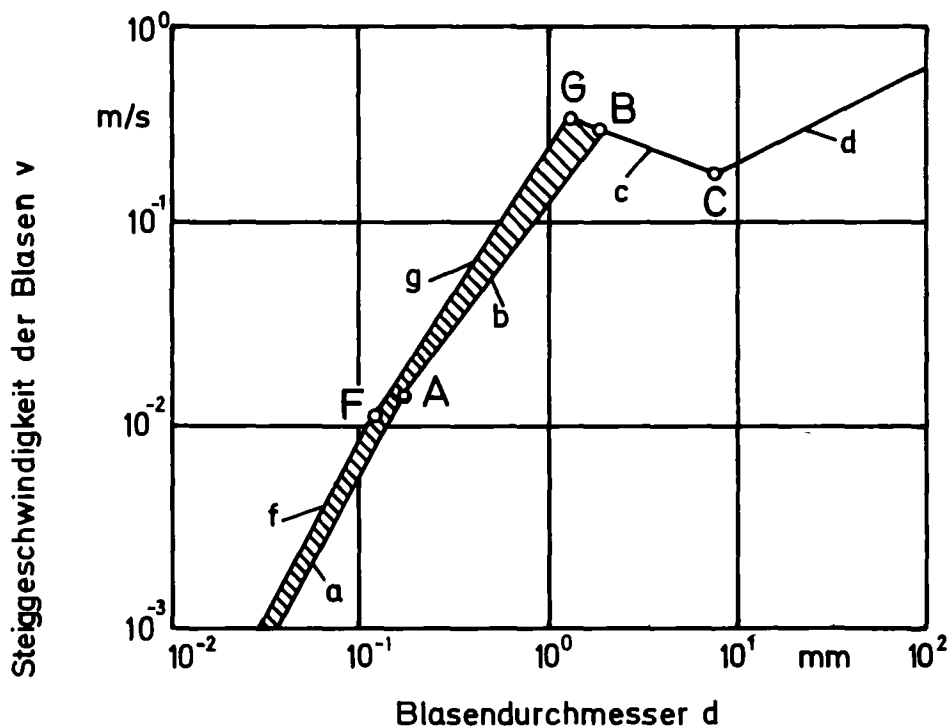


Abb.2.6: Aufstiegsbewegung von Blasen nach (22)

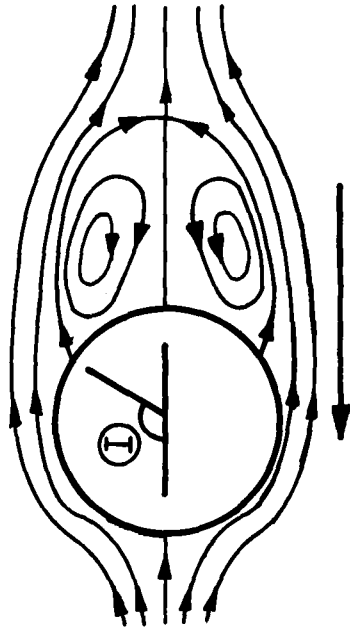


Abb.2.7: Tropfen mit Kielwasserzone (schematisch)

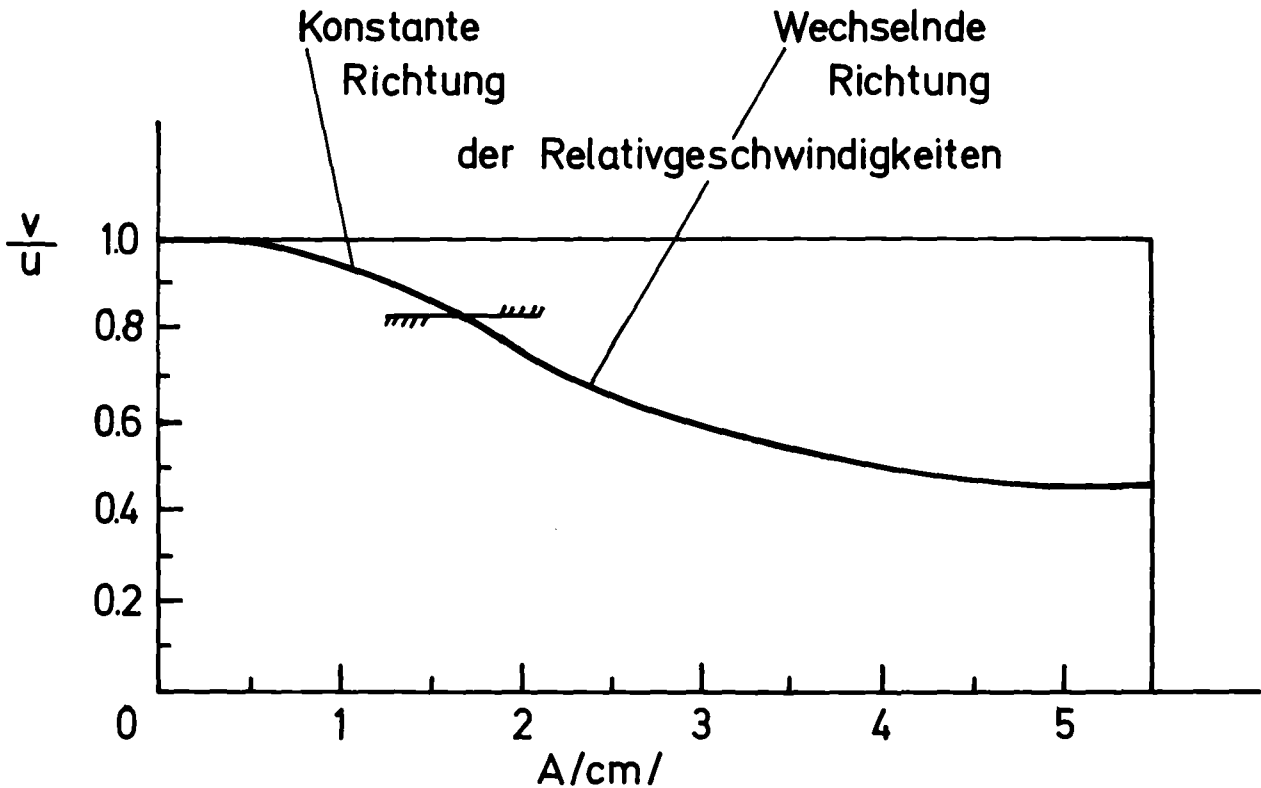
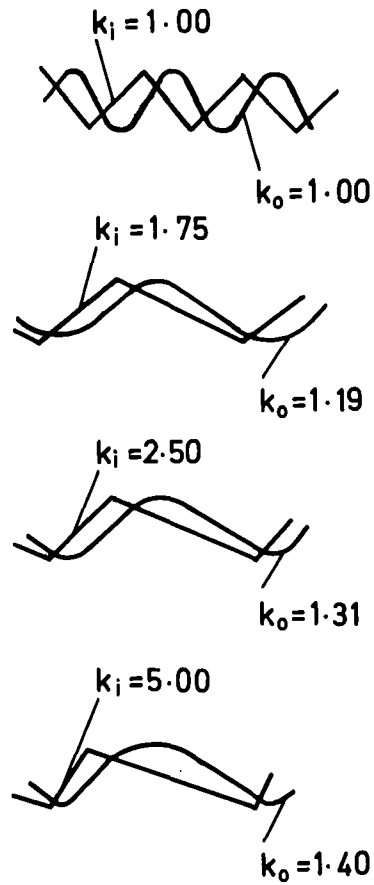


Abb.2.8: Verhältnis mittlerer Sinkgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Pulsations- Amplitude nach (26).



Schwingungsformen

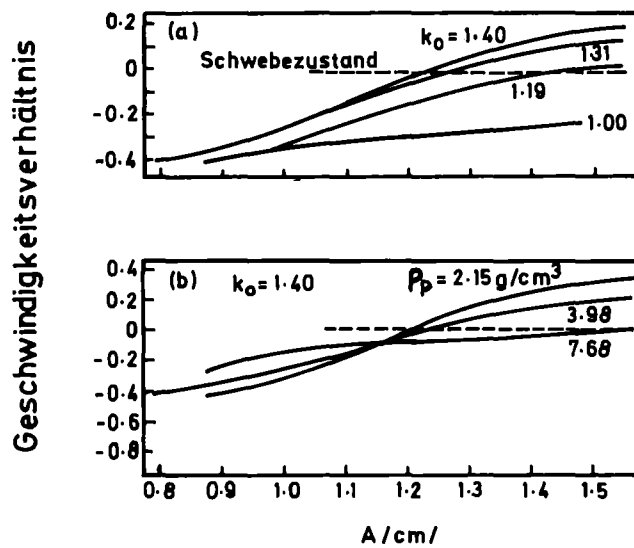
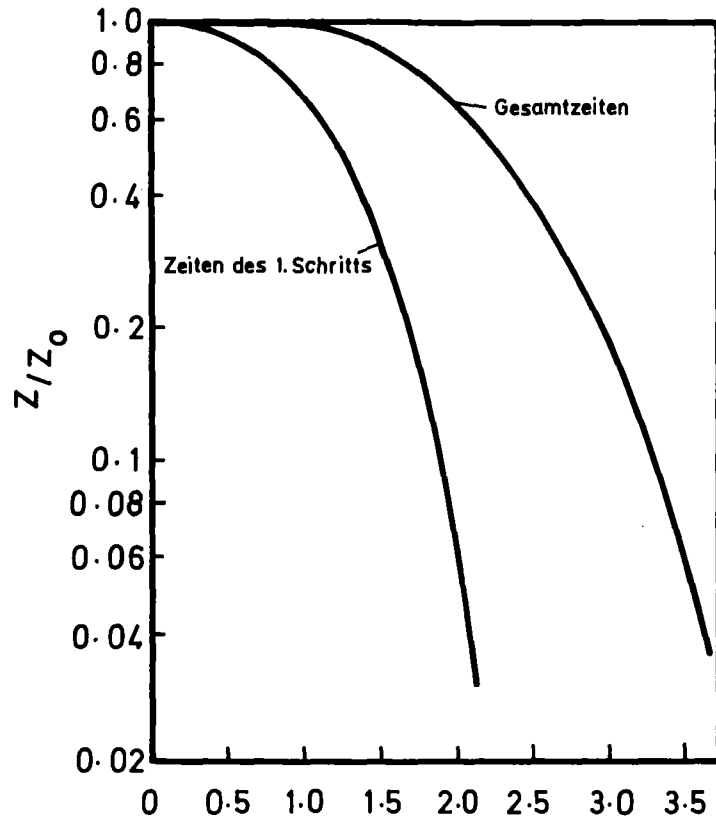
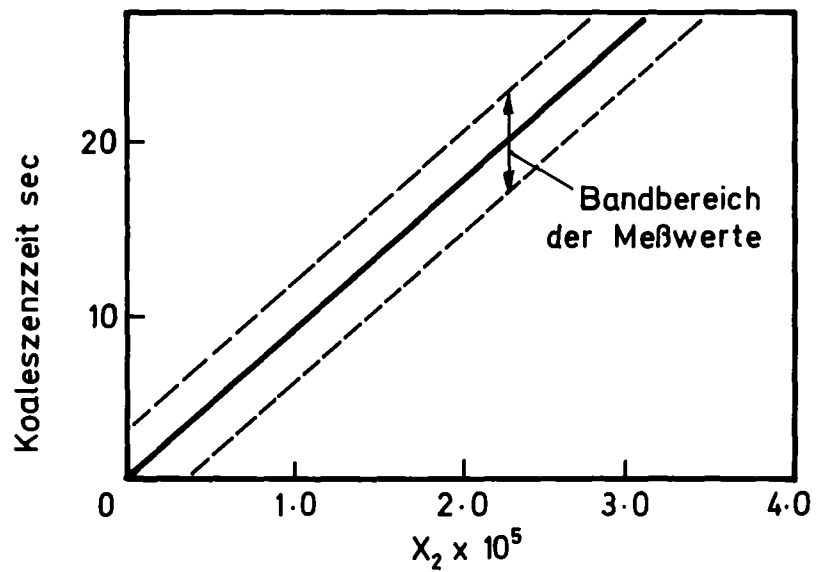


Abb.2.9: Geschwindigkeitsverhältnis in Abhängigkeit von der Amplitude der Pulsation.
 Parameter a): Schwingungsform
 Parameter b): Partikeldichte nach(27)



Korrelation von Koaleszenzzeiten



Korrelation der Gesamtkoaleszenzzeiten

Abb.2.10: Koaleszenzverhalten nach (28)

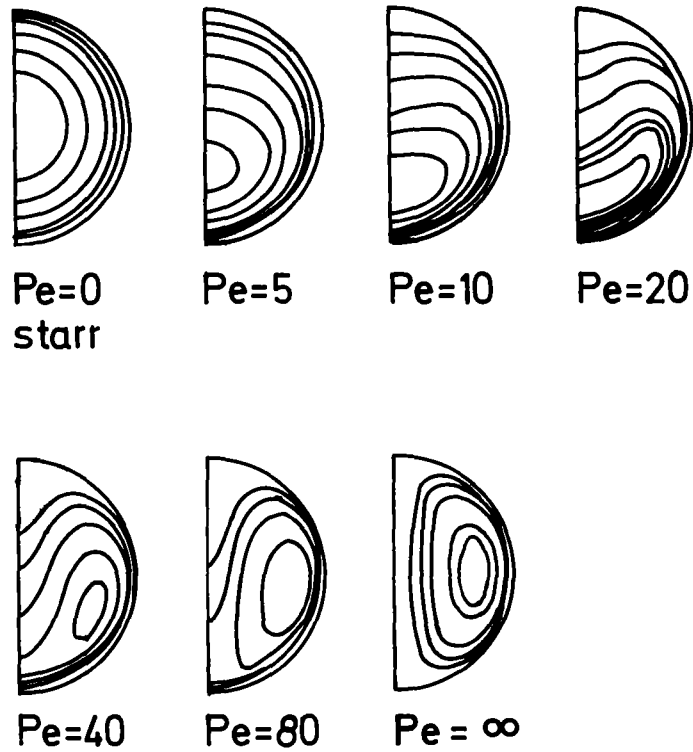


Abb.2.11: Normierte asymptotische Konzentrationsprofile nach (1)

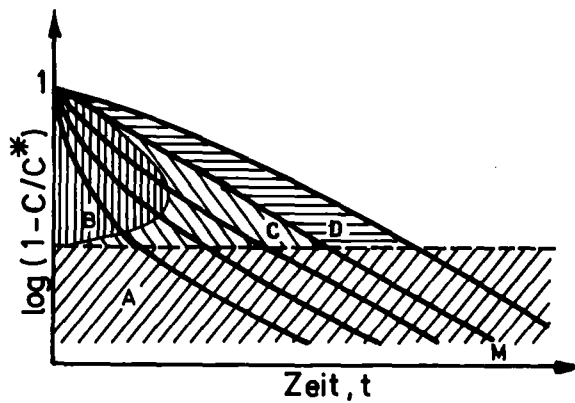


Abb.2.12: Einfluß des Stofftransports auf das Phasengrenzflächenverhalten nach (36)

- A= Diffusionsbereich,
- B= Turbulenzbereich,
- C= stabiler Bereich mit verstärkter Oberflächen-erneuerung,
- D= stabiler Bereich mit gedämpfter Oberflächen-erneuerung,
- M= grenzflächenneutraler Übergang

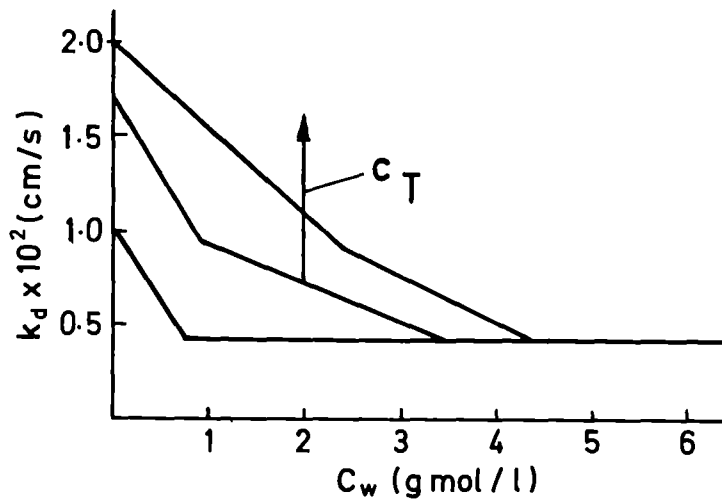


Abb.2.13: Stoffdurchgangszahlen für den Übergang von Essigsäure aus Benzoltropfen in Wasser nach(1)

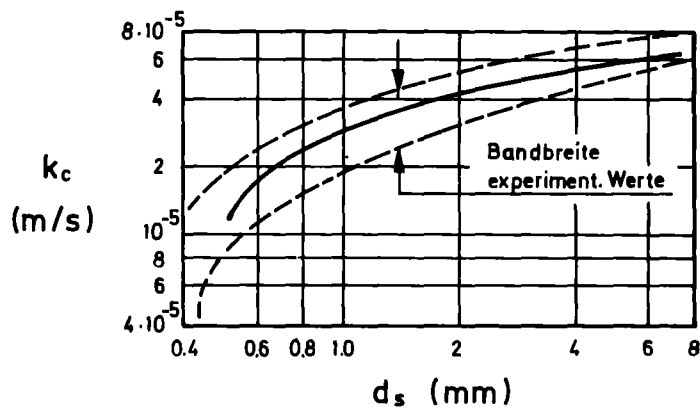


Abb.2.14: Stoffdurchgangskoeffizient k_c als Funktion der Tropfengröße d_s nach (41)

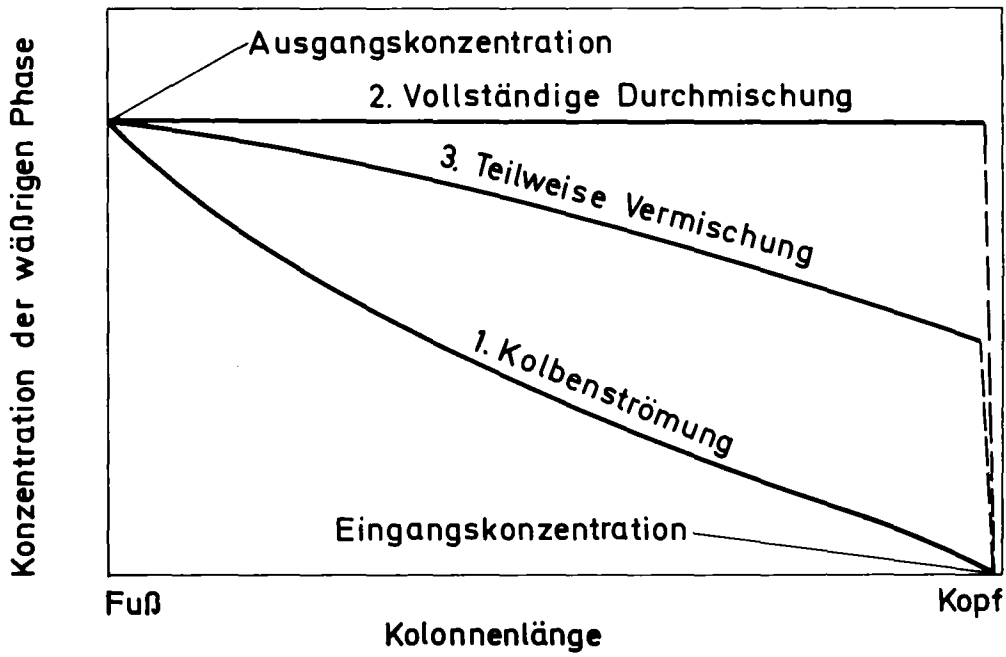


Abb. 3.1 Konzentrationsänderung in der wäßrigen Phase entlang der Kolonne

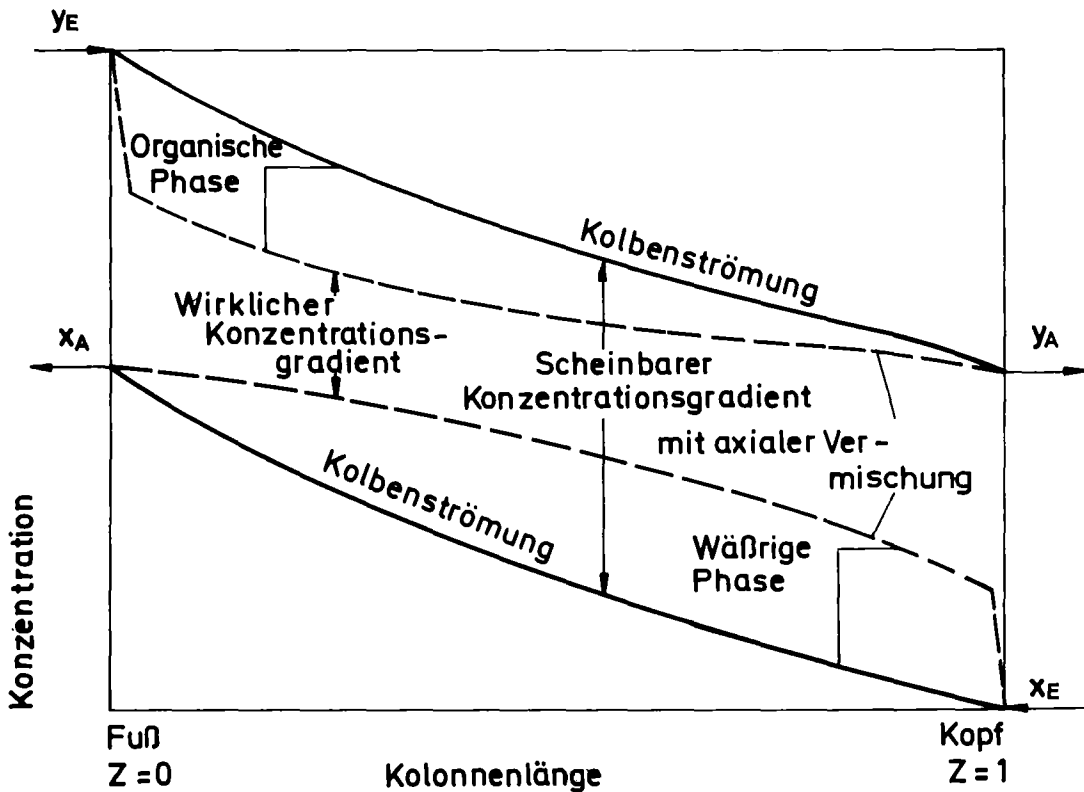


Abb. 3.2 Konzentrationsänderung in der wäßrigen und organischen Phase mit und ohne Längsvermischung

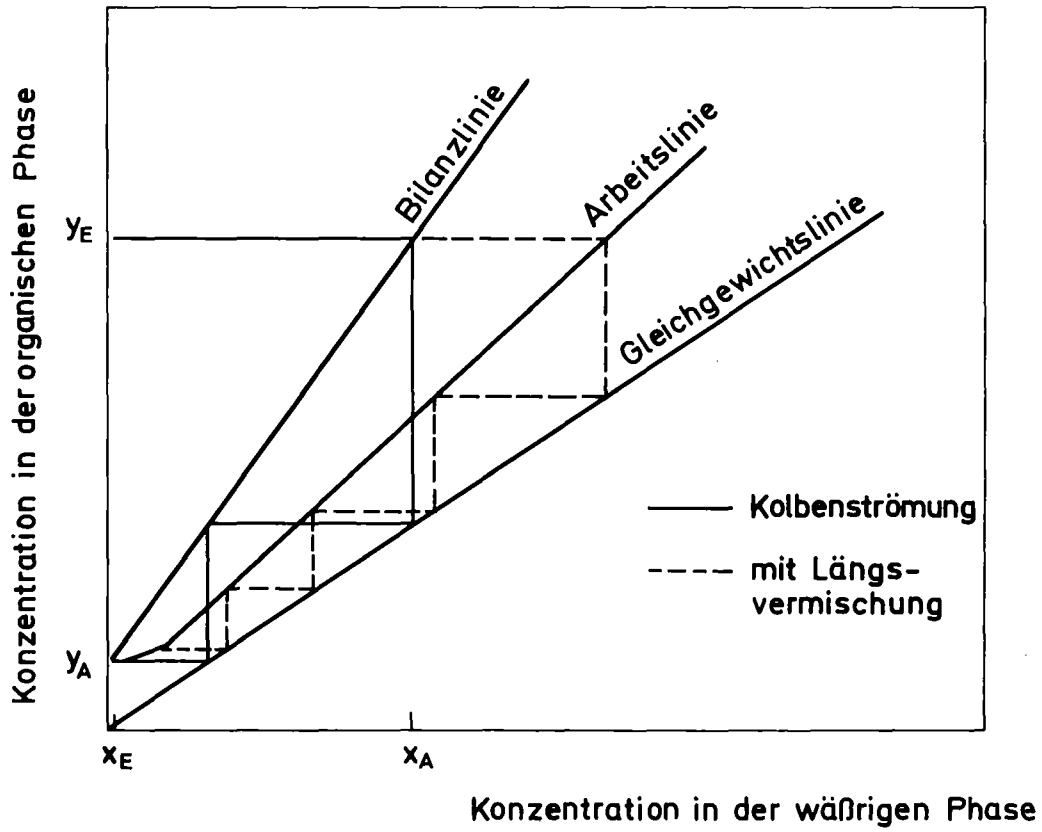


Abb.3.3 Darstellung im McCabe-Thiele Diagramm

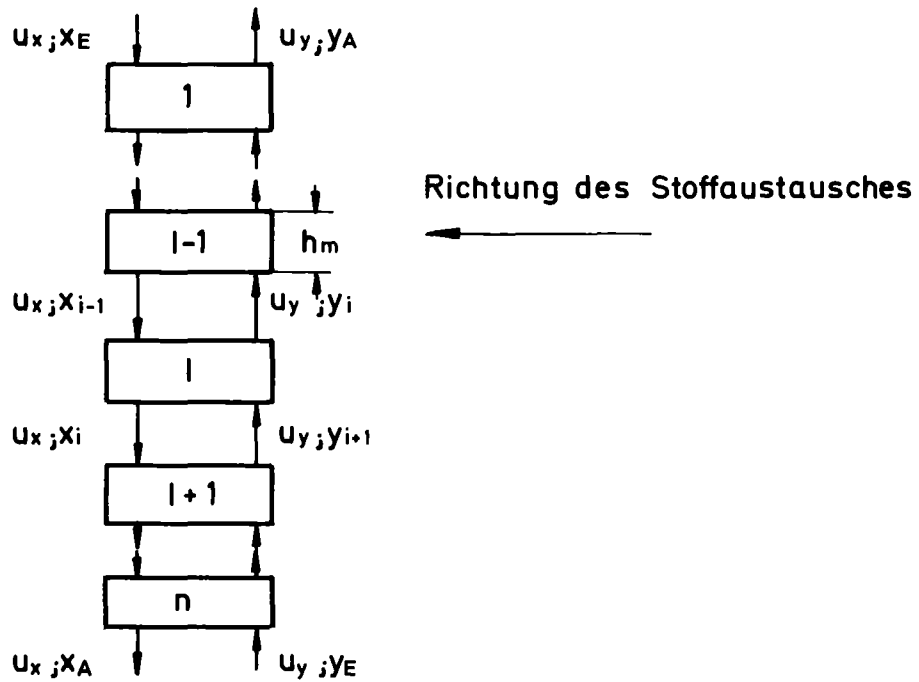


Abb.3.4 Stufenmodell

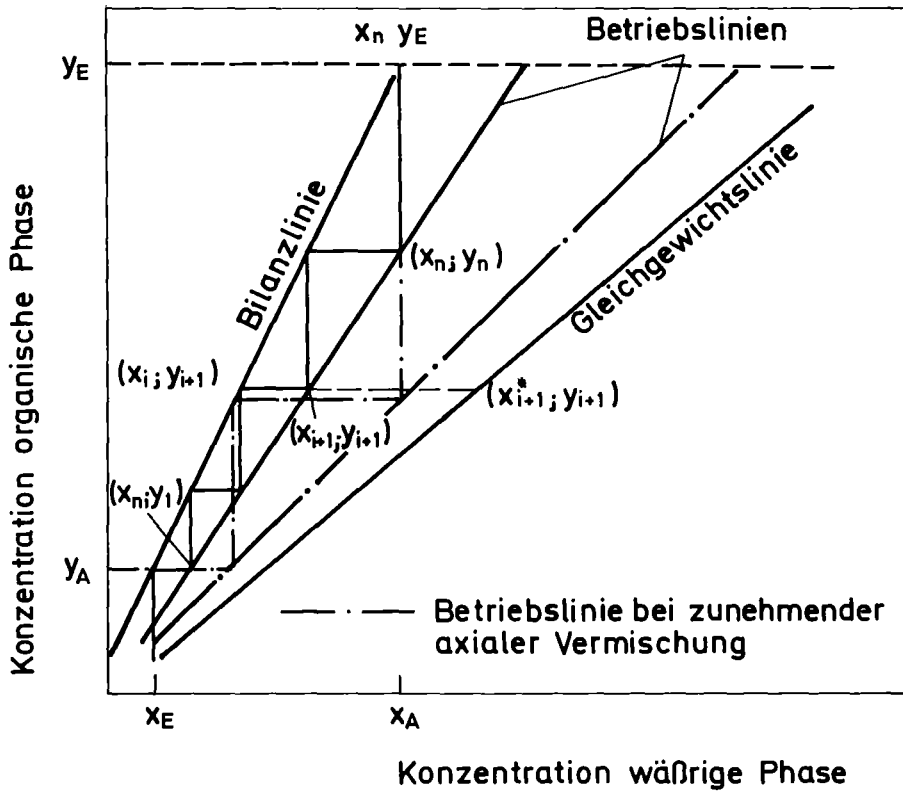


Abb.3.5 Darstellung des Stufenmodells im McCabe-Thiele Diagramm

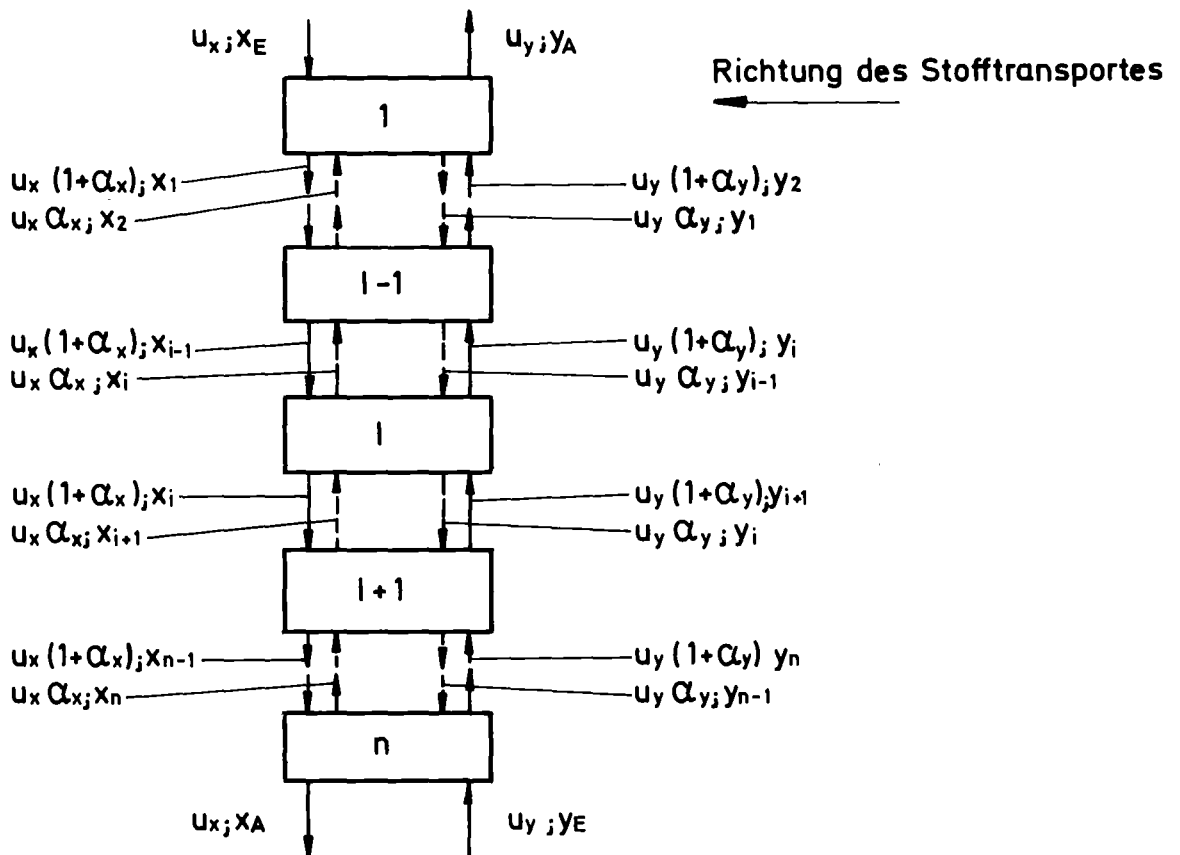


Abb.3.6 Rückflußmodell

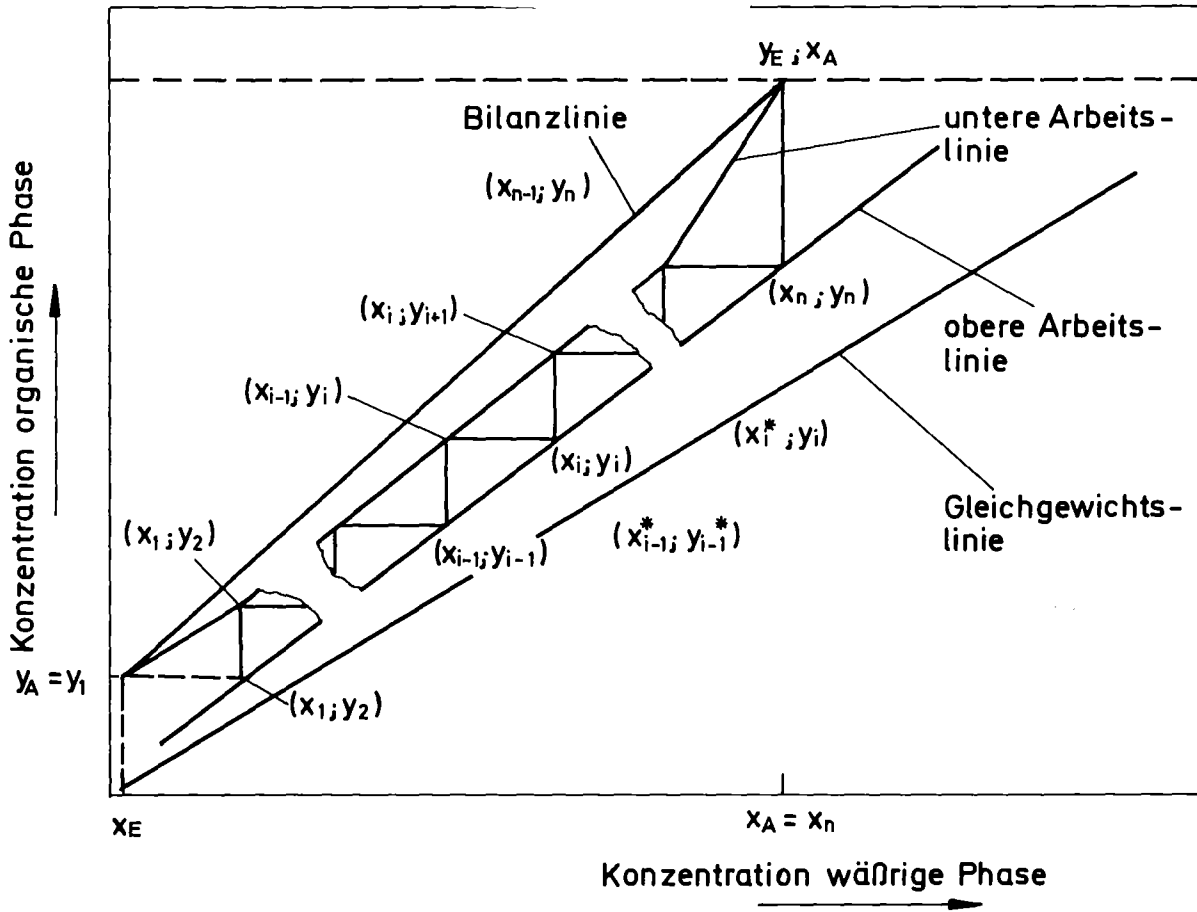


Abb. 3.7 Darstellung des Rückflußmodells im McCabe Thiele Diagramm

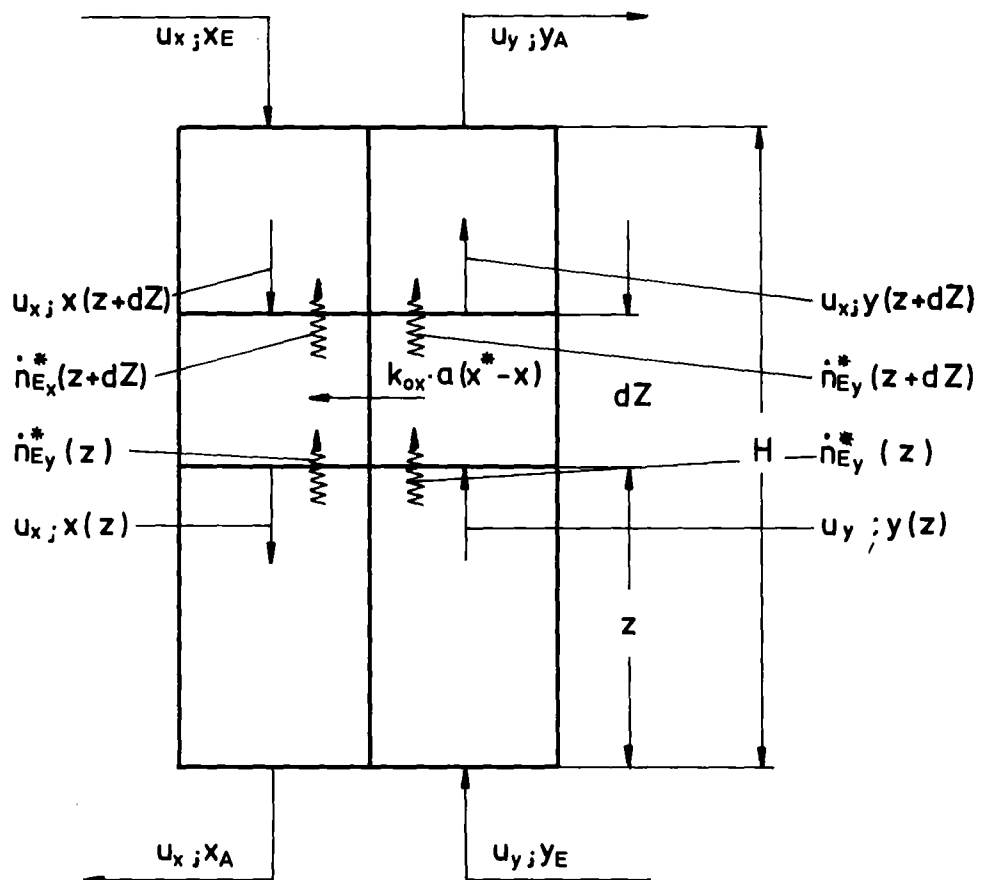


Abb.3.8 Dispersionsmodell

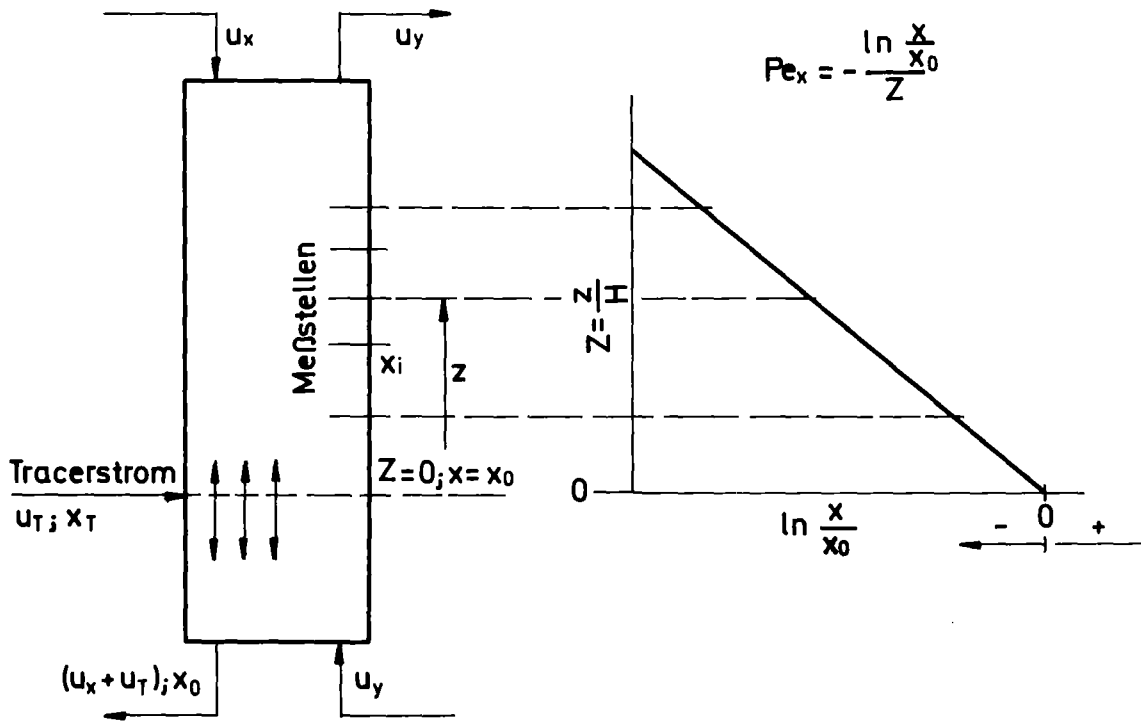


Abb.3.9 Stationäre Tracermethode für die x-Phase

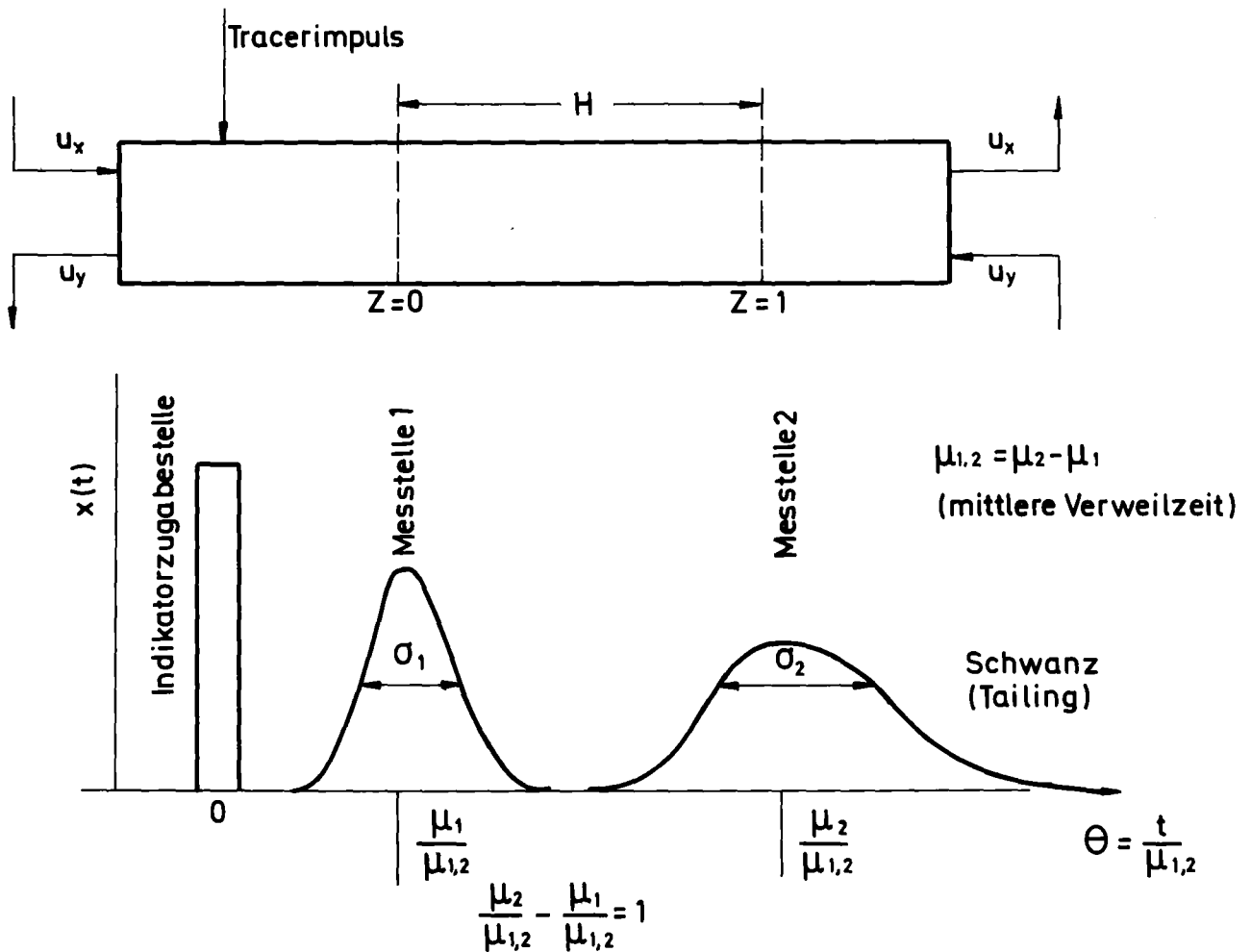


Abb.3.10 Dynamisches Tracerverfahren für die x-Phase

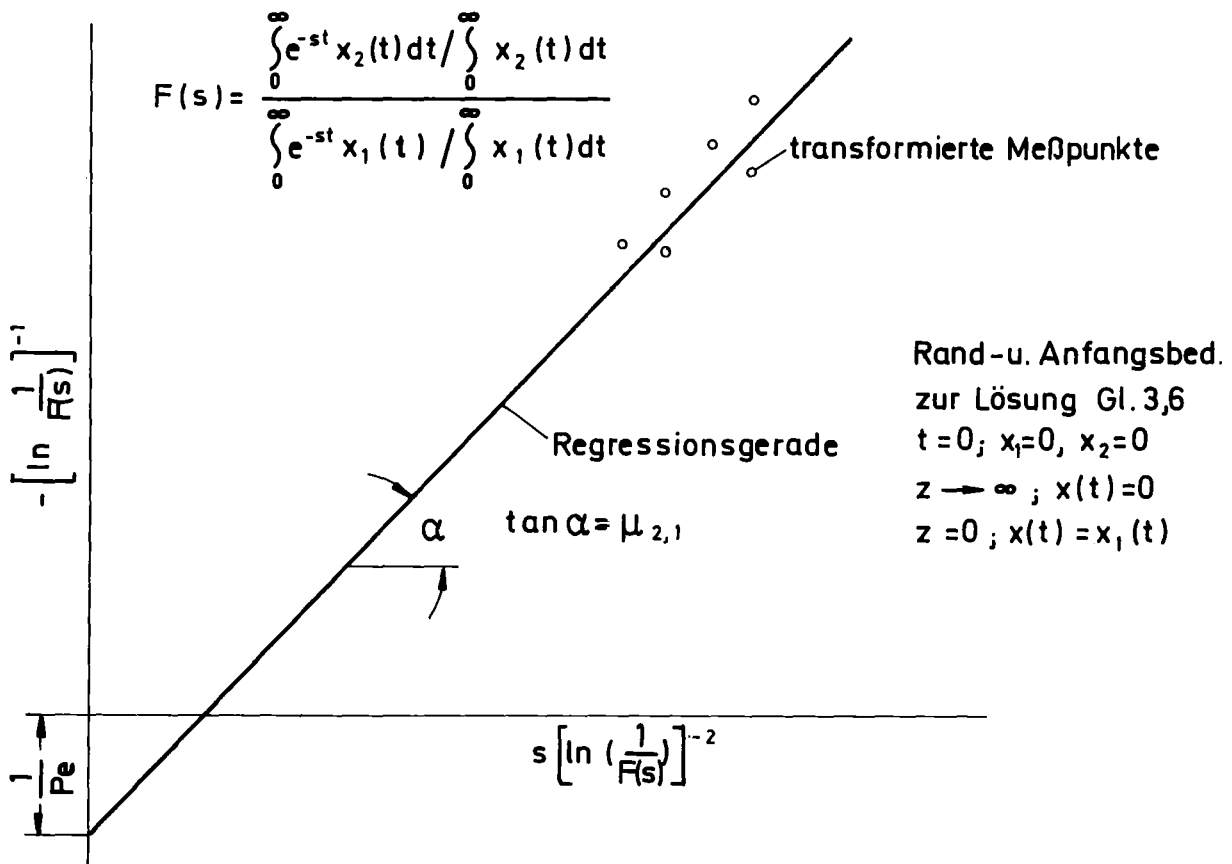


Abb. 3.11 Darstellung der Meßkurven im Laplacebereich

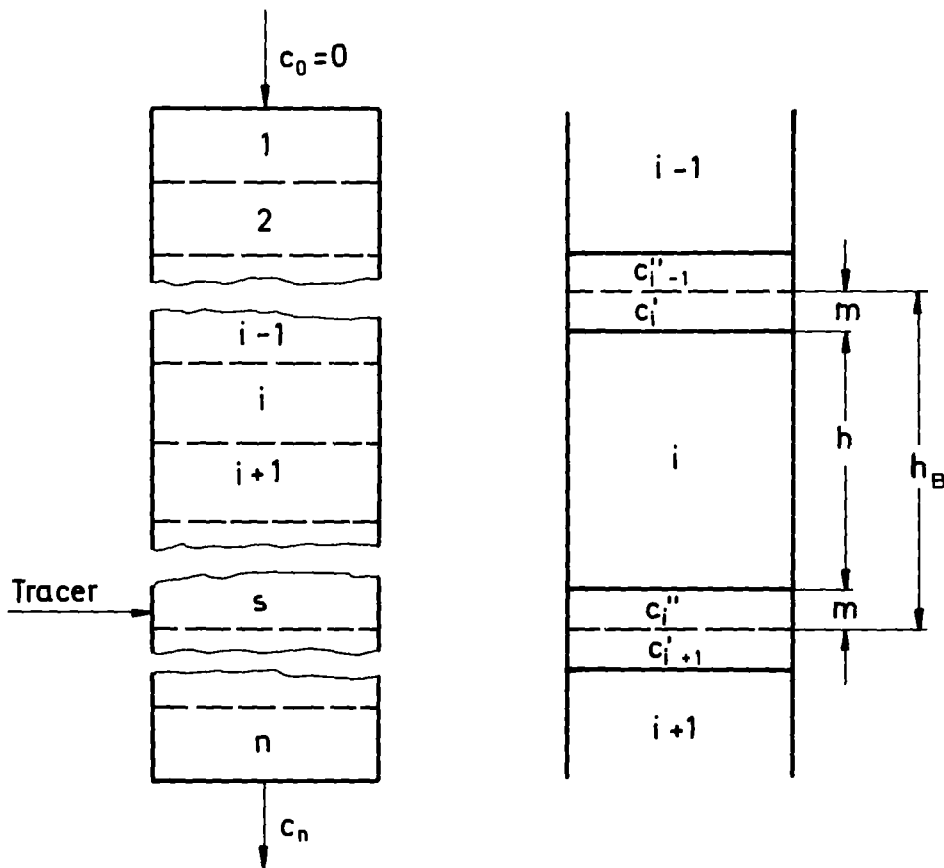


Abb.3.12 Kammermodell für einfachen Phasenfluß von Novotny [67]

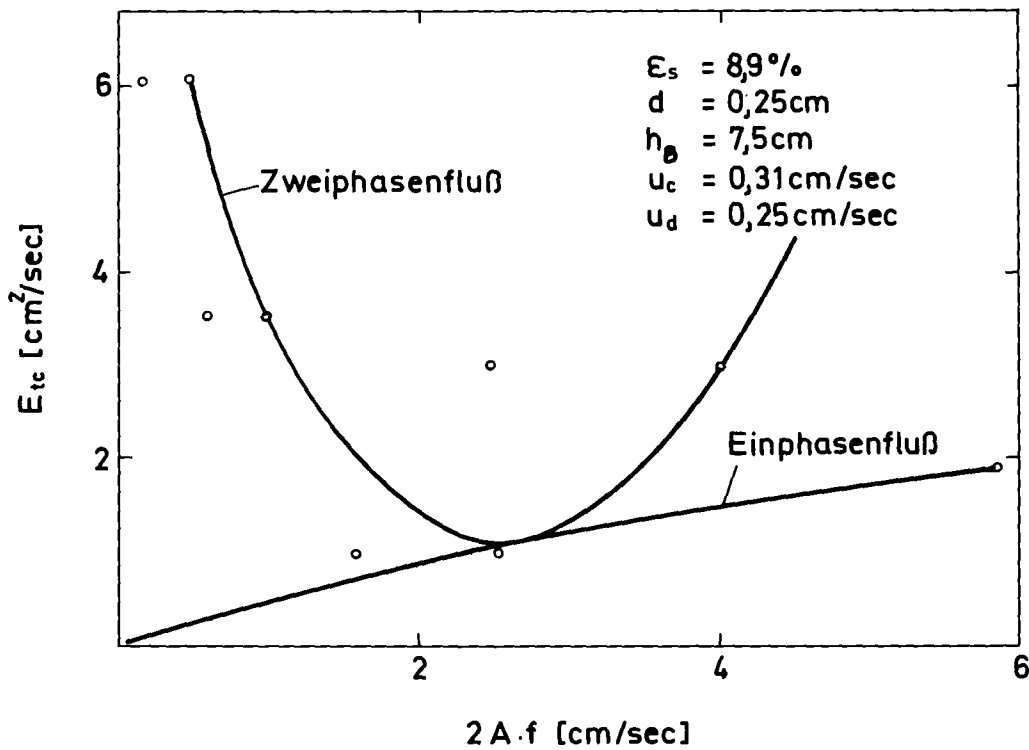


Abb.3.13 Turbulenter Dispersionskoeffizient nach Nemecek [68]

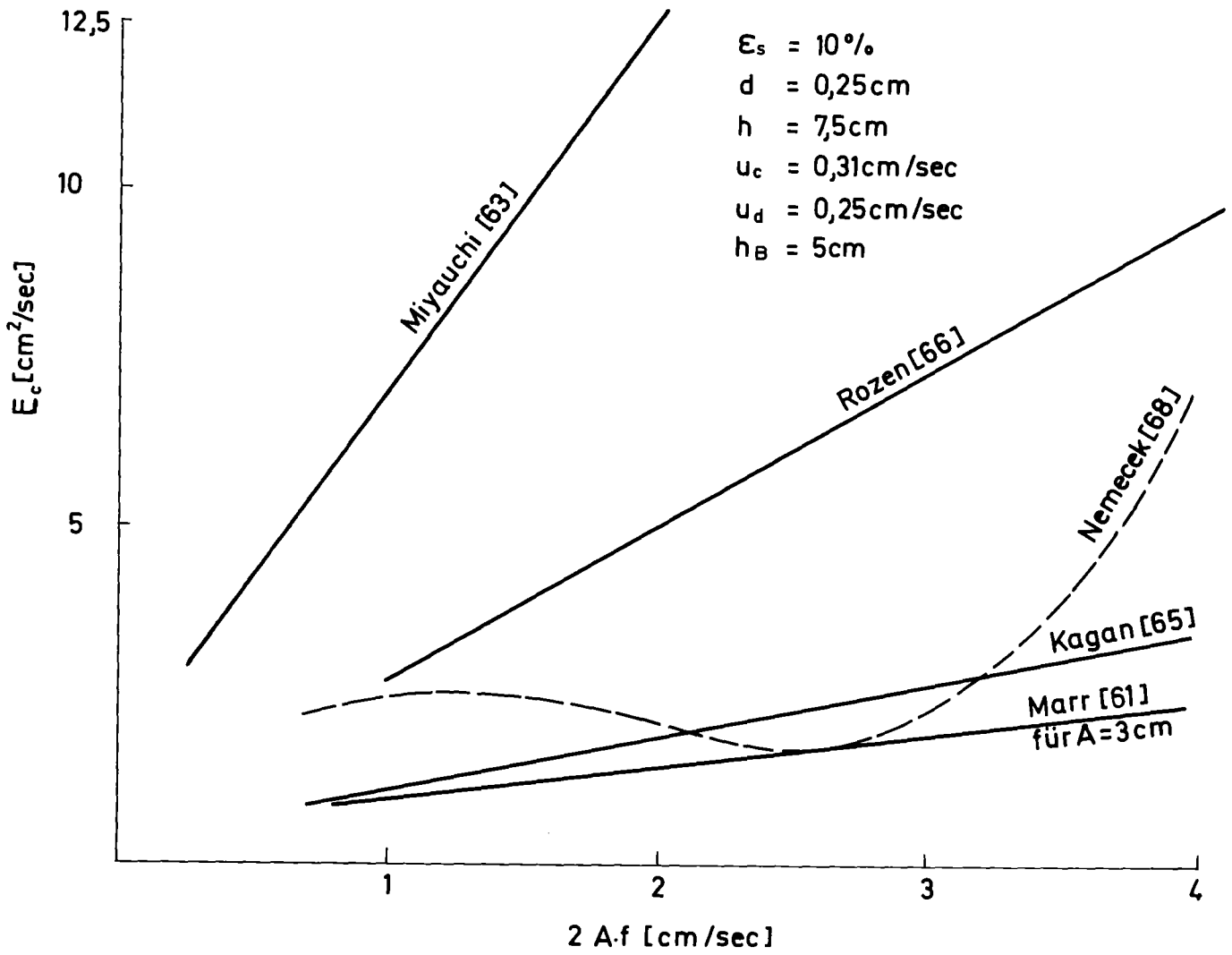


Abb. 3.14 Dispersionskoeffizient verschiedener Autoren aus [68]

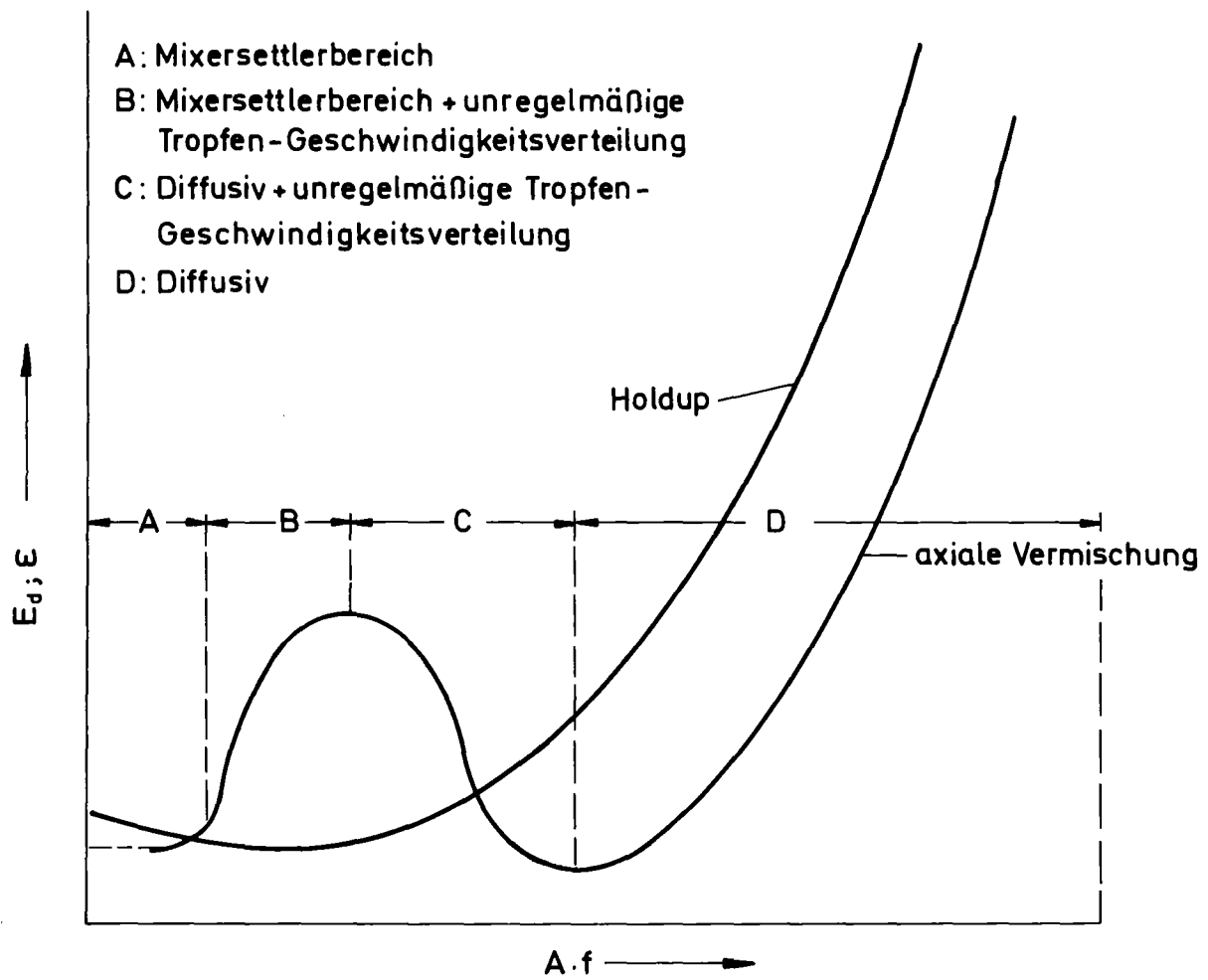


Abb.3.15 Qualitativer Verlauf des Dispersionskoeffizient in der dispersen Phase nach [50]

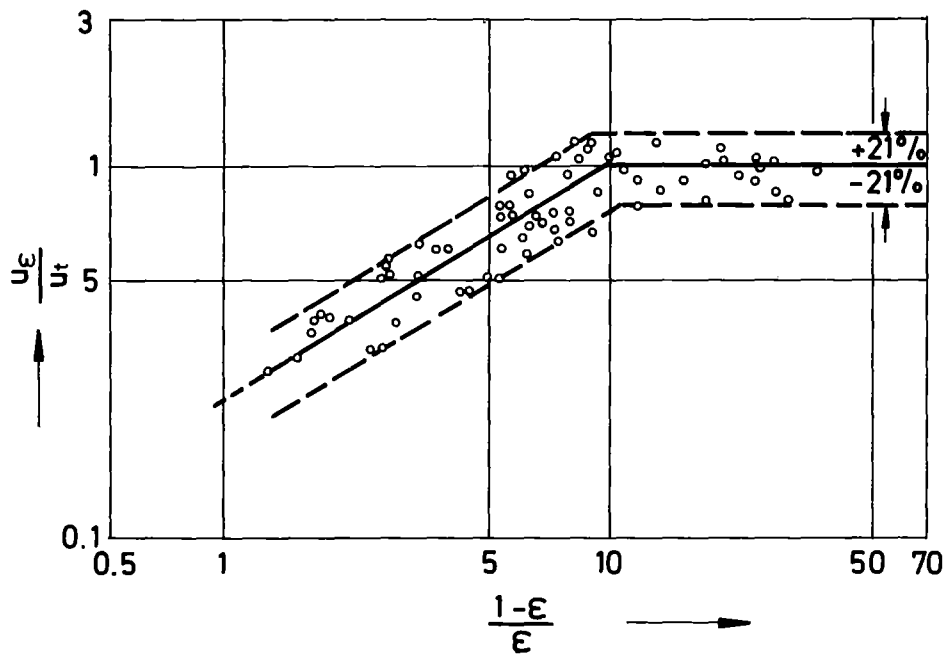


Abb.4.1 Bestimmung der Parameter in Gleichung 4,7 [80]

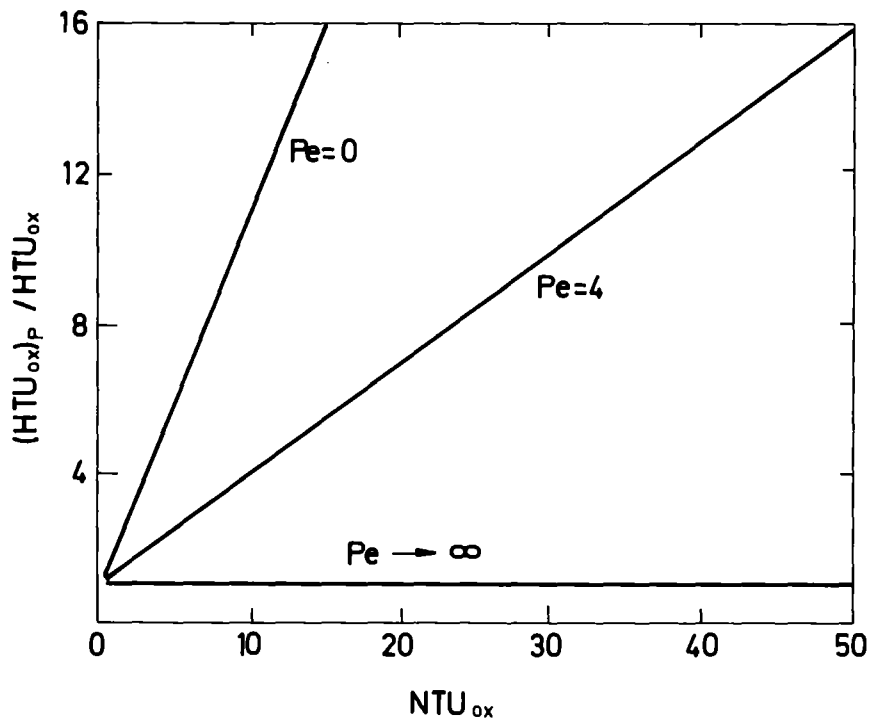


Abb.4.2 Verhältnis des $(HTU_{ox})_P$ bei Kolbenströmung zum wahren HTU_{ox} -Wert als Funktion der Pe -Zahl für $Pe_x = Pe_y$ [85]

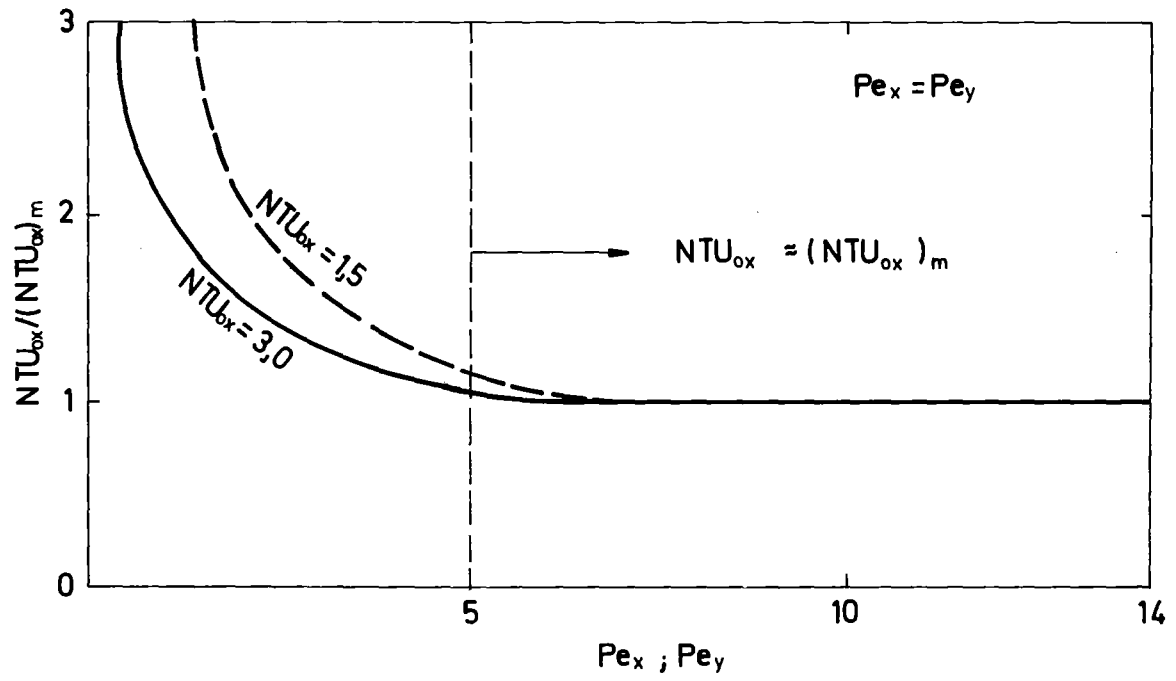


Abb.4.3 Einfluß der Längsvermischung auf $NTU_{ox} / (NTU_{ox})_m$