

KfK 3634

Mai 1984

Die Wirkung von Koaleszenz und Benetzung auf das Betriebsverhalten gepulster Bodenkolonnen

H. Schmidt, E. Eggert, E.-M. Lessle
Institut für Reaktorbauelemente
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Reaktorbauelemente

Projekt Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung

KfK 3634
PWA 27/84

Die Wirkung von Koaleszenz und Benetzung auf das
Betriebsverhalten gepulster Bodenkolonnen

H. Schmidt, E. Eggert, E.-M. Lessle

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Das fluiddynamische Verhalten gepulster Bodenkolonnen wird durch stoffsystemeigene, innere Parameter bei konstant gehaltenen äußeren Parametern beeinflusst. Es werden zwei Ursachen für die zeitliche Änderung des Betriebsverhaltens beobachtet:

- Änderung des Koaleszenzverhaltens des Stoffsystems,
- Änderung des Benetzungsverhaltens der Kolonneneinbauten.

In beiden Fällen wird eine beträchtliche Beeinflussung des Holdup beobachtet, wodurch der Betriebsbereich der Kolonnen eingeschränkt wird, was dazu führen kann, daß der Extraktor in seinem Durchsatz vermindert oder sogar abgeschaltet werden muß. Der erste Effekt kann durch Scheidezeitmessungen, der zweite durch Randwinkelmessungen charakterisiert werden.

Um dem Auftreten gestörter Tropfen-Tropfen Koaleszenz entgegen zu wirken, werden konstruktive Maßnahmen vorgeschlagen. Die erforderliche gute Benetzbarkeit der Kolonneneinbauten durch die kontinuierliche Phase wird durch direkte Anwendung eines Ultraschall-Reinigungsverfahrens aufrecht erhalten. Dadurch wird ein stabiles Betriebsverhalten im praktischen Einsatz sichergestellt.

The Performance of Coalescence and Wetting on the Operating Characteristics
of Pulsed Plate Columns

Abstract

The fluid dynamic behavior of pulsed plate columns is influenced by the inner parameters of the extraction system while the outer parameters are kept constant. There are two reasons for the change in operating characteristics with time:

- change in coalescence behavior of the system,
- change in wetting behavior of the cartridge.

There is a strong influence on the dispersed phase holdup in both cases, causing the regime of operation to be discontinued (relinquished) and leading in a situation which requires the through put to be diminished and finally to be stopped. The effect of coalescence is characterized by measurement of coalescence time, the effect of wetting by contact angle measurement.

Steps (expedients) in design are proposed to act against retardation in drop-drop coalescence. The required good wettability of column cartridge by the continuous phase is achieved by direct application of a supersonic cleaning method which guaranties the fluid dynamic stable mode of operation in practice.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Betriebsverhalten	2
3. Experimentelle Ergebnisse	5
4. Lösungsvorschläge	18
5. Literatur	22
6. Formelzeichen	24
7. Tabellen	25
8. Abbildungen	25

1. Einleitung

Die gepulste Bodenkolonne ist eine von mehreren Apparatetypen in der Flüssig-Flüssig Extraktion. Der prinzipielle Aufbau besteht aus einem senkrechten Rohr, durch das zwei nicht mischbare Flüssigkeiten im Gegenstrom fließen. Geeignete Einbauten und Pulsation zerlegen eine der Flüssigkeiten in Tropfen, während die andere Flüssigkeit als kontinuierliche oder zusammenhängende Phase bestehen bleibt. Normalerweise wird die Flüssigkeit mit dem größeren Volumenstrom dispergiert, um die für die Stoffübertragung notwendige Tauschfläche zu erzeugen. Der funktionelle Betrieb derartiger Kolonnen erfordert das Benetzen der Einbauten sowie der Kolonnenwand durch die kontinuierliche Phase und das Abweisen der dispersen Tropfenphase /1/.

Abb. 1 zeigt das Betriebsdiagramm einer gepulsten Siebbodenkolonne im PUREX-spezifischen Stoffsystem: wässrige HNO_3 gegen 30 vol.% TBP. Der Gesamtvolumenstrom ist über der Pulsfrequenz aufgetragen. Unterhalb der äußeren Kurve ist in drei Arbeitsbereiche unterschieden. Im schraffierten Bereich ist der Betrieb nicht möglich, da durch zu hohe Volumenströme die beiden Phasen die Kolonne im Gegenstrom nicht mehr vollständig durchlaufen können, sondern am Ort ihrer Eingabe mit der anderen Phase die Kolonne verlassen.

Die Bereiche, in denen der Betrieb prinzipiell möglich ist, sind durch Abb. 2 charakterisiert. Im Mischer-Absetzer-Bereich arbeitet die Kolonne absatzweise; bei kleiner Pulsfrequenz steigen die relativ großen Tropfen schnell auf, sammeln sich unter den Kolonnenböden und koaleszieren teilweise. Durch Steigerung der Pulsfrequenz oder des Durchsatzes gelangt man in den Dispersionsbereich, mit zeitlich und örtlich weitgehend gleichmäßiger Tropfenverteilung. Bei weiterer Steigerung von Pulsation oder Volumenströmen erreicht man den instabilen Bereich. Dort kommt es bei sehr dichter Tropfenpackung zu örtlicher Tropfenkoaleszenz, die zu großen Ballen disperser Phase und instabilem Kolonnenverhalten führt.

Diese drei Bereiche können auf zwei Wegen in Abb. 1 durchlaufen werden:

- in vertikaler Richtung durch Steigerung der Volumenströme, also durch Steigerung der Kolonnenbelastung;
- in horizontaler Richtung durch Steigerung der Pulsfrequenz bei konstant gehaltenen Volumenströmen.

Der Betriebspunkt der Kolonne ist in den Dispersionsbereich gelegt. Mit 200 l/h Gesamtdurchsatz und 1 s^{-1} Pulsfrequenz hat man somit Sicherheitsreserven hinsichtlich äußerer Parameter, wie z.B. Betriebsschwankungen in Durchsatz und Pulsation.

Ein allgemeines Problem in der Extraktion besteht nun darin, daß sich während des Betriebes innere Parameter ändern können und dadurch eine Änderung im fluiddynamischen Verhalten der Kolonne hervorgerufen wird. Dies verursacht eine Einengung und Verschiebung der Arbeitsbereiche, was soweit gehen kann, daß der mit Bedacht ursprünglich mitten im Funktionsbereich gewählte Betriebspunkt in eine Randlage gerät, so daß es zu ernsthaften Betriebsstörungen kommen kann.

2. Betriebsverhalten

In der Kolonne liegt die Tropfenphase als Kollektiv großer, mittlerer und kleiner Tropfen vor. Je nach Dichteunterschied gegenüber dem umgebenden, kontinuierlichen Medium ist die mittlere Tropfenbewegung nach unten oder nach oben gerichtet. Pulsation, Kolonnenböden und Tropfenanzahl beeinflussen die Tropfen in ihrer Bewegung. Dabei gehören große Tropfen bevorzugt in die Gruppe höherer Geschwindigkeiten, mittlere zu mittleren und kleine Tropfen zur Gruppe kleinerer Geschwindigkeiten.

Diese Geschwindigkeitsunterschiede führen zu unterschiedlichen Verweilzeiten der Tropfenindividuen und verursachen Änderungen in der Zusammensetzung des Tropfenkollektivs in Abhängigkeit von der Kolonnenhöhe. Auf diese Weise entstehen die in Abb. 3 gezeigten Holdup-Verläufe.

In dieser Abbildung ist der lokale Holdup in Abhängigkeit vom Meßort aufgetragen. Die experimentellen Werte sind an gepulsten Siebbodenkolonnen in Versuchseinrichtungen bei CEA und KfK gewonnen. Dabei sind Stoffsystem, Pulsation, Bodengeometrie und Bodenabstände gleich. Ebenso sind das Flußverhältnis, die spezifische Belastung sowie die Meßmethode (Probenahme, Phasenseparation) identisch. Die unterbrochenen Kurvenzüge sind dem CEA-Bericht /2/ entnommen, die gepunktete Kurve ist /3/ entnommen und die durchgezogenen Meßkurven sind eigene Messungen. Der Anteil an disperser Phase innerhalb der Kolonne schwankt, wie die durch Verbindung gleicher Symbole gewonnen Kurvenzüge zeigen. Das wesentliche Ergebnis aber ist das breite Spektrum der Hold-

up-Werte der einzelnen MeBreihen. Trotz identischer, äußerer Parameter, wie Volumenströme, Pulsfrequenz und Amplitude sowie konstant gehaltener Kolonneneinbauten und gleichen Stoffsystems liegen die linke und die rechte Kurve rund um den Faktor 4 auseinander.

Die vier in der Mitte liegenden Kurven unterscheiden sich in geringem Maße in ihrem Verlauf und haben den identischen Mittelwert im Holdup von $\epsilon = 22,5 \%$. Die Kolonnen arbeiten hierbei im Dispersionsbereich, der mittlere Tropfendurchmesser liegt bei $d_{32} = 1,3 \text{ mm}$ (Abb. 4a).

Dieser Zustand ist als Ausgangszustand aufzufassen, der sich zu Beginn einer Experimentierphase mit neuen Kolonneneinbauten und frischen Phasen einstellt und den man im praktischen Betrieb aufrecht zu erhalten sucht. Während des Betriebes jedoch wird dieser Auslegungszustand verlassen, obwohl die äußeren Betriebsbedingungen konstant gehalten werden. Der Holdup nimmt ab und die Tropfengröße zu; die Kurven in Abb. 3 wandern nach links.

Den mit der Spitze nach unten gerichteten Dreiecksymbolen ist ein mittlerer Holdup von $\epsilon = 15 \%$ zuzuordnen. Es werden großvolumige Tropfen beobachtet, die den Raum zwischen zwei Böden während eines Aufpulses schnell durchsteigen und während des Abpulses unterhalb der Böden verharren, um dort teilweise zu koagulieren. Die Kolonne arbeitet im Mixer-Settler-Bereich. Hier ist die untere Grenze des Kolonnenbetriebs erreicht.

Mit der äußersten linken Kurve ist der Funktionsbereich verlassen. In den nunmehr mehrere Millimeter großen, unförmigen organischen Tropfen werden Einschlüsse von kleinen Tropfen aus wässrig kontinuierlicher Phase beobachtet. Dieses Experiment ist bei gleichem Gesamtvolumenstrom mit einem von 196 l/h auf 180 l/h, d.h. einem um $\sim 10 \%$ abgesenkten organischen Volumenstrom durchgeführt. Die Steigerung des Volumenstromes der Tropfenphase auf den erstgenannten Wert führt in einen Zustand, wie ihn Abb. 5 zeigt.

Es werden große, fingerförmige Gebilde aus organischer Phase in der unteren Kolonnenhälfte beobachtet. In der Kolonnenmitte ist durch den Einschluß von Wassertropfen eine Mischphase geschaffen. Der Dichteunterschied zwischen organischer und wässriger Phase wird durch den Wassertropfeneinschluß in der organischen Phase immer geringer. Eine Gegenströmung wird zunehmend erschwert. Dies führt schließlich zu einem undefinierten, schaumigen Zustand in

der oberen Kolonnenhälfte. Die Kolonne ist blockiert und verläßt ihren Betriebsbereich dadurch, daß sich die Blockade durch Schaumbildung in der Kolonne nach unten gerichtet ausbreitet.

Die Holdup-Werte auf der rechten Seite des Diagrammes (Abb. 3) sind durch ein gänzlich anderes fluiddynamisches Verhalten gekennzeichnet. In diesem Bereich wird eine Vielzahl von Tropfen beobachtet, deren weitaus größter Teil bei Tropfendurchmessern < 1 mm liegt. Bei Holdup-Werten über 40 % sind die Tropfen überaus dicht gepackt. Obwohl in Abb. 4b der Eindruck entsteht, daß die Tropfen sich gegenseitig berühren, ist keine Koaleszenz zu großen Tropfen festzustellen. Bei diesen hohen Anteilen an Tropfenphase ist der Strömungsquerschnitt der kontinuierlichen Phase eingeengt. Dies führt zu einer Steigerung der Fließgeschwindigkeit und zu einer Erhöhung des dem Tropfenschwarm entgegenstehenden Widerstandes; dadurch kommt es zu sehr langen Verweilzeiten der Tropfen in der Kolonne. Der fortlaufende Zustrom an disperser Phase am Fuß der Kolonne führt schließlich zu einer derart dichten Tropfenpackung im unteren Kolonnenteil, daß die vormals kontinuierliche Wasserphase nur noch in Lamellen zwischen den organischen Tropfen vorliegt. Die Gegenströmung kommt zum Erliegen; die Kolonne ist in diesem Falle am unteren Ende blockiert.

Beide Fälle führen trotz unterschiedlichem Entstehungsort der Blockade in den gleichen Endzustand des Kolonnenversagens: die disperse Phase durchströmt nicht länger im Gegenstrom die Kolonne, sondern wird zusammen mit der kontinuierlichen Phase als Mischphase am Kolonnenfuß ausgetragen. Bevor jedoch diese Betriebsstörung erreicht wird, durchläuft der Holdup, vom Auslegungspunkt nach oben und unten abweichend, einen Bereich, der sich zwischen $\epsilon = 10\%$ - 35% erstreckt (Abb. 3).

In Abb. 6 ist der Versuch unternommen, das während des Versuchsbetriebes beobachtete Wegdriften zu kleinen Holdup-Werten zeitlich darzustellen. Die beiden Kurven sind insofern nicht unbedingt repräsentativ, da sie nicht im kontinuierlich durchlaufenden Betrieb gewonnen sind. Zum überwiegenden Teil der Zeit standen die Kolonnen mit wässriger Phase gefüllt bereit, um für 10 - 12 Stunden tages- oder wochenweise in Betrieb genommen zu werden. Die Abbildung zeigt die Tendenz, daß unter Anwesenheit von Uran sich das Betriebsverhalten schneller ändert als im unbeladenen Stoffsystem.

Während das Absinken des Holdup einem Zeiteffekt zuzuschreiben ist, stellt sich das Anwachsen im Holdup eher spontan ein, und zwar dann, wenn alte, gebrauchte organische Phasen verwendet werden oder wenn ehemals benutzte, mit Wand- und Bodenresten behaftete organische Behälter neu in den Kreislauf geschaltet werden. Im letztgenannten Falle wird beobachtet, daß der das Anwachsen des Holdups verursachende Effekt mit der Betriebszeit abnimmt und, wie Abb. 7 zeigt, auf den ursprünglichen, ungestörten Zustand zuläuft.

3. Experimentelle Ergebnisse

3a Holdup-Zunahme durch geändertes Koaleszenzverhalten

Zur Klärung der Ursache des Anwachsens des Holdup sei eine aufschlußreiche, experimentelle Beobachtung vorangestellt. In Abb. 8 ist das Betriebsverhalten bei Umkehr der Betriebsweise gezeigt. Im Gegensatz zu Abb. 1 liegt jetzt die organische Phase als kontinuierliche Phase und die wässrige Phase in Tropfenform in der Kolonne vor. Das wesentliche Ergebnis im Vergleich zu Abb. 1 besteht darin, daß der instabile Betriebsbereich, d.h. Tropfenkoaleszenz bei dichter Tropfenpackung nicht beobachtet wird; und dies wiederum hat zur Folge, daß die Maximaldurchsätze bei weitem nicht erreicht werden.

In beiden Versuchen hat sich an den physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems nichts geändert; Dichtedifferenz, Grenzflächenspannung und Zähigkeiten sind gleich geblieben. Achtet man darauf, daß das Verhältnis der Volumenströme und der Pulsation konstant bleibt und daß die jeweils kontinuierliche Phase die Kolonneneinbauten benetzt, was im Falle der wässrig kontinuierlichen Betriebsweise durch saubere Edelstahlböden, im Falle der organischen durch Teflonbeschichtung eben dieser Böden erzielt wird, so ist volle Ähnlichkeit gewahrt. Der einzige Unterschied besteht nun darin, daß beim organisch kontinuierlichen Betrieb die Flüssigkeit mit der zweifachen Zähigkeit im Vergleich zum wässrig kontinuierlichen Betrieb als Kontinuum vorliegt (Tabelle I), und diesem Umstand ist das Ausbleiben der Tropfenkoaleszenz zuzuschreiben.

Die Koaleszenz eines Tropfens mit einem anderen wird durch das Ausströmen und Abreißen des Films kontinuierlicher Phase zwischen den beiden Tropfen bestimmt. Somit wird der Widerstand gegen das Abfließen des Films zu einem koaleszenzbestimmenden Faktor. Da es sich um abgesättigte Phasen handelt, ist davon auszugehen, daß Effekte, die durch Stoffübergänge verursacht werden,

hier keine bedeutende Rolle spielen, womit die Zähigkeit der kontinuierlichen Phase als Einflußgröße übrigbleibt.

Das Koaleszenzverhalten kann durch Scheidezeitmessungen bestimmt werden. Bringt man in das gegenseitig nichtlösliche System durch Drehen, Rühren oder Schütteln Energie ein, so wird die mit geringerem Volumenanteil vorliegende Phase in Tropfen dispergiert, während die mit größerem Volumenanteil vorhandene Phase als kontinuierliche Phase bestehen bleibt. Bei gestoppter Energiezufuhr entmischen sich die Phasen. Dabei kommt es zur Koaleszenz der Tropfen untereinander und nach Ausbildung einer ebenen Phasengrenzfläche zur Koaleszenz der Tropfen an dieser Phasengrenze. Die Meßgröße ist die Zeit, die zur vollständigen Phasentrennung benötigt wird. Das weite Spektrum der mit dieser mehr anwendungsorientierten Meßmethode im Zusammenhag stehenden Phänomene, ist unter dem Titel "Koaleszenz von Flüssigkeitströpfchen und flüssigen Dispersionen" in /4/ zusammenfassend dargestellt.

Im diskutierten Falle führt die um den Faktor zwei höhere Viskosität der organischen TBP-Phase zu einer höheren Koaleszenzzeit der wässrigen Tropfenphase (61 s) als im umgekehrten Falle, wo für die Koaleszenz der organischen Tropfen bei umgebender wässriger Phase 53 s benötigt werden, wie die Scheidezeitmessungen in Tabelle II zeigen. Diese Erhöhung der Koaleszenzzeit führt bei durch Pulsation und Lochböden vorgegebenem Turbulenzgrad dazu, daß in der Kolonne bei organisch kontinuierlichem Betrieb die Tropfen-Tropfen Koaleszenz ausbleibt und der den Durchsatz steigernde, instabile Betriebsbereich nicht angetroffen wird.

Zu ähnlichem Kolonnenverhalten führt die Anwesenheit von Uran als dritter Komponente im vorliegenden Stoffsystem (Tabelle I und II). Im mit etwa 17 gU/l in der wässrigen Phase und etwa 80 gU/l in der organischen Phase gesättigten System liegen die entsprechenden Scheidezeiten bei 74 bzw. 86 Sekunden, also deutlich höher als im uranfreien System.

Die vergleichende Betrachtung der Stoffdaten zeigt, daß im uranbeladenen System neben der Zähigkeit die Grenzflächenspannung signifikant erhöht ist. Wachsende Grenzflächenspannung bewirkt formstabilere Tropfen, die gegen Deformation mehr Widerstand leisten. Bei gegenseitiger Annäherung zweier Tropfen bedeutet Formstabilität geringere Abflachung und somit kleinere Fläche des Drainagefilms; man sollte eine Abnahme der Scheidezeit erwarten.

Das Gegenteil wird beobachtet, und nach /5/ sind es die physikalischen Stoffgrößen nicht alleine, die die Koaleszenz beeinflussen. Vielmehr können die Beweglichkeit der Phasengrenze und Schwingungen der Grenzfläche von Einfluß sein. Die "starre, unbewegliche" Phasengrenze kann bewirken, daß während des Zusammenpralls zweier Tropfen der dünne Flüssigkeitsfilm in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht zu einer kritischen Dicke abfließen kann, die ein Aufreißen und somit die Koaleszenz ermöglicht.

Das Ergebnis ist, daß die Zunahme der Koaleszenzzeit sowohl im organisch kontinuierlichen, als auch im uranbeladenen wässrig kontinuierlichen System die Tropfen-Tropfen Koaleszenz soweit unterbindet, daß der instabile Betriebsbereich, der im unbeladenen, wässrig kontinuierlichen System experimentell beobachtet werden konnte, in den beiden erstgenannten Fällen nicht angetroffen wird. Dies zeigt einen bemerkenswerten Einfluß der Koaleszenz auf das Betriebsverhalten von Kolonnen auf.

Kehren wir nun zu den beiden rechten Kurven in Abb. 3 zurück, so ist es offensichtlich das Ausbleiben der Tropfenkoaleszenz, das die hohen Holdup-Werte verursacht und darüberhinaus bewirkt, daß trotz dichtgepackter Kolonne - die organischen Tropfen sind nur durch dünne Lamellen wässriger Phase voneinander getrennt - der instabile Betriebsbereich nicht beobachtet werden kann. Entgegen der zuvor gemachten Erfahrung (Abb. 1), stellt sich Kolonnenfluten bei weit geringen Volumendurchsätzen ein.

Vergleichende Messungen der Dichte, Zähigkeit und Grenzflächenspannung dieser Stoffsysteme mit den Stoffwerten der ungestörten Systeme in Tabelle I zeigen derart geringe Abweichungen, daß eine Begründung für den Anstieg im Holdup über diesen Weg nicht zulässig scheint. Die Systeme unterscheiden sich jedoch signifikant, wenn man das Koaleszenzverhalten durch Scheidezeitmessungen überprüft.

Die Scheidezeiten des gegenseitig gesättigten Systems, bestehend aus wässriger Säure und organischer Phase, sind in Tabelle III gegeben. Im ungestörten System werden 53 s für die organische Tropfenphase und rund 61 s für die wässrige Tropfenphase gemessen; die zugehörigen Holdup-Werte, die sich bei wässrig kontinuierlichem Betrieb in der Kolonne einstellen, liegen bei 16 %. Eine plötzliche Störung des Stoffsystems, offensichtlich durch eingetragenen

Schmutz, führt zu einer sprunghaften Erhöhung der Scheidezeiten und ebenso der Holdup-Werte.

Ganz analog ist das Verhalten in dem mit 17 gU/l in der wässrigen Phase und 80 gU/l in der organischen Phase abgesättigten uranbeladenen System (Tabelle IV). Auch hier wird durch die Anwesenheit der dritten Komponente Uran die Koaleszenzgeschwindigkeit herabgesetzt und dadurch der Holdup in der Kolonne erhöht.

In den beiden Tabellen läßt sich gut die allgemeine Tendenz ablesen: kleine Scheidezeit, d.h. gute Koaleszenz, geringer Holdup; große Scheidezeit, d.h. gehemmte Koaleszenz, hoher Holdup.

Dieser Sachverhalt kann folgendermaßen erklärt werden. Die Tropfenbildung in der Kolonne wird durch turbulente Scherströmung verursacht, die durch Pulsation und Einbauten erzeugt wird. Gleichzeitig ist diese Turbulenz auch für das Zusammenstoßen von Tropfen untereinander verantwortlich. Ein bestimmter Anteil an Tropfen koalesziert, um auf dem weiteren Weg durch die Kolonne wieder redispergiert zu werden. Aus dem Gleichgewicht zwischen Tropfenbildung, Tropfenkoaleszenz und Redispersion resultiert eine charakteristische Tropfengrößenverteilung. - Das Abnehmen der Koaleszenzrat ist dadurch zu erklären, daß bei konstant gehaltenem Turbulenzgrad, d.h. bei konstantem zeitlichem Ablauf des Zusammenpralles der Tropfen die Zeit nicht ausreicht, um Tropfenkoaleszenz mit gleicher Häufigkeit zu bewirken. Die Ausbildung großer Tropfen ist gehemmt oder unterbleibt völlig, und das Spektrum wird zu kleinen Tropfen verschoben. Dies führt bei gleichem Volumenanteil an disperser Phase zu einer Steigerung der Tropfendichte in der Kolonne.

Da die integrale Geschwindigkeit kleiner Tropfen kleiner ist als die großer, steigt die Verweilzeit der Tropfen, und der Anteil der Tropfenphase (Holdup) nimmt zu. Die dichtere Tropfenpackung wirkt auf das umgebende Kontinuum in der Art einer Viskositätssteigerung. Für feste Kugeln gleicher Größe entwickelte Einstein /6/ die Beziehung:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \phi) \quad (1)$$

Diese Zähigkeit hängt demnach von der Viskosität η_0 der reinen kontinuierlichen Phase und von dem Volumenverhältnis ϕ der Tropfenphase zur kontinuierlichen

chen Phase ab. Unter Berücksichtigung, daß die Tropfen nicht wirklich starr sind, ergibt sich nach /6/ der Ausdruck:

$$\eta = \eta_0 \left| 1 + 2,5 \phi \left(\left(p + \frac{2}{5} \right) / (p + 1) \right) \right| \quad (2)$$

Nach /7/ ist es mit dem Einbeziehen des Verhältnisses p der Zähigkeiten der dispersen Phase zur kontinuierlichen Phase alleine nicht getan, sondern es ist darüberhinaus das Einbeziehen der Tropfengröße und deren Verteilung erforderlich.

Der Holdup ϵ ist mit dem Verhältnis ϕ über die Beziehung (3) verknüpft:

$$\epsilon = \frac{\phi}{\phi + 1} \quad (3)$$

Für das Verhältnis der Zähigkeiten $p=2$ zwischen organischer und wässriger Phase und Holdup-Werten von 20, 40 und 70 % erhält man nach Gleichung (2) für das wässrig kontinuierliche System η -Werte von $1,5 \eta_{\text{aqua}}$; $2,3 \eta_{\text{aqua}}$ und $5,7 \eta_{\text{aqua}}$.

Der wachsende Holdup führt zu zunehmend zähem Verhalten, die Gegenströmung wird stetig erschwert, bis sie zum Erliegen kommt. Das intakte System reagiert durch Koaleszenz und schafft den instabilen Bereich (Abb. 1), bevor es funktionsunfähig wird. Das in seiner Koaleszenz gehemmte System kennt dagegen den instabilen Betriebsbereich nicht, was zu der experimentell beobachteten Einengung des Betriebsbereiches führt.

Das wesentliche Ergebnis ist somit, daß eine Abnahme der Koaleszenzrate zur Verminderung der Maximaldurchsätze und zur Einengung der Betriebsbereiche führt. Dabei ist in zwei Fälle zu unterscheiden. In eine dauerhafte Beeinflussung der Phasen durch die Anwesenheit von Uran. Diese ist weniger kritisch, da man sich in der Prozeßführung darauf einstellen kann. Kritisch ist die Koaleszenzhemmung, die durch den Eintrag von Verunreinigungen, die im System als grenzflächenaktive Substanzen wirken, verursacht wird. Diese Situation ist derzeit nicht überschaubar.

Der analytische Nachweis derartiger Substanzen ist äußerst schwierig, da geringste Stoffmengen einer bestimmten Spezies ausreichen können, um eine Grenzflächenaktivität zu bewirken. Selbst die Analysen eingeeengter Rückstände

von Behälterwänden sowie von schleimartigen Cruds, der aus der organisch-wässrigen Phasengrenze verunreinigter Phasen abgezogen wurde, bringen keine eindeutigen Hinweise.

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse konnten in beiden Fällen Spuren von Eisen gefunden werden. Mittels Gaschromatographie und Massenspektroskopie wurde in flüssigen Phasen, mittels der Infrarot-Spektroskopie in festen Phasen nach organischen Bestandteilen gesucht. Außer den Degradationsprodukten des Tributylphosphats konnte nichts nachgewiesen werden, was die Ursache der Koaleszenzhemmung hinreichend beantworten könnte.

3b Holdup-Abnahme durch geändertes Benetzungsverhalten

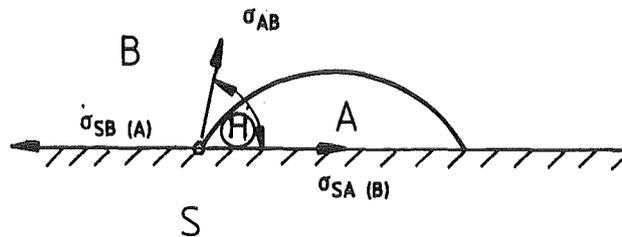
Ein mit der Koaleszenz in seiner Bedeutung hinsichtlich der Vorgänge an Phasengrenzen verwandtes, auf das Betriebsverhalten jedoch in gänzlich anderer Weise wirkendes Phänomen, ist das Benetzungsverhalten der Kolonneneinbauten. Im Falle der wässrig kontinuierlichen Betriebsweise werden Lochböden aus Edelstahl verwendet, um die eingangs gestellte Forderung nach guter Benetzbarkeit zu erfüllen. Die organische Phase wird an den Böden abgewiesen, und es besteht die Voraussetzung für gute Dispersion der organischen Tropfen.

Diesem Zustand sind die in der Mitte der Abbildung 3 liegenden Holdup-Verläufe zuzuordnen. Mit fortschreitender Betriebszeit wird nach Abbildung 6 eine Abnahme des Holdup beobachtet, obwohl die äußeren Betriebsparameter nicht geändert werden.

Dabei scheint besonders die Anwesenheit von Uran die zeitliche Holdup-Änderung zu beschleunigen. Mit dem letzten Wert der Kurve unter Uranbeladung in Abb. 6 ist der Betriebszustand der äußersten linken Kurve in Abb. 3 erreicht. Als Grund für diese äußerst ungünstige Beeinflussung des Betriebsverhaltens kann nach eingehenden Untersuchungen /8/ die Änderung des Benetzungsverhaltens der Kolonnenböden in Abhängigkeit von der Betriebszeit angegeben werden. Hervorgerufen wird dies durch Adsorptionsschichten auf den Böden, was nachfolgend eingehender diskutiert werden soll.

Ähnlich wie an der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze spielt auch zwischen der Flüssig-Fest-Phasengrenze die molekulare Orientierung eine Rolle. Unsymmetrische Strukturen im Molekülaufbau können in konkurrierender Umgebung bei-

spielsweise zur Ausbildung von Polaritäten führen /9/. Unter diesem Einfluß orientieren sich die Moleküle an der Grenzfläche so, daß in der Phasengrenze ein Energieminimum vorliegt. Dies kann zu einer Störung des anfänglichen Gleichgewichts zwischen der Oberfläche des Festkörpers und den Flüssigkeiten führen, und die selektive Adsorption bestimmter Moleküle aus der Vielzahl der in den flüssigen Phasen vorhandenen bewirken. Auf diese Weise wird ein Adsorbatfilm auf der Metalloberfläche erzeugt, der auf die Gleichgewichtslage der durch die Young-Gleichung beschriebene Grenzflächenkräfte am Kontaktpunkt wirkt. Im Falle zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten A und B und einer "sauberen" festen Phasengrenze S ergibt sich für A als Tropfenphase nach/9/ der Ausdruck:



$$\sigma_{SB(A)} - \sigma_{SA(B)} = \sigma_{AB} \cdot \cos \theta \quad (4)$$

Die Fußnoten in Klammern sagen aus, daß die Flüssigkeiten gegenseitig gesättigt sind. Werden nun beispielsweise aus der Flüssigkeit B Moleküle an der Metalloberfläche adsorbiert, so ist die Grenzflächenenergie des Festkörpers um den Energiebetrag π^0 des adsorbierten Films zu vermindern. Je größer der Betrag von π^0 , umso kleiner wird die Grenzflächenenergie $\sigma_{SB(A)}$. Dies führt zur Abnahme der Differenz $\sigma_{SB(A)} - \sigma_{SA(B)}$ nach Gleichung (4) und zur Zunahme des Winkels θ .

Der Winkel θ wird als Kontaktwinkel bezeichnet. Gute Benetzung durch die Flüssigkeit A ist durch kleine Kontaktwinkel gekennzeichnet. Bei durch Adsorption bedingter Abnahme der linken Gleichungsseite in (4) wächst der Kontaktwinkel, d.h. die bezüglich der Flüssigkeit A bevorzugte Benetzung nimmt ab. Bei Winkel um 90° ist ein indifferentes Benetzungsverhalten erreicht und bei Kontaktwinkeln $>150^\circ$ hat sich das gute Benetzungsverhalten auf die Seite der Flüssigkeit B verlagert.

Die Bestimmung des Benetzungsverhaltens erfolgt nach der Methode "advancing - receding" /10/. Hierzu ist die Ermittlung des Kontaktwinkels für zwei Fälle erforderlich: Zum einen für den Tropfen aus wässriger Phase in umgebender organischer Phase (water advancing) und zum anderen für den organischen Tropfen in umgebender wässriger Phase (water receding). Das Benetzungsverhalten ist charakterisiert durch die Differenz der Kosinuswerte

$$\cos \theta_{\text{receding}} - \cos \theta_{\text{advancing}} = \Delta \quad (5)$$

Negativen Δ -Werten wird hydrophiles (wasserfreundliches) Verhalten, positiven Δ -Werten hydrophobes (wasserfeindliches) Verhalten zugeordnet. In /11/ werden eine Reihe von Materialien hinsichtlich des Benetzungsverhaltens im System Toluol-Wasser untersucht. Zur Überprüfung der eigenen Messungen werden mit den Materialien Glas und Teflon im gleichen System Referenzmessungen durchgeführt und recht befriedigende Übereinstimmung erzielt (Tabelle V).

Das Material der in den Pulskolonnen verwendeten Böden ist Edelstahlblech mit der Werkstoffnummer 4301. Solche Böden werden vor dem Einbau mit standardisierten Reinigungsschritten behandelt. Für das Stoffsystem HNO_3 -TBP wird eine Differenz der Cosinus-Werte der beiden Randwinkel $\Delta = -1,9$ gemessen. Die Bleche besitzen demnach zum Zeitpunkt ihres Einsatzes in die Kolonne ausgeprägt hydrophilen Charakter.

Gänzlich anders verhalten sich Kolonnenböden, die ein fluiddynamisches Verhalten gemäß Abb. 5 verursachen. Für derartige Einbauten wird eine Cosinusdifferenz von 1,75 bestimmt. Das Benetzungsverhalten gegenüber der wässrigen Phase hat sich vom hydrophilen in den hydrophoben Zustand verlagert mit dem Resultat, daß die disperse organische Phase die Kolonnenböden nunmehr anstelle der kontinuierlichen, wässrigen Phase benetzt.

Zur Klärung der Vorgänge wurden eine Reihe gezielter Benetzungsversuche durchgeführt. Die Versuchsanordnung war dabei denkbar einfach. In einem Becherglas befanden sich wässrige Phase und überschichtete organische Phase zu annähernd gleichen Teilen. Mit einem Magnetrührer wurden die Phasen in Rotation versetzt. Die Intensität war dabei so gewählt, daß sich die flüssigflüssig Phasengrenze bewegte, ohne jedoch ihre scharfe waagrechte Trennungslinie zu verlieren. Blechproben aus den lochfreien Randstücken der in den Kolonnen verwendeten Lochböden wurden in das Stoffsystem so eingebracht, daß

sich eine Hälfte in der organischen Phase befanden (Abb. 9). Eine weitere Blechprobe wurde der Raumluft ausgesetzt und jeweils nur zur Randwinkelmessung in das Stoffsystem eingebracht.

Es wurde das unbeladene und das uranbeladene System in seiner zeitlichen Wirkung auf die Lage der Randwinkel untersucht. Dabei wurde in ein offenes und ein geschlossenes System unterschieden. Im offenen System bestand über die gesamte Versuchszeit ungehinderter Zutritt der Raumluft an die Oberfläche der organischen Phase. Im geschlossenen System war der Zutritt der Luft durch einen gut sitzenden Deckel wesentlich erschwert.

Die Abbildung 10 zeigt den zeitlichen Verlauf des Benetzungsverhaltens im sauberen, abgesättigten Zweistoffsystem: 0,23 m HNO_3 gegen 30 % TBP/n-Alkan. Die Blechproben sind vor dem Einsetzen in das Stoffsystem in Tetrachlorkohlenstoff im Ultraschallbad behandelt und an Luft getrocknet.

Die Werte auf der Ordinate kennzeichnen den Benetzungszustand vor dem Einbringen in das Kontaktiergefäß bei Versuchsbeginn.

Die obere Kurve zeigt das Benetzungsverhalten des Werkstoffes 4301 unter Einwirkung der Raumluft. Innerhalb weniger Tage kehrt sich das hydrophile Benetzungsverhalten in den hydrophoben Zustand.

Die mittlere Kurve in Abb. 10 zeigt das Verhalten der Metalloberfläche beim Einsatz in organischer Phase. In etwa 5 Tagen wandert die Benetzung aus einer eindeutig hydrophilen in eine eher neutrale, indifferente Lage. Anders verhält sich das ausschließlich mit wässriger Phase langzeitkontaktierte Blech, indem es das ursprünglich gute Benetzungsverhalten gegenüber dem wässrigen Medium beibehält. Diese Effekte werden im "offenen System" beobachtet.

Ist der ungehinderte Zutritt von Raumluft an der oberen organischen Phasengrenze unterbunden (durch Δ -Symbole gekennzeichnetes "geschlossenes System"), so verharrt sowohl das wässrig als auch das organisch kontaktierte Blech in einer zeitlich konstanten, eindeutig hydrophilen Benetzungslage.

In Abb. 11 sind zur besseren Veranschaulichung charakteristische Tropfenindividuen abgebildet, wie sie sich ausgehend von einem gemeinsamen Ausgangszustand nach 20 Tagen Kontaktzeit einstellen.

Das Benetzungsverhalten des "geschlossenen Systems" zeigt der untere Teil von Abb. 11. Die organisch kontaktierten und die wässrig kontaktierten Proben-
teile verhalten sich weitgehend gleich. Der schwere wässrige Tropfen bildet mit der Blechoberseite in umgebender organischer Phase sehr kleine Kontaktwinkel. Er ist wie ein Wassertropfen auf einem Löschblatt lang gestreckt und kennzeichnet den Zustand sehr guter Wasserbenetzung. Die leichteren organischen Tropfen stoßen an die Blechunterseite und bewahren nahezu ihre Kugelform. Es werden Kontaktwinkel nahe 180° gemessen; die organische Phase kann also das Blech nicht benetzen. Das Benetzungsverhalten des "geschlossenen Systems" ist demnach hydrophil und unabhängig von der Kontaktzeit.

Der mittlere Teil der Abb. 11 zeigt die Verhältnisse im "offenen System". Im ersten Bild sind Tropfen wässriger Phase bei umgebender organischer Phase zu sehen. Die linke Blechseite stand im Kontakt mit der wässrigen Phase; es werden langgestreckte Tropfen mit kleinen Randwinkeln beobachtet. Die rechte Blechhälfte war 20 Tage mit organischer Phase kontaktiert, und hier liegen die Randwinkel der Tropfen um 90° . Das zweite Bild zeigt organische Tropfen in umgebender wässriger Phase an der gleichen Probe. An der über die Versuchszeit wässrig kontaktierten linken Blechhälfte werden große Randwinkel der organischen Tropfen gemessen, also schlechte Benetzung. Dagegen liegen die Randwinkel für den organisch kontaktierten Teil bei 100° . Für den der organischen Phase ausgesetzten Blechteil ergibt sich somit eine Cosinus-Differenz von $\Delta = -0,4$, was einer indifferenten Benetzungslage entspricht; für die wässrig kontaktierte Blechseite wird $\Delta = -1,7$ bestimmt, also hydrophiles Benetzungsverhalten.

Im oberen Teil der Abbildung ist der Einfluß der Raumluft auf das Benetzungsverhalten gezeigt. Die schweren Tropfen wässriger Phase sitzen auf der Blechoberseite. Unter dem Einfluß umgebender organischer Phase bilden die Tropfen Randwinkel um 150° . Eine leichte Neigung der Blechprobe aus der Waag-rechten verursacht das Abrollen der Tropfen, also keine Benetzung. An der gleichen Probe verhält sich der organische Tropfen bei umgebender Wasserphase gänzlich anders. Es werden Randwinkel von 25° gemessen. Die organische Phase benetzt die Oberfläche so gut, daß selbst auf der Blechoberseite, also unter Auftriebswirkung der leichteren organischen Phase ein langgestreckter Tropfen gebildet wird. Hier ist also ein eindeutig hydrophober Zustand erreicht.

Der "saubere" Ausgangszustand der Blechproben wurde, wie bei den in den Kolonnen eingesetzten Lochböden, durch Reinigung im Ultraschallbad hergestellt. In einem Grundreinigungsschritt wird als erste Badflüssigkeit ein Industriereiniger, als zweite demineralisiertes Wasser verwendet. Die dritte und letzte Reinigung wird im CCl_4 -Bad vorgenommen.

Das Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit ändert sich, wenn man an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff die Endreinigung in 2-molarer H_2SO_4 und nachfolgend in demineralisiertem Wasser im Ultraschallbad vornimmt. Wie Abb. 12 zeigt, ist im gleichen gesättigten Stoffsystem aus 0,23 m HNO_3 und 30 vol% TBP/n-Alkan eine erhebliche Abweichung im zeitlichen Verlauf des Benetzungsverhaltens gegenüber Abb. 10 festzustellen. Allgemein besteht die Tendenz größerer Resistenz der Metalloberfläche gegen organische Benetzung. Die Proben unter Raumluft erreichen zwar mit zeitlicher Verzögerung den zuvor beobachteten Zustand völliger organischer Benetzung, die dem "offenen System" ausgesetzten Bleche verhalten sich jedoch deutlich hydrophiler. Die Lagerung der Proben an Raumluft zwischen dem 7. und 12. Versuchstag führt aus dem eindeutig hydrophilen Benetzungsverhalten heraus. Der neuerliche Einsatz in das ursprüngliche Stoffsystem bewirkt allerdings die Rückkehr in die Nähe der Ausgangswerte nach 2 Tagen. Insgesamt besteht die Tendenz einer leichten Abnahme der sehr guten Wasserbenetzung bei den organisch kontaktierten Blechteilen. - Im "geschlossenen System" behält dagegen die Edelstahloberfläche die ausgezeichnete Wasserbenetzung bei.

Im uranbeladenen System trägt die wässrige 3 m HNO_3 -Phase 18 gU/l, die organische 30 vol.% TBP-Phase rund 90 gU/l. Auch hier werden die gleichen Effekte, eher mit verstärkter Tendenz, gemessen. Führt man den letzten Reinigungsschritt der Proben im Ultraschallbad mit H_2SO_4 durch, so werden die Verhältnisse insofern gebessert, als sich die Hydrophobierung zeitlich später einstellt.

Die Versuche zeigen, daß das Benetzungsverhalten keine zeitlich konstante Größe ist und daß offensichtlich die Anwesenheit von Raumluft eine Rolle spielt. Somit werden mit diesen Messungen in vollem Umfang die eigenen experimentellen Erfahrungen und die von der Firma Bayer, Leverkusen gemachten Aussagen /12/ bestätigt. Danach ist ein Leerstehen von Kolonnen, d.h. der ungehinderte Zutritt der Raumluft an die Kolonneneinbauten unbedingt zu vermeiden. Auch zeigten die während des Stillstandes mit organischer Phase ge-

füllten Kolonnen oder Kolonnenteile beim Wiederanfahren deutlich geändertes fluiddynamisches Verhalten. Der beste Anschluß im Kolonnenverhalten nach einer Versuchsunterbrechung konnte dann erzielt werden, wenn die Kolonnen vollständig mit wässriger Phase gefüllt waren. Diesen Änderungen im Betriebsverhalten sind die gemessenen Tendenzen der Benetzungsversuche direkt zuzuordnen. Durch Anwendung von Ultraschall ist sowohl bei den Lochböden der Kolonnen als auch bei den Blechproben der hydrophile Ausgangszustand wieder herzustellen. Die Frage, welche Stoffe auf den Metalloberflächen adsorbiert sind und die Benetzungsänderungen hervorrufen, stößt jedoch auf Schwierigkeiten.

Der analytische Nachweis deartiger Schichten erfordert die Zusammenarbeit mit anderen KfK-Instituten, da im eigenen Institut dieses Fachgebiet nicht etabliert ist. Die Wahl der Analysemethoden richtete sich nach vorhandenen und kurzfristig einsetzbaren Meßapparaten. Dabei wurde zunächst ein qualitatives Meßergebnis angestrebt. Die bisher erzielten mageren Ergebnisse zeigen, daß belastbare Aussagen ungleich viel höheren Aufwand erfordern. Dies gilt sowohl für die angewendeten flächigen als auch punktförmigen Analysemethoden.

Die im Uranbetrieb hydrophobierten Lochbleche der oberen Kolonnenhälfte (Abb. 5) wurden mit einem Einkanalspektrometer und mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse, also zweier flächiger Meßmethoden, auf Uran untersucht. Die Ergebnisse waren negativ, Uran konnte nicht nachgewiesen werden. Mit der punktförmigen Mikrosondenanalyse wurde der 3fache Wert an Kohlenstoff gegenüber dem hydrophilen Blech gefunden. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probenoberfläche mittels der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse weist die Anwesenheit von Kohlenstoff und Sauerstoff nach. Beide Elemente werden auf der "sauberen" Probe nicht gefunden. Darüber hinaus werden aber auch Elemente gefunden, über deren Herkunft man nur spekulieren kann.

Dieser dürftige Befund läßt eigentlich nur den Schluß zu, daß es sich nur um eine äußerst dünne Belegungsschicht handeln kann. Das tatsächliche Vorhandensein einer hydrophobierenden Schicht zeigt sich jedoch darin, daß nach einer 10minütigen Ultraschallreinigung der hydrophile Ausgangszustand erreicht wird. Danach sollte man erwarten, Bestandteile der Adsorbatschicht in dem Ultraschallbad wiederzufinden. Zu diesem Zweck wurden mehrere hydrophobierte Proben in CCl_4 gereinigt. Die Lösung wurde um den Faktor 25 eingeeengt, derivatisiert und gaschromatographisch untersucht /13/. Gefunden wurde Tributylphosphat und Spuren von Dibutylphosphat. Zum Nachweis anorganischer Sub-

stanzen, wurde die Badflüssigkeit vollständig eingedampft, aus dem trockenen Rückstand die organischen Bestandteile entfernt und der Rest in eine Boraxscheibe eingeschmolzen. Die Analyse mittels der Röntgenfluoreszenzmethode verlief negativ.

Trotz des unbefriedigenden Ergebnisses besteht jedoch kein Zweifel, daß es Oberflächeneffekte sind, die geändertes Benetzungsverhalten und somit Änderungen im fluiddynamischen Verhalten verursachen. Dies zeigen z.B. die gemessenen Holdup-Verläufe in Abb. 13 für das Dreistoffsystem HNO_3 /TBP/ Uran /14/.

Der Verlauf der durch Vierecksymbole gekennzeichneten Kurve zeigt in der unteren Kolonnenhälfte recht hohe Holdup-Werte ($\bar{\epsilon} \approx 22 \%$), im oberen Kolonnenteil dagegen geringere Werte ($\bar{\epsilon} \approx 17,5 \%$). Bei den Kreissymbolen wurde der obere Kolonnenteil mit neuen, hydrophilen Einbauten bestückt. Das Ergebnis dieser Maßnahmen sind hohe gemessene Holdup-Werte infolge hohen Dispersionsgrades, wie das Tropfenbild in Abb. 14 oben rechts zeigt.

An den ausgetauschten Lochblechen des Versuches mit den \square -Symbolen nimmt die Differenz der Cosinus-Werte der gemessenen Kontaktwinkel positive Werte von $\sim 1,5$ an, womit hydrophobes Benetzungsverhalten vorliegt. Die disperse Phase kann die Lochbleche benetzen, was zu einer Änderung im Bildungsmechanismus der Tropfen führt. Der fluiddynamisch stabile, technisch angestrebte Betrieb erfordert die gute Benetzung der Lochböden durch die kontinuierliche Wasserphase. Die Böden sind permanent von wässriger Phase umgeben, und die Tropfenbildung der organischen Phase vollzieht sich im Strömungsfeld durch Druck- und Scherkräfte.

Kann jedoch die organische Tropfenphase die Böden benetzen, so vollzieht sich die Tropfenbildung durch Abreißen vom an den Bohrungen haftenden Tropfenhals /8, 15/, was zum Entstehen der großvolumigen Tropfen in Abb. 14 links oben führt. Diese durchsteigen schnell den Reaktionsraum zwischen zwei Böden und verursachen somit die gemessene Holdup-Abnahme.

Anhand Abb. 13 kann noch eine weitere Aussage gemacht werden, die eine Wichtung der beiden beschriebenen Effekte: Benetzungsverhalten der Böden und Koaleszenzverhalten der Tropfen auf das Kolonnenverhalten zuläßt.

Der Verlauf der Holdup-Kurve mit den Kreissymbolen, insbesondere das rasche Ansteigen auf Holdup-Werte über 30 % weist im Vergleich zu den beiden rechten Kurven in Abb. 3 darauf hin, daß in dem vorliegenden Stoffsystem ebenfalls eine Koaleszenzhemmung vorlag. Bei gleichzeitigem Auftreten der beiden Effekte zeigt der Holdup-Verlauf und die Tropfenbilder der □ -Symbole, daß die Benetzung der Lochböden von größerem Einfluß auf die Fluidodynamik von Pulscolonnen ist als die Koaleszenzhemmung. Ist längs der Kolonne durch hydrophobisierte Böden eine Benetzbarkeit durch die disperse Phase eingeleitet, so führt dies zu kontinuierlich größer werdenden Tropfen und schließlich zum Kolonnenversagen.

4. Lösungsvorschläge

4a Koaleszenzverhalten

Bezüglich der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz werden im allgemeinen kleinere Tropfen im bewegten flüssig-flüssig System dort beobachtet, wo der Zerteilungsvorgang vorherrscht und größer dort, wo eine Strömungsberuhigung eintritt. Bei der Pulskolonne liegt demnach die Bildung der organischen Tropfen oberhalb des Bodens und die Koaleszenzzone unmittelbar unterhalb des Bodens. Im letzteren Bereich wird eine Zunahme des dispersen Phasenanteils beobachtet, was zu einer zusätzlichen Dämpfung der Turbulenz der kontinuierlichen Phase führt und die Koaleszenz fördert /16/.

Nimmt das Koaleszenzverhalten ab, so führt dies zu einer Steigerung des Holdup. Dies wird sehr häufig dann beobachtet, wenn vormals benutzte, leerstehende Apparateteile wieder in den Betrieb mit einbezogen werden. Offensichtlich sind es die in den Behältern verbleibende Reste organischer Phase, die im Zusammenwirken mit der Raumluft die beobachteten Koaleszenzhemmungen bewirken. Dabei liegt der Widerstand gegen Koaleszenz in der organischen Phase, denn die Koaleszenzhemmung kann beseitigt werden, wenn die organische Phase durch ein Aktivkohle-Bett geleitet wird. Wegen des erheblichen Aufwandes kann jedoch diese Vorgehensweise für die technische Anwendung nicht vorgeschlagen werden. Eine Abhilfe kann in einer konstruktiven Maßnahme der Vorlage-, Auffang- und Pufferbehälter liegen, die darin besteht, die Behälter so zu bauen, daß sie ohne Rückstände entleert werden können.

Ist die Hemmung weniger stark ausgeprägt, so kann sie durch Absenken der Pulsfrequenz aufgefangen werden. Häufig führt jedoch die Koaleszenzhemmung zu

einem derartigen Anstieg im Holdup, daß die Volumenströme erheblich abgesenkt werden müssen. Nach den hier gemachten Erfahrungen schwächt sich zwar der Effekt mit der Zeit ab, da hierzu aber die Größenordnung von Wochen erforderlich ist, bedeutet dies letztendlich eine erhebliche Kapazitätsabsenkung der Trennanlage.

Das Koaleszenzverhalten in Pulskolonnen ist praktisch nicht untersucht, da es einer direkten Messung nicht zugänglich ist. In /17/ wird der Versuch unternommen, durch Indexzahlen die Koaleszenz in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen zu beschreiben.

Es ist vorstellbar, daß der Stoffübergang, ähnlich wie Verunreinigungen, die Beweglichkeit der Phasengrenze beeinflussen und somit auf das Koaleszenzverhalten wirken kann. Die Möglichkeit des gleichzeitigen und auch gegenläufigen Auftretens dieser Grenzflächeneffekte darf nicht ausgeschlossen werden. Für Stoffübergangsversuche benötigt man zum Ansetzen beladener und unbeladener Phasen im allgemeinen die gesamte Behälterkapazität einer Versuchsanlage, womit die Möglichkeit eines Einschleppens einer Koaleszenzhemmung gegeben ist. Bei den hier durchgeführten Versuchen mit Stoffübertragung ist zumindest während einer Versuchsreihe das Vorhandensein dieser Effekte nicht auszuschließen. Ohne das Wissen um das mögliche Auftreten der Koaleszenzhemmung könnte man das geänderte fluiddynamische Verhalten allein der Stoffübertragung zuschreiben und käme somit zu einer unzutreffenden Aussage. Diese abschließende Bemerkung soll nochmals auf die Komplexheit der Thematik hinweisen und gleichzeitig verdeutlichen, daß man von fundierten Kenntnissen weit entfernt ist.

4b Benetzungsverhalten

Fluiddynamische Stabilität bei wässrig kontinuierlicher Betriebsweise erfordert hydrophiles Benetzungsverhalten der Kolonneneinbauten. Während des Betriebes bilden sich Adsorbatschichten auf den Lochböden, die das Benetzungsverhalten im Laufe der Zeit in den hydrophoben, fluiddynamischen instabilen Zustand überführen. Die Benetzbarkeit der Lochböden ändert sich somit mit der Geschichte der Metalloberfläche. In /11/ wird ähnliches Verhalten für das luft-trockene sowie das wässrig bzw. organisch benetzte Edelstahlblech gefunden. Ebenso wird festgestellt, daß es keine klaren Grenzen gibt. Auch findet der Autor, in Übereinstimmung mit den hier gemachten Beobachtungen, einen

offensichtlichen Einfluß des ersten Phasenkontaktes auf den weiteren Ablauf des Benetzungsverhaltens der Metalloberfläche. Dort wie hier bleibt es bei dieser einfachen Mitteilung; in diesem Bericht wird auf ein tieferes Eingehen verzichtet, weil es nicht gelang, Beobachtungen und Kontaktwinkelmessungen in erforderlichem Maße zu systematisieren.

Der Autor /11/ versucht durch heißes Beizen und Carbonat-Wäsche unter Pulsation die Böden in der Kolonne zu reinigen, er demontiert auch die gesamte Cartridge und reinigt jeden Boden mit handelsüblichem Ölreiniger, wobei betont wird, daß die letztgenannte Methode die wirksamere war, und er weist auf eine erforderliche Anpassung dieser Methode für den praktischen Gebrauch bei industriellen Anlagen hin.

Die hier beschriebenen Beobachtungen zeigen, daß durch Reinigung im Ultraschallbad der ursprünglich hydrophile Zustand wieder hergestellt werden kann. Es liegt nun nahe, das Ultraschallverfahren direkt in der Kolonne anzuwenden. Besonders effektiv ist die Reinigung, wenn die Einbauten direkt beschallt werden und auf eine Kopplung der Schallwellen über den Kolonneninhalt verzichtet wird. Dies gelingt, wenn man einen Zentralstab wählt und die in gleichen Abständen angeordneten Lochbleche mit diesem durch Schweißen fest verbindet /Abb. 15/. Der Zentralstab wird am Kopf der Kolonne durch den oberen Abschlußdeckel nach außen geführt und trägt an seinem Ende den Schallgeber.

Die Schallgeschwindigkeit c ist eine durch Elastizitätsmodul und Dichte charakterisierte Materialkonstante.

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (6)$$

Über diese Geschwindigkeit sind Schallfrequenz f und Wellenlänge gekoppelt:

$$c = \lambda \cdot f \quad (7)$$

Die Wellenlänge ist durch den Abstand der Lochböden zueinander und die Forderung möglichst gleicher Schallintensität auf den Böden festgelegt. Dies wird z.B. erreicht, wenn $\lambda/4$ gleich dem Bodenabstand H wird. Allgemein gilt:

$$H = \lambda; \lambda/2; \lambda/4; \dots \quad (8)$$

Für $H = 50 \text{ mm} = \lambda/4$ wird die erforderliche Wellenlänge $\lambda = 200 \text{ mm}$. Zu dieser Wellenlänge ergibt sich für die Edelstahlcartridge eine auf $A = 1 \text{ }\mu\text{m}$ Frequenz $f = 22,4 \text{ kHz}$. Nach einer Amplitudentransformation erhält man eine Anordnung, die dem üblichen Anwendungsbereich industrieller Reinigungsanlagen entspricht.

Dieses Verfahren* /18/ wird nunmehr 3 Jahre im Versuchsbetrieb an einer $100 \text{ mm } \varnothing$ Kolonne von 4 m Länge erfolgreich erprobt. Stetig reproduzierbare Hold-up-Werte zeigen, daß der Benetzungseinfluß ausgeschaltet ist. Der äußerst geringe apparative Aufwand spricht für die Praktikabilität des vorgeschlagenen Verfahrens:

- Die Erzeugung von Kavitation durch Ultraschall führt zur Zerstörung der oberflächenaktiven Belegung bzw. verhindert deren Ausbildung.
- Durch die direkte Koppelung von Cartridge und Schallgeber ist das Verfahren überaus effektiv; etwa $3 \times 2 \text{ sec}$ Anwendungszeit pro Tag.
- Das Verfahren beeinflußt nicht den Prozeß, es kann ohne Änderung des Betriebes oder sonstige Systemeingriffe angewendet werden.

Mit der Beibehaltung des hydrophilen Benetzungszustandes der Kolonneneinbauten sind die Voraussetzungen für den fluiddynamisch stabilen Betrieb und somit für konstant effektive Trennleistung gegeben.

Acknowledgement

Die Autoren danken ihren Kollegen aus den nachfolgend genannten Instituten für die aktive Unterstützung mit der Durchführung mehrerer Analysen, die im Institut für Reaktorbauelemente nicht möglich sind:

- dem Institut für Heiße Chemie für gaschromatographische, massenspektrometrische und infrarotspektrometrische Analysen;
- dem Institut für Material- und Festkörperforschung für Analysen mittels Röntgenfluoreszenz und Mikrosonde;
- dem Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik für energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalysen.

* In Zusammenarbeit mit Firma Hermann, Ultraschalltechnik, 7516 Karlsbad-Ittersbach entwickelt.

5. Literatur

- /1/ Geier, R.G.:
Solvent Extraction Equipment Evaluation Study; BWL-2181 Pt 1, Jan. 1977
- /2/ Dargier, C.; Goumondy, J.P.; Louis, J.P.; Ronyer, H.:
unveröffentlichter Bericht (1976)
- /3/ Schmidt, H.; Pfeifer, W.:
unveröffentlichter Bericht (1976)
- /4/ Hanson, C.:
Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig Extraktion; Verlag Sauerländer
Aarau und Frankfurt/Main, 1974
- /5/ Vijayan, S.; Ponter, A.B.:
Drop/Drop and Drop/Liquid Coalescence in Primary Liquid/Liquid Disper-
sion Separators; Chem. Ing. Techn. 47 Jahrgang, Nr. 18 (1975)
S. 748 - 755
- /6/ Einstein, A.:
Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen; Berichtigung Ann. d. Phys.
34, 1911; S. 591 - 592
- /7/ Taylor, G.I.:
The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid; Proc.
Roy. Soc., London, Vol. 138, Dec. 1932; S. 41 - 48
- /8/ Schmidt, H.; Eggert, E.:
unveröffentlichter Bericht (1980)
- /9/ Adamson, A.W.:
Physical Chemistry of Surfaces; John Wiley a. Sons, New York, 1976
- /10/ Hill, J.W.:
The Measurement of Solid-Liquid Contact Angles; Birmingham Univ. Chem.
Engr. 5, 43 (1954)
- /11/ Garner, F.H.; Ellis, S.R.M. and Hill, J.W.:
Perforated-Plate Extraction - Column Performance and Wetting charac-
teristics; A.I. Ch. E. journal, Vol. 1, Nr. 2/June 1955
- /12/ unveröffentlichtes Besprechungsprotokoll
- /13/ L. Stieglitz et al.:
Die routineanalytische Bestimmung von Di- und Tributylphosphat in
PUREX-Prozeßlösungen; KfK 2613, März 1978
- /14/ Schmidt, H.:
Deuterium Concentration Profiles in a Pulsed Sieve-Plate Column at High
Flow rate Ratios; Oslo Symposium 1982, Ion Exchange and Solvent Extrac-
tion 0901001767, June 1982; S. VI - 11
- /15/ Schmidt, H.; Wronna, G.:
unveröffentlichter Bericht (1980)

- /16/ Delichatsios, M.A.; Probststein, R.F.:
The Effect of Coalescence on the Average Drop Size in Liquid-Liquid
Dispersions; Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 15, Nr. 2 (1976); S. 134 - 138
- /17/ Hamilton, W.R.:
Coalescence in Pulse Columns; HW-56281, June 1959
- /18/ Schmidt, H.; Eggert, E.:
Offenlegungsschrift DE-OS 30 47 424

6. Formelzeichen

A	Pulshub
A	Amplitude der Schallschwingung
D	Kolonnendurchmesser
E	Elastizitäts-Modul
H	Bodenabstand
L	dimensionslose Kolonnenhöhe
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_{spez}	Volumenstrom, auf Kolonnenquerschnitt bezogen

c	Schallgeschwindigkeit
d_0	Lochdurchmesser
$d_{32} = \frac{\sum \eta_i d_i^3}{\sum \eta_i d_i^2}$	mittlerer Tropfendurchmesser
f	Frequenz
h	Höhe
m	Molarität
$p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$	Verhältnis der Zähigkeit

Δ	Differenz
θ	Kontaktwinkel
$\phi = V_d/V_c$	Volumenverhältnis
$\epsilon = \frac{V_d}{V_d + V_c}$	Holdup
ϵ_B	freies Flächenverhältnis der Böden
η	Zähigkeit
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
σ	Grenzflächenspannung

Indizes

c	kontinuierliche phase
d	disperse Phase
aqua	wässrige Phase
organ.	organische Phase
adv.	advancing
rec.	receding

7. Tabellen

- I Stoffwerte
- II Scheidezeitverhalten
- III Scheidezeit, unbeladenes System
- IV Scheidezeit, uranbeladenes System
- V Benetzungsverhalten verschiedener Materialien

8. Abbildungen

- 1 Betriebsbereiche, wässrig kontinuierlicher Betrieb
- 2 Tropfenschwarm-Verhalten
- 3 Holdup in Abhängigkeit von der Kolonnenlänge
- 4 Tropfenschwarm, uranbeladene Phasen
- 5 Gestörtes fluiddynamisches Verhalten uranbeladener Phasen
- 6 Einfluß zeitlich abnehmender Wasserbenetzbarkeit der Kolonnenböden auf den Holdup
- 7 Einfluß zeitlich abnehmender Koaleszenzhemmung auf den Holdup
- 8 Betriebsbereiche, organisch kontinuierlicher Betrieb
- 9 Versuchsanordnung zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens
- 10 Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von Einsatzort und -zeit, Proben in CCl_4 gereinigt
- 11 Tropfenformen (Kontaktwinkel)
- 12 Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von Einsatzort und -zeit, Proben in H_2SO_4 gereinigt
- 13 Holdup-Verlauf, hydrophobe - hydrophile Lochböden
- 14 Tropfenbilder
- 15 In-line-Reinigung der Kolonnenböden

	(0,231 ÷ 0,237)m HNO ₃	30 vol.% TBP/n-Alkan	(2,7 ÷ 2,9)m HNO ₃ (17 ÷ 18) g Uran 	30 vol.% TBP/n-Alkan (80 ÷ 90) g Uran
	gegenseitig gesättigt bei 20°C		gegenseitig gesättigt bei 20°C	
$\bar{\rho}$ [g/cm ³]	1,008	0,812	1,118	0,92
$\bar{\sigma}$ [g/s ²]	10,6	10,6	15,1	15,1
$\bar{\nu}$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]	$1,012 \cdot 10^{-2}$	$2,157 \cdot 10^{-2}$	$1,018 \cdot 10^{-2}$	$2,7905 \cdot 10^{-2}$

Tabelle I : Stoffwerte

HNO ₃ - 30 vol.% TBP/n-Alkan KOLONNENPHASEN	SCHEIDEZEIT [s]	
	organ. Phase = TROPFENPHASE	wässrige Phase = TROPFENPHASE
sauberes, unbeladenes System	53	61
sauberes, uranbeladenes System	74	86

Tabelle II : Scheidezeitverhalten

KIK

Stoffwerte und Scheidezeiten

Zustand	Scheidezeit [s]		Holdup $\bar{\epsilon}$ [%] bei $\frac{\dot{V}_d}{\dot{V}_c} = \frac{196}{4}$ $d_0 = 5\text{mm}$ $\epsilon_B = 0,46$
	org. Phasen= Tropfenphase	wässr. Phasen = Tropfenphase	
frische Phasen :			
2.50 m HNO ₃	53	63	
0.50 m HNO ₃	47	62	
0.25 m HNO ₃	41	51	
Kolonnenphasen: Einsatzzeit			
1 Tag	50	63	15,8
5 Tage	53	58	16,0
210 Tage	53	61	16,0
gestörtes System	64	67,5	21,75
org. Phasen über Aktivkohle geleitet	52	63	
Prozessbehälter	59	67	
3 Tage	59	67	17,5
6 Tage	54	57	
13 Tage	54	70	16,7
60 Tage	53	59,5	16

Tabelle III : Scheidezeit, System: (0,25–2,50)m HNO₃ - 30 vol.% TBP

Kolonnenphasen Einsatzzeit	Scheidezeit [s]		Holdup ϵ [%] ($d_0=4$ mm, $\epsilon_B=0,29$)	Flußverhältnis \dot{V}_d/\dot{V}_c
	org. Phasen= Tropfenphase	wässr. Phasen= Tropfenphase		
gestörtes System	134	94	Betrieb nicht möglich	
7 Tage	78	87	34	180/20
23 Tage	83	93	Fluten	192/8
28 Tage	77,5	94	27,2	192/8
67 Tage	76	94	23,6	180/20
sauberes System	73,5	86	22	192/8

Tabelle IV: Scheidezeit, uranbeladenes System:
(2,5 - 3)m HNO₃ - 30 vol.% TBP



aus [11]:	Water receding θ_1 degrees	Water advancing θ_2 degrees	$\cos \theta_1 -$ $\cos \theta_2$
	Glass Porcelain glazed Mild steel (rusted)..... Brass Porcelain unglazed Mild steel (clean)..... Mild steel cadmium plated..... Mild steel chromium plated..... Hostafon Polyethylene Kel-F P.T.F.E. (Teflon)	134 144 160 135 88 58 43 35 35 32 32 23	17 88 95 130 120 141 144 138 180 180 180 180
<u>eigene Messungen:</u> Glas Teflon	142 9	22 160	-1,72 +1,93

Tabelle V: Benetzungsverhalten verschiedener Materialien im System Toluol - Wasser bei 20°C



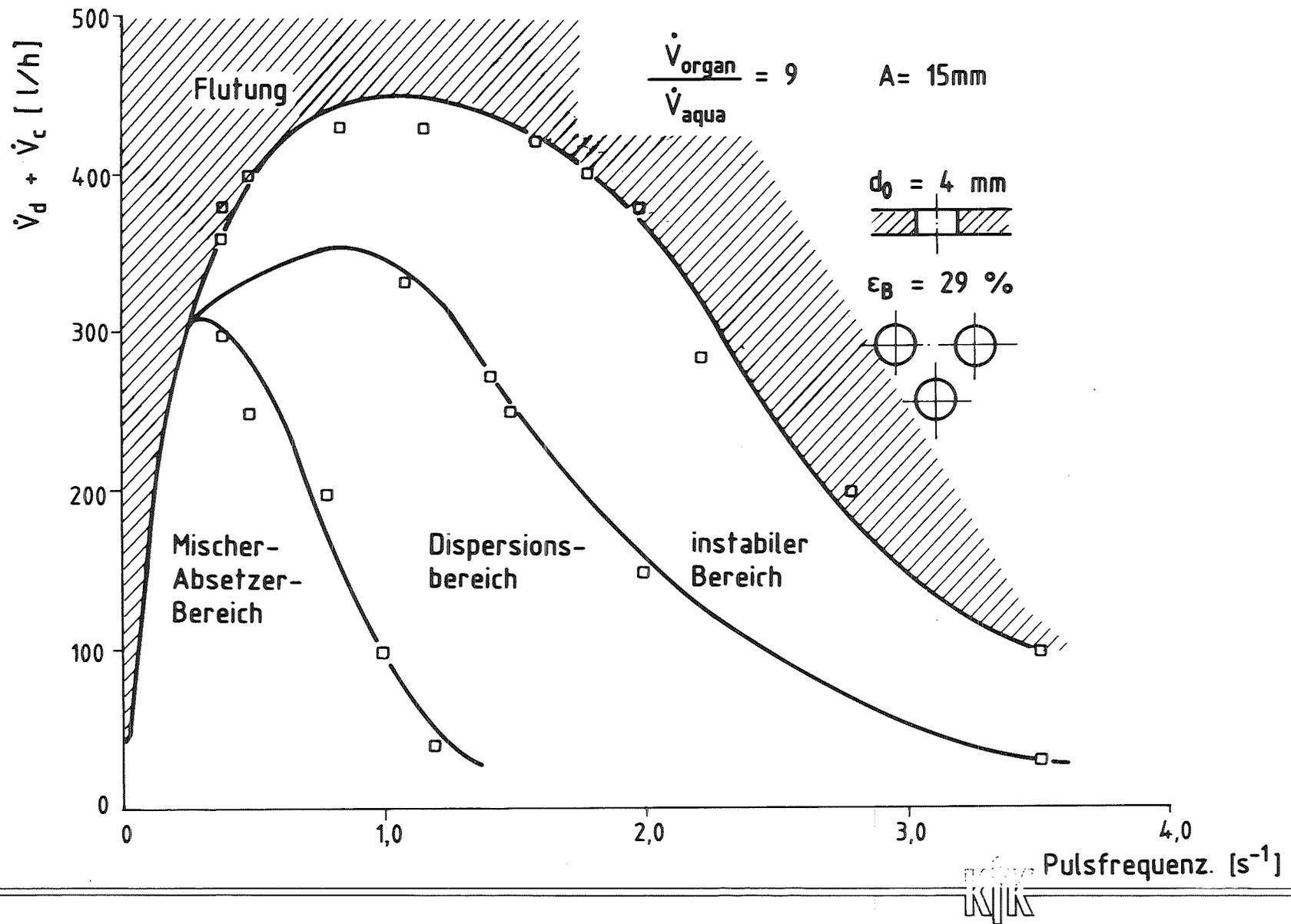
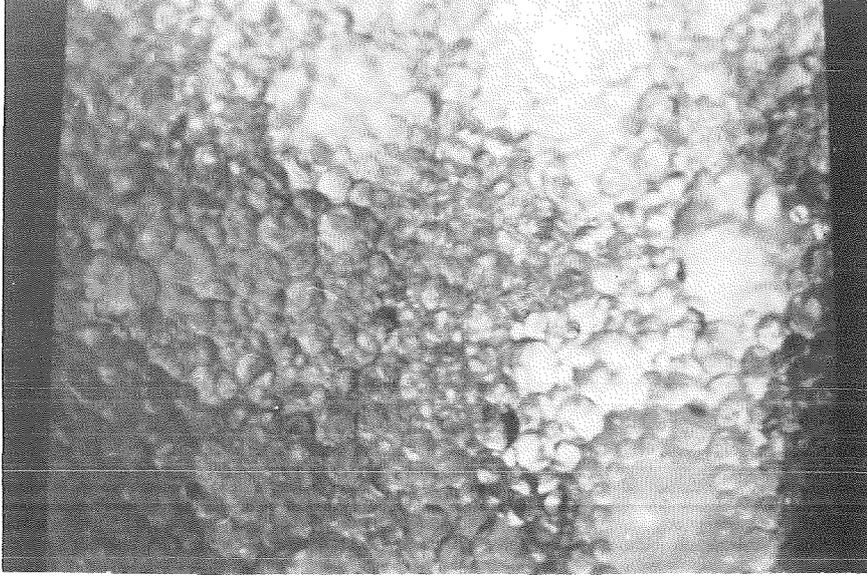
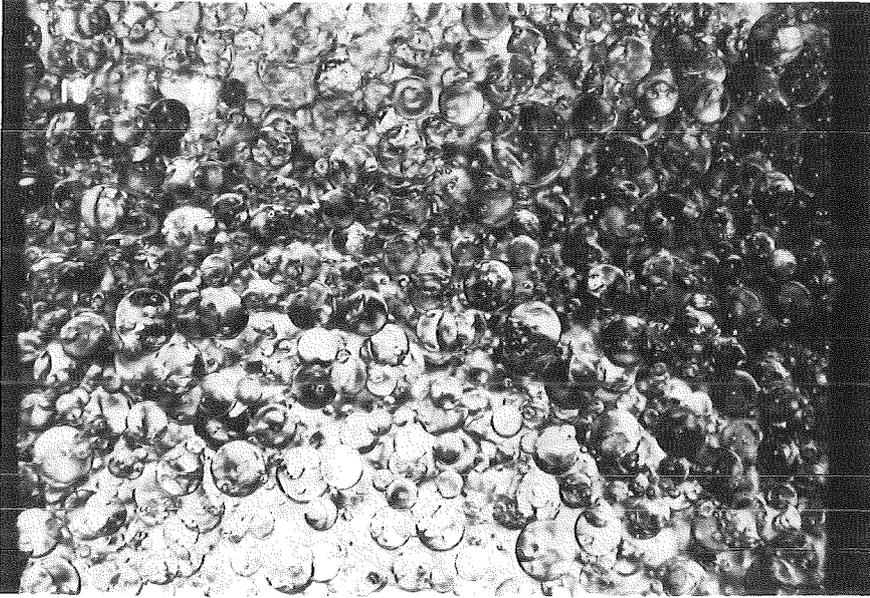


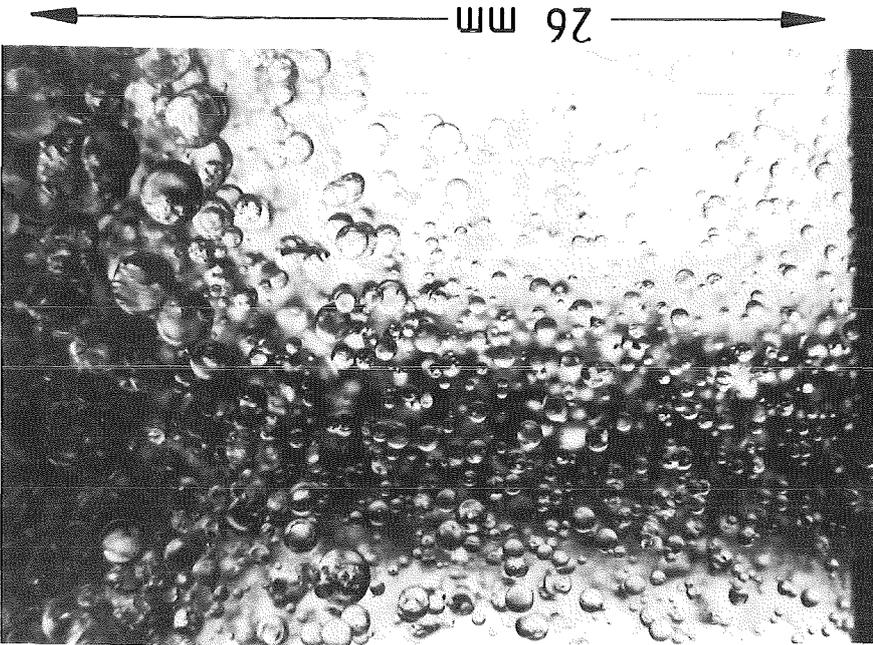
Abb. 1 Betriebsbereiche, wässrig kontinuierlicher Betrieb



instabiler Betrieb



Dispersions Betrieb



Mischer-Absetzer Betrieb



Abb.2 Tropfenschwarm Verhalten

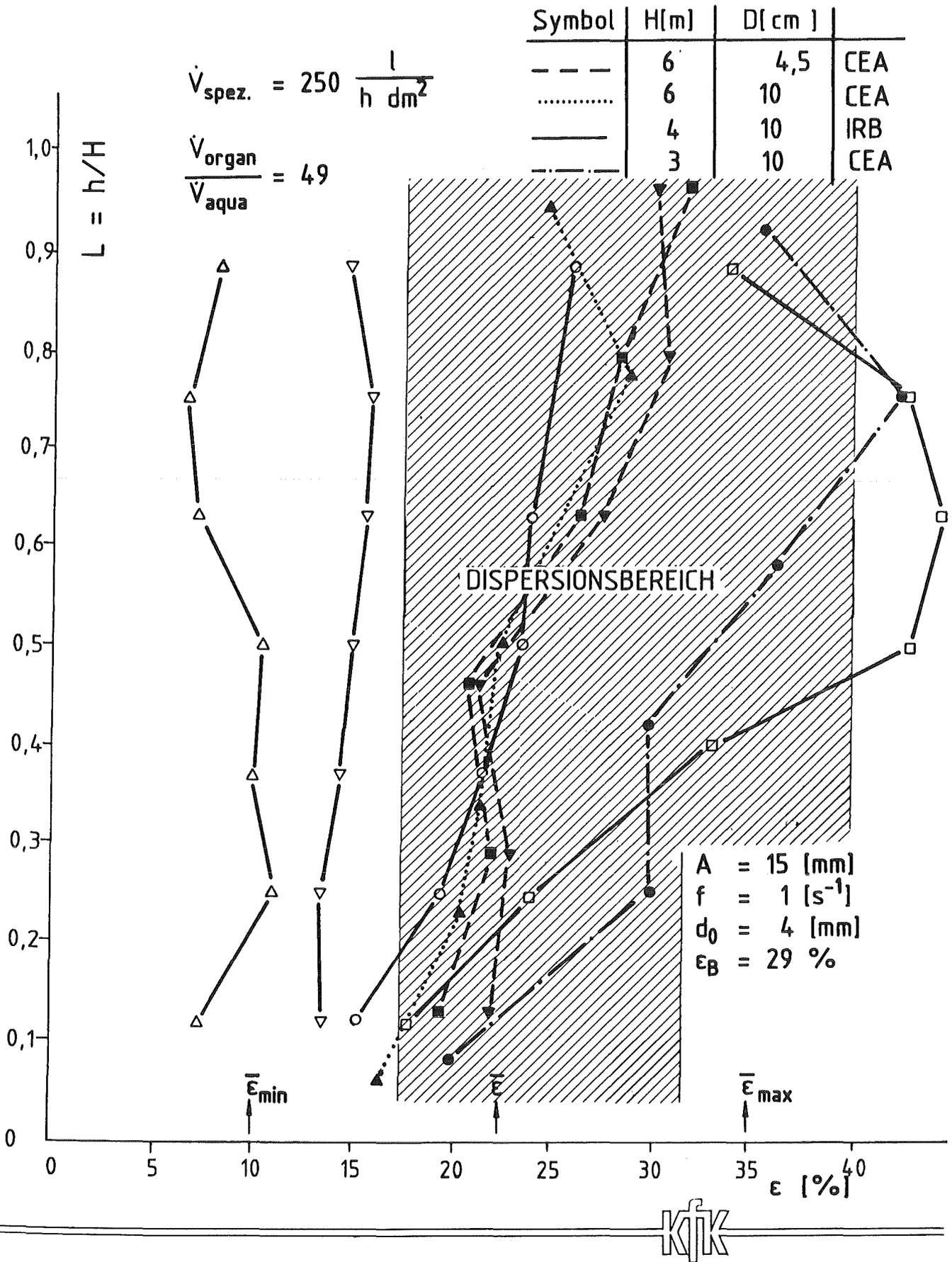
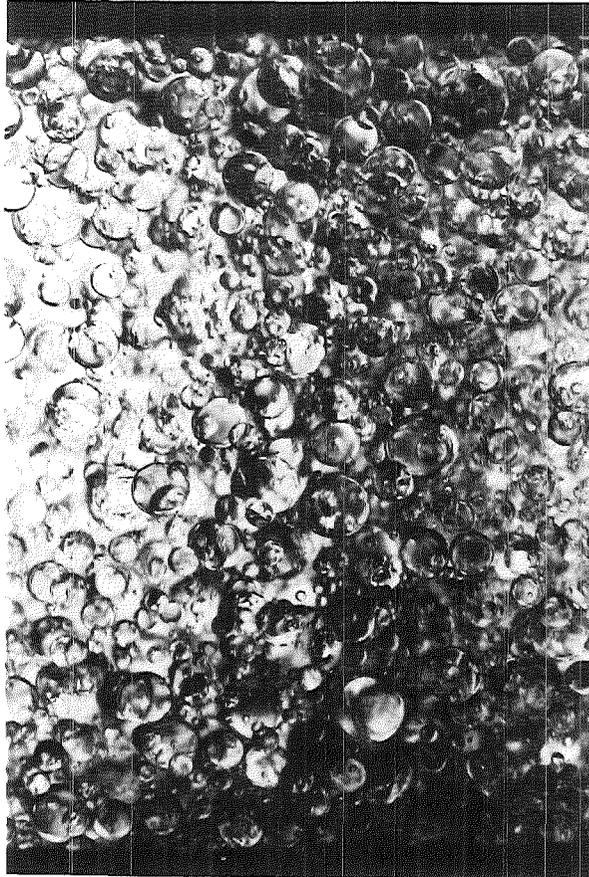
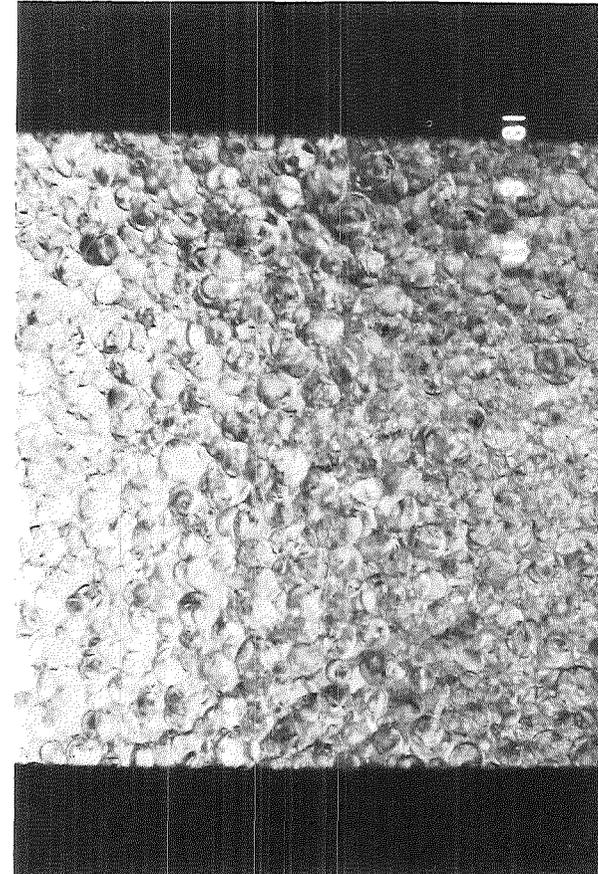


Abb. 3 Holdup in Abhängigkeit von der Kolonnenlänge





4a: normales System



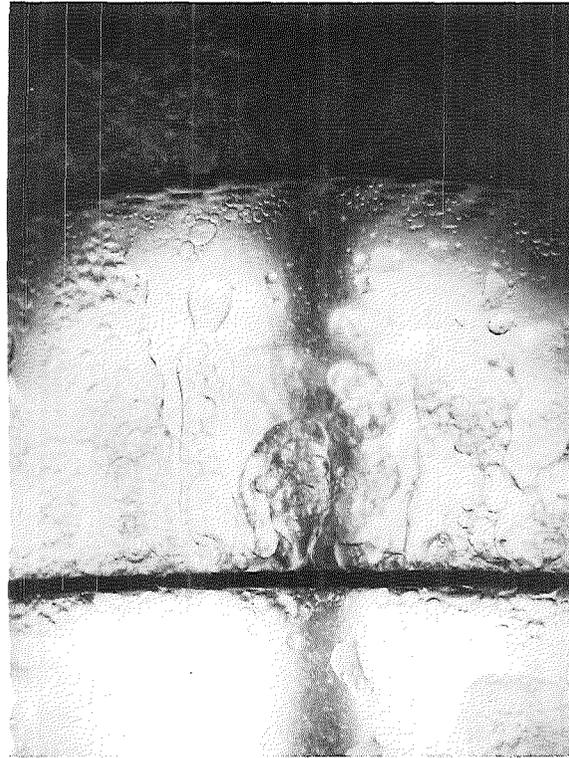
4b: System mit gehemmter Koaleszenz

KfK

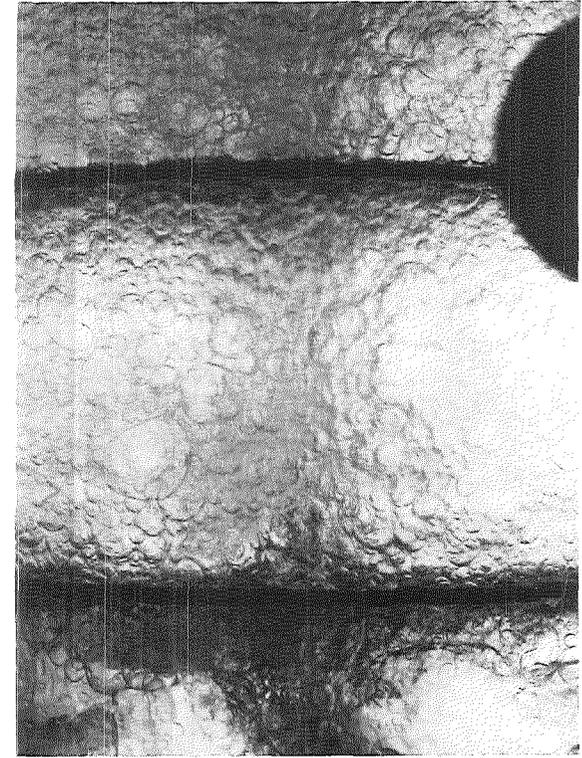
Abb. 4 Tropfenschwarm, uranbeladene Phasen, $\frac{\dot{V}_{organ}}{\dot{V}_{aqua}} = \frac{192}{8}$, $f=1 [s^{-1}]$, $A=15mm$



Kolonnenfuß



Kolonnenmitte



Kolonnenkopf



Abb. 5 Gestörtes fluiddynamische Verhalten, unbeladene Phasen, $\dot{V}_d/\dot{V}_c = 180/20$,
 $f = 1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$, $A = 15\text{mm}$, Siebböden von Tropfenphase benetzt

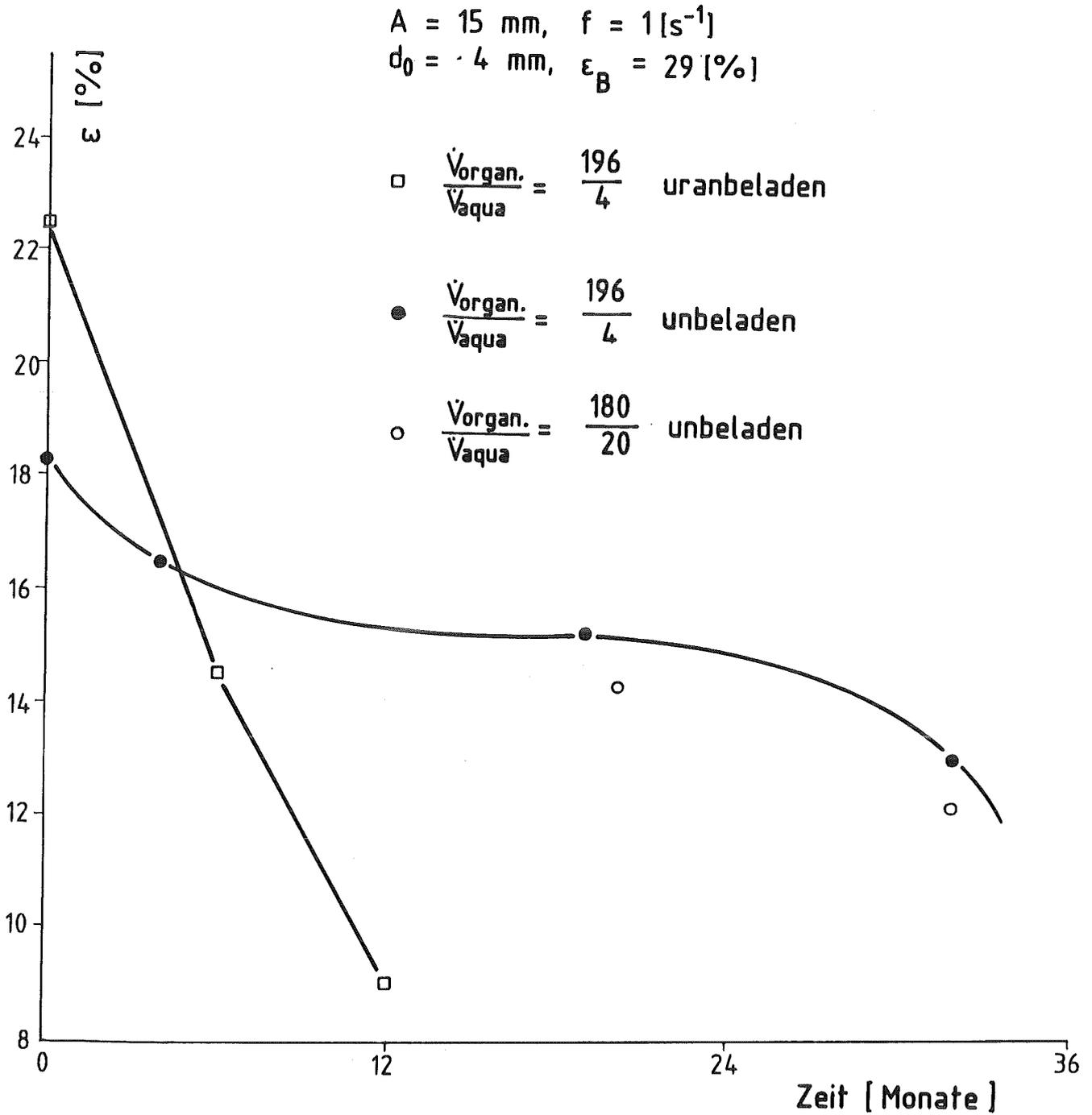


Abb. 6 Einfluß zeitlich abnehmender Wasserbenetzbarkeit der Kolonnenböden auf den Holdup

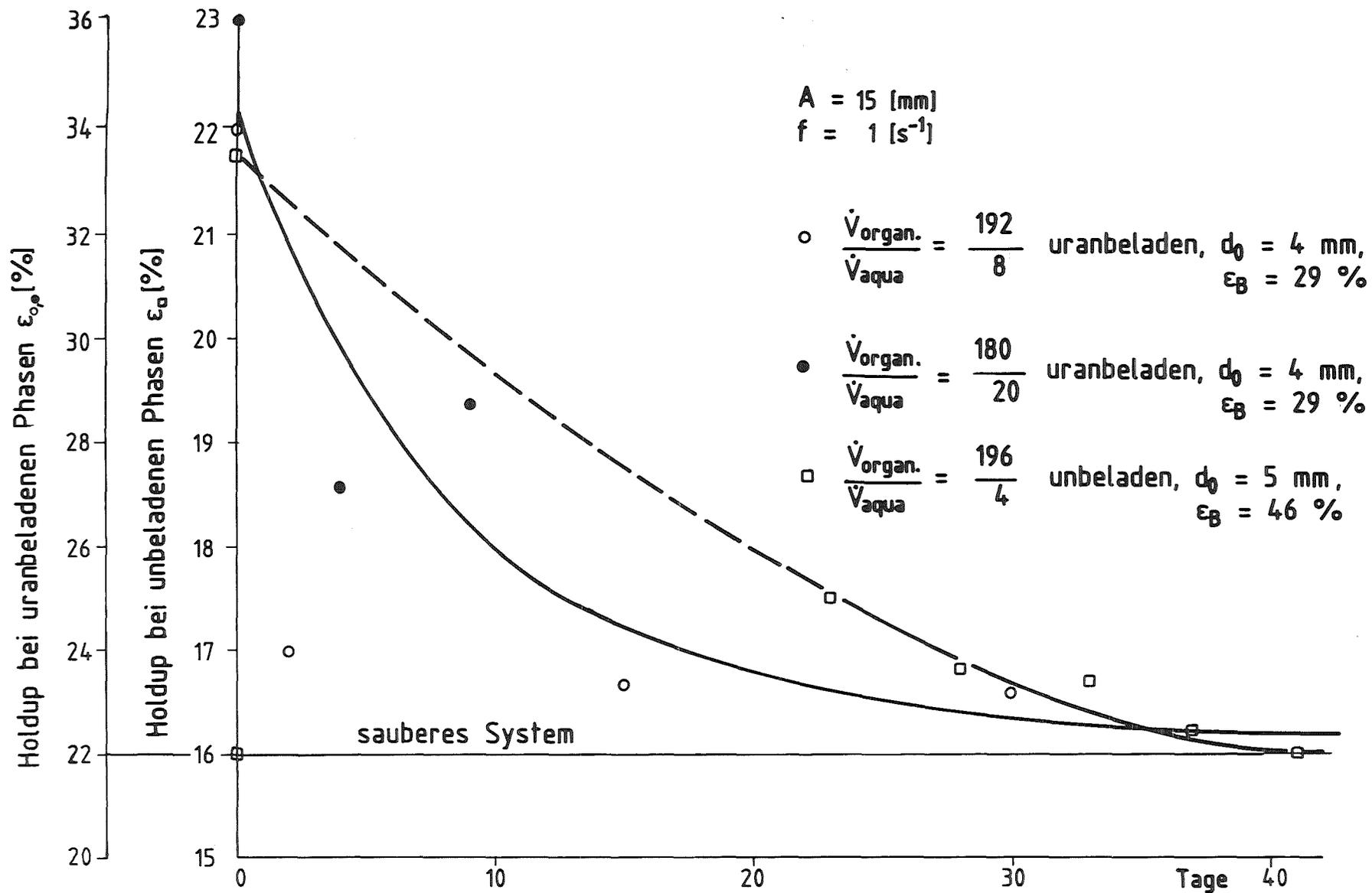


Abb. 7 Einfluß zeitlich abnehmender Koaleszenzhemmung auf den Holdup

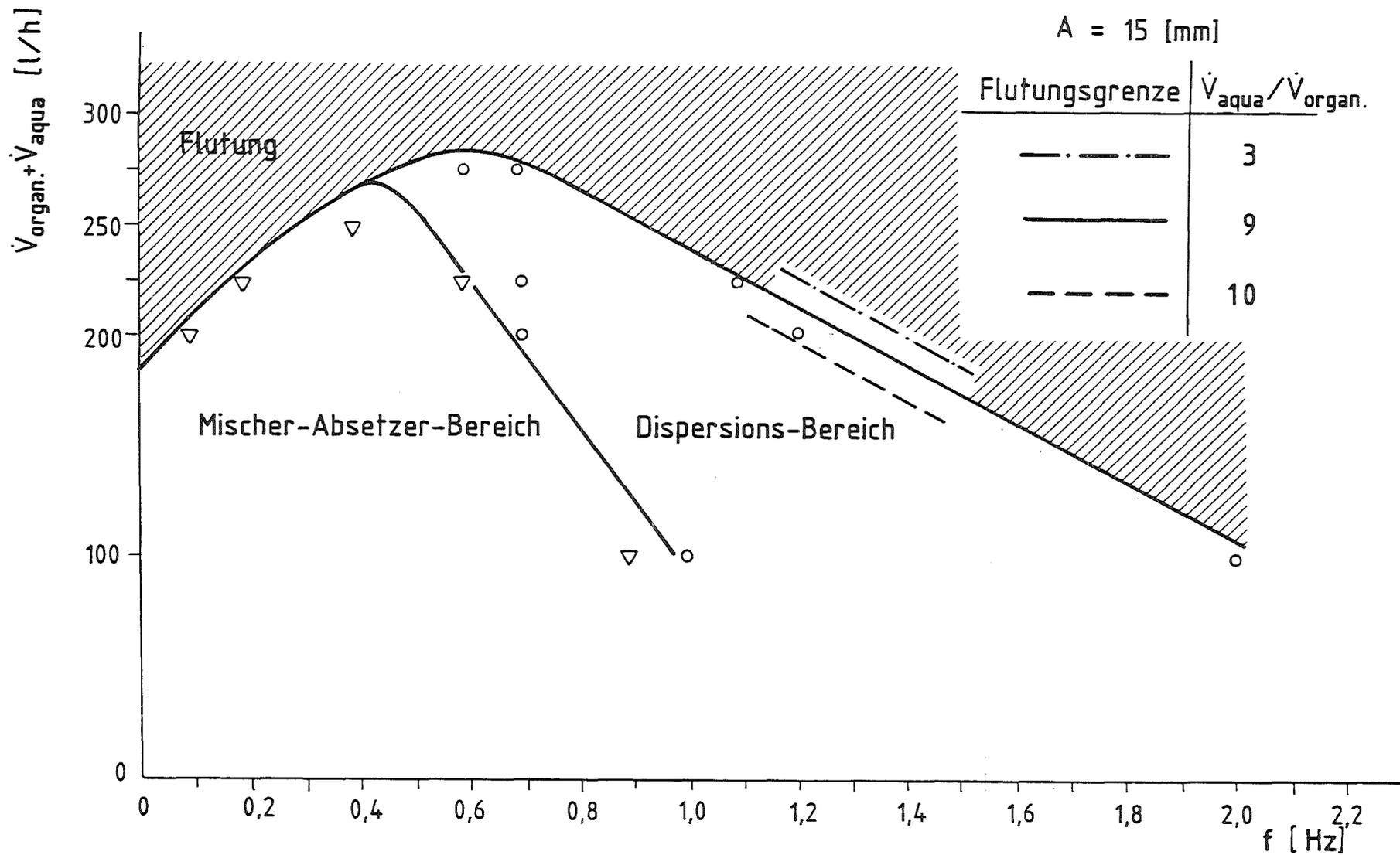
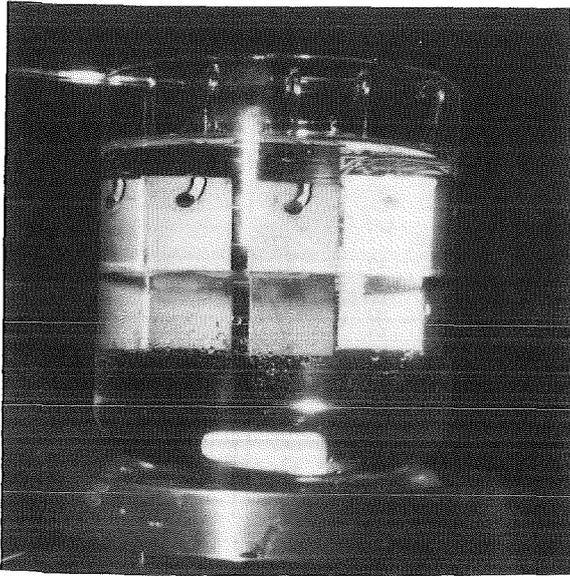
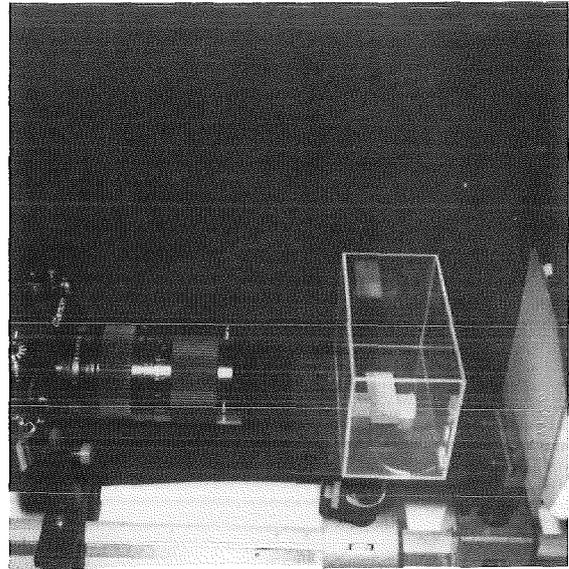


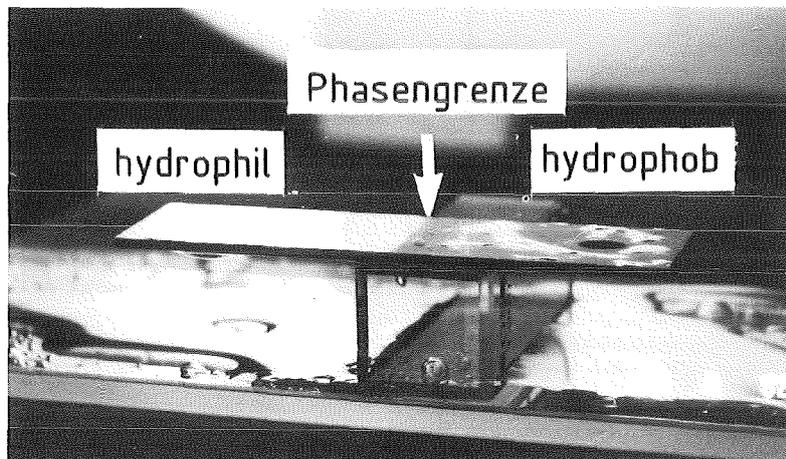
Abb. 8: Betriebsbereiche, organisch kontinuierlicher Betrieb



Einsatz im Stoffsystem



Kontaktwinkelbestimmung nach der Tropfenmethode



Blechprobe in umgebendem TBP



Abb. 9: Versuchsanordnung zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Edelstahlblech Wst.4301

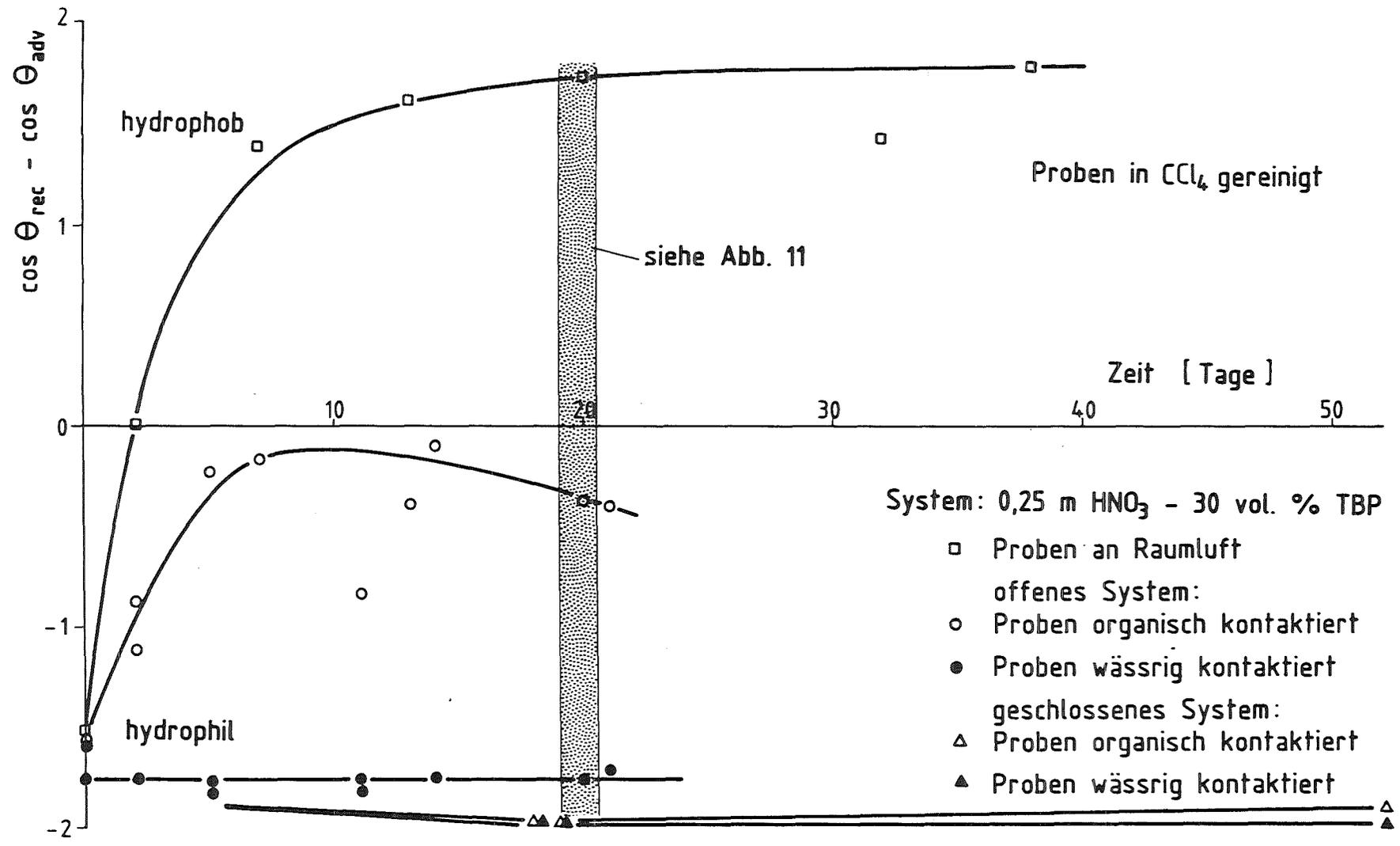


Abb. 10: Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von Einsatzort und -zeit

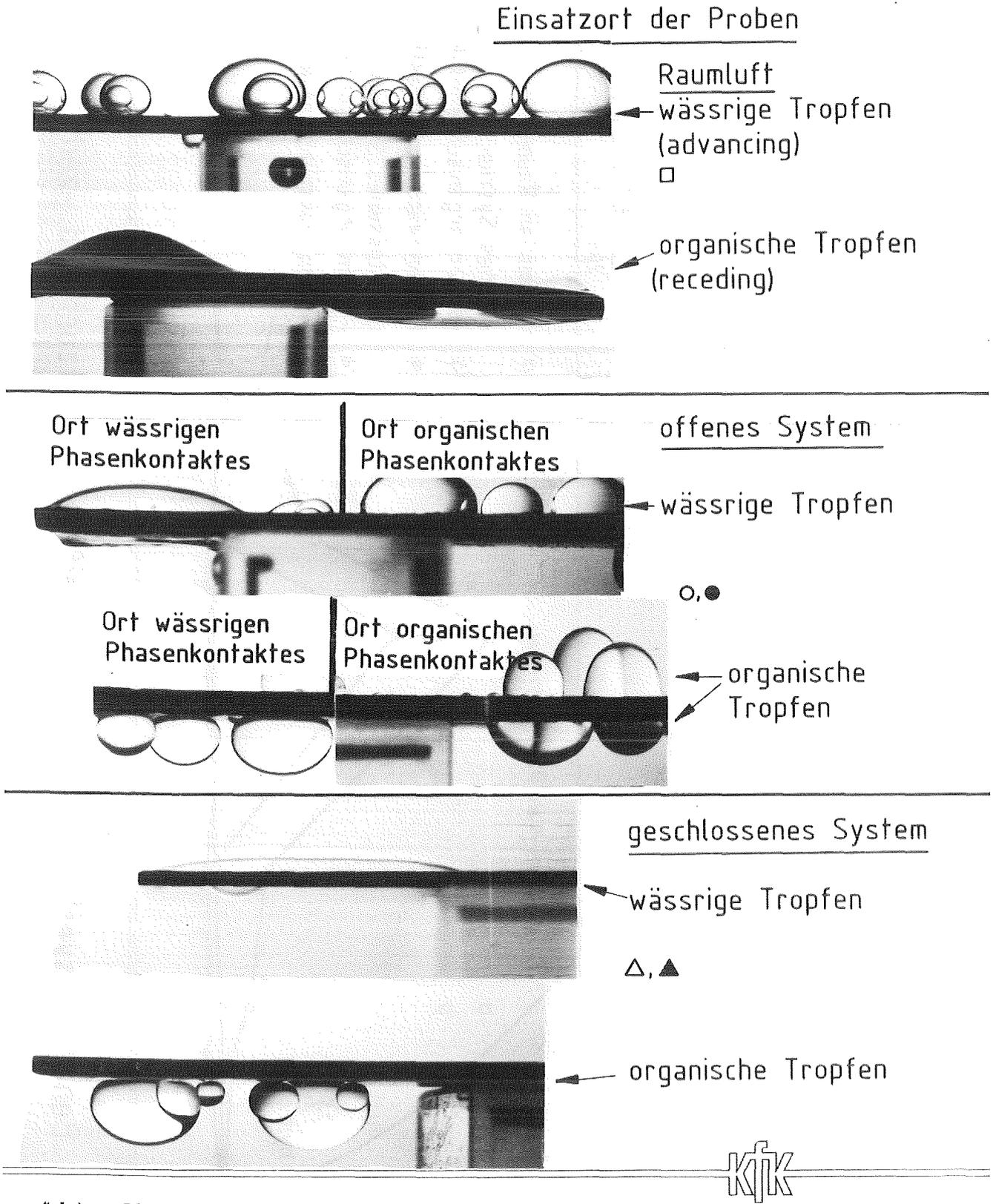


Abb. 11:

Tropfenformen (Kontaktwinkel),
Edelstahl Wst.4301,
0,25m HNO₃-30%TBP, Einsatzzeit 20 Tage

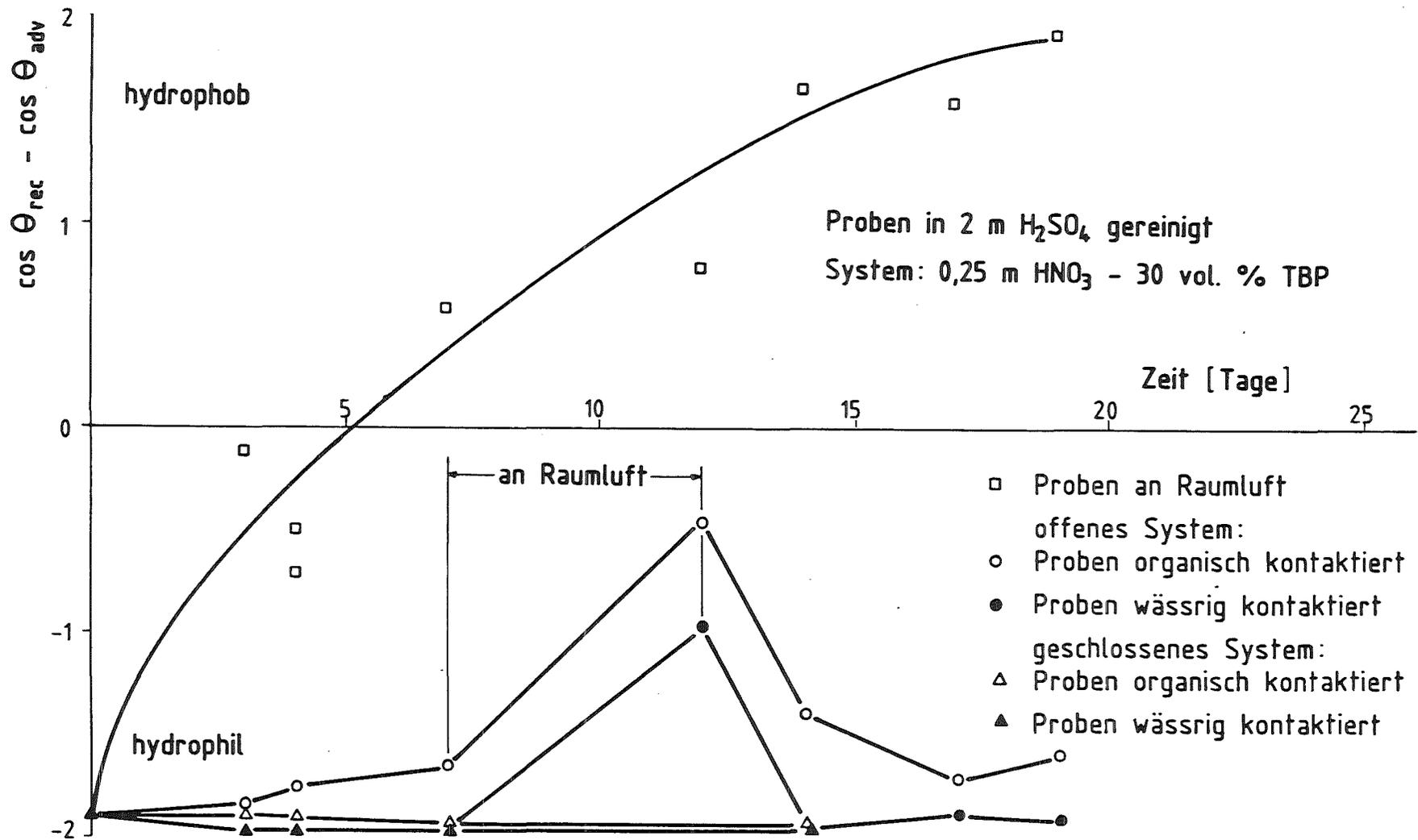


Abb.12 Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von Einsatzort und -zeit

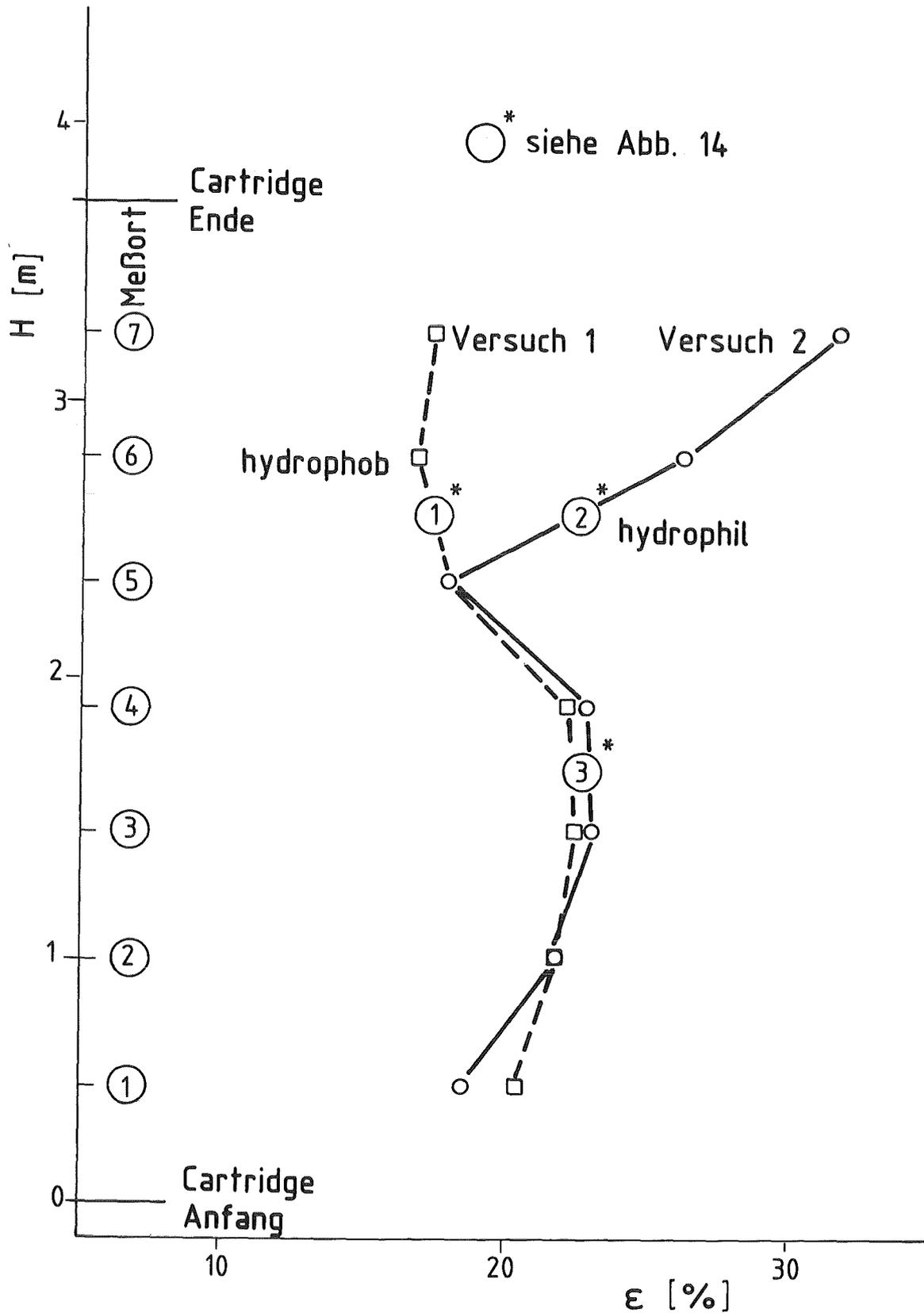
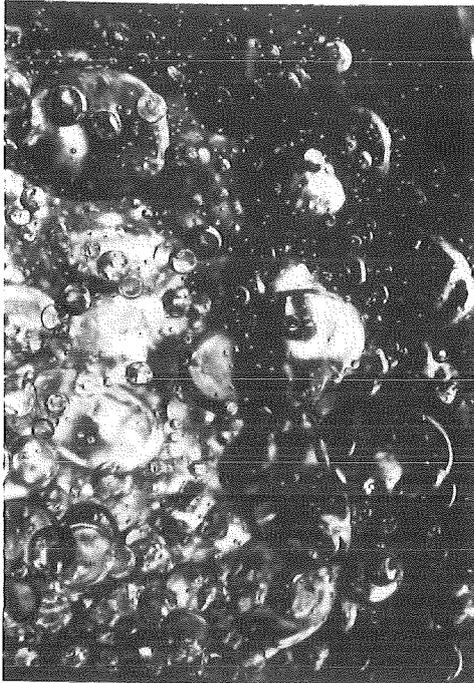
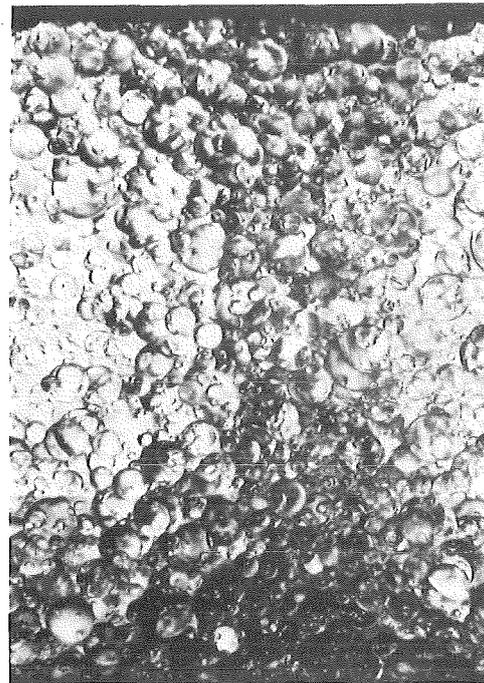


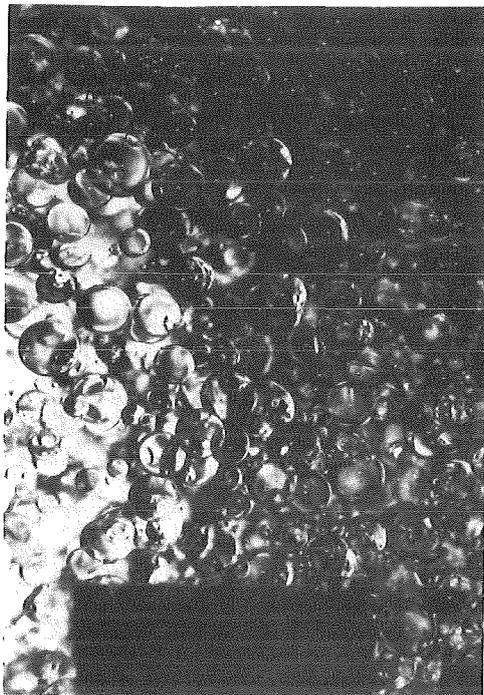
Abb. 13 Holdup - Verlauf, hydrophobe - hydrophile Einbauten



① Versuch 1, $d_{32}=2,6$ mm

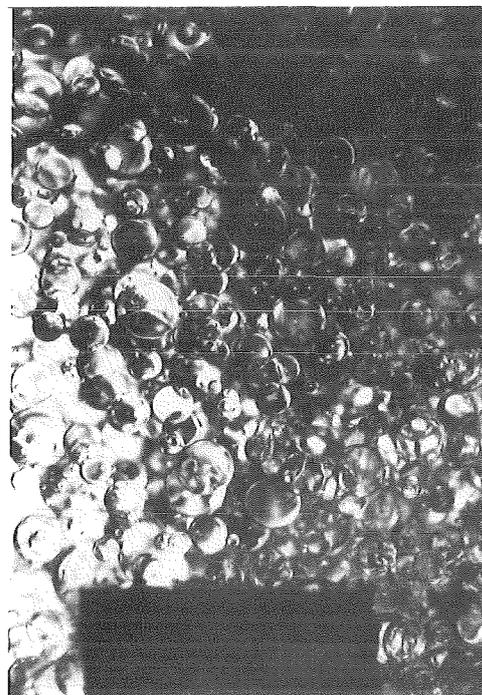


② Versuch 2, $d_{32}=1,25$ mm



③ Versuch 1

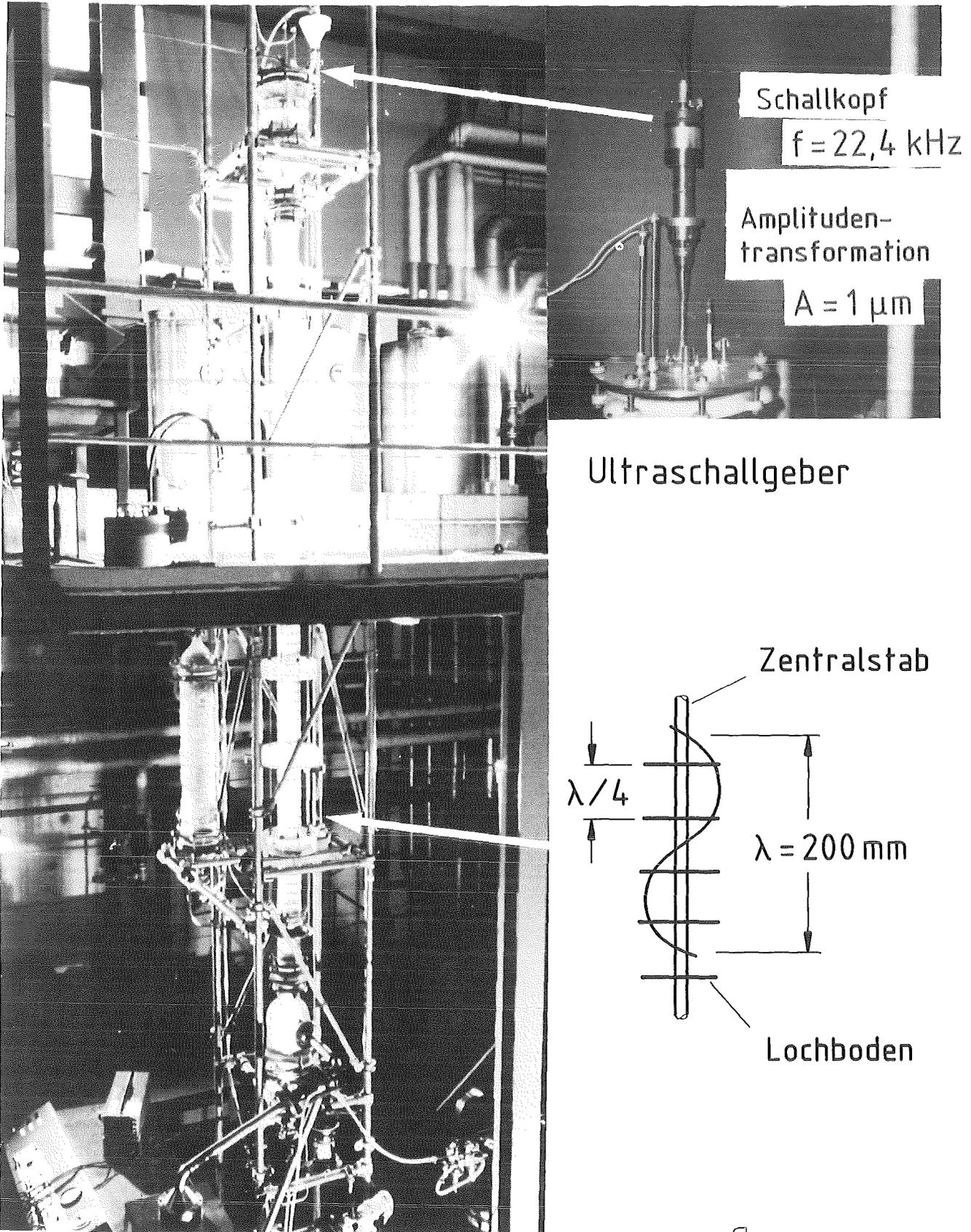
$d_{32}= 1,36$ mm



Versuch 2

KfK

Abb. 14 Tropfenbilder



KfK

Abb. 15 In line - Reinigung der Kolonnenböden