



KfK 3771

Juli 1986

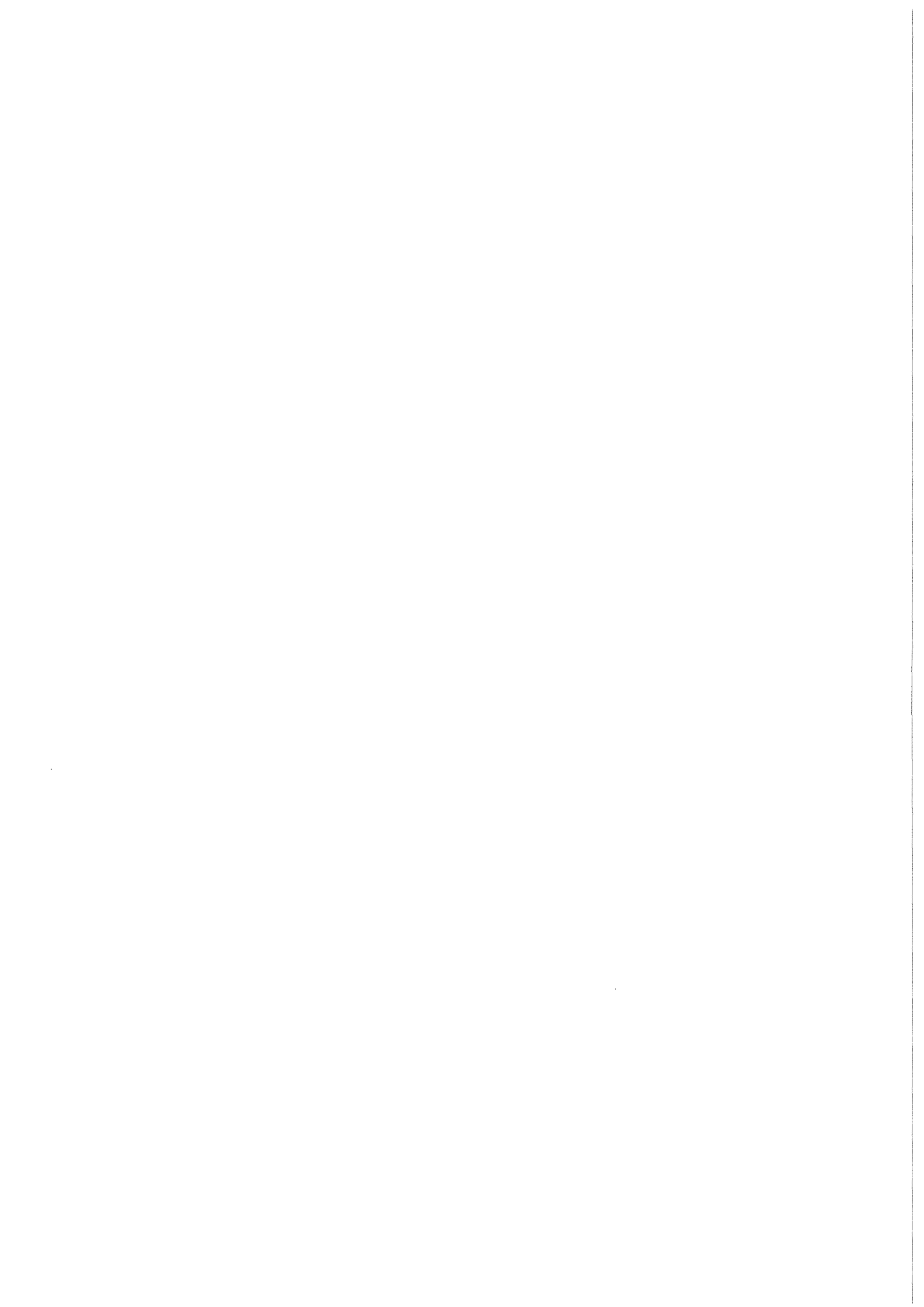
Fluten von pulsierten Bodenkolonnen

Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse

H. Miller

**Institut für Reaktorbauelemente
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Reaktorbauelemente
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3771

PWA 4/86

Fluten von pulsierten Bodenkolonnen
- Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse -

H. Miller

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit verfolgt drei Ziele,

- sie gibt einen Überblick über die wichtigsten Untersuchungen zum Betriebsbereich von Pulskolonnen;
- sie beschreibt und bewertet die Anwendung statistischer Verfahren bei der Ausarbeitung von Flutkorrelationen;
- die Mechanismen, welche die Lage der Stabilitätslinie bestimmen, werden herausgearbeitet.

Für Füllkörperkolonnen lag die Beschreibung der Flutgrenze in der Form $u_{rel,max} = f(\epsilon_{max}, L, v_0)$ vor. In dieser Beziehung sind der Holdup ϵ und das Flußverhältnis L explizit enthalten, während alle anderen Einflußgrößen in der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 zusammengefaßt sind. Thornton hat diese Theorie auf Pulskolonnen übertragen und dazu die charakteristische Geschwindigkeit neu bestimmt.

Aufbauend auf den Gedanken von Pike entwickelten McAllister et al. mit Hilfe statistischer Arbeitsmethoden eine Beziehung, die den ganzen Betriebsbereich einer Pulskolonne eingrenzt. Die Streuung der Abweichung zwischen Rechnung und Experiment ist allerdings groß. Sie kann aber nicht durch Verbesserung der Korrelation verringert werden, da zwei wichtige Einflußgrößen bisher weder bei den Experimenten noch bei theoretischen Untersuchungen berücksichtigt wurden: nämlich das Benetzungsverhalten der Kolonneneinbauten sowie Koaleszenzvorgänge in der Tropfenphase.

Experimente, die im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wurden, ergeben bei Vorliegen verminderter Koaleszenz einen Flutdurchsatz, der unterhalb des Rechenwertes der Beziehung von Thornton liegt; bei starker Koaleszenzneigung dagegen flutet die Kolonne beträchtlich oberhalb des rechnerischen Wertes.

Diese Beobachtung führt zu einer neuen Interpretation der Flutkorrelation von Thornton, für deren Gültigkeit konstante Tropfengröße Voraussetzung ist. Diese Bedingung ist jedoch nur im Dispersionsbereich erfüllt, weshalb die Rechnung nach Thornton bei einem bestimmten, ausgezeichneten Koaleszenzver-

halten die Grenze zwischen Dispersions- und instabilem Bereich ergibt, die als Stabilitätslinie bezeichnet wird.

Die Einführung eines Koaleszenz- und eines Benetzungsparameters in die Beziehung von McAllister et al. läßt eine erhebliche Verbesserung der Genauigkeit dieser Rechenmethode erwarten. Diese beiden Parameter sollten deshalb in zukünftigen Experimenten gemessen werden.

Flooding of Pulsed Plate Columns - Actual State of Engineering

The aim of this report is:

- to give an overview of the most important investigations of the operating region;
- to describe and evaluate statistical methods in elaboration of correlations of flooding;
- to work out the mechanisms which determine the position of the stability line.

For packed columns there was a correlation of the flooding curve in the form $u_{rel,max} = f(\epsilon_{max}, L, v_o)$. This equation explicitly contains the holdup ϵ and the flow ratio L , whereas the remaining parameters are comprised in the characteristic velocity v_o . Thornton brought forward this theory to pulsed plate columns and for that determined the characteristic velocity.

Based on ideas of Pike, McAllister et al., making use of statistical methods, developed a correlation which encloses the whole operating region of a pulsed plate column. Unfortunately the variance of the difference between calculation and experiment is large. However, it cannot be reduced by improvement of the form of the correlation, because two important parameters have not been taken into account up to now, neither in experiments nor in theoretical investigations, namely wetting of the cartridge by the continuous phase and coalescence processes in the drop phase.

When coalescence is diminished, experiments carried out in the Kernforschungszentrum Karlsruhe showed a flooding throughput below the calculated value after Thornton; conversely for strong coalescence the column floods considerably above the theoretical value.

This observation leads to a new understanding of the flooding correlation of Thornton, which only holds for constant drop diameters. The last-named condition is only met in the dispersion region and therefore the calculation after Thornton yields the boundary between the dispersion and the instability re-

gion with a definite, distinguished coalescence rate. This boundary is called the stability line.

By introduction of coalescence and wetting parameters into the correlation of McAllister et al., a considerable improvement of this calculation method is to be expected. Therefore these parameters should be measured in future experiments.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einführung	5
2. Flutgleichungen	8
2.1 Die Gleichung von Thornton	8
2.1.1 Die Flußgleichung der Extraktionskolonnen	9
2.1.2 Die charakteristische Geschwindigkeit der dispersen Phase	13
2.1.3 Berechnung der spezifischen Verlustleistung Ψ	15
2.2 Flutgleichung nach Smoot, Mar und Babb	17
2.3 Die McAllister-Gleichung	17
3. Experimente zum Fluten von Pulskolonnen	19
3.1 Im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführte Flutpunktmessungen	19
3.2 Vergleich von Flutgleichungen und Experimenten	22
3.2.1 Auswertung der Literatur	22
3.2.2 Experimente aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe	24
4. Stabilitätslinie	28
4.1 Experimentelle Überprüfung der Flußgleichung	28
4.2 Einfluß der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz	29
4.2.1 Verminderte Koaleszenz	29
4.2.2 Starke Koaleszenzneigung	31
4.3 Hypothese zur Berechnung der Stabilitätslinie	32
5. Bewertung der Flutgleichungen und ihrer Ergebnisse	34
5.1 Korrelationen	34
5.1.1 Die Gleichungen von Pike, Thornton und Smoot et al.	34
5.1.2 Die McAllister-Gleichung	35
5.2 Vergleich mit ganzen Kurvenzügen	37
5.3 Ergebnisse	39
6. Methoden und Ziele künftiger Forschung auf dem Gebiet der Betriebsbereiche	42
7. Formelzeichen	44
8. Literatur	47
9. Verzeichnis der Tabellen	50
10. Verzeichnis der Abbildungen	51

	<u>Seite</u>
<u>Anhang I</u>	78
A1 Das Konzept der Arbeit von McAllister et al.	78
A1.1 Auswahl der Variablen	80
A1.1.1 Abhängige Variable	80
A1.1.2 Unabhängige Variable	81
A1.2 Beurteilung verschiedener Ansätze für die Flutkorrelation	83
A1.2.1 Vorauswahl	84
A1.2.2 Ergebnis	86
A1.3 Ein zweites Auswahlprinzip: die Varianzanalyse	89
A1.4 Anwendung der Flutkorrelation auf andere Datengruppen	92
A2 Erläuterung zur McAllister-Gleichung	93
A3 Anwendung statistischer Arbeitsmethoden	95
A3.1 Regressionsanalyse	95
A3.1.1 Datensammlung	96
A3.1.2 Zahl der Variablen	97
A3.1.3 Funktionsansatz	98
A3.2 Prüfverfahren	99
A3.3 Übersicht	100
<u>Anhang II</u>	102
Bemerkungen zu den Unstimmigkeiten der Tabelle 3	102

1. Einführung

Pulskolonnen sind Gegenstromextraktionsapparate, in denen zwei nicht mischbare Flüssigkeiten gehandhabt werden, im folgenden als organische und anorganische Phase bezeichnet. Die schwere Phase wird am Kopf der Kolonne zugeführt und verläßt sie am Fuß wieder, während die leichte Phase den umgekehrten Weg nimmt. Eine der beiden Phasen wird durch die Pulsenergie an den Zwischenböden zu Tropfen dispergiert, die aufgrund des Dichteunterschiedes die Kolonne durchwandern. Dabei geht der zu extrahierende Wertstoff von der einen in die andere Phase über. Die beiden Phasen separieren sich an den Enden der Kolonne in Absetzgefäßen (Dekanter), wobei der Trennspiegel zwischen der kontinuierlichen und der koaleszierten dispersen Phase je nach Wahl der kontinuierlichen Phase im oberen oder unteren Dekanter liegen kann. Fluten ist nun grundsätzlich als ein Betriebszustand definiert, in dem die Kolonne nicht mehr ausschließlich im Gegenstrom arbeitet. Vielmehr verlassen die Phasen die Kolonne am gleichen Ende wieder, in das sie eingespeist werden. Dies bedeutet in jedem Fall eine erhebliche Betriebsstörung.

Wenn nichts anderes ausdrücklich erwähnt wird, soll zur Vereinfachung der Beschreibung auftretender Phänomene folgendes gelten:

- die organische Phase ist leichter als die anorganische (meist wässrige),
- die Kolonne wird anorganisch bzw. wässrig kontinuierlich betrieben, d.h. die organischen Tropfen steigen hoch.

In der Praxis kommen jedoch auch alle anderen Kombinationen der Eigenschaften organisch-anorganisch, leicht-schwer, kontinuierlich-dispers vor.

In Abb. 1 ist der höchstmögliche Durchsatz an kontinuierlicher und disperser Phase $\dot{V}_{ges} = \dot{V}_c + \dot{V}_d$ über der Pulsfrequenz f aufgetragen; die in diesem Bericht ebenfalls verwendete Darstellung über der Pulsamplitude A ergibt eine ähnliche Kurve. Im linken unteren Teil wird die Flutkurve ziemlich gut durch die mittlere Pulsvolumengeschwindigkeit $2fA$ wiedergegeben, wobei der Pulshub A die maximale Auslenkung der Flüssigkeitssäule im zylindrischen Teil des Apparats bedeutet. Unter dem Pulsvolumenstrom versteht man das Volumen, das aufgrund der Pulsation in der Zeiteinheit durch die Kolonne strömt; dabei sind beide Fließrichtungen gleichwertig. Dividiert man den Pulsvolumenstrom durch den Kolonnenquerschnitt, so erhält man die Pulsvolumengeschwindigkeit. Im Arbeitsbereich können zwei Teilgebiete unterschieden werden /1/:

Der Mischabsetzerbereich ist dadurch charakterisiert, daß sich der örtlich gemittelte Tropfendurchmesser während eines Pulszyklus' ändert /2/; bei kleinen Pulsfrequenzen koalesziert die disperse Phase sogar für kurze Zeit am Zwischenboden. Im Dispersionsbereich bleibt dagegen der Tropfendurchmesser zeitlich konstant.

An der Flutungsgrenze des Dispersionsbereiches wird oft eine Zone instabiler Funktion der Pulskolonne beobachtet /3/, d.h. in diesem Falle ist vom Dispersionsbereich noch ein instabiler Arbeitsbereich abzuspalten. Kennzeichen dafür ist, daß sich in einzelnen Zellen die disperse Phase sehr stark verdichtet, der Holdup, d.h. der Anteil der dispersen Phase am Gesamtvolumen, kann dabei auf über 90 % ansteigen. Diese Erscheinung löst sich nach einiger Zeit auf, um an anderer Stelle erneut aufzutreten. Die Kolonne kann in diesem Zustand auf Dauer betrieben werden, die Phasentrennung wird nicht beeinträchtigt, wenn man von einem erhöhten Feintropfenaustrag absieht. Somit ist die Grundbedingung des Flutens, nämlich die Blockade der Kolonne, nicht erfüllt.

Leider ist diese Definition in der Praxis wenig hilfreich, da es wegen des instabilen Arbeitsbereichs manchmal Stunden dauert, bis man Fluten sicher feststellen kann. Deshalb sind Hilfsdefinitionen entstanden, von denen nachfolgend eine Auswahl wiedergegeben wird:

- In den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wird ohne Angabe von Einzelheiten gesagt, daß Fluten visuell festgesellt wird /4, 5/.
- Logsdail und Larner nehmen beginnendes Fluten an, wenn Phaseninversion eintritt, d.h. in größeren Abschnitten der Kolonne wird die ursprünglich disperse Phase zusammenhängend. Man erkennt dies daran, daß die Tropfen in solchen Zonen absinken anstatt aufzusteigen, d.h. sie sind wässriger Natur /6/.
- Thornton legt als Indikator für Fluten fest, daß bei wässrig kontinuierlicher Betriebsweise neben der im oberen Dekanter liegenden Phasengrenzfläche eine zweite unterhalb des untersten Kolonnenbodens entsteht, wo sich die organische Phase staut /7, 8, 9/. Diese Stauschicht kann je nach verwendetem Stoffsystem auch aus Tropfen bestehen /10/.
- Für den Betriebsbereich einer Pulskolonne wird gefordert, daß der Abfluß im zeitlichen Mittel konstant bleibt /11/. Bei Zufuhr der organischen Phase mittels der Schwerkraft wurde aus der laufenden Veränderung des Zulaufstromes auf Fluten geschlossen /12/.
- Man mißt den Holdup entweder kontinuierlich über das Kolonnengewicht oder

durch Probenahme in gewissen zeitlichen Abständen /11, 13, 14/. Ändert sich dieser Wert fortlaufend, so befindet sich die Kolonne im Flutbereich.

- Steigert man die Pulsleistung f_A , so beobachtet man ab einem bestimmten Wert eine Zunahme des Tropfendurchmessers /2/. Dies wird teilweise als Flutgrenze angesehen /15/.

Gerade der letzte Fall läßt im Gegensatz zur Grunddefinition durchaus saubere Phasentrennung der Kolonne zu. Er muß deshalb im folgenden ausgeschlossen werden. Vielmehr wird von Fluten gesprochen, wenn der Falschphasenanteil an einem der beiden Austritte der Kolonne im stationären Betrieb eine bestimmte Grenze (z. B. 1 %) übersteigt, wobei die gegenseitige Löslichkeit beider Phasen unberücksichtigt bleibt. Diese Übersicht zeigt, daß die Vielzahl von Definitionen und Meßverfahren die Vergleichbarkeit der in der Literatur mitgeteilten Flutpunktdaten beeinträchtigt.

Im folgenden wird auf zwei Flutgleichungen näher eingegangen. Ein Vergleich mit Experimenten, die an verschiedenen Pulskolonnen im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wurden, zeigt die heute noch existierende Unsicherheit der Berechnungen. Der theoretische Ansatz von Thornton /7/ in Verbindung mit Experimenten von Schmidt /14/ gibt eine vertiefte Einsicht in Mechanismen, die das Tropfenspektrum und damit den maximalen Durchsatz solcher Kolonnen wesentlich beeinflussen; man darf erwarten, daß mit diesen Erkenntnissen die Stabilitätslinie berechnet werden kann, was zu einer Verbesserung des Auslegungsverfahrens von Pulskolonnen führen würde.

2. Flutgleichungen

Nach allgemeiner Ansicht wurden folgende Parameter als ausreichend zur Beschreibung des Flutpunkts erachtet (zur Bedeutung der Symbole siehe Nomenklatur):

Volumenströme (\dot{V}_c, \dot{V}_d), Pulsation (A, f), Stoffgrößen ($\sigma, \mu_c, \mu_d, \rho_c, \rho_d$), Geometriegrößen (d_o, D, S, ϵ_p). Heute setzt sich jedoch die Erkenntnis durch, daß wenigstens noch zwei weitere Einflüsse berücksichtigt werden sollten, nämlich das Koaleszenzvermögen der dispersen Phase und die Benetzungseigenschaft der Kolonnenböden, eine Erkenntnis, die auch früher schon als Vermutung latent vorhanden war /17/. Anstelle des Durchsatzes \dot{V} verwendet man häufig die Leerrohrgeschwindigkeit u , die sich aus dem Durchsatz durch Division mit der Querschnittsfläche der Kolonne ergibt. Bei der Berechnung des Strömungsquerschnitts werden in dieser Arbeit zusätzliche Versperrungen etwa durch die Halterungen der Zwischenböden berücksichtigt.

Unter der Flutkurve versteht man nun die Verbindung aller Flutpunkte bei Variation eines Parameters, z.B. der Pulsfrequenz f ; d.h. die Grenzbelastung der Kolonne wird dargestellt durch die Flutgleichung $\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{ges}(f)$. Die vielen oben angegebenen Einflußgrößen zeigen die Komplexität des Problems, so daß man nicht erwarten kann, die Flutgleichung aus einer geschlossenen Theorie ableiten zu können. Vielmehr wird der Durchsatz am Flutpunkt oder ein zu seiner Berechnung nötiges Teilergebnis empirisch gewonnen, wobei man in der Regel einen Exponentialansatz macht; auch hier bewährt sich der Übergang zu dimensionslosen Kennzahlen.

2.1 Die Gleichung von Thornton

Thornton /18/ überträgt aus einer Arbeit von Gaylor, Roberts und Pratt über Füllkörperkolonnen /19/ einige Überlegungen auf Sprühkolonnen. Kernpunkt dieser Überlegungen ist, daß die Gegenströmung in einer Kolonne im wesentlichen durch den Auftrieb bewirkt wird und daß infolge dessen die Belastungsgrenze durch die größtmögliche Aufstiegs geschwindigkeit und den Holdup eines Tropfenschwarms bestimmt ist.

2.1.1 Die Flußgleichung der Extraktionskolonnen

Die volle Aufstiegs geschwindigkeit erreicht ein Tropfen, wenn sein Widerstand im umgebenden Medium gleich dem Auftrieb ist. Stokes hat diese Reibkraft für eine sich in unendlich ausgedehnter Flüssigkeit langsam bewegende Kugel vom Durchmesser d_T (laminare Umströmung) angegeben:

$$K_R = 3 \pi \mu_c v_T d_T. \quad (1)$$

Der Auftrieb eines Tropfens vom Durchmesser d_T und der Dichte ρ_d ist

$$K_A = (\rho_c - \rho_d) g \frac{\pi}{6} d_T^3. \quad (2)$$

Unterstellt man, daß sich der Tropfen wie eine starre Kugel verhält, so ergibt sich die Aufstiegs geschwindigkeit

$$v_T = \frac{(\rho_c - \rho_d) g d_T^2}{18 \mu_c} \quad (3)$$

In einer realen Pulskolonne ist zu erwarten, daß sich dieser Wert aus drei Gründen ändert:

- Das Pulsen der kontinuierlichen Phase beeinflußt die mittlere Bewegung der Tropfen. Dies wird durch eine Funktion $\Gamma(fA)$ berücksichtigt.
- Die Tropfen müssen die Siebböden überwinden und werden dort behindert und zum Teil neu gebildet. Dieser Umstand soll durch eine die Kolonnengeometrie und das Stoffsystem beschreibende Korrekturfunktion $\Xi(d_o, S, \epsilon_B, \mu_c, \mu_d, \rho_c, \rho_d, \sigma)$ erfaßt werden.
- Bewegt sich ein Tropfen im Schwarm, so wird seine Anströmung und damit sein Widerstand durch benachbarte Tropfen beeinflußt. Dem wird dadurch Rechnung getragen, daß der Ansatz für den Auftrieb vermindert wird, indem der Dichteunterschied $\rho_c - \rho_d$ durch $\rho_m - \rho_d$ ersetzt wird, wobei die mittlere Dichte ρ_m durch

$$\rho_m = \epsilon \rho_d + (1 - \epsilon) \rho_c \quad (4)$$

definiert ist. Eine gewisse Rechtfertigung findet diese Vorgehensweise durch die Tatsache, daß man über den Druck in der kontinuierlichen Phase die mittlere Dichte des Kolonneninhalts ρ_m direkt messen kann /20/ und Gleichung (4) durch das Experiment bestätigt, d.h. die Auftriebskräfte der organi-

schen Tropfen greifen an der Flüssigkeitssäule der kontinuierlichen Phase an und "erleichtern" deren Gewicht. Gayler et al. /19/ weisen nach, daß sich mit Hilfe der Mischdichte ρ_m die Geschwindigkeit im Tropfenschwarm richtig berechnen läßt.

Setzt man Gleichung (4) und die modifizierenden Funktionen Ξ und Γ in Gleichung (3) ein, so ergibt sich die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit des Tropfenschwarms, der durch einen mittleren Tropfendurchmesser \bar{d}_T charakterisiert wird

$$\bar{v}_T = \frac{\bar{d}_T^2 \cdot g (\rho_c - \rho_d)(1 - \epsilon)}{18 \mu_c} \cdot \Xi(d_o, S, \epsilon_B, \mu_c, \mu_d, \rho_c, \rho_d, \sigma) \Gamma(F \cdot A) \quad (5)$$

Die Funktionen Ξ und Γ sind empirisch zu bestimmen.

Der Mittelungsprozeß eliminiert vier verschiedene Schwankungen bzw. Unterschiede der Aufstiegsgeschwindigkeit, nämlich aufgrund

- der Pulsation der kontinuierlichen Phase,
- der Behinderung des Tropfenaufstiegs an den Zwischenböden,
- turbulenter Schwankungsbewegungen,
- der verschiedenen Tropfendurchmesser, die nach Gleichung (3) unterschiedliche Aufstiegsgeschwindigkeiten ergeben.

Nach dieser Zusammenfassung bedeutet \bar{v}_T die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Tropfenschwarms oder, wenn die kontinuierliche Phase fließt, die Relativgeschwindigkeit der beiden Phasen gegeneinander. Diese Überlegung eröffnet aber die Möglichkeit, das der Messung nicht leicht zugängliche \bar{v}_T aus dem Durchsatz zu berechnen. Man benutzt dazu, wie eingangs schon erwähnt, die Leerrohrgeschwindigkeiten, die hier (ähnlich den Durchsätzen) nur mit positiven Werten belegt werden, obwohl sie gegeneinander gerichtet sind. Dividiert man die Leerrohrgeschwindigkeit durch den zugehörigen Raumanteil dieser Phase in der Kolonne (für die disperse Phase ist dies der Holdup), so erhält man die mittlere Geschwindigkeit der Phase, für die der Begriff "Integrale Fließgeschwindigkeit" eingeführt wurde. Die Addition beider integraler Fließgeschwindigkeiten ist gleich der Tropfenschwarmgeschwindigkeit \bar{v}_T (im englischen Schriftum 'slip velocity'):

$$\bar{v}_T = \frac{u_d}{\epsilon} + \frac{u_c}{1 - \epsilon} \quad (6)$$

Schreibt man Gleichung (5) mit Hilfe von (3) in der Form $\bar{v}_T = v_T(\bar{d}_T)(1-\epsilon) \cdot \Xi \Gamma$, so folgt mit (6)

$$\frac{u_d}{\epsilon(1-\epsilon)} + \frac{u_c}{(1-\epsilon)^2} = v_T (\bar{d}_T) \cdot \Xi \cdot \Gamma \quad (7)$$

Man setzt zur Abkürzung $v_o = v_T(\bar{d}_T) \cdot \Xi \Gamma$ und nennt diesen Ausdruck charakteristische Geschwindigkeit. Damit läßt sich Gleichung (7) einfacher schreiben:

$$\frac{u_d}{\epsilon} + \frac{u_c}{1-\epsilon} = v_o \cdot (1-\epsilon) \quad (8)$$

Gleichung (8) setzt den Durchfluß durch eine Kolonne mit dem Holdup in Beziehung (Flußgleichung); sie gilt in weiten Bereichen und mit geringen Modifikationen für viele Arten von Extraktionskolonnen. Wichtig ist, daß die charakteristische Geschwindigkeit v_o sich als unabhängig vom Holdup erweist (siehe Ξ und Γ).

Der Vergleich mit Gleichung (6) macht deutlich, daß die Tropfenschwarmgeschwindigkeit

$$\bar{v}_T = v_o(1-\epsilon) \quad (9)$$

linear vom Holdup abhängt. Dies läßt sich auch in weiten Grenzen durch Experimente bestätigen.

Führt man in (8) die Summe der Leerrohrgeschwindigkeiten $u_{rel} = u_c + u_d$ und das Flußverhältnis L ein, erhält man die Flußgleichung in folgender Form:

$$u_{rel} = v_o(1+L) \frac{\epsilon \cdot (1-\epsilon)^2}{(1-\epsilon) \cdot L + \epsilon} \quad (10)$$

Diese Funktion ist in Abb. 2 für $L = 20$ aufgetragen. Setzt man die Ableitung von (10) nach ϵ gleich null, so ergibt sich die Lage des Maximums:

$$\epsilon_g = \frac{\sqrt{L^2 + 8L} - 3L}{4 \cdot (1-L)} \quad (11)$$

ϵ_g wächst monoton mit L und erreicht den Wert 0,5 für $L \rightarrow \infty$.

Thornton /18/ nahm an, daß Gleichung (10) die relative Leerrohrgeschwindigkeit korrekt in Abhängigkeit des Holdup wiedergibt, d.h. das Maximum u_g ist

mit dem Flutpunkt identisch. Über ϵ_g hinausgehende Kurvenpunkte sollten danach nicht realisiert werden! McAllister /21/ berichtet, daß die Beziehung (11) im Oak Ridge National Laboratory experimentell bestätigt werden konnte. Aus neueren Messungen liegen im instabilen Arbeitsbereich jedoch Holdup-Werte von über 80 % /14/ vor. Deshalb wird der aus (11) folgende Wert für den Holdup nicht wie bei Thornton ϵ_f (= am Flutpunkt) benannt. Zur Bestätigung von McAllister, u_g und ϵ_g seien Werte der Flutkurve, sollten die Schwierigkeiten einer solchen Verifizierung bedacht werden:

1. An den Flutpunkt muß man sich durch schrittweises Verändern der Durchflüsse oder der Pulsfrequenz herantasten. Es ist sicher nicht trivial, in einem Betriebszustand, in dem die Kolonne gerade noch (bzw. schon nicht mehr) richtig arbeitet, einen zuverlässigen Holdupwert zu messen.
2. Ein Blick auf Abb. 2 zeigt, daß wegen der waagrechten Tangente am Grenzpunkt eine kleine Abweichung im Durchfluß (u_{rel}) schon beträchtliche Fehler des Holdup ergeben kann.
3. Der Holdup im instabilen Arbeitsbereich lag damals in der Mehrzahl der Fälle in der Nähe von 50 %.

Wenn auch u_g und ϵ_g nicht mehr unbedingt als Werte der Flutkurve angesehen werden sollten, so kann doch eine Aussage der Gleichung (11) beibehalten werden:

Der ganzen Flutkurve, auf der das Flußverhältnis L konstant ist, kann ein einheitlicher Holdup-Wert zugeordnet werden /8,9/. (In gewissen Fällen muß diese Vorstellung wieder aufgegeben werden.) Diese Beobachtung stützt die Flußgleichung, in der der Holdup explizit vorkommt, während die charakteristische Geschwindigkeit die Pulsparameter enthält, aber frei von ϵ ist. Der Zahlenwert des Holdup kann jedoch nicht mit (11) berechnet werden; u_f als Grenzwert von u_{rel} am Flutpunkt kann aus (10) nur dann bestimmt werden, wenn der Zahlenwert der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 dieser Aufgabenstellung angepaßt wurde.

Abschließend eine Zusammenstellung der Voraussetzungen, unter denen Gleichung (8) entwickelt wurde:

1. Der Tropfenwiderstand ist durch das Stoke'sche Gesetz gegeben.
2. Die effektive Dichtedifferenz wird mit der mittleren Dichte ρ_m gebildet, d.h. $\Delta\rho = \rho_m - \rho_d$.
3. Der Tropfendurchmesser ist konstant und unabhängig vom Durchsatz.

Thornton und Pratt haben die für Füllkörperkolonnen entwickelte Gleichung (8) erstmalig auf eine andere Kolonnenart angewandt. In einer Arbeit über Walzenaustauscher /8,22/ (engl.: rotary annular columns) wurde dieses Vorgehen damit begründet, daß die obengenannten drei Bedingungen mit diesem Gerät auch erfüllt werden können. Insbesondere das Tropfenspektrum ist wesentlich durch die Drehzahl der zentralen Walze und die geometrischen Verhältnisse bestimmt.

Einige Jahre später konnte Thornton das Betriebsverhalten einer Sprühkolonne /18/ und einer pulsierten Bodenkolonne /7/ mit Hilfe der Gleichung (8) beschreiben, während Logsdail, Thornton und Pratt ihre Anwendung auf die Drehscheibenkolonne - einer Weiterentwicklung des Walzenaustauschers - untersuchten /10/. Dabei geht es immer darum, die Abhängigkeit der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 von Betriebs-, Geometrie- und Stoffsystemparametern anzugeben. Man kam zu der Erkenntnis, daß sich Gleichung (8) mit Erfolg auf Kolonnen anwenden läßt, in denen eine Phase durch mechanischen Leistungseintrag dispergiert wird.

2.1.2 Die charakteristische Geschwindigkeit der dispersen Phase

Zunächst soll die physikalische Bedeutung der charakteristischen Geschwindigkeit beleuchtet werden. Sie wurde eingeführt als Abkürzung für $v_T(\bar{d}_T) = E(d_0, S, \varepsilon_B, \mu_c, \mu_d, \rho_c, \rho_d, \sigma) \cdot \Gamma(f \cdot A)$. Daraus läßt sich ihre Bedeutung unmittelbar ablesen:

Sie ist die Aufstieggeschwindigkeit eines Tropfens von mittlerer Größe \bar{d}_T in der kontinuierlichen Phase, modifiziert durch die Wechselwirkung dieses Tropfens mit den Zwischenböden (E). An dieser Stelle kommen Geometrie und Stoffdaten ins Spiel. Eine weitere Modifikation wird durch die Pulsation der kontinuierlichen Phase hervorgerufen (Γ). In der Pulskolonne wäre v_0 durch folgenden Grenzfall realisiert (siehe Flußgleichung (8)):

- der Durchfluß an kontinuierlicher Phase ist unterbunden ($u_c = 0$),
- der Durchsatz der dispersen Phase wird so weit reduziert, daß nur noch einzelne, weit voneinander entfernte Einzeltropfen vom Durchmesser \bar{d}_T auftreten ($u_d \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 0$).

Aus der Flußgleichung (8) wird dann:

$$\lim_{\varepsilon, u_d \rightarrow 0} \frac{u_d}{\varepsilon(1-\varepsilon)} = \lim_{\varepsilon, u_d \rightarrow 0} \frac{u_d}{\varepsilon} = v_0 .$$

Die verschiedenen Extraktortypen, für welche die Flußgleichung gemeinsam gilt, unterscheiden sich in der Bestimmungsgleichung für v_0 . In dieser wird der mittlere Tropfendurchmesser \bar{d}_T als Variable generell vermieden und statt dessen auf die Einflußgrößen des Problems zurückgegriffen.

So hat Thornton für pulsierte Siebbodenkolonne /7/ den nachfolgenden skizzierten Weg beschritten. Die Auflösung der Gleichung (8) nach v_0 lautet:

$$v_0 = \frac{u_d}{\varepsilon(1-\varepsilon)} + \frac{u_c}{(1-\varepsilon)^2} .$$

Mit dieser Gleichung und aus der Beziehung (11) errechneten Holdup-Werten ε_g wurden gemessene Flutpunktsdaten u_c und u_d ausgewertet und eine Datei experimenteller Werte der charakteristischen Geschwindigkeit angelegt. Die Experimente beschränkten sich auf die obere Flutgrenze (= rechter Ast der Flutkurve). Eine Regressionsanalyse lieferte aus dieser Datei die Beziehung

$$\frac{v_0 u_c}{\sigma} = 0,6 \left(\frac{\Psi_f \mu_c^5}{\rho_c \sigma^4} \right)^{-0,24} \cdot \left(\frac{d_o \rho_c \sigma}{\mu_c^2} \right)^{0,90} \cdot \left(\frac{\mu_c g}{\Delta \rho \sigma^3} \right)^{1,01} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{1,80} \cdot \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{0,30} \quad (12)$$

Im Gegensatz zu den anderen hier verwendeten Parametern ist Ψ_f eine abgeleitete Größe mit der Dimension Leistung pro Masse. Sie ist ein Teil der Pulsatorleistung; diese zerfällt in Anteile zur

- beschleunigten Bewegung des Kolonneninhaltes,
- Deckung der Wand- und inneren Reibungsverluste der Strömung,
- Bildung von Tropfenoberflächen,
- Deckung der Reibungs- und Stoßverluste an den Zwischenböden.

Der letztgenannte Anteil ist der größte und wird, bezogen auf die Gesamtmasse des Kolonneninhalts, mit Ψ bezeichnet.

Warum ist es nun sinnvoll, eine Größe wie diese Verlustleistung in eine Regressionsanalyse einzuführen? Hierzu sei an die Bedeutung von v_0 erinnert: es ist die Aufstiegsgeschwindigkeit einzelner Tropfen von charakteristischer Größe. Dieser charakterisierende Durchmesser bzw. das Durchmesserspektrum der

Dispersion ist aber wesentlich bestimmt durch den Tropfenbildungsmechanismus /23/ und die Koaleszenz der Tropfen /24/. Beide Einflüsse hängen eng mit dem Stoßverlust der Zwischenböden zusammen; er wird nämlich umgesetzt

- in die Reibungsenergie der Scherströmung, welche die aus dem Zwischenboden austretenden Flüssigkeitsstrahlen umgibt; in dieser Scherströmung werden Tropfen zerteilt und so neue Stoffaustauschflächen geschaffen.
- in Turbulenzenergie der kontinuierlichen Phase, die für die Tropfenkoaleszenz eine wichtige Rolle spielt.

Auf diese Weise kommt ein massiver Einfluß des vom Zwischenboden verursachten Verlustes Ψ auf die charakteristische Geschwindigkeit zustande. Man hat gute Erfahrungen damit gemacht, solche physikalischen Wirkungen zu modellieren und in der Form eines Parameters in den Ansatz einer Regressionsanalyse einzubringen. Das Ergebnis läßt sich so meist durch einen einfacheren Ausdruck darstellen und es wird genauer, d.h. die Streuung der Experimente um den errechneten Wert wird im Mittel geringer.

2.1.3 Berechnung der spezifischen Verlustleistung Ψ /7/

Bezeichnet man mit w die örtlich gemittelte, zeitabhängige Geschwindigkeit in den Bohrungen und mit ΔP den Druckverlust des Zwischenbodens (aufgrund der Geschwindigkeitserhöhung gegenüber der Strömung außerhalb des Bodens, d.h.

$\Delta w = w - \epsilon_B \cdot w$), so ergibt die Düsenformel (Bernoulli)

$$w = C_0 \sqrt{\frac{2\Delta P}{(1-\epsilon_B^2)\rho_m}} \quad (13)$$

Mit dem Durchflußkoeffizienten C_0 wird die Reibung und die Strahlkontraktion berücksichtigt. Thornton verwendet $C_0 = 0,6$. Dies ist auf den Druckabbau zwischen den beiden Oberflächen des Siebbodens bezogen und gilt für stationäre einphasige Strömung mit Reynolds-Zahlen größer 10^5 . Abgesehen davon, daß der wirkliche Druckverlust über eine größere Strecke als die Plattendicke erfolgt und deshalb zu anderen Zahlenwerten führt, sind die genannten Bedingungen in einer Pulskolonne nicht erfüllt. Hier liegen noch Verbesserungsmöglichkeiten der Modellierung. Die Leerrohrgeschwindigkeiten aufgrund des Flüssigkeitsdurchsatzes können gegen die vom Pulsator erzeugte Geschwindigkeit $\epsilon_B \cdot w$ vernachlässigt werden und bleiben außer Ansatz.

Andererseits kann w auch aus dem Weg-Zeit-Gesetz der Pulsation $a(t)$, wie es

außerhalb des Zwischenbodens gilt, gewonnen werden,

$$w = \frac{1}{\epsilon_B} \frac{da}{dt} \quad (14)$$

Setzt man (13) und (14) gleich, so folgt der Druckverlust eines Siebbodens

$$\Delta P = \frac{\rho_m (1 - \epsilon_B^2)}{2 \epsilon_B^2 C_o^2} \left(\frac{da}{dt} \right)^2 \quad (15)$$

Die Verlustleistung des Pulses an einem Siebboden der Fläche Q (Kolonnenquerschnitt) ist demnach

$$\Delta P \cdot Q \cdot \left| \frac{da}{dt} \right|$$

und für N Siebböden mit (15)

$$\frac{N \rho_m (1 - \epsilon_B^2)}{2 \epsilon_B^2 C_o^2} \cdot Q \cdot \left(\frac{da}{dt} \right)^2 \cdot \left| \frac{da}{dt} \right|$$

Bezieht man diese Leistung auf die im aktiven Teil der Kolonne vorhandene Masse

$$\rho_m Q N S$$

so erhält man die zeitabhängige spezifische Verlustleistung

$$\psi = \frac{1 - \epsilon_B^2}{2 \epsilon_B^2 C_o^2 S} \cdot \left(\frac{da}{dt} \right)^2 \cdot \left| \frac{da}{dt} \right| \quad (16)$$

Um zu einem für Gleichung (12) brauchbaren Wert zu kommen, muß die Beziehung (16) über einen Puls gemittelt werden. Für den sinusförmigen Puls mit der maximalen Auslenkung A ergibt sich:

$$\psi = \frac{\pi^2 (1 - \epsilon_B^2)}{2 \epsilon_B^2 C_o^2 S} (fA)^3 \quad (17)$$

Natürlich lassen sich mit der Gleichung (16) auch andere Pulsformen auswerten. Thornton hat in der Tat auch sägezahn- und trapezartige Pulsformen untersucht.

Mit (10), (11), (12) und (17) steht nun ein Gleichungssystem zur Verfügung, mit dem sich die Flutkurve für sinusförmigen Puls errechnen läßt, allerdings nur der rechte Ast oder - wie manche sagen - die obere Flutgrenze.

2.2 Flutgleichung nach Smoot, Mar und Babb

Während Thornton die charakteristische Geschwindigkeit mit Hilfe einer Exponentialgleichung angibt und damit aus einer Holdup-Beziehung den Flutpunkt berechnet, haben Smoot, Mar und Babb auf der Grundlage fast derselben Exponentialgleichung die Experimente von Swift /25/, Logsdail und Thornton /7, 26/ und Pike /4,5,27/ ausgewertet, um den Durchsatz am Flutpunkt zu gewinnen /28/:

$$\frac{u_f \mu_c}{\sigma} = 0,527 \left(\frac{u_c}{u_d}\right)^{-0,014} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0,63} \left(\frac{\psi_f \mu_c}{\rho_c \sigma^4}\right)^{5} - 0,207 \left(\frac{d_o \sigma \rho_c}{\mu_c^2}\right)^{0,458} \left(\frac{g \mu_c}{\rho_c \sigma^3}\right)^{0,81} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{-0,20} \quad (18)$$

Die Autoren stellen ausdrücklich fest, daß das Verhältnis D/d_o keinen Einfluß auf die Flutgrenze u_f hat. Gegenüber dem Ansatz (12) ist Gleichung (18) um das Flutverhältnis $L = u_d/u_c$ erweitert worden, während Thornton diese Größe mit der Flußgleichung (10) und der Gleichung für den Grenzwert des Holdup (11) einbringt. Die Verlustleistung ψ_f wird für sinusförmigen Puls ebenfalls nach (17) berechnet.

2.3 Die McAllister-Gleichung

McAllister und seine Mitarbeiter sammelten weit über 2000 Versuchspunkte, die sie nach folgenden Gesichtspunkten in 17 Gruppen einteilten /17, 21/ (Beispiele in Tab. 1): Stoffübertragung (ja/ nein), kontinuierliche Phase (wäßrig/organisch), Ausführung der Böden (Sieb/Düse bzw. Metall/Kunststoff). In die Datengruppe 1 fiel etwa die Hälfte aller Versuchspunkte; diese Experimente sind charakterisiert durch Siebböden aus Metall, die kontinuierliche Phase ist wäßrig, und beide Phasen befinden sich hinsichtlich der Stoffkonzentration im Gleichgewicht. Dies ist der einfachste und am häufigsten untersuchte Fall; er liegt den Untersuchungen von Thornton und Smoot et al. zugrunde /7, 28/. Auch die McAllister-Gleichung wurde aus der Datengruppe 1 mit Hilfe statistischer Arbeitsmethoden entwickelt. Bei Anwendung der Gleichung auf andere Datengruppen wird das Ergebnis korrigiert nach der Formel (A10)

$$\dot{V}_{\text{ges,korr}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges,calc}}}{1 - \bar{d}_j/100}$$

Zahlenwerte für den Korrekturfaktor \bar{d} sind für jede Datengruppe j in /21/ zu finden (für Einzelheiten sei auf den Anhang verwiesen). Die McAllister-Beziehung lautet voll ausgeschrieben:

$$\ln \frac{u_c + u_d}{\Delta_c + \Delta_d} = -3,741 + 0,257 \ln W - 0,072 (\ln W)^2 + 0,0062 (\ln W)^3 - \quad (19)$$

$$- 1,034 \ln C - 0,091 (\ln C)^2 - 0,00084 (\ln C)^3 -$$

$$- 0,181 \ln (A/S) + 0,142 \ln (u_c/u_d) + 0,072 \ln W/\ln C,$$

wobei $W = \frac{\Delta \rho g d_o \epsilon_B^2}{\rho_c \Pi_M^2}$ und $C = \frac{\mu_c \Pi_v}{\sigma \epsilon_B}$.

Der zweite bis vierte Term ist mit einer Widerstandsziffer gebildet, die das Kräfteverhältnis zwischen dem Auftrieb und dem Strömungswiderstand eines Tropfens darstellt. Dabei ist für die unbekannte Tropfenabmessung der Lochdurchmesser der Siebböden angesetzt, der das Durchmesserpektrum des Tropfenschwarms wesentlich mitbestimmt.

Das fünfte bis siebte Glied ist mit der Kapillarzahl aufgebaut. Diese setzt die von der Flüssigkeitsreibung der kontinuierlichen Phase verursachte Scher- spannung mit der Oberflächenspannung ins Verhältnis. Während letztere einen Tropfen kugelförmig ausbildet, verzerren Scherkräfte diese Kugel zigarren- förmig /23/. Weber /29/ hat gezeigt, daß ein solcher Zylinder instabil wird und zerfällt, wenn seine Länge größer ist als sein Umfang. Die Kapillarzahl beeinflußt also den Tropfenbildungsmechanismus und bestimmt damit wesentlich die Bewegung von Tropfenschwärmen und den Kolonnendurchsatz.

In der Widerstandsziffer, der Kapillarzahl und der abhängigen Variablen sind die Größen Π und Δ enthalten. Sie wurden von Pike /27/ als Geschwindig- keitsmittelwerte der Flüssigkeitsbewegung in der Kolonne eingeführt und er- rechnen sich aus der Überlagerung der Leerrohrgeschwindigkeiten der beiden Phasen und der Pulsation (näheres siehe Anhang, Abschnitt A2). Π wird in den Kennzahlen immer durch das Freiflächenverhältnis ϵ_B dividiert, d.h. auf die Geschwindigkeit in den Löchern des Zwischenbodens umgerechnet (vgl. Abschn. A1.1.2). All diese Geschwindigkeiten enthalten die Pulsfrequenz als Faktor, d. h. sie sind null ohne Pulsation. Gleichung (19) kann also für diese Bedin- gung kein Ergebnis liefern. Bei Annäherung an die Frequenz null strebt die Relativgeschwindigkeit $u_{rel} = u_c + u_d$ jedoch ebenfalls dem Grenzwert null zu, während die Beziehung (19) keinen Durchsatz ohne Pulsation (Nulldurchsatz) beschreiben kann.

Der Kolonnendurchmesser ist in (19) ebenfalls nicht enthalten. Sie ist also anwendbar, solange man in der Pulskolonne mit Pfropfenströmung rechnen und sie als eindimensionalen Apparat betrachten darf.

Im Gegensatz zu den Gleichungen von Thornton und Smoot et al. enthält (19) den Term $\ln A/S$. Daneben tritt wie bei den beiden anderen Gleichungen in den Geschwindigkeiten Π und Δ die Kombination $A \cdot f$ auf. Die Regressionsanalyse ist in der Lage, die Bedeutung einzelner Terme einer Gleichung zu bewerten (Anhang A2). Sie stuft das Verhältnis A/S als wichtig ein.

3. Experimente zum Fluten von Pulskolonnen

Einzelheiten zu den von McAllister gesammelten Daten sind in /17/ enthalten. In die Datensammlung konnten nur solche Versuche aufgenommen werden, für die sämtliche benötigten Parameter veröffentlicht waren. Dies ergab 2250 Meßpunkte, davon 1110 für den einfachsten Fall, nämlich für die Datengruppe 1. Wenn eine Veröffentlichung nur Angaben über die verwendeten Konzentrationen des Stoffsystems enthielt, wurden die benötigten Einzelwerte im Labor in Oak Ridge nachgemessen. Versuche, bei denen ungewöhnliche Einflüsse zu erwarten waren, z.B. durch Radiolyseprodukte in der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, wurden nicht in die Auswertung einbezogen.

Eine zweite Gruppe von Experimenten wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Diese Arbeiten sind in einem internen Bericht zusammengefaßt /30/ und nur teilweise veröffentlicht /2, 14, 20, 31/. Daher ist es notwendig, diese Experimente in Kurzfassung vorzustellen.

3.1 Im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführte Flutpunktmessungen

Im folgenden werden die einzelnen Experimente wie in /30/ durch die Namen gekennzeichnet, welche die Autoren ihren Kolonnen gegeben haben. Die Versuche wurden ausnahmslos mit dem PUREX-Stoffsystem wässrige Salpetersäure/30 vol. % TBP in n-Alcan ohne Uranbeladung gefahren. Lediglich die Molarität der wässrigen Phase variierte.

Die Versuchsparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zielsetzungen der einzelnen Experimente waren unterschiedlich. In zwei Fällen waren unüb-

liche geometrische Randbedingungen gegeben.

Mit der IRB-Kolonne sollte gezeigt werden, daß Pulskolonnen auch bei hohen Flußverhältnissen L wirkungsvoll eingesetzt werden können. Im PUREX-Prozeß muß aus der organischen Phase Tritium ausgewaschen werden, wobei das tritiierte Wasser direkt als Abfall behandelt werden soll. Man ist deshalb an hohen Tritiumkonzentrationen und kleinen Mengen interessiert. Daneben wurden in einem breit angelegten Versuchsprogramm fluiddynamische Fragestellungen untersucht, nämlich Holdup, Tropfenspektren, Rückmischungen in beiden Phasen sowie der Betriebsbereich der Kolonne einschließlich der Grenzlinien zwischen Mischabsetzer-Dispersions- und instabilem Bereich. Dabei wurde immer auch versucht, Anschluß zu finden an solche in der Literatur veröffentlichten Daten, die bei üblichen Flußverhältnissen um 1 gemessen wurden. Am häufigsten wurde der Einfluß der Pulsfrequenz untersucht, aber auch Pulshub, Durchsatz, kontinuierliche Phase und die Lochform (Sieb/Düse) wurden variiert. Um die Stoffübertragung zu testen, wurde die Aufnahme von HNO_3 in die organische Tropfenphase (Salpetersäure löst sich darin in geringem Maße) durch Konzentrationsprofile längs der Kolonne belegt.

Die UTE-Kolonne (im Uran-Teststand) konnte wahlweise wässrig- (C) oder organisch-kontinuierlich (A) betrieben werden (ohne daß dabei die Einbauten ausgewechselt wurden!). Nur für die organisch-kontinuierliche Betriebsweise ohne Uranbeladung wurde die Flutkurve aufgenommen. Außerdem wurde der Holdup als Funktion des Pulshubs, der Frequenz und des Durchsatzes gemessen. Das Hauptaugenmerk wurde aber auf die Regelung der Phasengrenzfläche bei Anwesenheit von Radiolyseprodukten gelegt. Deshalb war die Kolonne mit einem externen unteren Dekanter ausgerüstet.

An der Kolonne I des Kolonnenmeßplatzes (KOMET I) wurde ein ähnliches Versuchsprogramm wie an der UTE-Kolonne durchgeführt. Wesentliche Änderungen waren:

- Untersuchung des Einflusses von Bodenabstand, Lochform und Lochdurchmesser auf den Betriebsbereich und den Holdup.
- Anstelle der Regelung der Phasengrenzfläche wurden hier Probenahmevorrichtungen und In-line-Konzentrationsmeßgeräte getestet.

Die Kolonne wurde jedoch nie mit Uranbeladung gefahren.

Die Anlage TAMARA diente zur Untersuchung einer Pulskolonne, wie sie in einer Wiederaufarbeitungsanlage für abgebrannte Brennelemente mit einem Jahresdurchsatz von 30 t Uran direkt nach dem Auflöser eingesetzt wird (sog. HA-Kolonne). Mit der HA-TAMARA sollte hauptsächlich Betriebserfahrung gewonnen werden für die Trennschichtregelung durch die Lufteinperlmethode und für die Pulsationseinrichtung, die mit Druckluft arbeitet. Daneben wurde der Holdup gemessen und ein Flutungsdiagramm aufgenommen.

Zur Trennung von Uran und Plutonium wird letzteres durch kathodische Reduktion vom vier- in den nicht extrahierbaren dreiwertigen Zustand überführt. Beide Aufgaben, Reduktion des Plutoniums und Extraktion des Urans, können von einer Elektrolysekolonne (ELKE) übernommen werden. Zur Erprobung des Verfahrens wurden im Kernforschungszentrum drei Prototypen aus Glas gebaut, um vor allem die Stromausbeute und die Beeinflussung der Fluidodynamik durch das entstehende Elektrolysegas zu studieren. Für die Glas-ELKE, Typ II (mit Zylinderkathode), wurden neben dem Holdup auch Flutkurven aufgenommen. Die Elektrolysekolonnen sind durchweg mit einem größeren Zentralrohr ausgestattet, das von der wässrigen Phase durchströmt wird, d.h. es handelt sich um Ringraumkolonnen. Die Experimentatoren stellen fest, daß Uranbeladung und gleichzeitige Reduktion die Flutkurve nicht verändern, lediglich das Entrainment an wässriger Phase im organischen Auslauf wird leicht erhöht.

Die Reinigungszyklen bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe erfordern die Rückextraktion von Plutonium in die wässrige Phase. Durch den Einsatz einer Elektrolysekolonne kann der Plutoniumverlust verringert werden; darüber hinaus erhofft man sich eine Verbesserung des PUREX-Verfahrens. Der Plutoniumteststand des Kernforschungszentrums - eine Anlage im industriellen Maßstab - ist mit einer solchen Kolonne aus Titan (TI-ELKE II) ausgestattet. Bei den Tests zur Inbetriebnahme verschaffte man sich einen Überblick über das fluiddynamische Verhalten durch Holdup-Messungen und über die Lage des Betriebsbereichs durch Aufnahme der Flutkurve.

Diese Beschreibung der Versuche zeigt, daß die Bestimmung der Flutgrenze selten im Vordergrund stand. Sie wurde häufig nur durchgeführt, um die Betriebsvariablen während des Tests so festlegen zu können, daß das Experiment nicht gefährdet war.

3.2 Vergleich von Flutgleichungen und Experimenten

Die Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment werden auf zwei verschiedene Arten festgestellt:

- Für die in der Literatur zusammen mit den Gleichungen veröffentlichten Experimente werden die dort angegebenen statistischen Daten referiert;
- Für die im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführten Experimente werden die Diagramme hinsichtlich der Lage des Maximums und der Form der Kurve analysiert.

3.2.1 Auswertung der Literatur

Pike hat zwei Stoffsysteme untersucht und für jedes eine Gleichung angegeben. Die Standardabweichung zwischen Rechnung und Experiment wird mit 4,1 % bzw. 5,4 % beziffert /27/.

Thornton hat die Exponenten seiner Gleichung wohl auf graphischem Wege aus eigenen Messungen gewonnen und in einem Schaubild Unsicherheitsgrenzen von +15 % angegeben /7/.

Smoot, Mar und Babb haben die Arbeiten von 14 Experimentatoren durch eine Regressionsanalyse in ihrer Gleichung zusammengefaßt /28/. Es ergab sich eine mittlere Abweichung (Standardabweichung) zwischen Rechnung und Experiment von 19,6 %.

Groenier, McAllister und Ryon /17/ können zur Unsicherheit ihrer Flutgleichung weiter ins Detail gehende Aussagen machen, da die angewandten statistischen Auswahl- und Prüfmethode solche Zahlenwerte liefern. Es kamen zwei verschiedene Rechenprogramme zum Einsatz. Zur Regressionsanalyse wurde ein Standardprogramm verwendet, das dem Problem angepaßt wurde. Grundlage dieser Analyse war immer die Datengruppe 1. Neben den Regressionskoeffizienten wurde auch die mittlere Abweichung zwischen Rechnung und Experiment angegeben. Da das Programm mit den logarithmischen Kennzahlen Y (Beispiele finden sich in Tab. A1) arbeitet, hatten diese Differenzen die Form (A1) (siehe Anhang A1.2.1).

$$\Delta e^Y = \frac{e^{Y_{\text{exp}}} - e^{Y_{\text{calc}}}}{e^{Y_{\text{exp}}}} \quad 100 \quad \text{/\%/}$$

Die mittlere Abweichung $\overline{\Delta e^Y}$ wird noch aufgeschlüsselt in einen positiven Anteil $\overline{\Delta_+ e^Y}$ und einen negativen Anteil $\overline{\Delta_- e^Y}$. Die Aufteilung vermittelt einen Eindruck von der Streuung der Abweichungen. Für die Gleichungen von McAllister et al., Smoot et al. und Thornton sind Zahlenwerte in Tabelle 3a angegeben.

Für den in Tabelle A3 genannten engeren Kreis von Gleichungen wurde eine sogenannte Rückrechnung über alle Datengruppen durchgeführt, die den Flutdurchsatz \dot{V}_{ges} bzw. die dazu proportionale relative Leerrohrgeschwindigkeit u_f lieferte. Dazu wurde eigens ein Programm entwickelt, das auch die mittlere Abweichung d entsprechend Gleichung (A6)

$$d = \frac{u_{f,exp} - u_{f,calc}}{u_{f,exp}} \cdot 100 \quad \%/$$

errechnete. Gleichzeitig wurde das Vertrauensintervall für den Erwartungswert der Abweichung δ mit einem Signifikanzspiegel von $\alpha = 0,05$ und die zugehörige Standardabweichung s ermittelt. Zahlenwerte für die oben genannten Gleichungen auf der Basis der Datengruppe 1 sind in Tabelle 3b wiedergegeben.

In Teil a) der Tabelle fällt zunächst auf, daß die mittlere Abweichung $\overline{\Delta e^Y}$ ziemlich hoch ausfällt, obwohl eine Regression über genau denselben Datensatz überhaupt keine Abweichung ergeben sollte. Dazu muß man sich jedoch daran erinnern, daß die Regression über die logarithmischen Variablen Y durchgeführt wurde, d.h. es gilt $\Sigma (Y_{exp} - Y_{calc}) = 0$. Der Übergang zu den Antilogarithmen bringt eine Verzerrung, die durch die ungleichen Werte der Größen $\overline{\Delta_+ e^Y}$ und $\overline{\Delta_- e^Y}$ zum Ausdruck kommt.

Die Absolutwerte von $\overline{\Delta_+ e^Y}$ und $\overline{\Delta_- e^Y}$ sowie die Standardabweichung s zeigen eine erhebliche Streuung der Meßwerte an, während man die mittlere Abweichung, ausgedrückt durch $\overline{\Delta e^Y}$ und \bar{d} , tolerieren kann. Dieser Mittelwert läßt sich übrigens mit guter Präzision vorhersagen, sichtbar an den engen Grenzen des Vertrauensintervalls.

Zahlenmäßig läßt sich die mittlere positive bzw. negative Abweichung einer Größe nicht unmittelbar mit der Standardabweichung vergleichen. Für die Normalverteilung gilt jedoch ungefähr $\overline{\Delta_+ Y} = 0,8\sigma$ und $\overline{\Delta_- Y} = -0,8\sigma$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Meßwert in dieses Intervall fällt, beträgt 57,6 %;

zwischen $+\sigma$ und $-\sigma$ liegen jedoch 68,3 % der Wahrscheinlichkeitsmasse.

Vergleicht man die eingangs erwähnten Unsicherheitsgrenzen von Smoot et al. mit der Standardabweichung in Tab. 3b, so stellt man fest, daß die erweiterte Datenbasis eine Verdoppelung der Unsicherheitsgrenzen ergibt. Die mittlere Abweichung \bar{d} wäre hier null zu setzen. Halten wir fest: eine eingeschränkte Datenbasis ergibt optimistische Fehlergrenzen! Dagegen kann die von Thornton genannte Toleranzgrenze mit der Standardabweichung von d nicht verglichen werden. Sie sagt nämlich aus, mit welcher Genauigkeit die Versuchsergebnisse durch dimensionslose Kennzahlen dargestellt werden können; sie wäre daher eher dem Korrelationskoeffizienten R (genauer: der Größe $1-R$) gegenüberzustellen.

Abschließend noch eine einschränkende Bemerkung:

Die Gleichungen (A1) und (A6) sind nicht nur ähnlich, sondern in einigen Fällen exakt gleich. Zumindest für die Variable von Smoot, $(u_f \cdot \mu_c)/\sigma$, läßt sich das sofort einsehen. Die Größe μ_c/σ ist für jeden gerechneten Flutpunkt durch die Datengruppe 1 eindeutig festgelegt. Deshalb dürfen sich die Zahlenwerte von d und Δe^Y nicht unterscheiden. Folglich sind auch die über derselben Zahlenbasis errechneten Mittelwerte \bar{d} und Δe^Y gleich. Für die anderen Variablen ist zumindest das unterschiedliche Vorzeichen unverständlich. Verschieden waren lediglich die Rechenprogramme, mit denen die Zahlen in Teil a) und Teil b) der Tabelle 7 ermittelt wurden. Zu dieser Diskrepanz wird im Anhang II Stellung genommen.

3.2.2 Experimente aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die Statistik als Hilfsmittel zur Beurteilung der Differenzen zwischen Rechnung und Experiment kann nur Angaben zur mittleren Durchsatzabweichung machen. Im folgenden soll der funktionale Zusammenhang zwischen der Durchsatzabweichung und den wichtigen Pulsparametern deutlich gemacht werden. Dazu werden ganze Kurvenzüge gemessener und gerechneter Flutpunkte verglichen. Man gewinnt so einen Eindruck von den Unterschieden in der Form und Lage der Flutkurve. Die Lage der Kurve wird durch die Koordinaten des Maximums charakterisiert, die Form dagegen zahlenmäßig nicht erfaßt.

In zwei Fällen wurde die Gleichung (18) von Smoot, Mar und Babb getestet. Sie kann in die nachfolgende Betrachtung nicht einbezogen werden, da sie kein Maximum hat (nur obere Flutgrenze). Aus den Abb. 3 und 4 ersieht man:

- Gleichung (18) liefert einen größeren Flutdurchsatz als die Beziehung von McAllister et al;
- bei hohen Flußverhältnissen scheint sie die experimentellen Werte besser zu treffen.
- im Bereich hoher Frequenzen ist die Flutkurve zu flach.

Der Vergleich der Beziehung von McAllister ist in den Abb. 3 bis 15 enthalten. Ein erster Überblick über die Diagramme läßt erkennen, daß die Flutkurve der Kolonne Glas-ELKE (Abb. 15) offensichtlich nicht richtig berechnet wird. Ein Grund dafür liegt sicher in einer Besonderheit des Rechenverfahrens: In Abschnitt 3.1 wird gesagt, daß es sich bei den elektrolytischen Extraktoren um Ringraumkolonnen handelt. Das Zentralrohr wird von der wässrigen Phase durchflossen und der Rechnung liegt die Annahme zugrunde, daß der Strömungswiderstand der kontinuierlichen Phase im Zentralrohr gleich dem im Ringraum ist, der mit Düsenböden bestückt ist. (Das Zentralrohr enthält eine Korbanode). Damit teilt sich der wässrige Durchsatz entsprechend dem Querschnittsverhältnis auf Ringraum und Zentralrohr auf, während die disperse Phase nur im Ringraum fließt. Daher ist dort das Flußverhältnis erhöht.

In Tabelle 4 sind die Abweichungen der Lagekoordinaten des gerechneten Kurvenmaximums vom Meßwert zusammengestellt, d.h. es sind die prozentuale Durchsatzabweichung und die prozentuale Abweichung des Abszissenwertes angegeben (Bezugsgröße ist der Meßwert!). Diese Tabelle wird nochmals in einer Statistik komprimiert, wobei die Versuche an der Glas-ELKE unberücksichtigt bleiben, deren Kurvenmaximum bei viel zu kleinem Hub errechnet wird. Es ergibt sich

- für den Durchsatz \dot{V}_{ges} : $\overline{\Delta \dot{V}_{\text{ges}}} = - 15,5 \%$
 $s_{\Delta \dot{V}} = 32 \%$
Umfang des Datensatzes $n = 11$.

- für die Lageabweichung der Frequenz f :
 $\overline{\Delta f} = 41 \%$
 $s_{\Delta f} = 34 \%$
Umfang des Datensatzes $n = 4$.

- für die Lageabweichung des Pulshubs A:

$$\overline{\Delta A} = - 32 \%$$

$$s_{\Delta A} = 12,5 \%$$

Umfang des Datensatzes $n = 7$.

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden aus der Arbeit /17/ ist der Unterschied in der Definition zu beachten:

- McAllister und seine Mitarbeiter setzen an

$$\text{Abweichung} = (\text{experimenteller Wert} - \text{Rechenwert}) / \text{exp. Wert};$$

- Für obige Zahlen aber gilt

$$\text{Abweichung} = (\text{Rechenwert} - \text{experimenteller Wert}) / \text{exp. Wert}.$$

Die zweite Definition hat den Vorteil, daß sie für Abweichungen der Berechnung nach unten negatives Vorzeichen ergibt.

Nachfolgend einige Ergebnisse aus den Diagrammen 3 - 15:

- Einfluß der Frequenz f bei Auftragung der Flutkurve über der Amplitude A auf

- o den Durchsatz \dot{V}_{ges} :

Aus dem Vergleich der Abb. 8 und 9 (Kolonne A-UTE) sowie aus Abb. 10 und 11 (Kolonne KOMET I) ergibt sich ein Absinken der Flutgrenze bei Erhöhung der Pulsfrequenz. Die McAllister-Kurve verhält sich gerade umgekehrt.

- o den Abszissenwert des Maximums:

Die Abb. 8 und 9 zeigen, daß die negative Abweichung des Rechenwerts durch die Frequenzänderung nicht beeinflußt wird.

- Einfluß des Flußverhältnisses L auf

- o den Durchsatz \dot{V}_{ges}

- bei Auftragung über der Frequenz f :

Aus den Abb. 3 und 4 würde man schließen, daß für höheres Flußverhältnis die Durchsatzgrenze im Gegensatz zur Aussage der McAllister-Gleichung (19) ansteigt. Es gibt Hinweise, daß die Tendenz der Gleichung (19) richtig ist, wir kommen im Abschnitt 5.2 darauf zurück.

- bei Auftragung über der Amplitude A :

Der Vergleich der Abbildungen 7 und 8 ergibt bei Reduktion von L Ansteigen des Maximums, was durch die Rechnung gut wiedergegeben wird.

- o den Abszissenwert des Maximums

- bei Auftragung über f :

Abbildungen 3 und 4 zeigen, daß eine Steigerung von L von 9 auf 50 die Rechnung nicht beeinflußt und im Experiment nur eine geringe Verschiebung des Maximums zu kleineren Frequenzen bringt.

- bei Auftragung über A :

Die Reduktion des Flußverhältnisses von 1 auf $1/3$ ergibt im Experiment eine Verschiebung zu höheren Amplituden, in der Rechnung aber eine leichte Absenkung um 0,1 cm (Abb. 7 und 8). Das bedeutet, daß bei hohen Flußverhältnissen die Lage des Maximums genauer berechnet wird. Die Verschiebung ist in der Rechnung nur schwach ausgeprägt und in der Tendenz falsch.

- Der Übergang vom Sieb- zum Düsenboden (Abb. 3 und 5) bringt im Experiment
 - eine Verringerung des maximalen Durchsatzes,
 - die Verschiebung des Maximums zu kleineren Frequenzen.

Gleichung (19) bietet keine Möglichkeit der Anpassung an eine veränderte Lochform. Auf eine nachträgliche Korrektur entsprechend Gleichung (A10) wurde verzichtet, da die hier maßgebende Datengruppe 3 (siehe Tabelle 1) nur acht Meßwerte umfaßt, die im PUREX-Stoffsystem an einer Kolonne gewonnen wurden. Die Korrektur würde im Gegensatz zum Experiment eine Erhöhung des Durchsatzes ergeben, die allerdings im vorliegenden Fall die negative Abweichung der Rechnung verkleinert hätte.

- Den Übergang zum organisch-kontinuierlichen Betrieb in einer Düsenbodenkolonne zeigen die Abb. 5 und 6. Der maximale Durchsatz verringert sich und verschiebt sich zu kleineren Frequenzen. Diese Änderungen werden in geringerem Umfang auch bei der gerechneten Kurve beobachtet.

- Zur Kurvenform sind drei Anmerkungen zu machen:

- Bei größeren Lochdurchmessern der Zwischenböden kann eine Kolonne ohne Pulsation schon beträchtlichen Durchsatz erreichen (vergl. z.B. Abb. 4, 5 und 6). Dieser sogenannte Nulldurchsatz wird durch die Rechnung nicht wiedergegeben. Bemerkenswert ist auch, daß sich der Nulldurchsatz für Düsenböden etwa vervierfacht (Abb. 3, 5).
- Sofern die höchsten Durchsätze der gerechneten und der gemessenen Kurve nicht allzu weit auseinanderliegen, und falls kein wesentlicher Nulldurchsatz vorliegt, wird die untere Flutgrenze durch die McAllister-Gleichung richtig dargestellt.

- In den meisten Fällen ist die obere Flutgrenze in Wirklichkeit steiler als die der Rechnung, was sowohl für die Auftragung über der Pulsfrequenz als auch über der Amplitude gilt.

Für dieses in den Diagrammen 3 bis 15 dargestellte breite Anwendungsspektrum läßt sich festhalten, daß sich die Zahl der positiven und der negativen Kritikpunkte etwa die Waage halten. Die experimentellen Flutdurchsätze liegen jedoch in der Regel über den gerechneten.

4. Die Stabilitätslinie

4.1 Experimentelle Überprüfung der Flußgleichung

Schmidt et al. /14/ sowie Müller /20/ untersuchten die Abhängigkeit $\dot{V}_{ges} = f(\epsilon)$ entsprechend Gleichung (10). Die Ergebnisse sind in den Abb. 16 und 17 dargestellt, die Abb. 2 mit Meßwerten zum Vergleich zeigen. Bei diesen Experimenten wurden die Pulsparameter $A = 1,5 \text{ cm}$ und $f = 1 \text{ s}^{-1}$ festgehalten.

Aus dem Vergleich lassen sich einige wichtige Feststellungen ableiten:

- Die Grenzwerte für \dot{V}_{ges} fallen nicht mit dem theoretischen Wert \dot{V}_g nach Thornton zusammen. Bei wässrig-kontinuierlicher Betriebsweise liegt der Flutdurchsatz höher, bei organisch-kontinuierlichem Betrieb tiefer als \dot{V}_g .
- Die Meßwerte des Holdup bestätigen die Flußgleichung in der Form (10)

$$u_{rel} = v_0(1+L) \cdot \frac{\epsilon(1-\epsilon^2)}{(1-\epsilon)L+\epsilon}$$

für kleine Werte von ϵ recht gut. Zur Berechnung von v_0 wurde jedoch der Koeffizient in Gleichung (12) von 0,6 auf 0,185 reduziert. Müller /18/ bemerkt, daß die Übereinstimmung für andere Frequenzen schlechter ist, d.h. man müßte den festen Koeffizienten in der Thornton-Beziehung (12) durch eine Funktion der Pulsfrequenz f ersetzen, um zu korrekten Werten der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 zu kommen. Im Frequenzbereich 0,5 bis 2,5 Hz setzt man den Koeffizienten der Gl. (12) daher besser mit 0,172 an /14/.

- Wird der Flutpunkt unterhalb von \dot{V}_g erreicht, so weicht der Holdup im letzten Drittel der Kurve vom theoretischen Wert ab, d.h. hier gilt

Gleichung (10) nicht mehr, welcher eine lineare Abhängigkeit der Tropfenschwargeschwindigkeit vom Holdup zugrunde liegt (siehe Gleichung (9)). Auch die Beobachtung von Thornton und McAllister, daß der Holdup auf der Flutkurve ϵ_f konstant ist, gilt in diesem Falle nicht mehr. Vielmehr findet Müller /20/ die in Abb. 18 dargestellte Abhängigkeit von der Pulsfrequenz. Der Wert ϵ_g nach Gleichung (11) wird nicht erreicht.

- Liegt der Flutpunkt oberhalb des theoretischen Wertes \dot{V}_g , so ist $\epsilon_f > \epsilon_g$. Es gibt jedoch keinen Grund, die in Abschnitt 2.1.1 zitierte Feststellung zu bezweifeln, daß ϵ_f auf der ganzen Flutkurve konstant ist. Allerdings macht die Abb. 16 deutlich, daß die Flußgleichung (10) hier nicht gilt und daß man ϵ_f nicht immer, wie von Thornton vorgeschlagen, nach Gleichung (11) berechnen kann.

Für diese vom bisherigen Kenntnisstand abweichenden Ergebnisse gilt es nun eine Erklärung zu finden.

4.2 Einfluß der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz

Um herauszufinden, warum die Flußgleichung in der Nähe des Flutpunkts ihre Gültigkeit verliert, werden die in Abschnitt 2.1.1 angegebenen Voraussetzungen dieser Beziehung nochmals aufgeschrieben:

1. Der Tropfenwiderstand ist durch das Stoke'sche Gesetz gegeben.
2. Die effektive Dichtedifferenz wird mit der mittleren Dichte ρ_m gebildet, d.h. $\Delta\rho = \rho_m - \rho_d$.
3. Der Tropfendurchmesser ist konstant und unabhängig vom Durchsatz.

4.2.1 Verminderte Koaleszenz

Betrachten wir zuerst den Fall, daß der Flutpunkt unterhalb \dot{V}_g liegt (Abb. 17). Man beobachtet ein gleichmäßiges Tropfenbild bei dichter Tropfenpackung. Dies kann wie folgt erklärt werden:

Nähern sich zwei Tropfen bis auf einen kleinen Abstand H , so beeinflussen sie sich gegenseitig. Im Bereich zwischen den beiden Tropfen entsteht durch die Verdrängung der kontinuierlichen Phase erhöhter Druck. Reicht die kinetische Energie zur engen Annäherung aus, so verschmelzen die Tropfen in der Regel

(Koaleszenzvorgang). Bei großer Zähigkeit der kontinuierlichen Phase unterbleibt die Tropfenvereinigung, da die Kräfte, die zur Annäherung der Tropfen führen, nur kurzzeitig wirken. Dies gilt auch dann noch, wenn durch Erhöhung der Kolonnenbelastung die Tropfendichte, d.h. die Tropfenzahl pro Raumeinheit, stark ansteigt. Der zwischen den Tropfen liegende Film aus kontinuierlicher Phase kann nicht durchbrochen werden, seine Dicke schwankt um einen Mittelwert. Je kompakter der Tropfenschwarm wird, desto genauer folgt er der Pulsbewegung. Dadurch kommt die Förderleistung der dispersen Phase schließlich zum Erliegen - die Kolonne flutet.

Die Verdichtung des Tropfenschwarms erzeugt die zuvor erwähnten Verdrängungskräfte K_d , die mit $1/H$ bei Verringerung des Abstands zunehmen /32/. Damit wird die Aufstiegs geschwindigkeit des Einzeltropfens nicht mehr durch das Stoke'sche-Gesetz alleine bestimmt, die Voraussetzung 1 für die Flußgleichung ist verletzt.

Die bei der Annäherung von Tropfen aufzubringende Verdrängungsarbeit wird primär in Dissipationsenergie umgesetzt. Wesentliche Änderungen der Größe dieser Energie können sich jedoch durch elektrische Doppelschichten (bei Anwesenheit von Elektrolyten), durch Abweichungen der Tropfenform von der Kugelgestalt, durch Stoffübergang oder durch oberflächenaktive Stoffe ergeben. Die zur Tropfenannäherung benötigte Kraft hängt außerdem noch von der Relativgeschwindigkeit der beiden Tropfen ab /32/. Das bedeutet: auch die in der Puls kolonne sich einstellende Turbulenzenergie spielt eine Rolle. All diese Einflüsse zusammen erzeugen die Abweichung des Holdup am Flutpunkt ϵ_f von dem aus der Flußgleichung ermittelten Wert ϵ_g . Die Flußgleichung enthält also nur den Tropfenwiderstand, den Auftrieb sowie die in Abschnitt 2.1.1 ausgeführten Betriebsgeometrie- und Stoffparameter. Für den theoretischen Maximaldurchsatz \dot{V}_g bestimmt sich aus ϵ_g und dem Tropfenspektrum die zugehörige Tropfendichte. Sie läßt sich auch durch einen mittleren Tropfenabstand H_g charakterisieren. Wenn nun die Reichweite H der Verdrängungskraft, die sich aus den oben angegebenen Einflüssen Viskosität der kontinuierlichen Phase, Tropfenform, Stoffübergang usw. ergibt, größer wird als H_g , wenn die Verdrängungskraft K_d also dominant wird, so läßt sich der Tropfenschwarm nicht mehr bis zu seinem theoretischen Wert verdichten. Sobald diese Bedingung greift, wird die Holdupkurve von der Flußgleichung abweichen und der Flutpunkt wird schon bei $\epsilon_f < \epsilon_g$ erreicht (Abb. 17).

Verminderte Koaleszenz kann eine originäre Eigenschaft des Stoffsystems sein, aber auch eine Folge von Koaleszenzhemmung, d.h. einer Störung der Stoffpaarung durch Tenside, wie sie Schmidt et al. in /31/ für das PUREX-System beschreiben.

4.2.2 Starke Koaleszenzneigung

Beim zweiten wichtigen Fall liegt der Flutdurchsatz höher als \dot{V}_g (Abb. 16). Man beobachtet die für den instabilen Arbeitsbereich charakteristischen Zusammenballungen der dispersen Phase. Abb. 19a (entnommen aus /31/) zeigt dieses Tropfenbild im Vergleich zum Tropfenschwarm des Dispersionsbereichs (Abb. 19b), bei dem lediglich der Durchsatz bei sonst gleichen Betriebsparametern zurückgenommen wurde. Die großen Flüssigkeitsballen können bei ihrer Wanderung mehrere Zwischenböden unversehrt überwinden, bis sie redispergiert werden. Dies verursacht die in der Einführung schon erwähnten starken zeitlichen und lokalen Holdup-Schwankungen.

Der Sauterdurchmesser eines Tropfenschwarms ändert sich entlang einer Puls-
kolonne nach der Beziehung von Kagan et al. /33/

$$d_{32} = C \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \cdot Re^{-0,1} Fr^{-0,1} N^{-0,11} \quad (20)$$

Mit zunehmender Bodenzahl N verringert sich d_{32} . Nach 20 bis 25 Zwischenböden ist der Dispersionsvorgang im wesentlichen abgeschlossen. Ursache dafür ist neben dem veränderten Tropfenbildungsmechanismus für kleine Tröpfchen /23/ auch die zunehmende Tropfendichte, d.h. die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz. Die Tropfenerzeugung kommt schließlich ins Gleichgewicht mit der Tropfenvernichtung durch Koaleszenz. Verdichtet man den Tropfenschwarm durch höhere Belastung der Kolonne, z.B. durch größeren Durchsatz \dot{V}_{ges} , so kann der mittlere Tropfenabstand bis zum theoretischen Wert H_g verringert werden. Geht man aber über \dot{V}_g mit dem Durchsatz hinaus, so setzt massiv Tropfen-Tropfen-Koaleszenz ein. Der Tropfenabstand kann nicht wesentlich unter H_g verkleinert werden. Die höhere Transportleistung des Tropfenschwarms wird jetzt durch Verschiebung des Tropfenspektrums zu größeren Durchmessern /14/ erreicht, denn größere Tropfen befördern nicht nur ein größeres Volumen, sondern erreichen auch höhere Geschwindigkeiten. Damit ist aber die obengenannte Voraussetzung 3 der Flußgleichung verletzt.

4.3 Hypothese zur Berechnung der Stabilitätslinie

Zunächst sollen die Bedingungen zusammengefaßt werden, unter denen die Flußgleichung ihre Gültigkeit behält:

- Bei kleinem Durchsatz läßt sich die Flußgleichung experimentell gut verifizieren (Abb. 16 und 17). Hier spielt Koaleszenz keine Rolle, der mittlere Tropfenabstand H ist groß. Das Tropfenspektrum nach der Einlauflänge wird durch eine Grenze des Tropfenbildungsmechanismus' bestimmt.
- Bei kleiner Pulsintensität $A f$ in der Nähe der unteren Flutgrenze bleiben alle Voraussetzungen der Flußgleichung erfüllt. Der mittlere Tropfendurchmesser ist groß und die Tropfendichte erreicht jenen kritischen Wert nicht, bei dem sich verminderte oder dominante Koaleszenz bemerkbar machen würden. Das Tropfenspektrum wird wesentlich durch eine Tropfenbildung geprägt, die aus einer kompakten Phase oder aus einer unter dem Zwischenboden gestauten Tropfenschicht heraus stattfindet.
- Falls es das Stoffsystem zuläßt, kann man die Kolonnenbelastung (Durchsatz, Pulsintensität) so weit steigern, daß der kritische Tropfenabstand H_g (d.h. der Durchsatz $\dot{V}_g(f,A)$) erreicht wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Tropfenbildung und Koaleszenz ein, welches das Tropfenspektrum bestimmt. Erst bei weiterer Steigerung der Kolonnenbelastung gewinnt der Koaleszenzvorgang die Oberhand und die Tropfendurchmesser vergrößern sich - die Kolonne gelangt in den instabilen Betriebsbereich.

Diese Vorstellung ist noch nicht in allen Einzelheiten durch Experimente belegt, sie hat hypothetischen Charakter. So kann beim gegenwärtigen Stand der Forschung ein passender Wert für den Tropfenabstand H im Schwarm noch nicht angegeben werden. Trotzdem wird hier die Hypothese aufgestellt, daß $\dot{V}_g(f,A)$ die Stabilitätslinie bedeutet; sie ist widerspruchsfrei und einleuchtend. \dot{V}_g (bzw. die zugehörige Relativgeschwindigkeit $u_{rel,g}$) läßt sich aus der Flußgleichung, Form (10), berechnen, wenn man

- den passenden Wert des Holdup ϵ_g nach Gleichung (11) einsetzt,
- den Koeffizienten in der Gleichung (12) zur Bestimmung der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 anpaßt,
- und in derselben Gleichung die Frequenzabhängigkeit von v_0 verbessert, wie in Abschnitt 4.1 festgestellt wurde.

Die auf der Stabilitätslinie geltenden Koaleszenzparameter beschreiben das Koaleszenzverhalten, auf das die Begriffe verstärkte oder verminderte Koales-

zenz bezogen sind. Sie können von der Pulsation abhängig sein.

Die Hypothese erklärt auch, warum ϵ_g auf der Stabilitätslinie konstant ist, ebenso wie ϵ_f auf der Flutkurve, wenn der Betriebsbereich ein instabiles Gebiet enthält, während ϵ_f bei Vorliegen verminderter Koaleszenz von der Pulsfrequenz abhängt. Das ist in Abb. 18 zu sehen, die den Holdup-Verlauf bei Fluten in Abhängigkeit der Pulsfrequenz für eine organisch-kontinuierlich betriebene Kolonne zeigt.

Für schwache Koaleszenz ist festzustellen: Die Kurve $\epsilon_f(f)$ ist etwa genauso geformt, wie die Flutkurve $\dot{V}_{ges}(f)$. Sie erreicht aber auch im Maximum den Wert der Stabilitätslinie ϵ_g nicht. Der Grund ist nach den Aussagen des Abschnitts 4.2.1 klar: der Tropfenschwarm läßt sich nicht so stark verdichten, daß die Stabilitätslinie erreicht würde. Fluten setzt schon bei einem mittleren Tropfenabstand $H > H_g$ ein. Warum ist aber ϵ_f von der Frequenz abhängig? Im Dispersionsbereich ist der Tropfendurchmesser nahezu konstant, wie Schmidt et al. feststellen /14/. Das bedeutet, daß der mittlere Tropfenabstand H an der oberen Flutgrenze mit steigender Pulsfrequenz wegen des abnehmenden Holdups wächst. Nun folgt aus dem Koaleszenzmodell von McAvoy und Kintner /32/, daß die Verdrängungskraft K_d linear mit der Relativgeschwindigkeit der beiden Tropfen ansteigt. Bei höherer Pulsfrequenz, d.h. größerer Schwankungsgeschwindigkeit der Tropfen, führen also größere Verdrängungskräfte zu einer Spreizung des Tropfenschwarms und damit zur Verminderung des Holdups, was den Verlauf des rechten Zweigs der Funktion $\epsilon_f(f)$ in Abb. 18 erklärt.

Falls aber die Stabilitätslinie erreicht oder überschritten werden kann, so setzt verstärkte Koaleszenz ein und der Tropfenabstand $H_g(\epsilon_g)$ kann nicht wesentlich unterschritten werden. Insbesondere ist dieser Vorgang völlig unabhängig von der Pulsation und man kommt zu den in der Literatur angegebenen konstanten Holdupwerten ϵ_f .

Um die vorliegende Hypothese zu erhärten, müssen noch weitere Messungen der Stabilitätslinie abgewartet werden. Als sensitive Größe bietet sich der Holdup an /34/. Die aus /16/ entnommene Abb. 20 zeigt den Verlauf des Holdup entlang einer Kolonne. Mit zunehmendem Durchsatz steigert sich auch der Holdup; beim Überschreiten der Stabilitätslinie zeigt sich vor allem am Eintritt der dispersen Phase ein charakteristischer Sprung. Im vorliegenden Fall zieht eine Durchsatzerhöhung um 17 % eine Veränderung des Holdup am unteren

Kolonnenende von 18 % auf 72 % nach sich!

5. Bewertung der Flutgleichungen und ihrer Grundlagen

5.1 Korrelationen

Einsatzgebiet der Korrelationen ist vor allem die Auslegung von Pulskolonnen. Die Industrie stuft Rechenergebnisse, die mit einer Genauigkeit von 5 bis 10 % angegeben werden können, als brauchbar ein. Müssen Abweichungen bis zu 40 % erwartet werden, so können solche Beziehungen immer noch für grobe Abschätzungen herangezogen werden.

5.1.1 Die Gleichungen von Pike, Thornton und Smoot et al.

Gemeinsames Merkmal dieser Beziehungen ist, daß sie nur die obere Flutgrenze beschreiben. Pike hat als einer der ersten die Problematik des Flutens bearbeitet und mit seiner Modellierung der Durchströmung der Zwischenböden wesentliche Fundamente der Flutkorrelationen gelegt. Die beiden von ihm angegebenen Unsicherheiten seiner Flutgleichung beziehen sich jedoch nur auf seine Versuche und die untersuchten Stoffsysteme Benzol/Wasser und Trichloräthylen/Wasser. McAllister hat diese Beziehung in seine Arbeit miteinbezogen - siehe Gleichung (A2) - und rät schließlich von ihrer Anwendung ab.

Thornton ging von der Flußgleichung (8) aus, die von Gayler et al. für Füllkörperkolonnen aufgestellt worden war. Deshalb richtete er sein Hauptaugenmerk auf die Ermittlung der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 . Dabei hat er dem damaligen Kenntnisstand entsprechend Koaleszenzvorgänge ausgeschlossen. In Wirklichkeit sind bei den sechs untersuchten Stoffsystemen überwiegend instabile Arbeitsbereiche vorgekommen, wie sich folgendermaßen erschließen läßt: Rechnet man mit der Flußgleichung z.B. das Experiment in Abb. 16 nach, so findet man, daß die gerechnete Kurve $\dot{V}_{ges}(\epsilon)$ über den Meßwerten liegt, wenn man die charakteristische Geschwindigkeit aus der Originalgleichung (12) von Thornton bestimmt. Sie endet bei einem Flutdurchsatz oberhalb \dot{V}_g , also im instabilen Arbeitsbereich. Aus den Flutdurchsätzen hat aber Thornton die Beziehung (12) gewonnen. Damit ist starke Koaleszenz nachgewiesen.

Thornton hat in Gleichung (12) die vom Puls an den Zwischenböden dissipierte

Leistung Ψ_f eingeführt, die auch von anderen Forschern übernommen wurde. Dies und die Verwendung der Flußgleichung machen das Modell von Thornton vielseitig einsetzbar. So haben Schmidt et al. /14/ diese Theorie benutzt, um den Holdup $\varepsilon(f)$ zu berechnen. Man kann damit auch prinzipiell Sieb- und Düsenböden unterscheiden über eine Anpassung des Durchflußkoeffizienten C_0 , und nicht zuletzt kann man sie zur Berechnung der Stabilitätslinie heranziehen. C_0 ist jedoch bis heute für die üblicherweise langsamen Zweiphasenströmungen ($Re \approx 300$ in den Bohrungen!) nicht sicher zu bestimmen. Deshalb hat Thornton generell den Wert 0,6 angesetzt, was die wirklichen Verhältnisse nicht trifft. Die Ergebnisse für Siebböden werden dadurch nicht falsch, der Übergang auf andere Lochformen aber erschwert.

Thornton untersuchte 6 Stoffsysteme, änderte den Bodenabstand, Lochdurchmesser und Freifläche der Siebböden mehrfach und hat als einer von wenigen neben sinusförmigen auch mit sägezahn- und trapezartigen Pulsformen experimentiert. Seine Ergebnisse werden auch von McAllister zu den zuverlässigsten gerechnet (siehe Gl. (12)).

Smoot, Mar und Babb haben 665 Flutpunkte zu einer Gleichung zusammengefaßt, die nahezu von demselben Ansatz ausging, mit dem Thornton die charakteristische Geschwindigkeit berechnet. Vom Standpunkt der Modellierung physikalischer Zusammenhänge her gesehen, ist diese Darstellung undurchsichtiger, die Handhabung ist jedoch einfacher und die Ergebnisse sind nahezu identisch mit denen von Thornton; man vergleiche dazu die Abb. A3 und die Beziehung (18).

5.1.2 Die McAllister-Gleichung

Ältere Flutkorrelationen beschreiben meist nur die obere Flutgrenze, während später beide Flutgrenzen getrennt, zumeist als Geraden, angegeben werden (z.B. in /33/). McAllister legt als einziger einen beide Flutgrenzen umfassenden Kurvenzug vor. Für die Auslegung hat dies den Vorteil, daß der Betriebspunkt direkt unterhalb des Kurvenmaximums gewählt werden kann. Dort hat man bei vernünftigem Sicherheitsabstand zu der Flutgrenze hohen Durchsatz und damit kleine und kostengünstige Kolonnenabmessungen.

Die Einschätzung der Unsicherheit der McAllister-Gleichung gestaltet sich etwas schwierig. Hauptproblem ist die am Schluß des Abschnitts 3.2.1 ge-

troffene Feststellung, daß McAllister et al. zwei verschiedene mittlere Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment angeben, nämlich die mittlere prozentuale Abweichung \bar{d} des Flutdurchsatzes nach Gl. (A6) und eine in den dimensionslosen Rechengrößen Y ausgedrückte Abweichung Δe^Y nach Gl. (A1). Man sieht für einige Variable Y leicht ein, daß beide Zahlenwerte gleich sein müßten. Aber auch bei der von McAllister et al. benutzten Variablen Y_7 ist das unterschiedliche Vorzeichen von $\overline{\Delta e^Y}$ und \bar{d} äußerst unwahrscheinlich.

Tabelle 3 gibt diese Abweichungen für einige Gleichungen wieder. Der Verfasser neigt aus zwei Gründen dazu, Teil a) der Tabelle den Vorzug zu geben:

- Das Rechenprogramm, mit dem Tabelle 3a erarbeitet wurde, ist eine häufig eingesetzte Entwicklung der Biostatistischen Abteilung der University of California in Los Angeles. Die weite Verbreitung läßt erwarten, daß sämtliche Fehler eliminiert wurden.
- Die Regressionsanalyse wird mit den logarithmischen Größen Y durchgeführt, d.h. der Mittelwert $\overline{\Delta Y} = 0$. Geht man zu den Antilogarithmen über, so wird die symmetrische Verteilung der positiven und negativen Abweichungen verzerrt, so daß schließlich gilt: $|\overline{\Delta_{-}e^Y}| < |\overline{\Delta_{+}e^Y}|$. Damit stimmen die Angaben der Tabelle 3a) überein, während in Teil b) eine symmetrische Standardabweichung verzeichnet ist.

Die aus der Regressionsanalyse stammende systematische Abweichung $\overline{\Delta e^Y}$ kann im Rechenergebnis leicht berücksichtigt werden. Der verbleibende Rest der statistischen Streuung führt mit den Werten der Tabelle 3a zu folgender Beurteilung der Beziehung von McAllister et al., wenn man den eingangs des Kapitels 5 formulierten Maßstab anlegt: Die Gleichung ist zur groben Abschätzung der Kolonnenabmaße geeignet, wenn man damit zufrieden ist, daß der Fehler bei der Berechnung des Flutpunkts nur in 55 % aller Fälle unter 30 % liegt. Diese Problematik wird im Abschnitt 5.3 und im Anhang II genauer untersucht.

Die umfangreiche Datenbasis, aus der Gleichung (19) entstand, erlaubt derart gesicherte Aussagen. Dennoch hat sie einige Mängel:

- Der Datensatz enthält keine ganzen Kurvenzüge, sondern meist unzusammenhängende Einzelmessungen. Daher fehlt die Kontrolle über die Form der Flutkurve (siehe Abschnitt 5.2). Wenn in der Arbeit /17/ trotzdem Vergleiche von Rechnungen mit Experimenten vorgeführt werden, so handelt es sich um

vergleichbare Experimente, wobei die Rechnung mit den Mittelwerten der einzelnen Versuchsparameter ausgeführt wurden.

- In den letzten Jahren haben bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernelemente von Reaktoren hohe Flußverhältnisse Bedeutung erlangt. Der höchste Einzelwert in der Datensammlung von McAllister et al. ist 12, dagegen sind kleine Flußverhältnisse bis zu 0,01 häufiger vertreten.
- Das Betriebsverhalten einer Pulskolonne wird wesentlich von der Verweilzeit des Tropfenschwarms, d.h. vom Tropfenspektrum und der Tropfendichte bestimmt. Beide Größen hängen eng mit dem Tropfenbildungsmechanismus und mit Koaleszenzvorgängen in der Kolonne zusammen. Deshalb sind die Benetzung der Konstruktionswerkstoffe durch die kontinuierliche Phase und das Koaleszenzverhalten des Stoffsystems zwei wichtige Größen /34/, die jedoch in die besagte Datei nicht aufgenommen wurden. Dadurch sind die beträchtlichen Schwankungen der Abweichung von Rechnung und Experiment begründet. Unterstellt man, daß das Koaleszenzverhalten durch Stofftransfer wesentlich verändert wird, so wird diese Aussage durch die in Abschnitt A1.4 behandelte Anwendung der McAllister-Beziehung (19) bzw. (A3) auf andere Datengruppen gestützt. Aus Tabelle A4 ist ersichtlich, daß der hierzu durchgeführte Test immer dann positiv ausfällt, wenn die kontinuierliche Phase die Zwischenböden benetzt und kein Stoffübergang stattfindet.

5.2 Vergleich mit ganzen Kurvenzügen

Stellt man die in Abschnitt 3.2.2 gegebene statistische Übersicht über die Arbeiten des Kernforschungszentrums neben die entsprechende Auswertung der Literatur in Tabelle 3, so fällt auf:

- Die mittlere Durchsatzabweichung $\overline{\Delta \dot{V}}_{\text{ges}}$ ist etwa doppelt so groß wie bei McAllister et al. bei entgegengesetztem Vorzeichen. (Man beachte den Unterschied in der Definition der Abweichung!)
- Die Standardabweichung $s_{\Delta \dot{V}}$ ist mit 32 % erstaunlich gering. Dies mag auf die Begrenzung dieser Untersuchung zurückzuführen sein - es wurde nur im PUREX-Stoffsystem gemessen.
- Die Lageabweichungen der unabhängigen Variablen A und f haben keine Entsprechung. Zu der großen Abweichung der Frequenz des Maximums muß man sich vergegenwärtigen, daß diese Abweichungen absolut gesehen im 1/10-Hz-Bereich

liegen. Die Abweichung des Pulshubs am Kurvenmaximum könnte dadurch verursacht worden sein, daß alle Kolonnen, für die diese Auftragsart gewählt wurde, mit einer Luftpulsationseinrichtung ausgerüstet waren.

Was die Durchsatzabweichung angeht, so muß man sich darüber im klaren sein, daß hier die mittlere Abweichung einer Kurve mit der Abweichung eines sensiblen Punktes, nämlich des Maximums, verglichen wird. Die Lageabweichung bezüglich der Abszisse wird vor allem durch den Funktionsansatz zu beeinflussen sein.

Es ist nicht üblich, die Form der Flutkurve durch eine Maßzahl zu charakterisieren. Man könnte dies ähnlich dem Verfahren für Verteilungskurven der Statistik durch Angabe des zweiten Momentes tun (Varianz). Statt dessen soll hier die qualitative Aussage genügen: Aus den Abb. 3 bis 13 gewinnt man den Eindruck, daß die obere Flutgrenze bei höheren Pulsfrequenzen bzw. größeren Pulsamplituden durch die McAllister-Gleichung zu flach wiedergegeben wird.

Allgemein sollte man jedoch feststellen, daß derartige Aussagen, gewonnen an einer begrenzten Zahl von Flutkurven, nicht mit statistisch objektivierten Erkenntnissen konkurrieren können. So ist es nicht ohne Risiko, aus einzelnen gemessenen Kurven direkt Schlüsse zu ziehen, wie folgendes Beispiel beweist: In Abb. 3 und 4 sind gemessene Flutkurven der IRB-Kolonne enthalten. Aus ihnen würde man folgern, daß die Flutgrenze bei größerem Flußverhältnis höher liegt. Die Gleichungen von McAllister und Smoot sagen das Gegenteil aus. In der Tat muß man das Experiment mit $L = 50$ (Abb. 4) vom Standpunkt der Statistik her gesehen als Ausreißer bezeichnen. Müller /20/ hat nämlich an einem Ausschnitt der Flutkurve bei organisch-kontinuierlichem Betrieb und Flußverhältnissen $L = 3, 9$ und 49 die Tendenz der Gleichungen bestätigt. Andererseits beobachten Wunsch, Schmidt et al. /35/ bei wässrig-kontinuierlicher Betriebsweise und hohem Flußverhältnis wiederum eine Ausdehnung des instabilen Betriebsbereichs wie in früheren Experimenten (Abb. 21 und 22). Allerdings war hier der Bodenabstand verdoppelt und vor dem Fluten trat Phaseninversion ein, d.h. die Kolonne wechselte in die organisch-kontinuierliche Betriebsweise über. Man sieht, zum gegenwärtigen Zeitpunkt können Unsicherheiten über das Flutverhalten von wässrig-kontinuierlich betriebenen Pulskolonnen bei hohem Flußverhältnis nicht ausgeschlossen werden.

5.3 Ergebnisse

Bisher wurden Aussagen zur Flutgrenze von Pulscolonnen fast ausschließlich auf statistischem Wege gewonnen. Am konsequentesten haben dies McAllister und seine Mitarbeiter verfolgt. Schon der Umfang des gesammelten Ausgangsmaterials ist bedeutend. Er bietet in der Regel (d. h. für einige wichtige Fälle, insbesondere für die Datengruppe 1) die Gewähr,

- daß alle Parameter und Meßdaten stochastisch unabhängig, d. h. zufällig zusammengestellt sind,
- daß sie normal verteilt vorliegen,
- daß alle Parameter genügend oft variiert wurden.

Die ersten beiden Punkte gehen in die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse ein, der letzte wirkt sich auf ihre allgemeine Anwendbarkeit aus.

Erstmals wurde auch versucht, den Prozeß der Auswahl von dimensionslosen Kennzahlen und der daraus aufgebauten Korrelationsgleichungen mit Hilfe statistischer Meßzahlen und Prüfverfahren zu optimieren. Ziel ist dabei, eine einfache Beziehung zu finden, für die die Streuung der Meßwerte um die gerechnete Kurve (Anpassungsfehler und Experimentierfehler zusammen) möglichst klein ist. Eine natürliche Untergrenze für diesen Anpassungsfehler bildet der Experimentierfehler, d. h. die Streuung der gemessenen Flutpunktsdaten um ihren Mittelwert (Dazu sind mehrfache Messungen eines Flutpunktes notwendig). Sinnvollerweise sollte man für das Verhältnis Anpassungsfehler zu Experimentierfehler keine Werte kleiner 1 anstreben. In einer Vorstudie haben McAllister et al. die von Pike /5, 27/ gemessenen Flutdaten (Datengruppe 1) benutzt, um sich über den Zahlenwert dieses Verhältnisses für verschiedene Gleichungsansätze zu orientieren. Die Berichte von Pike vermitteln den Eindruck, daß mit großer Sorgfalt und Umsicht gemessen wurde, der Experimentierfehler lag bei $\pm 3,6\%$ /27/. Für gute Ansätze mit der abhängigen Variablen $Y_7 = \ln(u_c + u_d) / (\Delta_c + \Delta_d)$ betrug das Verhältnis Anpassungsfehler/Experimentierfehler 1,5, eine Zahl, die im Rahmen üblicher statistischer Schwankungen mit 1 vergleichbar ist. Daraus kann geschlossen werden, daß sich die Suche nach genaueren Korrelationsansätzen nicht lohnt.

Eine mit statistischen Methoden ausgearbeitete Beziehung liefert eine doppelte Aussage:

- Sie gibt den Zahlenwert der gesuchten Größe. Für den planenden Ingenieur

stellt dies eine Schätzung des Flutpunkts der projizierten Kolonne dar bei vorgegebenen Betriebsvariablen;

- dieser Schätzwert wird mit einem Toleranzintervall versehen, innerhalb dem der zu erwartende Flutpunkt mit angebbarer statistischer Sicherheit liegen wird. Die Größe des Intervalls und die Höhe der Sicherheit hängen über die Verteilungsfunktion miteinander zusammen, eine dieser Größen ist frei wählbar.

Zum ersten Teil der Aussage:

Im Anhang II wird begründet, daß die Definition der Abweichung zwischen Rechnung und Experiment für Teil a der Tabelle 3 anders gefaßt werden sollte (Definition (A12) anstelle von (A1)). Weiter wird dort gezeigt, daß die Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment der Lognormalverteilung gehorchen. Dies hat zur Folge, daß der Flutpunkt durch die vorgelegten Korrelationen systematisch überschätzt wird. Die mittlere Abweichung $\overline{\Delta e^Y}$ ist für einige Flutbeziehungen in Tabelle 3a enthalten, für annähernd 100 Gleichungen in der Literaturstelle /17/. Der errechnete Flutpunkt könnte also ohne weiteres korrigiert werden.

Vom Standpunkt der Auslegung einer Pulskolonne her gesehen, ist jedoch zu fragen, ob eine solche Korrektur sinnvoll ist. Der wahrscheinlichste Wert für die Abweichung des Flutdurchsatzes, der sich einstellen wird, liegt im Bereich der größten Wahrscheinlichkeitsdichte, siehe Abb. A5. Diese ergibt sich für die McAllister-Beziehung nach (A17) zu $\Delta e^Y|_{\text{mod}} = -15,21 \%$. Trotzdem ergibt sich für einen Flutdurchsatz, der 10 bis 20 % nach unten vom gerechneten Wert abweicht, nur eine Wahrscheinlichkeit von 10,6 %. Daß sich der wahrscheinlichste Wert so schlecht vorhersagen läßt, liegt an der großen Streuung der Abweichungen Δe^Y . Anstatt den wahrscheinlichsten Wert zur Auslegungsgröße zu machen, wird man sich eher fragen, welche Menge kann die Pulskolonne garantiert durchsetzen? Die Antwort gibt der

zweite Teil der Aussage:

McAllister gibt den Mittelwert der Abweichung nach oben und unten an; für die Lognormalverteilung wären dies $\overline{\Delta_- e^Y} = -25,65 \%$ und $\overline{\Delta_+ e^Y} = 42,85 \%$. Die Werte dazwischen werden mit einer statistischen Sicherheit von 57,73 % angenommen. Abweichungen nach oben und unten sind gleich wahrscheinlich.

Umgekehrt läßt sich auch die Frage beantworten, wie groß das Toleranzintervall bei vorgegebener statistischer Sicherheit S wird. Nachfolgend für die McAllister-Beziehung einige Beispiele (Angaben in %):

S	$\Delta e^Y _u$	$\Delta e^Y _o$
50	-23,96	31,52
68,27	-33,38	50,12
90	-48,80	94,60
95	-55,10	121,70

Positive und negative Abweichungen sind wieder gleich wahrscheinlich. Ursache der großen Intervalle ist die Tatsache, daß zwei gewichtige Einflußparameter, nämlich das Koaleszenzverhalten und die Benetzung der Einbauten durch die kontinuierliche Phase, unkontrolliert schwanken können. Glücklicherweise ist wegen der Charakteristik der Verteilung wenigstens die wichtige Untergrenze des Toleranzintervalls enger gefaßt, die den Mindestdurchsatz der Kolonne angibt.

Soll die McAllister-Gleichung auf andere Datengruppen angewendet werden, so wurde die Korrektur des Rechenwertes mit Hilfe von (A10) empfohlen:

$$\dot{V}_{\text{ges,korr}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges,calc}}}{1 - \bar{d}_j / 100}$$

Zahlenangaben über die mittlere Durchsatzabweichungen \bar{d}_j der Datengruppe j finden sich in /21/, wobei jedoch festzustellen ist, daß sie auf der Annahme normalverteilter d_j errechnet wurden. Welcher Fehler dadurch entsteht, kann aus dem Vergleich der Beträge in Tabelle 3a und b abgeschätzt werden. Die mittleren Abweichungen unterscheiden sich bei der McAllistergleichung zufällig nicht, für die wichtigere Untergrenze des Toleranzintervalls ergibt die Normalverteilung beim 1σ -Intervall (mit einer (A12) entsprechenden Neudefinition von (A6): $d = (u_{f,calc} - u_{f,exp}) / u_{f,exp}$) $8,6\% - 44,7\% = -36,1\%$. Dem entspricht bei der Lognormalverteilung das Intervall mit der statistischen Sicherheit 68,27 %, dessen Untergrenze bei -33,38 % liegt. Gegen diese Abschätzung gibt es folgenden Einwand: Die Mittelwerte $\overline{\Delta e^Y}$ und \bar{d} lassen sich nur vergleichen, wenn die Kennzahl Y außer der Leerrohrgeschwindigkeit u_f am Flutpunkt keine weiteren Größen enthält, die vom Flutdurchsatz abhängen. Die von McAllister et al. verwendete Variable ist aber mit $\Delta_c + \Delta_d$ aufgebaut;

diese Größe ist von u_f abhängig. Es kann jedoch z. Z. nichts besseres als die Korrektur (A10) vorgeschlagen werden.

6. Methoden und Ziele künftiger Forschung auf dem Gebiet der Betriebsbereiche

Mit der bisher erreichten Vorhersagesicherheit der Betriebsbereiche von Puls-
kolonnen kann man nicht recht zufrieden sein. Die als Ursache der Unsicher-
heit erkannten Benetzungs- und Koaleszenzphänomene müssen in den Flutkorrela-
tionen berücksichtigt werden. Ob noch weitere Parameter in Flutkorrelationen
aufgenommen werden sollten, um die Fehlergrenze unter 10 % zu drücken, läßt
sich heute noch nicht entscheiden. Hier schließt sich die Frage an: Wie kann
dies bewerkstelligt werden?

Grundsätzlich kann man in der angewandten Forschung zwei Wege gehen:

- Seit Einführung der Großrechenanlagen werden Apparate wie Pulskolonnen zu-
nehmend häufiger auf dem Rechner simuliert. Man geht von Bilanzgleichungen
aus und verknüpft Modelle der Einzelphänomene rechnerisch. Diese Vorgehens-
weise hat den Vorteil einer übersichtlichen Abstraktion, die das Studium
der Wirkung einzelner Vorgänge in der Kolonne durch Parametervariation
erleichtert. Eine solche physikalische Modellierung ist bezüglich nachträg-
licher Änderungen sehr flexibel (Beispiel: Thermohydraulik von Reaktor-
brennelementen).
- Ein ganz anderer Ansatzpunkt bedeutet die Auswertung einer Vielzahl von
Experimenten mit Hilfe statistischer Methoden. Gerade die industrielle An-
wendung von Forschungsergebnissen erfordert ein hohes Maß an Aussagesicher-
heit, die auf diesem Wege gewonnen wird. Solange eine zuverlässige Aus-
legung noch nicht möglich ist, werden solche Apparate ohnehin im halb-
technischen Maßstab getestet, so daß auch in der Industrie eine größere
Menge Versuchsdaten anfällt. Von Nachteil sind die Kostenintensität dieser
Vorgehensweise und die Schwerfälligkeit gegenüber Änderungen. Am Beispiel
der Arbeit von McAllister et al. sieht man, daß eine große Datenbank nutz-
los werden kann, wenn es nicht gelingt, sie auf allen Positionen durch die
Versuchswerte der Benetzungs- und Koaleszenzparameter zu ergänzen - ein
schier unmögliches Unterfangen.

Sicher lassen sich diese beiden Vorgehensweisen auch koppeln, wobei jedoch
wenigstens die von der Statistik gebotene Aussagesicherheit verloren geht.

Bis heute ist aber noch nicht einmal festgelegt, wie die beiden in Rede stehenden Phänomene meßtechnisch erfaßt werden sollten. Es ist vorstellbar, die Benetzung der Zwischenböden durch Randwinkelmessungen von Tropfen zu beschreiben, wozu noch die Verteilung dieses Parameters über die Bodenoberfläche ermittelt werden sollte. Eine Teillösung des Problems haben Schmidt et al. /31/ geschaffen, indem sie mit einer Ultraschallreinigungsanlage den Benetzungszustand der Kolonnenböden auf Dauer konstant halten. Damit kann das Koaleszenzphänomen getrennt untersucht werden.

Die Koaleszenzforschung ist noch nicht soweit entwickelt, um mit Sicherheit Aufschluß über die zu messenden Größen geben zu können. Man nimmt heute an, daß neben Stoffwerten auch der Energiehaushalt der Turbulenz in der kontinuierlichen Phase von Bedeutung ist. Daneben lassen sich noch eine Reihe weiterer Prozesse denken, die der Tropfendispersion Energie zuführen. Es muß bezweifelt werden, ob diese Vorgänge durch eine einfache Scheidezeitmessung richtig erfaßt werden.

Zwei weitere Probleme des Pulskolonnenbetriebs müssen als Zukunftsaufgaben der Forschung gesehen werden:

- Bei größeren Lochdurchmessern der Zwischenböden (ab 4 mm) tritt ohne Pulsation ein Durchsatz auf, der sogenannte Nulldurchsatz. Er erhöht den maximalen Durchsatz und verschiebt seine Lage zur Ordinate hin. Keine Flutkorrelation kann dies berücksichtigen.
- Abhängig vom Benetzungsverhalten der kontinuierlichen Phase kann es in einer Pulskolonne zu Schaumbildung kommen. Vorhersagen solcher Zustände sind bis heute nicht möglich.

Ebenfalls interessant, wenn auch nicht unerlässlich zur Auslegung von Kolonnen, wäre die Kenntnis der ungefähren Lage der Grenze zwischen Mischabsetzer- und Dispersionsbereich. Auch dafür gibt es keine Berechnungsmöglichkeit.

7. Formelzeichen

a	- momentane Pulsauslenkung
c	- Durchsatz an kontinuierlicher Phase
d	- Durchsatz an disperser Phase
\bar{d}	- Mittelwert der prozentualen Durchsatzabweichung
d_T	- Tropfendurchmesser
d_o	- Lochdurchmesser des Kolonnenbodens
d_{32}	- Sauter-Durchmesser
f	- Pulsfrequenz
\bar{f}	- Funktionssymbol der Wahrscheinlichkeitsdichte
g	- Erdbeschleunigung
k	- Zahl der Koeffizienten eines Regressionsansatzes
m	- Zahl der Untergruppen einer Stichprobe
n	- Umfang einer Stichprobe
s	- Standardabweichung einer Stichprobe
t	- Zeit
t	- Variable (Prüfgröße) der Studentverteilung
u	- Leerrohrgeschwindigkeit
u_f	- relative Leerrohrgeschwindigkeit am Flutpunkt
$u_{rel} = u_c + u_d$	- relative Leerrohrgeschwindigkeit
u'	- Leerrohrgeschwindigkeit an der unteren Flutgrenze
v	- Geschwindigkeit eines Partikels
v_o	- charakteristische Geschwindigkeit
w	- Geschwindigkeit in der Bohrung eines Kolonnenbodens
w_{rel}	- relative Geschwindigkeit zweier Tropfen
z	- Abweichung zwischen Versuchs- und Rechenwert
A	- Pulshub
C	- Koeffizient in Gleichung (20)
C_o	- Durchflußkoeffizient für Kolonnenböden
D	- Kolonnendurchmesser
$F = s_1^2/s_2^2$	- statistische Prüfgröße nach Fisher
Fr	- Froude-Zahl
H	- mittlerer Tropfenabstand einer Tropfenverteilung
K_A	- Auftriebskraft
K_d	- Verdrängungskraft
K_R	- Reibungskraft

$L=d/c=u_d/u_c$	- Flußverhältnis
N	- Anzahl der Kolonnenböden
P	- Druck
Q	- Kolonnenquerschnitt
R	- multipler Korrelationskoeffizient
Re	- Reynolds-Zahl
S	- Bodenabstand
S	- statistische Sicherheit
T	- Zykluszeit eines Pulses (mit Index: Teile davon)
V	- Durchsatz
X	- unabhängige Variable der Flutgleichungen
Y	- abhängige Variable der Flutgleichungen
α	- Signifikanzspiegel
δ	- Erwartungswert einer Abweichung
ϵ	- Holdup
ϵ_B	- Freiflächenverhältnis des Kolonnenbodens
η	- allgemeine abhängige Variable der Varianzanalyse
λ	- Geschwindigkeitsverhältnis nach Pike (s. S. 95)
μ	- dynamische Zähigkeit
ν	- Freiheitsgrad einer statistischen Größe
ξ	- allgemeine unabhängige Variable der Varianzanalyse
ρ	- Dichte
σ	- Grenzflächenspannung
σ	- Standardabweichung
Ψ	- von der Masseneinheit dissipierte Pulsleistung
Γ	- Geschwindigkeitskorrekturfunktion für den Pulseinfluß
Δ	- Geschwindigkeitsmittelwert nach Pike (Abb. A4)
Δ	- Differenz
Ξ	- Korrekturfunktion für Geometrie und Stoffsystem
Π	- Geschwindigkeitsmittelwert nach Pike (Abb.A4)

Indices

+	- Abweichung nach oben
-	- Abweichung nach unten
c	- kontinuierlich
calc	- Rechenwert
d	- dispers
exp	- experimentell
f	- Wert am Flutpunkt
g	- Grenzwert, nach der Flußgleichung berechnet
ges	- gesamt
i,j	- Laufzahlen
korr	- korrigierter Wert
m	- Mittelwert
M	- Mittelwert von Quadraten
max	- Maximalwert
min	- Minimalwert
o	- höchster Wert
rel	- relativ
T	- Tropfen
u	- niedrigster Wert
v	- arithmetischer Mittelwert

8. Literatur

- /1/ Pfeifer, W., Schmidt, H., KfK-Bericht Nr. 2560, 1978
- /2/ Rodthongkom, C., Schmidt, H., Müller, U., 16. Internationales Seminar an der Universität Karlsruhe, Wissenschaftliche Abschlußberichte 1981, S. 182
- /3/ Sege, G., Woodfield, F.W., Chem. Eng. Progr., Nuclear Engineering - Part III, Symp. Series, 1954, Band 50, Nr. 13, S. 179
- /4/ Pike, F.P., ORO-140 Report, 1954
- /5/ Pike, F.P., ORO-141 Report, 1954
- /6/ Logsdail, D.H. und Larner, G.S., AERE-R 4409 Report, 1964
- /7/ Thornton, J.D., Trans. Institn. Chem. Engrs., 1957, Band 35, S. 316
- /8/ Thornton, J.D., Pratt, H.R.C., Trans. Institn. Chem. Engrs., 1953, Band 31, S. 289
- /9/ Thornton, J.D., Chem. Eng. Progr., Nuclear Engineering-Part III, Symp. Series, 1954, Band 50, Nr. 13, S. 39
- /10/ Logsdail, D.H., Thornton, J.D., Pratt, H.R.C., Trans. Institn. Chem. Engrs., 1957, Band 35, S. 301
- /11/ Pilhofer, T., Hirschmann, Sitzungsbericht des Koordinierungsausschusses für Extraktionsforschung, Ludwigshafen, 1980, S. 6 (unveröffentlicht)
- /12/ Claybaugh, B.E., M.S. thesis in chemical engineering, Oklamhoma State University, 1959
- /13/ Minard, G.W., Johnson, A.I., Chem. Eng. Progr. 1952, Band 48, S. 62
- /14/ Schmidt, H., Miller, H., KfK-Nachrichten, 1982, Heft 3, 14. Jahrgang, S. 154

- /15/ Cermak, A., Barnwell, USA, private Mitteilung
- /16/ Blaß, E., Sitzungsbericht des Koordinierungsausschusses für Extraktionsforschung, Karlsruhe, 1979 (unveröffentlicht)
- /17/ Groenier, W.S., McAllister, R.A., Ryon, A.D., ORNL-3890 Report, 1966
- /18/ Thornton, J.D., Chem. Eng. Sci., 1956, Band 5, S. 201
- /19/ Gayler, R., Roberts, N.W., Pratt, H.R.C., Trans. Institn. Chem. Engrs., 1953, Band 31, S. 57
- /20/ Müller, R., Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1981
- /21/ McAllister, R.A., Groenier, W.S., Ryon, A.D., Chem. Eng. Sci., 1967, Band 22, S. 931
- /22/ Jantzen, E., Dechema Monographie Nr. 48, 1932, Verlag Chemie
- /23/ Hinze, J.O., A.I.Ch.E. Journal, 1955, Band 1, Nr. 3, S. 289
- /24/ Shinnar, R., J. Fluid Mech., 1961, Band 52, S. 259
- /25/ Swift, W.H., HW-33953 Report, 1954
- /26/ Logsdail, D.H., Thornton, J.D., Trans. Institn. Chem. Engrs., 1957, Band 35, S. 331
- /27/ Pike, F.P., Erickson, E.E., ORO-288 Report, 1955
- /28/ Smoot, L.D., Mar, B.W., Babb, A.L., Ind. Eng. Chem., 1959, Band 51, Nr. 9, S. 1005
- /29/ Weber, C., Zeitschr. angew. Math. Mech., 1931, Band 11, Heft 2, S. 136
- /30/ Schlich, E., et al., unveröffentlicher Bericht, 1979

- /31/ Schmidt, H., Eggert, E., Lessle, E.-M., KfK-Bericht Nr. 3634, 1983
- /32/ McAvoy, R.M., Kintner, R.C., J. Coll. Sci, 1965, Band 20, S. 188,
zitiert in
Hanson, C., Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, 1974,
Verlag Sauerländer
- /33/ Kagan, S.Z., Aerov, M.E., Lonik, V., Volkova, T.S., Intern. Chem.
Engineering, 1965, Band 5, Nr. 4, S. 656
- /34/ Schmidt, H., Separ. Sci. Techn., 1983, Band 18, Nr. 14/15, S. 1595.
- /35/ Wunsch, M., Eggert, E., Lessle, E.-M., Schmidt, H., unveröffentlicher
Bericht, 1985.
- /36/ Defives, D., Durandet, J., Gladel, Y.L., Rev. Inst. Franc. Petrole,
1952, Band 11, S. 231
- /37/ Bier, K., Hellriegel, K., Radek, S., unveröffentlicher Bericht 1975
- /38/ Linder, A., Statistische Methoden, 1964, Birkhäuser Verlag
- /39/ Hartung, J., Elpelt, B., Klösener, K.-H., Statistik, 1982, Oldenbourg
Verlag
- /40/ Kendall, M., Stuart, A., The Advanced Theory of Statistics, 1977,
Bd. 1, Verlag Charles Griffin Co.

9. Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1	Einteilung der Experimente in Datengruppen
Tab. 2	Zusammenstellung der Parameter von KfK-Experimenten
Tab. 3	Mittlere Abweichungen der Rechnungen von den Experimenten der Datengruppe 1 a) Ergebnisse aus der Regressionsanalyse entsprechend Gl. (A1) b) Ergebnisse der Rückrechnung entsprechend Gl. (A6)
Tab. 4	Maximum der Flutkurve - Abweichung der Lage-Koordinaten vom Meßwert

Tabellen im Anhang

Tab. A1	Beispiele abhängiger Variabler (Y)
Tab. A2	Beispiele unabhängiger Variabler (X)
Tab. A3	Vergleich ausgewählter Flutgleichungen
Tab. A4	Prüfung der McAllister-Gleichung mit verschiedenen Datengruppen

10. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Die Arbeitsbereiche einer Pulskolonne
- Abb. 2 Die Flußgleichung $u_{rel}(\epsilon, L)$
- Abb. 3 Betriebsbereich der IRB-Kolonnen bei $L = 9$
- Abb. 4 Betriebsbereich der IRB-Kolonnen bei $L = 50$
- Abb. 5 Betriebsbereich der IRB-Kolonnen mit Düsenböden
- Abb. 6 Betriebsbereich der IRB-Kolonnen mit Düsenböden bei organisch-kontinuierlicher Betriebsweise
- Abb. 7 Kolonne A-UTE, Vergleich Experiment-Rechnung
- Abb. 8 Kolonne A-UTE bei verringertem Flußverhältnis
- Abb. 9 Kolonne A-UTE bei höherer Pulsfrequenz
- Abb. 10 Kolonne KOMET I: Vergleich Experiment-Rechnung
- Abb. 11 Kolonne KOMET I bei höherer Pulsfrequenz
- Abb. 12 Kolonne TAMARA: Vergleich Experiment-Rechnung
- Abb. 13 Kolonne TI-ELKE II: Vergleich Experiment-Rechnung
- Abb. 14 Kolonne Glas-ELKE: Vergleich Experiment-Rechnung
- Abb. 15 Kolonne Glas-ELKE bei höherer Pulsfrequenz
- Abb. 16 Überprüfung der Theorie von Thornton.
Wässrig kontinuierlicher Kolonnenbetrieb
- Abb. 17 Überprüfung der Theorie von Thornton.
Organisch-kontinuierlicher Kolonnenbetrieb
- Abb. 18 Einfluß der Pulsfrequenz auf den Holdup bei schwacher Koaleszenz
- Abb. 19 Tropfenbild im Dispersions- und instabilen Arbeitsbereich
- Abb. 20 Holdup-Verlauf entlang einer Kolonne bei verschiedenen Durchsätzen
- Abb. 21 IRB-Kolonnen, instabiler Arbeitsbereich, $L = 9$
- Abb. 22 IRB-Kolonnen, instabiler Arbeitsbereich, $L = 50$

Abbildungen im Anhang

- Abb. A1 Dichteverteilung der dispersen Phase in der Datengruppe 1
- Abb. A2 Begriffe der Varianzanalyse
- Abb. A3 Vergleich der Flutgleichungen von McAllister, Pike, Thornton und Smoot
- Abb. A4 Mittelwerte der Überlagerung der Leerrohrgeschwindigkeiten
- Abb. A5 Wahrscheinlichkeitsdichte der prozentualen Abweichung Δe^Y
-lognormalverteilt

Datensatz von McAllister et al.

DATENGRUPPE	STOFFTRANSP.	KONT. PHASE	ZWISCHENBODEN	ZAHL DER MESSWERTE
1	NEIN	WÄSSRIG	SIEB/METALL	1106
2	JA	WÄSSRIG	SIEB/METALL	218
3	NEIN	WÄSSRIG	DÜSEN/METALL	8
4	JA	WÄSSRIG	DÜSEN/METALL	37
7	NEIN	WÄSSRIG	DÜSEN/KUNSTSTOFF	0
8	JA	WÄSSRIG	DÜSEN/KUNSTSTOFF	0
9	NEIN	ORGANISCH	SIEB/METALL	1
10	JA	ORGANISCH	SIEB/METALL	12
11	NEIN	ORGANISCH	DÜSEN/METALL	96
12	JA	ORGANISCH	DÜSEN/METALL	129
13	NEIN	ORGANISCH	SIEB/KUNSTSTOFF	28
15	JA	ORGANISCH	SIEB/KUNSTSTOFF	10
16	NEIN	ORGANISCH	DÜSEN/KUNSTSTOFF	12
17	JA	ORGANISCH	DÜSEN/KUNSTSTOFF	10

TAB. 1 EINTEILUNG DER EXPERIMENTE IN DATENGRUPPEN

	Bez.	Dimension	Kolonnenbezeichnung								
			IRB			A-UTE	KOMET I	TAMARA	TI-ELKEII	GLAS-ELKE	
Kolonnendurchmesser	D	m	0,1			0,1	0,1	0,1	0,09	0,1	
Bodenanzahl	N	-	72			171	50	154	150	167	
Bodenabstand	S	m	0,05			0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Lochform	-	-	Sieb		Düse	Düse	Sieb	Düse	Düse	Düse	
Lochdurchmesser	d _o	m	0,004			0,0032	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	
freier Querschnittsanteil	e _B	%	28		29	28	22,5	22,5	22,5	17,7	21,0
Dichte kontin. Phase	ρ _c	kg/m ³	1001,8		1008	812	811	1015	811	1002	1015
Dichte disp. Phase	ρ _d	kg/m ³	811		812	1006	1015	811	1065	811	811
dyn. Zähigkeit kont. Phase	μ _c	10 ⁻³ kg/ms	0,953		1,023	1,751	1,60	1,010	1,60	0,953	1,010
dyn. Zähigkeit disp. Phase	μ _d	10 ⁻³ kg/ms	1,60		1,751	1,016	1,010	1,60	1,058	1,60	1,60
Grenzflächenspannung	σ	10 ⁻³ kg/s ²	11,5		10,2		11,5	11,5	11,1	11,5	11,5
Molarität HNO ₃	-	Mol/l	0,2		0,23	0,2	0,5	0,5	2	0,2	0,5
Material der Zwischenböden	-	-	M		M	K	M	M	M	M	M
Amplitude	A	m	0,015			var.	var.	var.	var.	var.	
Frequenz	f	l/min	variabel			60 60 90	60 90	60	60	60 90	
Flußverhältnis	L	-	9 50		9	9	1 1/3 1/3	3 3	0,5	13,25	18,3
Kontinuierliche Phase	-	-	wässr.		org.		org.	wässr.	org.	wässr.	wässr.

TAB. 2: ZUSAMMENSTELLUNG DER PARAMETER VON KfK-EXPERIMENTEN

Autoren	McAllister et al.	Thornton	Smoot et al.
abhäng. Variable e^Y	$\frac{u_f}{\Delta_c + \Delta_d}$	$\frac{v_o \cdot \mu_c}{\sigma}$	$\frac{u_f \cdot \mu_c}{\sigma}$
ges. mittl. Abw. $\overline{\Delta e^Y}$ /%/	8,6	14,8	13,1
positiver Anteil $\overline{\Delta_+ e^Y}$ /%/	37,7	71,0	61,0
negativer Anteil $\overline{\Delta_- e^Y}$ /%/	-24,6	-22,7	-23,2

a) Ergebnisse aus der Regressionsanalyse entsprechend Gleichung (A1).

Autoren	McAllister et al.	Thornton	Smoot et al.
\bar{d} nach Gl. (A6) /%/	-8,56	-10,04	- 8,93
Vertrauensintervall für δ /%/	$\pm 2,63$	$\pm 3,26$	$\pm 2,96$
Standardabweichung s von \bar{d} /%/	44,7	51,13	46,48

b) Ergebnisse der Rückrechnung entsprechend Gleichung (A6).

TAB. 3: MITTLERE ABWEICHUNG DER RECHNUNGEN VON DEN EXPERIMENTEN DER DATENGRUPPE 1.

Kolonnen- Bezeichnung	Flußverhältnis	Pulshub /cm/	Abweichung vom Meßwert /%/	
			Frequenz	\dot{V}_{ges}
IRB-Kolonne				
Siebboden	50	1,5	9	-59
	9	1,5	20	-31
Düsenboden	9	1,5	54	-22
org. kont.	9	1,5	84	- 7

unabhängige Variable: Pulsfrequenz

		Frequenz /min ⁻¹ /	Hub	\dot{V}_{ges}
A-UTE	1	60	-24	- 5
	1/3	60	-42	- 5
	1/3	90	-43	57
KOMET I	3	60	-21	-47
	3	90	-20	-33
TAMARA	0,5	60	-49	17
TI-ELKE	13,25	60	-22	-36
Glas-ELKE	18,3	60	-73	-15
	18,3	90	-70	-20

unabhängige Variable: Pulshub

TAB. 4: MAXIMUM DER FLUTKURVE - ABWEICHUNG DER LAGEKOORDINATEN VOM
MESSWERT

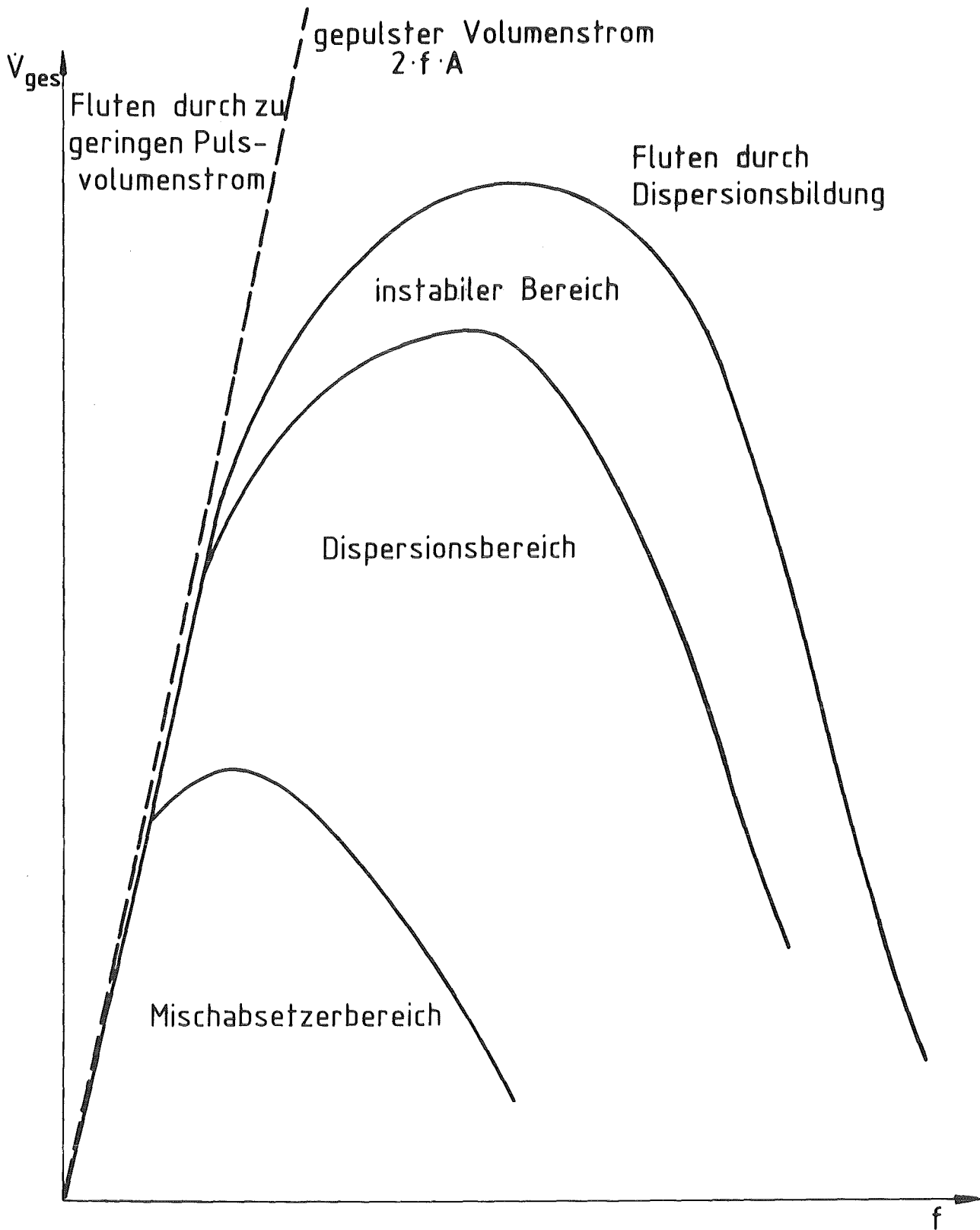
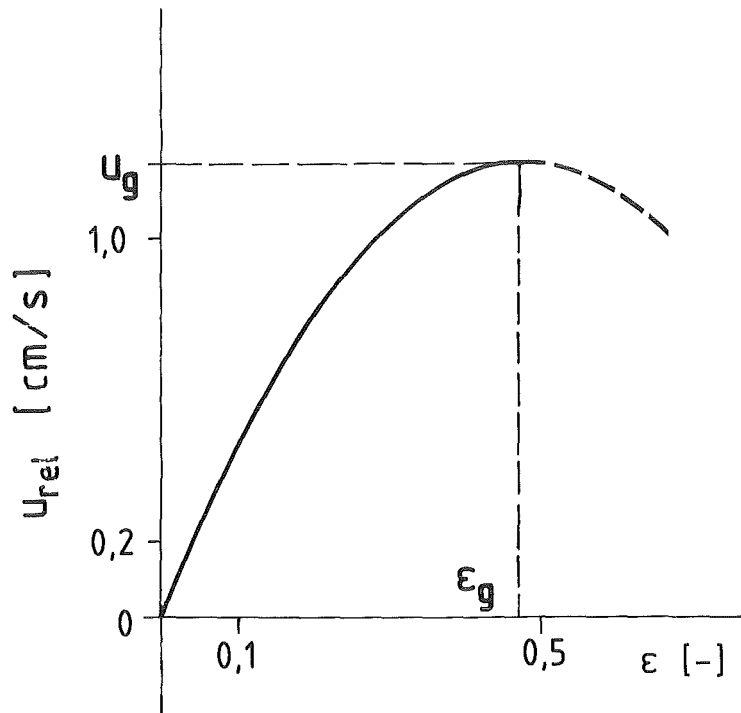


Abb.1. Die Arbeitsbereiche einer Pulskolonne



Beispiel: IRB-Kolonne

$$f = 1 \text{ Hz}$$

$$A = 15 \text{ mm}$$

$$v_0 = 4,79 \text{ [cm/s]}$$

$$L = u_d / u_c = 20$$

Abb.2 Die Flußgleichung u_{rel} (ϵ , L)

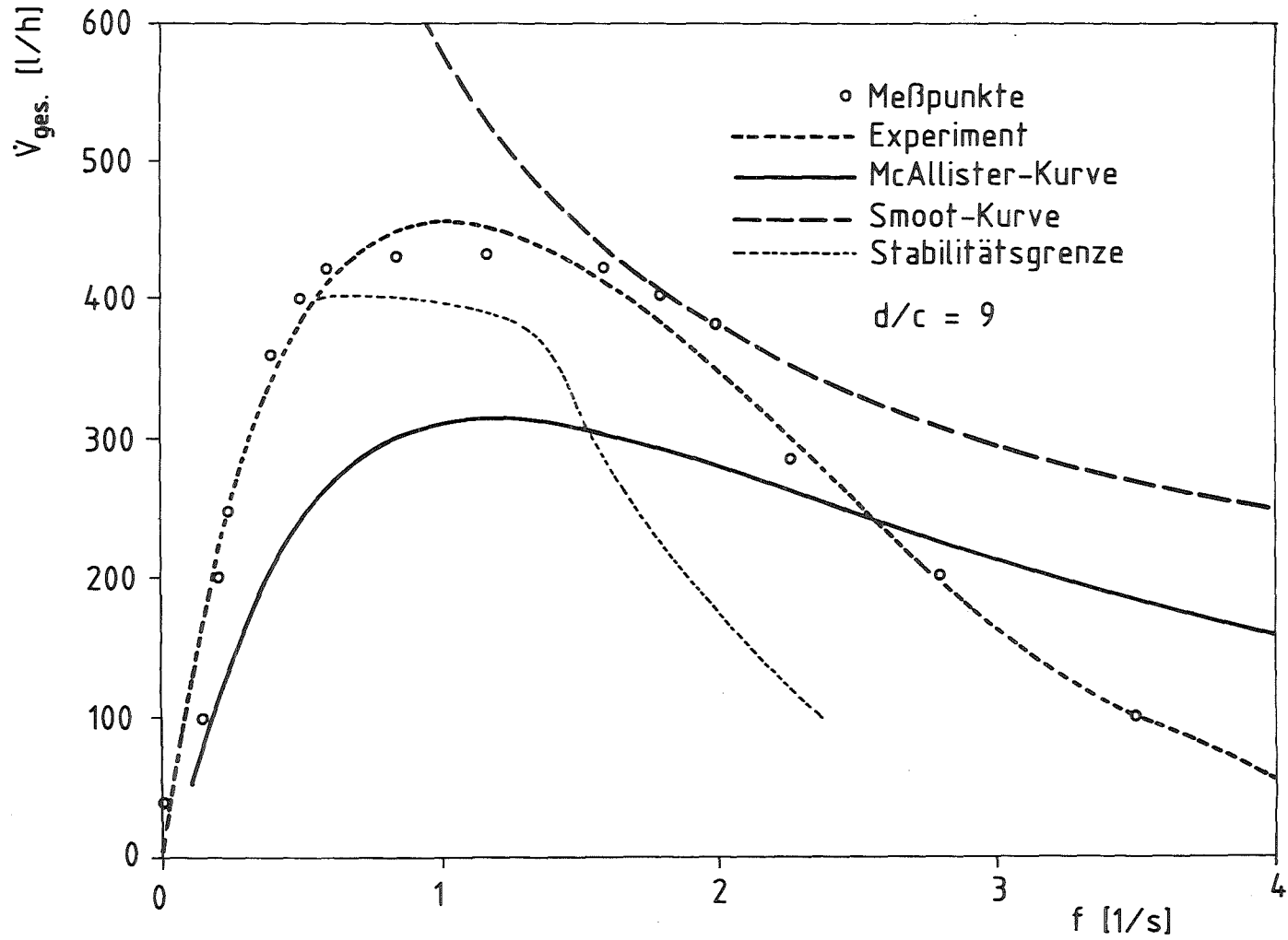


Abb. 3 Betriebsbereich der IRB-Kolonne, $L = 9$

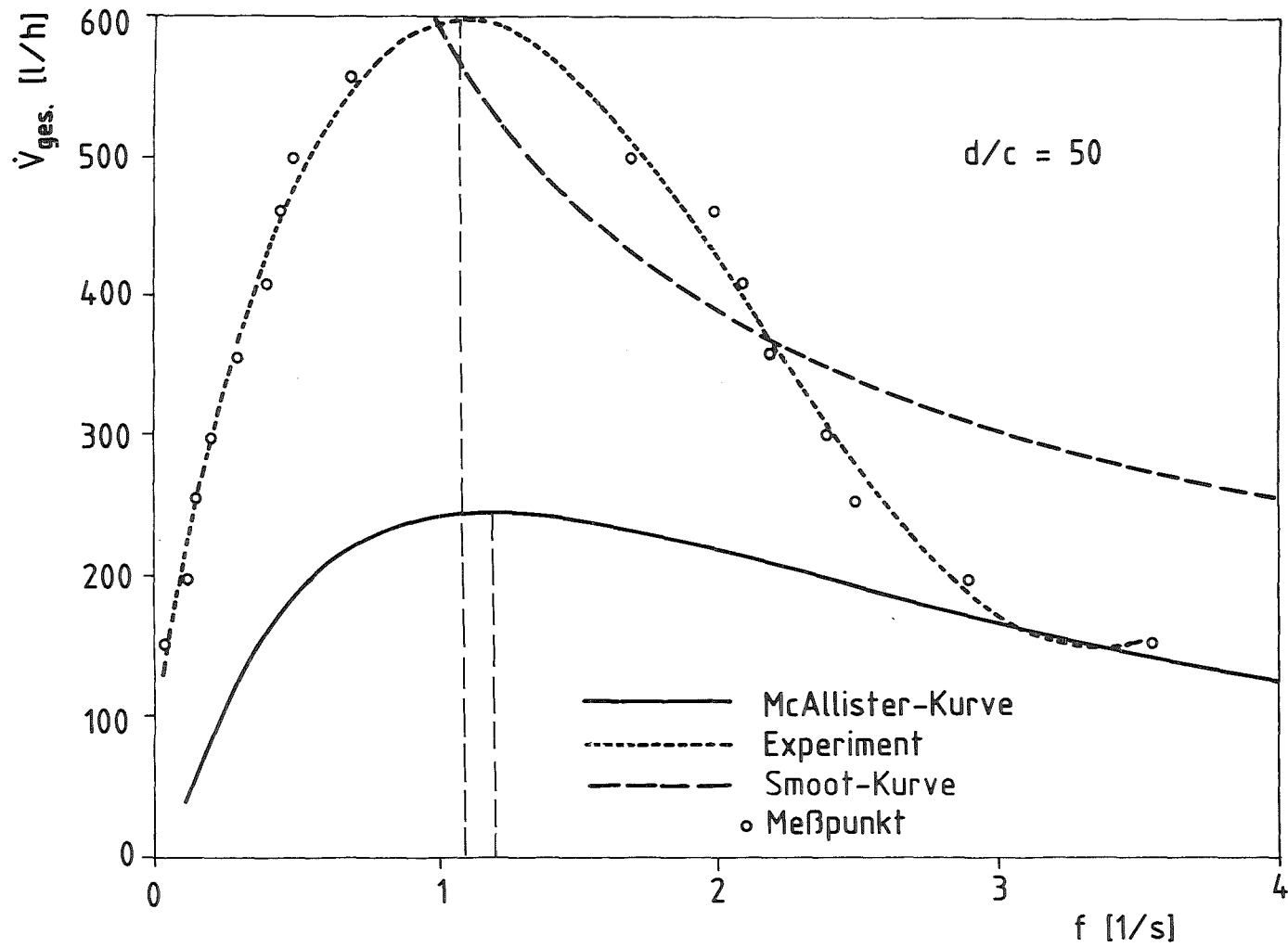


Abb. 4 Betriebsbereich der IRB-Kolonne, $L = 50$

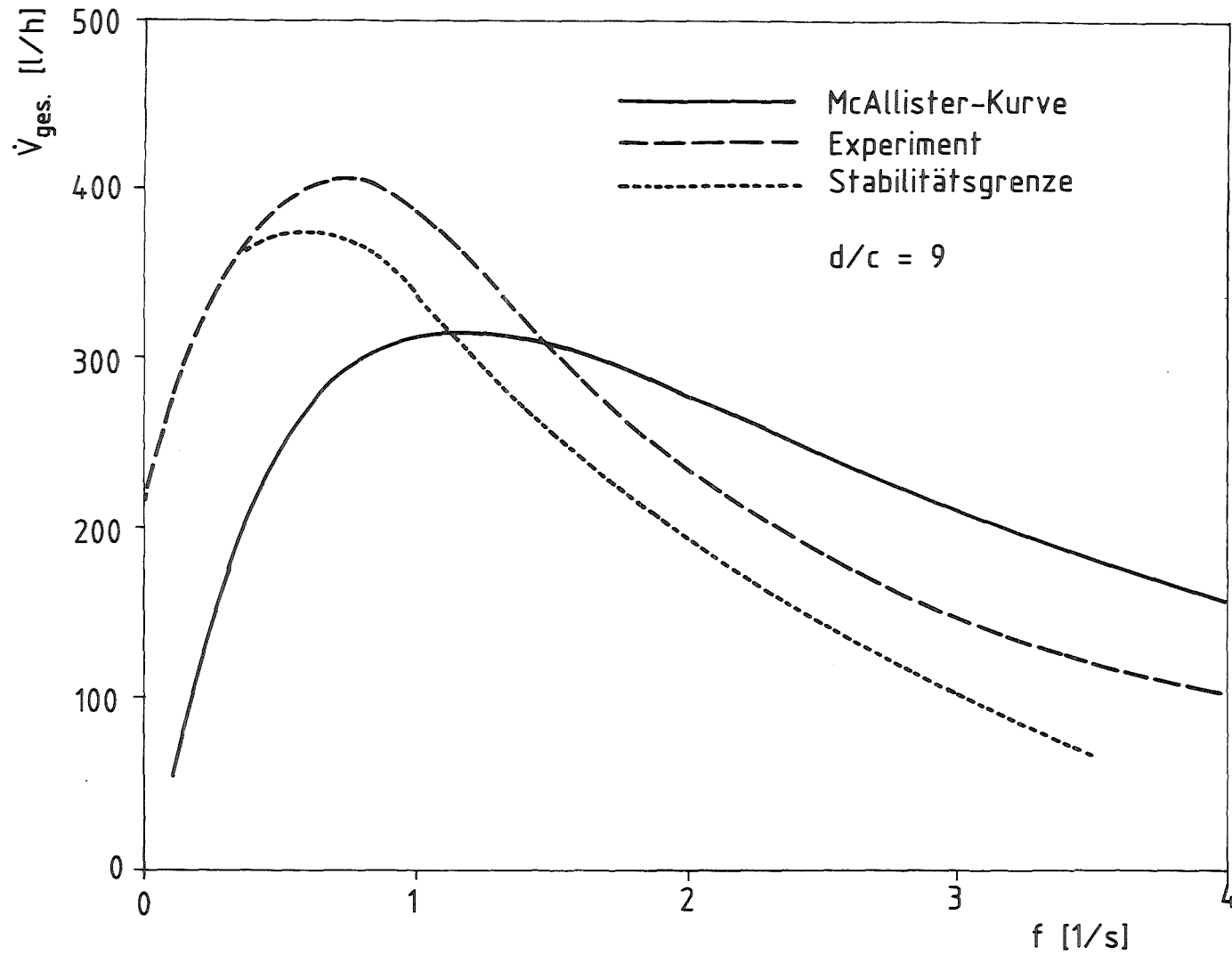


Abb. 5 Betriebsbereich der IRB-Kolonnen mit Düsenboden

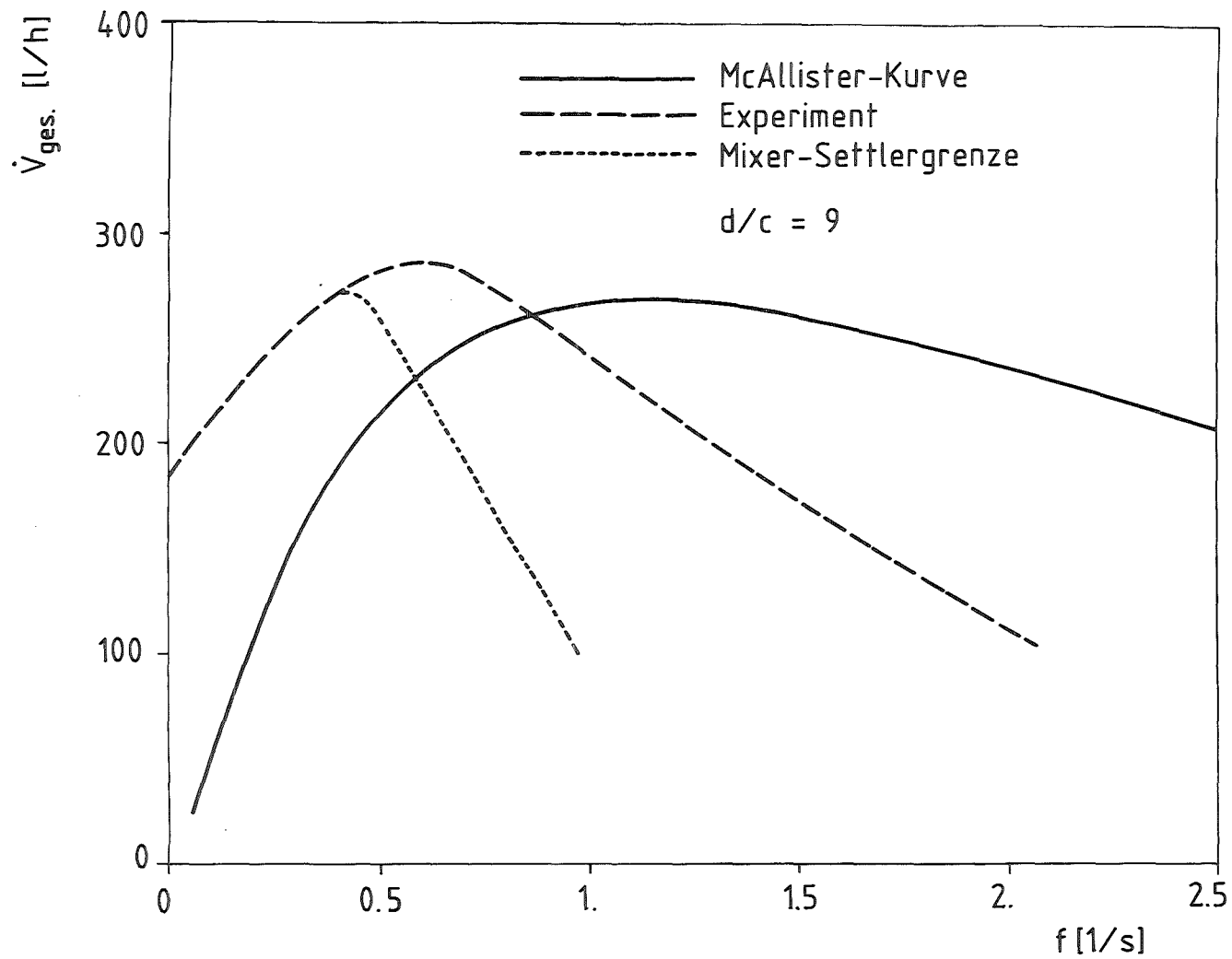


Abb. 6 Betriebsbereich der IRB-Kolonne mit Düsenboden
organisch-kontinuierliche Betriebsweise

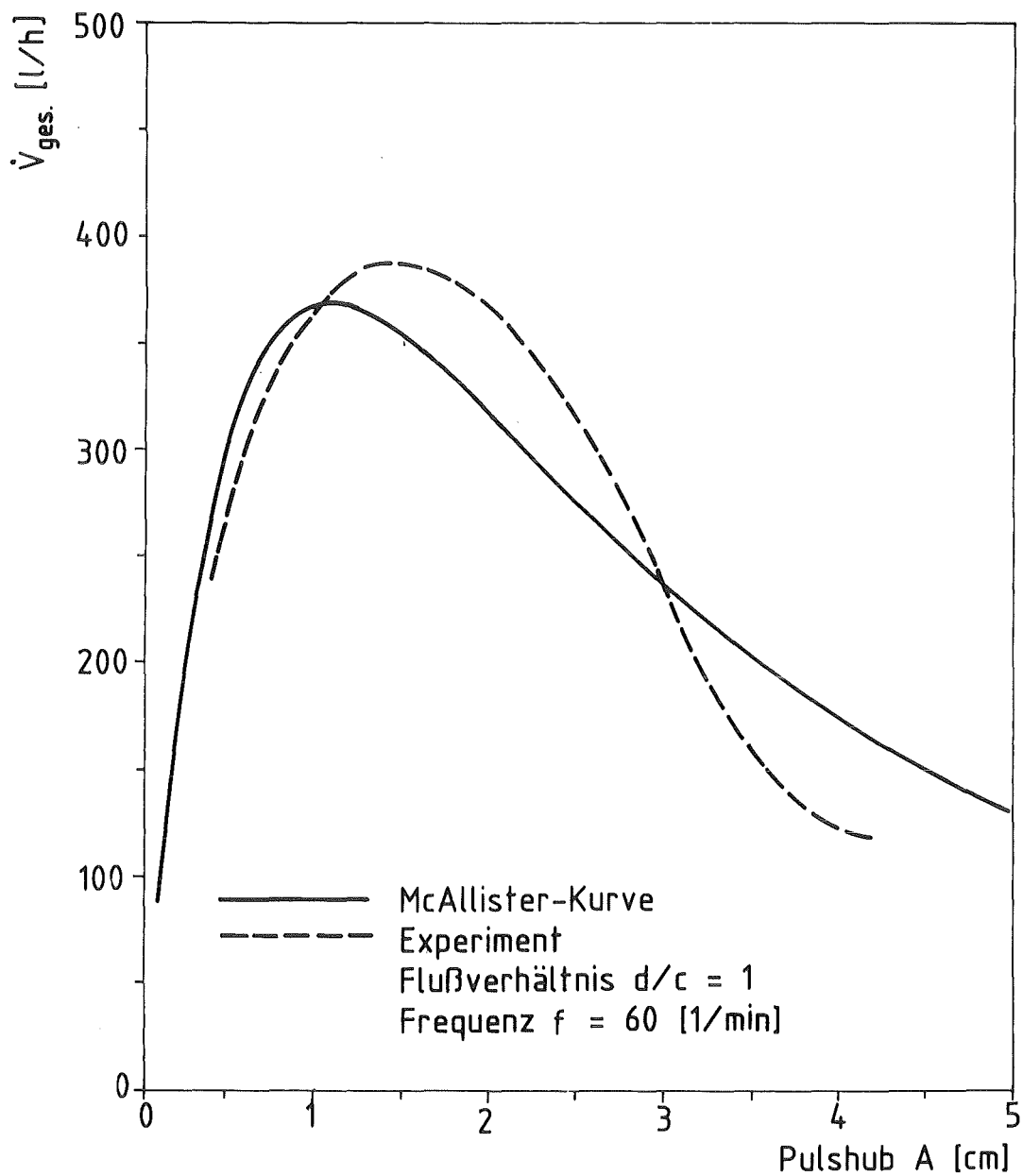


Abb. 7 Kolonne A-UTE, Vergleich Experiment-Rechnung

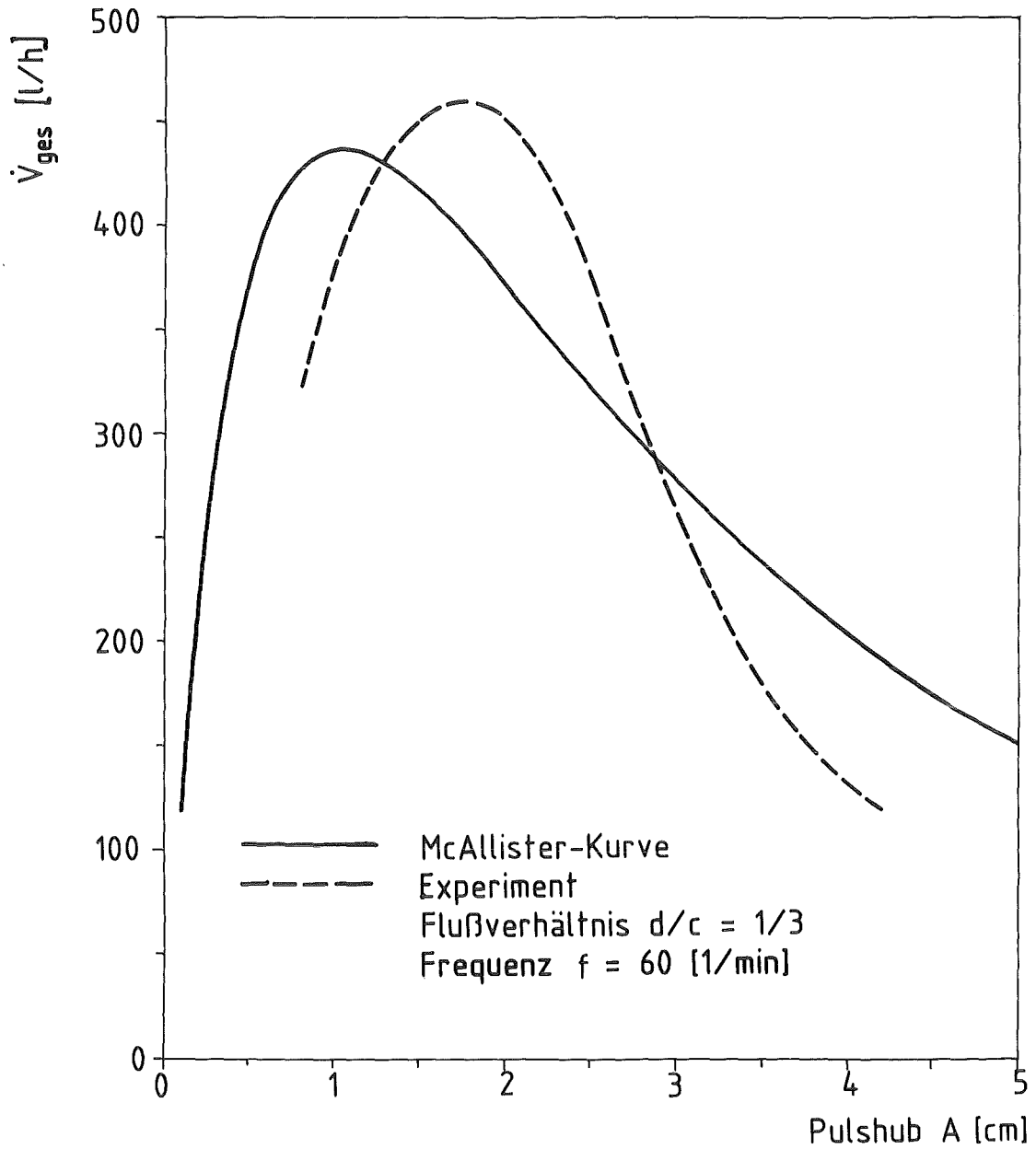


Abb. 8 Kolonne A-UTE bei verringertem Flußverhältnis

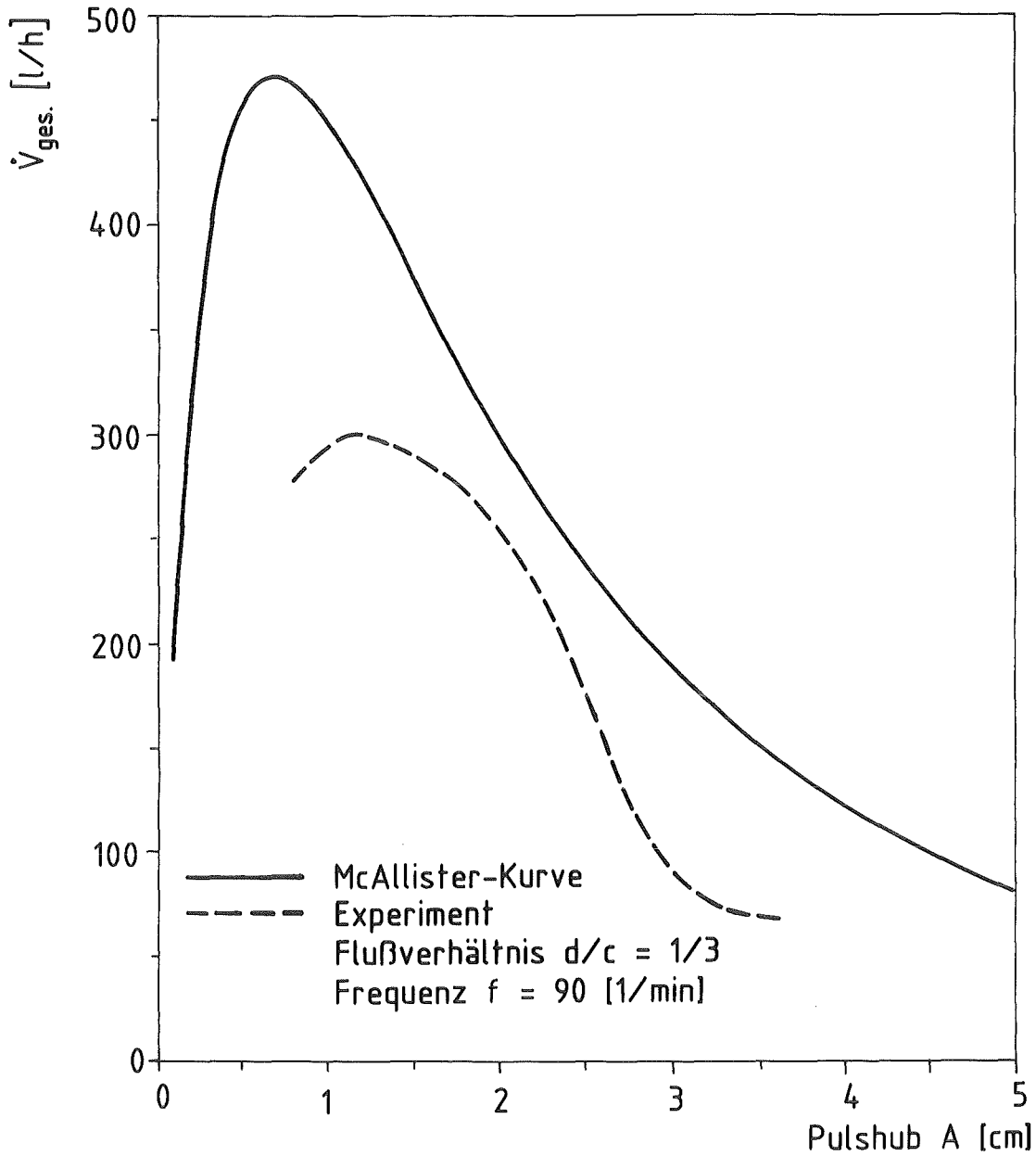


Abb. 9 Kolonne A-UTE bei höherer Frequenz

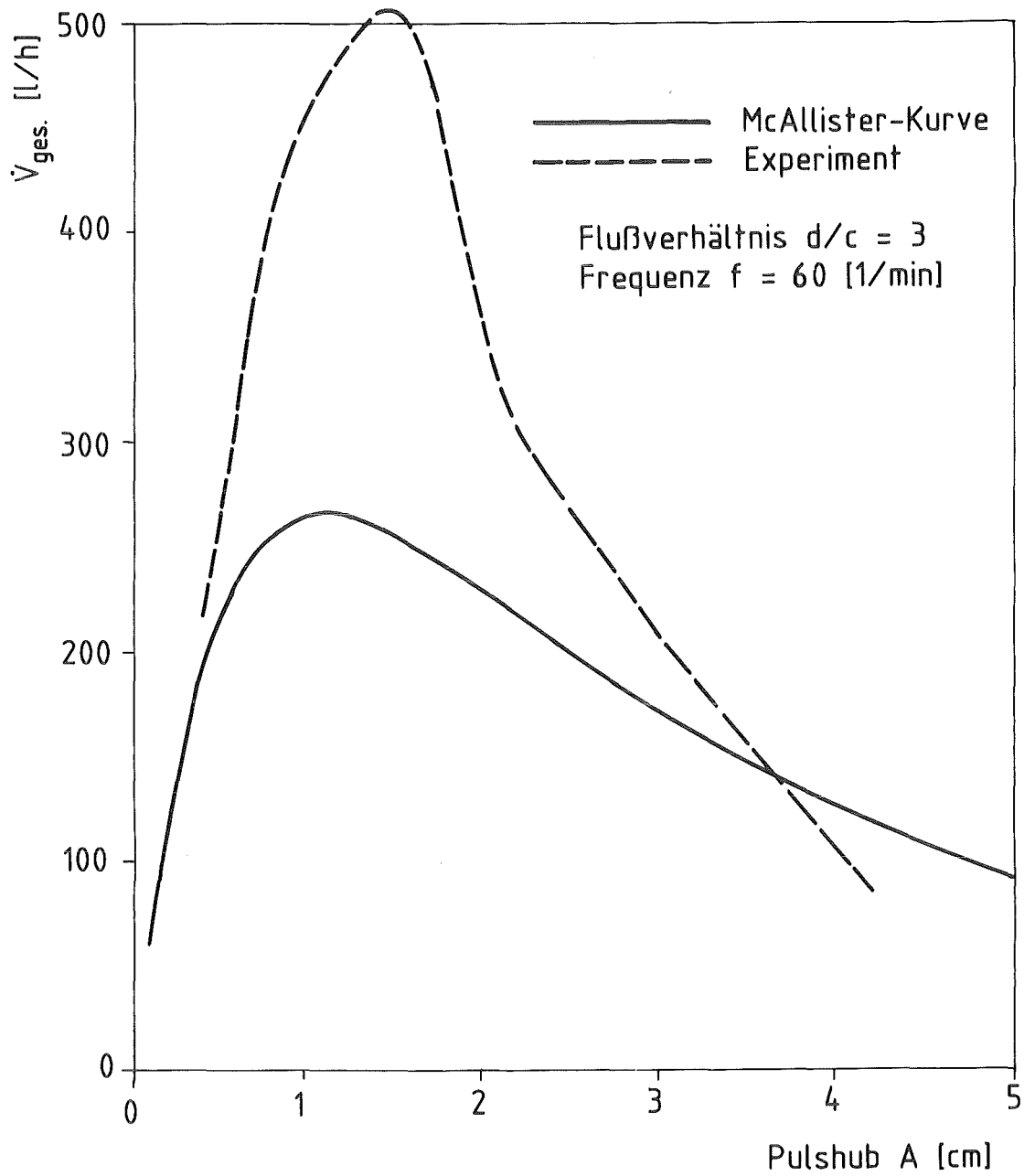


Abb.10 Kolonne KOMET I, Vergleich Experiment-Rechnung

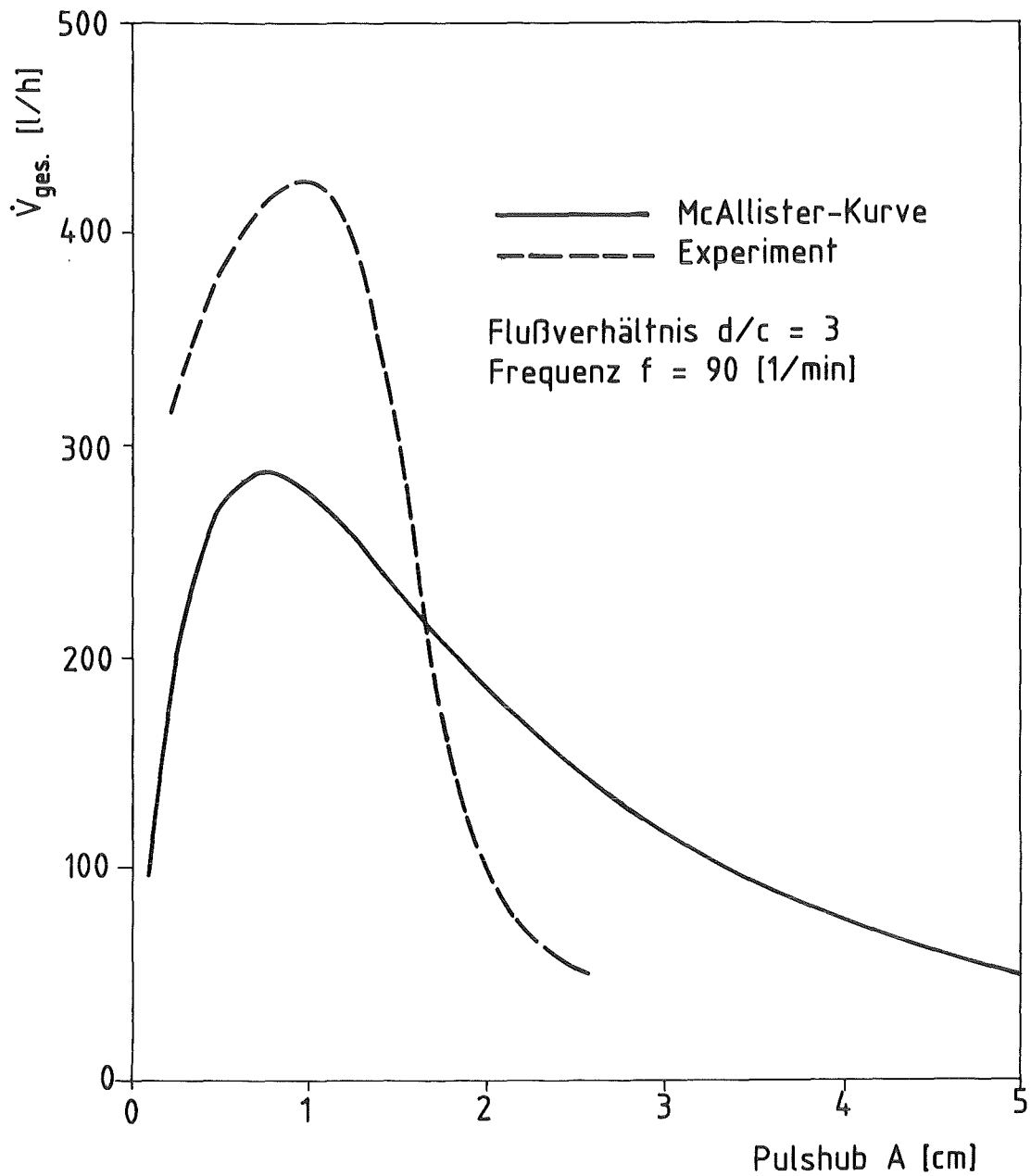


Abb.11 Kolonne KOMET I bei höherer Pulsfrequenz

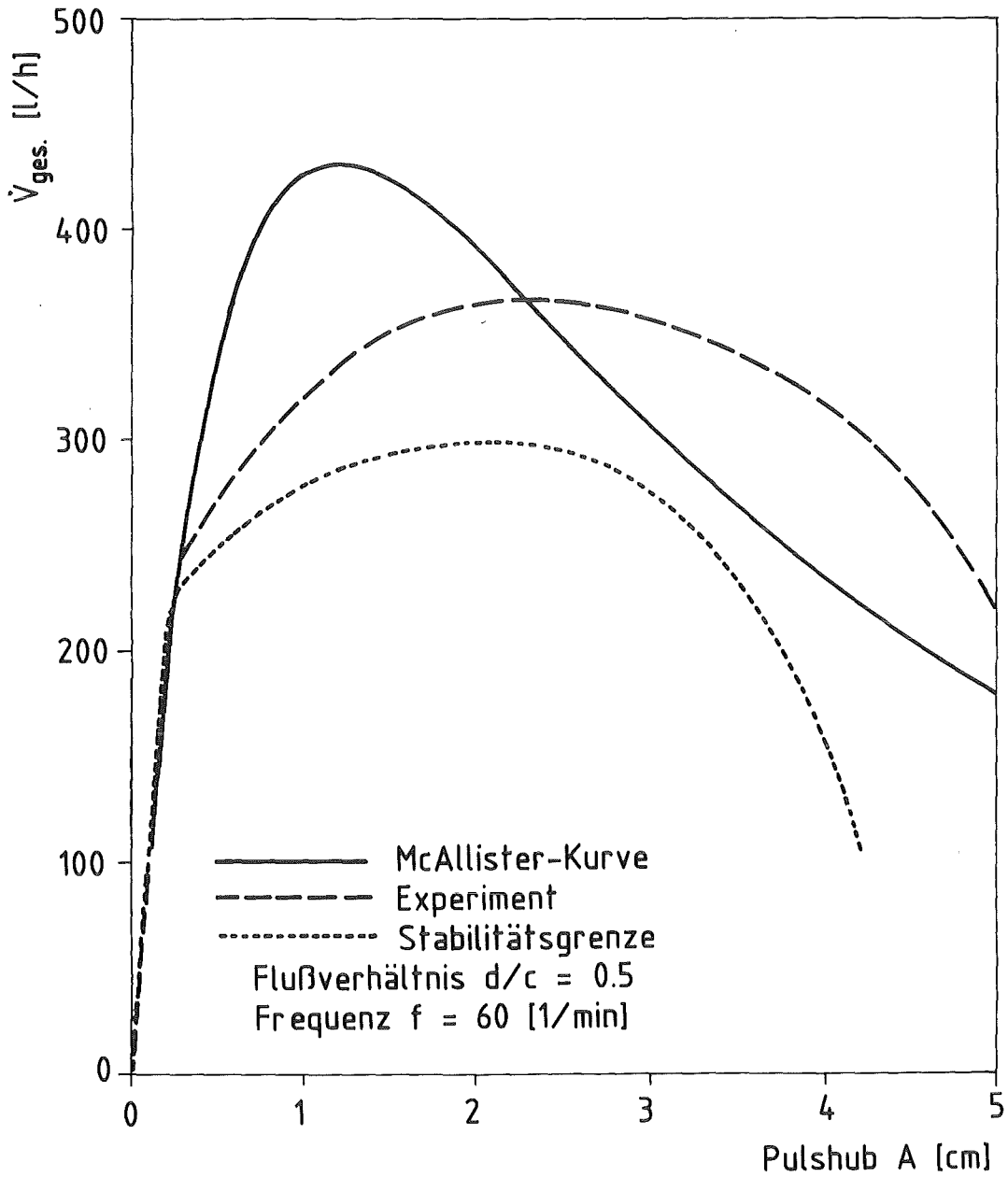


Abb.12 Kolonne TAMARA, Vergleich Experiment-Rechnung

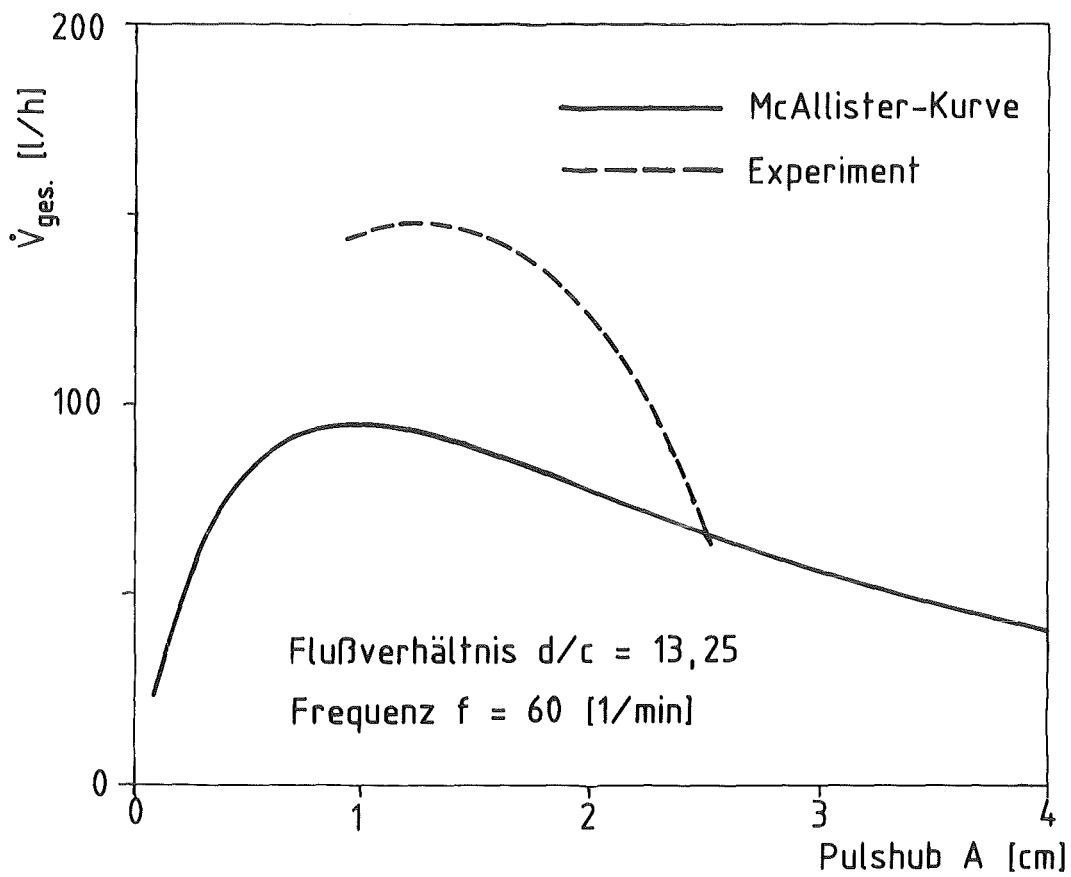


Abb. 13 Kolonne TI-ELKE II, Vergleich Experiment-Rechnung

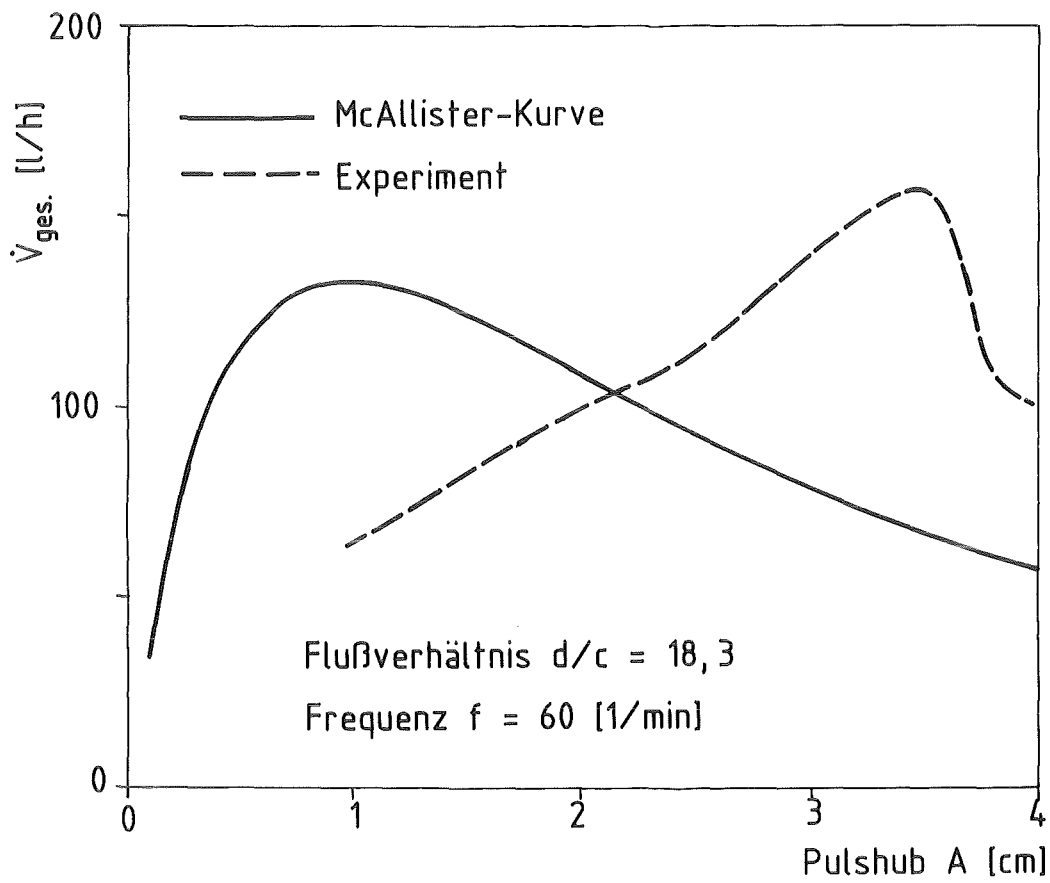


Abb.14 Kolonne GLAS-ELKE, Vergleich Experiment-Rechnung

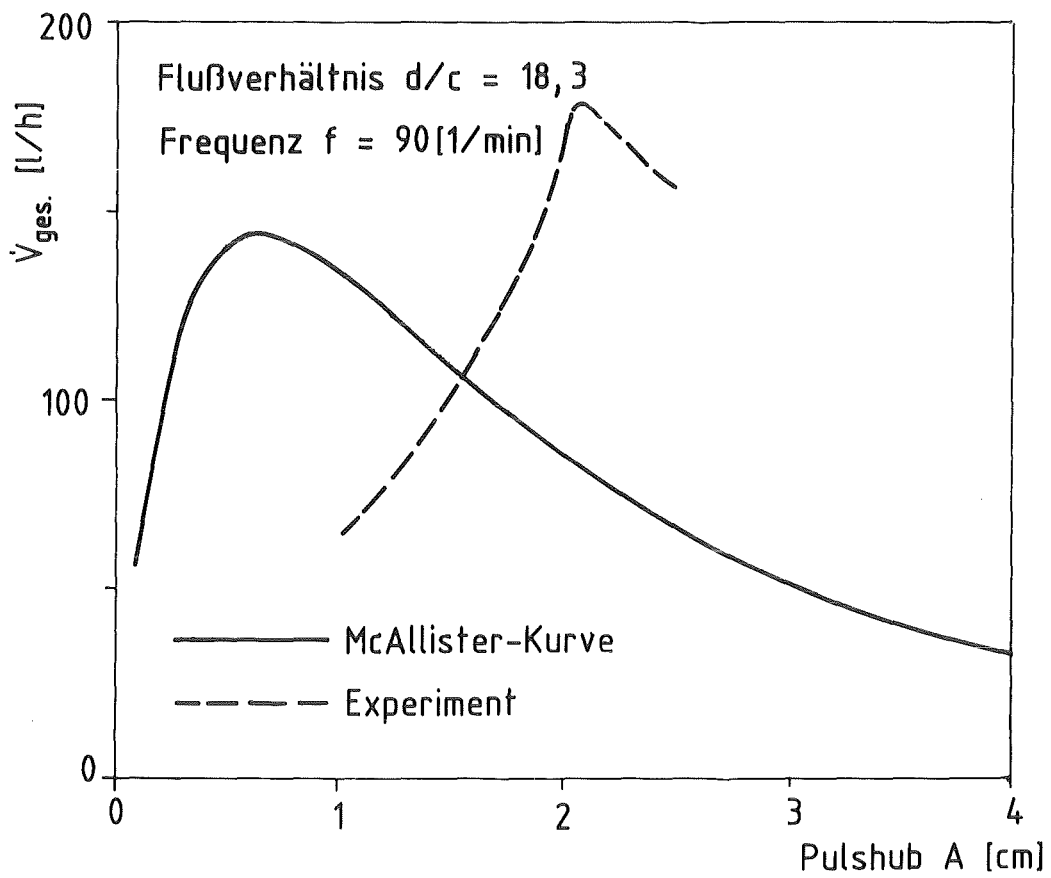


Abb. 15 Kolonne GLAS-ELKE bei höherer Pulsfrequenz

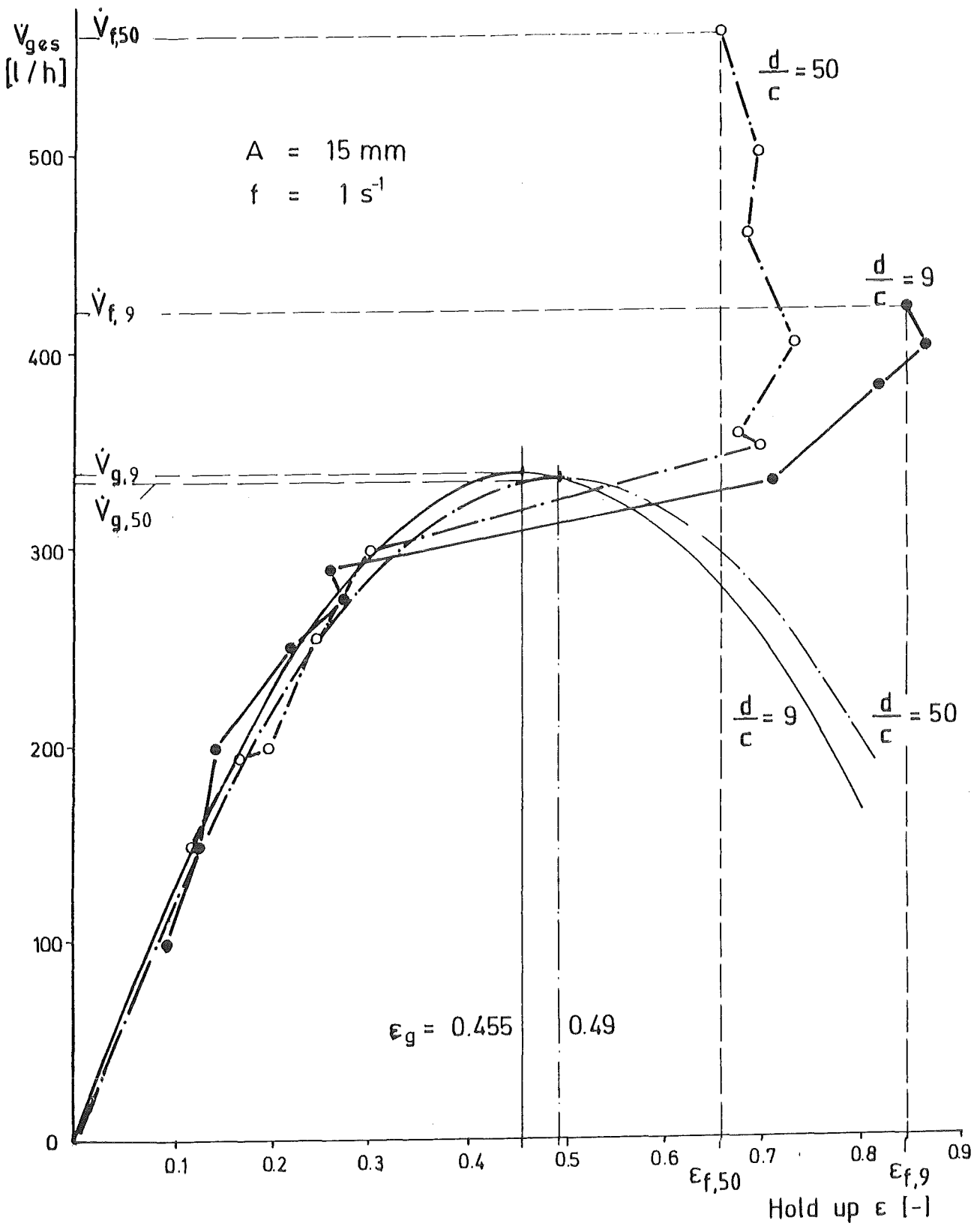


Abb. 16 Überprüfung der Theorie von Thornton
 Wässrig-kontinuierlicher Kolonnenbetrieb

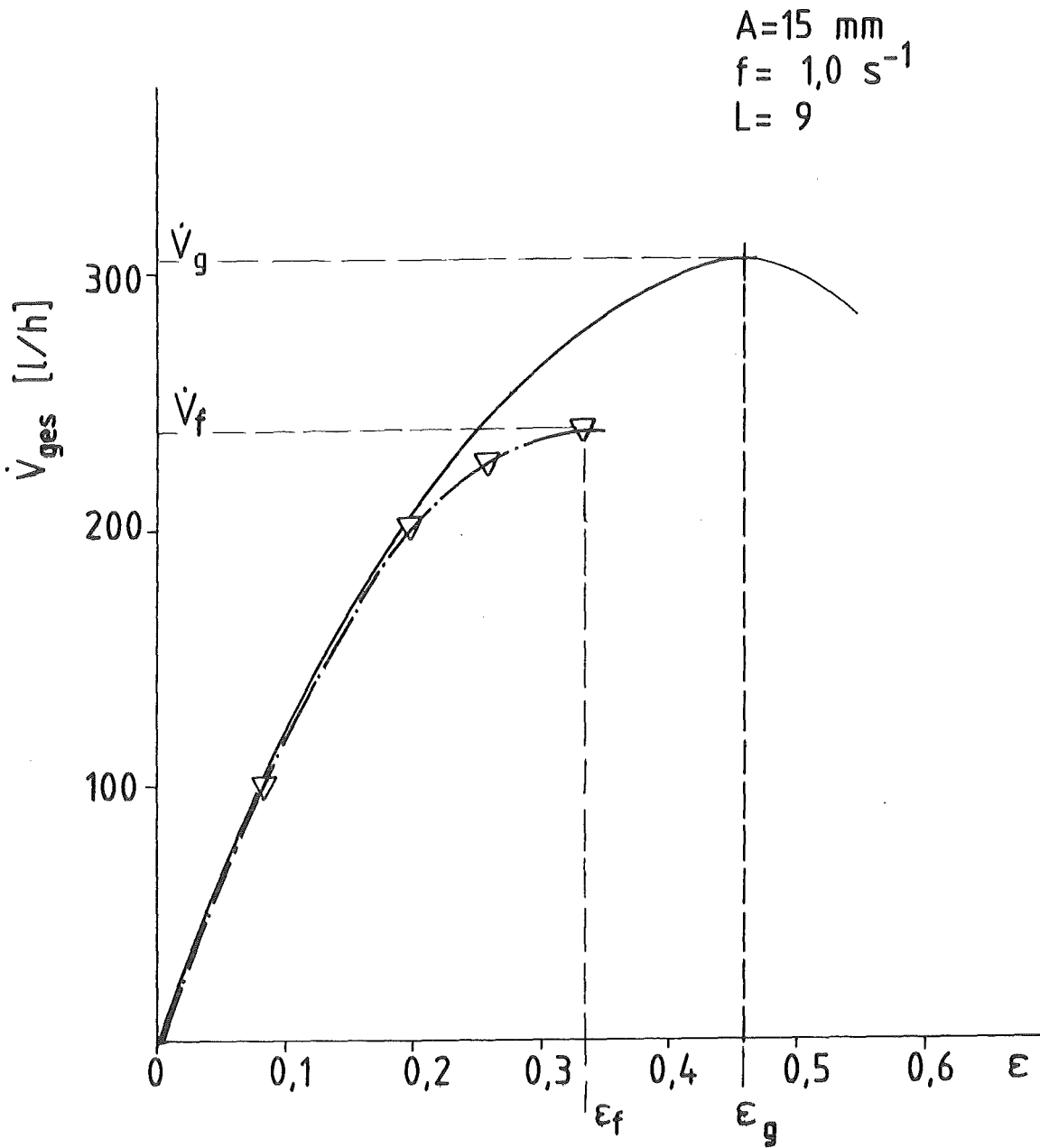


Abb. 17 Überprüfung der Theorie von Thornton
Organisch-kontinuierlicher Kolonnenbetrieb

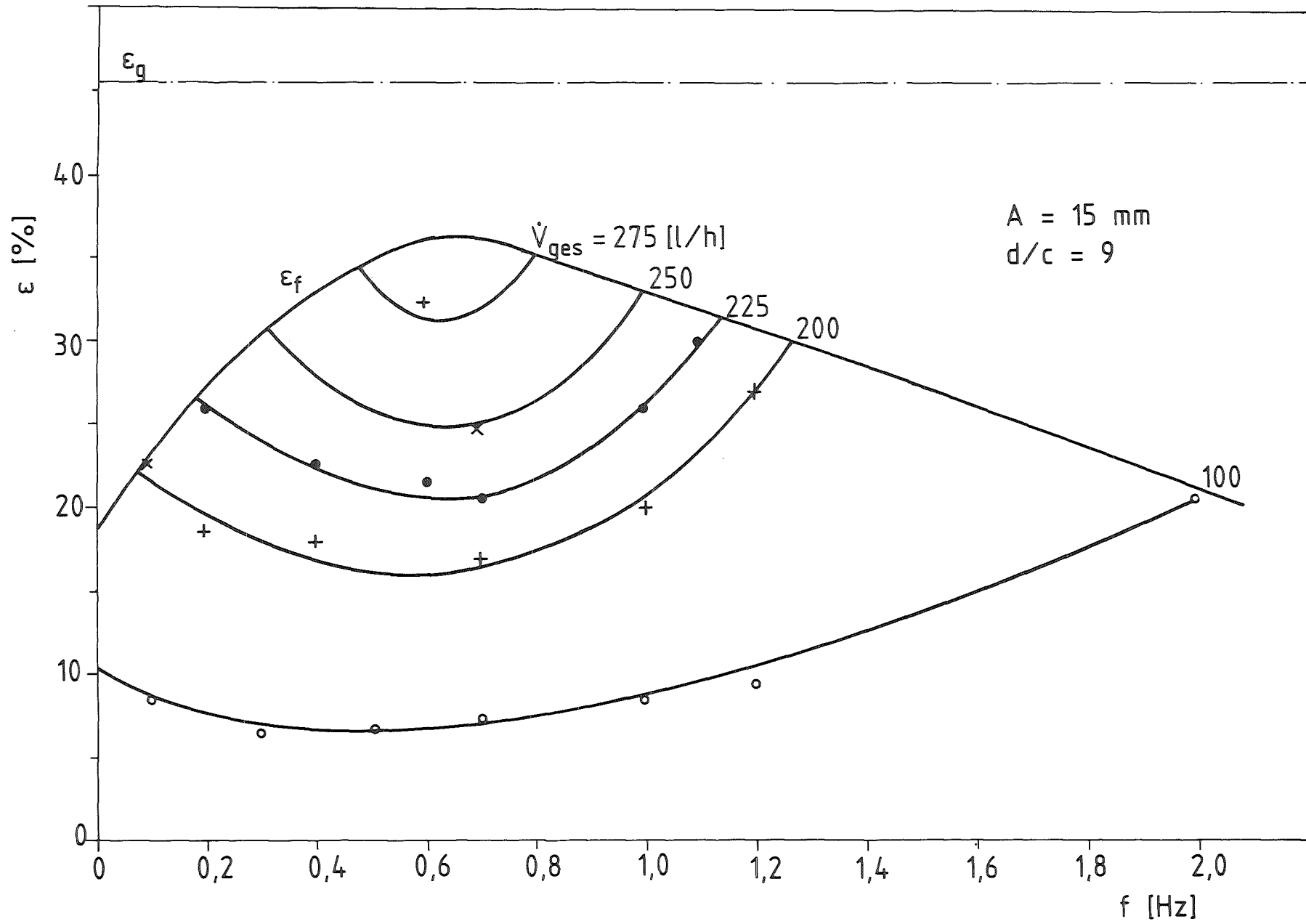
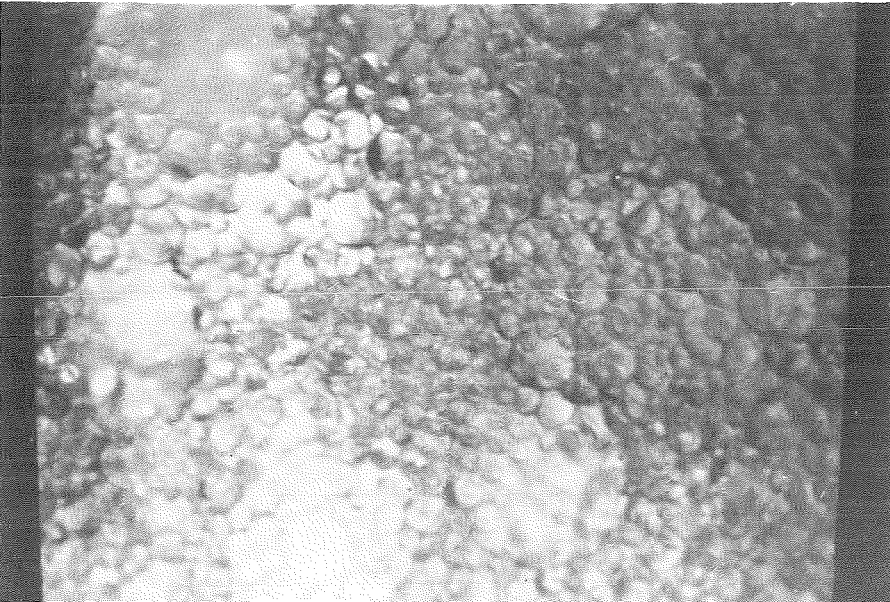


Abb.18 Einfluß der Pulsfrequenz auf den Holdup bei schwacher Koaleszenz



a) $\dot{V}_{\text{ges}} = 300$ [l/h]



b) $\dot{V}_{\text{ges}} = 200$ [l/h]

$d/c = 9$, $f = 1,8$ Hz, $A = 15$ mm, $\epsilon_B = 29\%$

Abb. 19 Tropfenbild im Dispersionsbereich und instabilen Arbeitsbereich

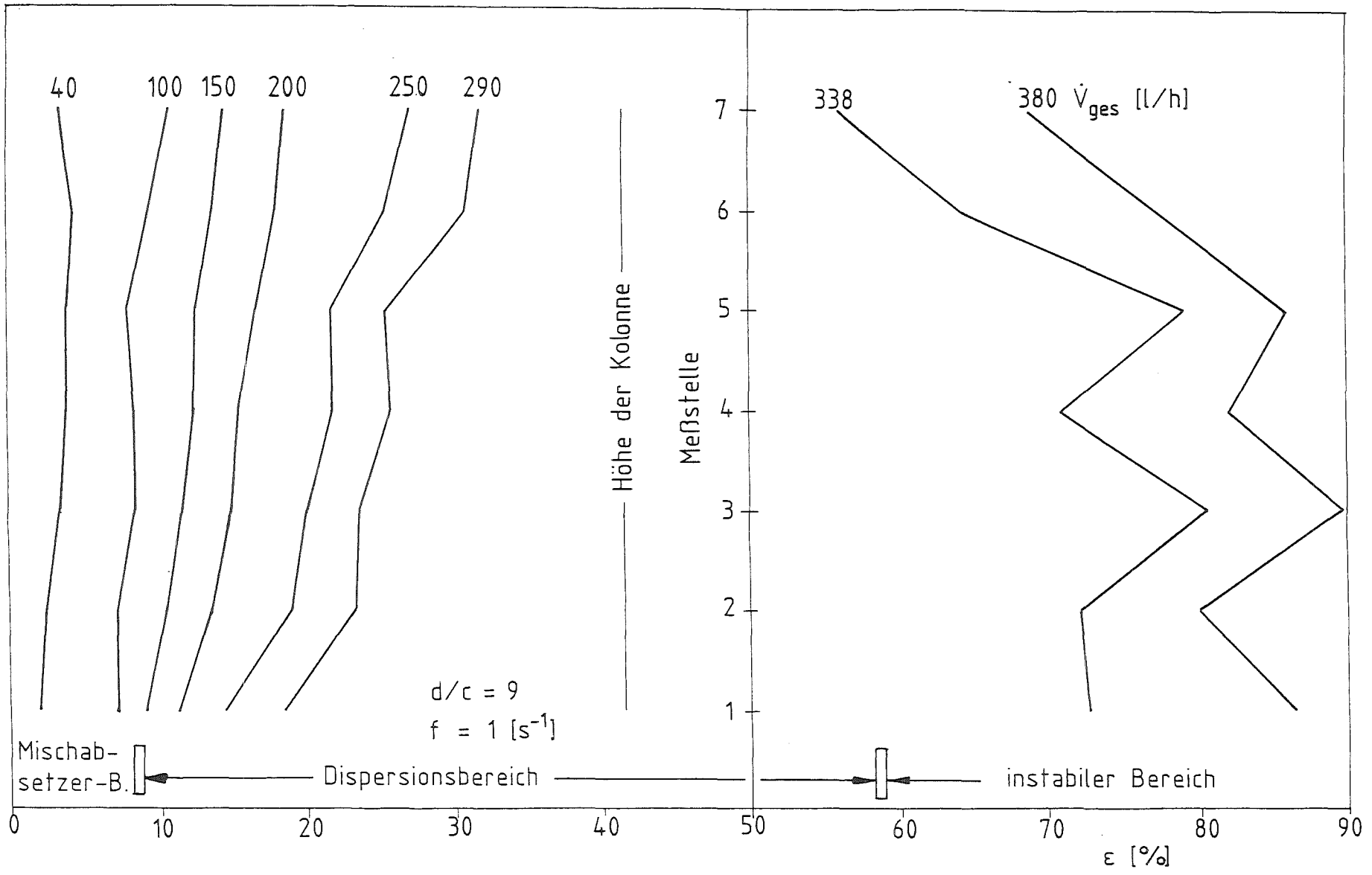


Abb. 20 Holdup-Verlauf entlang einer Kolonne bei verschiedenen Durchsätzen

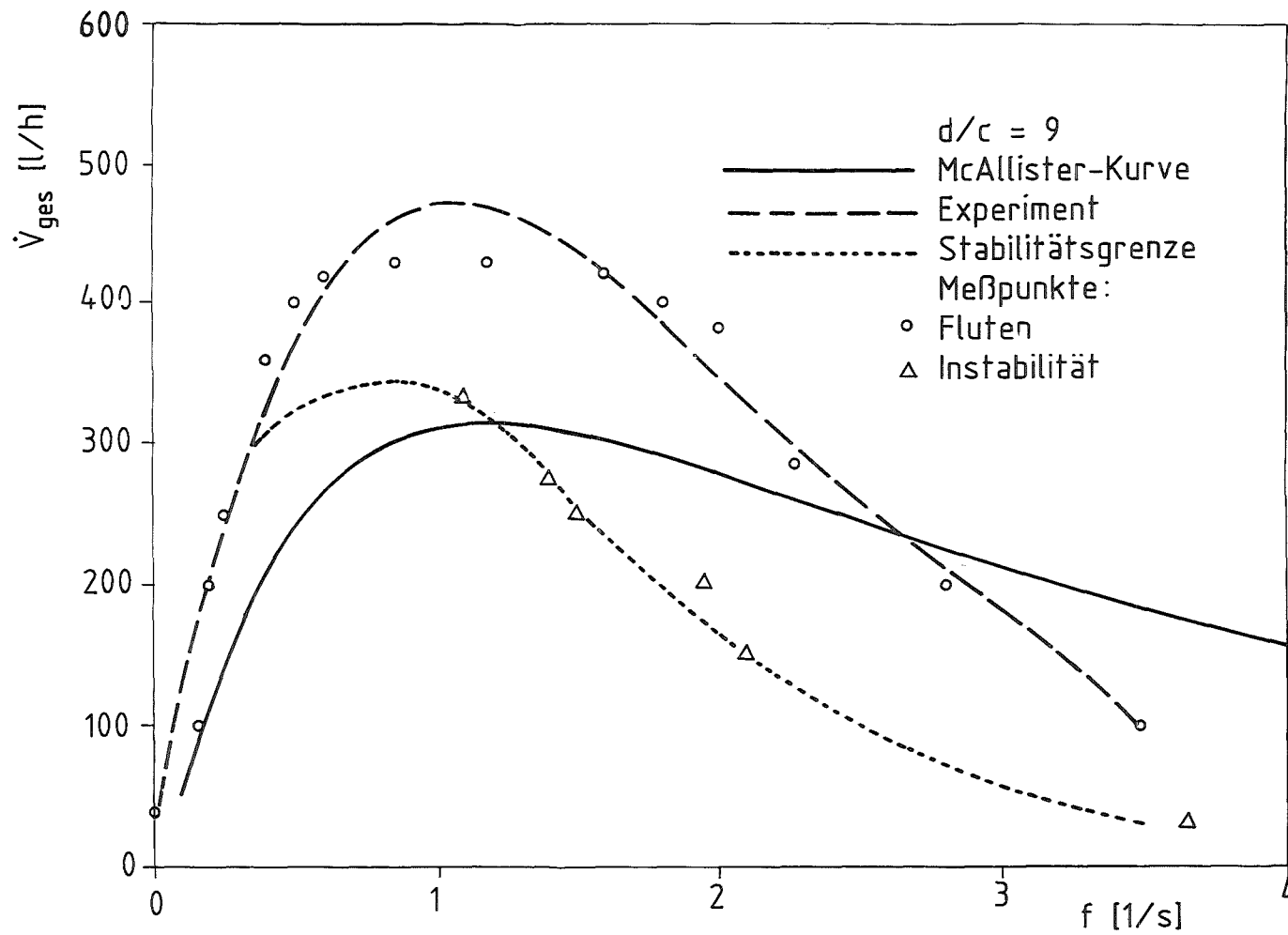


Abb. 21 IRB-Kolonne, instabiler Arbeitsbereich, $L = 9$

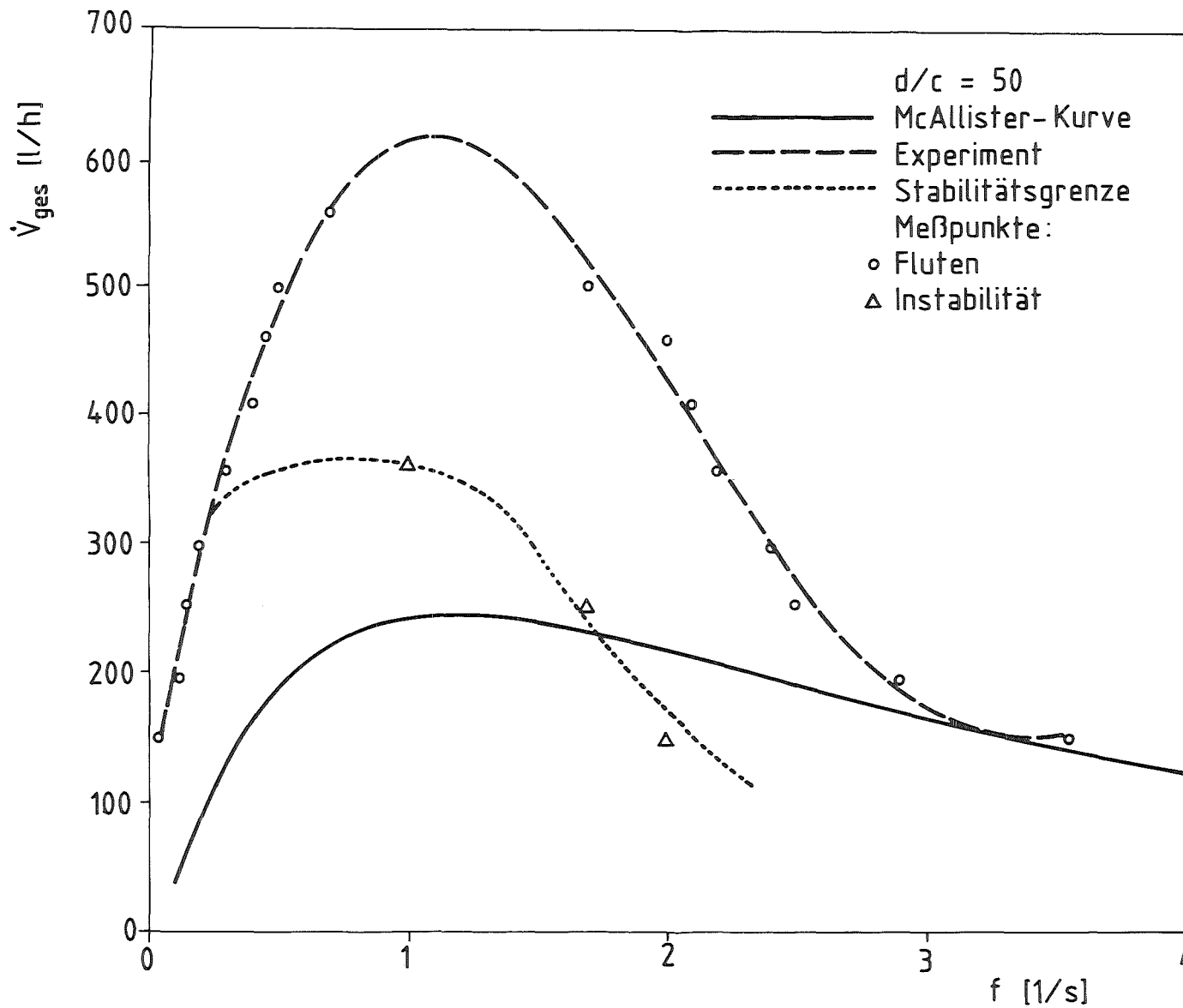


Abb. 22 IRB-Kolonne, instabiler Arbeitsbereich, $L = 50$

Anhang I

Um einen Überblick über den Kenntnisstand der Pulskolonnenforschung und ihre Entwicklungstendenz zu bekommen, sind Angaben zur Methodik der Forschung nicht nötig. Wenn es aber darum geht, die mitgeteilten Ergebnisse zu belegen, sind Einzelheiten der Ausarbeitung unumgänglich. Es handelt sich vorwiegend um die Arbeits- und Schlußweisen der mathematischen Statistik, die ohne einige Vorkenntnisse schwer lesbar sind. Dieser Teil der vorliegenden Arbeit sowie die Modellbildung von Pike (Abschnitt A2), die etwas außerhalb des hier gegebenen Rahmens liegt, werden deshalb im Anhang wiedergegeben.

Umfassend ist der Einsatz statistischer Methoden in der Arbeit von Groenier, McAllister und Ryon /17/. Die Schlußweisen der Autoren entspringen gelegentlich ingenieurmäßigem Denken, der Mathematiker wird davon nicht so begeistert sein. In der Verbindung der beiden wissenschaftlichen Disziplinen liegt jedoch die eigentliche Leistung der Arbeitsgruppe um McAllister. Die Ergebnisse werden hauptsächlich in tabellarischer Form gegeben. Die zugrundeliegenden Gedanken sollen nachfolgend aufgezeigt werden.

A1 Das Konzept der Arbeit von McAllister et al.

Ziel der Arbeit ist es, durch eine Regressionsanalyse eine Korrelation zu finden, welche die Datengruppe 1 möglichst gut repräsentiert. Die Abweichungen der gerechneten Flutpunktsdaten von den gemessenen werden mit verschiedenen statistischen Methoden bewertet. Die anderen Datengruppen sind aufgrund des zu geringen Umfanges des Versuchsmaterials einer abgesicherten Berechnung noch nicht zugänglich. Sie werden vorläufig durch Korrekturfaktoren für die Rechenergebnisse abgedeckt.

McAllister und die damalige Fachwelt glaubten, daß man mit den in der Einleitung zu Abschnitt 2 genannten 13 Parametern die Flutpunkte von Pulskolonnen beschreiben könne. Der Übergang zu dimensionslosen Kennzahlen bringt zwei Vorteile:

- die Zahl der Variablen wird verringert,
- und die sich ergebende Korrelation wird erfahrungsgemäß /5/ einfacher und genauer.

In ihrer Arbeit verwenden McAllister, Groenier und Ryon in der Regel (aber nicht ausschließlich) solche Kennzahlen und bestätigen diese Erfahrung. Eine Dimensionsanalyse der 13 Einflußgrößen auf der Basis der Längen-, Zeit- und Masseneinheit ergibt, daß sich das Problem durch zehn Variable erfassen läßt. Smoot et al. stellen fest (vergl. Abschnitt 2.2), daß die relative Leerrohrgeschwindigkeit am Flutpunkt u_f vom Kolonnendurchmesser D nicht beeinflußt ist; d.h. die Zahl der unabhängigen Variablen reduziert sich auf neun.

McAllister und seine Mitarbeiter hielten sich jedoch nicht an diese Zahl, sie untersuchten vielmehr Funktionen mit 2 bis zu 12 unabhängigen Variablen. Einige Beispiele von Variablen sind in Tab. A1 und A2 aufgeführt. Man sieht, daß man es auf jeden Fall mit einer mehrfachen (multiplen) Regressionsanalyse zu tun hat. Solche Mehrfachanalysen gestalten sich am einfachsten, wenn sie mit linearen Ansätzen durchgeführt werden können. Ein Blick auf die Form der erwarteten Kurve (Abb. 1) zeigt jedoch, daß dies nicht möglich ist. Der Übergang zu Logarithmen linearisiert das Problem, weshalb in Tab. A1 und A2 nur logarithmische Variable aufgeführt sind. Aus dieser Betrachtung sollte festgehalten werden, daß die Regressionsanalyse dem Benutzer zwei Freiheitsgrade läßt, mit denen er die Form der Kurve wesentlich und die Genauigkeit des Ergebnisses bis zu einem gewissen Grade beeinflussen kann: nämlich die Wahl des Ansatzes und der Variablen.

Kurz zusammengefaßt ist McAllister wie folgt vorgegangen:

- Die abhängige Variable wurde mit zwei verschiedenen Methoden beurteilt:
 - a) Das Analyseprogramm lieferte den Korrelationskoeffizienten R , der den Anpassungsgrad des mathematischen Ansatzes an die experimentellen Daten beschreibt.
 - b) Eine Varianzanalyse wurde so angelegt, daß sie den Anpassungsfehler gegenüber dem Experimentierfehler bewertete.

- Die Bedeutung der unabhängigen Variablen wurde ebenfalls an der Größe des Korrelationskoeffizienten R gemessen.

- Aus den vielen untersuchten Ansätzen wurden die Gleichungen mit $R > 0,9$ ausgewählt und die Datengruppe 1 nachgerechnet. Neben den bekannten Beziehungen von Thornton, Pike, Smoot et al. kamen eine Gleichung mit besonders hohem Korrelationskoeffizienten und zwei mit kleinen mittleren Abweichungen von den experimentellen Flutpunktsdaten in die engere Auswahl. Für diese 6

Gleichungen wurden dann die Abweichungen zu den experimentellen Daten der Gruppe 1 festgestellt. Aus der Beurteilung des Vertrauensintervalls dieser Abweichung, ihres Mittelwerts und ihrer Streuung, konnte eine Gleichung zur Berechnung von Flutpunktsdaten empfohlen werden, die später als McAllister-Gleichung bekannt geworden ist.

Al.1 Auswahl der Variablen

Al.1.1 Abhängige Variable

Es wurden 26 abhängige Variable Y untersucht, alle waren als Logarithmen definiert, bis auf vier sind alle dimensionslos. Darunter befinden sich auch die von Swift, Thornton, Pike und Smoot eingeführten Größen. Die gesuchten Größen (Tab. Al) werden in Form einer Leerrohrgeschwindigkeit angesetzt oder als charakteristische Geschwindigkeit, die mit der Flußgleichung (8) den Durchsatz am Flutpunkt ergibt. Diese Geschwindigkeiten werden mit der Pulsvolumengeschwindigkeit $f A$ oder davon abgeleiteten Mittelwerten dimensionslos gemacht. McAllister bevorzugt dimensionslose Variable und vermeidet die Einbeziehung von Stoffwerten in abhängige Variable. Während sich die erste Forderung in Wissenschaft und Technik bewährt hat, läßt sich die zweite nicht begründen.

Die gesammelten Flutpunktsdaten werden nun in die verschiedenen Variablen umgerechnet, die Zahlenwerte in 25 gleich große Klassen eingeteilt und Häufigkeitsverteilungen für jede Variable erstellt. Damit kann geprüft werden, inwiefern diese Verteilungen der Normalverteilung entsprechen. Diese Untersuchung ist notwendig, da sowohl die Regressionsrechnung als auch die verwendeten Testverfahren auf der Normalverteilung basieren. Hier zeigt sich, daß die von Pike gewählte Variable Y_3 schlecht paßt und deshalb keine gute Korrelation erwarten läßt.

Um die Qualität abhängiger Variabler mittels der Regressionsanalyse zu bestimmen, werden die Korrelationskoeffizienten für die zu untersuchenden Größen auf der Basis eines festen Satzes unabhängiger Variabler errechnet. Wesentliche Ergebnisse sind:

- Direkte physikalische Größen (z.B. Leerrohrgeschwindigkeiten oder die charakteristische Geschwindigkeit) eignen sich wenig. Besser sind dimensions-

lose Kennzahlen; eine weitere Verbesserung erreicht man durch Übergang auf die Logarithmen.

- Mit willkürlich gebildeten Kennzahlen wurden häufig niedrige Korrelationskoeffizienten erzielt.
- Die Einführung des Holdup am Flutpunkt ε_f , was meist gleichbedeutend ist mit dem Übergang von der Leerrohrgeschwindigkeit zur integralen Fließgeschwindigkeit, bringt nur unwesentliche Verbesserungen.
- Beschränkt man sich auf die obere Flutgrenze (rechter Ast der Flutkurve), so bewährt sich die von Thornton eingeführte Kennzahl Y_1 .
- Die höchsten R-Werte erzielt man regelmäßig mit den Variablen Y_7 und Y_9 , die den Flutdurchsatz auf den theoretisch höchsten aus Pulsation und Phasendurchfluß berechneten Volumenstrom beziehen.
- Als ebenfalls brauchbar erweist sich Y_8 . Hier ist der Flutdurchsatz durch die charakteristische Geschwindigkeit v_0 ersetzt.
- Die von Pike benutzte Variable Y_3 beschreibt zwar die Stoffsysteme Benzol/-Wasser und Trichloräthylen recht gut, bewährt sich aber allgemein nicht.

A1.1.2 Unabhängige Variable

Die Beurteilung der 35 unabhängigen Variablen X (Beispiele in Tab. A2) erfolgte im wesentlichen nach denselben Methoden wie die der Y-Größen. So wurde in einer Korrelation nur die Variable, die getestet wurde, durch eine andere ersetzt und ihr Einfluß auf den Korrelationskoeffizienten R bewertet. Wie bei den abhängigen Variablen waren die Verteilungen logarithmisch definierter Größen meist näher an der Gauß-Verteilung als die der Versuchsparameter. Sogenannte Ausreißer, wie in Abb. A1 für die Dichte der Datengruppe 1 dargestellt, die eliminiert werden müssen, sind im logarithmischen Maßstab seltener.

Berücksichtigt man bei der Bildung von Kennzahlen physikalische Überlegungen, so findet man z.B. den Widerstandskoeffizienten einer starren Kugel (oder eines Tropfens), die Kapillarzahl oder Kräfteverhältnisse, die mit den Namen Weber, Reynolds, Froude und Ohnesorge verbunden sind. Aber die Modellierung ging noch weiter in Einzelheiten: Thornton führte die auf die Masseneinheit bezogene Verlustleistung des Pulses Ψ nach Gleichung (16) ein, Pike und seine Mitarbeiter berechneten für einen Pulszyklus zwei verschiedene Mittelwerte Π und Δ der zusammengefaßten Puls- und Leerrohrgeschwindigkeiten des Kolonneninhalts in beide Richtungen /27/, d.h. Π_c , Δ_c für die Fließrichtung der kon-

tinuierlichen Phase und Π_d , Δ_d für die der dispersen Phase (näheres im Abschnitt A2), und schließlich gab Claybaugh für die untere Flutgrenze die entsprechende Leerrohrgeschwindigkeit $u'_{rel} = u'_d + u'_c$ in Abhängigkeit von den Pulsdaten und vom Flußverhältnis an /12/.

Zur Bildung von Kennzahlen stehen nun diese verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten, die integrale Fließgeschwindigkeit $u_c/(1-\varepsilon_f)$ bzw. u_d/ε_f und die charakteristische Geschwindigkeit v_o nach Gleichung (12) zur Verfügung. Ferner werden die Summen oder Mittelwerte der mit c und d indizierten Geschwindigkeiten bzw. Mittelwerte der Geschwindigkeitsquadrate benutzt (Tab. A2). Daneben gibt es noch eine andere Mittelwertbildung: Für den Kolonneninhalt werden Durchschnittswerte der Dichte ρ und der Zähigkeit μ entsprechend dem Volumenverhältnis der beiden Phasen $\varepsilon_f/(1-\varepsilon_f)$ berechnet.

Alle diese Möglichkeiten wurden genutzt und eine Vorauswahl von 35 Variablen getroffen. Auf Pike geht die Vorstellung zurück, daß man den ganzen Betriebsbereich mit einer Flutkurve nur dann umschreiben kann, wenn man in die Korrelation Kombinationen von Kennzahlen, d.h. Produkte, Quotienten und höhere Potenzen einbaut /27/. Solche Kombinationen sind auf vielfältige Weise möglich und man kommt zu einer riesigen Zahl von Termen, die wenigstens mit einem Rechenlauf des Analyseprogramms gegeneinander getestet werden sollten. Auf der Suche nach Möglichkeiten, diese Arbeitsflut einzudämmen, boten sich zwei Wege an:

- Hatte eine Variable eine von der Normalverteilung stark abweichende Häufigkeitsverteilung über die Datengruppe 1, so wurde sie nur selten in Betracht gezogen.
- Das Analyseprogramm wichtet die einzelnen Terme, indem sie in der Reihenfolge ihres Beitrages zur Regression ausgegeben werden. Dieser Beitrag kann am zugehörigen Korrelationskoeffizienten R abgelesen werden, der unter Einschluß aller voranstehenden, also wichtigeren Terme errechnet wird. Hat sich also ein Term öfters als unwirksam in Sinne der Regression erwiesen, wurde er für die weitere Arbeit fallen gelassen.

Korreliert man die Versuchsparameter direkt miteinander, so ergibt sich $R=0,663$. Der Übergang zu dimensionslosen Kennzahlen bringt wieder eine Verbesserung und die Umwandlung in Logarithmen erhöht R in jedem Fall bedeutend. Die logarithmischen Kennzahlen haben durchweg die höchsten Gewichte in einer Korrelation. Weitere Erkenntnisse dieser Studie sind:

- Als wichtigste Größen stellen sich die logarithmischen Formen des Widerstandskoeffizienten (X_{20}), der Kapillarzahl (X_{21}) und des Verhältnisses A/S (X_{23}) heraus.
- Es wurde auch eine andere Art von Kenngrößen getestet, nämlich der Logarithmus der algebraischen Kombination einiger Kenngrößen. Dies läßt sich jedoch nach den Gesetzen der Algebra vereinfachen, z.B. ist $[\ln(e^{X_{22}} \cdot e^{X_{23}})]^5$ oder $[\ln(u_c/u_d \cdot A/S)]^5 = (\ln u_c/u_d + \ln A/S)^5$ oder $(X_{22} + X_{23})^5$. Erwartungsgemäß ließ sich mit diesen komplexen Variablen keine Verbesserung erzielen.
- Dividiert man Leerrohrgeschwindigkeiten in den Kennzahlen durch das Freiflächenverhältnis ϵ_B (d.h. man geht auf die Geschwindigkeit in den Bohrungen der Zwischenböden über), so erzielt man immer eine Verbesserung der Korrelation. Dies ist eine Bestätigung der physikalischen Vorstellung, daß sich der Dispersionsvorgang hauptsächlich in der Nähe der Zwischenböden abspielt. Diese Verbesserung wird aber nur erzielt, wenn als abhängige Variable des Ansatzes schon eine passende Größe gewählt wurde. Zum Beispiel vermindert sich R , wenn man ϵ_f in einem Ausdruck verwendet, in dem der Flutdurchsatz durch Y_{12} ($= \ln v_0$) ausgedrückt wird.

Das letzte Beispiel zeigt, daß man mit der Regressionsanalyse streng genommen einzelne Variable nicht bewerten kann, man beurteilt mehr oder weniger den ganzen Ansatz.

Al.2 Beurteilung verschiedener Ansätze für die Flutkorrelation

Bleibt man bei logarithmischen Variablen, so ergibt die lineare Beziehung eine Exponentialkurve, wie sie z.B. Thornton in /7/ und Smoot et al. in /28/ veröffentlicht haben, die nur die obere Flutgrenze beschreiben kann. Einer Anregung von Pike folgend /27/, wurden deshalb von Anfang an Taylorreihen angesetzt. Zunächst waren es einfachere Polynome 2. Grades mit 3 Variablen, mit deren Hilfe verschiedene Kombinationen von Kennzahlen überprüft wurden. Später wurden Polynome mit bis zu 6 Variablen und bis zum 5. Grad herangezogen. Nun hat z.B. ein Polynom 5. Grades mit 4 Variablen 126 Glieder. Deshalb wurden von der Systematik der Taylorreihen Abstriche gemacht:

- durchschnittlich wurde mit 8 bis 20 Termen gerechnet;
- gemischte Glieder bestehen nur aus 2 Variablen (d.h. Terme wie z.B. $X_1 \cdot X_4 \cdot X_6$ werden weggelassen);

- wenn es physikalisch sinnvoll ist, werden Quotienten anstelle von Produkten verwendet.

An einem Beispiel wurde durch sukzessives Kürzen des Ansatzes um das Glied mit dem geringsten Gewicht gezeigt, daß der Korrelationskoeffizient erst dann stärker beeinflußt wird, wenn der Ansatz weniger als sechs bis 10 Glieder umfaßt (konkret: die Reduktion des Ansatzes von 15 auf 7 Terme verminderte R um 0.005). Die Rangordnung der Variablen bleibt dabei erhalten. Die Zahlenwerte der einzelnen Regressionskoeffizienten ändern sich jedoch bei jeder Rechnung.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei nochmals betont, daß man als Regressionsansatz zwar ein Polynom höheren Grades benutzt, dessen Glieder aber in ein lineares Analyseverfahren einsetzt. Dies ist zulässig und wird im Abschnitt A3.1.2 begründet.

A1.2.1 Vorauswahl

McAllister et al. untersuchten 237 Ansätze, von denen 91 einen Korrelationskoeffizienten $R > 0,9$ ergaben. Nur diese Beziehungen werden weiter bearbeitet zusammen mit den modifizierten Gleichungen von Pike et al., Thornton und Smoot et al., obwohl diese den geforderten R-Wert (mit verbesserten Regressionskoeffizienten) nicht erreichten. Eliminiert man aus der Datengruppe 1 die Meßpunkte der unteren Flutgrenze, so überschreitet der Korrelationskoeffizient der beiden letzten Gleichungen den gesetzten Grenzwert.

Zur weiteren Bearbeitung wurde die Datengruppe 1 mit den verbleibenden 94 Gleichungen nachgerechnet und der Unterschied zwischen Rechnung und Experiment zur Beurteilung herangezogen. Die Auswahl wurde jetzt nicht mehr durch eine starre, mathematisch-objektive Methode vorgenommen, sie erfolgte vielmehr durch persönliche Beurteilung auf der Grundlage zweier verschiedener Zahlenwerte, nämlich der durchweg logarithmisch definierten Kennzahlen Y_i und deren Antilogarithmen e^{Y_i} .

Die Abweichung zwischen Experiment und Rechnung sei mit

$$z_i = Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{calc}}$$

bezeichnet. Die Regressionsanalyse minimiert die Summe der z^2 , der Mittelwert \bar{z} wird null. Interessant ist aber die Streuung der experimentellen Werte von Y_i um die gerechnete Kurve, nämlich $s^2_{Y_i} \cdot f_k(X)$ oder die daraus abgeleitete Standardabweichung; dies bedeutet Mittelung über die Datengruppe 1 bei Variation sämtlicher Variablen X_j der Funktion $\hat{Y}_i = f_k(X_j)$. Weiter wird die Spannweite der Abweichungen innerhalb der Datengruppe 1 festgestellt:

$$\Delta z_i = z_{i,\max} - z_{i,\min}$$

(Δz kann nur positive Werte annehmen).

Das Verhältnis der Spannweite der Abweichungen zur mittleren (Standard-) Abweichung $z_i/s_{Y_i} \cdot f_k(X)$ wird als ein Auswahlkriterium benutzt. Damit lassen sich aber nur Beziehungen mit ein und derselben Y-Variablen vergleichen. Andernfalls wird zusätzlich die aus den Experimenten gebildete Größe s_Y/\bar{Y} zur Beurteilung mit herangezogen. Falls die Darstellung der Datengruppe 1 in einer bestimmten Y-Definition eine relativ große Schwankungsbreite der Zahlenwerte aufweist (d.h. s_Y/\bar{Y} ist groß), werden auch größere Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment zugelassen.

Neben diesen Untersuchungen der logarithmischen Kennzahlen werden aber auch die Antilogarithmen dieser Kennzahlen bewertet nach der Gleichung

$$\Delta e^Y = \frac{e^{Y_{\text{exp}}} - e^{Y_{\text{calc}}}}{e^{Y_{\text{exp}}}} \cdot 100 \quad \%/ \quad (A1)$$

Die Durchrechnung der Datengruppe 1 ergibt für jede Gleichung eine mittlere prozentuale Abweichung nach der positiven und der negativen Seite sowie den Mittelwert $\Delta e^{\bar{Y}}$.

In die engere Wahl kommen die Gleichungen von Thornton (12), Smoot et al. (18) und Pike, alle mit neuen Koeffizienten, die aus der Datengruppe 1 errechnet wurden. Die Gleichung von Pike lautet dann (Abkürzungen siehe Tabellen A1 und A2):

$$Y_3 = - 6,435 - 0,270 X_7 - 0,880 X_{23} - 0,188 X_{22} - 0,548 X_{10} + 1,130 X_{25} \\ + 0,941 X_{13} - 0,654 X_{15} - 0,275 X_{27} - 0,015 X_{24} \quad (A2)$$

Daneben verfolgen McAllister et al. noch drei eigene Ansätze:

$$Y_7 = - 3,741 + 0,257 X_{20} - 0,072 X_{20}^2 + 0,0062 X_{20}^3 - 1,034 X_{21} - 0,091 X_{21}^2 - 0,181 X_{23} + 0,142 X_{22} + 0,072 X_{20}/X_{21} \quad (A3)$$

$$Y_7 = - 1,850 + 0,342 X_{20} + 0,025 X_{20}^3 - 0,0026 X_{20}^4 - 0,0011 X_{20}^5 - 0,304 X_{21} + 0,080 X_{23}^2 - 0,029 X_{20}X_{22} + 0,158 X_{20}X_{23} - 0,063 X_{21}X_{22} - 0,660 X_{21}X_{23} + 0,045 X_{22}X_{23} - 0,634 X_{20}/X_{21} \quad (A4)$$

$$Y_7' = - 2,198 + 0,314 (X_{20} - X_{21}) + 0,0069 X_{20}^3 - 5,73 \cdot 10^{-5} e^{X_{20}-X_{21}} + 8,55 \cdot 10^{-6} e^{6X_{20}} - 22,32 \cdot e^{2X_{21}} - 4,11 \cdot 10^{-7} e^{2X_{23}} - 0,049 e^{2X_{25}} + 0,131 e^{X_{33}} \quad (A5)$$

Gleichung (A3) ist die später von McAllister vorgeschlagene Flutpunktskorrelation. Die Beziehung (A4) ist aus denselben Variablen aufgebaut, sie hat mehr gemischte Glieder und höhere Potenzen. Es sollte geprüft werden, ob durch größeren Rechenaufwand höhere Genauigkeit erreicht werden kann. Gleichung (A5) hat mit $R=0,944$ einen sehr hohen Korrelationskoeffizienten.

Al.2.2 Ergebnis

Die weitere Entscheidung über die Eignung dieser sechs Beziehungen geschieht ausschließlich auf der Basis der prozentualen Durchsatzabweichung d , die den Unterschied zwischen Rechnung und Experiment beschreibt und wie folgt definiert ist:

$$d = \frac{u_{f,exp} - u_{f,calc}}{u_{f,exp}} \cdot 100 \quad \%/ \quad (A6)$$

Anstelle des Flutdurchsatzes ist hier die dazu proportionale Leerrohrgeschwindigkeit u_f verwendet. Drei Verfahren werden angewandt:

- Prüfung auf Gleichheit der Mittelwerte \bar{d} durch eine Nullhypothese.
- Berechnung der Vertrauensintervalle für den Erwartungswert der Abweichung δ zwischen Grundgesamtheit und Rechenwert.
- Prüfung auf Gleichheit der Varianz von d durch eine Nullhypothese.

Vor Eintritt in diese genaueren Untersuchungen sind die Autoren der Frage nachgegangen, ob die prozentuale Abweichung nach Gleichung (A6) ein vernünftiges Fehlermaß ist. Die Differenz zwischen Rechnung und Experiment setzt

sich aus zwei Komponenten zusammen, nämlich aus dem Anpassungsfehler und der Unsicherheit der Meßwerte. Die Meßwerte von Pike /5/, die jede Parametervariation zweimal aufweisen, gestatten, die Standardabweichung $s_{\dot{V}_{ges}}$ der Messungen zu bestimmen. Man findet $s_{\dot{V}_{ges}} \sim \dot{V}_{ges}$, d.h. der mittlere Experimentierfehler ist nicht konstant, sondern proportional dem Durchsatz. Deshalb kann die prozentuale Abweichung d nach Gleichung (A6) als geeignete Größe zur Beurteilung der Flutkorrelationen angesehen werden, weil sie diese Abhängigkeit eliminiert.

Als Bezugskorrelation der nachfolgenden Tests wird Gleichung (A3) gewählt. Prüft man, ob die mit den verschiedenen Gleichungen durch Nachrechnung der Datengruppe 1 erzeugten mittleren prozentualen Abweichungen \bar{d}_i sich unterscheiden, so lautet die Nullhypothese

$$H_0: \bar{d}_{A3} = \bar{d}_i$$

wobei i eine der Nummern 12, 18, A2, A4 und A5 ist. Mit s^2 als Varianz der Abweichung d und n für den Umfang der Datengruppe 1 ist die Prüfgröße

$$t = \frac{\bar{d}_{A3} - \bar{d}_i}{\sqrt{s_{A3}^2 - s_i^2}} \cdot \sqrt{n} \quad (A7)$$

Bei einem Signifikanzspiegel von 5 % war die Hypothese angenommen, falls t zwischen den Fraktilen $\pm t_{0.025, \nu}$ lag. Der Freiheitsgrad ν wird aus den Streuungen und Umfängen der beiden Datengruppen errechnet /17/. Die Darstellung der Fraktilen deutet an, daß es sich um einen zweiseitigen Test handelt.

Die obige Nullhypothese wurde für die Gleichungen (12), (18) und (A4) angenommen. Umgekehrt konnte der Unterschied der mittleren Abweichung der Gleichungen (A2) und (A5) von \bar{d}_{A3} durch den einseitigen Test der Hypothese

$$H_0: \bar{d}_{A3} \leq \bar{d}_{A2} \text{ bzw. } \bar{d}_{A5}$$

nachgewiesen werden; die Sicherheitsgrenze war dabei $-t_{0.05, \nu}$.

Die Flutkorrelation ist eine Beziehung zwischen dem Durchsatz am Flutpunkt und 11 Einflußparametern, die in der Datengruppe 1 mit wenigen Ausnahmen variiert wurden. Die prozentuale Abweichung \bar{d}_i ist also über alle variierten

Parameter gemittelt und aus 1100 Werten gewonnen. Würde man die Zahl der Messungen bis ins Unendliche steigern, so bekäme man den Erwartungswert der prozentualen Abweichung δ_i zwischen Rechnung und Grundgesamtheit. Er ist natürlich demselben Mittelungsverfahren unterworfen. McAllister und seine Mitarbeiter geben mit einem Signifikanzspiegel von $\alpha = 0,05$ das Vertrauensintervall für die δ_i der sechs Gleichungen an, d.h. mit einer Sicherheit von 95 % liegt der wahre Wert δ_i innerhalb dieser Intervallgrenzen. In Tab. A3 sind der Korrelationskoeffizient R, die mittlere prozentuale Abweichung \bar{d}_i , die zugehörige Standardabweichung s_i und das Vertrauensintervall für die ausgewählten Gleichungen zusammengefaßt. Die Vertrauensintervalle der Gleichungen (12), (18), (A3) und (A4) überdecken sich zum größten Teil, während die Überdeckung für Gleichung (A2) gering ist und das Vertrauensintervall der Gleichung (A5) völlig außerhalb liegt.

Mit einem dritten Entscheidungsverfahren wurden die Varianzen der prozentualen Abweichung d_i auf Gleichheit geprüft. Die Nullhypothese lautet also:

$$H_0: s_1^2 = s_{A3}^2 .$$

Hierzu wird die konventionelle Prüfgröße $F_1 = s_1^2/s_{A3}^2$ mit der Sicherheitsschwelle $F_{0,05, n_i, n_{A3}}$ verglichen. Die Stichprobenumfänge n_i können von n_{A3} durchaus verschieden sein, da einige Gleichungen sich nur auf die obere Flutgrenze beziehen und daher nur mit einem Teil der Datengruppe 1 gerechnet wurde. Dieser Test fiel nur für Gleichung (A4) positiv aus, d.h. alle Korrelationen mit Ausnahme von (A3) und (A4) produzieren signifikant verschiedene Streuungen der prozentualen Abweichung d.

Der letzte Test trifft die strengste Auswahl. Hätte man auf der Basis des Korrelationskoeffizienten zu entscheiden, so wäre Gleichung (A5) die beste. Die Beurteilung des Mittelwerts der Differenzen zwischen Rechnung und Experiment läßt lediglich die Wahl zwischen den Gleichungen (12), (18), (A3) und (A4) offen, wobei die beiden erstgenannten nur die obere Flutgrenze beschreiben. In Abb. A3 ist ein Rechenbeispiel durch die sechs Gleichungen dargestellt. Gleichung (A4) zeigt beim Übergang von der unteren zur oberen Flutgrenze physikalisch nicht sinnvolle Ecken - eine Erscheinung, die bei mathematisch komplizierten Korrelationen häufig vorkommt. Damit ist das Ergebnis eindeutig: von allen untersuchten Ansätzen eignet sich Gleichung (A3) am

besten zur Beschreibung des Flutens. Im Text ist diese Beziehung mit der Nummer (19) versehen.

A1.3 Ein zweites Auswahlprinzip: die Varianzanalyse

Um die Ergebnisse der Regressionsanalyse mit einem weiteren unabhängigen Verfahren zu überprüfen und um zwischen einigen nahezu gleichwertigen Y-Größen unterscheiden zu können, hat McAllister zehn abhängige Variable einer Varianzanalyse unterworfen. Alle waren logarithmisch definiert, bei 2 handelte es sich um dimensionsbehaftete Kennzahlen. Für diese Variablen wurden durch eine Regressionsanalyse mit den Größen $\xi_1 = \ln A$, $\xi_2 = \ln \Pi_M$ und $\xi_3 = X_{22}$ Korrelationen ermittelt. Dabei wurde ein Ansatz der Form

$$\eta = b_0 + b_1 \xi_1 + b_2 \xi_2 + b_3 \xi_3 + b_4 \xi_1 \xi_2 + b_5 \xi_1 \xi_3 + b_6 \xi_1^2 + b_7 \xi_2^2 + b_8 \xi_3^2 + b_9 \xi_2^3 \quad (A8)$$

gemacht.

Ziel dieser Untersuchung ist zunächst eine Prüfgröße, die wie folgt definiert ist:

$$F = (\text{Varianz des Anpassungsfehlers}) / (\text{Varianz des Experimentierfehlers}) \quad (A9)$$

Als Experimentierfehler wird die Abweichung der Meßwerte vom Durchschnitt bezeichnet. Um seine Streuung bestimmen zu können, müssen die verschiedenen Versuchseinstellungen mehrfach (möglichst mit größerem zeitlichem Abstand) gefahren werden. Der einzige Datensatz, der unter dieser Voraussetzung erstellt wurde, ist in /5/ enthalten. Aus der Differenz der Streuung um die Korrelation und um die Mittelwertkurve der Experimente, in Abb. A2 mit Y_{calc} bzw. \bar{Y}_{exp} bezeichnet, errechnet sich die Varianz des Anpassungsfehlers. Damit läßt sich der Zahlenwert der Prüfgröße F für verschiedene Ansätze (A8) mit $\eta = Y_i$ ermitteln und die Frage beantworten, ob für eine bestimmte Variable Y der Anpassungsfehler den Experimentierfehler signifikant überschreitet. Da eine Regressionsrechnung nicht nur die abhängige Variable, sondern die ganze Korrelation bewertet, wurden für die 10 abhängigen Variablen 35 Ansätze untersucht. Die rechte Gleichungsseite wurde dabei variiert durch:

- neue unabhängige Variable ξ , z.B.

$\ln fA$, $\ln f$, $\ln \Pi_v$, $\ln \Pi_d$, $\ln(\Delta_c + \Delta_d)$, $\ln \Pi_c$, X_{23} ;

- eine zusätzliche Variable ξ_4 ;

- Erweiterung des Ansatzes um $b_{10}\xi_2^4 + b_{11}\xi_2^5 + b_{12}\xi_2^6$.

Als Ergebnis dieser Studie kann festgehalten werden:

- Eine Regressionsanalyse gibt dann das beste Ergebnis, wenn die Variablen in der Reihenfolge ihres Einflusses abgearbeitet werden, d.h. der Rechnungsgang ist mit der wichtigsten Variablen zu beginnen. (Der von McAllister et al. verwendete Rechencode erledigt dies von selbst.) Die Größen $\ln A$, $\ln \Pi_M$, $\ln \Pi_d$, $\ln \Pi_v$ und X_{22} stellten sich als einflußreich heraus.
- Die Erweiterung des Ansatzes um Glieder höheren Grades ist wirksamer als die Verwendung einer zusätzlichen Variablen.
- Von den 10 untersuchten abhängigen Variablen ist für Y_3 , Y_7 , Y_{11} , Y_{12} und Y_{23} der Anpassungsfehler von der Größe des Experimentierfehlers. Man muß jedoch feststellen, daß die Verbesserungen des Ansatzes nicht konsequent für alle Variablen durchgeführt wurden, so daß das Resultat nicht zwingend ist. (Die Größe Y_9 wurde z. B. nicht weiter verfolgt, obwohl sie sich von Y_7 nicht unterschied). Andererseits konnte $\ln(u_d+u_c)$ eindeutig als ungeeignet identifiziert werden.
- Die Strömung der kontinuierlichen Phase erwies sich weder als abhängige Variable, z.B. Y_{24} , noch als unabhängige, z.B. $\ln \Pi_c$ zur Beschreibung des Flutens als tauglich. Lediglich die Verwendung zusammen mit entsprechenden Größen der dispersen Phase, etwa in Mittelwerten, brachte niedrige F-Werte.

Um zwischen den fünf verbliebenen Variablen auswählen zu können, wird der Korrelationskoeffizient R als zweites Kriterium herangezogen. Dieser wird jetzt für die gleichen oder ähnliche Ansätze durch eine Regressionsanalyse über die gesamte Datengruppe 1 errechnet. Daß die von Pike et al. favorisierte Variable Y_3 dabei schlecht abschneidet, machte erhebliches Kopfzerbrechen, wie in der Arbeit /17/ deutlich wird. Sie allein wurde mit 10 (von 35!) Ansätzen untersucht, wobei der F-Test viermal positiv ausging. Dies läßt sich nur so interpretieren, daß Y_3 die Benzol-Wasser-Experimente von Pike, bei denen weder die Kolonnengeometrie noch das Stoffsystem variiert wurde, gut wiedergibt; es ist jedoch nicht zulässig, ein solches Resultat, das auf beschränkter Grundlage erarbeitet wurde, zu verallgemeinern.

Die Varianzanalyse ergab für Y_{12} den niedrigsten F-Wert. Dieses Ergebnis wurde in /17/ aber als "Ausreißer" eingestuft, da sich trotz mehrfacher Versuche der Korrelationskoeffizient nicht über 0,85 steigern ließ. Die Variable Y_{23} wird abgewählt, weil sie mit der physikalisch nicht zu begründenden Größe

Π'_d gebildet wurde. Als geeignetste Variable bleibt am Ende dieses Ausleseprozesses Y_7 ; der zugehörige Korrelationskoeffizient erweist sich mehrmals höher als der von Y_{11} . Die Variable $Y_7 = \ln u_f / (\Delta_c + \Delta_d)$ erfüllt alle von McAllister gesetzten Kriterien:

- sie ist dimensionslos,
- $u_f / (\Delta_c + \Delta_d)$ stellt eine Art Förderwirkungsgrad des Pulsators dar (wird in Abschnitt A2 erläutert), hat also eine physikalische Bedeutung,
- sie enthält nur Betriebsparameter.

Hier sei noch über weitere Erfahrungen berichtet, die am Rande dieser Studie anfielen. McAllister entdeckte in einer Arbeit von Defives et al. /36/ augenscheinliche Wiederholungen von Flutpunktmessungen im Heptan-Wasser Stoffsystem. Dies war eine Gelegenheit, die experimentelle Basis der Varianzanalyse zu verbreitern. Sie wurde mit denselben Gleichungsansätzen wie die Analyse der Benzol-Wasser Daten von Pike durchgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Streuung der Meßdaten beträchtlich war. Zwar wurden häufig F-Werte unter 2 erreicht, dies bedeutet jedoch nur, daß die Regression mit vielen der untersuchten Ansätze einen Anpassungsfehler in der Größenordnung des (großen) Experimentierfehlers erzielte. Da diese Wiederholungen in der Arbeit /36/ nicht erwähnt wurden, ist es auch möglich, daß sie nicht beabsichtigt waren. McAllister versuchte dann, den Experimentierfehler aus den Daten von Pike et al. zu übertragen. Das Ergebnis war jedoch mit dem vorher gefundenen nicht mehr vergleichbar, d.h. der F-Test fiel für Korrelationen negativ aus, die durch die Benzol-Wasser Daten gut bewertet wurden und umgekehrt.

Drei Erkenntnisse lassen sich aus dieser Studie ziehen:

1. Experimentierfehler lassen sich nicht verallgemeinern, sie sind für das Experiment bzw. den Experimentator "charakteristisch". So wurden Pike und seine Mitarbeiter wegen anfänglicher Verschmutzungsprobleme durch Schmierfett aus den Förderpumpen sensibilisiert und haben später sorgfältig auf konstante Versuchsbedingungen geachtet; es wurden aufwendige Reinigungsprozeduren eingehalten, die eingesetzten Stoffe wurden öfters verworfen und die frisch angesetzten Phasen mehrere Stunden gegenseitig gesättigt, und die Betriebsparameter wurden präzise eingestellt (die Pulsamplitude z.B. mit Hilfe eines Kathodometers). Lediglich die Temperatur schwankte um $\pm 4,5$ °C, wurde aber zu Korrekturzwecken mitgeschrieben.

2. Im Heptan-Wasser Stoffsystem liegen doppelt so viele Flutpunktmessungen vor wie für Benzol-Wasser. Die Statistik kann aus der größeren Stichprobe genauere Aussagen machen. Trotzdem ist die Arbeit von Pike vorzuziehen, da G.E. Box für dieses Experiment eine statistische Versuchsplanung erstellte, die es erlaubt, aus relativ wenigen Messungen (54) relevante Schlüsse zu ziehen. Eine derartige Versuchsplanung legt die zu variierenden Parameter in einer für die spätere Auswertung günstigen Weise fest.
3. Da die untersuchten Beziehungen immer durch eine Regression über die beiden Datensätze (Benzol/Wasser und Heptan/Wasser) bestimmt wurden, fielen jeweils 2 Korrelationskoeffizienten an. Diese unterschritten selten den Wert 0,95, so daß in der Regel zwischen den mit gleichem Ansatz aus den verschiedenen Datensätzen errechneten Korrelationen nicht unterschieden werden konnte. Die Prüfgröße F dagegen lag im Bereich von 0,2 bis 22,2 und ließ Unterscheidungen in jedem Falle zu.

Al.4 Anwendung der Flutkorrelation auf andere Datengruppen

Grundlage dieser Ausarbeitung war die Datengruppe 1. Noch offen ist daher die Frage: Wie sicher lassen sich Flutpunkte aus anderen Datengruppen damit berechnen? Während der Entwicklung der Flutkorrelation wurde mehrfach der Versuch unternommen, eine Beziehung durch Regressionsanalyse über die Gruppe 2 oder die Gruppen 1 und 2 gemeinsam zu erstellen. Er endete jedesmal mit kleineren Korrelationskoeffizienten gegenüber derselben Rechnung über die Datengruppe 1. Das konnte zwei Gründe haben: entweder war die Streuung der Gruppe 2 größer oder die Gleichung repräsentierte die Experimente schlechter. Beide Ursachen konnten auch gemeinsam vorliegen.

Genauer konnte die Frage durch Betrachtung der prozentualen Abweichung d zwischen Rechnung und Experiment nach Gleichung (A6) beantwortet werden. Mit Gleichung (A3) wurden alle Datengruppen j nachgerechnet und für die Mittelwerte von d die Hypothese aufgestellt

$$H_0: \bar{d}_1 = \bar{d}_j$$

In allen Fällen mit Stoffübergang wurde Fluten am Austritt der beladenen Phase angenommen, d.h. die dort geltenden Stoffwerte wurden in die Rechnung übernommen.

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle A4 wiedergegeben. Eine wichtige Erkenntnis kann daraus gezogen werden: Falls beide Phasen gegenseitig gesättigt sind - Stoffübergang beeinflusst stark den Koaleszenzvorgang der dispersen Phase -, und falls die kontinuierliche Phase die Zwischenböden benetzt, ist der Test positiv, d.h. Gleichung (A3) ist zur Berechnung solcher Kolonnen geeignet. Andererseits wird damit der Grund für das Versagen in anderen Fällen klar: In Gleichung (A3) fehlen (wie in jeder anderen bekannten Flutgleichung) die beiden Parameter Benetzung und Koaleszenz. Von obiger Regel gibt es eine Ausnahme: die Nullhypothese wird für die Gruppe 15 ebenfalls angenommen, obwohl hier Stoffübergang vorliegt. Dieses Ergebnis ist aber nicht gesichert, da die Gruppe 15 nur 10 Meßpunkte umfaßt, die überdies an einer einzigen Kolonne gewonnen wurden.

Dieselben Rechnungen wurden auch mit der Gleichung (12) durchgeführt; das Ergebnis war gleich mit einer Ausnahme: die Gruppe 4 wird durch diese Beziehung gut repräsentiert. Diese Aussage ist besser abgesichert, da hier 24 Meßpunkte zur Verfügung stehen, die an 3 Kolonnen mit 3 verschiedenen Stoffsystemen erzeugt wurden.

Die Meßdaten wurden in Gruppen eingeteilt, um das ohnehin komplexe Flutproblem nicht noch mehr zu komplizieren. Auf der Basis der bisher festgehaltenen Meßdaten sah man (wohl zu recht) keine Chance, durch einen anderen Gleichungsansatz alle Datengruppen abzudecken. Es wurde deshalb vorgeschlagen, hilfswise das Rechenergebnis mit der mittleren prozentualen Abweichung \bar{d} zu verbessern nach folgender Formel

$$\dot{V}_{\text{ges,korr}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges,calc}}}{1 - \bar{d}_j/100} \quad (\text{A10})$$

Zahlenwerte für \bar{d} sind für jede Datengruppe j in /21/ zu finden.

A2 Erläuterungen zur McAllister-Gleichung

In der Widerstandsziffer, der Kapillarzahl und der abhängigen Variablen treten arithmetische Mittelwerte von Geschwindigkeiten bzw. Geschwindigkeitsquadraten auf

$$\Pi_v = 0,5 (\Pi_c + \Pi_d) \quad , \quad \Pi_M^2 = 0,5 (\Pi_c^2 + \Pi_d^2) \quad .$$

Π_c , Π_d , Δ_c und Δ_d sind die von Pike /27/ eingeführten Mittelwerte von Leerrohrgeschwindigkeiten. Der Index bezeichnet die Richtung: d steht für die Bewegungsrichtung der disperse, c für die der kontinuierlichen Phase. In dieser Betrachtung existieren also nur positive Geschwindigkeitswerte. Die Überlagerung der Phasengeschwindigkeiten u_c und u_d und einer sinusförmigen Pulsgeschwindigkeit $\pi f A \sin 2 \pi f t$ ist in Abb. A4 dargestellt. Die kontinuierliche Phase hat ein höheres spezifisches Gewicht als die disperse. Hier wurde $u_c > u_d$ gewählt, weshalb die Mittellinie der Pulsgeschwindigkeit um den Betrag $u_c - u_d$ nach unten verschoben ist.

Der Zeitraum, während dessen die momentane Leerrohrgeschwindigkeit u die d-Richtung hat, ist mit T_d bezeichnet; entsprechend ist T_c definiert. Die Geschwindigkeit Π errechnet man durch Mittelung über die Zeitdauer T_d bzw. T_c . Durch Division mit dem Freiflächenanteil ϵ_B erhält man eine gute Abschätzung der mittleren Geschwindigkeit in den Bohrungen der Siebböden. Mittelt man dagegen über die gesamte Pulsdauer T , so führt das zu den Geschwindigkeiten Δ . Die Summe $\Delta_c + \Delta_d$, mit dem Kolonnenquerschnitt Q multipliziert, gibt den gesamten, über den Zwischenboden fließenden Volumenstrom. In der Regel sind die Volumenströme $\Delta_c Q$ bzw. $\Delta_d Q$ aus beiden Phasen gemischt, d.h. ein Teil der Phasen wird rezirkuliert. Dies gilt auch dann noch, wenn die Phasen während eines Pulszyklus sich völlig separieren können; dann werden eben die beiden einphasigen Teilströme nacheinander gefördert. Steigert man nun im Beispiel der Abbildung A4 den Durchsatz bei festgehaltenem Flußverhältnis, so wächst auch die Differenz $u_c - u_d$. Die Mittellinie des Pulses kann sich aber höchstens so weit verschieben, daß gilt

$$\frac{\Delta_d}{\Delta_c} = L = \frac{u'_d}{u'_c} \quad (A11)$$

Dann verschwindet die Rezirkulation der Phasen und man hat $\Delta_c = u'_c$ und $\Delta_d = u'_d$. Das bedeutet, die untere Flutgrenze ist erreicht, die bekanntlich durch die Förderleistung des Pulses bestimmt wird.

Die Größe $Y_7 = \ln \frac{u_c + u_d}{\Delta_c + \Delta_d}$ wird also an der unteren Flutgrenze null. Das Verhältnis $\frac{u_c + u_d}{\Delta_c + \Delta_d}$ ist ≤ 1 und hat den Sinn eines Ausnutzungsgrades der Kolonne. Reicht bei höherer Pulsfrequenz die Zeit zur Phasenseparation nicht mehr aus, so läßt sich Rezirkulation nicht vermeiden und die Leerrohrgeschwindigkeiten u bleiben am Flutpunkt unter den Mittelwerten Δ . Damit befindet man sich in einer Übergangszone der Flutkurve, um bei weiterer Steigerung der Frequenz die obere Flutgrenze zu erreichen, die durch die Gleichungen (12) und (18)

beschrieben wird (Abb. 1 und A3).

Die Berechnung der Mittelwerte für sinusförmigen Puls gibt im einzelnen folgende Ausdrücke /17, 21/:

$$\Pi_c = \pi f A \cdot \left(\frac{\sqrt{1 - \lambda^2}}{\pi/2 + \arcsin \lambda} + \lambda \right)$$

$$\Pi_d = \pi f A \cdot \left(\frac{\sqrt{1 - \lambda^2}}{\pi/2 - \arcsin \lambda} - \lambda \right)$$

$$\Delta_c = f A \cdot (\sqrt{1 - \lambda^2} + \lambda \cdot (\pi/2 + \arcsin \lambda))$$

$$\Delta_d = f A \cdot (\sqrt{1 - \lambda^2} - \lambda \cdot (\pi/2 - \arcsin \lambda)).$$

π ist die Kreiszahl 3,14.

Die Größe $\lambda = (u_c - u_d) / (\pi f A)$ ist das Verhältnis der Differenz der beiden Leerrohrgeschwindigkeiten zur maximalen Pulsgeschwindigkeit. Die Gleichungen erfordern $|\lambda| \leq 1$; d.h. die momentane Leerrohrgeschwindigkeit u hat Nulldurchgänge (Abb. A4).

Aus einer Gegenüberstellung der Gleichungen (12) und (18) einerseits mit (A2) und (A3) andererseits läßt sich noch eine Erkenntnis festhalten. Sowohl Thornton als auch Smoot et. al. verwenden die Pulsparameter nur in der Kombination $f \cdot A$, d.h. als Pulsvolumengeschwindigkeit. McAllister et. al. sowie Pike haben daneben noch die Variable $X_{23} = \ln A/S$ in ihrem Ansatz. Die Regressionsanalyse ordnet die Variable X_{23} in Gleichung (A2) an zweiter Stelle der Rangfolge (von 9 Variablen) ein, in Gleichung (A3) steht X_{23} an 4. Stelle (von 8). Das bedeutet, daß der Pulshub A für das Fluten einer Kolonne eine eigenständige Rolle spielt.

A3 Anwendung statistischer Arbeitsmethoden

A3.1 Regressionsanalyse

Sie leistet die Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen Ausgangsdaten und Ausgleichskurve. Damit ist schon klar, was sie nicht kann: Die Form der Kurve, ein wichtiges Merkmal bei der Beurteilung der Güte einer Korrelation, wird wesentlich durch den vorgegebenen Ansatz mitbestimmt, und eben

diesen Freiheitsgrad läßt die Analyse offen. Abb. A2 macht das deutlich: Obwohl über die gesamte Kurve gemittelt die Abweichung zwischen Versuchspunkten und Ausgleichskurve verschwindet, treten über weite Strecken der unabhängigen Variablen (z.B. Pulshub A oder Frequenz f) beträchtliche Differenzen zwischen dem Mittelwert mehrfach gemessener Versuchseinstellungen und der Ausgleichskurve auf! In der Terminologie der Varianzanalyse bezeichnet man dies als den Anpassungsfehler (engl.: lack of fit), der zusammen mit der Streuung der Experimente um ihren Mittelwert $\bar{Y}(X)$, dem Experimentierfehler (engl.: experimental error), die Gesamtstreuung der Experimente um die gerechnete Kurve ergibt. In Abschnitt A1.2.1 ist diese Gesamtstreuung mit dem Symbol $s_{Y, f_k}(X)$ belegt.

A3.1.1 Datensammlung

An die Ausgangsdaten werden bestimmte Forderungen gestellt:

- Alle wichtigen Einflußgrößen müssen erfaßt werden. Diese Forderung wird von keinem bisher bekannten Datensatz erfüllt.
- Die Daten müssen stochastisch unabhängig, also "zufällig" zusammengestellt sein. Dabei ist darauf zu achten, daß alle Parameter variiert werden.

Damit soll nicht gesagt werden, daß bezüglich der Parametervariation begrenzte Datensätze nicht verwertbar wären. Man muß sich nur die Folgen klar machen: Die Statistik liefert dann Aussagen über eine bestimmte Klasse von Apparaten, z.B. über alle Pulskolonnen mit einem bestimmten Lochdurchmesser, wenn dieser bei den Versuchen beibehalten wurde, oder etwa für alle Kolonnen, die einen bestimmten Freiflächenanteil des Zwischenbodens besitzen und mit einem vorgegebenen Stoffsystem betrieben werden. Der Datensatz von McAllister et al., wie er in /17/ veröffentlicht wurde, ist in den großen Datengruppen 1, 2, 11 und 12 (siehe Tabelle 1) solchen Einschränkungen nicht unterworfen.

- Die Regressionsanalyse setzt eine Gauß'sche Normalverteilung voraus, und zwar der Parameter wie auch - als Folge davon - der gemessenen Flutpunkte. Diese Forderung wurde im vorliegenden Falle von den Autoren überprüft (Abschnitt A1.1).
- Die Mindestzahl der Meßpunkte sollte etwa 100 betragen. Dies ist in der Regel gegeben, wenn die beiden voranstehenden Forderungen erfüllt werden.

Verstöße gegen diese Regeln können zu Fehlschlüssen führen. So hat Thornton nicht erkannt, daß er mit seiner Theorie, Gleichung (11), nicht den Holdup

des Flutpunkts berechnet, obwohl er weit über 400 Meßdaten erzeugt hatte. Ursachen waren unter anderem, daß die Schwankungen der Meßwerte wegen der fehlenden Koaleszenz- und Benetzungsparameter zu hoch waren, daß einer der Stoffpartner immer Wasser war und daß viele Parameter nicht normalverteilt vorlagen (Versuchsplanung!).

Aus denselben Gründen mußten McAllister et al. die von Smoot, Mar und Babb angegebene mittlere Abweichung ihrer Flutkorrelation von den Experimenten von $\pm 20\%$ auf das Doppelte erhöhen. Der Anwender dieser Beziehungen interpretiert solche Zahlen prompt als allgemeine Unsicherheit der Gleichung, sie ist jedoch nur auf die zugrunde gelegten Experimente bezogen; so z.B. geschehen bei der Auslegung einer Pulskolonne durch Bier et al. /37/, obwohl ein völlig anderes Stoffsystem vorlag.

A3.1.2 Zahl der Variablen

Grundsätzlich ist die Zahl der Variablen durch eine Dimensionsanalyse vorgegeben. Eingangs des zweiten Abschnitts hatten wir 13 Einflußgrößen aufgeführt. Übernimmt man die Aussage von Smoot et al. /28/, daß der Kolonnendurchmesser keine Rolle spielt, so ergeben sich nach dem Π -Theorem von Buckingham bei drei Basisgrößen 9 dimensionslose Kennzahlen, die das Problem vollständig beschreiben.

McAllister und seine Mitarbeiter verwenden bis zu 12, meist aber nur 4 unabhängige Variable. Diese werden jedoch potenziert und kombiniert, was zu höheren Korrelationskoeffizienten führt. Diese Nichtlinearitäten werden außerdem benötigt, um die Flutdaten mit einem Kurvenzug beschreiben zu können, was in Abschnitt A1.2 gezeigt wurde.

Die Regressionsanalyse wird dadurch nicht beeinträchtigt /38/. Das Analyseverfahren ist linear, d.h. es behandelt jeden Term des Regressionsansatzes als selbständige Variable und liefert den Regressionskoeffizienten dazu. Funktionale Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Termen stören nicht, wichtig ist lediglich, daß die Ausgangsgrößen stochastisch unabhängig, d.h. rein zufällig, gewonnen wurden. Die Beziehung von McAllister, Gleichung (A3), ist in der Tat aus 5 Kennziffern aufgebaut, während Pike 10 (Gleichung (A2)), Smoot et al. 7 (Gleichung (18)) und Thornton 6 (Gleichung (12)) dimensionslose Größen verwenden. Gemessen an der vollständigen Beschreibung des Prob-

lems bedeutet dies, daß unwichtige Einflüsse unterdrückt wurden.

McAllister und seine Mitarbeiter haben insgesamt 26 abhängige Variable untersucht. Davon sind 6 paarweise gleich, nämlich $Y_7 = Y_9$, $Y_8 = Y_{10}$, $Y_{13} = Y_{14}$. Die Variablen links des =-Zeichens enthalten den Ausdruck $\Delta_c + \Delta_d$, die rechtsstehenden die Relativgeschwindigkeit an der unteren Flutgrenze $u'_c + u'_d$. Es läßt sich aber nachweisen, daß gilt $\Delta_c + \Delta_d = u'_c + u'_d$. Die Variablen Y_7 und Y_9 wurden in die Varianzanalyse einbezogen (Abschnitt A1.3), der sensitive F-Test konnte zwischen den beiden Variablen nicht unterscheiden.

A3.1.3 Funktionsansatz

Die systematische Differenz zwischen dem Mittelwert der gerechneten und der gemessenen Flutpunkte (Abschnitt 3.2.1) hat zu Vorschlägen geführt, die Regressionsanalyse mit einem Exponentialansatz durchzuführen. Davon muß aus zwei Gründen abgeraten werden:

- Diese Mittelwertverschiebung läßt sich durch eine einfache Nullpunktkorrektur ausgleichen.
- Die Linearisierung des Problems durch den Übergang auf die Logarithmen gestattet es, auf die hochentwickelten Rechenverfahren der linearen Algebra zurückzugreifen. Diesen beträchtlichen Vorteil würde man verlieren.

Versucht man, die in der Arbeit /17/ veröffentlichten Diagramme mit der in /21/ angegebenen Beziehung (die übrigens bei der Wiedergabe der Gleichung Druckfehler aufweist !) nachzurechnen, so gelingt dies nur mit Abweichungen bis zu 3 %. Die Diagramme sind mit einer um ein Glied erweiterten Gleichung berechnet. Die Differenz wird ungefähr ausgeglichen, wenn man Gleichung (A3) mit dem Zusatzglied $-0,00084 X_{21}^3$ versieht. Die korrekte Erweiterung der Gleichung (A3) kann so allerdings nicht geleistet werden; wie in Abschnitt A1.2 schon erwähnt, ändern sich dabei alle Regressionskoeffizienten !

Ebensowenig ist es möglich, wichtige Parameter nachträglich durch einfache Ergänzung einer Gleichung einzubringen. Abgesehen davon, daß sämtliche Flutpunktsdaten mit Meßwerten für die neuen Parameter belegt werden müssen, ändern sich die Regressionskoeffizienten möglicherweise erheblich.

Die Regressionsanalyse, richtig durchgeführt, sortiert zunächst die einzelnen Terme eines Funktionsansatzes nach ihrem Beitrag zur Korrelation und arbeitet diese Glieder entsprechend ihrer Wichtigkeit ab. Dabei wird nicht nur der Re-

gressionskoeffizient des entsprechenden Terms ausgegeben, es fällt vielmehr auch der kumulierte Korrelationskoeffizient R aller bislang eingearbeiteten Terme an.

Gelegentlich kommt es nun vor, daß der Startwert von $R > 0,95$ ist. Das bedeutet, daß der Korrelationskoeffizient sehr hoch ausfällt und mehr als 95 % der Korrelation von einer einzigen Variablen getragen werden. Der Ansatz sollte überprüft werden. Man findet in der Regel folgende Ursache. Bei der Bildung von dimensionslosen Kennzahlen tritt sowohl in der abhängigen als auch in einer unabhängigen Variablen eine Parametergruppierung, z.B. die Pulsintensität $f \cdot A$, in einfachem Zusammenhang auf. Dadurch entsteht eine Gleichung $Y \approx Y$, die selbstverständlich einen Korrelationskoeffizienten nahe 1 erreicht. Die Einflüsse der anderen Variablen werden damit überdeckt. Um ein brauchbares Ergebnis zu erhalten, müssen solche Abhängigkeiten zwischen Variablen ausgeschaltet werden, indem man das gleichzeitige Auftreten von Parametergruppierungen auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens vermeidet. Eine Dimensionsanalyse erfüllt diese Forderung.

A3.2 Prüfverfahren

Der Zusammenhang zwischen der Sicherheit einer Aussage (Signifikanzspiegel), dem Stichprobenumfang und der Breite des Vertrauensintervalls bzw. der Lage der Sicherheitsschwelle ist für eine Reihe von Verteilungen in statistischen Tafeln tabelliert. Häufig werden jedoch die Voraussetzungen der Prüfverfahren nicht genau beachtet. So muß eine Stichprobe zufällig gezogen worden sein. Wenn also eine Datengruppe acht Werte umfaßt, die in einem Versuch nur unter Variation der Pulsparameter gemessen wurden (Datengruppe 3, siehe Tab. 1), so ist die Prüfung der Hypothese, daß die McAllister-Beziehung auf eine solche Datengruppe angewendet werden darf, nicht sehr sinnvoll. Ein weiterer Verstoß gegen die stochastische Unabhängigkeit liegt vor, wenn in Abschnitt A1.2.2 die Hypothese getestet wird, daß die Differenzen zwischen Rechnung und Messung für die verschiedenen Beziehungen gleich seien ($H_0: \bar{d}_{A3} = \bar{d}_1$). Dabei wird als Stichprobenumfang die ganze Datengruppe 1 gewählt. Dies ist nicht zulässig, denn die Regressionsanalyse begründet die Abhängigkeit zwischen den Daten der Gruppe 1 und der daraus abgeleiteten Gleichung. Als Stichprobe hätte deshalb nur eine zufällig entnommene Untermenge der Gruppe 1 herangezogen werden dürfen.

A3.3 Übersicht

Nachfolgend sind alle Hilfsmittel aus der Statistik zusammengestellt, die in der Arbeit /17/ dokumentiert wurden.

Voraussetzung für die Regressionsanalyse ist, daß die eingegebenen Parameter normal verteilt sind. Dies wurde durch Erstellen von Histogrammen überprüft und Ausreißer ausgesondert.

Eine Vorstudie mit Hilfe der Varianzanalyse verschaffte einen Überblick, aus welchen Parametern zweckmäßigerweise abhängige Variable gebildet werden und wie sich die Zahl der Variablen X bzw. die Aufstellung von Potenzen und Produkten der unabhängigen Variablen auswirkte. Dabei wurde als Prüfgröße das Verhältnis der Varianzen (s^2) von Anpassungsfehler zu Experimentierfehler verwendet. Um für den Experimentierfehler einen Zahlenwert zu gewinnen, müssen Versuchseinstellungen mehrfach gemessen werden, was nur für eine kleine Untermenge der Datengruppe 1 gegeben war.

Die Vorauswahl der Korrelationsansätze wurde wesentlich anhand des Korrelationskoeffizienten R vorgenommen. Die Rechnungen erstreckten sich immer über die Datengruppe 1. Um zu einer engeren Auswahl von sechs Gleichungen zu kommen, wurden folgende statistische Daten erarbeitet:

- Mittelwert und Standardabweichung des Datensatzes 1 für jede Definition Y_i ,
- für den Unterschied zwischen Rechnung und Experiment wurde bei jeder Gleichung die Spannweite Δz , d. h. Größtwert minus Kleinstwert der Abweichung ausgedrückt in der jeweiligen Y-Variablen, ermittelt,
- Standardabweichung $s_{Y.f(X)}$ des Unterschieds zwischen Rechnung und Experiment für jede Gleichung (vgl. Einleitung zu Abschnitt A3.1),
- mittlere prozentuale Abweichung zwischen Rechnung und Experiment nach der positiven und negativen Seite, ausgedrückt in den Antilogarithmen $\overline{\Delta_+ e^Y}$ und $\overline{\Delta_- e^Y}$.

Die Auswahl der Gleichungen erfolgte aufgrund der Größe der Abweichung $\overline{\Delta e^Y}$ und des Verhältnisses $\Delta z/s_{Y.f(X)}$, wobei noch das Verhältnis s/\bar{Y} der Experimente zur Beurteilung mit herangezogen wurde.

Die Gruppe der "engeren Wahl" umfaßte die Gleichungen von Pike et al., Thornton, Smoot et al. sowie eine Gleichung mit besonders hohem Korrelationskoeffizienten und zwei weitere aussichtsreiche Gleichungen mit einfacherem und komplexerem Aufbau. Für diese Gruppe wurde die mittlere prozentuale Abweichung \bar{d} des Flutdurchsatzes zwischen Rechnung und Experiment ermittelt sowie die zugehörige Standardabweichung. Aus diesen Daten läßt sich errechnen

- das Vertrauensintervall für den Erwartungswert der prozentualen Abweichung δ , womit die aus der Datengruppe 1 gewonnene mittlere prozentuale Abweichung \bar{d} verallgemeinert wird;
- die Prüfgröße $t(\bar{d}, s^2)$ der Student-Verteilung. Damit wurde die Hypothese getestet, daß es zwischen den Abweichungen \bar{d}_i , welche die einzelnen Gleichungen produzieren, keine signifikanten Unterschiede gibt;
- die Prüfgröße $F(s_i^2, s_j^2)$, mit der dieselbe Hypothese überprüft wurde.

Aus diesen Prüfungen ist die als McAllister-Gleichung bezeichnete Beziehung (A3) bzw. (19) hervorgegangen. Die Gleichungen von McAllister und Thornton (letztere erweist sich wie die von Smoot et al. zur Berechnung der oberen Flutgrenze als ebenso brauchbar) wurden schließlich noch auf andere Datengruppen angewandt. Daraus entstanden

- Korrekturfaktoren /21/, mit denen das Ergebnis der Rechnung in solchen Fällen verbessert werden kann;
- die Aussage, auf welche Datengruppen die McAllister-Beziehung angewendet werden kann, nämlich auf die, in denen die kontinuierliche Phase die Einbauten benetzt und in denen kein Stoffübergang vorliegt. Dies ist ein deutlicher Hinweis, daß Benetzung und Koaleszenz in der Flutkorrelation noch berücksichtigt werden müssen.

Bis vor wenigen Jahren wurden sämtliche Ergebnisse der Pulskolonnenforschung zum Betriebsbereich, soweit sie formelmäßig dargestellt werden, mit Methoden der Statistik erzielt. Je umfassender und korrekter dieses Hilfsmittel eingesetzt wird, desto genauer und zuverlässiger wird das Resultat sein. In dieser Hinsicht ist die Arbeit von McAllister, Groenier und Ryon bis heute in der Pulskolonnenforschung ohne Beispiel geblieben. Daß der Ingenieur bei der Anwendung der Statistik gelegentlich Kompromisse schließen muß, mag man als Schönheitsfehler betrachten, es wird sich wohl nie ganz vermeiden lassen.

Anhang II

Bemerkung zu den Unstimmigkeiten der Tabelle 3.

Der Wertbereich der Gleichung (A1) ist nach oben hin begrenzt: Geht $e^{Y_{\text{calc}}}$ gegen null, so nimmt Δe^Y den Wert 100 % an. Nach unten (für $e^{Y_{\text{exp}}} \rightarrow 0$) ist er aber unbegrenzt. Von daher würde man erwarten, daß der Mittelwert $\overline{\Delta e^Y}$ nach der unbegrenzten, der negativen Seite hin verschoben ist.

Ein solches Ergebnis ist noch aus anderem Grund zu erwarten. Das zur Regressionsanalyse verwendete Rechenprogramm setzt Normalverteilung der Variablen voraus. Dies wurde von McAllister und seinen Mitarbeitern überprüft und im allgemeinen für zutreffend befunden. Deshalb sind auch die Abweichungen der logarithmisch definierten Variablen ΔY normal verteilt. Der Übergang zu den Antilogarithmen führt auf die einseitig begrenzte Lognormalverteilung, deren Mittelwert nach der offenen, nach Definition (A1) negativen Seite verschoben ist.

Es ist nicht anzunehmen, daß die in Tabelle 3 angegebenen positiven $\overline{\Delta e^Y}$ -Werte falsch sind. Vielmehr löst sich der Widerspruch, wenn man die Teil a zugrundeliegende Definition anstelle von (A1) so annimmt:

$$\Delta e^Y = \frac{e^{Y_{\text{calc}}} - e^{Y_{\text{exp}}}}{e^{Y_{\text{exp}}}} \cdot 100 \quad \%/ \quad (\text{A12})$$

Damit sind die verschiedenen Vorzeichen in beiden Teilen der Tabelle erklärt. Der Unterschied in den Zahlenangaben rührt daher, daß Teil a von der Lognormal-, Teil b aber von der Normalverteilung abgeleitet ist.

Wie sieht nun die Lognormalverteilung der Größe Δe^Y aus? Man hat von der Normalverteilung der Abweichung $\Delta Y = Y_{\text{calc}} - Y_{\text{exp}}$ auszugehen, deren Streuung σ_{Δ} sei und deren Mittelwert μ_{Δ} aufgrund der Regressionsanalyse null ist. (Es soll davon abgesehen werden, für diesen Mittelwert ein Vertrauensintervall anzugeben). Geht man zu den Antilogarithmen über, so erhält man $e^{\Delta Y}$. Für diese Größe gilt die Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{f}(e^{\Delta Y})$. Gesucht ist aber die Verteilung der Größe Δe^Y , also $\tilde{f}_{\Delta}(\Delta e^Y)$. Für die Variablen gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta e^Y = (e^{\Delta Y} - 1) \cdot 100 \quad \%/ \quad (\text{A13})$$

Man erhält also für die Verteilung der prozentualen Abweichung Δe^Y durch Koordinatentransformation aus der Lognormalverteilung von $e^{\Delta Y/39/}$

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{\Delta}(\Delta e^Y) &= \tilde{f}(1 + \Delta e^Y/100) = \tilde{f}(e^{\Delta Y}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\Delta}} \cdot \frac{1}{1 + \Delta e^Y/100} \cdot e^{-\frac{\ln(1 + \Delta e^Y/100)^2}{2 \cdot \sigma_{\Delta}^2}} \end{aligned} \quad (\text{A14})$$

Diese Funktion ist in Abb. A5 dargestellt. Der Erwartungswert ist wegen $\mu_{\Delta} = 0$

$$E(\Delta e^Y) = e^{\sigma_{\Delta}^2/2} - 1 \quad (\text{A15})$$

Er kann aus der Arbeit /17/ bzw. aus Tab. 3a entnommen werden, und man erhält für die Standardabweichung der ΔY

$$\sigma_{\Delta} = \sqrt{2 \ln(1 + \overline{\Delta e^Y}/100)} \quad (\text{A16})$$

Damit sind aus Gleichung (A14) die Toleranzgrenzen und die zugehörige statistische Sicherheit berechenbar. Zu beachten ist, daß der Median dieser Verteilung $e^{\mu_{\Delta}} - 1 = 0$ ist, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß eine Abweichung ΔY positiv oder negativ ausfällt, ist gleich groß. Anders als bei der Normalverteilung ist der Mittelwert oder Erwartungswert davon verschieden, nämlich > 0 , wie aus Gleichung (A15) zu ersehen ist.

Eine weitere Größe, die bei der Normalverteilung mit Median und Erwartungswert zusammenfällt, nämlich der Modalwert oder häufigster Wert, ist für die Lognormalverteilung unterschiedlich. Nach /40/ berechnet er sich aus

$$\Delta e^Y|_{\text{mod}} = e^{-\sigma_{\Delta}^2} - 1. \quad (\text{A17})$$

Der Modalwert ist also immer negativ.

Stellt man Erwartungswert, Median und Modalwert nebeneinander, so ist für eine Stichprobe bzw. für die prozentuale Abweichung zwischen den gerechneten und den gemessenen Werten einer Datensammlung von Flutpunkten folgendes Ergebnis zu erwarten (das gilt sowohl für die Kennzahlen Δe^Y als auch für die Flutpunktabweichung d unter der Voraussetzung, daß die Abweichung durch Rechenwert - Meßwert definiert ist):

- Der Mittelwert der Stichprobe ist positiv, d. h. im Durchschnitt liegt die Rechnung zu hoch;
- der Zentralwert ist null, d. h. es gibt gleichviele positive und negative Abweichungen von der Rechnung;
- am häufigsten kommt die nach (A17) berechnete negative Abweichung vor.

Um zu überprüfen, ob die Δe^Y -Werte tatsächlich einer Lognormalverteilung entsprechen, wurden die Mittelwerte des positiven und negativen Wertebereichs dieser Verteilung berechnet und für die McAllister-Beziehung mit dem experimentellen Befund verglichen. Es ergibt sich (Angaben in %, experimenteller Wert in Klammern):

$$\begin{aligned}\overline{\Delta_+ e^Y} &= 42,85 (37,7) \\ \overline{\Delta_- e^Y} &= -25,65 (-24,6),\end{aligned}$$

d. h. befriedigende Übereinstimmung.

Auch die Auswertung der KfK-Experimente weist auf die Lognormalverteilung hin. Aus Tabelle 3a entnimmt man für die McAllister-Beziehung $\Delta e^Y = 8,6 \%$. (A16) liefert damit $\sigma_\Delta = 0,4062$. Für den Modalwert erhält man also aus (A17) $\Delta e^Y|_{\text{mod}} = -15,21 \%$. Von den 13 in Tabelle 4 angegebenen Durchsatzabweichungen liegen aber allein 6 Werte in dem Bereich -5% bis -25% um den Modalwert.

$$Y_1 = \ln \frac{v_o u_c}{\sigma} \quad \text{Thornton}$$

$$Y_3 = \ln \frac{u_d}{\Delta_d} \quad \text{Pike}$$

$$Y_4 = \ln \frac{v_o}{\Delta_d}$$

$$Y_7 = \ln \frac{u_d + u_c}{\Delta_d + \Delta_c} \quad \text{McAllister}$$

$$Y_8 = \ln \frac{v_o}{\Delta_c + \Delta_d}$$

$$Y_9 = \ln \frac{u_c + u_d}{u_c' + u_d'}$$

$$Y_{11} = \ln \left(\frac{u_c}{\Delta_c} + \frac{u_d}{\Delta_d} \right)$$

$$Y_{12} = \ln v_o$$

$$Y_{21} = \ln \frac{u_d \cdot u_c}{\Delta_d \Delta_c \epsilon_f (1 - \epsilon_f)}$$

$$Y_{22} = \ln \frac{u_d}{f \cdot A} \quad \text{Pike}$$

$$Y_{23} = \ln \frac{u_d}{\Pi_d'}, \quad \Pi_d' = (2 - \pi \lambda) f \cdot A$$

$$Y_{24} = \ln \frac{u_c}{\Delta_c}$$

Tab. A1: Beispiele abhängiger Variabler

$$X_1 = \ln \frac{\psi \mu_c^5}{\rho_c \sigma^4}$$

$$\psi = \frac{\pi^2 (1 - \epsilon_B^2)}{2C_o \epsilon_B^2 \cdot S} (f \cdot A)^3$$

$$X_2 = \ln \frac{\mu_c^4 \cdot g}{\Delta \rho \sigma^3}$$

$$X_3 = \ln \frac{\mu_c^4 \cdot g}{\rho_c \sigma^3}$$

$$X_7 = \ln \frac{\rho_d \Pi_d^2 d_o}{\sigma} \quad \text{Weber-Zahl}$$

$$X_{10} = \ln \frac{\rho_d \Pi_d^2}{g \cdot A \cdot \Delta \rho} \quad \text{Froude-Zahl}$$

$$X_{13} = \ln \frac{d_o \cdot \Pi_d \cdot \rho_d}{\mu_d} \quad \text{Reynolds-Zahl}$$

$$X_{15} = \ln \frac{d_o \Pi_c \rho_c}{\mu_c}$$

$$X_{20} = \ln \frac{\Delta \rho g \epsilon_B^2 d_o}{\rho_c \Pi_M^2} \quad \text{Widerstandsziffer}$$

$$X_{21} = \ln \frac{\mu_c \Pi_v}{\sigma \epsilon_B} \quad \text{Kapillarzahl}$$

$$X_{22} = \ln \frac{u_c}{u_d}$$

Abkürzungen:

$$\Pi_M^2 = \frac{1}{2} (\Pi_c^2 + \Pi_d^2)$$

$$\Pi_v = \frac{1}{2} (\Pi_c + \Pi_d)$$

$$X_{23} = \ln \frac{A}{S}$$

$$X_{24} = \ln \frac{d_o}{D}$$

$$X_{25} = \ln \frac{\mu_d}{\mu_c}$$

$$X_{27} = \ln \frac{\Delta \rho}{\rho_c}$$

$$X_{31} = \ln \frac{f \cdot A}{v_o}$$

Tab. A2: Beispiele unabhängiger Variabler

FLUTGLEICHUNG	KORRELATIONS- KOEFFIZIENT R	MITTLERE AB- WEICHUNG % (\bar{d})	STANDARD- ABWEICHUNG % (s)	95 % VERTRAUENSINTERVALL FÜR MITTLERE ABWEICHUNG % $\delta = \bar{d} \pm (t_{\alpha/2, v}) \cdot (\frac{s}{\sqrt{n}})$	AUTOREN
12	0.9175	-10.04	51.13	$-13.30 < \delta_{12} < -6.78$	Thornton
18	0.9261	- 8.93	46.48	$-11.89 < \delta_{18} < -5.97$	Smoot et al.
A2	0.8804	-14.82	80.01	$-19.58 < \delta_{A2} < -10.06$	Pike et al.
A3	0.9310	- 8.56	44.70	$-11.19 < \delta_{A3} < - 5.93$	McAllister et al.
A4	0.9382	- 7.90	44.71	$-10.53 < \delta_{A4} < -5.27$	McAllister et al.
A5	0.9443	-73.56	152.54	$-82.55 < \delta_{A5} < -64.57$	McAllister et al.

Tab. A3: Vergleich ausgewählter Flutgleichungen

DATENGRUPPE j	STOFFAUSTAUSCH	KONT. PHASE	ZWISCHENBODEN	NULLHYPOTHESE $H_0: d_1 = d_j$
1	NEIN	WÄSSRIG	SIEB/METALL	-
2	JA	WÄSSRIG	SIEB/METALL	VERWORFEN
3	NEIN	WÄSSRIG	DÜSEN/METALL	ANGENOMMEN
4	JA	WÄSSRIG	DÜSEN/METALL	VERWORFEN
10	JA	ORGANISCH	SIEB/METALL	VERWORFEN
11	NEIN	ORGANISCH	DÜSEN/METALL	VERWORFEN
12	JA	ORGANISCH	DÜSEN/METALL	VERWORFEN
13	NEIN	ORGANISCH	SIEB/KUNSTST.	ANGENOMMEN
15	JA	ORGANISCH	SIEB/KUNSTST.	ANGENOMMEN
16	NEIN	ORGANISCH	DÜSEN/KUNSTST.	ANGENOMMEN
17	JA	ORGANISCH	DÜSEN/KUNSTST.	VERWORFEN

SIGNIFIKANZSPIEGEL DER NULLHYPOTHESE: 5 %

TAB. A4: PRÜFUNG DER MCALLISTER-GLEICHUNG MIT VERSCHIEDENEN DATENGRUPPEN

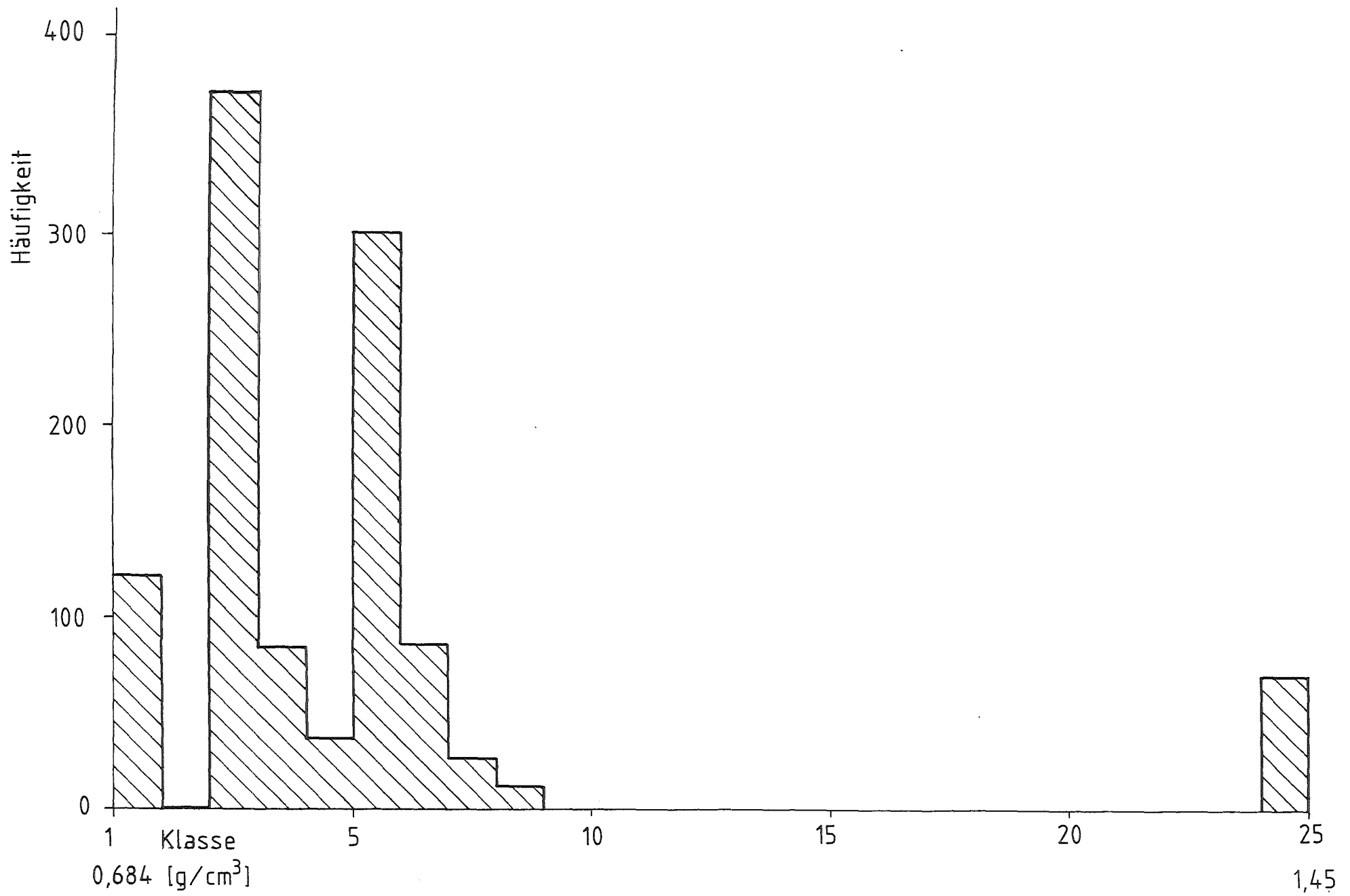
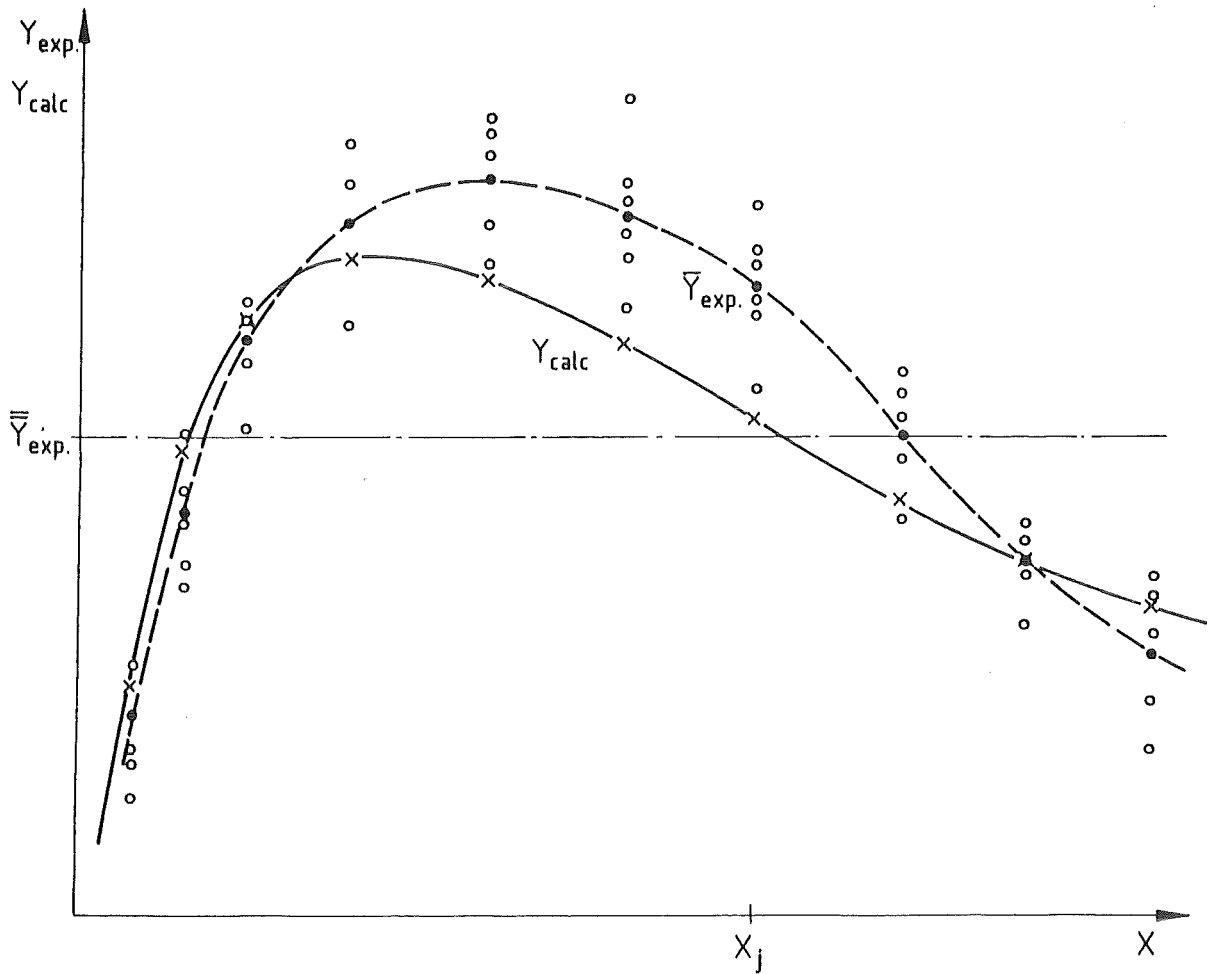


Abb. A1 Dichteverteilung der dispersen Phase in der Datengruppe 1



$Y_{exp.,ij}$ — Versuchswert i für X_j (Gruppe j , Gesamtzahl m)

$\bar{Y}_{exp.,j}$ — mittlerer Versuchswert für X_j

\bar{Y} — Mittelwert aller Experimente (Anzahl n)

Y_{calc} — Rechenergebnis (Korrelation mit k Termen aus Regressionsanalyse)

$$Y_{exp.,ij} - \bar{Y}_{exp.,j} = \text{Experimentierfehler}$$

$$Y_{exp.,ij} - Y_{calc,j} = \text{Abweichung Experiment/Rechnung}$$

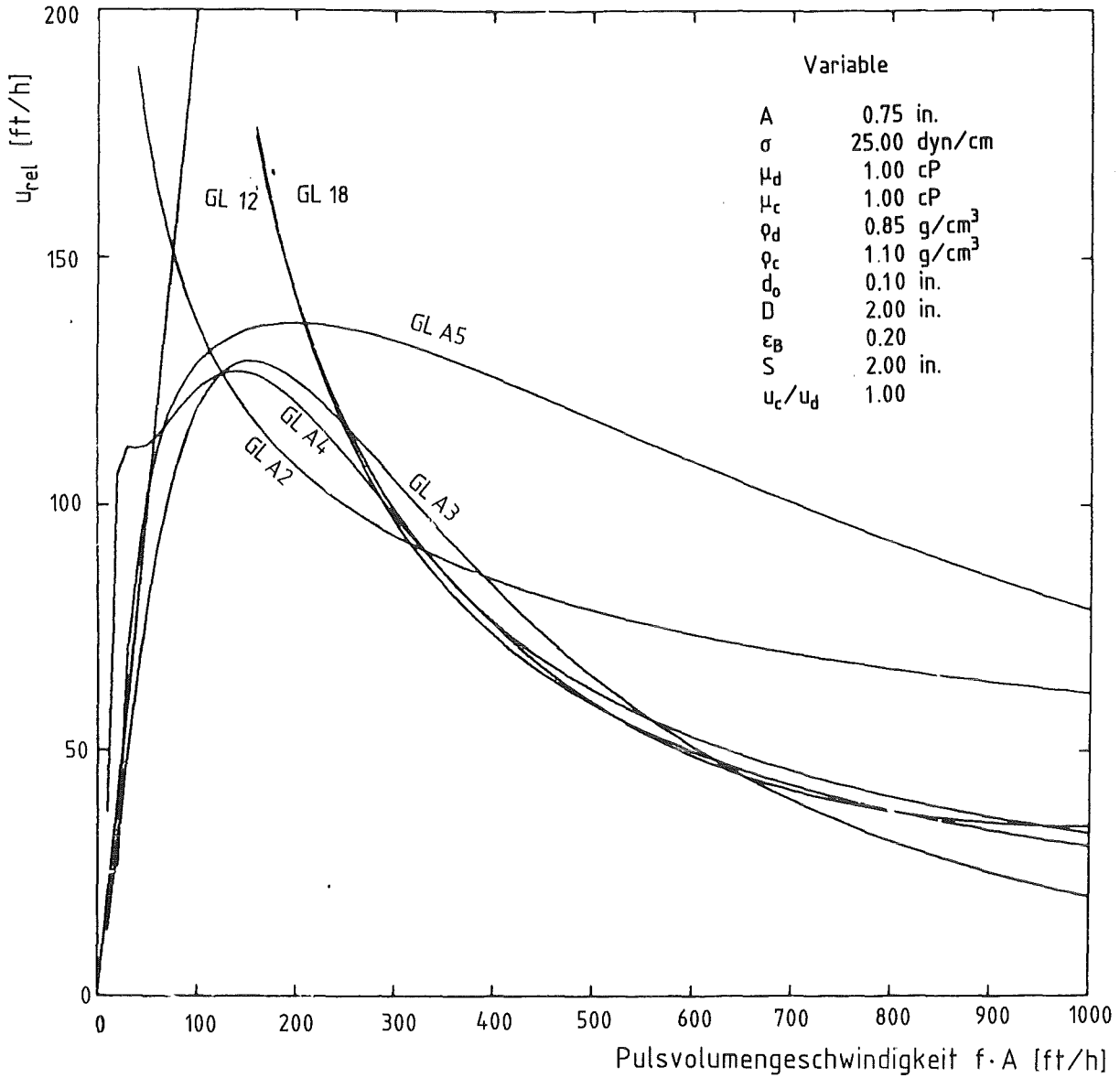
$$\text{Varianz des Experimentierfehlers } s_{\bar{Y}}^2 = 1/(n-m) \sum_{ij} (Y_{exp.,ij} - \bar{Y}_{exp.,j})^2$$

$$\text{Varianz der Abweichung } s_{\bar{Y}.f(X)}^2 = 1/(n-k) \sum_{ij} (Y_{exp.,ij} - Y_{calc,j})^2$$

$$\text{Varianz des Anpassungsfehlers} = \frac{(n-k)s_{\bar{Y}.f(X)}^2 - (n-m)s_{\bar{Y}}^2}{m-k}$$

Abb. A2 Begriffe der Varianzanalyse

— Beispiel mit einer unabhängigen Variablen X



Gleichung 12 - Thornton
 18 - Smoot
 A2 - Pike
 A4, A5, A3 - McAllister

Abb.A3 Vergleich der Flutgleichungen

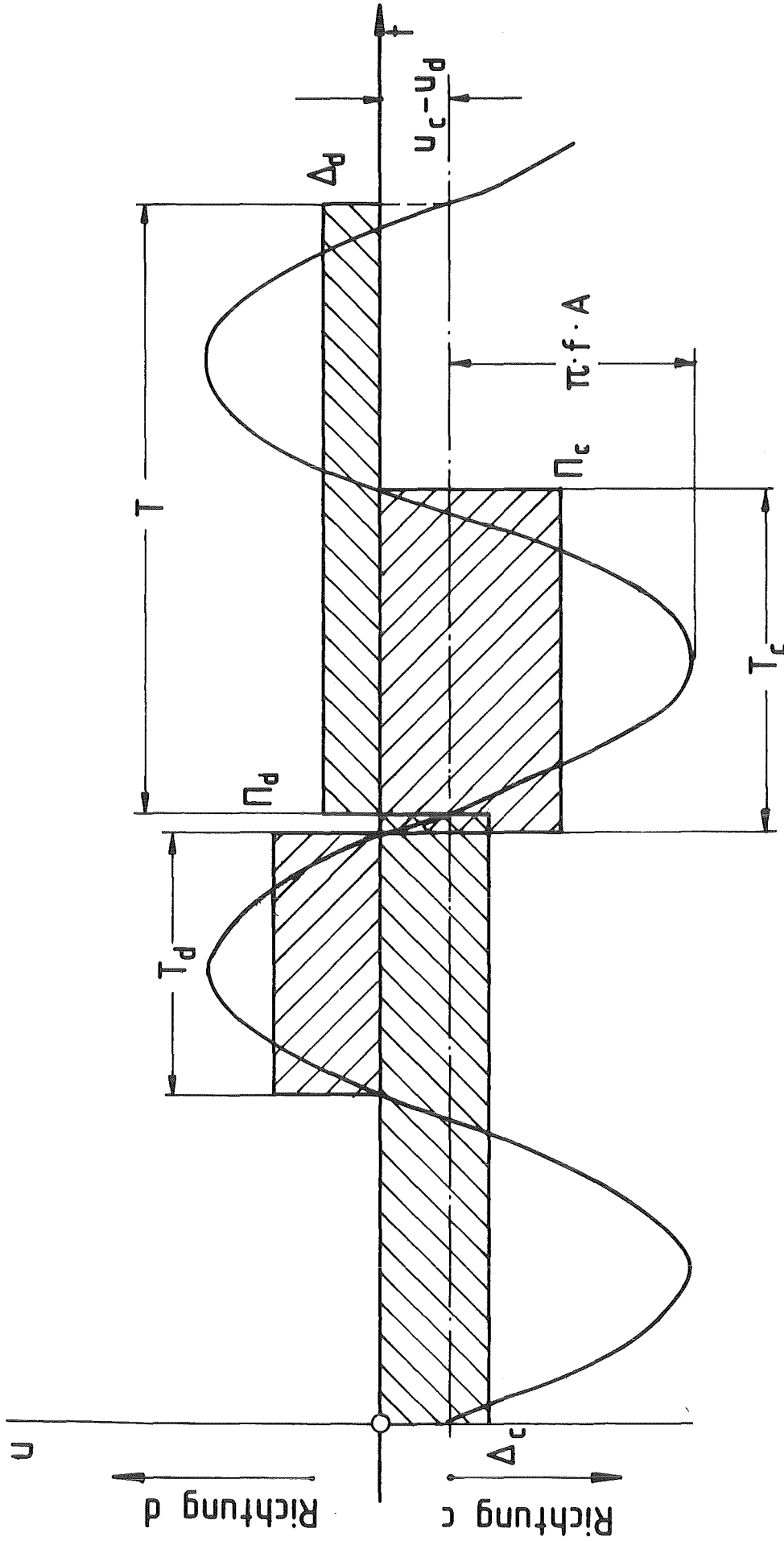


Abb. A4 Mittelwerte der Überlagerung der Leerrohrgeschwindigkeiten

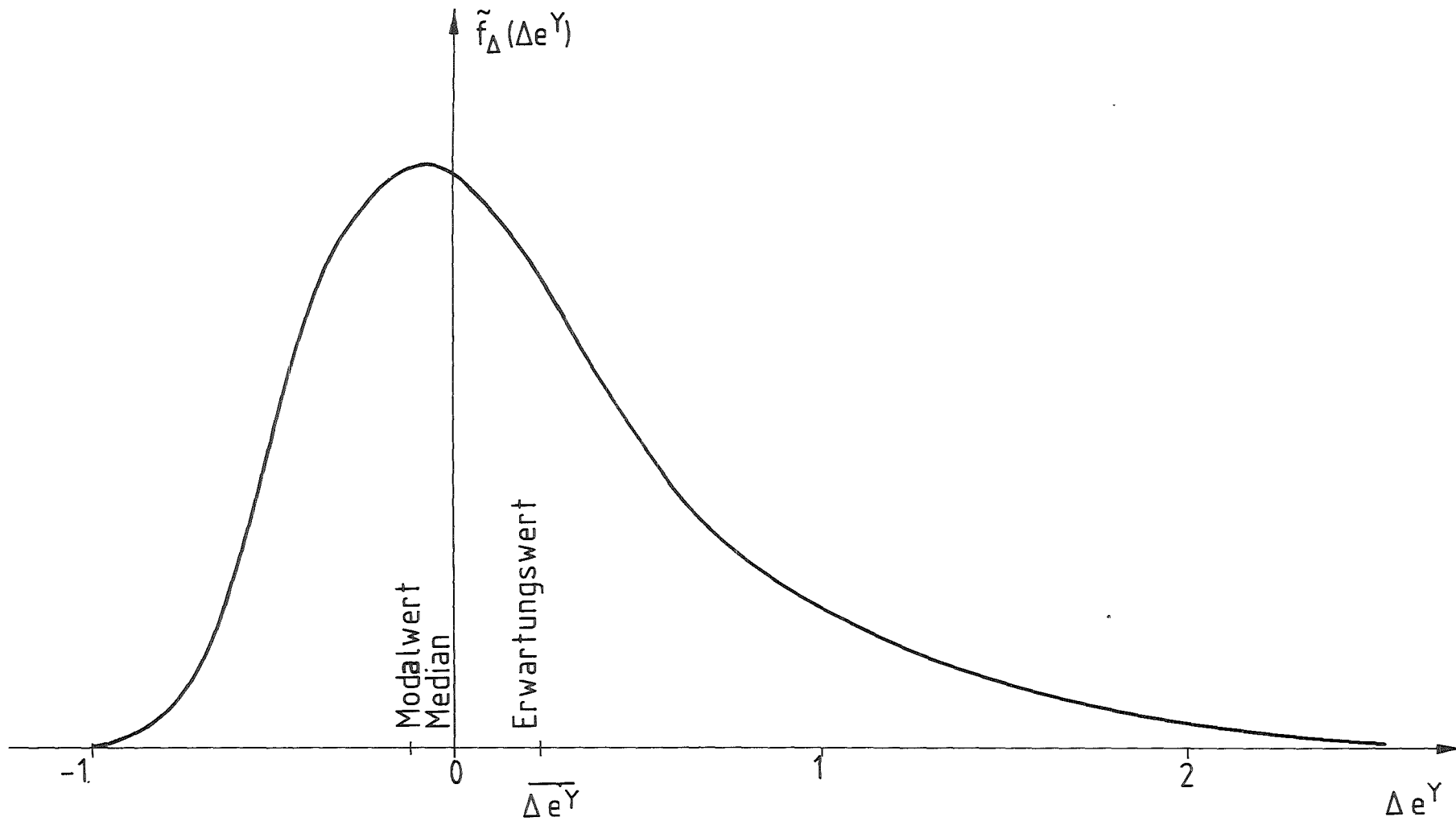


Abb. A5 Wahrscheinlichkeitsdichte der prozentualen Abweichung Δe^Y
 - lognormalverteilt