

# „Quantitative Beschreibung von Koaleszenzvorgängen in Extraktionskolonnen“

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Nicole Sabine Kopriwa

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling  
Prof. Dr.rer.nat. Dr.phil. Rafaela Hillerbrand

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2013

„Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.“

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit an der AVT – Thermische Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen entstanden. Ich danke für die Unterstützung dem Lehrstuhl AVT-TVT sowie der RWTH Aachen für die finanzielle Unterstützung durch ein Abschlussstipendium. Die Idee für das Thema meiner Dissertation wurde von Herrn Dr. Jörg Leistner von Evonik Industries vorgeschlagen, wofür ich mich gerne bei ihm bedanken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die Unterstützung und Ermutigung durch zahlreiche Ideen. Neben der Betreuung meiner Promotion möchte ich ihm auch für die weiteren Erfahrungen danken, die ich durch seine Betreuung sammeln konnte.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling für die Unterstützung und die Übernahme des Koreferats. Ebenso möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Dr. Rafaela Hillerbrand für die Anfertigung des weiteren Berichtes und die Betreuung im Projekt „HumTec-Ethics for Energy Technology“ bedanken, sowie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Edmund Haberstroh für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein ganz herzlicher Dank gilt auch den Studierenden, die mich durch ihre Mitarbeit im Rahmen von studentischen Arbeiten oder als studentische Hilfskraft bei meiner Promotion sowie anderen Projekten unterstützt haben. Im Einzelnen sind das – in alphabetischer Reihenfolge – Amel Ben Moussa, Christine Blesinger, Tobias Breuer, Hannes Buchholz, Jan Differding, Shabnam Ebrahimi, Marc Effertz, Meltem Erdogan, Christian Faulhammer, Sara Fayyaz, Philipp Frenzel, Patricia Ganswindt, Georg Guttmann, Achim Heudtlaß, Max Hoffmann, Stefan Klewenhagen, Maximilian Kunkel, Marius Müller, Milica Lukic, Jirada Pattarawut, Hanna Penner, Florian Pithan, Jan Renzenbrink, Martin Rieks, Bettina Rüngeler, Gwendoline Schmidt, Fabian Schröder, Nadine Streckel, Stefan Thümmel, Stephan Wassen, Nergis Yapici und Oliver Zdralek. Weiterhin danke ich meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen für die inhaltlichen Diskussionen, Hilfe bei organisatorischen Aufgaben und die angenehme gemeinsame Zeit.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, insbesondere meinen Geschwistern Hanna und Philipp und meiner Mutter für die Unterstützung durch Korrektur der Rechtschreibung, sowie meinem Partner Benjamin und seinen Eltern für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

---

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen zur Koaleszenz und Tropfenpopulation</b> .....	<b>5</b>
2.1 Koaleszenz.....	5
2.2 Charakterisierung der Tropfenpopulation .....	11
2.3 Tropfenpopulationsbilanz .....	13
2.4 Messmethoden zur Bestimmung der Koaleszenz .....	16
<b>3 Experimentelle Untersuchungen</b> .....	<b>22</b>
3.1 Absetzversuch.....	22
3.2 Messungen der Dispersionsschichthöhe .....	25
3.3 Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008) .....	28
3.3.1 Aufbau der Messzelle .....	28
3.3.2 Durchführung der Messungen .....	30
3.3.3 Tropfengrößenauswertung .....	32
3.4 Auswahl des Stoffsystems .....	34
<b>4 Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse</b> .....	<b>37</b>
4.1 Messungen nach Henschke (1995).....	37
4.1.1 Einfluss des Phasenverhältnisses .....	39
4.1.2 Stoffsystemeinfluss .....	41
4.1.3 Abgleich mit Literaturergebnissen .....	46
4.2 Messungen der Dispersionsschichthöhe .....	46
4.2.1 Abhängigkeit vom Volumenstrom .....	47
4.2.2 Stoffsystemeinfluss .....	48
4.2.3 Abgleich mit Literaturergebnissen .....	50
4.3 Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008) .....	51
4.3.1 Beschreibung der Referenzbedingungen .....	51
4.3.2 Einfluss des Energieeintrags .....	54
4.3.3 Einfluss des Volumenstroms .....	56
4.3.4 Einfluss des erzeugten Tropfendurchmessers .....	58
4.3.5 Stoffsystemeinfluss .....	60
4.3.6 Abgleich mit Ergebnissen von Klinger (2008).....	64

---

4.4	Vergleichende Diskussion der Ergebnisse mit den verschiedenen Messmethoden .....	67
<b>5</b>	<b>Auslegung von Abscheidern .....</b>	<b>69</b>
5.1	Film Drainage.....	69
5.2	Übersicht zur Abscheidermodellierung in der Literatur .....	78
5.3	Vergleich der Modelle mit den experimentellen Ergebnissen .....	82
<b>6</b>	<b>Modelle zur Beschreibung von Koaleszenz in Extraktionskolonnen.....</b>	<b>86</b>
6.1	Koaleszenzzeit .....	86
6.2	Koaleszenzrate.....	87
	6.2.1 Kollisionsrate .....	88
	6.2.2 Koaleszenzeffizienz.....	95
<b>7</b>	<b>Auslegung von Extraktionskolonnen .....</b>	<b>103</b>
7.1	ReDrop-Programm zur Auslegung von Extraktionskolonnen .....	103
	7.1.1 Überblick über das ReDrop-Programm .....	103
	7.1.2 verwendete Sedimentations- und Spaltungsmodelle.....	105
7.2	Berechnung der Koaleszenzrate in ReDrop .....	107
7.3	Anpassung an Messungen in der Messzelle nach Klinger .....	112
7.4	Prüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Absetzversuch auf eine Extraktionskolonne anhand von Untersuchungen mit weiteren Stoffsystemen .....	125
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>135</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>138</b>
9.1	Protokollvorlagen für die Versuche.....	138
	9.1.1 Protokollvorlage für Absetzversuch nach Henschke (1995) .....	138
	9.1.2 Protokollvorlage für die Messung der Dispersionsschichthöhe .....	139
	9.1.3 Protokollvorlage für Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008).....	140
	9.1.4 Protokollvorlage für die Bestimmung des Hold-ups in der Messzelle nach Klinger (2008) .....	141
9.2	Technische Daten zur Absetzzelle von Henschke (1995) .....	142
9.3	Volumenstromkalibrierung.....	142
9.4	Technische Daten zur Messzelle von Klinger (2008) .....	143
	9.4.1 Übersicht über die verwendeten Disperser.....	143

---

9.4.2	Technische Daten zu den einzelnen Komponenten der Messzelle von Klinger (2008).....	144
9.4.3	Angaben zu den eingesetzten Pall-Ringen.....	144
9.5	Stoffsystemeigenschaften .....	145
9.6	Versuchsübersicht.....	149
9.6.1	Übersicht über Absetzversuche.....	149
9.6.2	Übersicht über die Versuche zur Messung der Dispersionsschichthöhe .....	157
9.6.3	Übersicht über die Versuche zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung nach Klinger (2008) .....	167
9.7	Beschreibung der Herleitungen der Filmdrainage .....	174
9.7.1	Berechnung des parabolischen Geschwindigkeitsprofils.....	174
9.7.2	Beziehung zwischen dem Druck im Film und der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen für starre Phasengrenzen ... ..	175
9.7.3	Beziehung zwischen dem Druck im Film und der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen für teilweise und vollkommen bewegliche Phasengrenzen .....	176
9.7.4	Übersicht über verschiedene Modelle für starre Phasengrenzen und Tropfen-Tropfen-Koaleszenz für die Beziehung zwischen Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und Kraft auf den Tropfen .....	178
9.8	Übersicht zu empirischen Korrelationen für die Abscheidermodellierung..	179
9.9	Vergleich Anpassung und Modellierung stehender Abscheider .....	181
9.10	Experimentelle Ergebnisse zu verschiedenen Einflussgrößen auf die Dispersionsschichthöhe .....	188
9.10.1	Abhängigkeit von der Einfüllhöhe der kontinuierlichen Phase.....	188
9.10.2	Abhängigkeit vom erzeugten Tropfendurchmesser.....	189
9.11	Filmdrainagezeit-Modelle für die Auslegung von Extraktionskolonnen.....	191
9.12	Spaltungsmodell von Klinger (2008).....	195
9.13	Sedimentationsmodell für pulsierte Füllkörperkolonnen .....	197
9.14	Sedimentationsparameter der Systeme .....	199
9.15	ReDrop-Algorithmus zur Berechnung der Koaleszenzrate.....	201
9.16	Parameter für Vergleich Modell Klinger und eigener Ansatz .....	202

---

9.17	Parameter aus den Anpassungen mit ReDrop für die verschiedenen Stoffsysteme .....	204
9.18	Parameter $r_S^*$ aus Absetzversuch für Anpassungen mit ReDrop.....	205
9.19	Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser bei Salzzugabe – Vergleich Simulation und Experiment .....	206
9.20	Übersicht zu allen Anpassungen – Vergleich Simulation und Experiment	209
9.21	Symbolverzeichnis .....	211
9.22	Betreute Studien-, Projekt-, Master- und Diplomarbeiten .....	219
9.23	Literatur .....	221

## 1 Einleitung

Zu den aktuellen Herausforderungen der Verfahrenstechnik zählt der Übergang von den bisherigen, erdöl-basierten Produkten hin zu neuen Produkten aus biologischen Rohstoffen. Aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts weisen die biogenen Ausgangsstoffe meist niedrigere Dampfdrücke auf. Bei gleichzeitig steigenden Energiepreisen führt dies dazu, dass davon auszugehen ist, dass die Bedeutung der Flüssig-Flüssig-Extraktion gegenüber der bislang meist eingesetzten Destillation zukünftig steigen wird (Ragauskas et al., 2006, Fayyaz et al., 2010, Cherubini und Strømman, 2010).

Im Gegensatz zum Destillationsprozess, bei dem eine vergleichsweise schnelle Abschätzung der Apparatedimensionen basierend auf Informationen zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht möglich ist, ist die Auslegung von Extraktionsapparaten mit deutlich mehr Aufwand verbunden. Grund hierfür ist, dass bei der Extraktion verschiedene Tropfen-Teilprozesse wie Sedimentation und Stoffaustausch sowie Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge überlagert stattfinden, die zudem miteinander gekoppelt sind. Die Koaleszenz wird außerdem durch Spurenverunreinigungen stark beeinflusst. Diese Einflüsse und Wechselwirkungen sind dabei so geartet, dass gerade im relevanten Bereich kleine Veränderungen der Betriebsbedingungen einen großen Einfluss auf Größen wie *HETS* (Height Equivalent to Theoretical Stage) haben und eine a-priori-Auslegung daher mit hohen Unsicherheiten verbunden ist (Pfennig et al., 2006).

Für die Durchführung der Extraktion in Mischer-Abscheider-Batterien ist es bereits gelungen, den Auslegungsaufwand mit Hilfe von relativ einfachen Laborversuchen zu reduzieren (z.B. Frising et al., 2006, Henschke, 1995, Henschke et al., 2002, Jeelani und Hartland, 1985, Hartland und Jeelani, 1987). Dabei werden in einem diskontinuierlichen Absetzversuch das Trennverhalten und die Trennzeit einer Dispersion ermittelt. An diese Daten wird dann ein stoffsystemspezifischer Parameter angepasst, der als Grundlage für die Abscheiderauslegung dient (Henschke, 1995). Mischer-Abscheider-Batterien werden meist bei Systemen eingesetzt, in denen Stoffaustausch oder Koaleszenz langsam verlaufen. Sie bieten den Vorteil, dass Mischintensität und Verweilzeit in der Absetzzone in weiten Bereichen und unabhängig voneinander stoffsystemspezifisch variiert werden können. Neben den Mischer-Abscheider-Batterien kommen aber in vielen Extraktionsprozessen auch Extraktionskolonnen zum Einsatz, die insbesondere wegen des höheren volumenspezifischen Durchsatzes oftmals bevorzugt werden (Pfennig et al., 2006).

Ein Nachteil der Verwendung von Extraktionskolonnen ist aber, dass die Auslegung bislang meist auf aufwändigen Technikumsversuchen basiert. Auch bei der Dimensionierung von Kolonnen wurden in den letzten Jahren vermehrt Bestrebungen zur Entwicklung von weniger zeit- und kostenintensiven Laborversuchen unternommen

(Henschke, 2004, Schmidt et al., 2004, Pfennig et al., 2004, Bart et al., 2006). Dabei wird in entsprechenden Messzellen das Sedimentations-, Stoffaustausch-, Spaltungs- und Koaleszenzverhalten für ein Stoffsystem ermittelt. Zudem wurden Modelle entwickelt, die die verschiedenen Tropfen-Teilprozesse in Abhängigkeit des Stoffsystemeinflusses in Extraktionskolonnen beschreiben. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse in den entsprechenden Messzellen können die stoffsystemspezifischen Parameter in diesen Modellen angepasst werden.

Viele Ergebnisse liegen bisher zur Ermittlung des Sedimentationsverhaltens von Tropfen (Henschke et al., 2000, Waheed et al., 2004, Kalem et al., 2010) und des Stoffaustauschs (Henschke und Pfennig, 1999 und 2002) vor. Für diese Untersuchungen konnte die Übertragbarkeit vom Einzeltropfenversuch auf die Extraktionskolonne nachgewiesen werden, auch unter Berücksichtigung von Einbauteneinflüssen. Zur Untersuchung des Spaltungsverhaltens in Kolonnen ist insbesondere die Messmethode von Haverland (1988) bekannt. In dieser Messzelle, in die Siebböden integriert sind, werden Zerfallswahrscheinlichkeit und Tochtertropfenverteilung in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen wie Pulsationsintensität oder Größe des Muttertropfendurchmessers für verschiedene Stoffsysteme bestimmt. Eine große Schwierigkeit besteht aber bislang darin, das Koaleszenzverhalten in einer Extraktionskolonne zu beschreiben.

Zwar gibt es erste Ansätze zur einzeltropfenbasierten Ermittlung des Koaleszenzverhaltens für Extraktionskolonnen, da aber Koaleszenzvorgänge in Kolonnen auch durch Schwarmeinflüsse und stochastische Schwankungen geprägt sind, ist die Übertragung der Untersuchungsergebnisse aus den Messzellen hin zum Verhalten in Kolonnen schwierig (Simon, 2004, Blaß et al., 1989). Verschiedene Autoren untersuchen deshalb stattdessen die Tropfengrößenverteilung in einer Kolonne (Köhler, 1998, Kentish et al., 1998, Klinger, 2008). Änderungen in der Tropfengrößenverteilung können dabei aber sowohl durch Spaltungs- als auch Koaleszenzereignisse hervorgerufen werden. Klinger (2008) variierte daher in ihrer Labormesszelle durch Einsatz verschiedener Disperser die erzeugten Tropfendurchmesser so, dass zwar beide Effekte weiterhin gleichzeitig auftreten und untersucht werden können, aber einmal vorwiegend Koaleszenz- und einmal vermehrt Spaltungsvorgänge zu beobachten sind. Dazu werden in der Messzelle am Disperser entweder kleine Tropfen erzeugt, so dass in der Messzelle Koaleszenzereignisse dominieren, oder es erfolgt eine Erzeugung von großen Tropfen, die vorwiegend gespalten werden. Dadurch ergeben sich je nach Disperser an verschiedenen Positionen in der Messzelle unterschiedliche Tropfengrößenverteilungen. Das Koaleszenz- und Spaltungsverhalten wird dann ermittelt, indem die Modellparameter an die Tropfengrößenverteilung angepasst werden. Die experimentelle Bestimmung der Tropfengrößenverteilung erfolgt dazu bei dieser Methode an den verschiedenen Positionen in der Messzelle mit Hilfe von Fotokameras. Eine Übertragbarkeit der so ermittelten Ergebnisse auf Technikkversuche konnte von Klinger (2008) bereits gezeigt werden. Die Auswertung



von Tropfengrößenverteilungen ist aber, wie auch die Messung der Koaleszenzzeiten zweier Tropfen (Davies und Smith, 1971), mit einem hohen Aufwand verbunden. Ziel dieser Arbeit ist daher, im Abgleich mit der Messmethode von Klinger (2008) zu untersuchen, ob sich das Koaleszenzverhalten eines Systems in Extraktionskolonnen auch mit geringerem Aufwand bestimmen lässt.

Eine Möglichkeit für eine vergleichsweise schnelle Charakterisierung der Koaleszenz bei Verwendung von einer nur geringen Menge an Stoffsystem ist die zuvor beschriebene Methode von Henschke (1995) zur Abscheiderauslegung, bei der das Koaleszenzverhalten im Absetzversuch charakterisiert wird. Dabei wird zunächst durch Rühren ein polydisperses Tropfenspektrum erzeugt und anschließend die Phasentrennung beobachtet. Wie aber aus Tab. 1-1 erkennbar ist, unterscheidet sich das im Absetzversuch durch einen Rührer erzeugte Tropfenspektrum von dem in einer Extraktionskolonne.

	<b>Absetzversuch nach Henschke (1995)</b>	<b>Messung der Dispersions-schichthöhe</b>	<b>Messung des Tropfenspektrums nach Klinger (2008)</b>
<b>Gemessene Größen</b>	Absetzkurven und Trennzeit	Höhe der dichtgepackten Tropfenschicht	Messung des Tropfenspektrums über der Kolonnenhöhe
<b>Einbauten-einfluss</b>	in separatem Absetzzyylinder	einsetzbar	einsetzbar
<b>Energieeintrag</b>	-	-	variabel
<b>Strömungsverhalten der Phasen</b>	-	Strömung an disperser Phase, Gegenströmung wird nicht untersucht	
<b>Tropfenspektrum</b>	polydisperses Tropfenspektrum, das sich automatisch je nach Energieeintrag einstellt	einstellbar durch Auswechseln des Dispersers	

Tab. 1-1: Vergleich der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden

Während in der Kolonne durch den Disperser ein relativ enges Spektrum erzeugt wird, entsteht durch den Energieeintrag der Rührer ein deutlich breiteres Spektrum. Daher wird in dieser Arbeit zusätzlich eine weitere Messmethode eingesetzt, die in der Literatur zur Auslegung stehender Abscheider oder von Sprühkolonnen bekannt

ist (z.B. Smith und Davies, 1970, Dalingaros, 1985). Bei dieser Methode wird, wie in Tab. 1-1 gezeigt, wie in der Kolonne ein Tropfenspektrum an einem Disperser erzeugt und eine Phase im Kreis geführt. Die erzeugten Tropfen sedimentieren und stauen sich dann zu einer dichtgepackten Schicht, bevor sie zu einer zusammenhängenden Phase koaleszieren. Untersucht wird, wie hoch die Schicht der sich aufstauenden Tropfen als Funktion von Disperser und Volumenstrom ist. Die Höhe der Schicht ist ebenfalls vom Koaleszenzverhalten des Systems abhängig, denn wenn ein schnelles Koaleszenzverhalten vorliegt, koaleszieren die Tropfen in der Schicht schneller und die Schicht ist somit geringer.

Mit den beschriebenen drei Methoden werden in dieser Arbeit Experimente durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Ermittlung des stoffsystemspezifischen Einflusses auf die Koaleszenz im Absetzversuch oder durch Messung der Dispersionsschichthöhe erfolgen und auf das Koaleszenzverhalten in Kolonnen übertragen werden kann.

Im folgenden Kapitel 2 werden dazu zunächst die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen zum Koaleszenzvorgang erläutert und verschiedene, in der Literatur beschriebene Messmethoden zur Koaleszenzbestimmung diskutiert. Anschließend werden die drei in dieser Arbeit ausgewählten Messmethoden und Stoffsysteme in Kapitel 3 genauer beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse mit den drei verschiedenen Messzellen werden dann in Kapitel 4 diskutiert.

Danach wird die Übertragbarkeit der Methoden mit Hilfe von Modellen untersucht. In Kapitel 5 wird dazu zunächst der diskontinuierliche Absetzversuch mit der kontinuierlichen Bestimmung des Trennverhaltens durch Ermittlung der Dispersionsschichthöhe und damit mit dem stehenden Abscheider abgeglichen. Im Kapitel 6 werden dann verschiedene Modelle aus der Literatur zur Beschreibung von Koaleszenz in Extraktionskolonnen erläutert und diskutiert und darauf basierend eigene Modellansätze entwickelt. Mit Hilfe der so erhaltenen Modelle zur Beschreibung von Koaleszenz in Extraktionskolonnen wird anschließend in Kapitel 7 die Modellierung einer Extraktionskolonne mit Hilfe des an der AVT-Thermische Verfahrenstechnik zur Auslegung von Extraktionskolonnen entwickelten Simulationsprogramms ReDrop durchgeführt. Mit Hilfe des Programms werden dabei die Übertragbarkeit der verschiedenen Messmethoden sowie die Eignung der hergeleiteten Koaleszenzmodelle geprüft.

## 2 Grundlagen zur Koaleszenz und Tropfenpopulation

Der Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozess läuft üblicherweise in zwei Teilschritten ab. Im ersten Schritt werden zwei nicht oder nur teilweise ineinander lösliche Flüssigkeiten miteinander vermischt, mit dem Ziel, aus einer der beiden Flüssigkeiten eine Komponente in die andere Flüssigkeit herauszulösen. Um dabei einen möglichst guten Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen zu erreichen, wird eine der beiden Phasen in Form von Tropfen in der anderen, der kontinuierlichen Phase, dispergiert. Im zweiten Schritt wird diese Dispersion nach erfolgtem Stoffübergang dann wieder in zwei separate Phasen aufgetrennt. Die Durchführung der beschriebenen Schritte des Extraktionsprozesses ist in verschiedenen Apparaten möglich, wobei am häufigsten Mischer-Abscheider-Batterien und Kolonnen zum Einsatz kommen. Um diese Apparate auslegen zu können, sind Kenntnisse zu verschiedenen, während der Extraktion auftretenden Phänomenen notwendig (Pfennig et al., 2006). Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, müssen zur Auslegung von Extraktionskolonnen Modelle zur Beschreibung von Stoffaustausch (Henschke und Pfennig, 1999 und 2002), Sedimentation (Henschke et al., 2000, Waheed et al., 2004, Kalem et al., 2010), Spaltung (Henschke, 2004, Klinger, 2008, Haverland, 1988) und Koaleszenz bekannt sein. Da der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf der Beschreibung der Koaleszenz liegt, wird diese im Folgenden näher erläutert, wobei zudem mögliche Einflussgrößen auf die Koaleszenz, die Modellierung der Flüssig-Flüssig-Extraktion und die zur Bestimmung der Koaleszenz bekannten Messverfahren erläutert werden.

### 2.1 Koaleszenz

Bei der Koaleszenz wird unterschieden zwischen Koaleszenzvorgängen zwischen zwei Tropfen und der Koaleszenz zwischen einem Tropfen und der bereits koaleszierten dispersen Phase. Sowohl die Koaleszenz zwischen zwei Tropfen als auch die zwischen einem Tropfen und einer Grenzfläche werden in drei Schritte unterteilt, die Tropfenannäherung, die Filmdrainage und das Filmeinreißen.

#### **Tropfenannäherung**

Im ersten Schritt müssen sich die beiden Tropfen begegnen, das heißt sie müssen entweder miteinander kollidieren, oder der Tropfen muss an die Phasengrenzfläche gelangen. Dieser Prozess kann verschiedene Ursachen haben, wobei die häufigsten Ursachen die Beschleunigung der Tropfen durch turbulente Wirbel und die Sedimentation der Tropfen aufgrund von Dichteunterschieden zwischen den beiden Phasen sind. Die Sedimentation der Tropfen ist dabei abhängig von der Tropfengröße, größere Tropfen sedimentieren schneller als kleine Tropfen. Ein weiterer Einfluss ist die gegenseitige Beeinflussung der Tropfen in einem Schwarm während der Sedimentation.

## Filmdrainage

Beim Aufeinandertreffen verformen sich die beiden Tropfen bzw. der Tropfen und die Phasengrenzfläche, so dass zwischen beiden ein dünner Film an kontinuierlicher Phase zurückbleibt. In Experimenten wurde beobachtet, dass sich dabei ein so genanntes Dimple bildet (Burrill und Woods, 1968a und 1968b). Dies bedeutet, dass das Filmdickenminimum am Rand der Berührflächen liegt und in der Mitte entweder ein Maximum oder ein weiteres Minimum mit geringerer Ausprägung auftritt (Henschke, 1995). In Abb. 2-1 ist die Dimple-Bildung zwischen zwei Tropfen (a) und Tropfen und Phasengrenze (b) gezeigt.

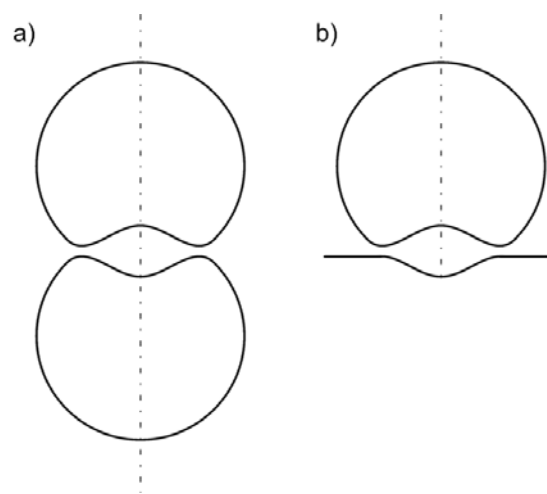


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der Dimple-Bildung zwischen zwei Tropfen (a) und Tropfen und Phasengrenze (b), eigene Darstellung nach Henschke (1995)

Bevor die Koaleszenz stattfinden kann, muss dieser Film zwischen den Tropfen oder dem Tropfen und der Phasengrenze ausfließen. Dieser Prozess wird als Filmdrainage bezeichnet. Die Dauer der Filmdrainage ist abhängig von der Differenz aus Auftriebs- und Schwerkraft, der Grenzflächenspannung und den Stoffsystemeigenschaften und wird als zeitbestimmender Schritt für die Koaleszenz betrachtet (Henschke, 1995, Frising et al., 2006). Die Dimple-Bildung und damit die benötigte Zeit für das Ausfließen des Films kann insbesondere durch Zirkulationsströmungen im Tropfen oder Strömungen an der Phasengrenze verstärkt werden. Hervorgerufen werden diese Strömungen durch lokale Konzentrationsgradienten, die auch als Marangoni-Effekt bezeichnet werden und beispielsweise bei der Anwesenheit von Tensiden entstehen. Aufgrund ihrer Eigenschaften reichern sich Tenside bevorzugt in der Phasengrenze an. Strömt die kontinuierliche Phase während der Filmdrainage aus, so entsteht durch die Strömung ein lokaler Konzentrationsgradient an Tensiden. Dieser führt wiederum zu einem Gradienten der Grenzflächenspannung. Daher setzt ein Rückfluss an kontinuierlicher Phase in den Dimple-Bereich ein, um diesen Konzentrationsgradienten abzubauen, wodurch wiederum der Filmdrainage-Vorgang verzö-

gert wird (Henschke, 1995, Blaß et al., 1989, Meon, 1989, Hodgson und Woods, 1969).

Derselbe Effekt ist auch bei der Anwesenheit von Stoffübergangskomponenten festzustellen. Je nachdem, ob der Stoffaustausch von der dispersen Phase in die kontinuierliche oder umgekehrt stattfindet, wird die Koaleszenz entweder beschleunigt oder behindert. Läuft der Stoffaustausch von der dispersen in die kontinuierliche Phase ab, so ist die lokale Konzentration an Übergangskomponente im Film im Dimple-Bereich erhöht. Dadurch entsteht wiederum ebenfalls ein lokaler Gradient der Grenzflächenspannung, da die Grenzflächenspannung durch die Konzentrationsunterschiede im Dimple-Bereich üblicherweise niedriger ist als entlang der restlichen Phasengrenze. Aufgrund der höheren Konzentration an Übergangskomponente im Dimple-Bereich wird in diesem Fall der Film zum Konzentrationsausgleich schneller abfließen. Erfolgt der Stoffübergang dagegen von der kontinuierlichen Phase in die disperse Phase, so wird der Koaleszenzvorgang dadurch verzögert (Groothuis und Zuiderweg, 1960, McFerrin und Davison, 1971, Tsouris und Tavlarides, 1993, Rohlfing, 1992).

Üblicherweise ist es Ziel in technischen Prozessen, die Übergangskomponente in der Extrakt-Phase anzureichern, so dass diese meist dispergiert wird. Daher findet in vielen technischen Anwendungen der Stoffaustausch von der kontinuierlichen in die disperse Phase statt, wodurch die Koaleszenz gehemmt wird. Aus diesem Grund wurde bei der Auslegung von Extraktionskolonnen besonders bei frühen Modellierungsansätzen die Koaleszenz oft vernachlässigt (z.B. Valentas et al., 1966, Cruz-Pinto und Korchinsky, 1981).

Für die Berücksichtigung des Einflusses des Stofftransports existieren verschiedene Ansätze in der Literatur (z.B. Tsouris und Tavlarides, 1993, Arimont, 1997, Ban et al., 2000). Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Berücksichtigung des lokalen Konzentrationsgradienten der Grenzflächenspannung und der sich dabei ergebenden Veränderung der Beschaffenheit der Phasengrenze (Jeelani und Hartland, 1994). Im Rahmen dieser Arbeit werden aber die Einflüsse auf das Koaleszenzverhalten im Extraktionsprozess ohne eine zusätzliche Beeinflussung des Stoffaustauschs untersucht, so dass auf diese Ansätze nicht näher eingegangen wird.

Da die Filmdrainage als der zeitbestimmende Schritt beim Koaleszenzvorgang angesehen wird, wird in der Literatur die Koaleszenzzeit, also die Zeit, die für die Koaleszenz benötigt wird, durch Bestimmung der notwendigen Zeit für die Filmdrainage berechnet. Aufgrund der zuvor beschriebenen verschiedenen Effekte, die bei der Koaleszenz berücksichtigt werden, und verschiedener Modellvorstellungen für die Filmdrainage, existieren dazu verschiedene Korrelationen in der Literatur, die in Kapitel 5 näher diskutiert werden. Eine Möglichkeit, die zuvor erläuterte Dimple-Bildung zu beschreiben und den Einfluss der unterschiedlichen Eigenschaften der Stoffsysteme abzubilden, ist das Modell von Henschke, nach dem sich für die Filmdrainage-Zeit in

Abhängigkeit von der Dichtedifferenz  $\Delta\rho$ , der Grenzflächenspannung  $\sigma$ , der Viskosität der kontinuierlichen Phase  $\eta_c$  und dem Tropfendurchmesser  $d$  ergibt:

$$t_{\text{drainage}} = 2,05 \frac{\eta_c d^{1/3}}{\sigma^{1/3} H_{\text{cd}}^{1/6} (\Delta\rho g)^{1/2} r_s^*}. \quad (2-1)$$

Außerdem ist die Filmdrainage-Zeit nach dem Modell von Henschke (1995) ebenfalls abhängig von der Hamaker-Konstante  $H_{\text{cd}}$  und einem stoffsystemabhängigen Parameter  $r_s^*$ . Dieser ist an die Koaleszenzeigenschaften des jeweiligen Stoffsystems anzupassen.

### Filmeinreißen

Mit Abnahme des Films an kontinuierlicher Phase nähern sich die beiden Tropfen bzw. Tropfen und Grenzfläche immer mehr aneinander an. Ab einem Abstand von etwa 100 nm wirken dann zusätzlich auch zwischenmolekulare Kräfte auf den Tropfen, die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte und die abstoßenden elektrostatischen Kräfte. Bei der Tropfenannäherung tritt aufgrund der Wechselwirkungen zwischen induzierten Dipolen die anziehende Van-der-Waals-Kraft (Pfennig, 2004) auf. Nach Hamaker (1937) ergibt sich für zwei gleich große Tropfen mit Radius  $r$  die Van-der-Waals-Kraft  $F_{\text{vdW}}$  zu

$$F_{\text{vdW}} = \frac{\pi^2 H_{\text{cd}} r}{12h^2}, \quad (2-2)$$

wobei  $h$  der Abstand der beiden Tropfen ist. Die Hamaker-Konstante  $H_{\text{cd}}$  ist abhängig vom Stoffsystem und kann experimentell bestimmt werden (Gregory, 1969, Visser, 1972, Vincent, 1973). Allerdings ist in der Literatur eine Messungenauigkeit von etwa einer Zehnerpotenz bei den experimentell ermittelten Werten festzustellen (Henschke, 1995).

Die abstoßenden elektrostatischen Kräfte entstehen dagegen durch die Überlagerung von zwei Effekten. Zum einen haben Ionen in zwei Phasen eine unterschiedliche Tendenz sich zwischen den Phasen zu verteilen (Pfennig, 2004). Da aber zum anderen in beiden Phasen immer eine Elektroneutralität vorliegen muss, liegen in der Gesamtphase gerade so viele Kationen und Anionen vor, dass sich die Ladungen gegenseitig aufheben. Dennoch kann es lokal zu Ladungsverschiebungen kommen. Je nach bevorzugter Verteilung der Ionen zwischen den verschiedenen Phasen reichern sich an einer Seite der Phasengrenze positive und an der anderen negative Ladungen an. Dies führt zu einer elektrostatischen Potentialdifferenz  $\Psi_0$  zwischen den Phasen.

Da Anionen meist eine stärkere Tendenz haben, sich in der organischen Phase zu lösen (Simon, 2004), weist ein Tropfen aus organischer Phase direkt an der Phasengrenze eine negative Ladung auf, die so genannte innere Helmholtz-Schicht. Um den Tropfen herum befindet sich eine äußere Helmholtz-Schicht mit positiver Ladung.

Nähern sich zwei organische Tropfen aneinander an, so führt die jeweils gleiche Ladung in der inneren bzw. äußeren Helmholtz-Schicht zu einer abstoßenden Kraft. Je größer dabei die Ionenkonzentration ist, umso weniger weitreichend ist die elektrostatische Doppelschicht (Pfennig, 2004, Israelachvili, 1992).

Die DLVO-Theorie, benannt nach den Autoren des Ansatzes Derjaguin und Landau (1941) und Verwey und Overbeek (1946), beschreibt die Gesamtwechselwirkungsenergie aus anziehenden van-der-Waals-Kräften und den abstoßenden elektrostatischen Kräften. Für zwei Tropfen ergibt sich die elektrostatische Kraft nach der DLVO-Theorie (Pfennig, 2004) zu

$$F_{el} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r\Psi_0^2\kappa\exp(-\kappa h), \quad (2-3)$$

wobei  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätszahl des betrachteten Fluids sind. Die Debye-Länge  $1/\kappa$  beschreibt die Ausdehnung der Ionenschicht und kann mit der Faraday-Konstante  $F$ , der allgemeinen Gas-Konstante  $R$  und der Temperatur  $T$  wie folgt bestimmt werden:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_rRT}{2F^2I}} \quad (2-4)$$

Die Ionenstärke  $I$  in Gl. 2-4 ist wiederum abhängig von der Ladungszahl  $z_i$  und der Konzentration  $c_i$  der Ionensorte  $i$ , so dass sich ergibt:

$$I = \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i \quad (2-5)$$

Die Van-der-Waals-Kräfte gemäß Gl. 2-2 sind unabhängig von der Salzkonzentration, die elektrostatischen Kräfte variieren aber je nach Salzkonzentration und relativer Dielektrizitätszahl der Phasen. Wie in Abb. 2-2 dargestellt, sind die elektrostatischen Kräfte bei einer sehr niedrigen Salzkonzentration klein, so dass ab dem Wirken der Van-der-Waals-Kräfte der Film schnell einreißt und die Koaleszenz stattfindet. Nimmt die Salzkonzentration zu, so steigt auch der Einfluss der elektrostatischen Kräfte, so dass der Koaleszenzvorgang verzögert wird. Sind die elektrostatischen Kräfte dabei größer als die Differenz aus Gewichtskraft addiert mit der van-der-Waals-Kraft, dann tritt Koaleszenz nur noch durch Fluktuationen in der Flüssigkeit auf oder ist sogar komplett gehemmt. Wenn dann die Ionenkonzentration weiter erhöht wird, so stehen mehr Ionen zur Verfügung, um die Ladungen in der Helmholtz-Schicht zu kompensieren. Daher sinken nach Erreichen eines Maximums die elektrostatischen Kräfte wieder und die Koaleszenzneigung des Systems steigt (Pfennig und Schwerin, 1998).

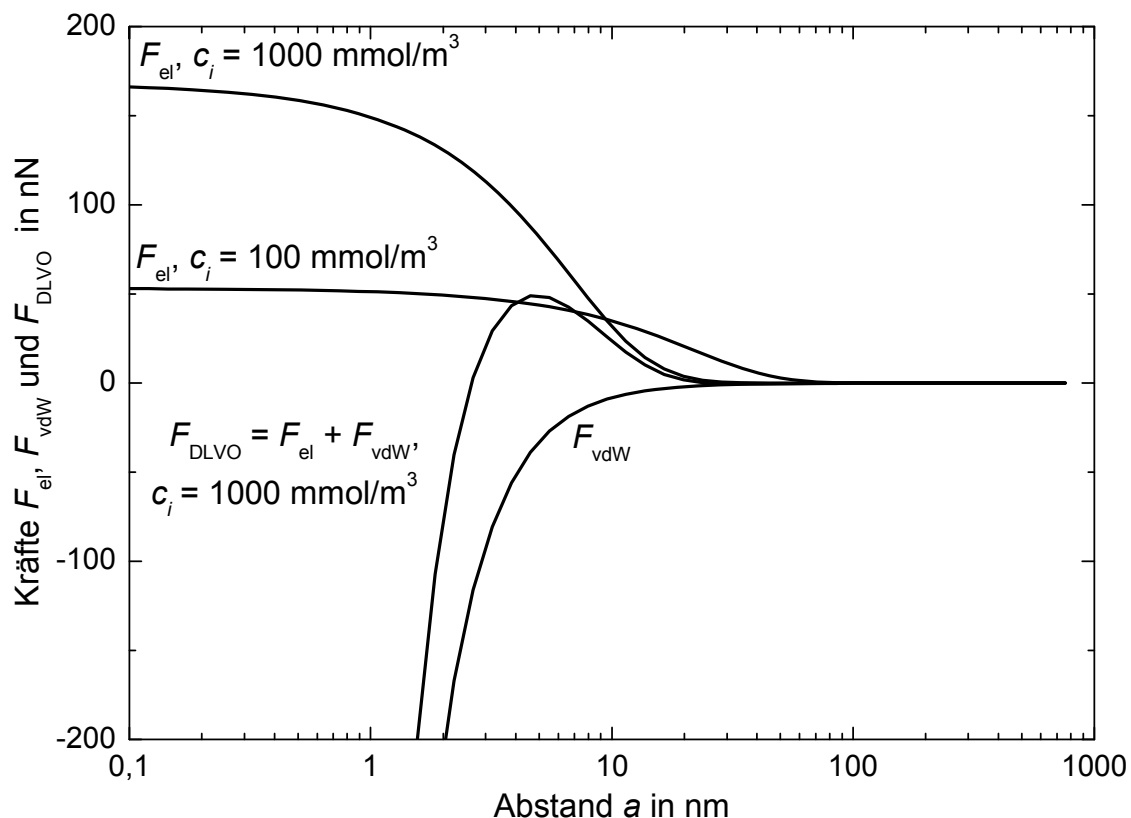


Abb. 2-2: Beiträge zur Kraft zwischen zwei Tropfen nach der DLVO-Theorie nach Pfennig (2004)

Das durch die DLVO-Theorie beschriebene Verhalten wird auch experimentell durch Messungen von Beusch (1998) für die Systeme n-Butanol (c) + Wasser (d) + NaCl und n-Butanol (c) + Wasser (d) + NaBr, von Simon (2004) für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) + NaI und von Effertz (2011) für das System MiBK (d) + Wasser (c) + NaI bestätigt. Bei diesen Experimenten zeigte sich zuerst eine Verschlechterung des Trennverhaltens der Dispersion mit zunehmender Salzkonzentration. Nach Erreichen eines Maximums verbesserte sich anschließend die Koaleszenz und damit das Trennverhalten des Systems bei weiterer Salzzugabe.

Stevens et al. (1990), Sagert und Quinn (1978) und Chen et al. (1998) dagegen stellten bei Dispergierung von n-Butylacetat, n-Hexan und MiBK-Tropfen in einer wässrigen Phase lediglich eine Hemmung der Koaleszenz fest, aber keine Verbesserung bei hohen Salzkonzentrationen. Simon (2004) erklärt dieses Verhalten durch die Hydratation von Kationen und die Wirkung von Anionen als Strukturbildner. Beides behindert bei hohen Salzkonzentrationen die Koaleszenz und nach der Vorstellung von Simon (2004) ist diese Behinderung der Koaleszenz stärker als die Beschleunigung bei hohen Salzkonzentrationen gemäß DLVO-Theorie.

Weiterhin ist hierbei zu beachten, dass in allen Systemen, besonders aber in technischen Systemen, immer Spuren weiterer Verunreinigungen wie Tenside und Feststoffe auftreten. Von beiden Verunreinigungen ist bekannt, dass sie die Koaleszenz stark beeinflussen (z.B. Hsu und Kintner, 1969, Soika und Pfennig, 2005, Kumar et



al., 2006, Giribabu und Ghosh, 2007, Bozorgian et al., 2009, Reedy und Ghosh, 2010, Ruckes und Pfennig, 2011). Daher kann das abweichende Verhalten einiger Systeme auch durch eine Überlagerung verschiedener koaleszenzbeeinflussender Effekte erklärt werden.

Zudem konnte in Experimenten gezeigt werden, dass die Polarität des Lösungsmittels bei der Untersuchung des Salzeinflusses auf die Koaleszenz von Bedeutung ist. So zeigt sich eine Koaleszenzbeeinflussung durch Salze vorwiegend in Systemen mit polaren Lösungsmitteln (Chen et al., 1998, Stevens et al., 1990).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Koaleszenz in einem System zunächst abhängig davon ist, wie schnell die Filmdrainage abläuft. Sowohl die Filmdrainage als auch das anschließende Filmeinreißen bei geringen Tropfenabständen werden aber beeinflusst durch Stoffaustausch und Verunreinigungen wie Salze, Tenside oder Feststoffe. Der Einfluss von Salzen lässt sich dabei im Prinzip mit Hilfe der DLVO-Theorie abbilden und ist vorwiegend bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln zu beobachten. Um das Koaleszenzverhalten eines gewählten Systems als Basis für ein Apparatedesign charakterisieren zu können, sind aber aufgrund des komplexen Wechselspiels zwischen diesen Einflüssen immer Untersuchungen mit dem Originalstoffsystem durchzuführen.

## 2.2 Charakterisierung der Tropfenpopulation

Ein gutes Koaleszenzverhalten dient in Extraktionsprozessen nicht nur dazu, dass die Phasentrennung am Ende günstig verläuft, sondern häufige Koaleszenz fördert auch den radialen Konzentrationsausgleich in der dispersen Phase sowie den Konzentrationsausgleich zwischen unterschiedlich großen und damit verschieden schnell sedimentierenden Tropfen. Da aber auch eine hohe Stoffaustauschfläche vorliegen soll, wird gleichzeitig eine hohe Spaltungsrate der Tropfen angestrebt. Die Spaltungsvorgänge werden durch Eintragen von Energie in Form von Rühren oder Pulsation im Extraktionsprozess verstärkt. Während durch das Auftreten von Koaleszenzereignissen die Tropfengrößen hin zu Tropfen mit größeren Durchmessern verschoben werden, führen Spaltungsereignisse dagegen wiederum zu kleineren Tropfendurchmessern. Beide Effekte bewirken damit Veränderungen in der Tropfengrößenverteilung. Bei Kenntnis der Tropfengrößenverteilung in einem Extraktionsprozess können somit Rückschlüsse zum Spaltungs- und Koaleszenzverhalten des Systems gezogen werden (Pfennig et al., 2006).

Um eine Tropfen- oder Partikelgrößenverteilung zu beschreiben, wird die Verteilungsdichte  $Q_r$  verwendet. Dabei wird für eine festgelegte Tropfengrößenklasse ermittelt, wie groß der Anteil der Partikel dieser Klasse bezogen auf die Gesamtmenge und Klassenbreite ist. Allgemein ergibt sich somit für die Verteilungsdichte:

$$Q_{r,k} = \frac{\text{Anteil der Fraktion } k}{\text{Klassenbreite } \Delta x_k} \quad (2-6)$$

Der Index  $r$  gibt die Mengenart der Verteilung an. Je nachdem, wie die Mengenart gemessen wird oder ob kleine oder große Tropfen stärker in die Gewichtung eingehen sollen, wird eine andere Mengenart gewählt. Es besteht die Möglichkeit, die Verteilungsdichte anzahlbezogen ( $r=0$ ), längenbezogen ( $r=1$ ), flächenbezogen ( $r=2$ ) oder volumenbezogen ( $r=3$ ) zu betrachten (Leschonski et al., 1974, Rumpf, 1975, Stieß, 1992). Während bei der anzahlbezogenen Verteilungsdichte die Häufigkeit für das Auftreten kleinerer Tropfen gut erkennbar ist, werden durch Wahl der flächen- oder volumenbezogenen Verteilungsdichte große Tropfen stärker gewichtet. Generell kann für verschiedene Mengenarten die Verteilungsdichte für die  $k$ -te Tropfengrößenklasse durch

$$Q_{r,k} = \frac{\Delta n_k \bar{d}_k^{-r}}{\sum_i^{i_{\max}} (\Delta n_i \bar{d}_i^{-r} \Delta x_k)} \quad (2-7)$$

ermittelt werden, wobei  $\Delta n_k$  die Tropfenanzahl und  $\bar{d}_k$  der mittlere Tropfendurchmesser der Klasse  $k$  sind und  $i_{\max}$  die Gesamtzahl an Tropfenklassen angibt. Die Verteilungsdichte bei einer gewählten Mengenart kann demnach auch entsprechend bezogen auf eine andere Mengenart umgerechnet werden. Wird die Klassenbreite nicht verändert, so kann auch die relative Häufigkeit

$$q_{r,k} = \frac{\Delta n_k \bar{d}_k^{-r}}{\sum_i^{i_{\max}} (\Delta n_i \bar{d}_i^{-r})} \quad (2-8)$$

angegeben werden. Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Dispersion ist die Verwendung des Sauterdurchmessers  $d_{32}$ . Dieser gibt an, wie groß der Tropfendurchmesser bei monodispersen Tropfen wäre, die ein gleiches Volumen und eine gleiche Oberfläche wie die betrachtete Verteilung aufweisen (Stieß, 1992). Der Sauterdurchmesser wird daher durch das Verhältnis von Volumen  $V_S$  zur Oberfläche  $A_S$  eines Tropfenschwarms beschrieben:

$$d_{32} = \frac{6V_S}{A_S} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{ges}}} (n_i d_i^3)}{\sum_{i=1}^{N_{\text{ges}}} (n_i d_i^2)}, \quad (2-9)$$

wobei  $n_i$  die Anzahl an Tropfen in der Tropfengrößenklasse  $i$  mit dem Durchmesser  $d_i$  ist und  $N_{\text{ges}}$  die Gesamtanzahl der Tropfen im betrachteten Volumen.

Für die Apparateauslegung ist neben der Tropfengröße auch das Volumenverhältnis der beiden Phasen relevant. Das Verhältnis der beiden Phasen wird durch den Hold-up

$$\varepsilon = \frac{V_d}{V_{\text{ges}}} \quad (2-10)$$

beschrieben, der den Anteil des Volumens der dispersen Phase  $V_d$  bezogen auf das Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  angibt. Je mehr disperse Phase im Apparat vorhanden ist, umso größer ist bei konstanter Tropfengröße die Stoffaustauschfläche und umso schneller kann damit der Extraktionsprozess ablaufen. Ist der Anteil der dispersen Phase aber zu hoch, flutet die Extraktionskolonne.

## 2.3 Tropfenpopulationsbilanz

Für die Auslegung von Extraktionsprozessen sind verschiedene Ansätze in der Literatur zu finden. Eine Möglichkeit ist die Apparatedimensionierung basierend auf Sauterdurchmesser und Hold-up (Pietzsch und Blass, 1987, Pillhofer und Mewes, 1979).

Neuere Ansätze gehen aber dahin, die örtliche und zeitliche Veränderung einer Tropfenpopulation genauer zu erfassen. Dazu kann beispielsweise der Ansatz von Coualoglou und Tavlarides (1977) verwendet werden, mit dem Veränderungen in der Verteilung der Tropfen zu einem bestimmten Zeitpunkt und in einem festgelegten Volumenelement betrachtet werden. Coualoglou und Tavlarides (1977) erstellten eine Bilanz für einen homogenen, kontinuierlichen Rührkessel. Hierbei werden die Tropfen in Volumenklassen der Breite  $dv$  unterteilt. Für die Tropfen der Volumenklasse zwischen  $v$  und  $dv$  gilt demnach:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [N(t)A(v,t)] = & \int_v^{v_{\max}} \beta(v',v) \nu(v') g(v') N(t) A(v',t) dv' && \text{Term 1} \\ & - g(v) N(t) A(v,t) && \text{Term 2} \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v \lambda(v-v',v') h(v-v',v') N(t) A(v-v',t) N(t) A(v',t) dv' && \text{Term 3} \\ & - \int_0^{v_{\max}-v} \lambda(v,v') h(v,v') N(t) A(v,t) N(t) A(v',t) dv' && \text{Term 4} \\ & + n_0(t) A_0(v,t) && \text{Term 5} \\ & - N(t) A(v,t) f(v) && \text{Term 6,} \end{aligned}$$

wobei  $N(t)$  die Gesamtanzahl der Tropfen im Rührkessel,  $A(v,t)$  die Anzahldichteverteilung im Rührkessel,  $A_0(v,t)$  die Anzahldichteverteilung im Zufluss,  $n_0(t)$  die Anzahl der pro Zeiteinheit zufließenden Tropfen,  $f(v)$  die Abflussrate,  $\beta(v',v)$  die Tropfenverteilungsdichtefunktion für den Zerfall eines Tropfens,  $\nu(v)$  die Anzahl der Tochtertropfen,  $g(v)$  die Tropfenzerfallsrate und  $\lambda(v,v')h(v,v')$  die Koaleszenzrate für ein Tropfenpaar mit dem Volumen  $(v,v')$  sind. Die einzelnen Terme (1-6) sind in Abb. 2-3 schematisch dargestellt.

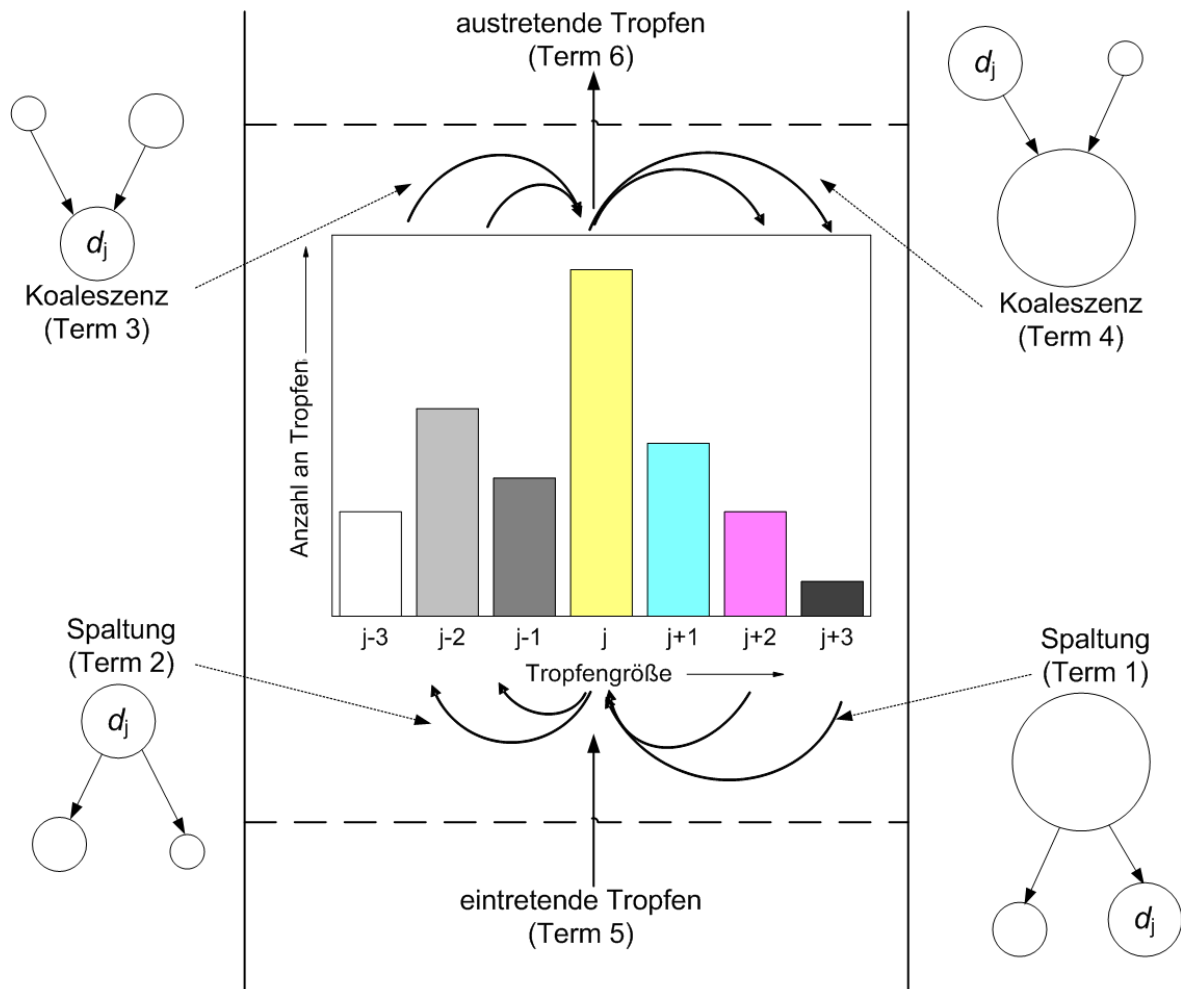


Abb. 2-3: Schematische Darstellung der Terme der Tropfenpopulationsbilanz, eigene Darstellung nach Arimont (1997)

Veränderungen in einer betrachteten Tropfenklasse  $j$  können entweder aufgrund von Koaleszenz- oder Spaltungsvorgängen oder durch in ein betrachtetes Element ein- oder austretende Tropfen hervorgerufen werden: Durch die Spaltung eines größeren Tropfens besteht die Möglichkeit, dass ein Tropfen mit dem betrachteten Tropfenvolumen  $d_j$  entsteht (Term 1). Des Weiteren ist es möglich, dass ein Tropfen des Durchmessers  $d_j$  in zwei kleinere Tropfen zerfällt und damit aus der Tropfenklasse „verschwindet“ (Term 2). Ebenso kann durch Koaleszenzvorgänge die Anzahl der Tropfen der Tropfengröße  $d_j$  erhöht oder reduziert werden. Die Koaleszenz zweier kleinerer Tropfen zu einem Tropfen des Durchmessers  $d_j$  führt zu einer Vergrößerung der Tropfenzahl (Term 3), die Koaleszenz eines Tropfens dieser Klasse mit einem anderen zu einer Verringerung der Tropfenzahl in dieser Klasse (Term 4). Term 5 und 6 in Abb. 2-3 beschreiben den Ein- bzw. Austritt neuer Tropfen in den Bilanzraum. Alle Klassen werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie Tropfengröße, Konzentration an Übergangskomponente und Position der Tropfen charakterisiert. Aus der Bilanzierung dieser verschiedenen Einflussgrößen ergibt sich dann ein Satz nicht-linearer Integro-Differenzialgleichungen.

Zur Lösung dieser Gleichungen sind die Abhängigkeiten der einzelnen Terme mit entsprechenden Modellen abzubilden. Dazu gibt es verschiedene Ansätze, wobei diese in der Literatur üblicherweise danach unterschieden werden, ob die Verteilung diskretisiert wird oder ob stochastische Lösungsmethoden verwendet werden. Eine Übersicht zu den verschiedenen in der Literatur verwendeten Methoden und der Anwendung von Tropfenpopulationsbilanzen wird beispielsweise bei Köhler (1998), Mohanty (2000), Ramkrishna (2000), Attarakih (2004), Adinata et al. (2011) und Kopriwa et al. (2012) gegeben. Da bei dem in dieser Arbeit verwendeten ReDrop-Programm die Tropfenpopulationsbilanzen mit einer stochastischen Methode gelöst werden, wird nur diese Lösungsmethode näher beschrieben.

Die Idee dieser Monte-Carlo-basierten Methoden ist es, nur eine Auswahl von Tropfen unter Berücksichtigung aller auftretenden Phänomene zu beschreiben. Dabei wird eine repräsentative Auswahl von Tropfen auf ihrem Weg durch die Kolonne verfolgt, wobei wie auch bei der Berechnung der Tropfenpopulationsbilanz durch Diskretisierung der Tropfenverteilung alle relevanten Phänomene mit den entsprechenden Modellen beschrieben werden können.

Die Berücksichtigung von Spaltungs- und Koaleszenzvorgängen erfolgt bei den stochastischen Methoden mit Hilfe von Zufallszahlen. Dabei wird zwischen zwei verschiedenen Ansätzen unterschieden, den zeit-orientierten und den ereignis-orientierten Lösungsmethoden. Bei der zeit-orientierten Lösungsmethode wird ein konstantes Zeitintervall  $\Delta t$  betrachtet. Wie in Abb. 2-4 zu erkennen ist, gibt es in jedem Zeitintervall drei Möglichkeiten für das Verhalten der Tropfenpopulation: ein Koaleszenzereignis, ein Spaltungsereignis oder kein Ereignis kann auftreten.

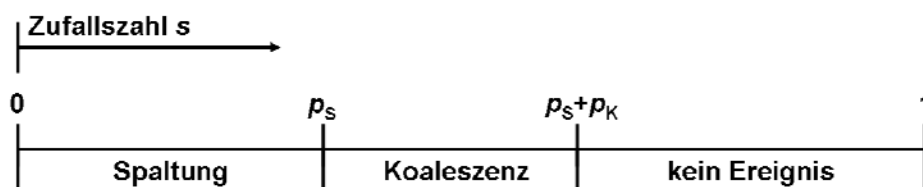


Abb. 2-4: Festlegung, welches Ereignis mit einem Tropfen nach dem zeit-orientierten Monte-Carlo-Verfahren eintritt, eigene Darstellung nach Klinger (2008)

Welche dieser drei Möglichkeiten eintritt, hängt davon ab, wie hoch die Wahrscheinlichkeiten für ein Spaltungsereignis  $p_s$  und ein Koaleszenzereignis  $p_k$  sind. Mit Hilfe einer Zufallszahl  $s$  zwischen 0 und 1 wird bei Kenntnis dieser Wahrscheinlichkeiten festgelegt, welches Ereignis eintritt. Ein Tropfen wird gespalten, wenn für die Zufallszahl gilt:

$$s \leq p_s \quad (2-11)$$

Liegt die Zufallszahl dagegen im Bereich

$$p_s < s \leq p_s + p_k, \quad (2-12)$$

so wird der Tropfen mit einem weiteren Tropfen koaleszieren. Bei einer größeren Zufallszahl von

$$p_s + p_k < s \quad (2-13)$$

wird keine Veränderung der Tropfenpopulation durch Spaltung oder Koaleszenz auftreten. Die zeit-orientierte Methode zur Festlegung eines Ereignisses ist auch im ReDrop-Programm implementiert (Henschke, 2004, Klinger, 2008). Bei der alternativen ereignis-orientierten Methode wird jeder Zeitschritt dagegen so gewählt, dass immer genau entweder ein Spaltungs- oder ein Koaleszenzereignis auftritt. Auch bei dieser Methode erfolgt die Festlegung, welches Ereignis auftritt, mit Hilfe von Zufallszahlen. Bei Rajamani et al. (1986) wurde gezeigt, dass beide Methoden zu gleichen Ergebnissen führen. Die Autoren stellten außerdem fest, dass bei Verwendung derselben Modelle zur Beschreibung der Tropfeneigenschaften auch bei Lösung der Tropfenpopulationsbilanz durch Diskretisierung der Verteilungen die gleichen Ergebnisse erhalten werden.

Um nach Gln. 2-10 bis 2-12 mit Hilfe von Zufallszahlen entscheiden zu können, welches Ereignis eintritt, sind die Koaleszenz- und Spaltungswahrscheinlichkeit zu berechnen. Für die Berechnung dieser Wahrscheinlichkeiten sind in der Literatur verschiedene Modellansätze bekannt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gleichungen zur Bestimmung der Spaltungswahrscheinlichkeit in pulsierten Füllkörperkolonnen nach Klinger (2008) sind in Anhang 9.12 gezeigt, eine Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten zur Ermittlung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit erfolgt in Kapitel 6. Die Modelle berücksichtigen dabei verschiedene Einflussgrößen wie beispielsweise Energieeintrag, Tropfendurchmesser oder Hold-up. Sowohl die Spaltungs- als auch insbesondere die Koaleszenzwahrscheinlichkeit sind aber auch abhängig von den Eigenschaften des zu untersuchenden Stoffsystems. Um die Tropfenpopulationsbilanz lösen zu können, sind daher zunächst Untersuchungen mit dem gewählten Stoffsystem durchzuführen, um den Einfluss des Stoffsystems richtig abbilden zu können.

## 2.4 Messmethoden zur Bestimmung der Koaleszenz

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei verschiedene Messmethoden zur Bestimmung des Koaleszenzverhaltens verglichen werden, werden zunächst verschiedene in der Literatur beschriebene Methoden diskutiert. Eine Übersicht zu verschiedenen Methoden zur Charakterisierung der Koaleszenz ist in Abb. 2-5 dargestellt.

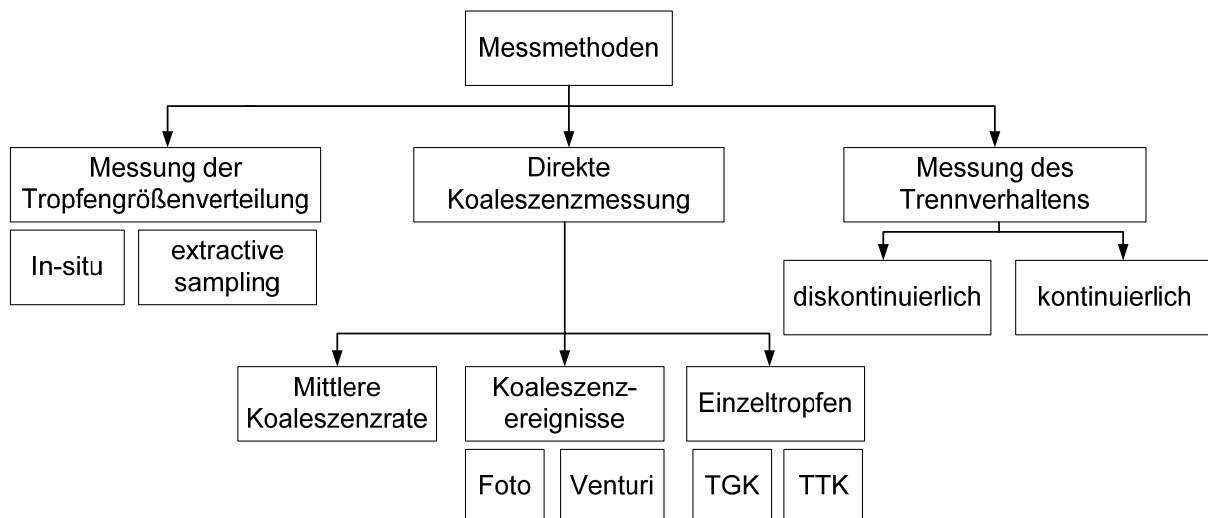


Abb. 2-5: Übersicht über verschiedene Messmethoden zur Bestimmung des Koaleszenzverhaltens

### Messung der Tropfengrößenverteilung

Eine Möglichkeit ist es, nicht die Koaleszenz direkt zu ermitteln, sondern zunächst die Tropfengrößenverteilung in einem Rührkessel oder einer Extraktionskolonne zu bestimmen. Aus der Änderung der Tropfengrößenverteilung kann auf Koaleszenz- und Spaltungsvorgänge geschlossen werden. Diese Messmethoden können danach unterschieden werden, ob eine Probenentnahme und anschließende Auswertung erfolgt (extractive sampling) oder ob die Verteilung direkt im Rührkessel oder der Kolonne (in-situ) ermittelt wird. Wird die Verteilung direkt im Apparat ermittelt, so wird der Prozess wie üblich betrieben, aber an einer bestimmten Position die Verteilung mit Hilfe von Fotos (Klinger, 2008), Lasersystemen (Semiat und Dunkler, 1981) oder eines Endoskops (Maass et al., 2009, Ritter und Kraume, 2000) ausgewertet. Vorteilhaft an dieser Methode ist, dass hierbei sichergestellt ist, dass der eigentliche Extraktionsprozess durch die Messung nicht beeinflusst wird.

Eine weit verbreitete Methode für die Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen durch Probenentnahme, die sowohl für Rührkesseluntersuchungen (Verhoff et al., 1977) als auch für Messungen in Kolonnen (Köhler, 1998, Kentish et al., 1998) eingesetzt wird, ist die Kapillarabsaugung nach Pillhofer und Miller (1972). Hierbei wird ein Teil der Dispersion mit einer Kapillarsonde abgesaugt und durch zwei Lichtschranken geführt. Durch die Auswertung der Änderung der Intensität des Durchgangslichts kann die Tropfengröße bestimmt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Grenzflächenpolykondensation, bei der durch eine Polykondensationsreaktion eine Polymerschicht um die Tropfen gebildet wird, wodurch die Dispersion in ihrem Zustand stabilisiert wird und anschließend vermessen werden kann (Mlynek und Resnick, 1972, Madden und McCoy, 1964, Narsimhan et al., 1980). Nachteil bei der Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen ist aber, dass oftmals nur ein kleiner Teil der gesamten Dispersion untersucht wird und dass bei diesen Untersuchungen Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge gleichzeitig auftreten. Daher wurden verschiedene

Methoden entwickelt, um nur die Koaleszenz ohne überlagerte Spaltung zu untersuchen.

### **Direkte Koaleszenzmessung**

Bei einer direkten Messung der Koaleszenz ohne überlagerte Spaltung kann entweder die mittlere Koaleszenzrate im Extraktionsapparat bestimmt werden, es können einzelne Koaleszenzereignisse untersucht werden oder es können Messungen nur mit zwei einzelnen Tropfen oder einem Tropfen und einer Grenzfläche erfolgen.

Will man bei der direkten Koaleszenzmessung ebenfalls die Untersuchung direkt im Extraktionsapparat durchführen, so können die koaleszierten Tropfen von den anderen Tropfen unterschieden werden, indem in die Tropfen Farbstoffe oder Reaktionspartner gegeben werden. Madden und Damarell (1962) bestimmten beispielsweise die mittlere Koaleszenzrate in einem Rührkessel durch Dispergierung von mit Thiosulfat angereicherten Wassertropfen in einer Toluol-Phase. Während des Versuchs werden dann weitere Wassertropfen zugegeben, die mit Iod angereichert sind. Koalesziert ein Wassertropfen, der mit Thiosulfat versetzt ist, mit einem Wassertropfen, der Iod enthält, so reagieren beide Stoffe zu Tetrathionat und Iodid-Ionen. Durch Bestimmung der im Rührkessel vorliegenden Iodid-Ionen kann dann auf Koaleszenzereignisse geschlossen werden. Für pulsierte Siebboden-Kolonnen (Garg und Pratt, 1984) und Füllkörper-Kolonnen (Hamilton und Pratt, 1980 und 1984) wurde ein ähnliches Verfahren angewendet, wobei die Tropfen gelb und grün eingefärbt wurden. Koaleszieren gelbe und grüne Tropfen, so färben sich die Tropfen rot. Umstritten bei allen diesen Methoden ist allerdings, inwieweit die Anwesenheit der Reaktionspartner oder des Farbstoffs das Stoffsystemverhalten beeinflussen.

Eine andere Messmethode ist die Erfassung von auftretenden Koaleszenzereignissen. Park und Blair (1975) und Kuboi et al. (1972a) nahmen dazu Fotos von Koaleszenzereignissen auf, wobei sie zum einen die Anzahl an Tropfenkollisionen und zum anderen die Anzahl der Koaleszenzereignisse nach einer Kollision dokumentierten. Eine weitere Möglichkeit, um die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Koaleszenzereignisses zu ermitteln, ist die Untersuchung in einer Venturi-Messzelle. Dabei wird ein Schwarm von Tropfen erzeugt, der im engsten Querschnitt der Zelle durch einen Gegenstrom an kontinuierlicher Phase in Schwebelage gehalten wird. Anschließend wird ein weiterer Tropfen mit einem größeren Durchmesser erzeugt, der durch den Tropfenschwarm hindurch aufsteigt. Beim Sedimentieren dieses Tropfens durch den Schwarm kann ein Koaleszenzereignis mit einem der Tropfen im Schwarm auftreten. Die Koaleszenzwahrscheinlichkeit kann so in Abhängigkeit von Einflussgrößen wie dem Hold-up, dem Tropfendurchmesser oder dem Strömungsverhalten erfasst werden (Simon, 2004, Simon et al., 2003, Eckstein und Vogelpohl, 1999).

Noch genauer können verschiedene Einflussgrößen auf die Koaleszenz mit Hilfe von Messungen an Einzeltropfen ermittelt werden. Am häufigsten sind in der Literatur Messungen zur Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz (TGK) zu finden (Jeelani und



Hartland, 1994, Chen et al., 1998, Dreher et al., 1999, Davies et al., 1971), aber für die Betrachtung der Koaleszenz in Extraktionskolonnen ist die Modellierung der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz (TTK) von Bedeutung. Diese kann untersucht werden, indem Tropfen an zwei Düsen erzeugt und miteinander in Kontakt gebracht werden. Dabei können die Düsen entweder gegenüberliegend (Duerr-Auster et al., 2009), nebeneinander (Chen und Pu, 2001, Wang et al., 2009a, Ban et al., 2000) oder schräg gestellt (Ashgriz und Givi, 1989) angeordnet werden. Bei diesen Messungen wird ermittelt, wie lange es dauert, bis die beiden Tropfen miteinander koaleszieren. Nachteil der Messungen in der Venturi-Messzelle und insbesondere der Messungen an Einzeltropfen ist, dass Einflussgrößen wie beispielsweise der Energieeintrag nicht berücksichtigt werden können und die Messungen am Einzeltropfen auch von der Fließgeschwindigkeit in der Düse oder dem Düsenabstand abhängig sind. Aus diesen Gründen ist es bislang noch schwierig, den Übergang vom Einzeltropfen zum Schwarmvorgang durchzuführen (Simon, 2004, Blaß et al., 1989).

### **Messung des Trennverhaltens**

Eine andere Möglichkeit zur Charakterisierung des Koaleszenzverhaltens bei Berücksichtigung der Vorgänge im Tropfenschwarm, die hauptsächlich für die anschließende Auslegung von Abscheidern angewendet wird, ist die Untersuchung des Trennverhaltens einer Dispersion. Die Messungen hierzu können entweder kontinuierlich im Apparat selbst erfolgen oder in einem diskontinuierlichen Absetzversuch. Bei den kontinuierlichen Messungen bei Auslegung eines liegenden Abscheiders wird die Länge ermittelt, die notwendig ist, um die Dispersion zu trennen und bei der Dimensionierung eines stehenden Abscheiders wird entsprechend die Höhe der sich stationär einstellenden dichtgepackten Dispersionsschicht bestimmt. Um die benötigte Stoffmenge für die Untersuchungen zu reduzieren, arbeiteten zahlreiche Autoren an der Übertragung der Ergebnisse aus einem diskontinuierlichen Absetzversuch für die Auslegung des kontinuierlichen Abscheidevorgangs (z.B. Stöner und Wöhler, 1975, Stöner, 1981, Golob und Modic, 1977, Widjaja, 1977, Dalingaros, 1985, Jeelani und Hartland, 1985, Dalingaros et al., 1987, Hartland und Jeelani, 1987, Lee et al., 1993, Henschke, 1995).

Beim diskontinuierlichen Absetzversuch wird zunächst eine Dispersion durch Schüttern oder Rühren erzeugt. Je nach Phasenverhältnis kann dabei variiert werden, welche Phase dispers vorliegt. In der vorliegenden Arbeit wurde immer eine leichtere, organische Phase in einer schwereren, wässrigen Phase dispergiert. Dieser Fall ist auch in Abb. 2-6 gezeigt.

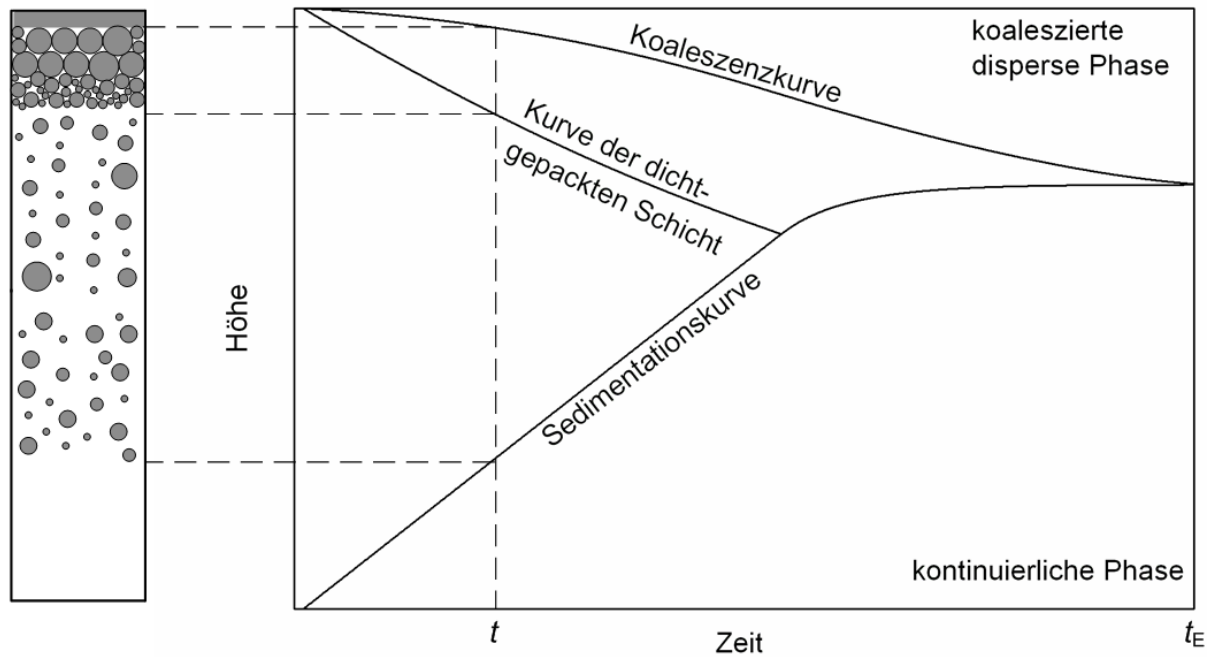


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der Vorgänge beim diskontinuierlichen Absetzversuch, eigene Darstellung nach Pfennig et al., 2006

Wenn der Energieeintrag gestoppt wird, ist für die meisten Stoffsysteme zunächst eine so genannte Totzeit zu beobachten. Dies bedeutet, dass in dieser Zeit kein Absetzen einer Phase festzustellen ist. Anschließend kann beobachtet werden, dass die Tropfen in Richtung ihrer arteiligen Phase sedimentieren.

Erfolgt die Sedimentation der Tropfen schneller als die Koaleszenz der Tropfen mit ihrer arteiligen Phase, so entsteht eine dichtgepackte Tropfenschicht. Da in der dichtgepackten Schicht nur noch Koaleszenz stattfindet, wachsen die Tropfen dort zu immer größeren Tropfen an. Die größten Tropfen liegen daher zwischen der dichtgepackten Schicht und der bereits koaleszierten dispersen Phase vor. Welche Phase als disperse Phase vorliegt, kann also dadurch festgestellt werden, dass an der Grenze zwischen der dispergierten Phase und der bereits koaleszierten, arteiligen Phase, die größten Tropfen vorliegen. Der zeitliche Verlauf der Grenze zwischen diesen beiden Schichten wird auch Koaleszenzkurve genannt, wie in Abb. 2-6 angegeben. Der zeitliche Verlauf der Grenze zwischen der kontinuierlichen Phase und der frei sedimentierenden Tropfenschicht wird als Sedimentationskurve bezeichnet. Die Grenze zwischen der dichtgepackten Tropfenschicht und der Zone der frei sedimentierenden Tropfenschicht nennt man Kurve der dichtgepackten Schicht (Pfennig et al., 2006).

Die Trennung wird einem Vorschlag von Henschke (1995) folgend dann als beendet angesehen, wenn noch die Hälfte der Phasengrenze mit Tropfen belegt ist und die andere Hälfte tropfenfrei ist. Der Grund für diese Festlegung als Ende des Koaleszenzvorgangs ist, dass die Zeit, bis auch die letzten Tropfen noch koalesziert sind, durch das statistische Einzeltropfenverhalten sehr stark schwankt und nicht als re-

präsentativ angesehen werden kann. Die für den Koaleszenzvorgang benötigte Zeit wird Trennzeit  $t_E$  genannt (Henschke, 1995). Wenn die aus den Experimenten erhaltenen Zeiten unter 60 Sekunden liegen, so ist die Koaleszenz des Systems sehr schnell. Trennzeiten unter 300 Sekunden sind ebenfalls akzeptabel, längere Trennzeiten führen aber zu einer Erschwerung der Apparateauslegung (Pfennig et al., 2006).

Die Auslegung des kontinuierlichen Absetzvorgangs basierend auf den im diskontinuierlichen Absetzversuch erhaltenen Daten kann dann unterschiedlich erfolgen. So passen Golob und Modic (1977) die Daten nur für den linearen Teil der Koaleszenzkurve an. Die Abscheiderauslegung nach Henschke (1995) erfolgt dagegen sowohl basierend auf den Daten der Koaleszenz- und Sedimentationskurve als auch der Trennzeit. Die meisten Autoren (Dalingaros, 1977, Stöner, 1981, Lee et al., 1993) bestimmen dagegen die Differenz aus Koaleszenz- und Sedimentationskurve und damit die Kurve für das Absetzen der Gesamtdispersion und nutzen diese anschließend für die Auslegung.

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Messmethoden zur Charakterisierung der Koaleszenz angewendet, die diskontinuierliche Untersuchung des Trennverhaltens im Absetzversuch nach Henschke (1995), die Messung des kontinuierlichen Trennverhaltens im stehenden Abscheider und die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung mit Hilfe von Fotos in einer von Klinger (2008) entwickelten Messzelle. Die dazu verwendeten Messzellen werden im Folgenden beschrieben.

## 3 Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, wie in der Einleitung bereits vorgestellt, aus den verschiedenen in der Literatur bekannten Messmethoden drei Verfahren ausgewählt, mit denen das Koaleszenzverhalten in Extraktionsprozessen untersucht werden kann. Die Messzelle von Klinger (2008) wird bereits am Lehrstuhl verwendet, um das Koaleszenz- und Spaltungsverhalten in pulsierten Füllkörperkolonnen zu beschreiben. Neben dieser Messmethode werden außerdem zwei weitere Messverfahren untersucht, die in der Literatur zur Auslegung von Abscheidern bekannt sind. Dies ist zum einen der diskontinuierliche Absetzversuch nach Henschke (1995) und zum anderen die Messung der Dispersionsschichthöhe in Abhängigkeit vom Volumenstrom, die beispielsweise bei Smith und Davies (1970) oder Dalingaros (1985) beschrieben ist.

In den folgenden Kapiteln werden die zuvor genannten Messmethoden genauer vorgestellt. Da es sich um bereits in der Literatur bekannte Methoden handelt, wird für eine detailliertere Beschreibung auf die jeweilige Literatur und die im Rahmen dieser Arbeit betreuten studentischen Arbeiten verwiesen. Fehlerdiskussionen zu den verschiedenen Messmethoden sind insbesondere auch den studentischen Arbeiten von Wassen (2009), Pattarawut (2010), Zdralek (2010), Blesinger (2011), Renzenbrink (2011) und Ganswindt (2012) zu entnehmen. Das in diesen Arbeiten erarbeitete Vorgehen zur Vermeidung möglicher Fehlerquellen wurde entsprechend bei den Versuchen berücksichtigt.

### 3.1 Absetzversuch

Eine häufig angewendete Möglichkeit, um das Koaleszenzverhalten eines Stoffsystems schnell zu charakterisieren, ist der Absetzversuch. Ziel des Absetzversuchs ist es, das in Kapitel 2.4 beschriebene Trennverhalten einer Dispersion zu ermitteln. Dabei wird im Absetzversuch die Trennzeit des Systems bestimmt, das heißt die Zeit, die benötigt wird, bis die erzeugte Dispersion sich so weit getrennt hat, dass noch genau die Hälfte der Phasengrenze mit Tropfen belegt ist (Henschke, 1995). Außerdem können zusätzlich die Koaleszenz- und Sedimentationskurve aufgenommen werden. In dieser Arbeit kommen zwei verschiedene Varianten zur Bestimmung des Absetzverhaltens eines Systems zum Einsatz: der Schüttelversuch und der Absetzversuch nach Henschke (1995).

Der so genannte Schütteltest dient in dieser Arbeit lediglich dazu, das Trennverhalten des Stoffsystems qualitativ zu prüfen. Angewendet wird der Schüttelversuch daher beispielsweise dann, wenn das Stoffsystem mehrere Tage in einer Messzelle verbleibt und geprüft werden soll, ob Verunreinigungen in die Messzelle gelangt sind und daher das Stoffsystem auszutauschen ist. Dabei wird als charakteristische Größe die Trennzeit eines Systems bestimmt. Verwendet wird dazu eine 250 ml-

Gaswaschflasche, die mit einem Glasstopfen verschlossen wird. Insgesamt wird die Flasche mit einem Volumen von 225 ml befüllt. Nach dem Befüllen der Waschflasche mit beiden Phasen wird durch Schütteln der Flasche eine Dispersion erzeugt. Sind die beiden Phasen vor dem Versuch noch nicht gegeneinander abgesättigt, so werden diese durch ein händisches Schütteln von 30 Sekunden zunächst gegeneinander abgesättigt. Für den Schüttelversuch wird die Waschflasche dann zehn Mal gleichmäßig auf und ab geschüttelt und so eine Dispergierung erreicht. Abschließend wird die Trennzeit  $t_E$  des Systems ermittelt.

Da bei dem hier beschriebenen Schüttelversuch die Dispergierung des Systems durch händisches Schütteln erzeugt wird, variiert der Energieeintrag bei jedem Versuch und ist auch insbesondere unterschiedlich, wenn verschiedene Personen den Schüttelversuch durchführen. Eine Methode, bei der ein gleichmäßiger Energieeintrag erzeugt wird und die in verschiedenen Arbeiten am AVT - Thermische Verfahrenstechnik (AVT-TVT) der RWTH Aachen erfolgreich zur Ermittlung des Absetzverhaltens angewendet wurde (Schlieper, 2001, Hülswitt und Pfennig, 2004), ist der Absetzversuch in der von Henschke (1995) entwickelten Messzelle. Am AVT-TVT existieren verschiedene Varianten der Zelle. Die erste Variante der Zelle besteht aus einem Glaszylinder, in dem zunächst durch Rühren eine Dispersion erzeugt wird und dann anschließend der Absetzvorgang untersucht wird. Henschke (1995) stellte fest, dass die Rührer bei der Untersuchung des Absetzverhaltens in der Zelle verbleiben können, da die Beeinflussung durch das Herausziehen der Rührer genauso groß wäre wie eine Beeinflussung durch die Rührerblätter. Bei einer anderen Variante wird die Dispersion nach der Erzeugung im Rührzylinder in einen separaten Absetzzylinder umgeleitet, in dem dann auch beispielsweise der Einfluss von Einbauten auf das Absetzverhalten untersucht werden kann (Hülswitt und Pfennig, 2004).

In Abb. 3-1 ist beispielhaft eine der in dieser Arbeit verwendeten Zellen dargestellt, wobei in dieser Zelle beide Varianten untersucht werden können, also sowohl das Absetzen im Rühr- und Absetzzylinder als auch das Umleiten der Dispersion in einen eigenen Absetzzylinder. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der Absetzzelle genauer erläutert. Angaben zu den Komponenten mit einer genauen Beschreibung des Typs und Herstellers sind in Tab. 9-1 im Anhang zu finden.

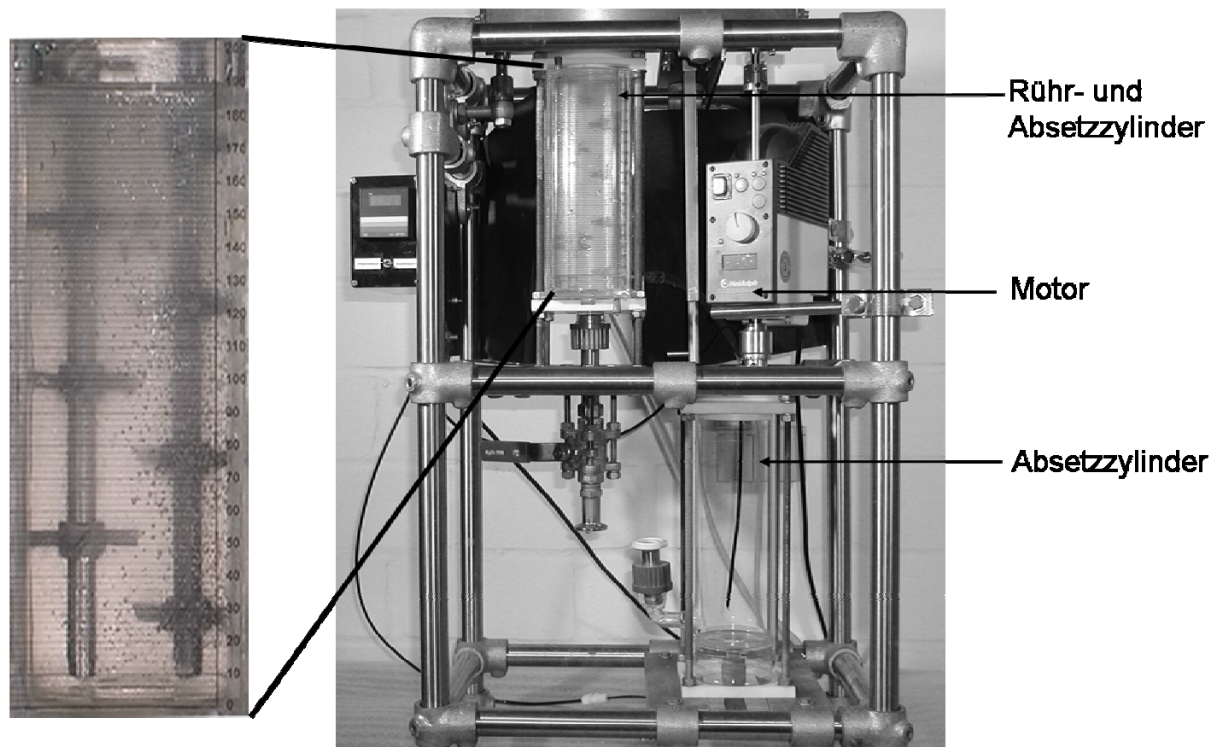


Abb. 3-1: Messzelle zur Durchführung des Absetzversuchs nach Henschke (1995), Neuaufbau von Bednarz (2007)

Wichtig ist, dass alle Messzellen folgendermaßen aufgebaut sind, so dass die Ergebnisse aus den verschiedenen Zellen übertragbar sind: Die Rühr- und Absetzzylinder besitzen einen Durchmesser von 80 mm und eine Höhe zwischen 200 und 240 mm. Im Rührzylinder befinden sich zwei Rührwellen aus Edelstahl, die zueinander gegenläufig drehen und auf denen jeweils 4 vierblättrige Rührer montiert sind. Durch die gegenläufige Drehrichtung werden Strudelbildung und Flüssigkeitsrotation minimiert (Henschke, 1995). Als Gegenlager kann zudem eine Scheibe mit speziellen Bohrungen am Grund des Rührbehälters eingesetzt werden, um die Rührwellen zu fixieren. Zusätzlich werden die Rührwellen am Kopf der Zelle durch eine Teflonscheibe geführt, die die Zelle abschließt. Angetrieben werden die Rührwellen mit Hilfe eines Motors, dessen Drehzahl beliebig variiert werden kann. Die Kühlung der Zelle erfolgt entweder durch Verwendung eines Doppelwandbehälters oder durch einen die Zelle umgebenden rechteckigen Schaukasten, durch den das Kühlwasser geführt wird. Auch bei Verwendung eines Doppelwandbehälters ist zusätzlich ein Schaukasten an der Zelle angebracht, auf dem sich ein transparenter Maßstab zum Ablesen der Höhen befindet, wie im linken Bild in Abb. 3-1 zu erkennen ist. Gleichzeitig dient der Schaukasten zudem zur Vermeidung von optischen Verzerrungen.

Die Zelle ist vor den Versuchen gründlich zu reinigen, da Spuren von Tensiden, Feststoffen oder Ionen das Absetzverhalten beeinflussen können. Hierzu wird die Zelle zunächst mehrmals mit einer Mischung aus Aceton in technischer Qualität und destilliertem Wasser gespült, anschließend einmal nur mit destilliertem Wasser. Außerdem ist das Stoffsystem mindestens einmal bei den Versuchen zu wechseln, wo-

bei sichergestellt werden muss, dass beides Mal gleiche Trennzeiten im Rahmen der Messgenauigkeit vorliegen (Henschke, 1995).

Danach werden die beiden Phasen im gewünschten Phasenverhältnis in die Zelle gegeben und die Einfüllhöhen der Phasen vor und nach dem Einsetzen der Rührerwellen in das in Anhang 9.1.1 gezeigte Protokollformular eingetragen. Vor Versuchsbeginn ist zudem darauf zu achten, dass die beiden Phasen gegeneinander gesättigt sind. Wenn die Phasen nicht abgesättigt in die Zelle gegeben werden, so ist durch Rühren der Dispersion für eine Dauer von 5 Minuten zunächst eine gegenseitige Absättigung der Phasen vorzunehmen.

Anschließend kann mit der Versuchsdurchführung begonnen werden, wobei jeder Versuch in dieser Arbeit drei- bis fünfmal wiederholt wird, um eine gute Reproduzierbarkeit sicherzustellen und die erfolgte Gleichgewichtseinstellung zu prüfen. Die Versuche werden mit einer Videokamera aufgezeichnet, wobei die Zelle mit zwei Strahlern ausgeleuchtet wird. Zu Beginn des Versuchs wird eine Dispersion der beiden Phasen hergestellt, indem das Stoffsystem für 30 Sekunden mit einer Drehzahl von 800 Umdrehungen pro Minute gerührt wird. Bei Abschalten des Motors wird gleichzeitig eine Stoppuhr gestartet, die dann gestoppt wird, wenn die Trennzeit des Systems erreicht ist. Das Erreichen der Trennzeit, die wiederum dadurch charakterisiert ist, dass die Phasengrenze noch genau zu 50 % mit Tropfen belegt ist, wird zudem durch ein Handzeichen im Video angezeigt. Jeder Versuch wird bei einmal eingefülltem System mindestens dreimal wiederholt und es wird der Mittelwert aus den drei Werten gebildet.

Nach dem Versuch werden neben der Trennzeit die Koaleszenz- und die Sedimentationskurve ermittelt. Bei der Auswertung der Koaleszenz- bzw. Sedimentationskurve hat es sich bewährt, eine Auswertung immer nach Erreichen einer bestimmten Höhenmarkierung anstelle von bestimmten Zeitpunkten durchzuführen. Das heißt, immer wenn eine vorgegebene Höhenmarkierung, z.B. alle zehn Millimeter, erreicht wird, wird das Video gestoppt und die Höhe mit zugehöriger Zeit notiert. Die Messwerte sowie die Stoffsystemeigenschaften können anschließend in ein Auswertungsprogramm eingelesen werden, in dem die Kurvenverläufe angepasst werden. Das Programm dient zur Auslegung von liegenden wie auch stehenden Abscheidern. Die zugrunde liegenden Gleichungen werden in Kapitel 5 erläutert.

## 3.2 Messungen der Dispersionsschichthöhe

Eine andere Methode, die in der Literatur insbesondere zur Auslegung von stehenden Abscheidern oder Sprühkolonnen bekannt ist, ist die Messung der Dispersionsschichthöhe. Beschreibungen zu dieser Methode sind beispielsweise bei Smith und Davies (1970), Dalingaros (1985) oder Widjaja (1977) zu finden. Ziel dieser Methode ist die Bestimmung der sich einstellenden Dispersionsschichthöhe als Funktion des Volumenstroms, wie aus Abb. 3-2 erkennbar ist.

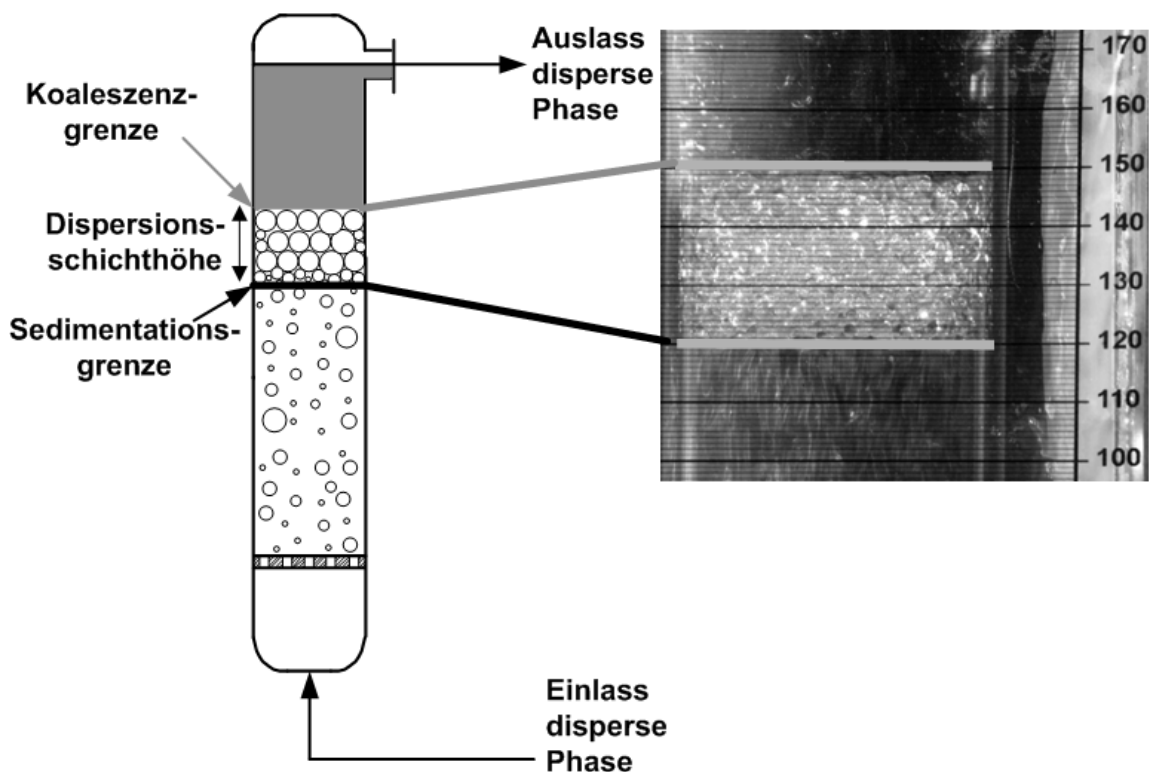


Abb. 3-2: Prinzipskizze der Messung der Dispersionsschichthöhe

Dazu wird in dieser Arbeit die von Klinger (2008) entwickelte Messzelle verwendet, wobei die Einbauten entfernt werden. Details zu den einzelnen Komponenten der Zelle können Tab. 9-4 im Anhang entnommen werden. Die Zelle hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Höhe von 0,79 m und die Disperser können beliebig ausgewechselt werden, um den erzeugten Tropfendurchmesser zu variieren. Im Gegensatz zum Absetzversuch nach Henschke (1995), bei dem ein sehr breites Tropfenspektrum durch das Rühren erzeugt wird, wird bei dieser Methode ein Tropfenspektrum erzeugt, das enger ist und eher dem auch in der Extraktionskolonne erzeugten Tropfenspektrum entspricht.

Zunächst wird die Messzelle mit der kontinuierlichen Phase befüllt, wobei die kontinuierliche Phase die schwerere der beiden Phasen ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Stoffsystemen ist immer die wässrige Phase die schwerere und damit die kontinuierliche Phase. Diese Phase bleibt stationär in der Zelle und die eingefüllte Menge an kontinuierlicher Phase ist variierbar. Die disperse, organische Phase wird, wie in Abb. 3-2 gezeigt, mit Hilfe einer Zahnradpumpe am Boden der Zelle durch einen Disperser eingespeist. Die disperse Phase steigt dabei zunächst auf und sammelt sich dann zu einer dichtgepackten Schicht, in der die Tropfen zunächst miteinander und dann schließlich mit ihrer kohärenten Phase koaleszieren. Am Kopf der Zelle wird die organische Phase abgezogen und in einem Vorlagebehälter gesammelt. Die Höhe der dichtgepackten Schicht ist die zu bestimmende Dispersionsschichthöhe.



Im rechten Teil von Abb. 3-2 ist beispielhaft eine dichtgepackte Schicht aus experimentellen Untersuchungen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass zum Ablesen der Dispersionsschichthöhe wie beim Absetzversuch nach Henschke (1995) ein transparenter Maßstab an einem rechteckigen Schaukasten angebracht ist, der gleichzeitig zur Temperierung des Systems dient. Die Temperierung erfolgt mit einem Thermostat.

Mit Hilfe einer Steuereinheit kann die Drehzahl der Pumpe und damit der Volumenstrom an disperser Phase stufenlos variiert werden. Das Ablesen des jeweiligen Volumenstroms erfolgt mittels eines Schwebekörper-Durchflussmessgerätes mit einem Messbereich von 7 bis 50 l/h. Da das Schwebekörper-Durchflussmessgerät aber für den Volumenstrom von Wasser kalibriert ist, müssen für die jeweilige organische Phase Kalibrierungsmessungen durchgeführt werden. Dazu wird die in einer vorgegebenen Zeit durch das Rotameter fließende organische Phase aufgefangen und abgewogen. Aus mehreren Messpunkten kann so eine Korrelation zwischen dem tatsächlichen Volumenstrom an organischer Phase und der Rotameteranzeige gewonnen werden. Eine Übersicht über die Korrelationen für die Bestimmung des tatsächlich durch das Rotameter fließenden Volumenstroms findet sich für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme im Anhang 9.3.

Vor dem Betrieb der Messzelle wird diese wie auch die Absetzmesszelle zunächst mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt. Damit keine Reste von Aceton in der Messzelle bleiben, wird die Zelle anschließend noch mehrfach mit destilliertem Wasser nachgespült. Zuletzt werden der Vorlagebehälter sowie die Schlauchverbindungen noch mit der organischen Phase gespült. Um außerdem eine Benetzung des Dispersers durch die wässrige Phase sicherzustellen, wird dieser gesondert zunächst eine Stunde in 20%-ige Schwefelsäure gelegt, anschließend mehrfach mit destilliertem Wasser gereinigt und dann in die Messzelle eingesetzt.

Nach der Reinigung der Messzelle werden die Versuche unter Verwendung der in Anhang 9.1.2 dargestellten Protokollvorlage durchgeführt. Dazu wird zunächst die stationäre kontinuierliche Phase bis zur gewünschten Einfüllhöhe in die Zelle gegeben und die disperse Phase in den Vorlagebehälter gefüllt. Anschließend wird die Pumpe mit maximalem Volumenstrom gestartet. Zum Absättigen des Stoffsystems und zum Einstellen der Dispersionsschichthöhe wird zunächst eine Einlaufphase von 1 Stunde abgewartet. Anschließend werden die gewünschten Volumenströme eingestellt. Für das Erreichen des stationären Zustands bei jedem Volumenstrom sind 15 Minuten notwendig. Danach werden von der Dispersionsschichthöhe mindestens fünf Fotoaufnahmen gemacht, bevor der Volumenstrom variiert wird. In das Protokoll sind dazu der jeweilige Volumenstrom sowie die Dispersionsschichthöhen und die zugehörigen Nummern der Fotoaufnahmen einzutragen.

### 3.3 Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008)

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, besteht die Schwierigkeit bei der Bestimmung von Koaleszenzvorgängen darin, dass die Koaleszenz in einer Kolonne durch Spaltungsvorgänge überlagert wird. Dadurch ist es schwierig zu diskriminieren, welcher Anteil eines Tropfenspektrums durch Koaleszenz- und welcher durch Spaltungsvorgänge entstanden ist, da die Intensität der beiden Vorgänge je nach Tropfenspektrum und Stoffsystem unterschiedlich sein kann (Klinger, 2008).

Daher verwendete Klinger (2008) eine Messzelle, in der sowohl Koaleszenz- als auch Spaltungsvorgänge untersucht werden können. Um beide Effekte genauer diskriminieren zu können, benutzte sie unterschiedliche Disperser zur Tropfenerzeugung: einen Disperser, mit dem sehr große Tropfen erzeugt werden, die dann in der Kolonne vorwiegend gespalten werden und einen Disperser, an dem sehr kleine Tropfen entstehen, die vorwiegend miteinander koaleszieren. Hierbei treten aber weiterhin Koaleszenz- und Spaltungseffekte überlagert auf, nur je nach gewähltem Disperser ist eines der beiden Phänomene verstärkt zu beobachten.

Der Disperser, mit dem große Tropfen erzeugt werden, besitzt einen Lochdurchmesser von 7 mm, wobei Klinger (2008) Verteiler mit einer, zwei und drei Bohrungen einsetzte. In dieser Arbeit kam nur der Disperser mit zwei Bohrungen zum Einsatz, der im Folgenden als „Spaltungsdisperser“ bezeichnet wird, da bei Verwendung dieses Dispersers Spaltungsvorgänge betont werden.

Zur Erzeugung kleiner Tropfen, die stärker zur Koaleszenz neigen, wird ein Disperser mit einem Lochdurchmesser von 0,7 mm und 59 Bohrungen verwendet, im Folgenden „Koaleszenzdisperser“ genannt. Dazu wurde ein eigener Disperser mit denselben Abmessungen gefertigt, die auch bei Klinger (2008) angegeben sind. Um zusätzlich den Einfluss des erzeugten Tropfendurchmessers auf die Koaleszenz untersuchen zu können, wurden weitere Disperser mit Lochdurchmessern von 0,5, 0,7 und 1 mm und einer verschiedenen Anzahl an Bohrungen angefertigt (Disperser 1 bis 6). Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Disperser ist im Anhang 9.4.1 gegeben.

#### 3.3.1 Aufbau der Messzelle

Da die von Klinger (2008) entwickelte Messzelle auch für die in Kapitel 3.2 beschriebene Messung der Dispersionsschichthöhe verwendet wurde, entsprechen die geometrischen Abmessungen, sowie Angaben zur Pumpe, Temperierung und Volumstrommessung und Kalibrierung des Volumensstroms den zuvor beschriebenen Ausführungen. Genauere Angaben zu den einzelnen Komponenten der Messzelle sowie Typ und Hersteller sind zudem in Tab. 9-4 im Anhang zu finden. Auch bei den Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008) wird die Messzelle mit einer stationären kontinuierlichen Phase befüllt, die auch bei diesen Versuchen immer die

wässrige Phase ist, und die leichtere, disperse Phase wird am Boden der Messzelle dispergiert und am Kopf wieder abgezogen, wie in Abb. 3-3 dargestellt.

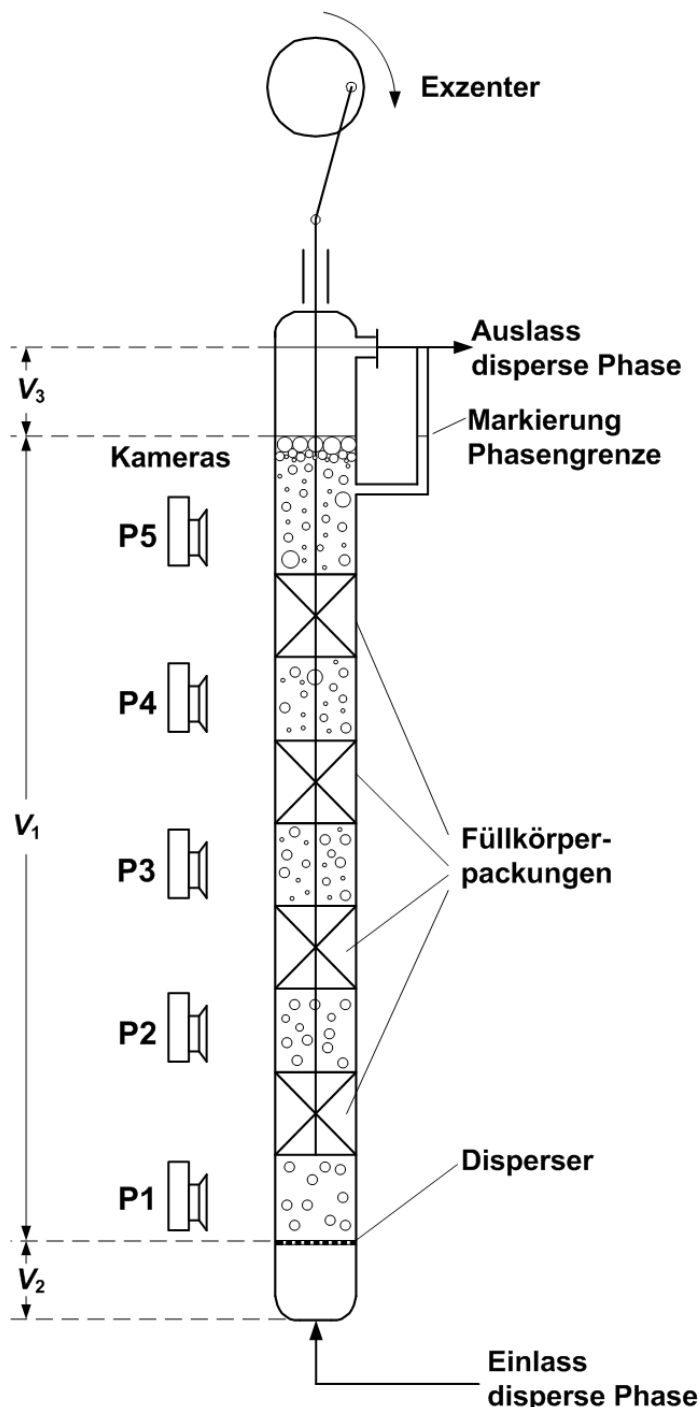


Abb. 3-3: Schematische Skizze der Messzelle für Koaleszenz- und Spaltungsmessungen, eigene Darstellung nach Klinger (2008)

Zusätzlich werden bei diesen Messungen noch Füllkörperpackungen in die Zelle integriert, die pulsiert werden können. Dazu ist im Inneren der Kolonne ein herausnehmbares Gestänge bestehend aus drei M3-Gewindestangen untergebracht. Diese sind über ein Kopfstück und acht Lochbleche mit einem Öffnungsverhältnis von 92 % miteinander verbunden und die Lochbleche sind in einem Abstand von jeweils 50 mm

montiert. Zwischen den Lochblechen befinden sich abwechselnd packungsfreie Räume und Schüttungen aus Füllkörpern. Als Füllkörper werden Pall-Ringe der Firma Sulzer AG eingesetzt, genauere Angaben zu den Pall-Ringen finden sich im Anhang 9.4.3.

Die Füllkörperpackungen können mit Hilfe eines Exzenterantriebs pulsiert werden. Dazu ist die Gewindestange am Kopfstück mit dem Exzenter verbunden. Der Pulsationshub kann im Bereich zwischen 0 und 20 mm eingestellt werden und die Pulsationsfrequenz kann mit Hilfe eines Frequenzumrichters zwischen 0,25 und 2 Hz variiert werden. Die Füllkörper werden in jedem Packungsabschnitt möglichst ungeordnet eingesetzt, da eine zufällige unidirektionale Ausrichtung mehrerer Füllkörper in der Kolonne zu einer Bachbildung führen kann. Durch die Pulsation der Packungsabschnitte ist jedoch eine Umsortierung der Füllkörper nach einiger Zeit nicht auszuschließen. Daher sind die Packungen nach Möglichkeit so zu füllen, dass die Pallringe einen möglichst geringen Bewegungsspielraum haben.

Auf der Höhe des Freiraums zwischen dem Disperser und der ersten Füllkörperpackung (P1) sowie auf Höhe der Freiräume, die nach jeder Füllkörperschüttung angebracht sind (P2 bis P5), sind Fotokameras zum Aufnehmen der Tropfengrößenspektren angebracht, wie in Abb. 3-3 gezeigt. Für die notwendige Ausleuchtung der Bilder sind zusätzlich jeweils auf der gegenüberliegenden Seite Blitzgeräte montiert. Über eine Fernsteuerung werden alle fünf Kameras und Blitzgeräte gleichzeitig ausgelöst, so dass zu einem bestimmten Zeitpunkt die Tropfengrößenverteilungen an fünf Positionen in der Messzelle aufgenommen werden. Optische Verzerrungen werden dabei wiederum durch den um die Zelle angebrachten, rechteckigen Schaukasten reduziert, der gleichzeitig zur Kühlung der Zelle dient.

### 3.3.2 Durchführung der Messungen

Vor der Durchführung der Versuche sind die Füllkörper und die verwendeten Disperser mit 20%-iger Schwefelsäure anzuätzen, um zu gewährleisten, dass beide von der wässrigen Phase benetzt werden. Das Anätzen der Füllkörper und Disperser ist zu wiederholen, wenn das Stoffsystem gewechselt wird, insbesondere wenn zuvor Stoffsysteme vermessen wurden, die Ionen enthalten. Wenn ein Stoffsystem längere Zeit verwendet wird, so ist die Benetzbarkeit der Füllkörper regelmäßig durch Abgleich bei bereits bekannten Referenzbedingungen zu prüfen. Eine Benetzung des Dispersers durch die wässrige Phase kann sichergestellt werden, indem nach dem Entleeren der Anlage destilliertes Wasser bis über den Disperser eingefüllt wird, das vor der nächsten Versuchsreihe entfernt wird und dadurch der Disperser also stets mit Wasser benetzt bleibt. Vor jedem Versuch wird die Anlage zusätzlich mit Wasser und Aceton, zuletzt nur mit destilliertem Wasser gereinigt. Anschließend werden außerdem der Vorlagebehälter und die Teflonschlauchverbindungen mit der organischen Phase gespült.

Nachdem die Zelle gereinigt wurde, wird die Messzelle mit destilliertem Wasser befüllt und die disperse, organische Phase wird in den Vorlagebehälter gegeben. Mit den beiden Phasen wird zudem ein Schütteltest durchgeführt und die Trennzeit wird notiert. Anschließend wird der Thermostat eingeschaltet, um das Stoffsystem auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Danach wird die Pumpe angeschaltet und die disperse Phase bis zu einem Ventil unterhalb des Dispersers gefördert. Das Ventil wird dann geöffnet, so dass die disperse Phase durch den Disperser in die Kolonne gelangt. Beim Anfahren der Zelle ist darauf zu achten, dass möglichst keine wässrige Phase unter den Disperser gelangt, andernfalls ist diese nach der bei Klinger (2008) beschriebenen Vorgehensweise zu entfernen. Anschließend werden der Volumenstrom und die Pulsationsfrequenz eingestellt und die Pulsation der Füllkörperpackungen gestartet. Es ist dabei zu beachten, dass die Phasengrenze genau auf der am Bypass angezeigten Markierung steht. Der Bypass und die Markierung der Phasengrenze dienen dazu, dass die Phasentrennung immer an derselben Stelle stattfindet und somit der Hold-up bei ansonsten gleichen Bedingungen immer derselbe ist. Wie aus Abb. 3-3 zu erkennen ist, befindet sich bei Betrieb der Messzelle im Bypass unterhalb der Markierung wässrige Phase, oberhalb der Markierung liegt im Bypass wie auch dem Kolonnenschuss ausschließlich organische Phase vor. Befindet sich die Phasengrenze nicht an der vorgegebenen Markierung, ist gegebenenfalls wässrige Phase zuzugeben oder zu entfernen.

Nach dem Einstellen der gewünschten Bedingungen wird das System für mindestens 30 Minuten eingefahren, um eine gegenseitige Absättigung der Phasen und damit einen stationären Zustand in der Messzelle sicherzustellen. Bei den Versuchsreihen mit Salzen hat sich gezeigt, dass bei Zugabe von Salzen zum System eine Dauer von 2 Stunden für das Einfahren der Zelle notwendig ist. Nach dem Erreichen des stationären Zustands in der Messzelle wird nochmals geprüft, ob sich die Phasengrenze auf der Markierung im Bypass befindet und andernfalls die Füllhöhe der wässrigen Phase korrigiert. Danach werden die Kameras auf dafür vorgesehenen Vorrichtungen montiert. Der Fokus der Kameras wird für jede Position so eingestellt, dass jeweils die vorderste Gewindestange scharf gestellt ist, damit immer die gleiche Bildebene aufgenommen wird. Dementsprechend werden die weiter hinten befindlichen Tropfen unschärfer abgebildet und je nach Hold-up überdecken die vorderen Tropfen die hinteren Tropfen teilweise oder vollständig.

Der Versuch zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung an verschiedenen Positionen in der Messzelle wird in der in Anhang 9.1.3 dargestellten Vorlage protokolliert. Während des Versuchs werden gleichzeitig an allen fünf Positionen in der Kolonne im Abstand von zwei Minuten Fotos aufgenommen. Da pro Messstelle mindestens 200 Tropfen für eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche auszuwerten sind (Klinger, 2008), werden pro Messstelle mindestens 5, üblicherweise 20 Bilder aufgenommen. Nachdem genügend Fotos gemacht wurden, wird das Ventil, das sich direkt

über dem Einlass der dispersen Phase in der Kolonne befindet, geschlossen und danach die Pumpe gestoppt und die Pulsation ausgeschaltet.

Dann wird die Kolonne geleert und mit einem Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Anschließend werden beide Phasen in zwei Flaschen, deren Leergewicht bekannt ist, gefüllt und die Massen abgewogen. Von dem Gesamtgewicht wird das Gewicht der leeren Flasche abgezogen. Durch Division mit der jeweiligen Dichte der Phase erhält man das Volumen der kontinuierlichen Phase,  $V_k$ , und das Volumen der dispersen Phase,  $V_d$ , in der Messzelle. Da nur das Volumen  $V_1$  für die Messung des Hold-ups relevant ist, werden vom Volumen der dispersen Phase die Volumina  $V_2$  und  $V_3$  abgezogen. Wie aus Abb. 3-3 zu erkennen ist, bestehen diese beiden Volumina nur aus kohärenter disperser Phase. Die Volumina  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$  sind durch vorheriges Ausmessen bekannt. Somit kann das Volumen an organischer Phase im relevanten Messbereich,  $V_{1,d}$ , ermittelt werden. Der Hold-up in der Messzelle ergibt sich damit zu

$$\varepsilon = \frac{V_{1,d}}{V_1}. \quad (3-1)$$

Am Ende des Versuchs wird zudem ein Schütteltest durchgeführt und die sich ergebende Trennzeit wird mit der Trennzeit des Schütteltests verglichen, der vor dem Versuch mit demselben System durchgeführt wurde. Beide Zeiten werden im Protokoll notiert. Eine deutliche Abweichung zwischen beiden Zeiten weist auf mögliche Verunreinigungen hin, die die Versuchsergebnisse beeinflussen können. In diesem Fall ist die Zelle daher erneut zu reinigen und der Versuch zu wiederholen.

### 3.3.3 Tropfengrößenauswertung

Nach der Durchführung der Versuche werden für die fünf Positionen Fotos ausgewählt und ausgewertet, um für jede Position den Sauterdurchmesser und die Tropfengrößenverteilung zu ermitteln. Die Auswertung der Fotos erfolgt mit dem Programm „analySIS work“ der Firma Olympus. Um die genauen Abmaße der Tropfen zu bestimmen, wird eine Skalierung mit Hilfe der bekannten Abmaße der Gewindestange durchgeführt.

Beim Ausmessen der Tropfen ist außerdem zu beachten, dass die Auf- und Abwärtsbewegungen der Füllkörperpackungen in der Kolonne je nach Packungsposition zu unterschiedlichen Tropfengrößenverteilungen führen können: Bei der Aufwärtsbewegung der Packungen erfahren die Tropfen eine Beschleunigung, die sich in den Packungen oder nahe darüber befinden, während die Abwärtsbewegung der Packungen dazu führt, dass die Tropfen direkt unterhalb der Packungen abgebremst werden. Um den Einfluss unterschiedlicher Packungsstellungen zu reduzieren, sind für jede Position in der Kolonne mehrere Fotos auszuwerten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dabei jeweils die Tropfen ausgewertet, die mit ihrem Schwer-

punkt im mittleren horizontalen Drittel liegen, da gezeigt werden konnte, dass die Auswertung des mittleren horizontalen Drittels im Rahmen der Messgenauigkeit zu denselben Ergebnissen wie eine Auswertung des gesamten Fotos führt (Blesinger, 2011). Nach den Angaben von Klinger (2008) sind bei engen, unimodalen Tropfenspektren mindestens 200 Tropfen, bei bimodalen Verteilungen mehr Tropfen auszuwerten. Die experimentellen Ergebnisse von Klinger (2008) zeigen, dass bei Verwendung des Koaleszenzdispersers enge Tropfenspektren vorliegen, bei Verwendung des Spaltungsdispersers ist das erzeugte Tropfenspektrum stoffsystemabhängig.

Für alle auszuwertenden Tropfen werden zwei senkrecht aufeinander stehende Tropfenachsen vermessen. In Abb. 3-4 ist ein Beispiel für ein ausgewertetes Foto aus einer Messung gezeigt. Um die genauen Maße der Tropfen zu erhalten, wird zunächst zu Beginn der Auswertung der bekannte Abstand zwischen den Gewindegängen abgemessen und als Kalibrierung für die Tropfenbemaßung verwendet (Zdralek, 2010).

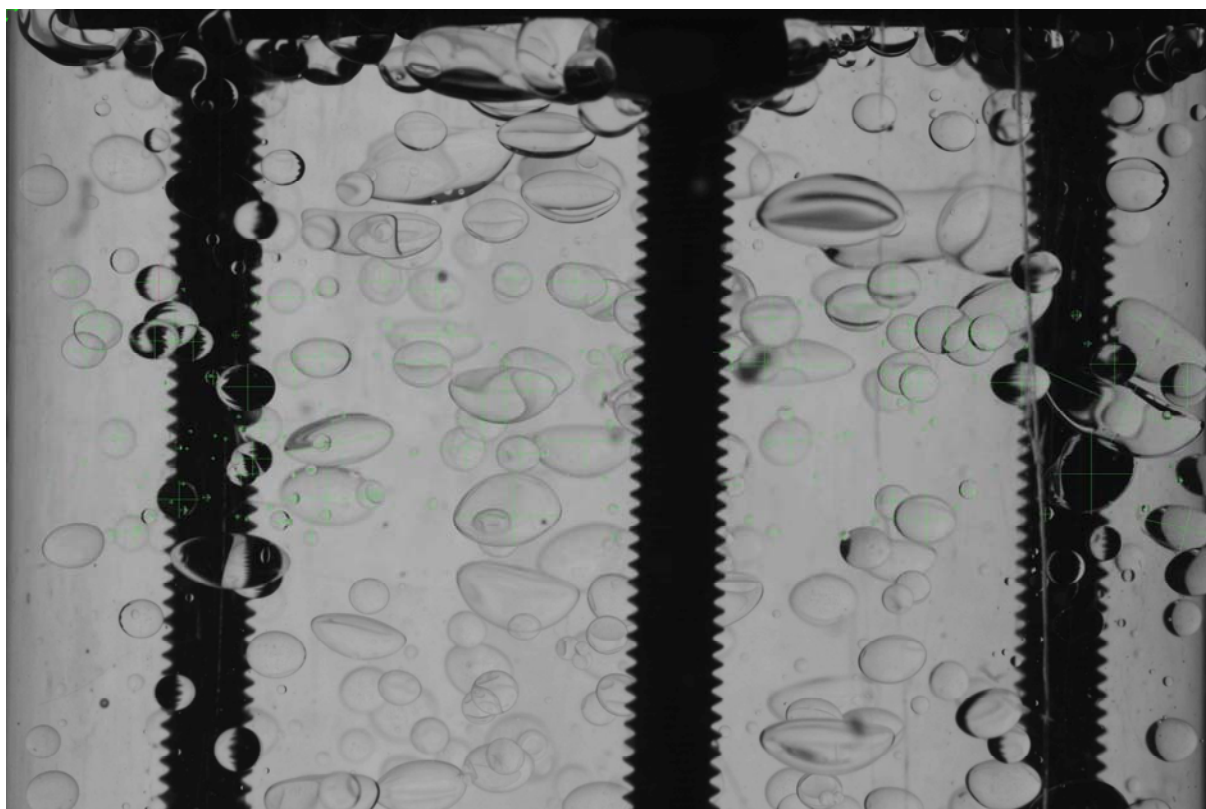


Abb. 3-4: Beispiel eines ausgewerteten Fotos aus Messungen zur Tropfengrößenverteilung nach Klinger (2008)

Wie aus Abb. 3-4 für das System MiBK (d) + Wasser (c) zu erkennen ist, liegen für einige Systeme sowohl viele kleine Tropfen als auch vereinzelt größere Tropfen vor. Während für die kleinen Tropfen eine Kugelform angenommen werden kann, verformen sich die großen Tropfen. Für die großen Tropfen wird daher nach Klinger (2008) die Annahme getroffen, dass es sich bei den Tropfen um abgeplattete Rotationse-

lipsoide handelt. Dies bedeutet, dass zwei Tropfenabmessungen gleich groß und beide größer als die dritte Abmessung sind. Die Annahme, dass die Tropfen durch einen abgeplatteten Rotationsellipsoiden beschrieben werden können, wurde durch weitere Untersuchungen von Blesinger (2011) bestätigt.

Nach vollständigem Vermessen der Tropfen wird mit Hilfe des Programms eine Tabelle mit allen Markierungen erzeugt und in Microsoft Excel exportiert. Anschließend werden für jeden Tropfen die Oberfläche und das Volumen des abgeplatteten Rotationsellipsoiden bestimmt. Nach Gl. 2-9 kann dann so anschließend für jede Messposition der kumulierte Sauterdurchmesser berechnet werden.

### 3.4 Auswahl des Stoffsystems

Um die zuvor beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Koaleszenz miteinander zu vergleichen, wurden Messungen mit demselben Stoffsystem in den drei zuvor beschriebenen Zellen durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde Wasser verwendet, das zunächst entionisiert und anschließend destilliert wurde. Die maximale Leitfähigkeit des destillierten Wassers beträgt nach Angaben des Herstellers der Destille (Typ MonoDest 3000 E, Lenz, Wertheim)  $0,7 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Außerdem liegt bei allen Messungen das Lösungsmittel immer dispergiert in der wässrigen Phase vor.

Im ersten Schritt der Arbeit wurde ein Vergleich mit Literaturdaten durchgeführt und daher wurden Systeme gewählt, die in der Literatur häufig beschrieben sind. Dafür eignen sich besonders die von der EFCE vorgeschlagenen Standardtestsysteme (Misek, 1978, Misek et al., 1985), wobei im Rahmen dieser Arbeit EFCE-Stoffsysteme mit unterschiedlichen Grenzflächenspannungen ausgewählt wurden. Es kamen dazu die Systeme Toluol (d) + Wasser (c) mit einer hohen Grenzflächenspannung, n-Butylacetat (d) + Wasser (c) mit einer mittleren Grenzflächenspannung sowie das System n-Butanol (d) + Wasser (c) zum Einsatz, das sich durch eine niedrige Grenzflächenspannung auszeichnet. Zusätzlich wurden Tests mit dem System Cyclohexanon (d) + Wasser (c) durchgeführt, das eine niedrige Dichtedifferenz aufweist.

Eine Schwierigkeit beim Vergleich mit Literaturdaten besteht allerdings darin, dass geringe Spurenverunreinigungen bereits das Koaleszenzverhalten deutlich verändern. Dies führt wiederum dazu, dass selbst Systeme mit einer p.a.-Qualität und damit einer Reinheit von mehr als 99 % verschiedene Koaleszenzeigenschaften aufweisen können. Demnach ist ein Vergleich der Daten mit der Literatur nur bedingt möglich. Eine Möglichkeit, um das Koaleszenzverhalten und damit die Reinheit eines Systems qualitativ zu charakterisieren, ist der in Kapitel 3.1 beschriebene Schütteltest, der auch zur Überprüfung der Sauberkeit der verschiedenen Messzellen angewendet wurde. Bei der Auswahl der Systeme wurde daher angestrebt, für eine gute Vergleichbarkeit nach Möglichkeit Systeme mit Trennzeiten zu finden, die im Bereich der von Klinger (2008) angegebenen Werte liegen. Die Trennzeiten der Butanol-



Charge liegen mit 20 bis 25 Sekunden im unteren Bereich der von Klinger (2008) angegebenen Trennzeiten. Bei den Butylacetat- und Toluol-Chargen hatten die Chargen aber höhere Trennzeiten als die bei Klinger (2008) angegebenen Werte, so dass diese destilliert wurden, um Trennzeiten zu erhalten, die im Bereich der Werte von Klinger (2008) sind. Für alle verwendeten Stoffsysteme sind die Qualitäten und die Trennzeiten der Systeme im Schütteltest sowie die physikalischen Eigenschaften bei gegenseitiger Absättigung und einer Temperatur von 20°C in Tab. 9-5 zusammengestellt.

Neben diesen Systemen wurde außerdem das System MiBK (d) + Wasser (c) bei zusätzlicher Zugabe von verschiedenen Salzen verwendet. Es ist bekannt, dass Salze bereits bei Zugabe von nur geringen Mengen, die zu keinen wesentlichen Änderungen in den Stoffsystemeigenschaften führen, das Koaleszenzverhalten deutlich beeinflussen. Da bei konstanten Stoffsystemeigenschaften zudem das Sedimentations- und Spaltungsverhalten des Systems nicht signifikant verändert wird, können Veränderungen in den aufgenommenen Messdaten damit auf den Einfluss des veränderten Koaleszenzverhaltens zurückgeführt werden.

Wie in Kapitel 2.1 diskutiert, eignet sich das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) gut für die Untersuchung des Salzeinflusses, da aus der Literatur eine deutliche Beeinflussung des Koaleszenzverhaltens durch Salzzugabe in diesem System zu erwarten ist (Stevens et al., 1990, Chen et al., 1998). Zunächst wurden die Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) untersucht. Ein Vergleich der eigenen Werte mit Daten aus der Literatur ist in Tab. 3-1 dargestellt. Der Vergleich der Daten zeigt, dass die eigenen Messwerte für alle Stoffsystemeigenschaften in dem in der Literatur angegebenen Bereich liegen.

Da bei Salzzugabe zwar eine Änderung im Koaleszenzverhalten angestrebt wird, bei der aber gleichzeitig die Stoffsystemeigenschaften möglichst nicht verändert werden sollen, wurden anschließend für verschiedene Salzkonzentrationen die Stoffsystemeigenschaften und die Trennzeiten im Schütteltest untersucht. Aus Chen et al. (1998) ist bekannt, dass bis zu einer Konzentration von 100 mmol/l<sub>aq</sub> die Grenzflächenspannung kaum verändert wird. Die im Anhang 9.5 dargestellten eigenen Messungen im System MiBK (d) + Wasser (c) bei Zugabe von 10, 25, 50, 75 und 150 mmol/l<sub>aq</sub> Natriumchlorid sowie von 10, 25, 50 und 75 mmol/l<sub>aq</sub> Natriumsulfat bestätigen dies. Es ist lediglich eine leichte Erhöhung der Grenzflächenspannung mit zunehmendem Salzgehalt feststellbar.

Die Dichte der wässrigen Phase nimmt mit steigender Salzkonzentration zu, wie aufgrund der bevorzugten Löslichkeit von Salzen in der wässrigen Phase zu erwarten war. Die Dichte der organischen Phase ändert sich dagegen bei Zugabe der genannten Salzkonzentrationen nicht, bei größeren Salzkonzentrationen von bis zu 500 mmol/l<sub>aq</sub> wurde sogar eine Abnahme der Dichte beobachtet, was auf eine Entwässerung der organischen Phase durch die Salze hinweist. Dieser als „Aussalzen“

bekannte Vorgang wurde auch bei Wetteborn (1992) beobachtet. Für die von ihm untersuchten Systeme konnte Wetteborn (1992) zeigen, dass bei zunehmender Salzkonzentration der Anteil an Lösungsmittel in der wässrigen Phase und der Wasseranteil in der organischen Phase abnehmen.

Quelle	Dichte wässrig [kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte organisch [kg/m <sup>3</sup> ]	Viskosität wässrig [mPas]	Viskosität organisch [mPas]	Grenz- flächen- spannung [mN/m]
Eigene Messungen	995,5	805,0	1,097	0,622	10,7
Wolfersdorff und Soika in Misek (1978)	995,64	804,84	1,071	0,626	9,98
Alders et al. (1975) in Misek (1978)	996,1	804,5	1,088	0,769	10,7
Brandt et al. (1975) in Misek (1978)	995,5	804,8	1,066	0,614	10,2
Dalingaros und Hart- land, 1986			1,027	0,589	10,2
Bailes et al., 1983					10

Tab. 3-1: Vergleich der eigenen Messungen der Stoffsystemeigenschaften des Systems MiBK (d) + Wasser (c) bei 20 °C mit Werten aus der Literatur

Auch die kinematischen Viskositäten beider Phasen bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit bei den hier untersuchten Salzkonzentrationen konstant. Alle Messergebnisse zu den Stoffsystemeigenschaften bei Zugabe von Natriumchlorid und Natriumsulfat bei 20°C und gegenseitiger Absättigung sind in Tab. 9-6 bzw. Tab. 9-7 dargestellt und im Anhang 9.5 diskutiert.

Die ebenfalls im Anhang 9.5 dargestellten Trennzeiten im Schütteltest dagegen weisen bereits wie gewünscht eine deutliche Zunahme durch die Salze und damit eine Behinderung der Koaleszenz auf. Inwieweit die Zugabe von Salzen zum Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) auch die Koaleszenz bei Messungen mit den drei beschriebenen Messzellen beeinflusst, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

## 4 Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche mit den in Kapitel 3 vorgestellten Messmethoden gezeigt. Dazu werden zunächst die Ergebnisse der Absetzversuche nach Henschke (1995), anschließend Messungen zur Dispersionsschichthöhe und schließlich die Ergebnisse der Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008) näher beschrieben. Für jede der drei Messmethoden wird zunächst erläutert, welche Ergebnisse generell bei einer Messung mit der jeweiligen Methode erhalten werden. Dies erfolgt immer anhand des Stoffsystems MiBK (d) + Wasser (c) und bei vorher festgelegten Referenzbedingungen. Ausgehend hiervon wird dann der Einfluss anderer Lösungsmittel, die Zugabe von Salzen oder die Variation von weiteren Parametern wie beispielsweise Einfüllhöhe oder Pulsation diskutiert. Zusätzlich werden die eigenen Versuchsergebnisse auch jeweils mit Literaturdaten abgeglichen. Abschließend erfolgt eine generelle, übergreifende Diskussion des ermittelten Koaleszenzverhaltens für die drei verschiedenen Messmethoden.

### 4.1 Messungen nach Henschke (1995)

Wie bereits in Kapitel 2.4 und 3.1 beschrieben, wird im Absetzversuch das Trennverhalten eines Systems bestimmt. Durch Kenntnis des Trennverhaltens können dann anschließend die für eine Trennaufgabe benötigten Dimensionen eines Abscheiders für ein ausgewähltes System abgeschätzt werden. Dazu wird im Absetzversuch neben der Trennzeit des Systems auch das Absetzverhalten ermittelt, also die Koaleszenz- und Sedimentationskurven. Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist im Anhang 9.6.1 gegeben. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 20 °C, einer Drehzahl von 800 U/min und bei Dispergierung der organischen in der wässrigen Phase durchgeführt. Variiert wurden in den Versuchen die verwendeten organischen Lösungsmittel, die Einfüllhöhe und das Phasenverhältnis und zudem wurde in einigen Messreihen der Einfluss von Salzen untersucht.

Die Ergebnisse aus einer Messung für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) sind in Abb. 4-1 dargestellt. Bei diesem Versuch wurde ein Verhältnis von organischer zu wässriger Phase von 1 zu 2 eingestellt. Im Hintergrund sind Ausschnitte des während des Versuchs aufgezeichneten Videos zu verschiedenen Zeitpunkten gezeigt. Außerdem sind in Form von Dreiecken die aus dem Experiment erhaltenen Punkte der Sedimentationskurve (ausgefüllte Symbole) und der Koaleszenzkurve (nicht ausgefüllte Symbole) durch Auswertung der einzelnen Bilder zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt.

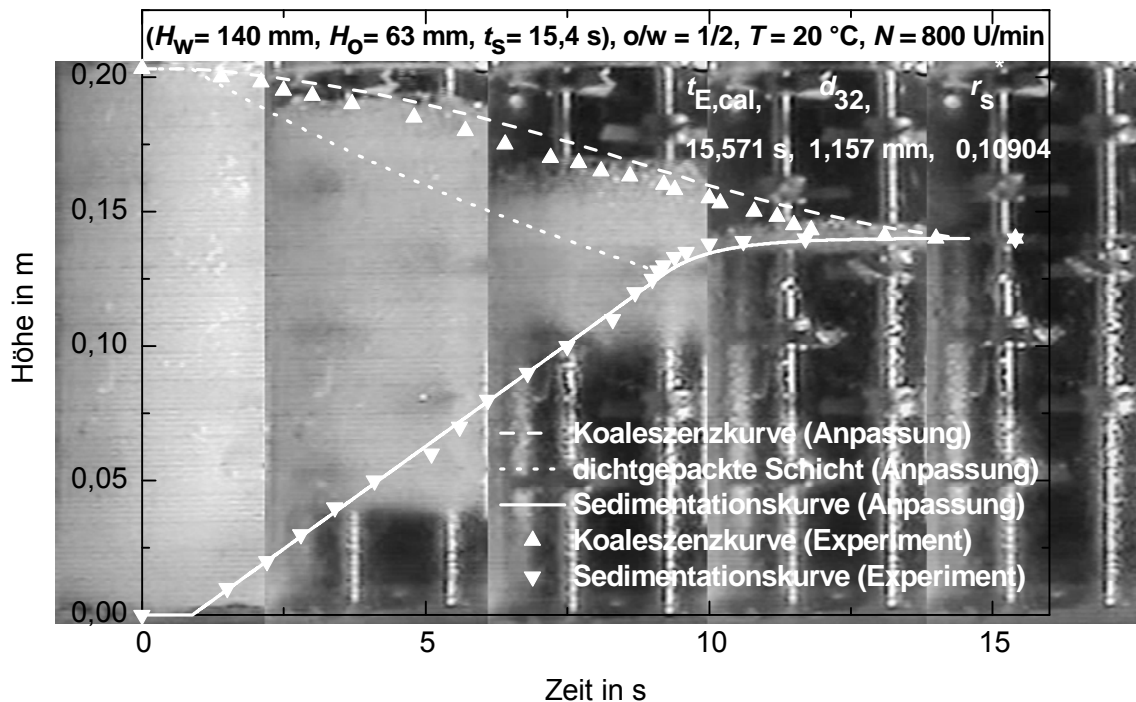


Abb. 4-1: Absetzkurven aus Versuch nach Henschke (1995) und nach Anpassung für das System MiBK (d) + Wasser (c), Blesinger (2011)

An die experimentell ermittelten Kurvenverläufe und Trennzeit  $t_E$  erfolgt dann eine Anpassung mit dem von Henschke (1995) entwickelten und von Pfennig (2006) erweiterten Programm. Hierbei wird basierend auf der Sedimentationskurve, die die Sedimentationsgeschwindigkeit der Tropfen im System charakterisiert, der Sauter-durchmesser  $d_{32}$  des Systems ermittelt. Der stoffsystemabhängige Parameter  $r_s^*$  wird mit Hilfe des Programms so angepasst, dass die Trennzeit nach Gl. 2-1 und die Koaleszenzkurve optimal beschrieben werden. Die sich aus der Anpassung ergebenden Kurvenverläufe sind für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) in Abb. 4-1 ebenfalls gezeigt. Neben den Kurvenverläufen der Sedimentations- und Koaleszenzkurve kann zusätzlich der Verlauf der Grenze der dichtgepackten Schicht ermittelt werden, die anhand von Abb. 2-6 bereits erläutert wurde.

Aus Abb. 4-1 ist zu erkennen, dass sowohl die Kurvenverläufe als auch die Trennzeit des Systems, die im Experiment  $t_E = 15,4$  s und in der Anpassung  $t_{E,ber} = 15,571$  s beträgt, gut durch die Anpassung beschrieben werden können. Die Abweichung von 0,2 s zwischen Anpassung und Experiment ist dabei deutlich geringer als die experimentelle Genauigkeit. Für die Überprüfung der experimentellen Genauigkeit wurden mit dem in Abb. 4-1 gezeigten Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) insgesamt sechs Messreihen durchgeführt. Dies bedeutet, dass bei jeder Messreihe beide Phasen in die vorher gereinigte Zelle gegeben wurden und, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, für jedes in die Zelle gegebene Stoffsystem dreimal das Trennverhalten ermittelt wurde. Nachdem das Absetzverhalten des Systems dreimal in der Zelle untersucht wurde, wurden die beiden Phasen entsorgt und die Zelle gereinigt. Dieser Vorgang wurde insgesamt sechsmal wiederholt. Die dabei erhaltenen Trennzeiten liegen zwischen

Werten von 12,7 s und 17,2 s und die parallel ausgewertete Standardabweichung beträgt 2 s. Bei Systemen, in denen der Salzeinfluss untersucht wurde, waren Schwankungen von bis zu 10 s feststellbar. Für die 6 Messreihen liegt der aus der Anpassung an den Verlauf der Sedimentationskurve erhaltene Wert für den Sauterdurchmesser zwischen 1,073 und 1,757 mm und für den stoffsystemabhängigen Parameter  $r_S^*$ , der durch Anpassung an die Trennzeit und die Koaleszenzkurve bestimmt wird, werden durch die Anpassung Werte zwischen 0,100 und 0,112 ermittelt (Blesinger, 2011).

Für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) wurde von Blesinger (2011) und Ganswindt (2012) auch der Einfluss der Variation der Einfüllhöhe untersucht. Bei den Messungen kamen zwei verschiedene Messzellen mit gleichem Durchmesser zum Einsatz, wobei eine Messzelle eine Füllhöhe von 200 mm und die andere von 240 mm aufweist. Daher wurden die Einfüllhöhen zwischen 200 und 240 mm variiert. Blesinger (2011) und Ganswindt (2012) konnten feststellen, dass eine Variation der Einfüllhöhe in dieser Größenordnung keine nennenswerte Veränderung des Trennverhaltens des Systems bewirkt. Insbesondere ergeben sich gleiche Sauterdurchmesser und Koaleszenzparameter. Henschke (1995) untersuchte diesen Einfluss ebenfalls durch Verdopplung der Füllhöhe. Hierbei konnte er feststellen, dass sich durch die längeren Sedimentationswege in der höheren Messzelle die Trennzeit verlängert hat, aber auch bei ihm keine Beeinflussung des angepassten Sauterdurchmessers und des Parameters  $r_S^*$  zu erkennen ist. Bei der Variation der Füllhöhen zwischen 200 und 240 mm liegt auch die Trennzeit im Bereich der Messgenauigkeit. Alle Versuche wurden bei Füllhöhen in diesem Bereich durchgeführt. Weitere Einflussgrößen auf den Absetzvorgang werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

#### 4.1.1 Einfluss des Phasenverhältnisses

Ein Unterschied zwischen Abscheidern und Extraktionskolonnen besteht darin, dass der Hold-up in Extraktionskolonnen normalerweise geringer ist als der in Abscheidern. Bei den Untersuchungen zum Spaltungs- und Koaleszenzverhalten in der Messzelle nach Klinger (2008), die zur Untersuchung des Verhaltens in pulsierten Füllkörperkolonnen dient, liegt der Hold-up im Bereich zwischen 2 und 10 %. Optimale Extraktionsbedingungen liegen oft um einen Hold-up von 20 % vor. Im Absetzversuch nach Henschke (1995) führt die Einstellung eines niedrigen Hold-ups aber zu Ungenauigkeiten bei der Versuchsauswertung. Bei niedrigem Hold-up ergibt sich anstelle von den in Abb. 4-1 gezeigten Kurvenverläufen für die Koaleszenzkurve nahezu eine fast horizontale Linie, so dass der Koaleszenzparameter nicht mehr signifikant angepasst werden kann. Außerdem hat sich bei Untersuchungen von Wassen (2009) und Pattarawut (2010) gezeigt, dass bei Systemen mit niedriger Grenzflächenspannung bei geringem Hold-up sehr kleine Tropfen vorliegen, die dazu führen, dass das System trübe wird und daher die Kurvenverläufe optisch nicht erkennbar

sind. Da im Rahmen dieser Arbeit ein Vergleich zwischen verschiedenen Messmethoden zur Koaleszenzuntersuchung durchgeführt wird, wurde daher zunächst untersucht, ob Ergebnisse bei unterschiedlichem Hold-up vergleichbar sind.

Im Absetzversuch kann der Hold-up durch Veränderung des Phasenverhältnisses variiert werden. Laut Henschke (1995) führt eine Verringerung des Phasenverhältnisses bei gleichbleibender Dispersionsrichtung, das heißt, dass beispielsweise immer die organische Phase dispers ist, aufgrund der geringeren gegenseitigen Behinderung der Tropfen zu einer Verringerung des Sauterdurchmessers. Der Parameter  $r_S^*$ , der den Einfluss des Stoffsystems auf die Koaleszenz beschreibt, ist dagegen bei gleicher Dispersionsrichtung unabhängig vom Phasenverhältnis. Diese Aussagen von Henschke (1995) wurden mit eigenen Messungen mit den Stoffsystemen n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), Toluol (d) + Wasser (c) (Wassen, 2009) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c) (Pattarawut, 2010) überprüft.

In Abb. 4-2 sind die Ergebnisse für das Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser (c) bei Phasenverhältnissen von Anteilen der organischen Phase zur wässrigen Phase von 1 zu 6, 1 zu 2 und 1 zu 1 gezeigt, wobei die einzelnen Symbole wiederum die experimentell ermittelten Kurvenverläufe und die Linien die durch Anpassung erhaltenen Verläufe für die Sedimentations- und Koaleszenzkurve darstellen.

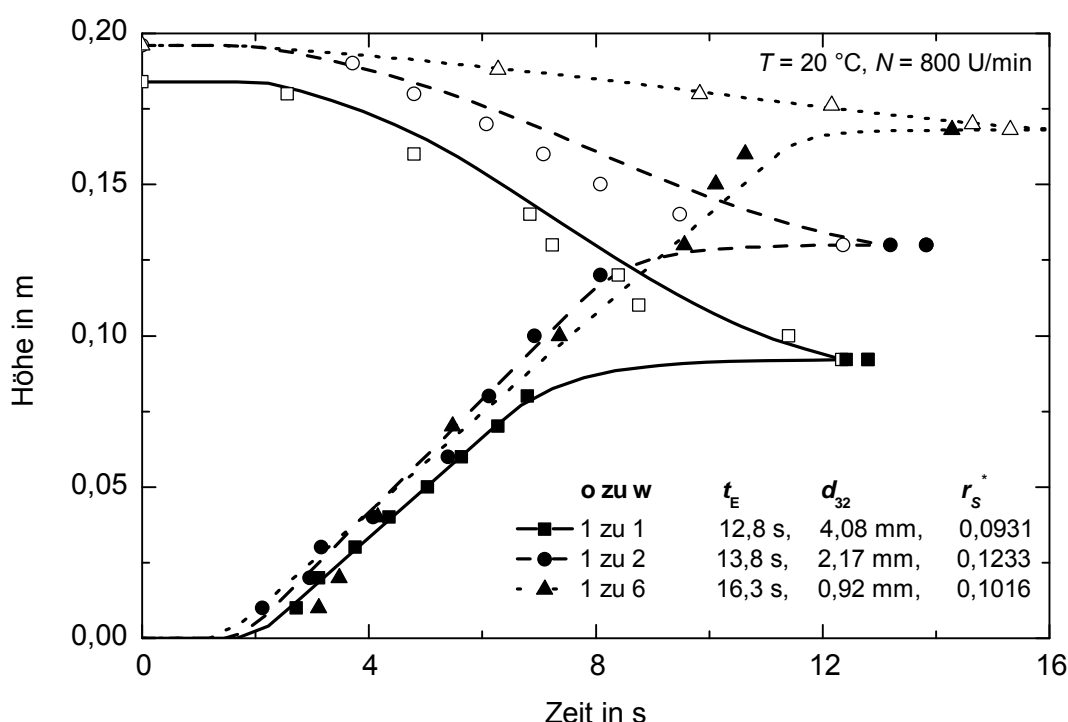


Abb. 4-2: Experimentelle und angepasste Werte aus Absetzversuchen mit n-Butylacetat (d) + Wasser (c) bei Variation des Phasenverhältnisses, eigene Darstellung der Daten von Wassen (2009)

Weiterhin sind in Abb. 4-2 die experimentell festgestellte Trennzeit  $t_E$  und die aus der Anpassung erhaltenen Werte für den Sauterdurchmesser  $d_{32}$  und den Parameter  $r_S^*$

abgebildet. Die eigenen Ergebnisse in Abb. 4-2 stimmen dabei mit den Aussagen von Henschke (1995) überein: Der Sauterdurchmesser steigt mit zunehmendem Anteil an organischer Phase und ist bei gleichem Anteil von beiden Phasen viermal höher als bei einem Verhältnis von organischer Phase zu wässriger Phase von 1 zu 6. Die Werte der Parameter  $r_S^*$  ändern sich zwar, bleiben aber im Rahmen der in diesen Untersuchungen festgestellten Genauigkeit konstant (Wassen, 2009). Die Ergebnisse der Messungen mit den weiteren Stoffsystemen n-Butanol (d) + Wasser (c), Toluol (d) + Wasser (c) (Wassen, 2009) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c) (Pattarawut, 2010) bestätigen dies ebenfalls. Für die Systeme n-Butylacetat (d) + Wasser (c) und Toluol (d) + Wasser (c) konnte Wassen (2009) diese Zusammenhänge auch bei einem Hold-up von 9 % und damit im Bereich des auch in den Messungen von Klinger (2008) eingestellten Hold-up-Bereichs zeigen. Da der Parameter  $r_S^*$  damit unabhängig vom Hold-up ist, wurden alle weiteren Untersuchungen immer bei einem Phasenverhältnis von einem Anteil organischer Phase zu zwei Anteilen wässriger Phase durchgeführt.

#### 4.1.2 Stoffsystemeinfluss

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, kann das Koaleszenzverhalten durch Spurenverunreinigungen stark beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist das Verhalten für jedes individuelle Stoffsystem unterschiedlich. Dies zeigte sich auch bei eigenen Untersuchungen mit unterschiedlichen Lösungsmittelqualitäten. In Abb. 4-3 ist das Absetzverhalten für das Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser (c) dargestellt, wobei einmal n-Butylacetat in p.a.-Qualität und einmal n-Butylacetat, das zuvor destilliert wurde, verwendet wurde. Die experimentellen Daten sind wiederum durch Symbole und die Ergebnisse aus den Anpassungen sind durch Linien dargestellt.

Aus Abb. 4-3 ist zu erkennen, dass sich durch die Verwendung einer anderen Qualität von n-Butylacetat die Trennzeit von 44,6 s auf 74,2 s erhöht und damit nahezu verdoppelt hat. Beim Vergleich dieser beiden Zeiten mit der in Abb. 4-2 gezeigten Trennzeit von 13,8 s von Wassen (2009), bei dessen Messungen n-Butylacetat von einer anderen Charge in p.a.-Qualität verwendet wurde, zeigt sich, dass sich die Trennzeit des Systems n-Butylacetat (d) + Wasser (c) durch Verwendung einer anderen Charge in p.a.-Qualität um den Faktor 5 unterscheiden kann. Beide Chargen wurden vom Hersteller Merck bezogen, der eine Reinheit von mindestens 99 % angibt. Der Einfluss der maximal 1 % betragenden Verunreinigungen kann demnach stark variieren. Daraus ergibt sich für die eigenen Untersuchungen, dass Vergleiche zum Koaleszenzverhalten für die Messmethoden nur dann angestellt werden können, wenn die Versuche mit genau denselben Stoffsystemen durchgeführt werden. Ebenso ist ein Abgleich mit Literaturergebnissen nur qualitativ möglich, da die Lösungsmittelqualitäten verschieden von den hier eingesetzten sind.

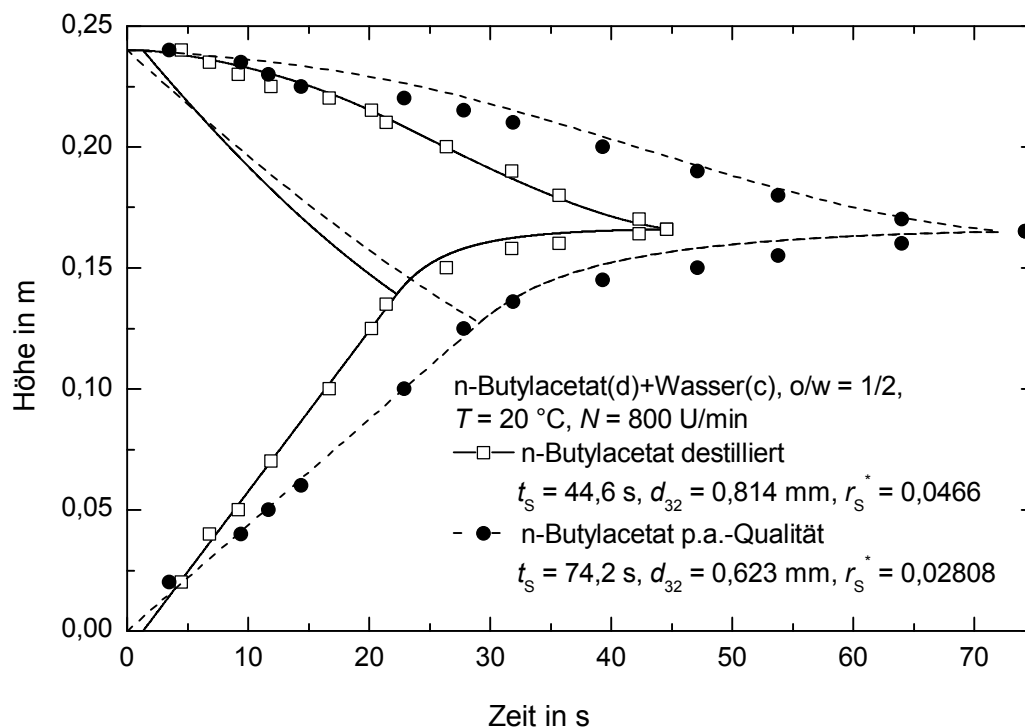


Abb. 4-3: Vergleich von 2 Absetzversuchen nach Henschke (1995) für n-Butylacetat mit unterschiedlicher Qualität, Zdralek (2011)

Der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittelqualitäten zeigt sich auch in der Anpassung des Parameters  $r_s^*$ . Dieser sinkt vom Wert 0,1233 in dem in Abb. 4-2 gezeigten Versuch beim Verhältnis von o zu w von 1 zu 2 auf einen Wert von 0,0466 für den in Abb. 4-3 gezeigten Versuch für n-Butylacetat, das destilliert wurde, bzw. auf 0,02808 für den in Abb. 4-3 dargestellten Versuch mit n-Butylacetat in p.a.-Qualität.

Trotz des großen Einflusses von verschiedenen Stoffsystemqualitäten kann beim Vergleich der Ergebnisse verschiedener Lösungsmittel eine Abhängigkeit zwischen der Grenzflächenspannung des Stoffsystems und dem Parameter  $r_s^*$  festgestellt werden. Dazu sind in Abb. 4-4 die sich ergebenden Werte für den Parameter  $r_s^*$  in Abhängigkeit der Grenzflächenspannungen der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel mit Wasser dargestellt. Dabei geben die ausgefüllten Symbole den Mittelwert für den Parameter  $r_s^*$  mit dem Stoffsystem wieder, das auch mit den beiden anderen Messmethoden getestet wurde. Für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) sind hierbei zwei Werte gezeigt, da MiBK aus zwei verschiedenen Chargen für die Messungen verwendet wurde. Zu allen Werten sind auch jeweils die Fehlerbalken für dieses System durch durchgezogene Linien gezeigt. Zusätzlich ist außerdem in Abb. 4-4 zum Vergleich durch unterbrochene Linien der Bereich der Werte für den Parameter  $r_s^*$  bei Verwendung von verschiedenen Lösungsmittelqualitäten zu sehen.



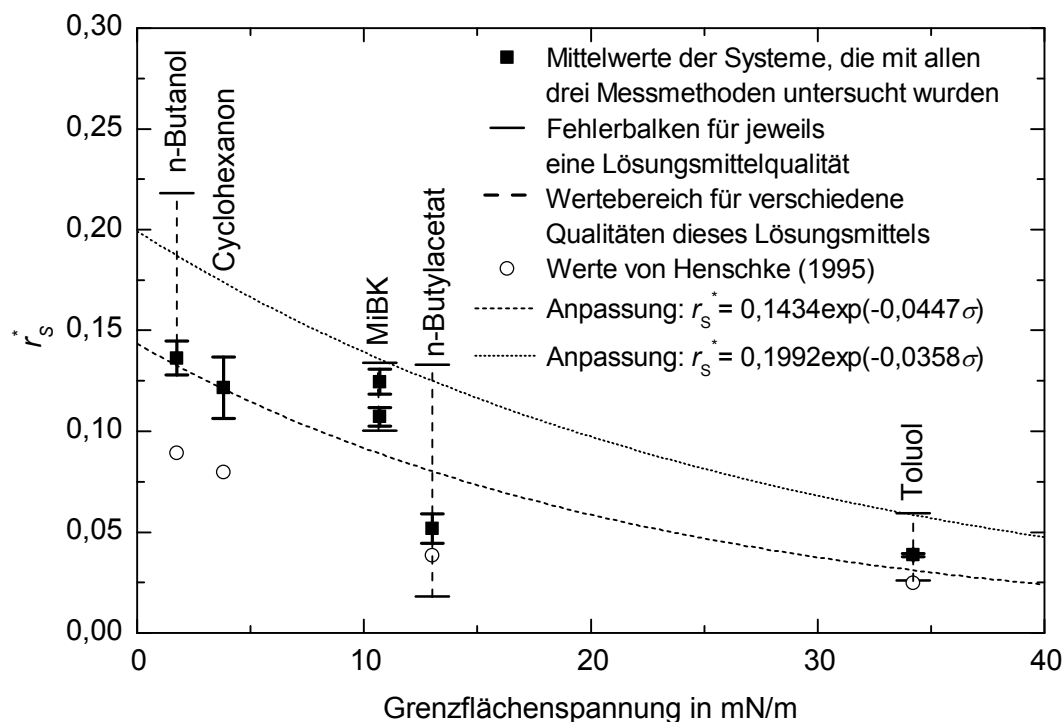


Abb. 4-4: Vergleich der Werte für den aus der Anpassung erhaltenen Parameter  $r_s^*$  in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung für alle untersuchten Stoffsysteme

Aus dem Verlauf der Werte für den Parameter  $r_s^*$  in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung in Abb. 4-4 ist zu erkennen, dass dieser mit steigender Grenzflächenspannung abnimmt. Weiterhin kann auch anhand des im Vergleich zu einer Lösungsmittelqualität deutlich größeren Bereichs bei Verwendung von Lösungsmitteln in verschiedener Qualität die zuvor anhand des Systems n-Butylacetat (d) + Wasser (c) beschriebene Aussage bestätigt werden, dass für gut reproduzierbare Werte nur Lösungsmittel von gleicher Qualität verglichen werden können.

Die Abhängigkeit zwischen den sich ergebenden Werten für den Parameter  $r_s^*$  und der Grenzflächenspannung kann mit Hilfe der in Abb. 4-4 gezeigten Exponential-Funktionen beschrieben werden. Dabei wurde zum einen eine Anpassung an die Mittelwerte der Systeme und zum anderen an die höchsten Werte für den Parameter  $r_s^*$  durchgeführt. Die höchsten Werte für den Parameter  $r_s^*$  entsprechen den Systemen mit dem schnellsten Trennverhalten. Die entsprechende Exponential-Funktion erlaubt daher eine Abschätzung der höchsten Werte für den Parameter  $r_s^*$  bei einer bestimmten Grenzflächenspannung und damit die Werte für den Parameter  $r_s^*$  bei sehr reinen Systemen. Die beiden in Abb. 4-4 gezeigten Gleichungen erlauben somit bei Kenntnis der Stoffdaten in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung eine erste Abschätzung für die Dimensionen eines Abscheiders zu erhalten, ohne vorher Versuche durchzuführen.

Neben dem Einfluss der Grenzflächenspannung wurde zudem untersucht, wie durch die Zugabe von Salzen die Trennzeit des Systems, der Sauterdurchmesser und der

Parameter  $r_S^*$  beeinflusst werden. Wie in Kapitel 3.4 bereits diskutiert, wurde zur Untersuchung des Salzeinflusses das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) ausgewählt und es wurden verschiedene Salzarten in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben, da aus der Literatur (Chen et al., 1998, Stevens et al., 1990) bekannt ist, dass sich das Koaleszenzverhalten dieses Systems bereits bei niedrigen Salzkonzentrationen ändert. In Abb. 4-5 sind die Trennzeiten für das System MiBK (d) + Wasser (c) in Abhängigkeit von der Konzentration der Salze Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumiodid in der wässrigen Phase aufgetragen.

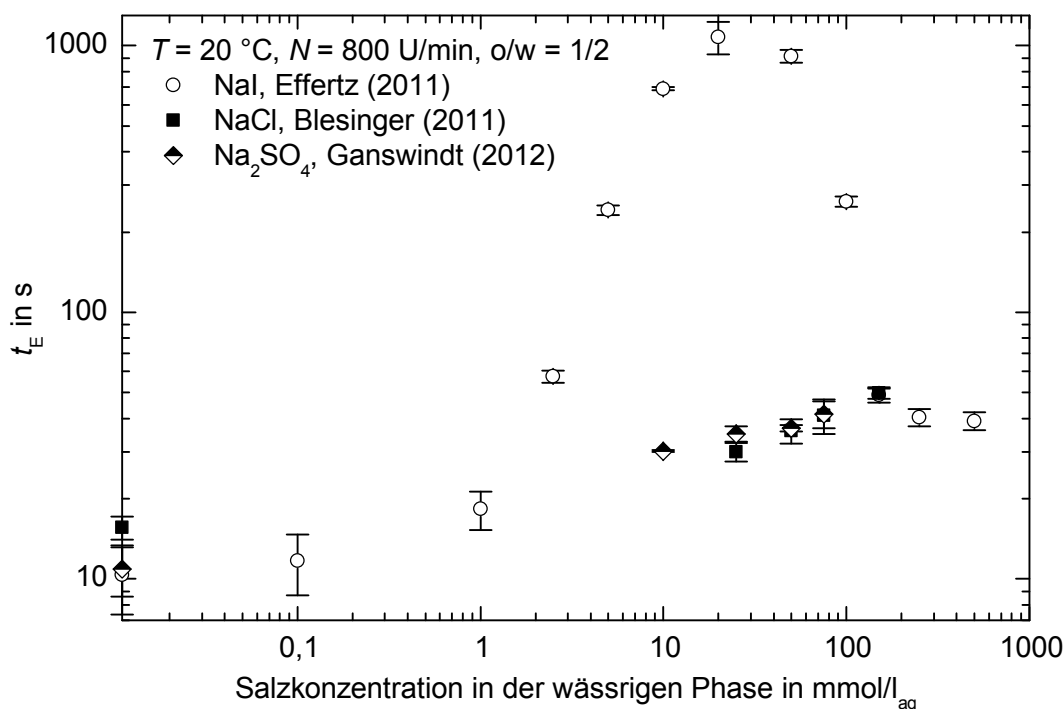


Abb. 4-5: Trennzeiten bei Zugabe von verschiedenen Konzentrationen an Salzen in die wässrige Phase zum Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c), Daten von Effertz (2011), Blesinger (2011) und Ganswindt (2012)

Die Messreihen in Abb. 4-5 wurden von drei verschiedenen Personen mit unterschiedlichen Chargen von MiBK aufgenommen. Es zeigt sich aber, dass die Trennzeit des Systems MiBK (d) + Wasser (c) ohne Salzzugabe in diesem Fall für alle drei Chargen im Bereich zwischen 10 und 17 Sekunden liegt und auch die Werte für die Anpassung des Parameters  $r_S^*$  mit einem Bereich zwischen 0,1041 und 0,123 vergleichbar sind. Allerdings sind die Werte der Anpassung für den Sauterdurchmesser bei den von Effertz (2011) und Ganswindt (2012) durchgeführten Versuchen mit 1,8 bis 2,1 mm durchweg höher als die Werte des von Blesinger (2011) untersuchten Systems, die im Bereich von 1,0 – 1,7 mm liegen.

Für die Untersuchungen mit Salzen wurden bei allen Messmethoden jeweils destilliertes Wasser und die jeweiligen Salze so abgewogen, dass für die Salze Natriumchlorid und Natriumsulfat Salzkonzentrationen von 10, 25, 50 und 75 mmol und zusätzlich eine Konzentration von 150 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl pro Liter Wasser vorlagen. Da die

gegenseitige Löslichkeit von Wasser und MiBK niedrig ist (Misek, 1978, Misek et al., 1985) und aufgrund der geringen Salzmengen, entsprechen die zuvor genannten Salzkonzentrationen damit auch in etwa der Konzentration an Salz in der wässrigen Phase.

Für diese Systeme wurden auch, wie bereits in Kapitel 3.4 erläutert, die Stoffsystemeigenschaften ermittelt und es konnte gezeigt werden, dass in dem hier gewählten Bereich der Salzkonzentration lediglich die Dichte der wässrigen Phase durch die Salzzugabe steigt, während die anderen Systemeigenschaften nicht durch die Salze beeinflusst werden. Aus Abb. 4-5 ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Trennzeit der Systeme steigt. Effertz (2011) konnte zeigen, dass für beide Salzarten die Trennzeit bis zu einer Konzentration von 1000 mmol/l<sub>aq</sub> weiter stetig ansteigt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit Ergebnissen von Chen et al. (1998) und Stevens et al. (1990) überein, die bei Messungen mit MiBK (d) + Wasser (c) und Zugabe von NaCl zur Koaleszenz von Einzeltropfen mit einer Phasengrenze ebenfalls eine stetige Steigerung der Koaleszenzzeit mit steigender Salzzugabe feststellten. Aus der Anpassung an die gemessenen Absetzkurven bei Zugabe von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt sich außerdem für beide Salzarten, dass mit steigender Salzkonzentration sowohl der Sauterdurchmesser im System als auch der an die Koaleszenzkurve und Trennzeit angepasste Parameter  $r_S^*$  abnehmen.

In Abb. 4-5 sind zudem die Trennzeiten des Stoffsystems MiBK (d) + Wasser (c) bei Zugabe von Natriumiodid gezeigt (Effertz, 2011). Es ist zu erkennen, dass ab einer Konzentration von 1 mmol/l<sub>aq</sub> die Trennzeit verlängert wird. Bis zu einer Salzkonzentration von 20 mmol/l<sub>aq</sub> steigt die Trennzeit durch die Salzzugabe deutlich höher als die Trennzeiten bei Zugabe von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Erreichen eines Maximums sinkt dann die Trennzeit wieder ab, bis im Bereich zwischen 100 und 200 mmol/l<sub>aq</sub> in etwa dieselben Trennzeiten wie bei Zugabe von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorliegen. Der hier gezeigte Verlauf der Trennzeit in Abhängigkeit der Natriumiodid-Konzentration mit einer anfänglichen Zunahme der Trennzeit mit steigendem Salzgehalt, anschließendem Durchlaufen eines Maximums und schließlich einer Abnahme der Trennzeit bei weiterer Steigerung der Salzmenge konnte ebenfalls für weitere Systeme von Beusch (1998) beobachtet werden, wobei bei diesen Systemen die wässrige Phase dispergiert vorlag, und lässt sich gut mit der in Kapitel 2.1 beschriebenen DLVO-Theorie erklären.

Zusammenfassend können damit zum Stoffsystemeinfluss für die hier untersuchten Systeme folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: Die Untersuchung verschiedener Qualitäten von Lösungsmitteln zeigte einen großen Einfluss auf das Trennverhalten, so dass Messungen mit unterschiedlichen Lösungsmittel-Qualitäten nur für einen qualitativen Vergleich herangezogen werden können. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der aus der Anpassung an das Absetzverhalten ermittelte Pa-

parameter  $r_S^*$  mit steigender Grenzflächenspannung sinkt. Ebenfalls sinkt dieser wie auch der angepasste Wert für den Sauterdurchmesser mit steigender Konzentration an Natriumchlorid und Natriumsulfat im Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c), während die Trennzeit durch die Zugabe dieser Salze steigt.

### 4.1.3 Abgleich mit Literaturergebnissen

Der Vergleich der eigenen Ergebnisse erfolgt mit Daten von Henschke (1995) für die Stoffsysteme n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), Toluol (d) + Wasser (c) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c), da Henschke (1995) Messungen in einer baugleichen Messzelle durchgeführt hat. Wie bereits diskutiert, ist aufgrund verschiedener Stoffsystemqualitäten aber nur ein qualitativer Vergleich möglich. Die Trennzeiten für die genannten Systeme sind bei den Untersuchungen von Henschke (1995) höher als die bei den eigenen Untersuchungen. Lediglich für das in Abb. 4-3 gezeigte System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) mit p.a.-Qualität ist die Trennzeit höher. Die längeren Trennzeiten von Henschke (1995) können dadurch erklärt werden, dass Henschke (1995) Lösungsmittel in technischer Qualität und entionisiertes Wasser verwendet hat, während in dieser Arbeit Lösungsmittel mit p.a.-Qualität, die ggf. zusätzlich destilliert wurden, und destilliertes Wasser und damit Lösungsmittel und Wasser mit geringerem Grad an Verunreinigungen zum Einsatz kamen.

Die längeren Trennzeiten von Henschke (1995) führen auch zu im Vergleich zu den eigenen Messungen niedrigeren Werten bei der Anpassung für den Parameter  $r_S^*$ , wie in Abb. 4-4 durch die Kreis-Symbole dargestellt. Dennoch kann aber auch aus den Werten für den Parameter  $r_S^*$  von Henschke (1995) wie aus den eigenen Anpassungen eine Abnahme dieses Parameters mit steigender Grenzflächenspannung festgestellt werden. Somit werden zwar aufgrund der verschiedenen Systemqualitäten die Werte von Henschke (1995) nicht exakt getroffen, aber es ergibt sich derselbe prinzipielle Zusammenhang zwischen Parameter  $r_S^*$  und Grenzflächenspannung.

## 4.2 Messungen der Dispersionsschichthöhe

Wie der Absetzversuch nach Henschke (1995) dient auch die Messung der Dispersionsschichthöhe zur Auslegung von Abscheidern. Dabei wird in der in Kapitel 3.2 beschriebenen Anlage die Höhe der dichtgepackten Dispersionsschicht immer als Funktion des Volumenstroms bestimmt und zusätzlich der Einfluss der Einfüllhöhe, des erzeugten Tropfendurchmessers und des Stoffsystems untersucht. Die Temperatur wurde nicht variiert, sondern die Messungen wurden immer bei 20 °C durchgeführt.

### 4.2.1 Abhängigkeit vom Volumenstrom

Die eigenen Messungen zur Dispersionsschichthöhe erfolgten wie auch in der Literatur in Abhängigkeit von verschiedenen Volumenströmen. Hierbei wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, immer ein Volumenstrom eingestellt und gewartet, bis sich ein stationärer Zustand der Dispersionsschichthöhe gebildet hatte. Anschließend wurde der Volumenstrom variiert. In Abb. 4-6 sind Dispersionsschichthöhen für verschiedene Volumenströme für das System MiBK (d) + Wasser (c) dargestellt. Insgesamt wurden mit diesem System 3 Messreihen durchgeführt. In Abb. 4-6 zeigen die Symbole die jeweiligen Mittelwerte der 3 Messwerte und die Unterschiede zwischen den Messreihen sind anhand der abgebildeten Fehlerbalken abzulesen.

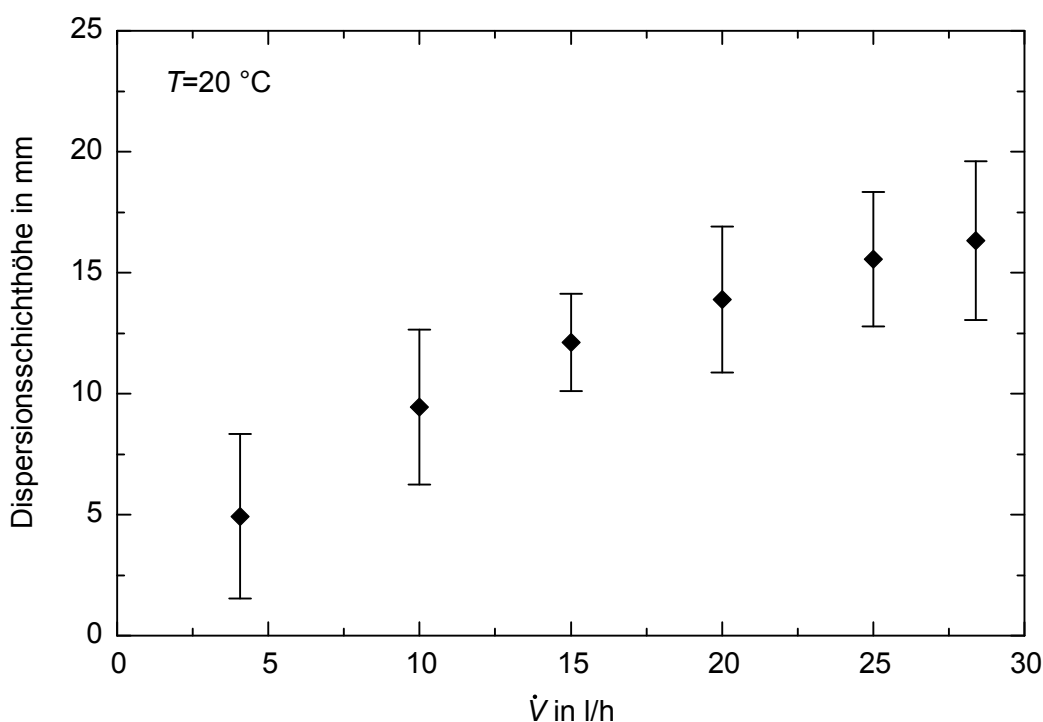


Abb. 4-6: Dispersionsschichthöhen in Abhängigkeit vom Volumenstrom für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c), Blesinger (2011)

Aus Abb. 4-6 ist zu erkennen, dass die Dispersionsschichthöhe mit steigendem Volumenstrom ansteigt. Die Erhöhung des Volumenstroms und damit der Menge an disperser Phase pro Zeit bewirkt eine höhere Anzahl an Tropfen. Da mehr Tropfen zu einer zusammenhängenden Schicht koaleszieren müssen, stauen sich diese zu einem höheren Band auf, der Dispersionsschichthöhe. Die Steigerung der Dispersionsschichthöhe mit zunehmendem Volumenstrom ist ebenfalls in der Literatur für alle Systeme beschrieben (z.B. Ryon et al., 1959, Smith und Davies, 1970, Dalingaros, 1985, Widjaja, 1977).

Neben der Abhängigkeit vom Volumenstrom wurden anschließend weitere Einflussfaktoren untersucht, diese Untersuchungen erfolgten aber wiederum ebenfalls immer bei gleichzeitiger Variation des Volumenstroms. Eine Übersicht zu allen Versuchen

zur Bestimmung der Dispersionsschichthöhe ist im Anhang 9.6.2 gegeben und Ergebnisse für verschiedene organische Lösungsmittel sind im Anhang 9.9 dargestellt. Eine Diskussion verschiedener Einflüsse auf die Dispersionsschichthöhe erfolgt in den Abschnitten 9.10.1 und 9.10.2. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Einfüllhöhe der kontinuierlichen Phase auf die Dispersionsschicht vernachlässigbar ist. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei gleichem Volumenstrom und einer Verringerung der erzeugten Tropfendurchmesser höhere Dispersionsschichthöhen vorliegen.

## 4.2.2 Stoffsystemeinfluss

Neben dem zuvor bereits diskutierten Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) wurden zusätzlich auch Untersuchungen mit weiteren organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Ein Vergleich der gemessenen Dispersionsschichthöhen für verschiedene Volumenströme für die Systeme n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c) (Zdralek, 2010) und Cyclohexanon + Wasser (c) (Pattarawut, 2010) mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) (Blesinger, 2011) ist in Abb. 4-7 dargestellt.

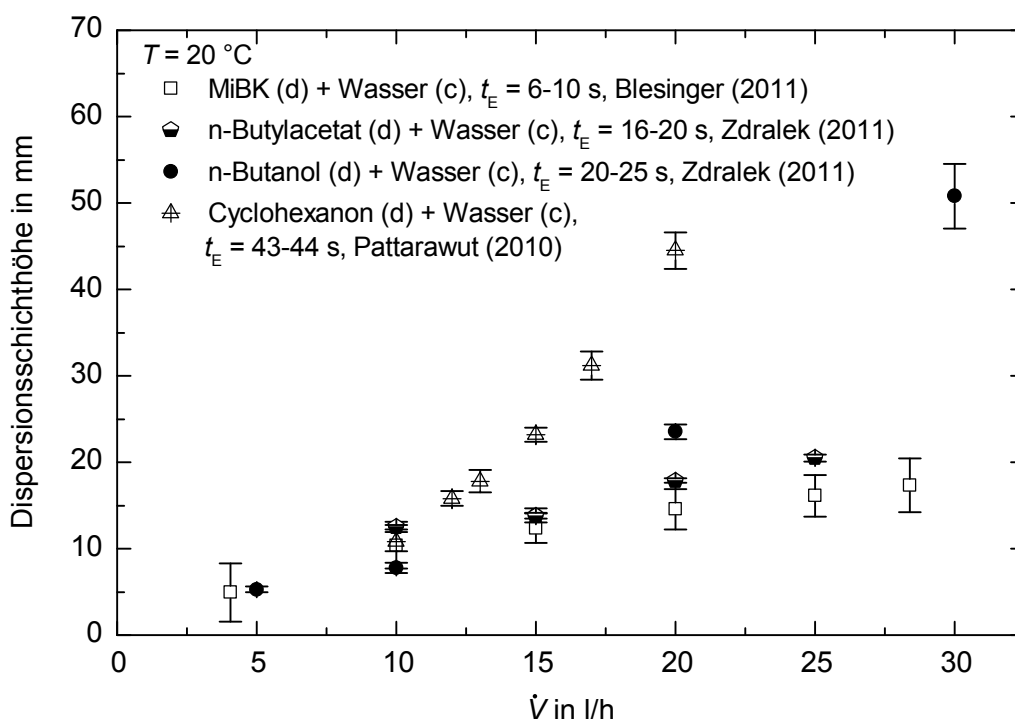


Abb. 4-7: Dispersionsschichthöhen in Abhängigkeit vom Volumenstrom für verschiedene Stoffsysteme, Daten von Blesinger (2011), Pattarawut (2010) und Zdralek (2010)

Der Vergleich der Stoffsysteme in Abb. 4-7 zeigt, dass die Dispersionsschichthöhen für die anderen Systeme bei gleichem Volumenstrom über denen des in den vorherigen Abschnitten diskutierten Systems MiBK (d) + Wasser (c) liegen. Während für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) nur eine geringe Steigerung im Vergleich zum MiBK-System vorliegt und die Kurve einen ähnlichen Verlauf zeigt, weisen die Kur-

ven für die Systeme n-Butanol (d) + Wasser (c) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c) eine deutlich höhere Zunahme der Dispersionsschichthöhe mit einem exponentiellen Anstieg der Dispersionsschichthöhe mit steigendem Volumenstrom auf. Widjaja (1977) stellte bei höherem Volumenstrom auch für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) eine exponentielle Zunahme der Dispersionsschichthöhe mit steigendem Volumenstrom fest, ebenso wie Smith und Davies (1970) für das System MiBK (d) + Wasser (c). Ein Zusammenhang zwischen der Dispersionsschichthöhe und der Grenzflächenspannung der Systeme wie für den aus der Anpassung erhaltenen Parameter  $r_S^*$  im Absetzversuch lässt sich für die Messungen zur Dispersionsschichthöhe allerdings nicht ableiten.

Wie bei den Absetzversuchen nach Henschke (1995) wurde neben der Variation der Lösungsmittel zusätzlich auch der Einfluss der Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen der Salze Natriumchlorid und Natriumsulfat zum System MiBK (d) + Wasser (c) untersucht. In Abb. 4-8 sind die Ergebnisse bei Zugabe von 25, 50, 75 und 150 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl zu sehen.

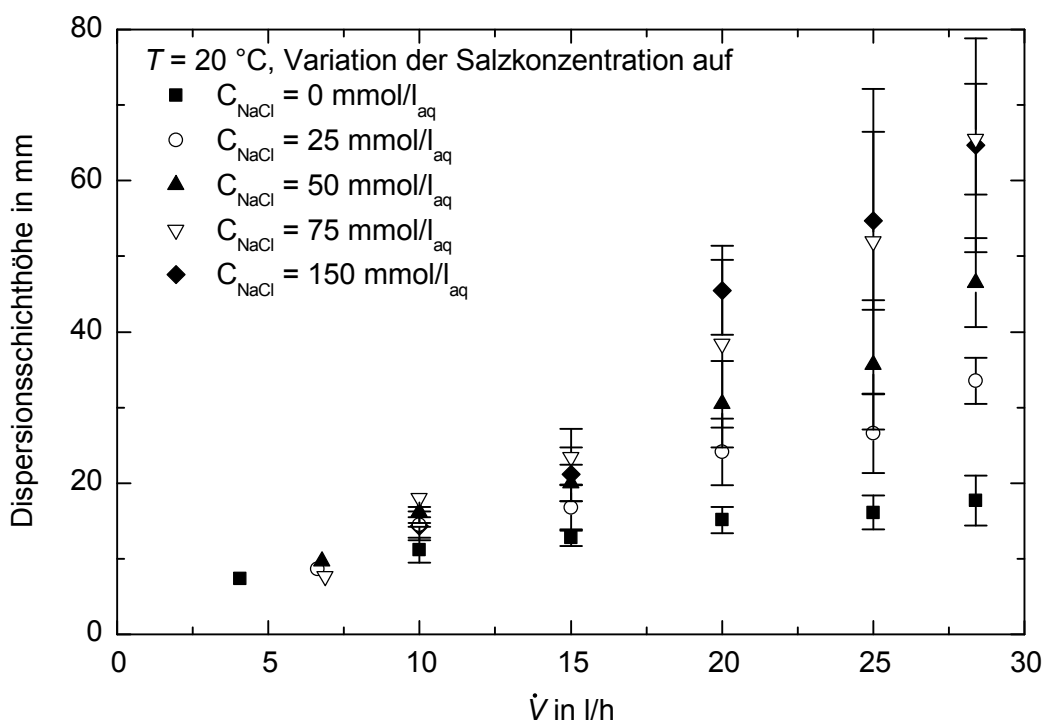


Abb. 4-8: Einfluss des Salzgehalts auf das System MiBK (d) + Wasser (c), Blesinger (2011)

In Abb. 4-8 ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Salzgehalt bei Betrachtung eines festen Volumenstroms die Dispersionsschichthöhe steigt. Die größeren Dispersionsschichthöhen bei höheren Salzkonzentrationen führen außerdem dazu, dass sich ein exponentieller Verlauf der Dispersionsschichthöhe in Abhängigkeit vom Volumenstrom ergibt. Zusätzlich zeigt sich aus den in Abb. 4-8 dargestellten Ergebnissen, dass, wie auch im Absetzversuch, bei höheren Salzkonzentrationen die Standardab-

weichung der Messungen zunimmt. Für jede Salzkonzentration wurden wiederum 3 Messreihen durchgeführt (Blesinger, 2011).

Die Messungen bei Zugabe von Natriumsulfat zeigen ebenfalls, dass eine steigende Salzkonzentration zu einer stetigen Erhöhung der Dispersionsschichthöhen führt (Ganswindt, 2012). Generell zeigt sich damit auch für die Messung der Dispersionsschichthöhe durch die Salzzugabe eine Verschlechterung des Koaleszenzverhaltens. Die Koaleszenzhemmung führt dann dazu, dass in die Dispersionsschicht eintretende Tropfen langsamer koaleszieren und damit eine Erhöhung der Schichthöhe bewirken.

### 4.2.3 Abgleich mit Literaturergebnissen

Wie in Kapitel 4.1.2 diskutiert, ist aufgrund unterschiedlicher Lösungsmittelqualitäten bei den eigenen Messungen keine exakte Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur zu erwarten. Ein Abgleich der Messdaten von Dalingaros (1985), Widjaja (1977), Smith und Davies (1970) und Hosozawa et al. (1973) untereinander zeigt auch, dass die verschiedenen Lösungsmittelqualitäten dazu führen, dass die Daten für zwei nominell gleiche Lösungsmittel in der Literatur variieren. Aus Tab. 4-1 zeigt sich aber, dass für die Stoffsysteme Toluol (d) + Wasser (c), n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c) (Zdralek, 2010) und MiBK (d) + Wasser (c) (Blesinger, 2011) jeweils eine gute Übereinstimmung zwischen einer Literaturquelle und den eigenen Ergebnissen gefunden werden kann.

Organische Phase	Literaturquelle			
	Dalingaros, 1985	Widjaja, 1977	Smith und Davies, 1970	Hosozawa et al., 1973
Toluol	↑	↓		+
n-Butylacetat	↑	+		
MiBK	↑		+	
Cyclohexanon			↓	
n-Butanol	+			

Tab. 4-1: Abgleich zwischen den eigenen experimentellen Daten und Literaturwerten, (Legende: ↑ Literaturwert höher als eigener Wert, ↓ Literaturwert niedriger als eigener Wert, + gute Übereinstimmung mit eigenen Daten)

Alle anderen Literaturwerte liegen entweder über (durch einen nach oben zeigenden Pfeil dargestellt) oder unter (nach unten zeigender Pfeil) den eigenen Werten. Außerdem konnte in Kapitel 9.10.1 und 9.10.2 bereits gezeigt werden, dass die eigenen



Ergebnisse mit den Aussagen in der Literatur zum Einfluss der Einfüllhöhe und des mittleren Durchmessers der dispersen Phase übereinstimmen.

### 4.3 Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008)

Wie bereits diskutiert, werden im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung des Koaleszenzverhaltens für pulsierte Füllkörperkolonnen die Tropfengrößenverteilungen in einer Messzelle von Klinger (2008) untersucht. Dazu werden in der in Kapitel 3.3 beschriebenen Messzelle an fünf Positionen mit Hilfe von Fotoaufnahmen die Tropfengrößenverteilungen bestimmt. Aus diesen Verteilungen wird außerdem an jeder Position der Sauterdurchmesser berechnet. Zusätzlich wird der Hold-up in der Messzelle ermittelt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Messungen beschrieben, wobei, wie auch bei den Ergebnissen zu den anderen Messmethoden, zunächst eine generelle Erklärung anhand des Stoffsystems MiBK (d) + Wasser (c) erfolgt, bevor dann Ergebnisse bei Variation des Energieeintrags, des Volumenstroms, des erzeugten Tropfendurchmessers und bei Variation des Stoffsystems diskutiert werden. Die Temperatur wurde wiederum nicht variiert, sondern immer auf 20 °C eingestellt. Weiterhin wurden als Füllkörper ausschließlich Pallringe mit den im Anhang 9.4.3 angegebenen Abmessungen eingesetzt. Eine Übersicht zu allen Messungen in der Messzelle von Klinger (2008) wird im Anhang 9.6.3 gegeben.

#### 4.3.1 Beschreibung der Referenzbedingungen

Um die verschiedenen Einflussfaktoren zu diskriminieren, wurden zunächst Referenzbedingungen festgelegt und bei diesen Bedingungen die Versuche mehrmals reproduziert. Anschließend wurde immer eine einzelne Einflussgröße variiert. Dazu wurden ein Hub von 5 mm bei einer Frequenz von 2 Hz für die Pulsation der Einbauten, ein Volumenstrom von 20 l/h bei Verwendung des Systems MiBK (d) + Wasser (c) als Referenz für alle Versuche gewählt und jeweils drei Messreihen bei Verwendung des Koaleszenzdispersers mit 50 Löchern und einem Bohrungsdurchmesser von 0,7 mm einerseits und des Spaltungsdispersers mit 2 Löchern mit einem Durchmesser von 7 mm andererseits durchgeführt. In Abb. 4-9 ist für diese Versuche die anzahlbezogene relative Häufigkeit nach Gl. 2-8 dargestellt, wobei auf der linken Seite die Ergebnisse bei Verwendung des Koaleszenzdispersers und auf der rechten Seite die Ergebnisse bei Einsatz des Spaltungsdispersers gezeigt sind. Es sind dazu für jeden Versuch jeweils die Verteilungen an den fünf verschiedenen Messpositionen gezeigt, beginnend unten bei Position 1, die die Tropfenverteilung nach dem Disperser wiedergibt, und die oberste Verteilung an Position 5 entspricht auch der höchsten Position in der Messzelle nach der vierten Füllkörperpackung. Zusätzlich ist außerdem für jede Position der mittlere Durchmesser, der Sauterdurchmesser, aus allen vermessenen Tropfen angegeben.

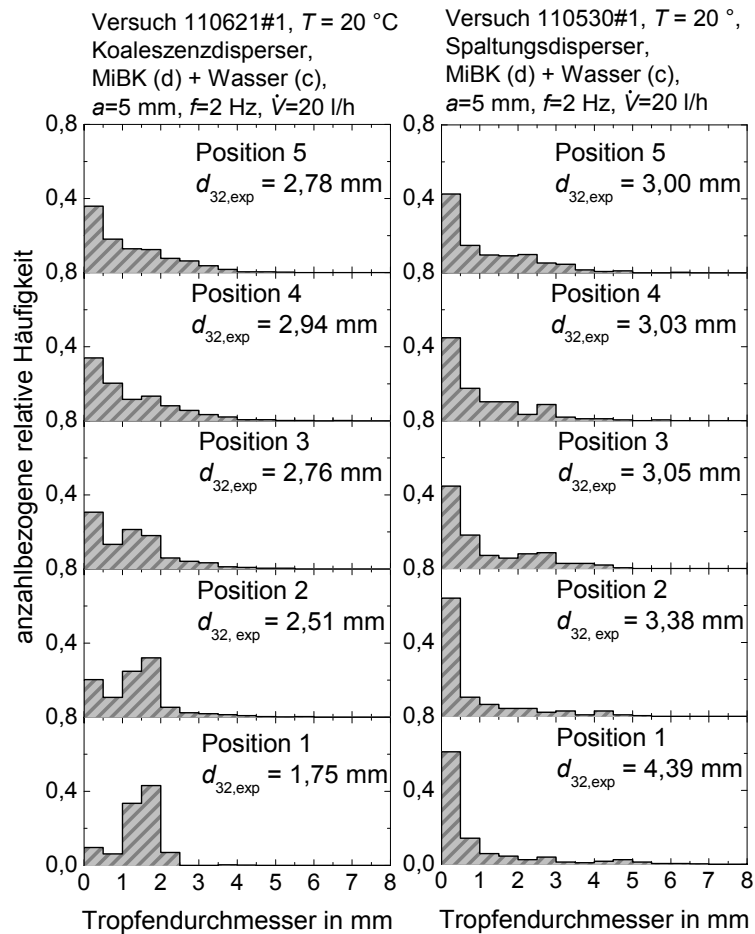


Abb. 4-9: Anzahlbezogene relative Häufigkeiten für verschiedene Tropfendurchmesserklassen an den 5 Messpositionen und sich daraus ergebender Sauterdurchmesser  $d_{32,exp}$  für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a = 5\text{ mm}$ ,  $f = 2 \text{ Hz}$  und  $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$  bei Verwendung des Koaleszenzdispersers (links) und des Spaltungsdispersers (rechts), Daten von Blesinger (2011) und Renzenbrink (2011)

Aus der auf der linken Seite in Abb. 4-9 dargestellten Tropfengrößenverteilung für den Koaleszenzversuch zeigt sich, dass auf der ersten Position nach der Tropfenerzeugung ein sehr einheitliches Tropfenspektrum vorliegt, bei dem mehr als 75 % der Tropfen einen Durchmesser zwischen 1 und 2 mm aufweisen. Auch der Sauterdurchmesser liegt daher mit 1,75 mm in diesem Durchmesserbereich. Die übrigen Tropfen verteilen sich auf die nächstliegenden Tropfenklassen von  $d=0 \text{ mm}$  bis  $d=1 \text{ mm}$  und die Tropfenklassen von  $d=2 \text{ mm}$  bis  $d=4 \text{ mm}$ . Mit zunehmender Kolonnenhöhe verändert sich das Tropfenspektrum durch den Einbauteneinfluss, so dass zum einen eine Zunahme der kleinen Tropfen in der Durchmesserklasse von 0 bis 0,5 mm feststellbar ist, zum anderen sind aber ab der zweiten Position auch vermehrt große Tropfen bis zu einem Durchmesser von 6 mm in der Messzelle vorhanden, die dazu führen, dass der Sauterdurchmesser zunimmt. Auffallend ist hierbei außerdem, dass sich das Tropfenspektrum auf Position 3 bis 5 zwar noch sichtbar

verändert, der Sauterdurchmesser aber bei Werten zwischen 2,76 und 2,94 mm nahezu konstant bleibt (Blesinger, 2011).

Werden die Tropfen dagegen mit Hilfe des Spaltungsdispersers erzeugt, so ergeben sich die in Abb. 4-9 auf der rechten Seite gezeigten Tropfengrößenverteilungen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit dem Koaleszenzdisperser wird dabei ein Tropfenspektrum erzeugt, bei dem etwa 60 % der Tropfen einen Durchmesser kleiner als 0,5 mm aufweisen. Die kleinste Tropfenklasse zwischen 0 und 0,5 mm beinhaltet daher auf allen Positionen in der Messzelle die meisten Tropfen, wobei auf Position 4 und 5 wie für den Versuch mit Koaleszenzdisperser noch etwa 40 % der Tropfen in dieser Tropfenklasse liegen. Da durch Verwendung des Spaltungsdispersers aber auch einzelne große Tropfen mit Durchmessern von bis zu 10 mm entstehen, weist der Sauterdurchmesser auf Position 1 bei Verwendung des Spaltungsdispersers einen Wert von 4,39 mm auf. Weil die großen Tropfen durch die Einbauten gespalten werden, nimmt der Sauterdurchmesser anschließend auf jeder Position weiter ab. Wie auch für den Versuch mit Koaleszenzdisperser ist der Sauterdurchmesser dabei auf den Positionen 3 bis 5 etwa gleich, in der Tropfengrößenverteilung zeigen sich aber noch Veränderungen zwischen den verschiedenen Durchmesserklassen. Auf Position 5 sind schließlich die Spektren für die Ergebnisse für beide Disperser im Rahmen der Messgenauigkeit identisch (Blesinger, 2011, Renzenbrink, 2011).

Wie für die Untersuchungen mit den anderen Messmethoden wurden auch die Versuche für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) in der Messzelle von Klinger (2008) bei den gleichen Bedingungen von einem Hub von 5 mm, einer Frequenz von 2 Hz und einem Volumenstrom von 20 l/h wiederholt, um die Genauigkeit zu untersuchen. In Abb. 4-10 sind die Mittelwerte der Sauterdurchmesser für die fünf Messpositionen gezeigt, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung aus den verschiedenen Messreihen beschreiben.

Wie aus Abb. 4-10 zu erkennen, zeigen die drei Versuche bei Verwendung des Koaleszenzdispersers denselben Trend, dass der Sauterdurchmesser von Position 1 bis 3 ansteigt. Damit einher geht gleichzeitig eine Zunahme der Häufigkeit der kleinsten Tropfenklasse zwischen 0 und 0,5 mm sowie eine Verbreiterung des Tropfenspektrums. Bei Verwendung des Spaltungsdispersers wird dagegen ein Tropfenspektrum mit einem großen Sauterdurchmesser erzeugt, der über der Höhe der Messzelle abnimmt. Auch hierbei laufen die Änderungen im Sauterdurchmesser zwischen Position 1 und 3 ab. Zwischen Position 3 und Position 5 ändert sich der Sauterdurchmesser sowohl für die Versuchsreihen mit dem Spaltungs- als auch mit dem Koaleszenzdisperser nur noch geringfügig. Dies resultiert daraus, dass Koaleszenz- und Spaltungsvorgänge überlagert ablaufen und sich ab Position 5 schließlich praktisch ein stationärer Zustand einstellt, so dass die Versuchsreihen mit beiden Dispersern auf Position 5 immer eine selbe Verteilung aufweisen. Die größte Abweichung zwischen den dreimaligen Wiederholungen der Versuche ergab sich bei Verwendung des Koa-

lesenzdispersers auf Position 3 und betrug 12 % (Blesinger, 2011, Renzenbrink, 2011).

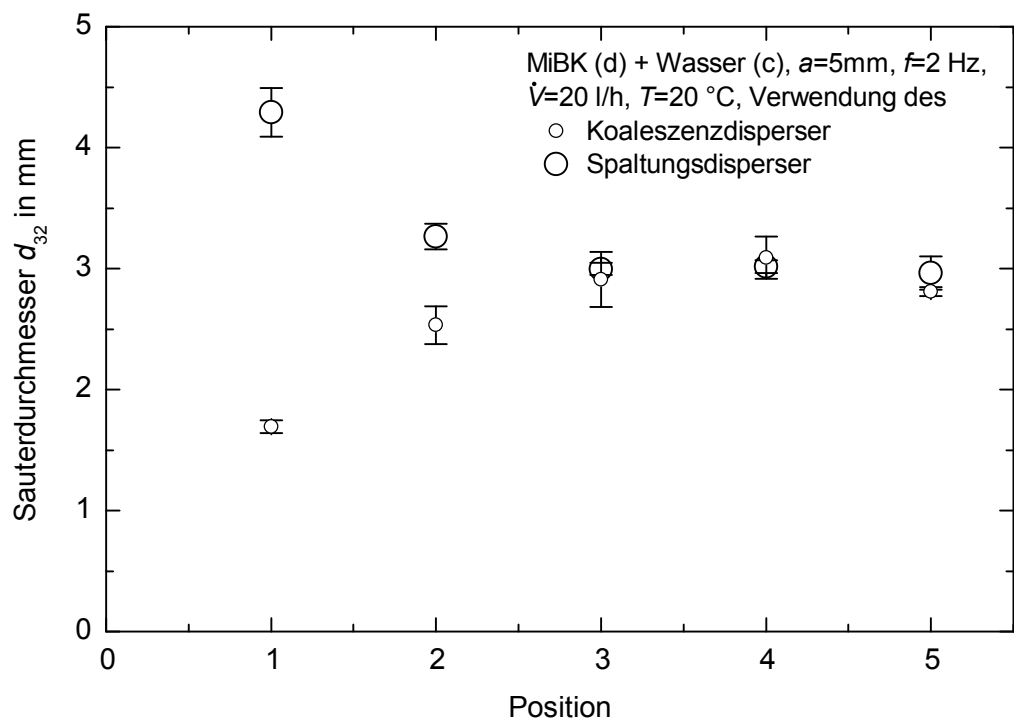


Abb. 4-10: Vergleich der Sauterdurchmesser an verschiedenen Positionen in der Messzelle von Klinger (2008) bei Verwendung des Koaleszenz- und Spaltungsdispersers, Daten von Blesinger (2011) und Renzenbrink (2011)

Der Hold-up der 3 Versuchsreihen, der nach der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode ermittelt wurde, liegt bei Verwendung des Koaleszenzdispersers zwischen Werten von 5,6 % und 6,3 %, beim Spaltungsdisperser dagegen zeigen sich niedrigere Hold-ups zwischen 3,9 % und 5,1 % (Blesinger, 2011, Renzenbrink, 2011).

### 4.3.2 Einfluss des Energieeintrags

Der Einfluss des Energieeintrags kann in der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle von Klinger (2008) durch Variation des Pulsationshubs  $a$  und der Frequenz  $f$  verändert werden. Die Ergebnisse bei Variation des Energieeintrags sind in Abb. 4-11 wiederum für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei verschiedenen Pulsationsgeschwindigkeiten  $af$  und Verwendung beider Disperser gezeigt. Dabei sind für die zuvor anhand von Abb. 4-10 gezeigten Bedingungen bei einer Pulsationsgeschwindigkeit von  $af = 10\text{ mm/s}$  die Mittelwerte aus den 3 Messreihen abgebildet.

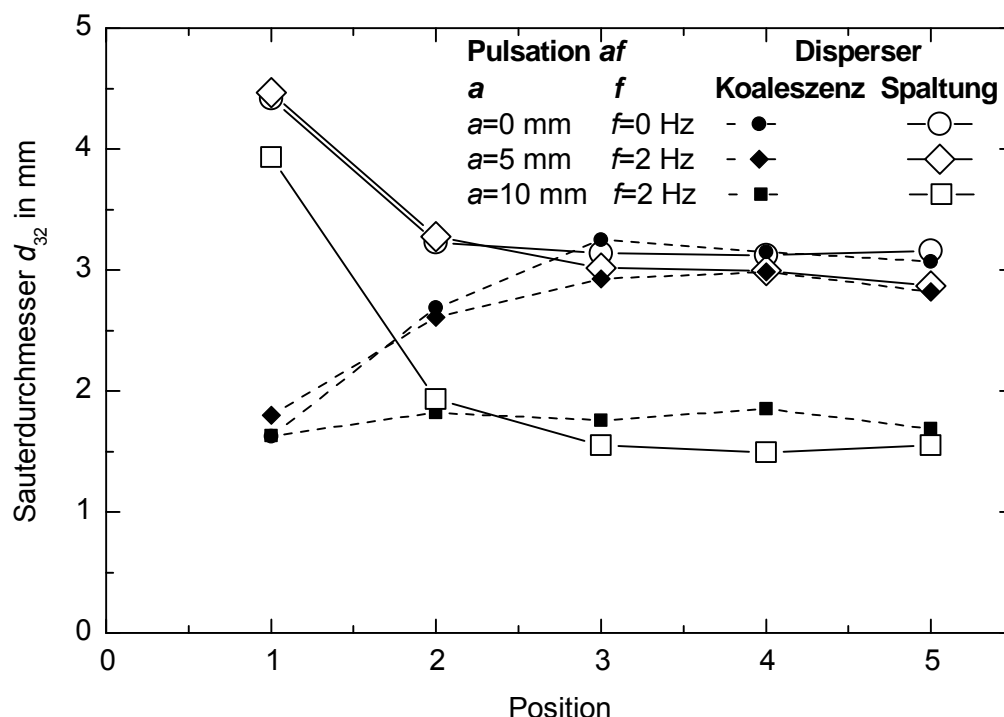


Abb. 4-11: Einfluss der Pulsation auf den Sauterdurchmesser an verschiedenen Positionen in der Kolonne für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c),  $\dot{V} = 20$  l/h,  $T = 20$  °C, Daten von Blesinger (2011) und Renzenbrink (2011)

Die Ergebnisse bei Verwendung des Koaleszenzdispersers sind in Abb. 4-11 durch ausgefüllte Symbole und unterbrochene Linien für Pulsationsgeschwindigkeiten von 0 mm/s, 10 mm/s und 20 mm/s dargestellt. Auf der ersten Position nach der Tropfenerzeugung ergeben sich für alle drei Geschwindigkeiten ähnliche Sauterdurchmesser zwischen 1,6 und 1,75 mm. Für die Versuche ohne Pulsation und bei  $af = 10$  mm/s steigt der Sauterdurchmesser bis Position 3 an. Für beide Pulsationsbedingungen zeigen sich ähnliche Tropfenspektren mit einer großen Anzahl an kleinen Tropfen im Durchmesserbereich zwischen 0 und 0,5 mm, die sich bis Position 5 derselben Verteilung wie bei Verwendung des Spaltungsdispersers annähern. Auch die Tropfenspektren sowie die Sauterdurchmesser für Pulsationsgeschwindigkeiten von 0 und 10 mm/s beim Einsatz des Spaltungsdispersers sind mit einer Abnahme des Sauterdurchmessers bis zur 3. Position ähnlich. Es ist aber für beide Disperser zu erkennen, dass die Sauterdurchmesser ohne Pulsation einen höheren Wert aufweisen als bei einer Pulsationsgeschwindigkeit von 10 mm/s.

Wird der Hub auf 10 mm und damit die Pulsationsgeschwindigkeit auf 20 mm/s erhöht, so zeigt sich sowohl in der Tropfengrößenverteilung als auch für den Sauterdurchmesser für den Einsatz von beiden Dispersern eine deutliche Veränderung: Die Tropfengrößenverteilung wird enger, das heißt, dass zum einen nur noch eine maximale Tropfengröße von 4,5 mm im Vergleich zu 6,5 mm bei den anderen Pulsationsgeschwindigkeiten erreicht wird. Zum anderen entstehen auch weniger kleine Tropfen als bei den niedrigeren Pulsationsgeschwindigkeiten, so dass der Großteil der

Tropfen etwa gleichverteilt im Durchmesserbereich zwischen 0 und 2 mm liegt. Dies führt dazu, dass sowohl bei Verwendung des Koaleszenz- als auch des Spaltungsdispersers der Sauterdurchmesser mit Werten zwischen 1,5 und 1,9 mm auf den Positionen 2 bis 5 deutlich geringer ist als bei den zuvor diskutierten Pulsationsgeschwindigkeiten.

Die eigenen Versuchsergebnisse stimmen gut mit Ergebnissen von Klinger (2008) für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) überein. Auch Klinger (2008) stellte fest, dass der Sauterdurchmesser beim Einsatz beider Disperser mit steigender Pulsationsgeschwindigkeit abnimmt. Sie erklärt dieses Verhalten durch eine höhere Wucht der Tropfen beim Auftreffen auf die Füllkörperpackungen, die zu einer höheren Anzahl an Spaltungsvorgängen bei höheren Pulsationsgeschwindigkeiten führt.

### 4.3.3 Einfluss des Volumenstroms

Eine weitere Größe, die das Koaleszenz- und Spaltungsverhalten in Extraktionskolonnen beeinflusst, ist der Hold-up. Dieser Einfluss wurde in der Messzelle von Klinger (2008) durch Variation des Volumenstroms untersucht. Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Koaleszenzverhalten in Kolonnen liegt, sind in Abb. 4-12 die Tropfengrößenverteilungen für 3 verschiedene Volumenströme und bei Verwendung des Koaleszenzdispersers für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) gezeigt. Dazu sind in Abb. 4-12 neben dem bereits mehrfach diskutierten Versuch bei einem Volumenstrom von 20 l/h, bei dem ein Hold-up zwischen 5,6 % und 6,3 % gemessen wurde und der zum Vergleich nochmals in der Mitte zu sehen ist, außerdem Ergebnisse bei einem Volumenstrom von 10 l/h mit einem geringeren Hold-up von 4,5 % auf der linken Seite und die Ergebnisse bei Erhöhung des Volumenstroms auf 25 l/h bei einem Hold-up von 7,1 % auf der rechten Seite dargestellt. Beim Vergleich der drei Spektren auf Position 1 zeigt sich, dass beim Volumenstrom von 10 l/h ein anderes Spektrum entsteht als bei den höheren Volumenströmen. Während bei Volumenströmen von 20 und 25 l/h hauptsächlich Tropfen mit Durchmessern zwischen 1 und 2 mm erzeugt werden und daher beide Versuche auch einen ähnlichen Sauterdurchmesser auf Position 1 aufweisen, entstehen bei Verringerung des Volumenstroms auf 10 l/h zum einen größere Tropfen mit Durchmessern zwischen 2 und 2,5 mm, die wiederum zu einem um 0,5 mm höheren Sauterdurchmesser im Vergleich zu den Versuchen mit höheren Volumenströmen führen, und zum anderen zusätzlich viele kleine Tropfen im Bereich zwischen 0 und 0,5 mm. Dieses veränderte Tropfenspektrum bei der Tropfenerzeugung beim Volumenstrom von 10 l/h hat dann im weiteren Verlauf über der Kolonnenhöhe zwei Effekte zur Folge: Da bei diesem Volumenstrom bereits ab Position 1 mehr kleine Tropfen in der Messzelle vorhanden sind, bleibt der Anteil an kleinen Tropfen an allen Positionen hoch und durch die generelle Zunahme an kleinen Tropfen für dieses Stoffsystem wird ein um etwa 50 % höherer Anteil an kleinen Tropfen in der Messzelle erreicht als beim Versuch mit einem Volumenstrom von 20

l/h. Außerdem führt die Verschiebung der Tropfen hin zu größeren Durchmessern auf Position 1 dazu, dass auf allen Positionen im Vergleich zum in Abb. 4-12 in der Mitte dargestellten Versuch bei 20 l/h ein höherer Sauterdurchmesser vorliegt. Dies führt dann dazu, dass bei Position 5 im Vergleich zwischen den Versuchen von 10 und 20 l/h ein ähnliches Spektrum vorliegt, aber beim Versuch von 10 l/h ein deutlich höherer Anteil an kleinen Tropfen und ein breiteres Tropfenspektrum mit größeren Tropfen festzustellen sind.

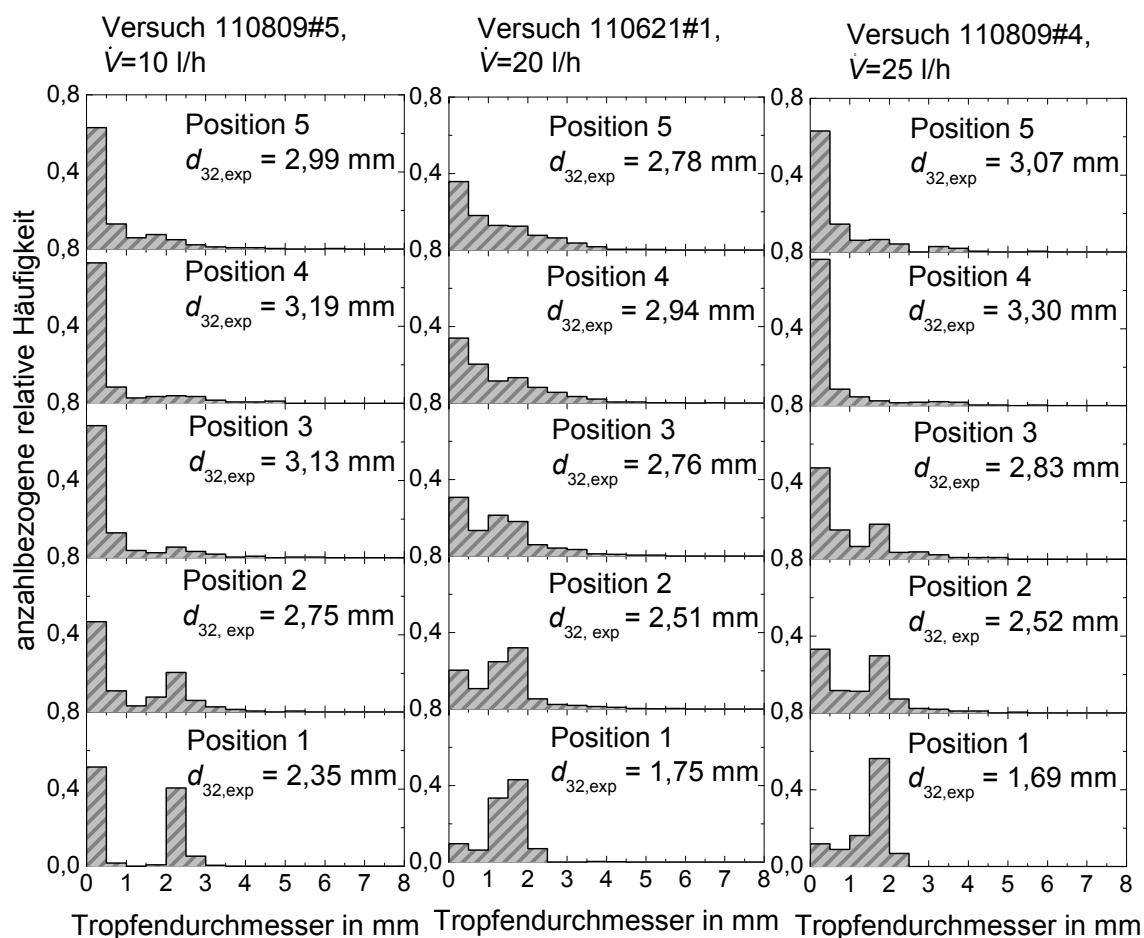


Abb. 4-12: Anzahlbezogene relative Häufigkeiten für verschiedene Tropfendurchmesserklassen an den 5 Messpositionen und sich daraus ergebender Sauterdurchmesser  $d_{32,exp}$  für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a = 5\text{ mm}$ ,  $f = 2 \text{ Hz}$  und bei Verwendung des Koaleszenzdispersers und Variation des Volumenstroms von 10 l/h (links), 20 l/h (Mitte) und 25 l/h (rechts), Daten von Blesinger (2011)

Klinger (2008) führte ebenfalls Untersuchungen für das Stoffsystem n-Butylacetat (d) + Wasser (c) bei unterschiedlichen Volumenströmen von 20 l/h und 50 l/h und verschiedenen Pulsationsbedingungen durch. Sie stellte dabei fest, dass bei höheren Volumenströmen größere Sauterdurchmesser vorliegen und erklärt dies dadurch, dass bei einem größeren Hold-up in der Messzelle die Wahrscheinlichkeit für Trop-

fenkollisionen steigt und damit vermehrt Koaleszenzereignisse auftreten. Die zuvor diskutierten Ergebnisse bei Volumenströmen von 10 und 20 l/h decken sich zwar nicht mit den Ergebnissen von Klinger (2008). Generell lassen sich aber die Ergebnisse der Tropfengrößenverteilungen bei den Volumenströmen von 10 und 20 l/h nur bedingt vergleichen, da das erzeugte Tropfenspektrum auf Position 1 sehr unterschiedlich ist. Daher ist es schwierig zu diskriminieren, welche Effekte auf die Unterschiede im Hold-up und welche auf die Unterschiede im erzeugten Tropfenspektrum zurückzuführen sind. Da Hamilton und Pratt (1984) bei Untersuchungen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) in pulsierten Füllkörperkolonnen angeben, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeit mit steigendem Hold-up abnimmt, ist generell kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Koaleszenz und Hold-up in der Literatur zu finden.

Der Vergleich bei Volumenströmen von 20 l/h und 25 l/h dagegen deckt sich gut mit den Ergebnissen von Klinger (2008). Da hier auf Position 1 etwa dasselbe Tropfenspektrum erzeugt wird, führt dann in der Folge der höhere Hold-up zu mehr Koaleszenzereignissen, so dass sich größere Sauterdurchmesser ab Position 3 bei Verwendung eines Volumenstroms von 25 l/h ergeben als bei einem Volumenstrom von 20 l/h. Allerdings ist auch bei diesem Versuch ein um 50 % höherer Anteil an kleinen Tropfen mit Durchmessern von 0 bis 0,5 mm als beim Versuch mit einem Volumenstrom von 20 l/h zu beobachten. Während beim Versuch mit 10 l/h dieser erhöhte Anteil durch das veränderte Spektrum bei der Tropfenerzeugung zu erklären ist, entstehen beim Volumenstrom von 25 l/h mit zunehmender Höhe in der Messzelle mehr Tropfen als beim Volumenstrom von 20 l/h. Das vermehrte Auftreten kleiner Tropfen kann entweder durch eine Zunahme der Spaltungsergebnisse oder durch die Entstehung von kleinen Sekundärtropfen bei der Koaleszenz erklärt werden. Beim Auftreten von Sekundärtropfen aufgrund von Koaleszenz liegen im Falle des höheren Volumenstroms mehr Tropfen vor und somit können die Tropfen häufiger miteinander kollidieren und damit auch koaleszieren.

#### 4.3.4 Einfluss des erzeugten Tropfendurchmessers

In der Literatur wird als weitere Einflussgröße auf das Koaleszenzverhalten in Extraktionskolonnen der Tropfendurchmesser genannt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Disperser mit verschiedenen Lochdurchmessern von 0,5 mm, 0,7 mm und 1 mm verwendet, wobei sich durch die Variation des Lochdurchmessers auch das Öffnungsverhältnis ändert, wie den Angaben zu den verschiedenen Dispersern aus Tab. 9-3 zu entnehmen ist. Der Einsatz der verschiedenen Disperser führt dann zu einem unterschiedlichen Tropfenspektrum und Sauterdurchmesser bei der Tropfenerzeugung, wobei aber weiterhin kleine Tropfen erzeugt werden, so dass auf den ersten Positionen immer vermehrt Koaleszenz zu beobachten ist, wie aus den in Abb. 4-13 dargestellten Ergebnissen für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) bei



Verwendung von Dispersern mit verschiedenen Lochdurchmessern und Einstellung von gleichen Pulsationsbedingungen und Volumenströmen zu entnehmen ist.

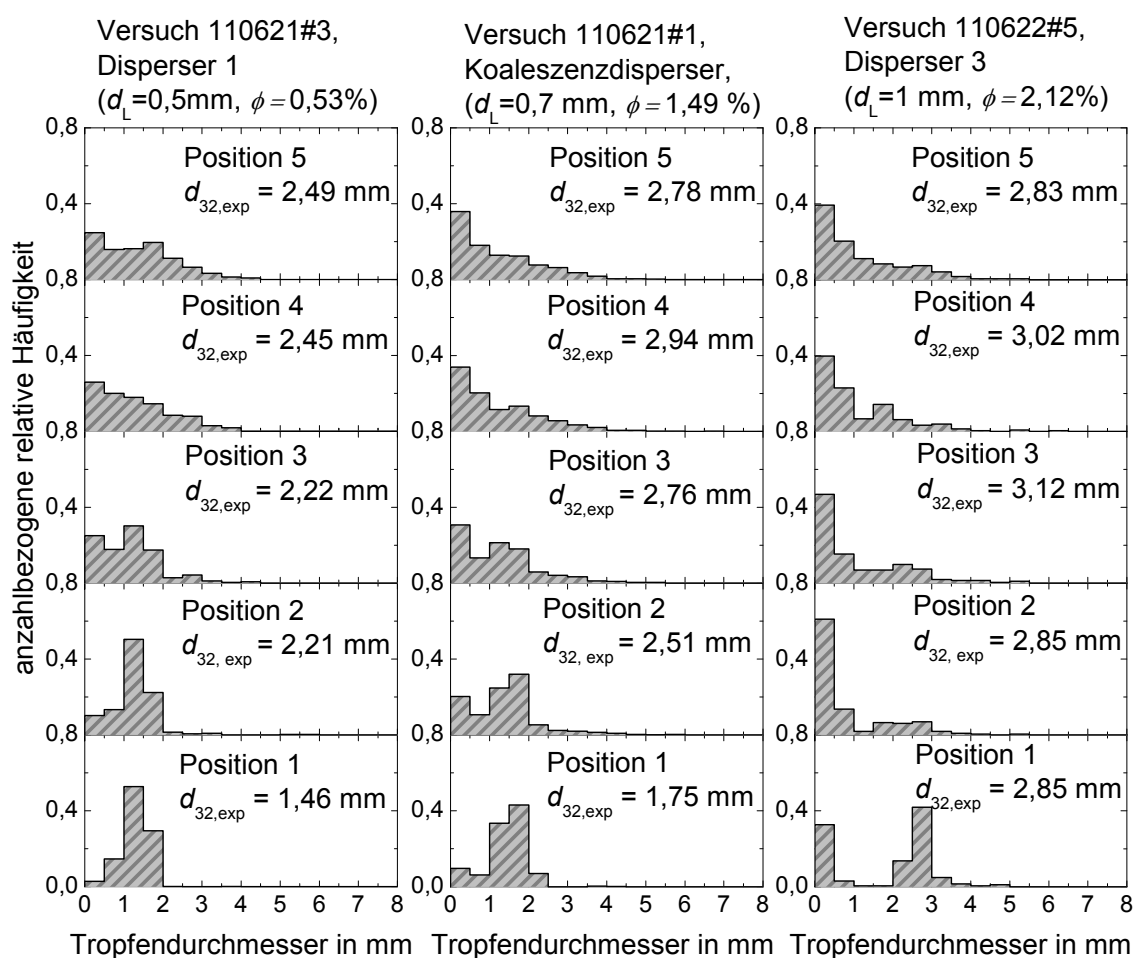


Abb. 4-13: Anzahlbezogene relative Häufigkeiten für verschiedene Tropfendurchmesserklassen an den 5 Messpositionen und sich daraus ergebender Sauterdurchmesser  $d_{32,exp}$  für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei  $T = 20\text{ °C}$ ,  $a = 5\text{ mm}$ ,  $f = 2\text{ Hz}$  und  $\dot{V} = 20\text{ l/h}$  bei Verwendung von verschiedenen Dispersern, links:  $d_L = 0,5\text{ mm}$ , Mitte:  $d_L = 0,7\text{ mm}$ , rechts:  $d_L = 1\text{ mm}$ , Daten von Blesinger (2011)

Das erzeugte Tropfenspektrum bei Verwendung des Dispersers mit den kleinsten Lochdurchmessern von 0,5 mm auf Position 1 im linken Teil von Abb. 4-13 sowie das nach dem Dispenser mit Bohrungen von 0,7 mm vorliegende Spektrum in der Mitte von Abb. 4-13 sind sehr ähnlich mit dem größten Anteil an Tropfen im Bereich von 1 bis 2 mm, wobei, wie erwartet, ein kleinerer Sauterdurchmesser bei Verwendung eines Dispersers mit geringerem Lochdurchmesser vorliegt. Der vergrößerte Bohrungsdurchmesser von 1 mm, für den die Tropfengrößenverteilungen an verschiedenen Positionen in der Messzelle im rechten Teil von Abb. 4-13 zu sehen sind, führt dementsprechend auch zu einem größeren Sauterdurchmesser, aber zusätzlich ist eine Verschiebung des Tropfenspektrums zu Durchmessern zwischen 2,5 und 3 mm

und ein gleichzeitiges Abreißen am Disperser von kleinen Sekundärtropfen (Durchmesserbereich zwischen 0 und 0,5 mm) zu erkennen.

Generell sind beim Vergleich an jeweils derselben Position in der Messzelle die Sauterdurchmesser für den Disperser mit dem Lochdurchmesser von 0,5 mm niedriger als im Versuch bei Verwendung des Dispersers mit 0,7 mm und bei Verwendung eines Dispersers mit Bohrungsdurchmessern von 1 mm sind die Sauterdurchmesser am größten. Außerdem ist aus Abb. 4-13 zu erkennen, dass sich bei allen 3 Dispersern auf Position 5 die Verteilungen einem ähnlichen Tropfenspektrum annähern, auch wenn der Sauterdurchmesser bei Verwendung des Dispersers mit Löchern von 0,5 mm noch geringer ist als bei Verwendung der anderen Disperser.

Die größten Veränderungen im Sauterdurchmesser ergeben sich jeweils bei Verwendung der Disperser mit Lochdurchmessern von 0,5 mm und 0,7 mm zwischen Position 1 und 2, hier steigt der Sauterdurchmesser um 0,75 bzw. 0,76 mm. Dies deckt sich sehr gut mit Angaben aus der Literatur, nach denen kleine Tropfen vermehrt koaleszieren, bis ein stabiler mittlerer Durchmesserbereich erreicht ist. Hamilton und Pratt (1980, 1984) führten beispielsweise ebenfalls Untersuchungen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) und für pulsierte Füllkörperkolonnen durch und geben an, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeit für kleine Tropfen höher ist.

Da bei Verwendung des Dispersers mit einem Lochdurchmesser von 1 mm bereits Tropfen mit einem Durchmesser von 2,85 mm erzeugt werden, der, wie auch aus den in den vorherigen Kapiteln diskutierten Ergebnissen hervorgeht, dem stabilen Durchmesser für dieses System entspricht, ist demnach kein deutlicher Anstieg des Sauterdurchmessers zwischen Position 1 und 2 bei Verwendung dieses Dispersers zu erkennen.

Auch die im vorherigen Abschnitt 4.3.3 diskutierte Sekundärtropfenbildung bei der Koaleszenz kann wieder aus den in Abb. 4-13 dargestellten Ergebnissen beobachtet werden. Während beim Versuch mit einem Disperser mit Lochdurchmesser von 1 mm kleine Tropfen im Bereich von 0 bis 0,5 mm bereits bei der Tropfenerzeugung entstehen und der Anteil dieser Tropfen über der Kolonnenhöhe etwa gleich bleibt, entstehen bei Verwendung der anderen beiden Disperser diese kleinen Tropfen besonders zwischen den Positionen 1 und 3, auf denen auch, wie aus dem deutlichen Anstieg des Sauterdurchmessers hervorgeht, der Großteil der Koaleszenzereignisse stattfindet.

#### 4.3.5 Stoffsystemeinfluss

Wie auch im Absetzversuch und bei den Messungen zur Dispersionsschichthöhe wurden in der Messzelle von Klinger (2008) unterschiedliche Lösungsmittel und für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) der Einfluss der Zugabe von Salzen untersucht. Für die Untersuchung des Salzeinflusses wurden die Tropfengrößenverteilun-

gen an den 5 Messstellen bei Zugabe der Salze Natriumchlorid und Natriumsulfat in Konzentrationen von 10, 25, 50 und 75 mmol pro Liter wässriger Phase untersucht.

In Abb. 4-14 ist ein Vergleich der Sauterdurchmesser an den 5 Messstellen für die Zugabe von 75 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl, dargestellt durch schwarze Quadrate, und 75 mmol/l<sub>aq</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dargestellt durch schwarze Kreise, mit den zuvor bereits diskutierten Werten für das in Abb. 4-14 durch Rauten-Symbole gezeigte Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) ohne Salzzugabe zu sehen. Die Pulsationsbedingungen und der Volumenstrom wurden dabei im Vergleich zu den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Bedingungen nicht verändert und es wurden sowohl bei Einsatz des Spaltungs- als auch des Koaleszenzdispersers Messungen durchgeführt.

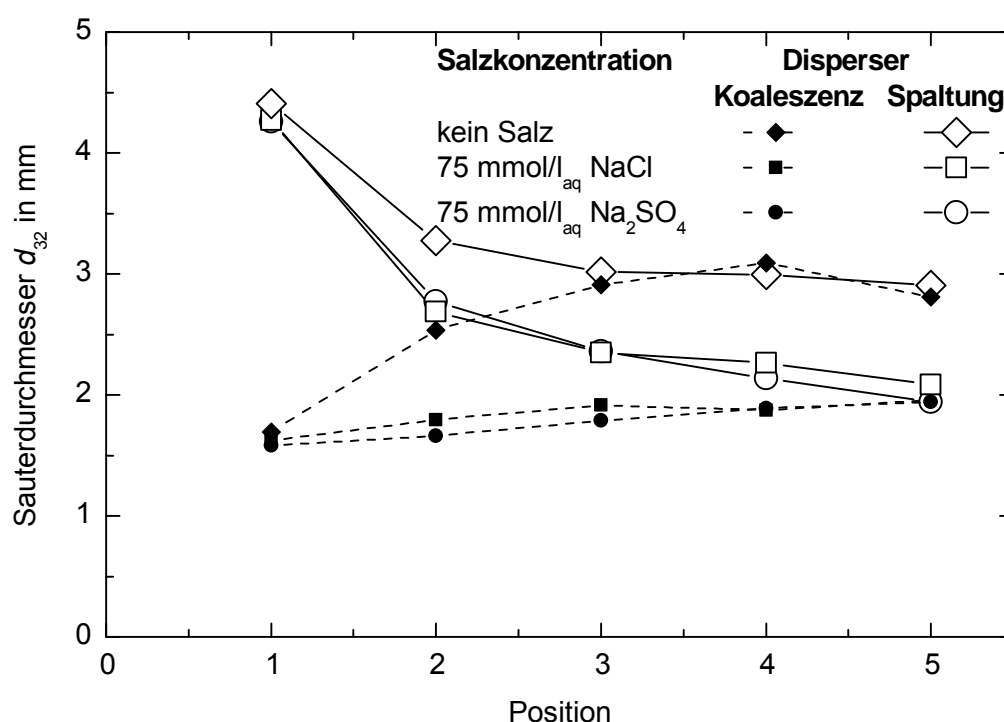


Abb. 4-14: Einfluss der Zugabe von 75 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf den Sauterdurchmesser an verschiedenen Positionen in der Kolonne für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c),  $\dot{V} = 20$  l/h,  $T = 20$  °C,  $a = 5$  mm,  $f = 2$  Hz, Daten von Blesinger (2011), Renzenbrink (2011) und Ganswindt (2012)

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erläutert, nähern sich für das in Abb. 4-14 gezeigte System ohne Salze die Sauterdurchmesser bei Verwendung des Koaleszenzdispersers (unterbrochene Linien) und des Spaltungsdispersers (durchgezogene Linien) an und erreichen ab Position 3 nahezu identische Sauterdurchmesser, die für beide Disperser zwischen Position 3 und 5 bei Werten zwischen 2,75 und 3,05 mm liegen. Werden zu diesem System entweder 75 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, so verändern sich die Sauterdurchmesser auf Position 1, also direkt nach der Tropfenerzeugung, sowohl beim Einsatz des Koaleszenz- als auch des Spaltungsdispersers nicht. Da sich die Stoffsystemeigenschaften bei diesen Salzkonzentrationen

nen, wie in Kapitel 3.4 diskutiert, kaum ändern, ist auch keine Veränderung für das erzeugte Tropfenspektrum zu erwarten.

Ab Position 2 liegen dann die Sauterdurchmesser sowohl für die Messungen mit  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ NaCl}$  als auch  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  niedriger als die Werte für die Sauterdurchmesser ohne Salzzugabe, wobei die Differenz zwischen den Sauterdurchmessern mit zunehmender Höhe der Messzelle steigt. Auch bei den Versuchen mit Salz nähern sich die Versuchsreihen für die beiden Disperserarten einem gleichen Endwert, allerdings wird der gleiche Sauterdurchmesser für beide Disperser, dessen Wert zwischen 1,9 und 2 mm und damit etwa 1 mm niedriger als beim System ohne Salzzugabe liegt, erst ab Position 5 erreicht (Blesinger, 2011, Renzenbrink, 2011, Ganswindt, 2012).

Geht man davon aus, dass das Spaltungsverhalten durch die Zugabe von  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aufgrund unveränderter Stoffsystemeigenschaften, insbesondere der Grenzflächenspannung, nicht verändert wird, so sind die niedrigeren Sauterdurchmesser durch die Salzzugabe auf eine Verschlechterung des Koaleszenzverhaltens zurückzuführen. Diese Ergebnisse stimmen damit sehr gut mit den Beobachtungen bei Salzzugabe zum System MiBK (d) + Wasser (c) für die Untersuchungen mit den anderen Messmethoden überein. Außerdem wurde auch bei den anderen Messmethoden festgestellt, dass bei Zugabe von  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ NaCl}$  und  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  etwa dieselben Ergebnisse vorliegen, wie sich ebenfalls aus dem Vergleich der beiden Messreihen für diese Salzkonzentrationen für die Sauterdurchmesser in Abb. 4-14 ergibt.

Eine genauere Betrachtung des Einflusses der Salzzugabe erlaubt der Vergleich der Tropfenspektren bei verschiedenen Salzkonzentrationen, der in Abb. 4-15 für die Zugabe von 10, 25, 50 und  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  bei Einsatz des Koaleszenzdispersers gezeigt ist. Hierbei sind wiederum die Pulsationsbedingungen bei einem Hub von 5 mm und einer Frequenz von 2 Hz und der Volumenstrom bei 20 l/h konstant gehalten. Die Tropfengrößenverteilungen sind dabei nach steigendem Salzgehalt von unten nach oben angeordnet. Obwohl diese Versuchsreihe mit einer anderen Charge an MiBK als der in Kapitel 4.3.1 diskutierte Referenzversuch durchgeführt wurde, zeigt ein Vergleich des im linken Teil von Abb. 4-9 dargestellten Versuchs bei Verwendung des Koaleszenzdispersers mit dem Versuch ohne Salz in Abb. 4-15, dass sich im Rahmen der Messgenauigkeit dieselben Sauterdurchmesser und Tropfengrößenverteilungen ergeben. Bei Messungen für beide Chargen im Absetzversuch und zur Dispersionsschichthöhe wurden ebenfalls keine Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Chargen festgestellt.

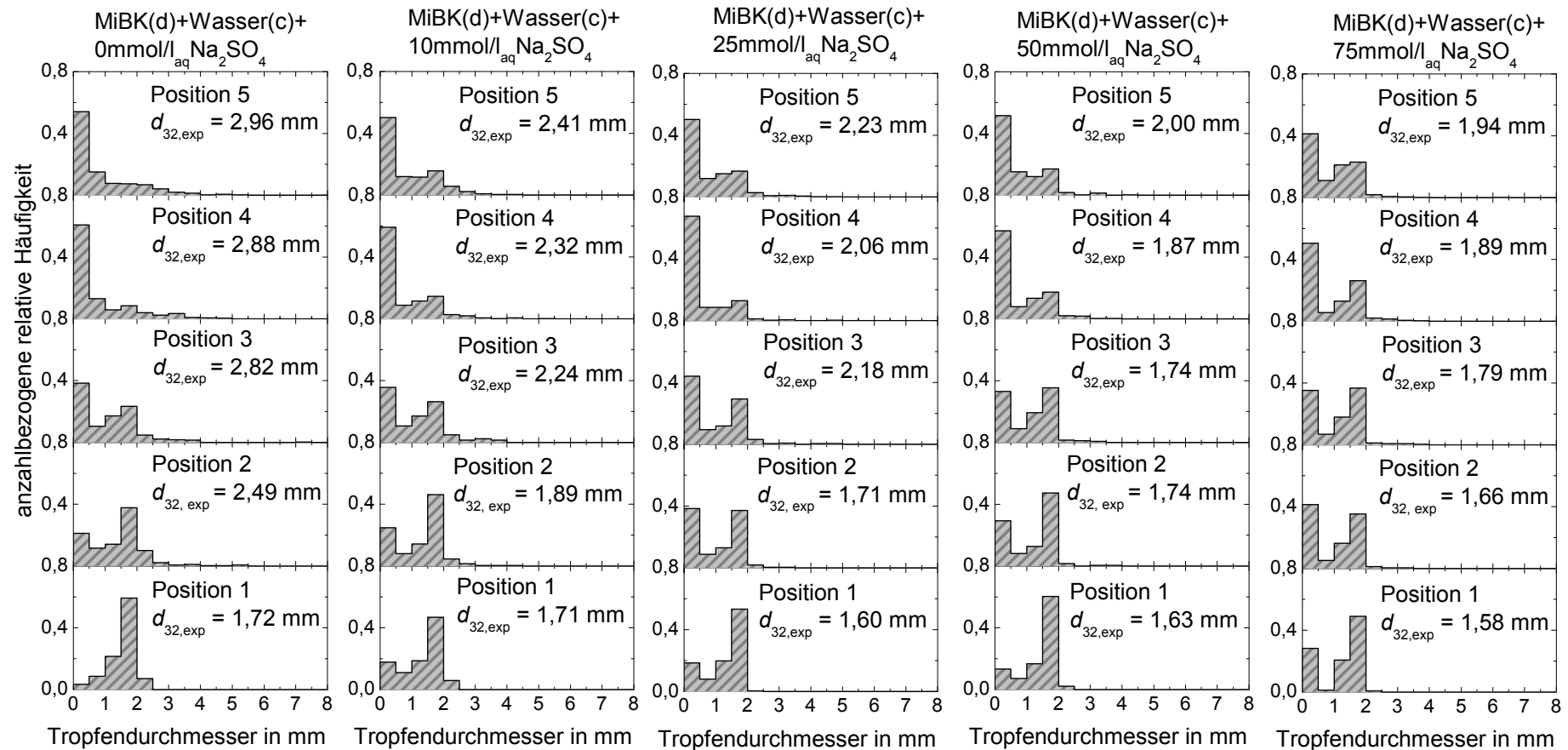


Abb. 4-15: Anzahlbezogene relative Häufigkeiten für verschiedene Tropfendurchmesserklassen an den 5 Messpositionen und sich daraus ergebender Sauterdurchmesser  $d_{32,\text{exp}}$  bei Zugabe verschiedener Konzentrationen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zum System MiBK (d) + Wasser (c) bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a = 5 \text{ mm}$ ,  $f = 2 \text{ Hz}$  und  $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$  bei Verwendung des Koaleszenzdispersers, Ganswindt (2012)

Der Vergleich der anzahlbezogenen Häufigkeiten der verschiedenen Durchmesserklassen auf Position 1 direkt nach der Tropfenerzeugung in Abb. 4-15 für die verschiedenen Salzkonzentrationen zeigt, dass zwar jeweils ein sehr enges Tropfenspektrum mit Durchmessern im Bereich zwischen 1 und 2 mm erzeugt wird, aber dass durch die Salzzugabe bereits auf Position 1 die Anzahl an kleinen Tropfen im Durchmesserbereich zwischen 0 und 0,5 mm steigt, der Sauterdurchmesser wird dadurch aber nicht maßgeblich verändert. Die kleinen Tropfen entstehen durch Spaltungsvorgänge unterhalb der 1. Füllkörperpackung und können durch die zunehmende Koaleszenzhemmung mit zunehmender Salzzugabe schlechter zu großen Tropfen koaleszieren. Dies führt auch dazu, dass die kleinen Tropfen im Durchmesserbereich zwischen 0 und 0,5 mm, die sowohl durch Sekundärtropfenbildung bei der Koaleszenz als auch bei der Spaltung entstehen, beim Versuch ohne Salz erst ab Position 3 deutlich erkennbar sind und bei zunehmender Salzkonzentration in Abb. 4-15 bereits ab den Positionen 1 und 2 durch die Zunahme der Koaleszenzhemmung vermehrt auftreten.

Die zunehmende Koaleszenzhemmung mit steigendem Salzgehalt zeigt sich außerdem wiederum beim Vergleich der Tropfengrößenverteilungen für eine ausgewählte Messposition durch eine Abnahme des Sauterdurchmessers mit steigendem Salzgehalt. Die Abnahme des Sauterdurchmessers ist dadurch zu erklären, dass während beim Versuch ohne Salz das erzeugte Tropfenspektrum breiter wird und mehr große Tropfen entstehen, sich die Tropfengrößenverteilung über der Messzelle beim Versuch mit einer Salzkonzentration von  $75 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  nur wenig ändert und nur vereinzelt größere Tropfen entstehen (Ganswindt, 2012).

#### 4.3.6 Abgleich mit Ergebnissen von Klinger (2008)

Neben dem Einfluss der Salzzugabe wurden wie auch bei den anderen Messmethoden verschiedene organische Lösungsmittel untersucht. Dazu wurden wiederum Messungen mit den Stoffsystemen n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat + Wasser (c) und Toluol (d) + Wasser (c) durchgeführt. Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse für die Sauterdurchmesser an den 5 Messpositionen mit Ergebnissen von Klinger (2008) ist für diese Systeme für den Einsatz von Spaltungs- und Koaleszenzdispenser in Abb. 4-16 und Abb. 4-17 dargestellt, wobei wiederum Pulsation, Füllkörperart und Volumenstrom den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Referenzbedingungen entsprechen.

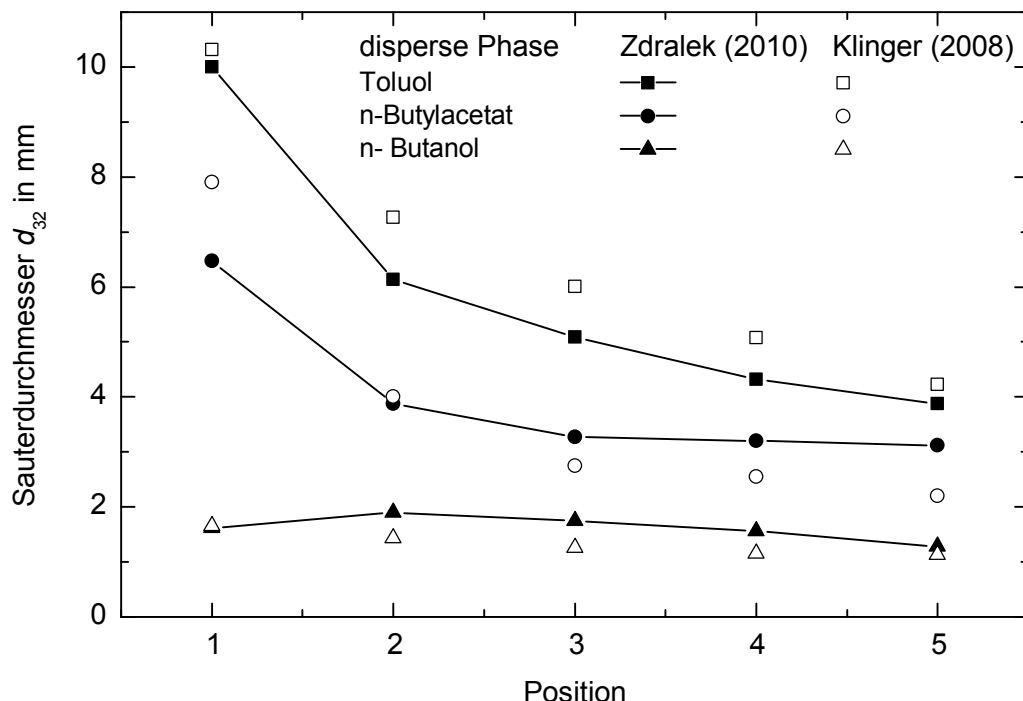


Abb. 4-16: Vergleich der Messergebnisse von Klinger (2008) und Zdralek (2010) für die Stoffsysteme n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), Toluol (d) + Wasser (c) bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a = 5 \text{ mm}$ ,  $f = 2 \text{ Hz}$  und  $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$  bei Verwendung von Pallringen und des Spaltungsdispersers

Auf Position 1, die das Tropfenspektrum direkt nach der Erzeugung am Disperser zeigt, kann dabei sowohl in Abb. 4-16 als auch in Abb. 4-17 der bei Klinger (2008) beschriebene Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und dem erzeugten Tropfendurchmesser bestätigt werden: Für das System Toluol (d) + Wasser (c), das eine hohe Grenzflächenspannung aufweist, ist der mittlere Durchmesser der erzeugten Tropfen höher als für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) mit einer mittleren Grenzflächenspannung und die kleinsten Tropfen ergeben sich für das System n-Butanol (d) + Wasser (c) mit einer niedrigen Grenzflächenspannung, bei dem aufgrund der kleinen Tropfengröße auch kein deutlicher Unterschied zwischen den Ergebnissen mit den verschiedenen Dispersern zu erkennen ist (Zdralek, 2010). Die Ergebnisse für das System MiBK (d) + Wasser (c), dessen Grenzflächenspannung etwa 3 mN/m niedriger als die von n-Butylacetat (d) + Wasser (c) ist, folgen ebenfalls diesem Trend.

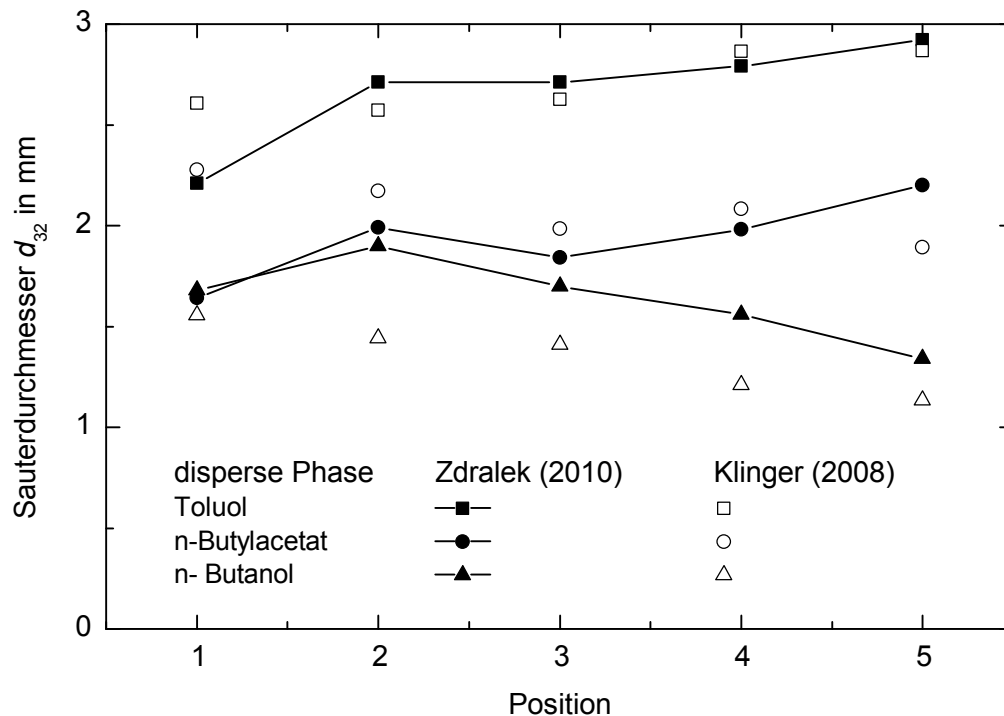


Abb. 4-17: Vergleich der Messergebnisse von Klinger (2008) und Zdralek (2010) für die Stoffsysteme n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), Toluol (d) + Wasser (c) bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a = 5 \text{ mm}$ ,  $f = 2 \text{ Hz}$  und  $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$  bei Verwendung von Pallringen und des Koaleszenzdispersers

Auch die Verläufe der Sauterdurchmesser über der Höhe der Messzelle mit zunehmender Positionsnummer stimmen gut mit den Ergebnissen von Klinger (2008) überein, wobei sich die größten Abweichungen für den Einsatz des Spaltungsdispersers und das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) ergeben. Während bei Klinger (2008) auf Position 5 bei Verwendung beider Disperser für dieses System derselbe Sauterdurchmesser erreicht wird, liegen die Sauterdurchmesser bei den eigenen Messungen beim Einsatz des Spaltungsdispersers höher. Eine exakte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Klinger (2008) konnte aber auch trotz Verwendung von Systemen mit ähnlicher Trennzeit im Schütteltest nicht erwartet werden, da wiederum unterschiedliche Qualitäten von Lösungsmitteln verwendet wurden. Insgesamt kann aber aus den in Abb. 4-16 und Abb. 4-17 gezeigten Werten festgestellt werden, dass der Einfluss von Systemen mit verschiedener Grenzflächenspannung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Klinger (2008) ist und dass die Abweichungen durch Verwendung von Systemen mit gleicher Trennzeit im Schütteltest geringer sind als beim Vergleich von Systemen mit unterschiedlichen Trennzeiten, wie auch in Kapitel 4.1.2 diskutiert.



## 4.4 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse mit den verschiedenen Messmethoden

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Messmethoden erhalten wurden, im Abgleich mit der Literatur diskutiert. Hierbei wurden insbesondere auch verschiedene Einflussfaktoren auf die Koaleszenz diskutiert und die eigenen Ergebnisse mit Literaturergebnissen abgeglichen. Abschließend wird im Folgenden diskutiert, inwieweit sich alleine durch eine qualitative Betrachtung bereits Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen zum Koaleszenzverhalten nach den drei verschiedenen Messmethoden feststellen lassen. Eine genauere Betrachtung zur Übertragbarkeit der drei Methoden erfolgt dann mittels modellbasierter Auswertung in den folgenden Kapiteln.

Für alle drei Messmethoden wurde für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) untersucht, wie das Koaleszenzverhalten durch Salzzugabe verändert wird. Dabei wird erwartet, dass neben dem Koaleszenzverhalten aufgrund der, wie aus Tab. 9-6 und Tab. 9-7 hervorgeht, nur geringen Änderungen in den Stoffsystemeigenschaften das weitere Systemverhalten nicht verändert wird. Insgesamt wird durch die Salzzugabe immer eine Koaleszenzhemmung festgestellt. Im Absetzversuch nach Henschke (1995) zeigt sich diese durch eine Verlängerung der Trennzeit des Systems und kleinere mittlere Tropfendurchmesser und außerdem eine Abnahme des Wertes für den Parameter  $r_S^*$  mit zunehmender Salzkonzentration, der den Einfluss des Stoffsystems auf die Koaleszenz charakterisiert. Bei den Messungen zur Dispersionsschichthöhe führt die Salzzugabe dazu, dass durch die Verschlechterung des Koaleszenzverhaltens die Höhe der Dispersionsschicht steigt. Die Tropfengrößenverteilung in der Messzelle von Klinger (2008) wird ebenfalls durch die Salzzugabe beeinflusst, denn aufgrund der verringerten Anzahl an Koaleszenzvorgängen sinkt der Sauterdurchmesser auf den obersten Positionen in der Messzelle mit zunehmender Salzmenge.

Neben dem Salzeinfluss wurden außerdem in allen Messzellen Systeme bei Verwendung verschiedener organischer Lösungsmittel untersucht. Wie bereits zuvor basierend auf Abb. 4-4 diskutiert, zeigt sich dabei für die Absetzversuche ein Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und den Werten aus der Anpassung für den Parameter  $r_S^*$ , der das Koaleszenzverhalten des Systems im Absetzversuch beschreibt. Auch die Werte aus der Anpassung des Koaleszenzverhaltens für pulsierte Füllkörperkolonnen, die Klinger (2008) durch Anpassung an die Tropfengrößenverteilungen erhielt, zeigen diese Abhängigkeit. Für die eigenen Messungen werden die entsprechenden Anpassungen in den folgenden Kapiteln diskutiert. Für die Messungen der Dispersionsschichthöhe ist aber kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung der Systeme und der Schichthöhe feststellbar. Zum einen führen unterschiedliche Grenzflächenspannungen dazu, dass bei gleichem Volumenstrom unterschiedliche Tropfengrößen erzeugt werden. Wie in Ka-

pitel 9.10.2 diskutiert, ist die Dispersionsschichthöhe geringer, wenn größere Tropfen erzeugt werden. Zum anderen ist die Dispersionsschichthöhe nicht nur abhängig von der Grenzflächenspannung eines Systems, sondern auch von den anderen Stoffsystemeigenschaften. So führt beispielsweise eine geringere Dichtedifferenz zwischen den Phasen dazu, dass die Tropfen langsamer sedimentieren und damit mehr Tropfen in der Messzelle vorhanden sind. Um daher die Ergebnisse aus den beiden Messzellen vergleichen zu können, ist eine modellbasierte Auswertung durchzuführen. Hierbei werden durch entsprechende Modellansätze die verschiedenen Einflüsse einzeln diskriminiert, so dass es möglich ist, nur den Einfluss der Koaleszenz in den verschiedenen Messmethoden zu bestimmen.

Während durch den Parameter  $r_S^*$  nur das Koaleszenzverhalten des Systems im Absetzversuch charakterisiert wird, zeigt sich der Einfluss der Sedimentation im Absetzversuch ebenfalls in der Trennzeit des Systems. Ebenso zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen der Trennzeit im Schüttelversuch und im Absetzversuch nach Henschke (1995) und der Dispersionsschichthöhe. Wie aus Abb. 4-7 erkennbar, steigt dabei die Dispersionsschichthöhe mit zunehmender Trennzeit im Absetzversuch an. Da verschiedene Autoren Modelle zur Vorhersage der Dispersionsschichthöhen in Abhängigkeit von der Absetzzeit angeben, deckt sich somit dieser Zusammenhang ebenfalls gut mit Literaturergebnissen.

Da aber insbesondere durch Wechseln des organischen Lösungsmittels nicht nur das Koaleszenzverhalten des Systems, sondern auch Spaltung und Sedimentation beeinflusst werden, können genaue Aussagen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den verschiedenen Messmethoden nur dann getroffen werden, wenn alle Phänomene einzeln durch Modelle beschrieben werden. Wie zuvor erläutert, ist zunächst zu bestimmen, welche Änderungen in der Tropfengrößenverteilung auf Koaleszenzvorgänge zurückzuführen sind und welche Veränderungen durch andere Einflussgrößen auftreten. Ist der Einfluss der Koaleszenz in einer Messzelle bekannt, so kann das Koaleszenzverhalten in den verschiedenen Extraktionsapparaten miteinander verglichen werden. Dazu werden im folgenden Kapitel zunächst die beiden Messmethoden zur Abscheiderauslegung verglichen und die hierfür verwendeten Modelle vorgestellt, bevor abschließend ein Vergleich mit Anpassungen für Extraktionskolonnen erfolgt.

## 5 Auslegung von Abscheidern

Im Folgenden wird geprüft, ob die Messergebnisse aus dem diskontinuierlichen Absetzversuch nach Henschke (1995) aus Kapitel 4.1 dazu dienen können, zu ermitteln, welche Dispersionsschichthöhe sich im stehenden Abscheider ergibt und ob sich diese mit den in Kapitel 4.2 beschriebenen Dispersionsschichthöhen decken. Dazu erfolgt zunächst eine Beschreibung des Filmdrainage-Vorgangs, der die Koaleszenz maßgeblich bestimmt. Anschließend werden verschiedene Modelle aus der Literatur vorgestellt, mit denen die Höhe von stehenden Abscheidern ermittelt werden kann, wobei der Fokus auf Modellen liegt, bei denen die Dispersionsschichthöhe basierend auf Ergebnissen von Absetzversuchen bestimmt wird, da dies auch das Ziel der eigenen Arbeit ist. Abschließend werden Ergebnisse für ausgewählte Modelle zur Berechnung der Dispersionsschichthöhe basierend auf den gemessenen Absetzkurven vorgestellt und mit den Messdaten zu den Dispersionsschichthöhen abgeglichen.

### 5.1 Filmdrainage

Wie in Kapitel 2.1 bereits erläutert, besteht der Koaleszenzvorgang aus drei Teilschritten, der Tropfenannäherung, der Filmdrainage und dem Filmeinreißen, wobei die Filmdrainage der zeitbestimmende Schritt ist. Aus diesem Grund wird die Koaleszenzzeit zwischen zwei Tropfen oder einem Tropfen und einer Grenzfläche in der Literatur durch die Modellierung des Filmdrainage-Vorgangs ermittelt.

Dazu wird die Geschwindigkeit, mit der der Film an kontinuierlicher Phase ausfließt, entweder mit Hilfe einer Energiebilanz (Charles und Mason, 1960, Jeffreys und Davies, 1971) oder einer Kraftbilanz (z.B. Henschke, 1995, Hagesæther, 2002, Chesters, 1991, Klaseboer et al., 2000) hergeleitet, beide ergeben aber dieselbe Beziehung. Im Folgenden wird die häufiger verwendete Herleitung mittels Kraftbilanz beschrieben.

In Abb. 5-1 ist schematisch die Annäherung von zwei Tropfen (links) und einem Tropfen an eine Grenzfläche (rechts) mit der nachfolgend verwendeten Nomenklatur dargestellt. Aufgrund der Differenz aus Gewichtskraft und Auftriebskraft oder aufgrund von Turbulenzen wirkt eine Kraft  $F$  auf den Tropfen. Mit dieser Kraft wird der Tropfen gegen die Grenzfläche oder den zweiten Tropfen gedrückt und diese bewirkt daher das Ausfließen des Films an kontinuierlicher Phase. Daher wird ein Kräftegleichgewicht gebildet zwischen der auf den Tropfen wirkenden Kraft und der Druckkraft des ausfließenden Films. Die Druckkraft des ausfließenden Films ist abhängig von der Geschwindigkeit des Films  $u(z,r)$  und vom Tropfenabstand  $h$ , wobei  $h_{\min}$  der minimale Tropfenabstand zwischen den Tropfen oder dem Tropfen und der Grenzfläche vor Einreißen des Films mit anschließender Koaleszenz ist. Der Tropfen weist einen Radius  $R_a$  auf und einen Bereich  $R_F$ , in dem die Kraft auf den Tropfen wirkt.

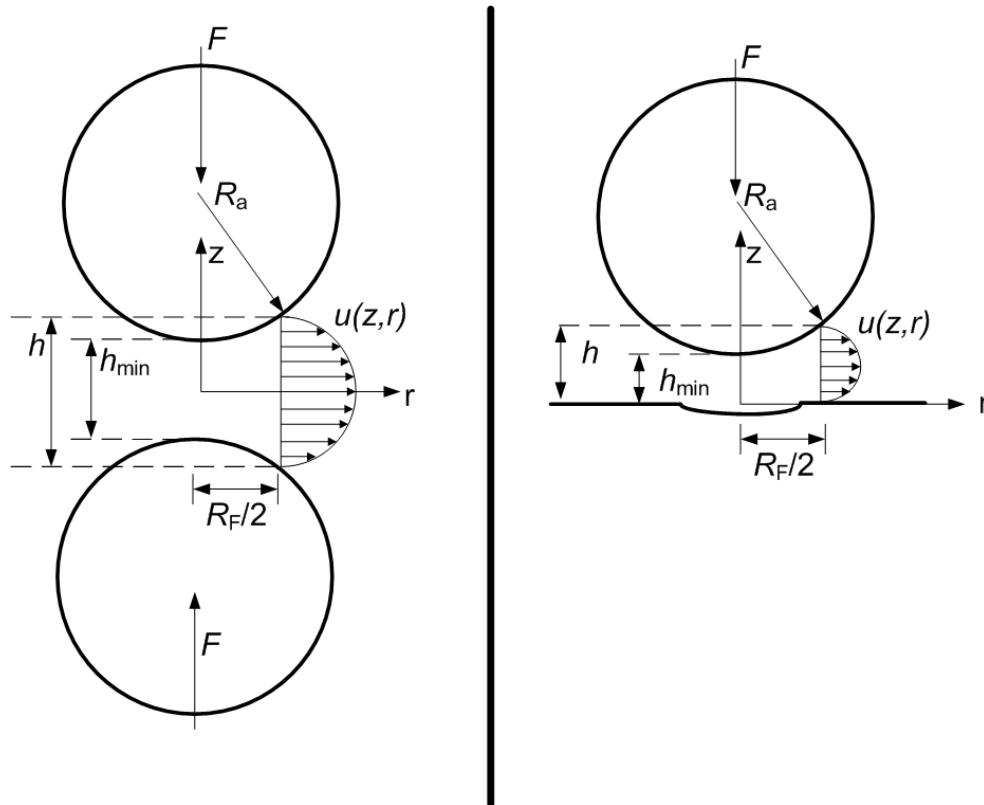


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der Annäherung von 2 Tropfen (links) und eines Tropfens an eine Grenzfläche (rechts), eigene Darstellung nach Henschke (1995)

Für die Beschreibung der Filmdrainage werden im ersten Schritt die allgemeinen Navier-Stokes-Gleichungen in Zylinderkoordinaten formuliert, das heißt die Impulsbilanz in radialer Richtung  $r$ , also die Richtung, in die der Film ausfließt, die Impulsbilanz in horizontaler Richtung  $z$ , welche die Richtung der auf den Tropfen wirkenden Kraft beschreibt, und die Kontinuitätsgleichung. Die Navier-Stokes-Gleichungen werden aufgrund der Annahmen vereinfacht, dass die Strömung des Films stationär und schleichend ist, eine Newton'sche Flüssigkeit vorliegt und dass die Bewegung des Films in  $z$ -Richtung vernachlässigt werden kann. Für die Impulsbilanz in  $r$ -Richtung ergibt sich für das Gleichgewicht aus Druckkräften in radialer Richtung und den Reibungskräften die Beziehung für das Newton'sche Gesetz der Zähigkeitsreibung:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \eta_c \left[ \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right], \quad (5-1)$$

in  $z$ -Richtung kann der Druckgradient vernachlässigt werden:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0. \quad (5-2)$$

Und schließlich ergibt sich die Kontinuitätsgleichung zu

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0, \quad (5-3)$$

wobei  $P$  den Druck und  $u$  die Geschwindigkeit im Film angeben und  $\eta_c$  die Viskosität der kontinuierlichen Phase, also des Films, ist. Die Formulierung der Geschwindigkeit in radialer Richtung,  $u_r$ , ist davon abhängig, ob ein Koaleszenzvorgang zwischen zwei Tropfen (Tropfen-Tropfen-Koaleszenz) oder einem Tropfen und einer Grenzfläche (Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz) beschrieben wird und welche Phasengrenzenbeschaffenheit vorliegt. In Abb. 5-2 ist eine Übersicht zu den verschiedenen Geschwindigkeitsprofilen bei der Filmdrainage bei verschiedenen Phasengrenzenbeschaffenheiten für die Tropfen-Tropfen- und die Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz dargestellt.

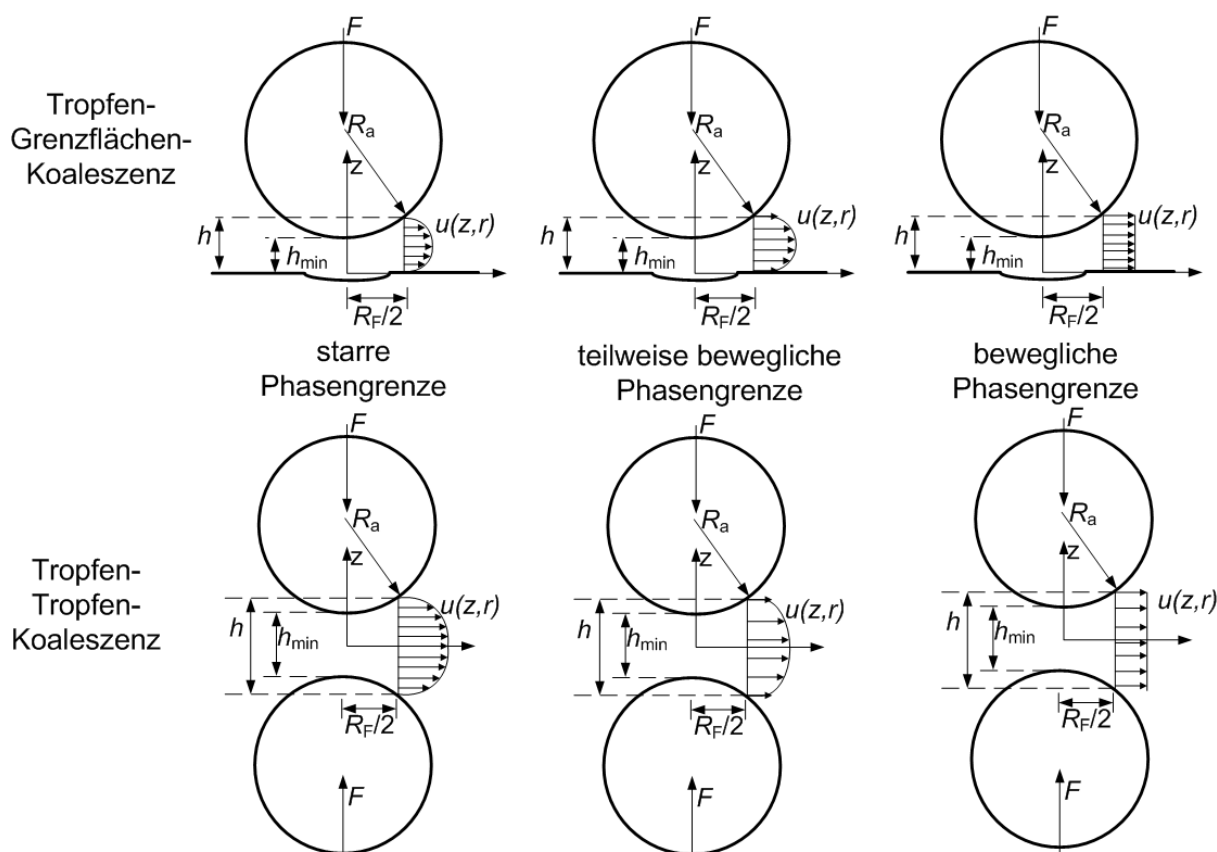


Abb. 5-2: Übersicht zu den verschiedenen Phasengrenzenbeschaffenheiten bei der Filmdrainage mit den entsprechenden Geschwindigkeitsprofilen, eigene Darstellung nach Henschke (1995) und Hagesæther (2002)

Systeme mit einer hohen Viskosität der dispersen Phase (Chesters, 1991) und solche, in denen Verunreinigungen durch Tenside oder Feststoffe vorliegen, die sich an der Phasengrenze anlagern (Henschke, 1995), weisen eine starre Phasengrenze auf. Aufgrund der Annahme, dass eine laminare Strömung im Film vorliegt, ergibt sich bei einer starren Phasengrenze ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil, wie im linken Teil von Abb. 5-2 für Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz (oben) und Tropfen-Tropfen-Koaleszenz (unten) gezeigt. Nimmt die Viskosität bzw. der Grad der Verunreinigung ab, so steigt die Beweglichkeit der Phasengrenze. Insbesondere bei Systemen mit Stoffübergang ist aufgrund der Konzentrationsunterschiede der Über-

gangskomponente und der damit einhergehenden Unterschiede in der Grenzflächen-  
spannung, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, von einer teilweise beweglichen Phasen-  
grenze auszugehen. Durch die Beweglichkeit der Phasengrenze werden die Flüssig-  
keitsschichten an der Phasengrenze beim Ausfließen mitbewegt, so dass direkt an  
der Phasengrenze eine Geschwindigkeit in radialer Richtung zu berücksichtigen ist  
(Simon, 2004), wie im mittleren Teil von Abb. 5-2 zu erkennen. Je reiner das System  
wird, umso größer wird die Beweglichkeit der Phasengrenze. Dies führt dazu, dass  
schließlich der Anteil der Geschwindigkeit an der Phasengrenze selbst immer höher  
wird und damit die Unterschiede in z-Richtung vernachlässigt werden können, so  
dass bei einer ausreichend geringen Filmdicke von einer konstanten Geschwindigkeit  
über die Filmhöhe ausgegangen werden kann (Chesters, 1991). Das sich so erge-  
bende Geschwindigkeitsprofil ist wiederum für die Tropfen-Grenzflächen- und Trop-  
fen-Tropfen-Koaleszenz im rechten Teil von Abb. 5-2 dargestellt.

Generell ergibt sich durch Umformung der Navier-Stokes-Gleichungen (Gln. 5-1 bis  
5-3) dann allgemein für die Geschwindigkeit in radialer Richtung für die Tropfen-  
Grenzflächen-Koaleszenz:

$$u_{r,TG} = u_{r,TG,0} + \frac{1}{2\eta_c} \frac{\partial P}{\partial r} (z^2 - zh) \quad (5-4)$$

bzw. für die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz:

$$u_{r,TT} = u_{r,TT,0} + \frac{1}{2\eta_c} \frac{\partial P}{\partial r} \left( z^2 - \frac{h^2}{4} \right). \quad (5-5)$$

In den Gleichungen 5-4 und 5-5 sind dabei für den Fall der starren Phasengrenze die  
Geschwindigkeiten  $u_{r,TG,0}$  bzw.  $u_{r,TT,0}$  an der Phasengrenze gleich null. Im Fall der voll  
beweglichen Phasengrenze sind nur die Anteile für die Geschwindigkeiten an der  
Phasengrenze zu berücksichtigen und der zweite Term auf der rechten Seite von  
Gl. 5-4 und Gl. 5-5 ist zu vernachlässigen. Nur im Fall der teilweise beweglichen  
Phasengrenze sind beide Terme auf der rechten Seite relevant. Die genaue Erklä-  
rung mit den einzelnen Schritten für die Umformung von den Navier-Stokes-  
Gleichungen zu den Gleichungen für die Geschwindigkeit ist im Anhang 9.7.1 gege-  
ben.

Je nach Phasengrenzenbeschaffenheit werden dann im Folgenden unterschiedliche  
Annahmen getroffen, um einen Zusammenhang zwischen dem Druck in radialer  
Richtung,  $p(h(r))$ , und der Tropfenannäherungsgeschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$  zu erhalten.

Der Fall der starren Phasengrenze ist in der Literatur am häufigsten beschrieben, da  
bei den in der Industrie eingesetzten Systemen praktisch immer Verunreinigungen  
vorliegen, die zu einer starren Phasengrenze führen. Für diesen Fall wird von allen  
Autoren (z.B. Chesters, 1991, Simon, 2004, Henschke, 1995, Hagesæther, 2002,  
Klaseboer et al., 2002 Charles und Mason, 1960) übereinstimmend dieselbe Korrela-  
tion angegeben, die man durch Einsetzen von Gl. 5-4 bzw. Gl. 5-5 in die Kontinui-

tätsgleichung (Gl. 5-3) erhält, wie im Anhang 9.7.2 im Detail beschrieben. Dies führt zu folgender Beziehung zwischen der Geschwindigkeit, mit der sich zwei Tropfen aneinander oder ein Tropfen an die Grenzfläche annähern, und dem Druck im Film:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{dh}{dt} \frac{6r\eta_c}{h^3}. \quad (5-6)$$

Für die Beschreibung der Abhängigkeit zwischen dem Druck im Film und der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen für teilweise und vollkommen bewegliche Phasengrenzen sind je nach Autor unterschiedliche Annahmen und daher Korrelationen in der Literatur zu finden. So werden beispielsweise Annahmen, die von Hagesæther (2002) für die Modellierung einer beweglichen Phasengrenze angegeben werden, bei Chesters (1991) zur Beschreibung von teilweise beweglichen Phasengrenzen angewendet. Eine Übersicht zu den verschiedenen Annahmen und entsprechenden Korrelationen in der Literatur zur Modellierung von vollkommen und teilweise beweglichen Phasengrenzen ist im Anhang 9.7.3 gezeigt.

Nachdem so je nach Phasengrenzenbeschaffenheit eine Beziehung zwischen dem Druck und der Annäherungsgeschwindigkeit gegeben ist, wird im nächsten Schritt durch Integration des Druckes über der Fläche, auf die die Kraft des Tropfens wirkt und die im Folgenden näher erläutert wird, eine Beziehung zwischen dieser Kraft und der Tropfenannäherungsgeschwindigkeit ermittelt. Auch hierbei existieren wieder unterschiedliche Korrelationen in der Literatur, die davon abhängig sind, welche Modellvorstellung für die Verformung des Tropfens aufgrund des steigenden Druckes im Film angenommen wird. In Abb. 5-3 ist eine Übersicht über die verschiedenen Modellvorstellungen gezeigt.

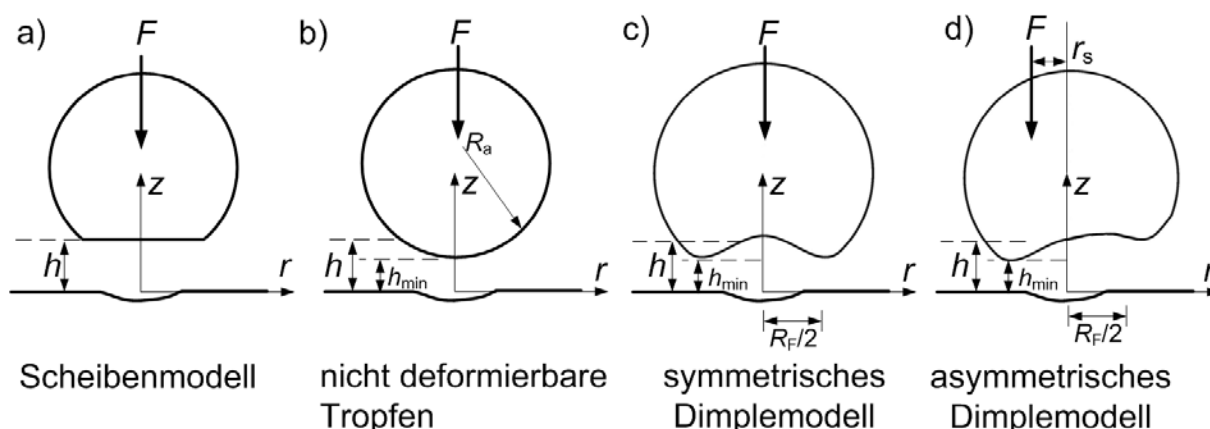


Abb. 5-3: Übersicht über verschiedene Modellvorstellungen zur Tropfenverformung, eigene Darstellung nach Henschke (1995)

Für kleine Tropfen, die kleiner als 1 mm sind (Simon, 2004), kann davon ausgegangen werden, dass keine Deformation auftritt. Damit bleiben die Tropfen während des Drainage-Vorgangs in ihrer Kugelform, wie in Abb. 5-3 b) gezeigt. Für größere Tropfen ist die Annahme, dass die Tropfen während der Filmdrainage nicht deformiert werden, nicht sinnvoll.

Die früheste Modellentwicklung für die Filmdrainage mit Berücksichtigung einer Tropfendeformation ist das sogenannte Scheibenmodell. Wie in Abb. 5-3 a) zu erkennen, wird hierbei angenommen, dass der zwischen den Tropfen befindliche Film planparallel ist. Somit gilt, dass der Tropfenabstand  $h$  immer gleich groß ist. Während experimentellen Untersuchungen (Burrill und Woods, 1968a und 1968b) stellte sich aber heraus, dass bei der Tropfenverformung die in Kapitel 2.1 beschriebene Dimple-Bildung auftritt. Hierzu existieren sowohl Modelle, die ein symmetrisches wie auch ein asymmetrisches Dimple beschreiben, wobei das asymmetrische Dimple auch in Experimenten beobachtet wird. Je nachdem, welche der in Abb. 5-3 abgebildeten Vorstellungen für die Tropfenverformung bei der Modellierung zugrunde gelegt werden, ergeben sich verschiedene Korrelationen für die Filmdrainage. Ein Unterschied zwischen den Modellen besteht in der Beschreibung des Tropfenabstands  $h$ . Beim Scheibenmodell wird davon ausgegangen, dass der Tropfenabstand  $h$  unabhängig von der radialen Position ist. Bei der Modellvorstellung für nicht deformierbare Tropfen wie auch beim symmetrischen und asymmetrischen Dimple-Modell wird dagegen für den Tropfenabstand  $h$  die Abhängigkeit von der radialen Position für die Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz durch

$$h(r) = h_{\min} + R_a - \sqrt{R_a^2 - r^2} \quad (5-7)$$

bzw. für die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz durch

$$h(r) = h_{\min} + 2R_a - 2\sqrt{R_a^2 - r^2} \quad (5-8)$$

berücksichtigt. Hierbei gibt  $r$  die radiale Position ausgehend von der Symmetrieachse an (vgl. Abb. 5-3). Die Größen sind auch den Darstellungen in Abb. 5-2 und Abb. 5-3 zu entnehmen. Damit sind je nach Modellvorstellung entweder Gl. 5-7 bzw. Gl. 5-8 in Gl. 5-6 einzusetzen oder bei Annahme des Scheibenmodells ist  $h$  in Gl. 5-6 unabhängig von der radialen Position.

Der so erhaltene Zusammenhang für den Druck und den Tropfenabstand  $h$  kann dann im nächsten Schritt für die Kraftbilanz verwendet werden. Dazu wird angenommen, dass der Tropfen aufgrund der Kraft  $F$ , die sich beispielsweise aus der Differenz aus Auftriebs- und Gewichtskraft oder aufgrund von Beschleunigungen durch Turbulenzen ergibt, gegen die Grenzfläche bzw. den zweiten Tropfen gedrückt wird und dies das Ausfließen des Films an kontinuierlicher Phase bewirkt. Daher wird ein Kräftegleichgewicht gebildet zwischen der auf den Tropfen wirkenden Kraft  $F$  und der Druckkraft des ausfließenden Films. Die Druckkraft des ausfließenden Films wird berechnet aus dem Produkt des Druckes  $p$ , der eine Funktion des Tropfenabstands  $h$  ist, und der Fläche, auf die diese Kraft wirkt.

Für die Bestimmung der Filmdrainage nach dem Scheibenmodell und für nicht deformierbare Tropfen wird dazu angenommen, dass die Kraft im gesamten Radius-Bereich wirkt, also für  $r$  zwischen 0 und  $R_a$ , so dass für das Kräftegleichgewicht gilt:



$$F = \int_0^{R_a} p(h(r)) 2\pi r dr \quad (5-9)$$

Beim Dimple-Modell wird dagegen angenommen, dass der geringste Abstand zwischen den Tropfen im Bereich des Dimples vorliegt und daher die Kraft nur im Bereich des Dimples wirkt. Der engste Querschnitt befindet sich, wie in Abb. 5-3 gezeigt, an der Stelle  $R_F$  und weist einen Radius von  $R_a$  auf, so dass sich für die Fläche ergibt:

$$F = \int_0^{R_a} p(h(r)) 2\pi R_F dr . \quad (5-10)$$

Die resultierende Druckkraft auf den Film  $F$  wird aus der Differenz zwischen dem Tropfeninnendruck und -außendruck mit Hilfe der Young-Laplace-Kraft

$$F_{\text{Young-Laplace}} = \frac{\pi R_F^2 \sigma}{R_a} \quad (5-11)$$

in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung  $\sigma$  beschrieben. Während bei allen anderen Modellen die Kraft direkt in Gl. 5-9 bzw. Gl. 5-10 eingesetzt wird, wird beim asymmetrischen Dimple-Modell von Henschke (1995) die asymmetrische Dimplebildung berücksichtigt, indem angenommen wird, dass die Kraft nicht mittig auf den Tropfen wirkt, sondern in einem um den Abstand  $r_s$  verschobenen Punkt, wobei gilt:

$$r_s^* = \frac{r_s}{R_F}, \quad (5-12)$$

so dass sich die Kraft für das asymmetrische Dimple-Modell  $F_{\text{asym}}$  wie folgt ergibt:

$$F_{\text{asym}} = 2F r_s^* . \quad (5-13)$$

In Abb. 5-4 sind nochmals übersichtlich die einzelnen Schritte dargestellt, die durchzuführen sind, um ausgehend von den vereinfachten Navier-Stokes-Gleichungen einen Zusammenhang zwischen der Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und der auf den Tropfen wirkenden Kraft zu finden.

Dazu ist im ersten Schritt zu entscheiden, welche Phasengrenzenbeschaffenheit für das System angenommen wird. Anschließend ist festzulegen, ob Koaleszenz zwischen zwei Tropfen (TTK) oder einem Tropfen und einer Grenzfläche (TGK) beschrieben wird. Im Weiteren erfolgt dann die Entscheidung, welche Annahme für die Tropfenverformung getroffen wird. Die Vielzahl der verschiedenen Annahmen erklärt, weshalb in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Korrelationen für die Filmdrainage-Zeit zu finden sind.

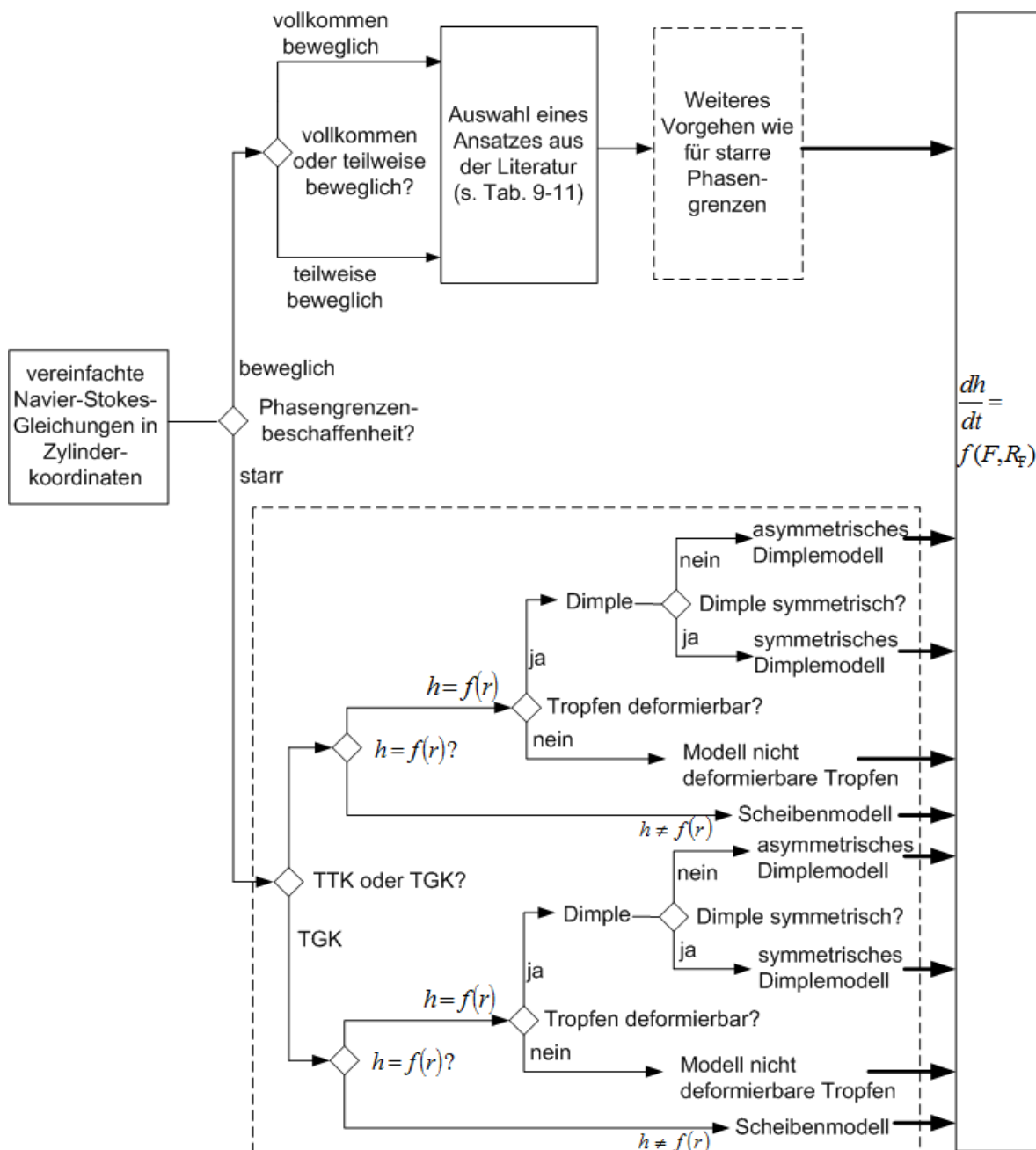


Abb. 5-4: Übersicht zu unterschiedlichen Modellansätzen zwischen Tropfennäherungsgeschwindigkeit und der auf den Tropfen wirkenden Kraft

Wie bereits diskutiert, liegen für die meisten technischen Anwendungen Systeme mit Verunreinigungen und daher mit starrer Phasengrenze vor. Weiterhin ist sowohl für die Koaleszenz in Extraktionskolonnen als auch im Abscheider der weitaus vorwiegend auftretende Fall die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz, so dass nur diese im Folgenden weiter betrachtet wird. Eine Übersicht über die verschiedenen Korrelationen für starre Phasengrenzen und Tropfen-Tropfen-Koaleszenz bei verschiedenen Annahmen zur Tropfenverformung ist in Tab. 9-12 im Anhang gegeben. Für die in diesem Abschnitt diskutierte Abscheidermodellierung wird nachfolgend nur das Modell von Henschke (1995) bei Annahme einer asymmetrischen Dimple-Bildung beschrieben, da dieses Modell für die eigenen Anpassungen verwendet wird. Henschke (1995)

erhält für diesen Fall nach Einsetzen von Gl. 5-11 für die auf den Tropfen wirkende Kraft folgende Tropfenannäherungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{4R_F\sigma_s^*}{3\pi\eta_c R_a^{2,5}} h^{1,5}, \quad (5-14)$$

Durch Integration erhält Henschke (1995) dann schließlich für die Koaleszenzzeit zweier Tropfen folgenden Zusammenhang:

$$t_{\text{drainage}} = \frac{(6\pi)^{7/6} \eta_c R_a^{7/3}}{4\sigma^{5/6} H_{\text{cd}}^{1/6} R_F r_s^*}. \quad (5-15)$$

In Gl. 5-15 sind die beiden Radien  $R_a$  und  $R_F$  noch unbekannt. Die Berechnung dieser beider Größen erfolgt für die Modellierung der Koaleszenz in Extraktionskolonnen und Abscheider unterschiedlich. In Kolonnen ist nur eine Tropfenverformung durch den Druck des ausfließenden Films zu berücksichtigen. In Abscheidern sedimentieren die Tropfen zur Grenzfläche und stapeln sich davor zu einer dichtgepackten Schicht. Je höher diese Schicht ist, desto stärker werden die Tropfen durch den Druck der nachfolgenden Tropfen verformt. Dadurch steigt erstens der Hold-up und zweitens wird die Berührfläche zwischen zwei Tropfen größer. Mit der Annahme, dass sich die Tropfen in der dichtgepackten Schicht zu Pentagon-Dodekaedern verformen, leitet Henschke (1995) empirische Formeln für die Verformungsradien ab. Diese Gleichungen gelten aber nur unter der Voraussetzung, dass die Kanäle zwischen den Tropfen so groß sind, dass die kontinuierliche Phase, die bei der Schichtdrainage aus dem Flüssigkeitsfilm gepresst wird, ungehindert abfließen kann. Mit dieser Annahme ergibt sich der Radius  $R_a$ , der die Kontur der Kanäle zwischen den Tropfen beschreibt, zu:

$$R_a = 0,5d_{32} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4,7}{La_{\text{mod}} + 4,7}} \right), \quad (5-16)$$

und für den Radius  $R_{F,TT}$ , der, wie aus Abb. 5-3 zu erkennen, die Länge der Kontaktfläche zwischen den beiden Tropfen beschreibt:

$$R_{F,TT} = 0,3025d_{32} \sqrt{1 - \frac{4,7}{La_{\text{mod}} + 4,7}}. \quad (5-17)$$

Henschke (1995) geht außerdem davon aus, dass die Kontaktfläche zwischen einem Tropfen und einer Grenzfläche etwa dreimal größer ist, so dass für den Fall der Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz gilt:

$$R_{F,TG} = \sqrt{3}R_{F,TT}, \quad (5-18)$$

bei Verwendung einer modifizierten Laplace-Zahl von

$$La_{\text{mod}} = \left( \frac{\Delta\rho g}{\sigma} \right)^{0,6} h_p^{0,2} d_{32}, \quad (5-19)$$

wobei  $h_p$  die Höhe der dichtgepackten Schicht ist. Durch Einsetzen von Gl. 5-16 und 5-17 in Gl. 5-15 erhält man schließlich die in Gl. 2-1 angegebene Form für die Berechnung der Koaleszenzzeit nach Henschke (1995) in Abhängigkeit des Parameters  $r_S^*$ , der für jedes Stoffsystem anzupassen ist. Die so erhaltene Koaleszenzzeit zweier Tropfen kann dann für die Berechnung von Abscheidern angewendet werden.

## 5.2 Übersicht zur Abscheidermodellierung in der Literatur

Im Folgenden wird ein Überblick über die in der Literatur vorgeschlagenen Modelle zur Auslegung von Abscheidern gegeben. Für die Dimensionierung von stehenden Abscheidern wird dabei, wie in Abb. 5-5 gezeigt, die Höhe  $H$  der Dispersionsschicht bestimmt, zu der sich die Tropfen im Abscheider aufstauen und die im Rahmen dieser Arbeit mit den in Kapitel 3.2 und 4.2 beschriebenen Messungen ermittelt wurde. Im Falle des liegenden Abscheiders wird die Keillänge  $L$  berechnet, die die Tropfen bilden, bevor am Abscheiderende lediglich zwei getrennte Phasen vorliegen.

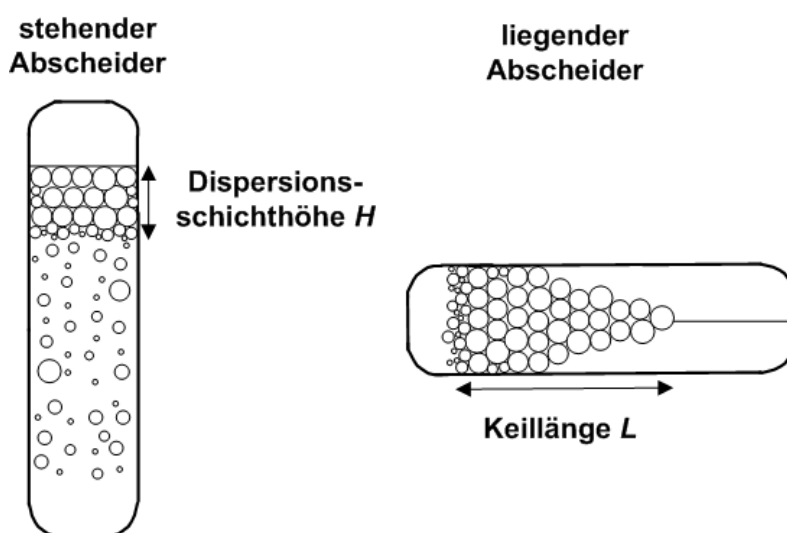


Abb. 5-5: Dispersionsschichthöhe im stehenden Abscheider und Keillänge im liegenden Abscheider, eigene Darstellung nach Dalingaros (1985)

Sowohl die Dispersionsschichthöhe für die stehenden Abscheider als auch die Keillänge für die liegenden Abscheider können dabei mit denselben Korrelationen ermittelt werden. Generell lassen sich die Gleichungen zur Abscheidermodellierung in der Literatur in zwei Gruppen einteilen, zum einen die empirischen Korrelationen und zum anderen Korrelationen, bei denen die Dispersionsschichthöhe basierend auf Messergebnissen aus diskontinuierlichen Absetzversuchen ermittelt wird. Eine Diskussion über verschiedene Korrelationen zur Abscheidermodellierung wird auch bei Blaß et al. (1989) bzw. Rommel et al. (1992) und in den Dissertationen von Henschke (1995), Dalingaros (1985) und Widjaja (1977) gegeben. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die Gleichungen aus der Literatur gegeben, wobei insbesondere die Gleichungen genauer vorgestellt werden, die auch für die eigene Anpassung verwendet werden.

Für die empirischen Korrelationen wurden von den jeweiligen Autoren Untersuchungen mit verschiedenen Stoffsystemen durchgeführt und es wurde dann anschließend auf Basis dieser Messergebnisse eine Beziehung ermittelt, mit der die Daten für alle Systeme geeignet beschrieben werden können. Alle Gleichungen haben dabei gemeinsam, dass ein Zusammenhang zwischen dem Durchsatz  $Q$ , also dem Volumenstrom pro Kolonnenquerschnitt, und der Dispersionsschichthöhe  $H$  hergestellt wird. Zu den ersten Autoren, die diesen Zusammenhang beschreiben, gehörten Ryon et al. (1959). Sie geben folgenden Zusammenhang an:

$$H = C_{RY,1} Q^{C_{RY,2}}, \quad (5-20)$$

der auch von anderen Autoren (Hosozawa et al., 1973, Austin und Jeffreys, 1981, Howell et al., 1988, Padilla et al., 1996) übernommen wurde. Die Werte für die Konstanten  $C_{RY,1}$  und  $C_{RY,2}$  sind dabei je nach Autor unterschiedlich, wobei der Exponent  $C_{RY,2}$  Werte zwischen 1,4 und 3 aufweisen kann. Neben der Abhängigkeit vom Volumenstrom werden außerdem von verschiedenen Autoren weitere Einflussgrößen auf die Dispersionsschichthöhe angegeben. Insbesondere werden dabei der Anfangstropfendurchmesser, d.h. der Tropfendurchmesser nach der Dispergierung, der Hold-up, die Stoffsystemeigenschaften und die Koaleszenzzeit berücksichtigt. Eine Übersicht über verschiedene empirische Korrelationen in der Literatur für die Bestimmung der Dispersionsschichthöhe ist in Tab. 9-13 im Anhang 9.8 gezeigt.

Da es Ziel dieser Arbeit ist, verschiedene Messmethoden zur Bestimmung des Koaleszenzverhaltens miteinander zu vergleichen, sind insbesondere die Modelle aus der Literatur relevant, die eine Abscheidermodellierung basierend auf diskontinuierlichen Absetzversuchen erlauben. Der Vorteil dieser Methode ist, dass für die Charakterisierung des Koaleszenzverhaltens im Absetzversuch weniger Stoffmenge und ein geringerer Zeitaufwand als bei der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode zur Bestimmung der Dispersionsschichthöhe notwendig sind. Die Größen, an die die Anpassung an die im Absetzversuch erhaltenen Kurven erfolgt und die in Abb. 5-6 gezeigt sind, werden dabei in der Literatur unterschiedlich gewählt.

Golob und Modic (1977) nehmen an, dass derselbe Zusammenhang zwischen der Abnahme der Dispersionshöhe im Absetzversuch und der Koaleszenzgeschwindigkeit besteht wie zwischen der Dispersionsschichthöhe im stehenden Abscheider und dem Durchsatz  $Q$  im Abscheider. Wie aus Abb. 5-6 zu erkennen ist, erfolgt die Anpassung dabei nur an den linearen Teil der Koaleszenzgeschwindigkeit im Absetzversuch,  $v_{K,GM}$ . Während Golob und Modic (1977) dabei ähnlich wie bei der Sedimentationskurve auch für die Koaleszenzkurve im Versuch einen deutlichen linearen Bereich erhalten, ist bei den eigenen Versuchen in der Messzelle nach Henschke (1995) dagegen nur ein Wendepunkt feststellbar, an dem die Koaleszenzgeschwindigkeit der Tropfen abnimmt. Wie in Abb. 5-6 gezeigt, wurde daher für die eigenen Versuche zum Testen des Ansatzes von Golob und Modic (1977) die Koaleszenzgeschwindigkeit im Wendepunkt ermittelt.

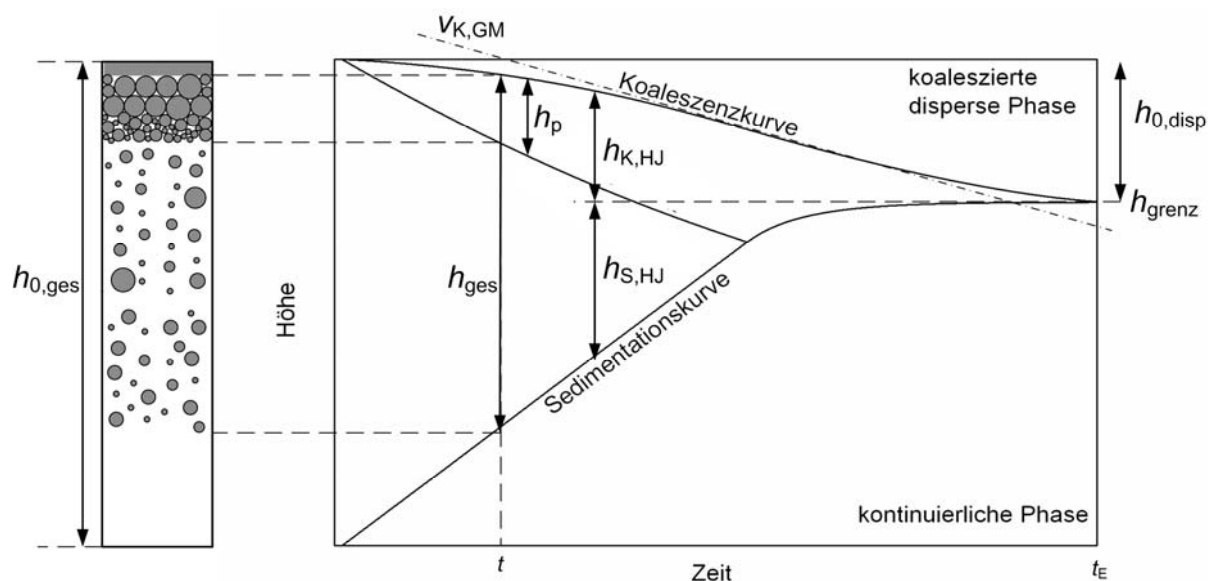


Abb. 5-6: Darstellung der verschiedenen Größen in der Literatur, an die die Anpassung des Absetzversuchs erfolgt

Unter der Voraussetzung, dass im Absetzversuch ein ähnliches Tropfengrößenspektrum vorliegt wie im Abscheider, geben die Autoren daher folgende Gleichung für die Bestimmung der Dispersionsschichthöhe basierend auf der Koaleszenzgeschwindigkeit an:

$$H = \frac{h_{0,disp}}{v_{K,GM}} Q, \quad (5-21)$$

wobei  $h_{0,disp}$  die Höhe der dispersten Phase nach dem Absetzen ist. Am häufigsten finden sich in der Literatur Gleichungen, bei denen die Anpassung an die im Absetzversuch ermittelte Höhe der Gesamtdispersion über die Zeit  $h_{ges}$  erfolgt, die jeweils die Differenz aus Koaleszenz- und Sedimentationskurve ist, wie in Abb. 5-6 dargestellt. In Tab. 5-1 sind die Korrelationen von Stöner und Wöhler (1975, 1981), Widjaja (1977), Dalingaros (1985) und Lee et al. (1993) angegeben, die diese Anpassung vorschlagen. In der zweiten Spalte von Tab. 5-1 sind die Gleichungen gezeigt, die zur Anpassung an den Absetzversuch verwendet werden. Dazu werden die jeweiligen Konstanten  $C$  so angepasst, bis der Verlauf der Gesamtdispersionshöhe im Absetzversuch richtig wiedergegeben wird. Anschließend werden diese Konstanten in die zugehörigen Gleichungen in der letzten Spalte von Tab. 5-1 eingesetzt und so die Dispersionsschichthöhe in Abhängigkeit vom Durchsatz bestimmt.

Autoren	Anpassung an Absetzversuch	Korrelation für Dispersions- schichthöhe
Stöner und Wöhler (1975, 1981)	$-\frac{dh_{\text{ges}}}{dt} = C_{\text{SW},2} \left( 1 - \frac{h_{0,\text{ges}} C_{\text{SW},3}}{\Delta h_{\text{ges}}} \exp(-C_{\text{SW},1} t) \right)$	$H = \frac{C_{\text{SW},2} C_{\text{SW},3} Q}{C_{\text{SW},1} (C_{\text{SW},2} - Q)}$
Widjaja (1977)	$-\frac{dh_{\text{ges}}}{dt} = 0,667 \frac{d_0^2}{C_{\text{Wi},2}} \exp(2C_{\text{Wi},1} h_{\text{ges}})$	$H = \frac{1}{2C_{\text{Wi},1}} \left( \ln \left( \frac{1,5C_{\text{Wi},2}}{(\varepsilon_h - \varepsilon_0) d_0} \right) + \ln(Q) \right)$ <p>Mit: <math>\varepsilon_0</math> ist Hold-up im gesamten Abscheider und <math>\varepsilon_h</math> ist Hold-up in der Dispersionsschicht</p>
Dalingaros (1985), Dalingaros et al. (1987)	$h_{\text{ges}}^{1/2} = h_{0,\text{ges}}^{1/2} - \frac{1}{2} \left( \frac{gd_0}{C_{\text{Da},1}} \right)^{1/2} \left( \frac{\Delta \rho g}{\sigma} \right)^{1/4} t$	$H = \frac{C_{\text{Da},1}}{gd_0} \left( \frac{\sigma}{\Delta \rho g} \right)^{1/2} \left( \frac{Q}{\varepsilon} \right)^2$
Lee et al. (1993)	$-\frac{dh}{dt} = \frac{h}{C_{\text{Lee},1} h + C_{\text{Lee},2}}$	$H = \frac{C_{\text{Lee},2} Q}{1 - C_{\text{Lee},1} Q}$

Tab. 5-1: verschiedene Korrelationen zur Bestimmung der Dispersionsschichthöhe durch Anpassung an die Abnahme der Gesamtdispersion im Absetzversuch

Hartland und Jeelani (1987) schlagen ein Modell vor, bei dem unterschieden wird zwischen einer reinen dichtgepackten Dispersion, einer reinen frei sedimentierenden Tropfenschicht ohne Aufbau einer dichtgepackten Schicht und einem Abscheider, in dem beide Formen vorkommen. Je nachdem, welche Form vorliegt, kann dann die Berechnung der Dispersionsschichthöhe unterschiedlich erfolgen. In den eigenen Messungen wurde immer der Fall beobachtet, bei dem im stehenden Abscheider sowohl eine Schicht frei sedimentierender Tropfen als auch eine dichtgepackte Schicht vorliegt, die Dispersionsschichthöhe. Bei dieser Anpassung wird nach Hartland und Jeelani (1987) im Absetzversuch der Abstand zwischen der Koaleszenzkurve und der am Ende vorliegenden Höhe der Phasengrenze  $h_{\text{grenz}}$  ermittelt. Der Verlauf dieser Höhe  $h_{\text{K,HJ}}$ , der in Abb. 5-6 dargestellt ist, als Funktion der Zeit, dient dann für die Anpassung.

Eine weitere Möglichkeit zur Abscheiderauslegung wird von Henschke (1995) vorgeschlagen. Vorzugeben sind dabei der Volumenstrom an disperser Phase  $Q_{\text{disp}}$ , der Hold-up in der dichtgepackten Schicht  $\varepsilon_{\text{Schicht}}$ , der Tropfendurchmesser nach der Tropfenerzeugung sowie das Zeitinkrement  $\Delta t$ . Dabei gilt die Bedingung, dass der in den Abscheider eintretende Volumenstrom  $Q_{\text{disp}}$  genauso groß sein muss wie der

austretende Volumenstrom. Der aus dem Abscheider austretende Volumenstrom ergibt sich aus der Koaleszenzgeschwindigkeit zwischen den obersten Tropfen in der dichtgepackten Schicht mit der Grenzfläche nach Hartland und Vohra (1978) zu

$$v_{\text{Koaleszenz}} = \frac{2\varepsilon_{\text{Grenz}} d_i}{3t_{\text{drainage, TG}}} \quad (5-22)$$

Hierbei wird der Hold-up an der Grenze zwischen dichtgepackter Schicht und der kohärenten dispersen Phase  $\varepsilon_{\text{Grenz}}$  zu 1 gesetzt und die Koaleszenzzeit  $t_{\text{drainage, TG}}$  zwischen den obersten Tropfen in der dichtgepackten Schicht und der Grenzfläche mit Hilfe von Gl. 5-15 und Gl. 5-16 und Gl. 5-18 für die Radien bei Verformung bestimmt. Für den Tropfendurchmesser  $d$  im Schritt  $i$  gilt dabei

$$d_i = d_{i-1} + \frac{d_{i-1} \Delta t}{6t_{\text{drainage, TT}}} \quad (5-23)$$

wobei die Koaleszenzzeit  $t_{\text{drainage, TT}}$  zwischen zwei Tropfen ebenfalls mit Gl. 5-15 und Gl. 5-16 und Verwendung von Gl. 5-17 für die Bestimmung des engsten Querschnittes zwischen den Tropfen ermittelt wird.

In jedem Zeitschritt steigen der Tropfendurchmesser an der Phasengrenze und damit die Koaleszenzgeschwindigkeit an. Die Zeit und der Tropfendurchmesser werden dabei solange aufaddiert, bis die Koaleszenzgeschwindigkeit  $v_{\text{Koaleszenz}}$  genauso groß ist wie der eintretende Volumenstrom. Gleichzeitig werden außerdem inkrementelle Höhenelemente

$$dH = \frac{Q_{\text{disp}} \Delta t}{\varepsilon_{\text{Schicht}}} \quad (5-24)$$

zur Dispersionsschichthöhe  $H_P$  in jedem Zeitschritt aufaddiert. Ist die Bedingung erfüllt, dass der eintretende Volumenstrom gleich der Koaleszenzgeschwindigkeit an der Grenzfläche ist, so ist damit auch die Dispersionsschichthöhe bei dem vorgegebenen Volumenstrom bekannt.

### 5.3 Vergleich der Modelle mit den experimentellen Ergebnissen

Von den zuvor beschriebenen Korrelationen aus der Literatur wurden zum einen die empirischen Modelle von Ryon et al. (1959) und Smith und Davies (1970) und zum anderen von den Modellen, bei denen die Abscheidermodellierung basierend auf Absetzversuchen erfolgt, die Gleichungen von Golob und Modic (1977), Stöner und Wöhler (1975, 1981), Dalingaros et al. (1987), Lee et al. (1993) und Henschke (1995) ausgewählt und mit den eigenen Versuchsergebnissen verglichen. Beim Vergleich der eigenen Messungen zur Dispersionsschichthöhe, die in Kapitel 4.2 erläutert sind, mit den empirischen Korrelationen von Smith und Davies (1970) konnte keine gute Übereinstimmung gefunden werden. Dies ist aber dadurch erklärbar, dass die Autoren die Modelle für Messergebnisse mit deren Systemen erstellt haben und bei-



spielsweise aufgrund der Lösungsmittelqualität diese nicht mit allen eigenen Messergebnissen übereinstimmen, wie in Kapitel 4.2.3 diskutiert.

Für die Modelle, bei denen die Konstanten für die Berechnung der Dispersionsschichthöhe basierend auf den Ergebnissen der Absetzversuche ermittelt werden, wurden die Konstanten jeweils an die Messungen im Absetzversuch angepasst, die in Kapitel 4.1 beschrieben sind, und anschließend in die entsprechenden Korrelationen für die Dispersionsschichthöhe eingesetzt. Die Anpassungen erfolgten dabei mit Hilfe des Programms MATLAB und durch Nutzung der in MATLAB vorhandenen Levenberg-Marquardt-Anpassung. Für die Anpassung mit dem Modell von Henschke (1995) wurde ein bereits am Lehrstuhl vorhandenes Programm in Fortran verwendet. Der Vorteil der Anpassung an Daten für dasselbe Stoffsystem aus Absetzversuchen ist, dass der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittelqualitäten und von Verunreinigungen auch durch eine Veränderung des Absetzverhaltens erfasst wird und entsprechend andere Konstanten für die Bestimmung der Dispersionsschichthöhe erhalten werden. Allerdings zeigte sich auch beim Vergleich dieser Korrelationen mit den eigenen Messergebnissen, dass die Ergebnisse bei Verwendung der Gleichungen von Golob und Modic (1977) um einen Faktor 3 bis 10 über den eigenen Messwerten liegen und daher im Folgenden nicht weiter diskutiert werden. In Abb. 5-7 ist daher nur ein Vergleich der eigenen Messwerte mit den Gleichungen von Stöner und Wöhler (1975, 1981), Lee et al. (1993), Dalingaros et al. (1987) und Henschke (1995) für das System MiBK (d) + Wasser (c) gezeigt, das auch bei Beschreibung der Messergebnisse in Kapitel 4 als Referenz gewählt wurde.

In Abb. 5-7 sind die Messergebnisse für die Dispersionsschichthöhen in Abhängigkeit vom Volumenstrom durch Quadrate sowie die Messgenauigkeit durch die Fehlerbalken dargestellt. Für die Anpassungen mit dem Modell von Henschke (1995) wurden alle Ergebnisse aus mehreren Absetzversuchen mit demselben System angepasst, so dass sich je nachdem, welche Messreihe aus dem Absetzversuch verwendet wurde, geringe Abweichungen ergeben. Der gesamte Bereich für alle Anpassungen ist für dieses System durch die grau schraffierte Fläche gezeigt, wobei in der Mitte dieser Fläche der Mittelwert für verschiedene Anpassungen gezeigt ist. Dieser Absetzversuch wurde dann jeweils auch für die Anpassungen nach Stöner und Wöhler (1975, 1981), Dalingaros et al. (1987) und Lee et al. (1993) verwendet, dargestellt durch unterbrochene Linien. Wie aus Abb. 5-7 zu erkennen ist, sind die Anpassungen mit den Modellen alle niedriger als die eigenen Messwerte. Die Werte bei Anpassung mit dem Modell von Lee et al. (1993) liegen nahe bei null, so dass für dieses System keine gute Übereinstimmung zwischen den angepassten Werten und den experimentellen Daten bei Verwendung des Ansatzes von Lee et al. (1993) festgestellt wurde. Bei Verwendung der Modelle von Stöner und Wöhler (1975, 1981), Dalingaros et al. (1987) und Henschke (1995) zeigt sich dagegen eine gute Übereinstimmung der Anpassungen mit den experimentellen Daten. Generell zeigt sich beim Vergleich der Anpassungen für alle Systeme, dass bei linearen Verläufen der Disper-

sionsschichthöhe mit steigendem Volumenstrom die Anpassungen größere Abweichungen aufweisen als bei den anderen Systemen. So sind in Abb. 5-7 für das System MiBK (d) + Wasser (c) und in Abb. 9-2 für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) größere Abweichungen zwischen Anpassung und Experiment feststellbar als bei allen anderen Systemen, bei denen eine exponentielle Zunahme der Dispersionsschichthöhe mit steigendem Volumenstrom gemessen wurde.

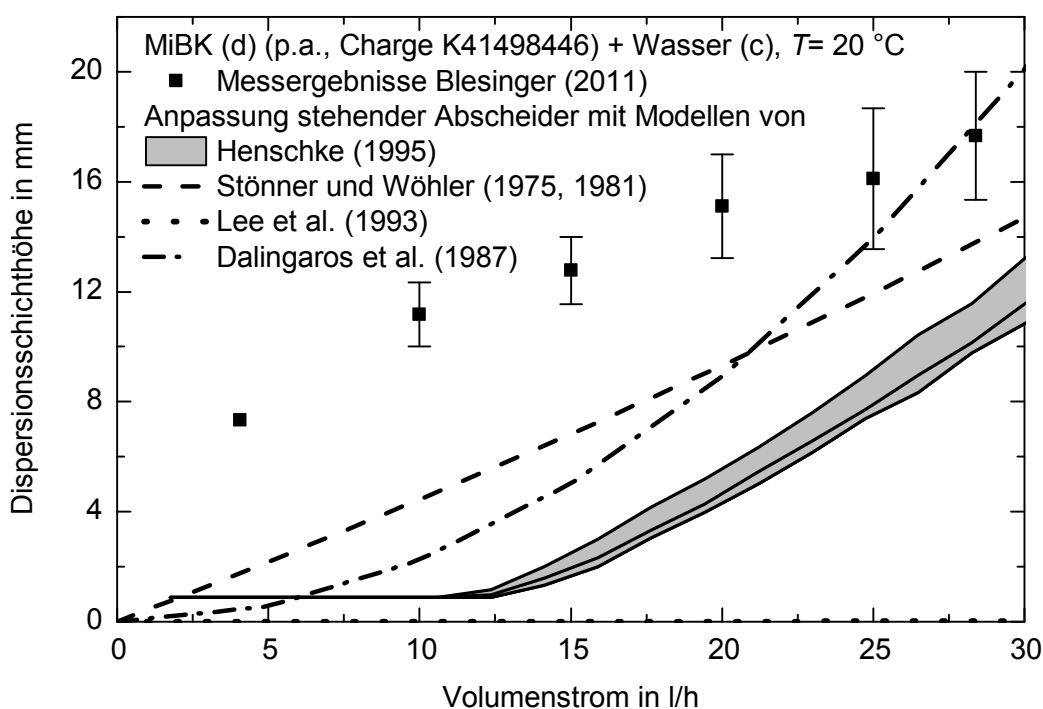


Abb. 5-7: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für MiBK (d) + Wasser (c) (Blesinger, 2011) mit den Anpassungen mit den Modellen von Lee et al. (1993), Stöner und Wöhler (1975, 1981), Dalingaros et al. (1987) und Henschke (1995) zur Dispersionsschichthöhe

Für diese Systeme, bei denen die Dispersionsschichthöhe exponentiell mit dem Volumenstrom steigt, kann bei Verwendung der Modelle von Stöner und Wöhler (1975, 1981) und Henschke (1995) eine gute Übereinstimmung zwischen den basierend auf den Daten aus dem Absetzversuch berechneten Dispersionsschichthöhen und den Messdaten festgestellt werden. Ebenso können mit dem Modell von Dalingaros et al. (1987) die experimentellen Daten für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei Zugabe verschiedener Konzentrationen an NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie das System Toluol (d) + Wasser (c) gut beschrieben werden. Für die Systeme n-Butylacetat (d) + Wasser (c), Butanol (d) + Wasser (c) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c) liegen dagegen die mit dem Modell von Dalingaros et al. (1987) berechneten Werte über den experimentellen Daten. Die aus der Anpassung mit dem Modell von Lee et al. (1993) ermittelten Werte sind dagegen weiterhin für alle Systeme niedriger als die Messdaten. In Abb. 5-8 ist dies anhand des Vergleichs der Anpassungen mit Messdaten für das System

MiBK (d) + Wasser (c) + 150 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl dargestellt, die Anpassungen für die weiteren Systeme sind in Abb. 9-1 bis Abb. 9-12 im Anhang 9.9 gezeigt.

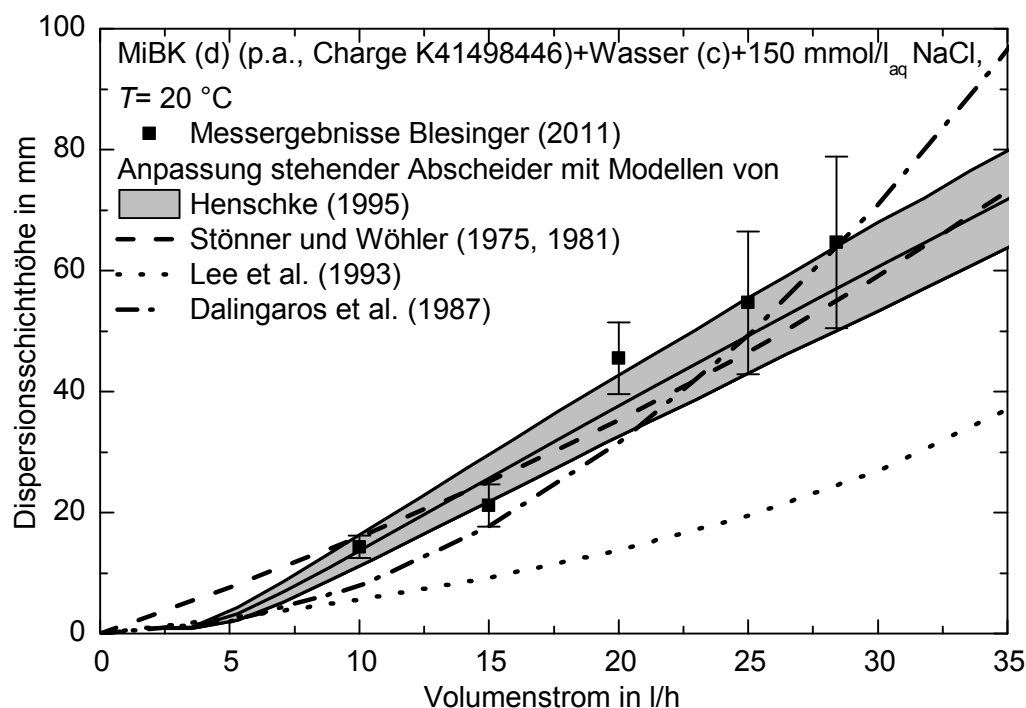


Abb. 5-8: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für MiBK (d) + Wasser (c) + 150 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl (Blesinger, 2011) mit den Anpassungen mit den Modellen von Lee et al. (1993), Stöner und Wöhler (1975, 1981), Dalingaros et al. (1987) und Henschke (1995) zur Dispersionsschichthöhe

Zusammenfassend kann damit festgestellt werden, dass durch Anpassung mit den Modellen von Henschke (1995) und Stöner und Wöhler (1975, 1981) die Messungen zur Dispersionsschichthöhe sehr gut wiedergegeben werden können, wobei aber die Anpassungen für exponentielle Verläufe der Dispersionsschichthöhe besser sind. Somit konnte mit diesen Modellen eine prinzipielle Übertragbarkeit zwischen dem Koaleszenzverhalten im Absetzversuch auf stehende Abscheider gezeigt werden. Im nächsten Schritt soll untersucht werden, ob die Messergebnisse auch auf die Koaleszenz in Kolonnen übertragen werden können. Dazu werden im Folgenden zunächst verschiedene Koaleszenzmodelle für Extraktionskolonnen diskutiert.

## 6 Modelle zur Beschreibung von Koaleszenz in Extraktionskolonnen

Während die Koaleszenzvorgänge in Abscheidern fast ausschließlich in der dichtgepackten Schicht stattfinden, sind bei der Modellierung von Extraktionskolonnen vorwiegend Koaleszenzereignisse unterhalb oder innerhalb der Einbauten zu berücksichtigen. Zur Beschreibung dieser Koaleszenzereignisse in Kolonnen gibt es Ansätze in der Literatur, bei denen dazu die Wahrscheinlichkeit dafür ermittelt wird, dass zwei Tropfen miteinander koaleszieren, die so genannte Koaleszenzrate  $\omega$ . Andere Autoren formulieren dagegen nur die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Einzeltropfen koaleszieren kann. Die Koaleszenzwahrscheinlichkeit ist dann eine Funktion der Koaleszenzzeit  $t_K$ , die die Lebensdauer des Tropfens beschreibt. Nach Henschke (2004) können Koaleszenzzeit und Koaleszenzrate durch

$$t_K \sim \frac{V}{\varepsilon \omega} \quad (6-1)$$

in Abhängigkeit vom Tropfenvolumen  $V$  und Hold-up ineinander umgerechnet werden. Ein direkter Vergleich ist aber schwierig, da die Berechnung der Koaleszenzzeit unabhängig davon ist, mit welchem Tropfen die Koaleszenz stattfindet. Bei den Modellen der Koaleszenzrate wird dagegen immer die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Paar berechnet. Für beide Modellvorstellungen werden die verschiedenen Gleichungen aus der Literatur in den folgenden Kapiteln genauer vorgestellt.

### 6.1 Koaleszenzzeit

Alle Modelle zur Koaleszenz in dem auch in dieser Arbeit verwendeten ReDrop-Programm zur Auslegung von Extraktionskolonnen basieren bislang auf der Bestimmung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $p_K$  für Einzeltropfen. Diese ist abhängig vom Zeitschritt in der Simulation  $\Delta t$  und der Koaleszenzzeit  $t_K$ :

$$p_K = \frac{\Delta t}{t_K}. \quad (6-2)$$

Für die Beschreibung der Koaleszenzzeit  $t_K$  in pulsierten Siebboden-Kolonnen verwendet Henschke (2004) eine Erweiterung seines Modells zur Beschreibung der Filmdrainge-Zeit aus Gl. 2-1 für Abscheider. Dazu erweitert er das Modell für die Filmdrainge-Zeit um den Einfluss des Hold-ups und eines stoffsystemabhängigen Parameters  $\xi_8$ , so dass sich für die Koaleszenzzeit ergibt:

$$t_K = \xi_8 \frac{\eta_c d^{1/3}}{\varepsilon \sigma^{1/3} H_{cd}^{1/6} (\Delta \rho g)^{1/2}}. \quad (6-3)$$

Dieser Ansatz wird auch für die Beschreibung der Koaleszenz in Extraktionskolonnen mit geordneten Packungen (Pfennig et al., 2004) und gerührten Einbauten (Kalem et

al., 2011) in ReDrop verwendet. Das Modell von Klinger (2008) zur Beschreibung von Koaleszenz in pulsierten Füllkörperkolonnen, die auch im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, basiert ebenfalls auf der Beschreibung der Koaleszenzzeit für einen einzelnen Tropfen. Anstelle von Gl. 6-3 gibt Klinger (2008) aber eine empirische Korrelation in Abhängigkeit von Hold-up, Tropfendurchmesser und wiederum eines stoffsystemspezifischen Parameters  $C_K$  an, nach der gilt:

$$t_K = \frac{1}{C_K d^{\kappa_1} \varepsilon^{\kappa_2}}, \quad (6-4)$$

wobei Klinger (2008) den Exponenten  $\kappa_1 = 0$  setzt und damit keinen Durchmesser einfluss berücksichtigt. Den Einfluss des Hold-ups gibt sie wiederum als umgekehrt proportional zur Koaleszenzzeit mit  $\kappa_2 = 1$  an. Den Koaleszenzparameter  $C_K$  erhält Klinger (2008) für jedes Stoffsystem durch Anpassung an ihre experimentellen Ergebnisse mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Messzelle.

## 6.2 Koaleszenzrate

Die meisten Autoren verwenden zur Koaleszenzmodellierung die Koaleszenzrate. Dabei wird immer die Wahrscheinlichkeit bestimmt, ob zwei Tropfen mit den Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  miteinander koaleszieren. Die Modelle für die Koaleszenzrate in der Literatur können danach unterschieden werden, ob es sich um empirische, semiempirische oder physikalische Modelle handelt.

Die ersten Modelle zur Beschreibung der Koaleszenz wurden basierend auf experimentellen Ergebnissen aus Untersuchungen in Rührkesseln erstellt und werden demnach zu den empirischen Modellen gezählt. Madden und Damarell (1962) geben dazu als erste eine Korrelation für die Berechnung der Koaleszenzrate in Rührkesseln an, wobei diese eine Funktion des Hold-ups und der Rührerdrehzahl  $N_R$  ist:

$$\omega = N_R^{2,4} \varepsilon^{0,5}. \quad (6-5)$$

Dieses Modell wurde dann von verschiedenen Autoren übernommen (Miller et al., 1963, Howarth, 1964) oder erweitert (z.B. Mlynek und Resnick, 1972, Laso et al., 1987, Konno et al., 1988, Wright und Ramkrishna, 1994). Ähnliche Ansätze wurden auch basierend auf Experimenten in Kühni-Kolonnen (Kentish et al., 1998) und pulsierten Siebboden-Kolonnen (Garg und Pratt, 1984) angegeben. Ebenso wurde von Hamilton und Pratt (1980, 1984) durch Verwendung von zuvor eingefärbten Tropfen, die bei Koaleszenz ihre Farbe wechselten, eine Korrelation für die Koaleszenzrate in pulsierten Füllkörperkolonnen entwickelt. Wie bei Klinger (2008) ist auch hier die Koaleszenzrate eine Funktion des Hold-ups und des Tropfendurchmessers, allerdings erhielten Hamilton und Pratt (1980, 1984) durch Anpassung an die experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen andere Werte für die Exponenten dieser beiden Größen:

$$\omega = C_{HP} d^{-0,36} \varepsilon^{-0,5}. \quad (6-6)$$

Ein Nachteil der empirischen Korrelationen ist, dass sie nur für das von den Autoren verwendete Stoffsystem gelten. Casamatta und Vogelpohl (1985) schlagen daher ein semi-empirisches Modell vor, nach dem die Koaleszenz in Extraktionskolonnen von zwei Mechanismen abhängig ist, die durch zwei Terme berücksichtigt werden:

$$\omega = C_{\text{KCD}}(d)V(d_1)V(d_2) + C_{\text{KCE}}\pi\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 |v_{\text{sed},1} - v_{\text{sed},2}|. \quad (6-7)$$

Der erste Term beschreibt dabei die zufällige Koaleszenz von zwei Tropfen aufgrund von Turbulenzen und der zweite Term berücksichtigt Koaleszenz aufgrund von unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten. Da kleinere Tropfen langsamer sedimentieren als große Tropfen, können diese von den größeren Tropfen „eingeholt“ werden und ein Koaleszenzereignis kann eintreten.

Die meisten Autoren verwenden ein physikalisches Modell für die Koaleszenzrate. In Anlehnung an die in Kapitel 2.1 beschriebenen Schritte, nach denen ein Koaleszenzvorgang abläuft, basieren die physikalischen Modelle dabei auf der Annahme, dass für ein Koaleszenzereignis zwei Bedingungen erfüllt sein müssen: Zunächst müssen die Tropfen miteinander in Kontakt treten, d.h. sie müssen kollidieren. Dieser Vorgang wird durch die Kollisionsrate  $h_{\text{Kollision}}$  beschrieben. Anschließend können sich die Tropfen entweder trennen und keine Koaleszenz erfolgt oder das Koaleszenzereignis tritt ein. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei Tropfen nach der Kollision auch miteinander koaleszieren, wird mit der Koaleszenzeffizienz  $\lambda$  abgebildet. Die Koaleszenzrate pro Zeiteinheit wird demnach durch das Produkt dieser beiden Teilschritte ermittelt:

$$\omega = h_{\text{Kollision}}\lambda \quad (6-8)$$

Wie bei den empirischen Modellen basieren viele physikalische Modelle auf Untersuchungen in Rührkesseln, wurden aber anschließend von anderen Autoren auch für die Modellierung von Extraktionskolonnen verwendet (z.B. Simon, 2004, Arimont, 1997). Im Folgenden werden daher Modelle zur Beschreibung der Kollisionsrate und der Koaleszenzeffizienz diskutiert, wobei auch Modelle berücksichtigt werden, die zur Beschreibung der Koaleszenz in Rührkesseln dienen (Kopriwa et al., 2012).

## 6.2.1 Kollisionsrate

Die Kollisionsrate  $h_{\text{Kollision}}$  gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass zwei Tropfen in einer Zeiteinheit und in einem festgelegten Höhenelement der Kolonne koaleszieren. Während Chesters (1991) dazu die Kollisionsrate pro Zeiteinheit und Volumen angibt, ist diese nach der Definition von Coulaloglou und Tavlarides (1977) nur eine Funktion pro Zeit. Beide Formen für die Kollisionsrate lassen sich aber durch Multiplikation mit dem betrachteten Volumenelement leicht ineinander umrechnen.

Bei allen Modellen zur Kollisionsrate für die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird davon ausgegangen, dass Kollisionen aufgrund von turbulenten Wirbeln in der umgebenden kontinuierlichen Phase auftreten. Im Folgenden wird daher zunächst die Gleichung für die Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen beschrieben, bevor anschließend auf Erweiterungen dieser Gleichung und weitere Ursachen für Kollisionen eingegangen wird.

### Kollisionen aufgrund von Turbulenzen

Die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, dass zwei Tropfen aufgrund von Turbulenzen miteinander kollidieren, erfolgt in Anlehnung an die kinetische Gastheorie mit Hilfe der Vorstellung eines Stoßzylinders. Zur Erläuterung des Stoßzylinders sei zunächst angenommen, dass alle Tropfen denselben Durchmesser  $d$  besitzen und dass nur 1 Tropfen betrachtet wird, der sich frei bewegt, während sich die anderen Tropfen nicht bewegen, wie im linken Teil von Abb. 6-1 dargestellt.

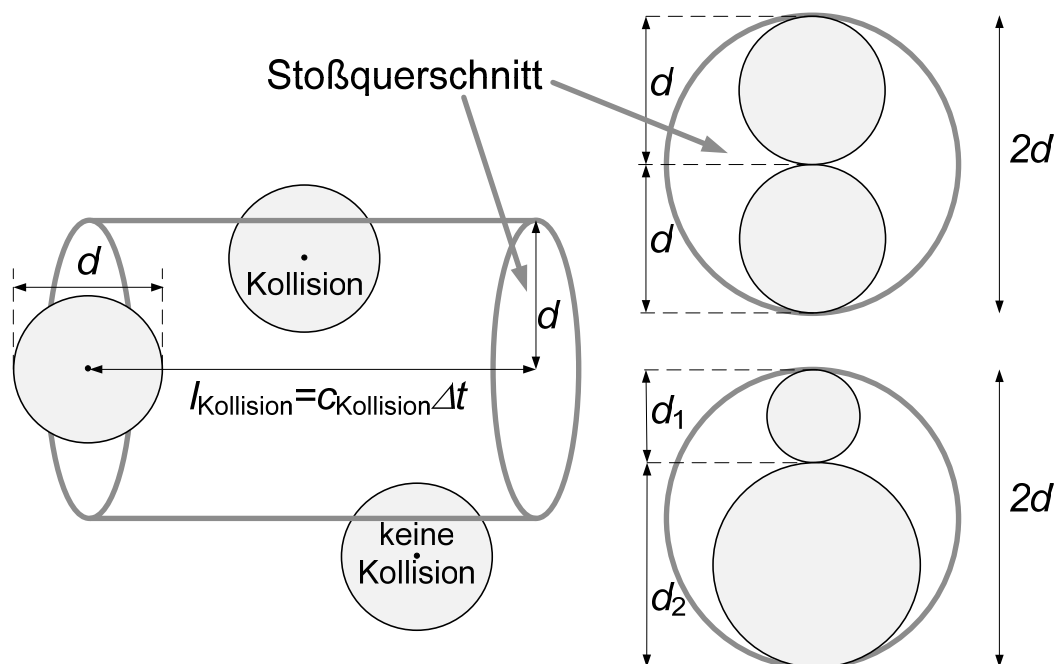


Abb. 6-1: Schematische Darstellung des Stoßzylinders und Stoßquerschnitts zur Modellierung der Kollisionsrate, eigene Darstellung nach Jacobsen et al., 2005 und Schärfl et al., 2009

Der Weg, der von dem einen sich bewegenden Tropfen dann pro Zeitschritt zurückgelegt wird und der auch die Länge des Stoßzylinders ist, ist in Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $c_{\text{Kollision}}$  des Tropfens dann damit:

$$l_{\text{Kollision}} = c_{\text{Kollision}} \Delta t. \quad (6-9)$$

Der Tropfen kollidiert genau dann mit einem anderen Tropfen, wenn der Schwerpunkt des anderen Tropfens innerhalb des Stoßzylinders liegt. Damit ergibt sich, wie auch im oberen Bild in Abb. 6-1 rechts gezeigt, für die Querschnittsfläche des Stoßzylinders bei gleich großen Tropfen:

$$A_{\text{Stoß,gleich}} = \frac{\pi}{4} (2d)^2. \quad (6-10)$$

Alle Tropfen, die sich innerhalb des Stoßzylinders mit dem Volumen

$$V_{\text{Stoß}} = l_{\text{Kollision}} A_{\text{Stoß,gleich}} \quad (6-11)$$

befinden, kollidieren demnach miteinander (Jacobsen et al., 2005). Die Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen, die die Wahrscheinlichkeit einer Kollision pro Zeitschritt angibt, ist daher definiert als:

$$h_{\text{Kollision,turb}} = c_{\text{Kollision}} A_{\text{Stoß}}. \quad (6-12)$$

Da aber in einer Extraktionskolonne Tropfen mit verschiedenen Durchmessern vorliegen, ist der Stoßquerschnitt für zwei Tropfen mit unterschiedlichen Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  anzupassen. Wie schematisch im unteren Bild in Abb. 6-1 zu erkennen ist, gilt für den Stoßquerschnitt von zwei Tropfen mit den Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$ :

$$A_{\text{Stoß}} = \frac{\pi}{4} (d_1 + d_2)^2. \quad (6-13)$$

Während von den meisten Autoren (Bapat et al., 1983, Alopaeus et al., 1999, Tsouris und Tavlarides, 1994, Jacobsen et al., 2005, Simon, 2004) auch die in Gl. 6-13 angegebene Form für den Stoßquerschnitt verwendet wird, ist in einigen Quellen (z.B. Coualoglou und Tavlarides, 1977) auch eine Form zu finden, bei der für den Durchmesser der Querschnittsfläche anstelle des in der Klammer in Gl. 6-13 angegebenen Ausdrucks der Term  $(d_1^2 + d_2^2)$  verwendet wird. Wie anhand von Abb. 6-1 gezeigt, stimmt dieser Zusammenhang aber nicht mit der sich aus der Modellvorstellung des Stoßzylinders ergebenden Querschnittsfläche überein.

Neben der Beschreibung von Tropfen mit verschiedenen Durchmessern ist außerdem zu berücksichtigen, dass sich alle Tropfen im betrachteten Volumenelement bewegen können. Daher ist für die Geschwindigkeit der Kollision die Relativgeschwindigkeit für die beiden Tropfen nach Coualoglou und Tavlarides (1977)

$$c_{\text{Kollision}} = (c_1^2 + c_2^2)^{1/2} \quad (6-14)$$

einzusetzen. Für die Geschwindigkeiten  $c_1$  und  $c_2$  der beiden Tropfen wird dabei von den meisten Autoren die von Coualoglou und Tavlarides (1977) vorgeschlagene Beziehung

$$c_i^2 = C_{\text{Kollision,CT}} \Psi^{2/3} d_i^{2/3} \quad (6-15)$$

verwendet, die auf der Theorie der lokalen, isotropen Turbulenz von Kolomogoroff (1941) basiert. Diese ist dabei abhängig von dem untersuchten Stoffsystem, dessen Einfluss durch die Konstante  $C_{\text{Kollision,CT}}$  erfasst wird, den Tropfendurchmessern und dem Energieeintrag  $\Psi$ . Einsetzen von Gln. 6-13 bis 6-15 in Gl. 6-12 führt damit zu



$$h_{\text{Kollision,turb}} = C_{\text{Kollision,CT}} (d_1 + d_2)^2 \Psi^{1/3} \left( d_1^{2/3} + d_2^{2/3} \right)^{1/2} \quad (6-16)$$

für die Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen. Eine andere Beziehung für die turbulente Geschwindigkeit ist die Korrelation von Kuboi et al. (1972a,b):

$$c_i^2 = \left( \frac{8\pi}{3} \right)^{1/2} (\Psi d_i)^{1/3}. \quad (6-17)$$

Eine Übersicht zu weiteren Gleichungen in der Literatur für die Kollisionsrate bei Verwendung anderer Formulierungen für die Kollisionsgeschwindigkeit werden von Chesters (1991) und Tavlarides und Stamatoudis (1981) angegeben.

### Erweiterungen für die Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen

Die Gleichung der Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen in Gl. 6-12 wird bei allen Autoren verwendet, die ein physikalisches Modell für die Koaleszenzrate annehmen. In einigen Literaturquellen werden aber zusätzlich Erweiterungen für Gl. 6-12 zur Berücksichtigung weiterer Einflussfaktoren angegeben.

Eine rein empirische Erweiterung wird von Coulaloglou und Tavlarides (1977) vorgeschlagen. Die Autoren stellten durch Anpassung an experimentelle Daten fest, dass die experimentellen Ergebnisse besser getroffen werden können, wenn die Kollisionsrate zusätzlich mit einem sogenannten „Dämpfungsfaktor“  $(1 + \varepsilon)^{-1}$  multipliziert wird. Durch Erweiterung der Kollisionsrate in Gl. 6-16 ergibt sich damit:

$$h_{\text{Kollision,turb}} = C_{\text{Kollision,CT}} (d_1 + d_2)^2 \frac{\Psi^{1/3}}{1 + \varepsilon} \left( d_1^{2/3} + d_2^{2/3} \right)^{1/2}, \quad (6-18)$$

wobei in Gl. 6-18 anstelle der ursprünglich von Coulaloglou und Tavlarides (1977) angegebenen, falschen Form für den Stoßquerschnitt der korrekte Ausdruck nach Gl. 6-13 eingesetzt wurde.

Außerdem sind in der Literatur für die Beschreibung von Gas-Flüssig-Dispersionen Modelle zu finden, die den Einfluss der Wirbelstärke beschreiben. Für die zuvor genannten Modelle wird davon ausgegangen, dass alle Tropfen von den turbulenten Wirbeln der kontinuierlichen Phase mitgerissen werden und dadurch mit anderen Tropfen koaleszieren können. Ab einer bestimmten Tropfengröße werden die Tropfen aber nicht mehr durch die Wirbel erfasst. Dieser Einfluss wird bei Colin et al. (2004) dadurch berücksichtigt, dass die Kollision aufgrund von Turbulenz nur dann erfolgen kann, wenn der Tropfendurchmesser eine integrale Turbulenzlänge nicht überschreitet. Nach Wu et al. (1998) wird die Kollisionswahrscheinlichkeit in Gl. 6-12 durch Multiplikation mit einem Faktor verkleinert, der die Wirbelstärke ins Verhältnis zur Blasengröße setzt. Ebenfalls eine Reduzierung der Kollisionsrate führen Wang et al. (2005a, b) durch eine empirische Korrelation ein, die das Verhältnis vom Blasenabstand zur mittleren Weglänge berücksichtigt. Eine Diskussion der verschiedenen Ansätze zum Einfluss der Wirbelstärke erfolgt bei Liao und Lucas (2010).

Ein weiterer Einfluss ist die Reduzierung des freien Volumens durch andere Tropfen. Mit zunehmendem Hold-up wird das freie Volumen in der Kolonne reduziert, so dass der freie Raum für die Tropfenbewegung ebenfalls geringer wird, wodurch wiederum die Anzahl an Tropfenkollisionen steigt. Liao und Lucas (2010) berücksichtigen diesen Effekt durch Multiplikation der Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen mit einem Faktor  $\gamma$  und vergleichen die Modelle verschiedener Autoren für diesen Faktor. In Tab. 6-1 sind die vier bei Liao und Lucas (2010) diskutierten sowie drei weitere Korrelationen aus der Literatur für die Berücksichtigung der Reduzierung des freien Volumens durch steigenden Hold-up gezeigt.

Literaturquelle	$\gamma$	$\varepsilon_{\max}$
Millies und Mewes (1996, 1999)	$\frac{1}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon}$	0,6
Wu et al. (1998)	$\frac{1}{\varepsilon_{\max}^{1/3} \left( \varepsilon_{\max}^{1/3} - \varepsilon^{1/3} \right)}$	0,8
Carrica et al. (1999)	$\frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon}$	-
Hibiki und Ishii (2000), Hibiki et al. (2001)	$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon}$	0,741
Lehr et al. (2002)	$\exp \left( - \left( \frac{\varepsilon_{\max}^{1/3}}{\varepsilon^{1/3}} - 1 \right)^2 \right)$	0,6
Wang et al. (2005a, b)	$\frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon}$	0,8
Carnahan und Starling (1969)	$\frac{2 - \varepsilon}{2(1 - \varepsilon)^3}$	-

Tab. 6-1: Übersicht zu verschiedenen Korrelationen zur Berücksichtigung der Reduzierung des freien Volumens bei der Kollisionsrate, Erweiterung der Übersicht von Liao und Lucas (2010)

Bei den ersten sechs Korrelationen in Tab. 6-1 handelt es sich um Ansätze, die in der Literatur zur Beschreibung von Gas-Flüssig-Dispersionen verwendet werden. Nach diesen Ansätzen ist die Reduzierung des freien Volumens abhängig vom maximal möglichen Hold-up  $\varepsilon_{\max}$ , wobei auch für die Größenordnung von  $\varepsilon_{\max}$  unterschiedliche Angaben in der Literatur zu finden sind.

Die Gleichung von Carnahan und Starling (1969) aus Tab. 6-1 wird dagegen von verschiedenen Autoren (Goldschmidt et al., 2002, Kantak et al., 2009, Wang et al.,

2009b) für die Beschreibung des Einflusses des freien Volumens auf die Kollisionswahrscheinlichkeit in Wirbelschichtbetten verwendet. Bei dieser Gleichung handelt es sich eigentlich um einen Ausdruck für den Kontaktwert der radialen Verteilungsfunktion für eine thermische Zustandsgleichung harter Kugeln, die auch bereits für die Beschreibung von flüssigen Mischungen eingesetzt wurde. Eine Erweiterung dieser Gleichung wurde später von Boublik (1970) und Mansoori et al. (1971) für die Beschreibung von Teilchen mit unterschiedlichen Durchmessern vorgestellt. Sie geben für die radiale Verteilungsfunktion an der Stelle  $r=d$  an, die zur Bestimmung der Reduzierung des freien Volumens verwendet werden kann, dass gilt:

$$\gamma = \frac{1}{1-\xi_3} - \frac{6\xi_2 r_i r_j}{(1-\xi_3)^2 (r_i + r_j)} + \frac{8\xi_2 r_i^2 r_j^2}{(1-\xi_3)^3 (r_i^2 + r_j^2)}, \quad (6-19)$$

wobei  $r_i$  und  $r_j$  die Radien der beiden betrachteten Teilchen sind und  $\xi_2$  und  $\xi_3$  wie folgt ermittelt werden können:

$$\xi_m = \frac{\pi N \sum_i x_i (2r_i)^m}{6V}, \quad (6-20)$$

hierbei ist  $N$  die Gesamtanzahl an Teilchen im betrachteten Volumen  $V$  und  $x_i$  der Anteil an Teilchen der verschiedenen Durchmesserklassen. Die Gleichung von Boublik (1970) und Mansoori et al. (1971), die auch bei Wang et al. (2009b) als die geeignetste Korrelation für die Beschreibung der Kollisionswahrscheinlichkeit in Wirbelschichtbetten angegeben wird, erlaubt damit eine genaue Berücksichtigung der Reduzierung des freien Volumens in Abhängigkeit der Tropfengröße.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass alle Autoren für die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Tropfen aufgrund von Turbulenzen kollidieren, übereinstimmend Gl. 6-12 angeben, lediglich für die Kollisionsgeschwindigkeit finden sich unterschiedliche Formen in der Literatur. In neueren Quellen ist außerdem beschrieben, dass der Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Wirbelstärke und besonders der Einfluss der Reduzierung des freien Volumens durch steigenden Hold-up auf die Kollisionswahrscheinlichkeit durch Turbulenzen zu berücksichtigen sind. Die Berücksichtigung dieser Einflussfaktoren erfolgt durch Multiplikation mit einem Faktor, durch den dann die Kollisionswahrscheinlichkeit im Fall der Wirbelstärke verringert oder im Fall der Reduzierung des freien Volumens erhöht wird.

### Weitere Ursachen für Kollisionen

Turbulente Wirbel werden in der Literatur am häufigsten als Ursache für Tropfenkollisionen angegeben. Dennoch gibt es auch andere mögliche Ursachen von Tropfenkollisionen und insbesondere für Gas-Flüssig-Dispersionen werden von verschiedenen Autoren auch weitere Einflussgrößen berücksichtigt, die zu Tropfenkollisionen führen können. Diese werden aber bislang für Flüssig-Flüssig-Dispersionen meist vernachlässigt. Werden mehrere Einflüsse berücksichtigt, so ergibt sich die gesamte

Kollisionswahrscheinlichkeit aus der Summe der einzelnen Einflüsse, die als Kollisionsursache berücksichtigt werden:

$$h_{\text{Kollision,ges}} = \sum_i h_{\text{Kollision},i} \quad (6-21)$$

Eine weitere Ursache für Kollisionen, die besonders beim Aufstieg von Blasen in einer Flüssigkeit beobachtet wird, ist die Kollision aufgrund von Wirbelbildung hinter Blasen (englisch: wake entrainment). Beim Aufstieg von Blasen in einer Kolonne entstehen hinter den aufsteigenden Blasen Wirbel, d.h. die Flüssigkeit unterhalb der Blase wird nach oben beschleunigt. Wenn eine andere Blase in diesen Wirbel eintritt, wird die Blase beschleunigt und es kann eine Kollision mit der Blase stattfinden, die den Wirbel erzeugt. Derartige Kollisionen wurden auch in Experimenten nachgewiesen (deNevers und Wu, 1971, Stewart, 1995) und sind von verschiedenen Autoren für Gas-Flüssig-Dispersionen berücksichtigt (z.B. Wu et al., 1998, Wang et al., 2005a,b, Hibiki et al., 2001, Kalkach-Navarro et al., 1994, Collela et al., 1999). Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion kann dieser Einfluss allerdings meist vernachlässigt werden, da mit den Einbauten und dem Energieeintrag diesem Effekt entgegen gewirkt wird.

Auch hauptsächlich im Fall von Gas-Flüssig-Dispersionen sind Kollisionen aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten zu berücksichtigen. Für die Kollisionen aufgrund von Turbulenzen wird angenommen, dass die Tropfen zwar durch die Wirbel beeinflusst werden, aber nicht komplett von der Bewegung der kontinuierlichen Phase mitgerissen werden. Dies führt zu einer zufälligen Tropfenbewegung, weshalb die Modellierung basierend auf der kinetischen Gastheorie erfolgt. Diese Annahme ist aber nur dann gültig, wenn die Tropfen größer sind als die Kolomogoroff-Länge. Kleinere Tropfen dagegen werden komplett vom Geschwindigkeitsfeld und damit den turbulenten Wirbeln erfasst und folgen damit generell der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase (Tavlarides und Stamatoudis, 1981). Treten dann in der kontinuierlichen Phase Geschwindigkeitsgradienten auf, so können Tropfenkollisionen entstehen (Friedlander, 1977, Jacobsen et al., 2005). Prince und Blanch (1990) nehmen dabei eine laminare Scherung auch für größere Tropfen an: Bei hohen Volumenströmen an disperser Phase können sich Blasen vermehrt im Zentrum der Kolonne ansammeln. Der höhere Hold-up in der Kolonnenmitte kann dann zu einer entgegen gerichteten Blasenströmung an der Kolonnenwand führen und dadurch können wiederum Kollisionen auftreten.

Als letzte mögliche Ursache für Tropfenkollisionen ist die Kollision aufgrund von unterschiedlichen Tropfensedimentationsgeschwindigkeiten zu nennen. Laut Tavlarides und Stamatoudis (1981) und Liao und Lucas (2010) ist die Tropfenkollision aufgrund unterschiedlicher Aufstiegsgeschwindigkeiten aber nur relevant, wenn die Dichteunterschiede zwischen den beiden Phasen hoch sind und nach Tavlarides und Stamatoudis (1981) sei daher auch diese Ursache für Tropfenkollisionen bei der Flüssig-

Flüssig-Extraktion vernachlässigbar. Diese Aussage stimmt auch mit Untersuchungen von Simon und Bart (2001) sowie Mohanty und Vogelpohl (1997) überein, die Untersuchungen in einer Einzeltropfenmesszelle bzw. einer pulsierten Siebboden-Kolonnen durchgeführt haben. Beide Autoren stellten dabei fest, dass die Kollisionen aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu Kollisionen verursacht durch Turbulenzen vernachlässigbar seien. Eckstein und Vogelpohl (1999) geben dagegen Wahrscheinlichkeiten von bis zu 18 % für Kollisionen aufgrund unterschiedlicher Aufstiegsgeschwindigkeiten für das System n-Butylacetat (d) + Wasser (c) an. Bei Berücksichtigung der Kollision aufgrund von unterschiedlichen Aufstiegsgeschwindigkeiten geben alle Autoren übereinstimmend (Casamatta und Vogelpohl, 1985, Prince und Blanch, 1990, Jacobsen et al., 2005, Wang et al., 2005a,b) folgende Beziehung an:

$$h_{\text{Kollision, sed}} = C_{\text{Kollision, sed}} A_{\text{Stoß}} (v_{\text{sed,1}} - v_{\text{sed,2}}), \quad (6-22)$$

wobei die Querschnittsfläche  $A_{\text{Stoß}}$  wiederum nach Gl. 6-13 bestimmt werden kann und  $v_{\text{sed,1}}$  und  $v_{\text{sed,2}}$  die Sedimentationsgeschwindigkeiten der beiden kollidierenden Tropfen sind. Während einige Autoren (Prince und Blanch, 1990, Jacobsen et al., 2005) die Konstante  $C_{\text{Kollision, sed}}$  zu 1 setzen, wird diese von Wang et al. (2005a, b) auf 0,5 gesetzt und von Casamatta und Vogelpohl (1985) an experimentelle Werte angepasst.

Insgesamt lässt sich damit festhalten, dass neben Kollisionen aufgrund von Turbulenzen auch Kollisionen aufgrund von Wirbelbildung hinter Blasen bzw. Tropfen, Geschwindigkeitsgradienten in der kontinuierlichen Phase und unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten auftreten können. Diese Effekte werden in der Literatur aber hauptsächlich für Gas-Flüssig-Dispersionen beschrieben und sind, wie bereits diskutiert, bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion meist vernachlässigbar. Lediglich Tropfenkollisionen aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten konnten von einigen Autoren als weitere Ursache für Kollisionen festgestellt werden. Während die Unterschiede in den Sedimentationsgeschwindigkeiten von Tropfen, die etwa einen Durchmesser von 1,5 mm und größer aufweisen nur gering sind (Henschke et al., 2000), sind jedoch kleinere Tropfen deutlich langsamer. Treten daher in einer Extraktionskolonne verstärkt kleinere Tropfen auf, so können Kollisionen dieser kleineren Tropfen mit größeren Tropfen aufgrund der Unterschiede in den Sedimentationsgeschwindigkeiten auftreten.

## 6.2.2 Koaleszenzeffizienz

Zur Bestimmung der Koaleszenzrate in Gl. 6-8 ist neben der Kollisionsrate außerdem die Koaleszenzeffizienz zu ermitteln. Da mit der Koaleszenzeffizienz angegeben wird, wie wahrscheinlich es ist, dass zwei Tropfen nach einer Kollision anschließend auch koaleszieren, beschreibt die Koaleszenzeffizienz damit das Verhältnis von koaleszierten zu kollidierten Tropfen. In der Literatur existieren dabei zwei unterschiedli-

che Ansätze für die Koaleszenzeffizienz, das Filmdrainage-Modell und das Energie-Modell.

Das Filmdrainage-Modell für die Koaleszenzeffizienz basiert dabei auf der in Kapitel 5.1 beschriebenen Modellierung des Filmdrainage-Vorgangs, also des Ausfließens des Films an kontinuierlicher Phase. Da nicht alle Kollisionsereignisse zu einem Koaleszenzvorgang führen, nehmen Shinnar und Church (1960, 1961) an, dass eine Kraft auf die Tropfen wirkt, die dazu führt, dass die Tropfen wieder voneinander getrennt werden. Sie geben dazu an, dass die Tropfen während der Filmdrainage durch eine Adhäsionskraft zusammengehalten werden, die gleich ist wie die Adhäsionsenergie zwischen zwei Kugeln. Aufgrund von turbulenten Druckfluktuationen in der umgebenden kontinuierlichen Phase wirkt aber auch eine kinetische Energie auf die Tropfen. Wenn diese kinetische Energie größer ist als die Adhäsionsenergie, so werden die Tropfen wieder getrennt, ansonsten findet Koaleszenz statt. Basierend auf dieser Vorstellung nehmen Ross und Curl (1973) an, dass die turbulenten Druckfluktuationen der kontinuierlichen Phase zufällig auftreten. Daher tritt ein Koaleszenzereignis genau dann ein, wenn die Kontaktzeit der beiden Tropfen,  $t_{\text{Kontakt}}$ , länger ist als die Zeit, die für den Filmdrainage-Vorgang notwendig ist. Eine Vereinfachung des Ansatzes von Ross und Curl (1973) durch Coulaloglou und Tavlarides (1997) führt damit zu folgender Formulierung für die Koaleszenzeffizienz:

$$\lambda = \exp\left(-\frac{t_{\text{drainage}}}{t_{\text{Kontakt}}}\right), \quad (6-23)$$

die auch in der Literatur bei Verwendung des Filmdrainage-Modellansatzes üblicherweise angegeben wird. Da gemäß der Filmdrainage-Vorstellung ein Koaleszenzvorgang erst dann auftreten kann, wenn eine kritische Schichtdicke  $h_{\text{crit}}$  erreicht ist, bei der der Film einreißt, können spontane Koaleszenzereignisse mit dem Filmdrainage-Modell nicht erklärt werden. Außerdem gibt Howarth (1964) an, dass die Adhäsionskraft deutlich geringer sei als die turbulenten Kräfte und damit zu niedrig, um zum Koaleszenzvorgang zu führen. Er nimmt stattdessen an, dass Koaleszenz dann eintritt, wenn die relative Geschwindigkeit zwischen den Tropfenschwerpunkten einen kritischen Wert überschreitet. Basierend auf dieser Vorstellung schlägt Sovová (1981) einen Ansatz für Rührkessel vor, nach dem zwei Tropfen dann koaleszieren, wenn die kinetische Kollisionsenergie  $E_{\text{kin}}$  größer ist als die Grenzflächenenergie  $E_{\sigma}$ , die die Energie beschreibt, die für die Verformung der beiden Tropfen notwendig ist. Damit ergibt sich für die Koaleszenzeffizienz nach dem Energie-Modell von Sovová (1981):

$$\lambda = \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{E_{\text{kin}}}\right). \quad (6-24)$$

Die Formulierung der Koaleszenzeffizienz nach dem Energiemodell ist daher ähnlich der Modellvorstellung nach dem Boltzmann-Prinzip, bei dem die Wahrscheinlichkeit

ermittelt wird, dass Moleküle von Zustand 1 in Zustand 2 übergehen. Dabei wird die Energiedifferenz der beiden Zustände, die nach der Modellvorstellung im Energiemodell der zu überwindenden Grenzflächenenergie entspricht, ins Verhältnis zu der zur Verfügung stehenden kinetischen Energie gesetzt (z.B. Stephan et al., 2010).

Beide Modellvorstellungen für die Koaleszenzeffizienz werden im Folgenden genauer betrachtet.

### Energiemodell

Durch Einsetzen der entsprechenden Formulierungen für die kinetische Energie und die Grenzflächenenergie in Gl. 6-24 erhält Sovová (1981)

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -C_{EM} \frac{\sigma(d_1^2 + d_2^2)(d_1^3 + d_2^3)}{\rho_d N_R^2 D_R^{4/3} d_1^3 d_2^3 (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})} \right), \quad (6-25)$$

wobei  $N_R$  die Rührerdrehzahl ist. Allerdings gibt Sovová (1983) in einer späteren Publikation an, dass der Term  $(d_1^2 + d_2^2)$  im Zähler durch den Ausdruck  $\min(d_1^2; d_2^2)$  zu ersetzen ist, da ansonsten die Koaleszenzeffizienz für kleine Tropfen zu niedrig ist. Tsouris und Tavlarides (1994) erhalten unter Verwendung von anderen Beziehungen für die kinetische Energie und die Grenzflächenenergie durch Einsetzen in Gl. 6-24 dagegen:

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -C \frac{\sigma(d_1^2 + d_2^2)}{\rho_d N_R^2 D_R^{4/3} (d_1^{11} + d_2^{11})} \right). \quad (6-26)$$

### Filmdrainage-Modell

Zwar ist mit dem Filmdrainage-Modell eine Beschreibung von spontanen Koaleszenzereignissen, die auch in Experimenten beobachtet werden (Kuboi et al., 1972b, Park und Blair, 1975), nicht möglich, dennoch wird dieses Modell in der Literatur zur Beschreibung der Koaleszenzeffizienz am häufigsten verwendet. Wie aus Gl. 6-23 zu erkennen, sind für die Bestimmung der Koaleszenzeffizienz nach dem Filmdrainage-Modell die Kontaktzeit  $t_{\text{kontakt}}$  der Tropfen und die Filmdrainage-Zeit  $t_{\text{drainage}}$  zu ermitteln. Auch für diese beiden Größen existieren wiederum unterschiedliche Ansätze in der Literatur, die im Folgenden genauer beschrieben werden.

In Tab. 6-2 ist eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit näher betrachteten Modelle zur Bestimmung der Kontaktzeit gegeben. Weitere Korrelationen sind auch bei Liao und Lucas (2010) zu finden. Am weitesten in der Literatur verbreitet ist der Modellansatz nach Coulaloglou und Tavlarides (1977), bei dem angenommen wird, dass die Kontaktzeit von zwei Tropfen proportional zu den Geschwindigkeitsfluktuationen der Wirbel ist, wozu ein erstmals von Levich (1962) vorgeschlagener Ansatz verwendet wird. Diese Gleichung (Gl. 6-27) wird auch von Prince und Blanch (1990), Liu und Li (1999) und Simon (2004) für die Ermittlung der Kontaktzeit übernommen.

Weitere Modelle werden von Chesters (1991) (Gl. 6-28) und Tsouris und Tavlarides (1994) (Gl. 6-29) vorgeschlagen und werden von den jeweiligen Autoren dann für die Bestimmung der Koaleszenzeffizienz nach dem Filmdrainage-Modell eingesetzt.

Gleichung	verwendet von	Gleichungsnummer
$t_{\text{Kontakt}} = \frac{(d_1 + d_2)^{2/3}}{\Psi^{1/3}}$	Coulaloglou und Tavlarides (1977), Prince und Blanch (1990), Liu und Li (1999), Simon (2004)	(6-27)
$t_{\text{Kontakt}} = \left( \frac{\eta_c}{\Psi \rho_c} \right)^{1/2}$	Chesters (1991)	(6-28)
$t_{\text{Kontakt}} = \left( \frac{2,5N_R D_R}{0,08D_R (D_{\text{ves}}^2 H_{\text{ves}})^{1/3}} \right)^{-1}$	Tsouris und Tavlarides (1994)	(6-29)

Tab. 6-2: Übersicht über verschiedene Modelle zur Bestimmung der Kontaktzeit

Wie in Kapitel 5.1 erläutert, sind für die Beschreibung der Filmdrainage-Zeit zahlreiche Korrelationen in der Literatur zu finden. Diese unterscheiden sich darin, welche Annahmen für die Phasengrenzenbeschaffenheit und für die Tropfenverformung getroffen werden. Alle Korrelationen führen aber immer zu einer Abhängigkeit zwischen der Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und der auf den Tropfen wirkenden Kraft. Die Beziehungen, die sich bei Annahme einer starren Phasengrenze ergeben, die bei den meisten technischen Systemen vorliegt, sind in Tab. 9-12 angegeben. Nachdem so ein Zusammenhang zwischen der Kraft und der Tropfenannäherungsgeschwindigkeit hergestellt ist, erfolgt im nächsten Schritt eine Integration über die Schichtdicke  $h$  und die für die Annäherung benötigte Zeit  $t$ . Die dazu durchzuführenden Schritte werden im Folgenden ausgehend von einer asymmetrischen Dimple-Bildung bei der Tropfenverformung erläutert, für die die in Gl. 5-14 angegebene Beziehung zwischen Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und Kraft gilt. Durch Integration ergibt sich für Gl. 5-14 dann folgende Beziehung für die Filmdrainage-Zeit:

$$t_{\text{Drainage}} = t - t_0 = \left( \frac{1}{h_{\text{crit}}^{0,5}} - \frac{1}{h_0^{0,5}} \right) \frac{3\pi\eta_c R_a^{2,5}}{2R_F \sigma_S^*}. \quad (6-30)$$

Je nachdem, welche Annahmen für die Phasengrenzenbeschaffenheit und die Tropfenverformung getroffen wurden, wird so eine Beziehung zwischen der Filmdrainage-Zeit und der kritischen Schichtdicke  $h_{\text{crit}}$ , bei der der Film einreißt, dem Radius im Bereich der Tropfenverformung  $R_F$ , den Stoffsystemeigenschaften und entweder der Kraft  $F$  oder dem Radius  $R_a$  hergestellt. Ausgehend von diesem Zusammenhang werden dann von unterschiedlichen Autoren wiederum verschiedene Annahmen ge-



treffen, die in Abb. 6-2 zusammenfassend dargestellt sind und im Folgenden genauer diskutiert werden.

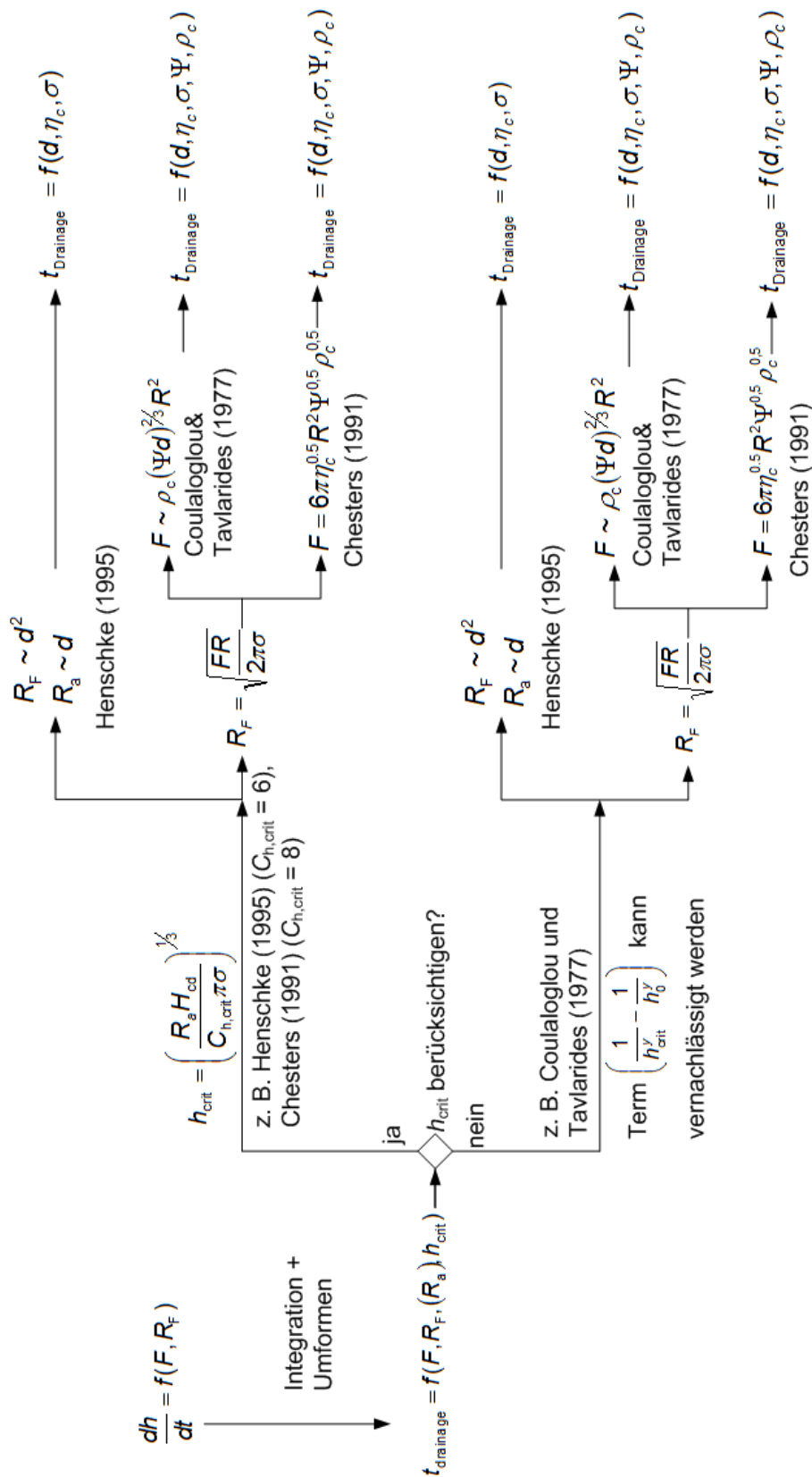


Abb. 6-2: Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung der Filmdrainage-Zeit für Extraktionskolonnen

Im ersten Schritt ist zu prüfen, wie der Term

$$\left( \frac{1}{h_{\text{crit}}^y} - \frac{1}{h_0^y} \right) \quad (6-31)$$

für die weiteren Schritte zu berücksichtigen ist, wobei der Exponent  $y$  je nach Modellvorstellung unterschiedlich ist. Bei Annahme einer starren Phasengrenze und einer asymmetrischen Dimple-Bildung ergibt sich  $y$  zu 0,5, wie aus Gl. 6-30 hervorgeht, für das häufig in der Literatur beschriebene Scheibenmodell bei einer starren Phasengrenze ist  $y = 2$ . Generell gilt für Gl. 6-31, dass  $h_0$ , also der Tropfenabstand zu Beginn der Tropfenannäherung, gegen unendlich geht. Während aber Coualoglou und Tavlarides (1977) dann damit den gesamten Term in Gl. 6-31 vernachlässigen (Simon, 2004), geben Henschke (1995) und Chesters (1991) einen Ausdruck für die Berechnung der kritischen Schichtdicke an. Unter der Annahme, dass die kritische Schichtdicke und damit das Einreißen des Films dann erreicht wird, wenn die van-der-Waals'sche Anziehung in die Größenordnung des Tropfeninnendrucks kommt (Henschke, 1995), ergibt sich diese zu

$$h_{\text{crit}} = \left( \frac{R_a H_{\text{cd}}}{C_{\text{h,crit}} \pi \sigma} \right)^{1/3}, \quad (6-32)$$

wobei Henschke (1995) die Konstante  $C_{\text{h,crit}}$  zu 6 setzt, während Chesters (1991) einen Wert von 8 angibt.

Wie aus Abb. 6-2 zu erkennen ist, sind wie auch für die Beschreibung der Filmdrainage-Zeit in Abscheidern dann im nächsten Schritt Modelle zur Beschreibung der Radien  $R_a$  und  $R_F$  einzusetzen. Während bei der Modellierung von Abscheidern, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, dabei eine weitere Verformung aufgrund des Drucks der sich zur dichtgepackten Schicht aufstauenden Tropfen berücksichtigt werden muss, entfällt diese zusätzliche Verformung der Tropfen in Extraktionskolonnen. Henschke (1995) gibt für den Grenzfall  $h_p \rightarrow 0$  an, dass für die Radien gilt:

$$R_a \sim d \quad (6-33)$$

und

$$R_F \sim d^2. \quad (6-34)$$

In der Literatur wird beschrieben (z.B. Simon, 2004, Chesters, 1991), dass der Radius im Bereich der Tropfenverformung  $R_F$  durch Verwendung der Young-Laplace-Kraft wie folgt beschrieben werden kann:

$$R_F = \sqrt{\frac{F_R R}{2\pi\sigma}}, \quad (6-35)$$

wonach eine Abhängigkeit von der Kraft  $F_R$  besteht, die die Tropfen nach der Kollision zusammenhält. Auch für die Bestimmung dieser Kraft sind verschiedene Modelle

bekannt, die bei Liao und Lucas (2010) detaillierter betrachtet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dazu zwei verschiedene Ansätze untersucht: Am häufigsten (Coulaloglou und Tavlarides, 1977, Simon, 2004, Tsouris und Tavlarides, 1994) ist in der Literatur ein Ansatz zu finden, nach dem die Kraft proportional ist zu einem Wirbel, dessen Durchmesser im Bereich des Tropfens liegt, so dass die Kraft zu

$$F_R = \rho_c \Psi^{2/3} (d_1 + d_2)^{2/3} R^2 \quad (6-36)$$

angenommen werden kann. Chesters (1991) gibt dagegen an, dass die Kraft proportional zur turbulenten Scherrate ist und damit gilt:

$$F_R = 6\pi\eta_c^{0,5} R^2 \Psi^{0,5} \rho_c^{0,5}. \quad (6-37)$$

Zuletzt wird dann der Radius  $R$  nach Chesters (1991) übereinstimmend bei allen Autoren durch einen reduzierten Durchmesser ersetzt, der berücksichtigt, dass zwei Tropfen mit unterschiedlichen Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  koaleszieren:

$$R = \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}. \quad (6-38)$$

Die verschiedenen Annahmen erklären, weshalb in der Literatur zahlreiche verschiedene Ansätze für die Bestimmung der Filmdrainage-Zeit vorliegen. In Anhang 9.11 sind in Tab. 9-14 verschiedene Korrelationen aus der Literatur aufgelistet, die zur Bestimmung der Filmdrainagezeit und anschließenden Ermittlung der Koaleszenzeffizienz verwendet werden. Ein Vergleich der verschiedenen Ansätze wird bei Kopriwa et al. (2012) diskutiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei allen Korrelationen für die Filmdrainage-Zeit mit Ausnahme des Modells von Tsouris und Tavlarides (1994) eine Zunahme der Filmdrainage-Zeit mit steigendem Tropfendurchmesser festzustellen ist. Dieser Zusammenhang ist auch in Übereinstimmung mit den Aussagen von Davies (1992) und Ghosh (2004), die verschiedene Literaturmodelle zur Filmdrainage-Zeit vergleichen und angeben, dass folgende Beziehung zwischen Filmdrainage-Zeit und Tropfendurchmesser besteht:

$$t_{\text{drainage}} \approx d^n, \quad (6-39)$$

wobei nach Davies (1992) der Exponent  $n$  Werte zwischen 0,6 und 3,15 aufweist und nach Ghosh (2004) der Exponent im Bereich von 1,75 und 4,06 liegt. Durch Einsetzen der verschiedenen Modelle für die Filmdrainage-Zeit sowie der jeweiligen Modelle für die Kontaktzeit in Gl. 6-23 ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Koaleszenzeffizienz und dem Tropfendurchmesser. Dabei fällt auf, dass wiederum alle Autoren mit Ausnahme von Tsouris und Tavlarides (1994) eine Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit steigendem Tropfendurchmesser feststellen. Lediglich bei Verwendung des Modells von Tsouris und Tavlarides (1994) oder des Energiemodells von Sovová (1981) (Gl. 6-26) steigt die Koaleszenzeffizienz bei zunehmendem Tropfendurchmesser.

Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, ist es schwierig, zu ermitteln, welche Veränderungen in der Tropfengrößenverteilung durch Spaltungs- und welche durch Koaleszenzvorgänge bewirkt werden. Dies erklärt auch, dass in der Literatur verschiedene Aussagen zum Einfluss des Tropfendurchmessers auf die Koaleszenz zu finden sind: Während Hamilton und Pratt (1984) (Gl. 6-6) und Garg und Pratt (1984) eine Abnahme der Koaleszenzrate mit steigendem Tropfendurchmesser feststellen, geben Kentish et al. (1998) an, dass die Koaleszenzrate bei Erhöhung des Tropfendurchmessers steigt und bei Klinger (2008) (Gl. 6-2 und Gl. 6-4) wird der Einfluss des Tropfendurchmessers auf die Koaleszenz vernachlässigt.

Zusätzlich ist die Koaleszenzrate nach Gl. 6-8 nicht nur abhängig von der Koaleszenzeffizienz, sondern auch von der Kollisionsrate, die beide komplexe Funktionen in Abhängigkeit von verschiedenen Größen sind. Die Wechselwirkung dieser beiden Einflüsse auf die Koaleszenzwahrscheinlichkeit ist daher schwierig zu diskriminieren. Da aber bei der Ermittlung der Kollisionsrate nach Gl. 6-16 die Kollisionsrate immer mit steigendem Durchmesser zunimmt, können durch entsprechende Anpassung der Konstanten und Verwendung von Modellen für die Koaleszenzeffizienz, die eine Abnahme mit steigendem Tropfendurchmesser angeben, alle Aussagen aus der Literatur zum Einfluss des Durchmessers auf die Koaleszenz abgebildet werden. Werden dagegen die Modelle für die Koaleszenzeffizienz angewendet, die bei zunehmendem Tropfendurchmesser zu einer Steigerung der Koaleszenzeffizienz führen, so kann immer nur eine Zunahme der Koaleszenz bei steigendem Tropfendurchmesser ermittelt werden (Simon, 2004, Arimont, 1997, Kopriva et al., 2012).

Für die eigene Modellierung werden daher auch Ansätze gewählt, nach denen die Koaleszenzeffizienz bei wachsendem Tropfendurchmesser abnimmt. Da außerdem die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Absetzversuchen nach Henschke (1995) auf Extraktionskolonnen im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, wird das Modell von Henschke (1995) mit asymmetrischer Dimplebildung mit verschiedenen Annahmen aus der Literatur getestet. Eine Übersicht über die eigenen untersuchten Ansätze wird in Tab. 9-15 im Anhang gegeben. Im folgenden Abschnitt wird erläutert, wie gut sich diese Modelle mit den experimentellen Ergebnissen decken.

## 7 Auslegung von Extraktionskolonnen

In Kapitel 5 konnte bereits gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus den Absetzversuchen zur Vorhersage der Dispersionsschichthöhe verwendet werden können und gut mit eigenen Messdaten zur Dispersionsschichthöhe übereinstimmen. Im letzten Schritt wird nun geprüft, ob sich die Ergebnisse aus den Absetzversuchen oder zur Dispersionsschichthöhe dazu eignen, das Koaleszenzverhalten in Extraktionskolonnen zu ermitteln. Dazu werden mit Hilfe des Simulationsprogramms ReDrop zunächst die Koaleszenz- und Spaltungsparameter an die experimentell in der Messzelle von Klinger (2008) ermittelten Tropfengrößenverteilungen angepasst. Anschließend wird geprüft, ob die Koaleszenzparameter auch durch Verwendung der Ergebnisse aus den anderen Messmethoden erhalten werden können.

### 7.1 ReDrop-Programm zur Auslegung von Extraktionskolonnen

Das ReDrop-Programm dient zur Charakterisierung der örtlichen und zeitlichen Veränderungen einer Tropfenpopulation bezüglich Tropfengrößen- und Konzentrationsverteilung längs einer Extraktionskolonne. Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, wird dazu ein zeitorientierter Monte-Carlo-Ansatz verwendet. Dies bedeutet, dass eine Auswahl von etwa 1000 Tropfen pro Meter Kolonnenhöhe betrachtet wird und mit Hilfe von Zufallszahlen Änderungen in der Tropfenpopulation durch Spaltungs- oder Koaleszenzvorgänge simuliert werden (Henschke, 2004). Zusätzlich wird für jeden Tropfen das Sedimentations- und Stoffaustauschverhalten berücksichtigt. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Systeme ohne Stoffaustausch betrachtet werden, wird auf die Modelle für den Stoffaustausch im Folgenden nicht näher eingegangen.

#### 7.1.1 Überblick über das ReDrop-Programm

Ein Schema, das den prinzipiellen Ablauf des ReDrop-Programms zeigt, ist in Abb. 7-1 dargestellt. Vor Beginn einer Simulation mit dem ReDrop-Programm sind zunächst die Simulationsvorgaben ins Programm einzugeben. Dies erfolgt mit einer dafür erstellten graphischen Bildschirmoberfläche (Kaminski, 2010, Buchbender, 2010). Die Eingabedaten sind dazu in sechs Kategorien eingeteilt:

- allgemeine Daten (Versuchsdurchführender, Datum des Experiments)
- Kolonneneigenschaften (erzeugtes Tropfenspektrum, Höhe und Durchmesser der Kolonne, Auswahl der Einbauten, Angaben zu den Abmessungen und Positionen der Einbauten)
- Betriebsdaten (Volumenströme, Pulsationsbedingungen, Temperatur)
- Stoffdaten (für diese Arbeit vgl. Tab. 9-5 bis Tab. 9-7)

- Angabe der Modellparameter (Sedimentation, ggf. Stofftransport, Koaleszenz- und Spaltungsparameter)
- Simulationsvorgaben (Zeitschritt, simulierter Kolonnendurchmesser, Bildschirmausgabe)
- Experimentelle Daten (Sauterdurchmesser, Hold-up, Tropfengrößenverteilungen)

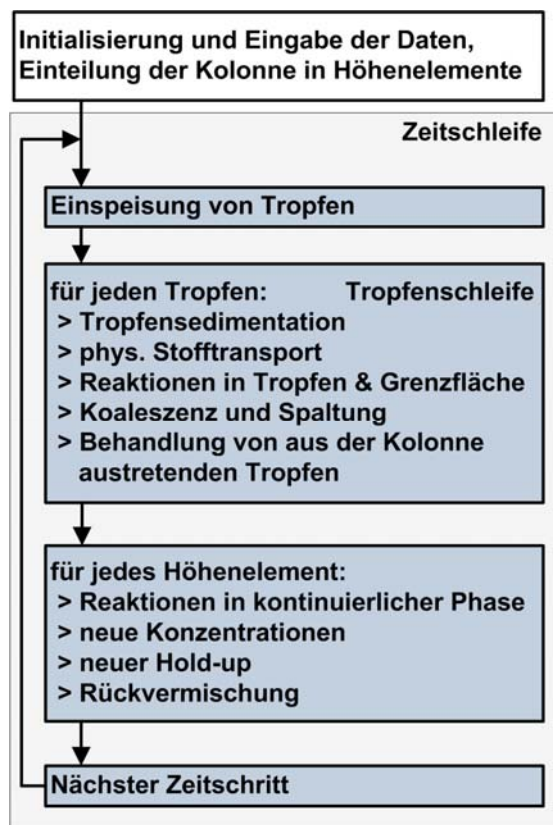


Abb. 7-1: Prinzipielles Ablaufschema des ReDrop-Algorithmus, eigene Darstellung nach Adinata et al., 2011

Nach Eingabe dieser Daten wird die kontinuierliche Phase in Höhenelemente eingeteilt. Zur Reduzierung der Rechenzeit wurde der simulierte Kolonnendurchmesser dabei wie bei Klinger (2008) so gewählt, dass mindestens 1000 Tropfen pro Meter Kolonnenhöhe betrachtet werden. Nach der Eingabe dieser Daten kann die Simulation gestartet werden. Anschließend beginnt die Zeitschleife in der Simulation mit der Einspeisung neuer Tropfen in die Kolonne. In der Tropfenschleife werden dann der Höhe nach sortiert für jeden Tropfen die Sedimentation, ggf. Stoffaustausch und Reaktionen, Koaleszenz und Spaltung berechnet. Außerdem sind Tropfen zu berücksichtigen, die je nach erreichter Höhenposition aus der Kolonne austreten.

Nachdem für alle Tropfen in der Kolonne die Tropfenschleife durchlaufen wurde, werden für jedes Höhenelement Reaktionen in der kontinuierlichen Phase und neue Konzentrationen an Übergangskomponente basierend auf den Ergebnissen der Tropfenschleife, sowie der neue Hold-up jedes Höhenelements und der Einfluss der

axialen Dispersion bestimmt. Anschließend beginnt der nächste Zeitschritt der Simulation (Adinata et al., 2011).

In Abb. 7-2 ist die Bildschirmausgabe mit dem ReDrop-Programm für eine Simulation gezeigt. Im linken Teil wird dabei ein Vergleich der gemessenen (Linien) und der berechneten (Balken) Tropfenspektren dargestellt. In der Mitte ist ein Ausschnitt der Kolonne mit einem Packungsabschnitt und den durch die Kolonne strömenden Tropfen zu sehen. Im rechten Teil sind das Hold-up-Profil sowie im Fall von Stofftransport die Konzentrationsprofile abgebildet. In jedem Zeitschritt werden in der Simulation zunächst neue Tropfen in die Kolonne eingespeist. Anschließend erfolgt für jeden Tropfen die Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit und mittels Zufallszahlen werden Koaleszenz- und Spaltungsvorgänge simuliert. Danach werden für jedes Höhenelement der Hold-up und im Fall von Stofftransport die lokale Konzentration sowie axiale Dispersion bestimmt.

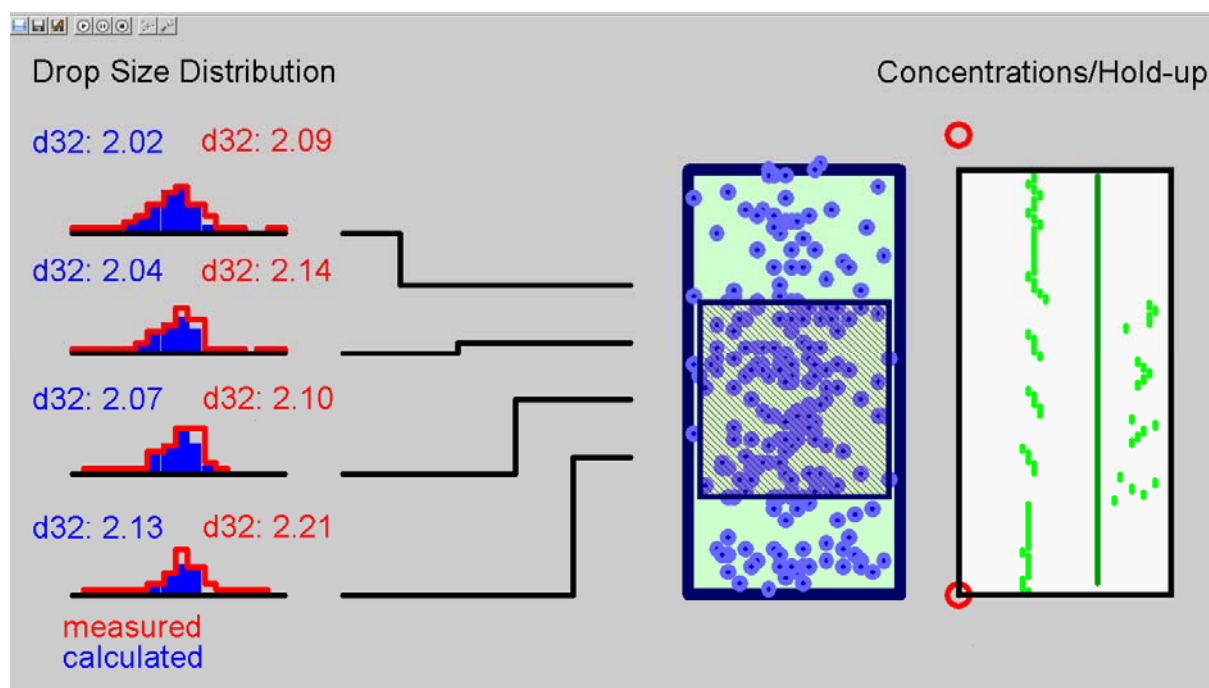


Abb. 7-2: Graphische Bildschirmoberfläche des ReDrop-Programms

### 7.1.2 verwendete Sedimentations- und Spaltungsmodelle

Um Koaleszenz bei der Modellierung des Verhaltens der Tropfenpopulation in einer Extraktionskolonne bzw. zur Abbildung der Vorgänge in der Messzelle nach Klinger (2008) einbinden zu können, müssen auch das Spaltungs- und Sedimentationsverhalten abgebildet werden. Dazu wird auf bereits im ReDrop-Programm implementierte Modelle zurückgegriffen.

Für die Beschreibung des Spaltungsverhaltens werden dazu die von Klinger (2008) entwickelten Modelle für pulsierte Füllkörperkolonnen verwendet, die im Anhang 9.12 genauer erläutert werden. Die Spaltungsmodelle von Klinger (2008) enthalten dabei

insgesamt drei Parameter, die durch Anpassung an die gemessenen Tropfengrößenverteilungen zu ermitteln sind und stoffsystemabhängig sind.

Die Modellierung der Sedimentation erfolgt basierend auf Einzeltropfenmessungen. Mit Hilfe dieser Messungen kann die Geschwindigkeit eines einzelnen Tropfens für ein ausgewähltes Stoffsystem in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser ermittelt werden. Dazu wird eine bei Henschke (2004) beschriebene Messzelle verwendet, die aus einem mit kontinuierlicher Phase befüllten Rohr mit ausreichendem Durchmesser besteht. An der Messzelle sind im Abstand von je 100 mm Markierungen angezeichnet. Da bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stoffsystemen die disperse Phase immer die leichtere Phase ist, werden einzelne Tropfen nacheinander über eine Düse unten in der Messzelle erzeugt und steigen dann durch die kontinuierliche Phase hindurch auf. Dazu wird mit Hilfe eines Präzisions-Dosiergeräts ein festgelegtes Flüssigkeitsvolumen in die Tropfenerzeugungsdüse gepumpt, wodurch sich an der Düsen Spitze ein Tropfen bildet, der am Ende des Dosier-Vorgangs abreißt und in der Messzelle aufsteigt. Je nachdem, welches Flüssigkeitsvolumen in die Düse gepumpt wird, lassen sich so unterschiedliche Tropfendurchmesser erzeugen. Dabei werden in der Messzelle immer 15 Tropfen des gleichen Durchmessers erzeugt und das Aufsteigen dieser Tropfen wird mit Hilfe einer Videokamera aufgezeichnet. Aus den Videoaufzeichnungen kann anschließend die Zeit bestimmt werden, die ein Tropfen für die Durchquerung des festgelegten Höhenabschnitts von 100 mm durch die kontinuierliche Phase benötigt. Anschließend kann hieraus die Sedimentationsgeschwindigkeit der einzelnen Tropfen berechnet werden. Es wird dann der Mittelwert für die 15 Sedimentationsgeschwindigkeiten der Tropfen mit gleichem Durchmesser gebildet (Renzenbrink, 2011).

Ergebnisse dieser Messungen für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) sind in Abb. 7-3 für verschiedene Tropfendurchmesser durch Quadrate dargestellt. Basierend auf den Daten aus den Einzeltropfenmessungen in Abb. 7-3 wurde eine Anpassung der Sedimentationsparameter mit einem am AVT-TVT vorhandenen Simulationsprogramm durchgeführt, welches auf den im Anhang 9.13 beschriebenen Modellgleichungen von Henschke (2004) zur Ermittlung der Einzeltropfengeschwindigkeit basiert. Henschke (2004) nimmt dabei an, dass sich kleine Tropfen wie starre Kugeln verhalten und mit zunehmendem Tropfendurchmesser die Phasengrenze beweglicher wird und daher eine Zunahme der inneren Zirkulationen im Tropfen auftritt, wie die Anpassung in Abb. 7-3 zeigt. In Abb. 7-3 sind ebenfalls die aus der Anpassung mit dem Programm erhaltenen Parameter angegeben, die durch Einsetzen in das im Anhang 9.13 gezeigte Modell erhalten werden. Wie in Abb. 7-3 zu sehen ist, kann mit Hilfe der Modellgleichungen von Henschke (2004) das Sedimentationsverhalten von Einzeltropfen für das System MiBK (d) + Wasser (c) sehr genau beschrieben werden.



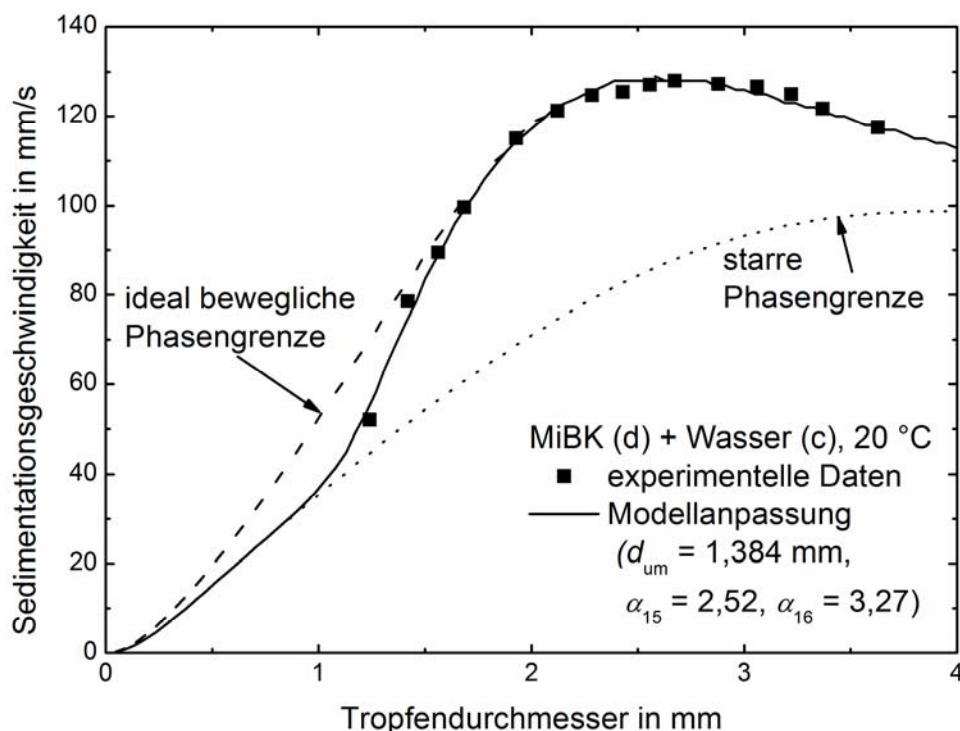


Abb. 7-3: Einzeltropfengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c), Experimentelle Daten und Anpassung von Renzenbrink (2011)

Renzenbrink (2011) konnte bei den Messungen zur Sedimentationsgeschwindigkeit von Einzeltropfen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) außerdem feststellen, dass eine Zugabe der Salze Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumiodid bis zu einer Konzentration von 100 mmol/l in der wässrigen Phase das Sedimentationsverhalten nicht beeinflusst. Daher werden bei der Modellierung der Einzeltropfensedimentation für das System MiBK (d) + Wasser (c) mit und ohne Salzzugabe immer dieselben Modellparameter verwendet. Für die Systeme n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c) und Toluol (d) + Wasser (c) wurden keine eigenen Messungen durchgeführt, sondern Werte von Henschke (2004) bzw. Klinger (2008) übernommen. Alle Modellparameter für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme sind in Tab. 9-16 im Anhang 9.14 dargestellt.

Bei Kenntnis der Einzeltropfengeschwindigkeit für ein Stoffsystem sind dann zusätzlich der Einbauten- und Schwarmeinfluss auf die Tropfensedimentation zu berücksichtigen. Die entsprechenden Modelle in ReDrop für pulsierte Füllkörperkolonnen sind ebenfalls im Anhang 9.13 gezeigt.

## 7.2 Berechnung der Koaleszenzrate in ReDrop

Die Berechnung der Koaleszenz wird im ReDrop-Programm in drei Schritten durchgeführt, die in Abb. 7-4 übersichtlich dargestellt sind: die Berechnung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $p_K$  und die Markierung der koaleszierenden Tropfen mit Hilfe von Zufallszahlen, die Auswahl, welche beiden Tropfen miteinander koaleszieren und

schließlich die Durchführung des Koaleszenzschritts durch Löschen der beiden koaleszierenden Tropfen und Erzeugung eines neuen Tropfens. Im oberen Abschnitt von Abb. 7-4 ist dabei der von Henschke (2004) implementierte Ansatz gezeigt. Im unteren Teil von Abb. 7-4 sind die Schritte erläutert, die in dieser Arbeit verwendet werden. Beide Methoden zur Berechnung eines Koaleszenzereignisses in ReDrop werden im Folgenden näher beschrieben.

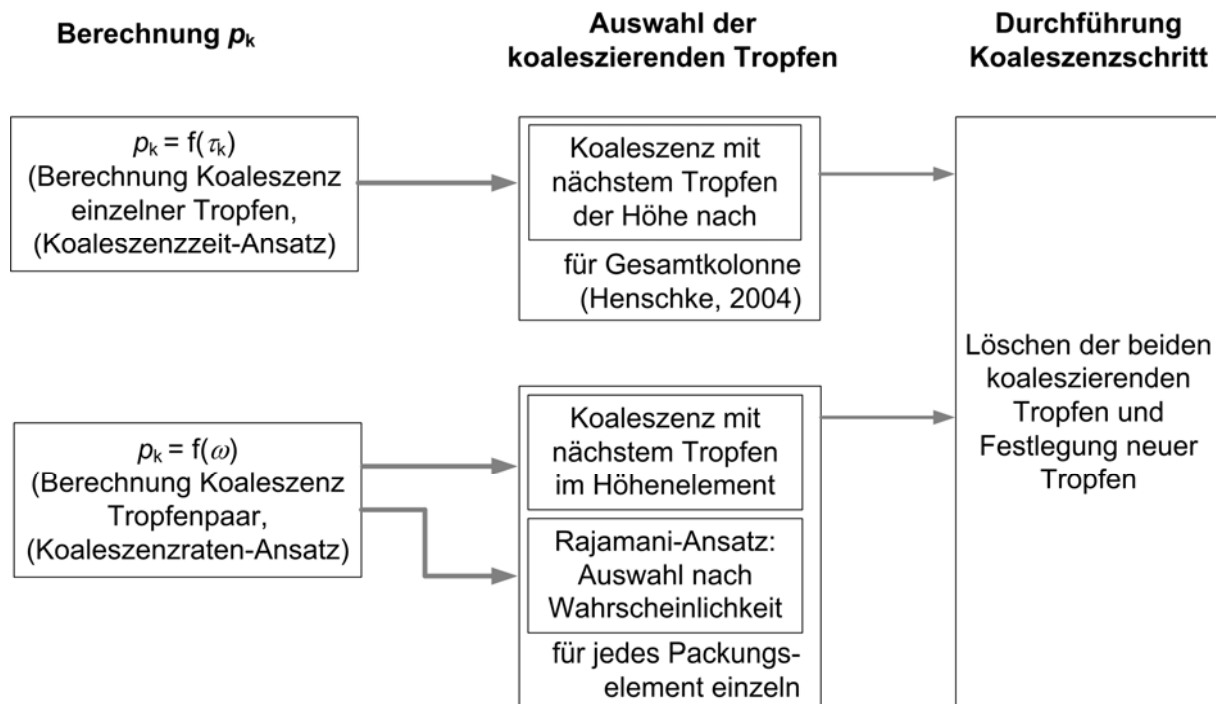


Abb. 7-4: Schritte in ReDrop zur Durchführung eines Koaleszenzereignisses

Die Berechnung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit für pulsierte Füllkörperkolonnen erfolgt im ReDrop-Programm bisher basierend auf dem Modell von Klinger (2008) durch Verwendung von Gl. 6-2 und Gl. 6-4. Dabei wird für jeden Tropfen einzeln die Koaleszenzwahrscheinlichkeit ermittelt. Bei Kenntnis der Koaleszenzwahrscheinlichkeit wird anschließend durch Erzeugen einer Zufallszahl nach Gl. 2-12 entschieden, ob der Tropfen zur Koaleszenz markiert wird oder nicht.

Nachdem dann für die gesamte Extraktionskolonne die Tropfenmarkierung durchgeführt ist, ist im nächsten Schritt festzulegen, welche zwei Tropfen jeweils miteinander koaleszieren. Nach Henschke (2004) erfolgt dabei die Koaleszenz immer jeweils mit demjenigen Tropfen, der höhenmäßig dem ersten Tropfen am nächsten liegt. Die Höhe des neuen Tropfens ist die Höhe des gemeinsamen Schwerpunktes der beiden koaleszierenden Tropfen.

Bei einer Lösung der Tropfenpopulationsbilanzen durch Diskretisierung der Verteilungen wird die Koaleszenz von zwei Tropfen dagegen anders beschrieben. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, wird bei der Berechnung der Koaleszenz nach der Populationsbilanz ohne Verwendung stochastischer Lösungsmethoden die Koaleszenz berücksichtigt, indem die Veränderungen in verschiedenen Tropfengrößenklassen betrach-

tet werden. Aus der Bilanzierung der zeitlichen Veränderungen in diesen Tropfenklassen wird ein Satz nicht-linearer Integro-Differentialgleichungen erhalten, der insgesamt 6 Terme berücksichtigt, in denen die Veränderungen in den Tropfenklassen aufgrund von Spaltung, Koaleszenz oder ein- und austretenden Strömen berücksichtigt werden. Zur Lösung der Tropfenpopulation wird dazu diese Integrodifferentialgleichung in der Regel diskretisiert.

Nach Köhler (1998) erhält man dadurch für die Tropfenanzahlbilanz für die Tropfenklasse  $j$  im betrachteten Volumenelement  $V_B$  für die durch Koaleszenz entstehenden Tropfen

$$\frac{\partial N_j(t)}{\partial t} = \frac{1}{2V_B} \sum_{i=1}^{j-1} \omega(i^*, i) N_{i^*}(t) N_i(t) \quad (7-1)$$

und für die durch Koaleszenzereignisse aus dieser Klasse verschwindenden Tropfen

$$\frac{\partial N_j(t)}{\partial t} = -\frac{1}{V_B} \sum_{i=1}^{k_{\max}(j)} \omega(j, i) N_j(t) N_i(t). \quad (7-2)$$

Vergleicht man dieses Vorgehen mit den zuvor beschriebenen Schritten im ReDrop-Programm, so wird in ReDrop zunächst durch die Markierung der koaleszierenden Tropfen je nach Wahrscheinlichkeit festgelegt, welche Tropfen durch ein Koaleszenzereignis verschwinden und bei der späteren Durchführung des Koaleszenzereignisses wird die Entstehung neuer Tropfen berücksichtigt. Demnach ist für eine Berechnung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit in ReDrop nur der Term der durch Koaleszenz wegfallenden Tropfen nach Gl. 7-2 relevant. Dabei entfällt eine Einteilung in Tropfenklassen, da im ReDrop-Programm jeder Tropfen einzeln betrachtet wird.

In ReDrop erfolgt die Berechnung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit nach dem bisherigen Modell von Henschke (2004) immer für einen einzelnen Tropfen, wobei in Abhängigkeit von den in Kapitel 6.1 beschriebenen Koaleszenzzeitmodellen ermittelt wird, wie wahrscheinlich es ist, dass ein ausgewählter Tropfen mit irgendeinem weiteren Tropfen im Höhenelement koalesziert. Wie in Kapitel 6.2 erläutert, basieren aber die meisten Ansätze in der Literatur für die Beschreibung der Koaleszenz auf dem Koaleszenzraten-Modell. Im Gegensatz zu den Koaleszenzzeitmodellen wird bei dieser Modellvorstellung immer ein Tropfenpaar ausgewählt und ermittelt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass diese beiden Tropfen miteinander koaleszieren. Da für das Koaleszenzraten-Modell zahlreiche Ansätze basierend auf physikalischen Modellvorstellungen mit Erweiterungen vorhanden sind, wurde ein Ansatz in ReDrop integriert, mit dem die Koaleszenzwahrscheinlichkeit als Funktion der Koaleszenzrate ermittelt wird.

Bei der bisher in ReDrop verwendeten Berechnung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $p_K$  nach Gl. 6-2 wird bestimmt, wie wahrscheinlich es ist, dass ein Tropfen mit einem bestimmten Durchmesser koalesziert. Bildet man für alle Tropfen in einem

betrachteten Höhenelement einen Mittelwert aus den errechneten Werten für die Koaleszenzwahrscheinlichkeit, so erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Koaleszenzereignis in einem betrachteten Volumen stattfindet. Beträgt die Koaleszenzwahrscheinlichkeit also im Mittel beispielsweise 40 %, so würden im Durchschnitt 40 von 100 Tropfen koaleszieren, wobei für große Tropfen die Wahrscheinlichkeit höher als 40 % und für kleine Tropfen geringer ist.

Überträgt man dieses Beispiel auf den Term für durch Koaleszenz wegfallende Tropfen nach Gl. 7-2 mit der Annahme, dass die Tropfenklasse  $j$  die gesamten Tropfen Größen im betrachteten Volumenelement beinhaltet, so ist die Anzahl aller Tropfen im Volumenelement nach dem genannten Beispiel 100 und die Zahl der wegkoaleszierenden Tropfen beträgt 40. Demnach entspricht die Koaleszenzwahrscheinlichkeit der Anzahl der koaleszierenden Tropfen dividiert durch die Gesamtanzahl der Tropfen. Somit ergibt sich für die Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $p_K$  in Abhängigkeit von der Koaleszenzrate  $\omega$  für einen Tropfen mit dem Durchmesser  $d_j$ :

$$p_K(d_j) = \frac{\Delta N_j(t)}{N_j(t)} = - \frac{V_B \Delta t}{N_j(t) \sum_{i=1}^{N_{Tr}} \omega(d_i, d_j)}. \quad (7-3)$$

Da nach dem Koaleszenzraten-Modell immer genau 1 Tropfenpaar betrachtet wird, sind für jeden Zeitschritt und jedes Höhenelement jeweils für alle möglichen Tropfenpaarungen die Koaleszenzraten  $\omega(d_i, d_j)$  zu ermitteln. Dazu werden die Höhenelemente so eingeteilt, dass ein Höhenelement jeweils einem Packungselement mit Füllkörpern entspricht. In jedem Packungsabschnitt wird dann zunächst der unterste Tropfen in diesem Abschnitt ausgewählt und für diesen Tropfen wird die Koaleszenzrate mit allen weiteren im Packungsabschnitt befindlichen Tropfen berechnet und alle Werte werden in einer Matrix abgespeichert. Die Summe aus den Koaleszenzraten,  $\sum_{i=1}^{N_{Tr}} \omega(d_i, d_j)$ , gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, dass dieser ausgewählte Tropfen mit dem Durchmesser  $d_j$  mit einem weiteren Tropfen im Packungselement koalesziert. Anschließend wird dann jeweils immer der nächste Tropfen der Höhe nach ermittelt und auch für diesen Tropfen wird die Wahrscheinlichkeit für die Koaleszenz mit allen anderen Tropfen im betrachteten Packungselement bestimmt. Eine noch detailliertere Erläuterung des entsprechenden, in ReDrop implementierten Algorithmus zur Bestimmung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit als Funktion der Koaleszenzrate ist in Abb. 9-16 im Anhang 9.15 dargestellt.

Mit Hilfe von Gl. 7-3 kann somit die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Koaleszenzrate ermittelt werden, wobei man wiederum die Wahrscheinlichkeit dafür erhält, dass ein ausgewählter Tropfen  $j$  mit einem beliebigen anderen Tropfen im Packungsabschnitt koalesziert. Wie in Kapitel 6.2 gezeigt, ist die Koaleszenzrate nach Gl. 6-8 ein Produkt aus der Kollisionsrate und der Koaleszenzeffizienz. Die Gleichungen für die Kollisionsrate und die Koaleszenzeffizienz wurden dabei so aus-

gewählt, dass die experimentellen Daten geeignet beschrieben werden können und werden in Kapitel 7.3 daher genauer diskutiert.

Im nächsten Schritt wird dann wiederum festgelegt, welche beiden Tropfen koaleszieren sollen. Wie aus Abb. 7-4 zu erkennen ist, wurden hierfür zwei unterschiedliche Ansätze getestet. Zum einen besteht die Möglichkeit, genau wie bei der Berechnung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit für einzelne Tropfen, die Koaleszenz mit dem jeweils der Höhe nach nächstgelegenen Tropfen nach Henschke (2004) durchzuführen. Da nach Gl. 7-3 zwar für alle Tropfen die Koaleszenzrate ermittelt wird, aus dieser dann aber eine Koaleszenzwahrscheinlichkeit für einen ausgewählten Tropfen  $j$  bestimmt wird, ist damit bei der Bestimmung der beiden Koaleszenzpartner wiederum nur berücksichtigt, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für einen einzelnen Tropfen ist, mit einem beliebigen anderen Tropfen zu koaleszieren. Dabei wird dann aber vernachlässigt, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeiten für jedes Tropfenpaar unterschiedlich sind.

Ein anderer Ansatz zur Auswahl der beiden koaleszierenden Tropfen wird daher von Rajamani et al. (1986) vorgeschlagen, die ebenfalls einen zeitorientierten Monte-Carlo-Ansatz verwenden. Dazu wird für jedes Höhenelement zunächst aus allen möglichen Tropfenpaarungen die maximale Koaleszenzrate  $\omega_{\max}$  ermittelt. Auch bei dieser Methode erfolgt dann die Festlegung, ob ein Koaleszenzereignis eintritt oder nicht, mit Hilfe von Zufallszahlen. Dabei werden mit Hilfe von zwei Zufallszahlen zwei Tropfen mit den Durchmessern  $d_i$  und  $d_j$  im Höhenelement ausgewählt. Die Koaleszenzrate dieser beiden Tropfen ist  $\omega_{i,j}$ . Anschließend wird eine weitere Zufallszahl  $s_3$  erzeugt. Wenn dann

$$s_3 \leq \frac{\omega_{i,j}}{\omega_{\max}} \quad (7-4)$$

gilt, so wird ein Koaleszenzereignis mit diesen beiden Tropfen durchgeführt. Ist dagegen

$$s_3 > \frac{\omega_{i,j}}{\omega_{\max}}, \quad (7-5)$$

so werden beide Tropfen nicht zur Koaleszenz markiert und es wird stattdessen ein neues Tropfenpaar mittels Zufallszahl ausgewählt. Dieser Ansatz berücksichtigt damit nicht nur, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für einen einzelnen Tropfen zur Koaleszenz ist, sondern auch, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für zwei individuell ausgewählte Tropfen ist, dass sie koaleszieren.

Beide Ansätze für die Auswahl der koaleszierenden Tropfen, der Ansatz nach dem jeweils die höhenmäßig am nächsten liegenden Tropfen koaleszieren und der Ansatz nach Rajamani et al. (1986), wurden in ReDrop-Simulationen miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss des gewählten Ansatzes für die Auswahl der koaleszierenden Tropfen auf die Simulationsergebnisse vernachlässigbar ist. Da der

Ansatz nach Rajamani et al. (1986) durch die Auswahl möglicher Koaleszenzpartner rechenzeitintensiver ist, wurde für die im Folgenden vorgestellten Simulationen der von Henschke (2004) vorgeschlagene Ansatz für die Auswahl der Koaleszenzpartner gewählt, nach dem immer die beiden höhenmäßig nächstgelegenen Tropfen miteinander koaleszieren.

### 7.3 Anpassung an Messungen in der Messzelle nach Klinger

Mit den zuvor beschriebenen Modellen für Sedimentation, Spaltung und Koaleszenz können nun Berechnungen mit dem ReDrop-Programm durchgeführt werden. Wie in Kapitel 7.1.2 und 9.13 beschrieben, werden die für die Modellierung des Sedimentationsverhaltens relevanten Parameter an Einzeltropfenversuche in einem eigenen Programm angepasst und können dann direkt ins ReDrop-Programm eingegeben werden. Hierfür wurden je nach gewähltem Stoffsystem die in Abb. 7-3 gezeigten Parameterwerte aus den eigenen Messungen in der Einzeltropfenmesszelle oder die von Klinger (2008) und Henschke (2004) angegebenen Werte aus Tab. 9-16 verwendet.

Für die in Kapitel 9.12 erläuterten Spaltungsmodelle ergeben sich dagegen drei Parameter, die an die experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen mit dem ReDrop-Programm anzupassen sind. Neben den drei Parametern aus dem Spaltungsmodell ist außerdem zu ermitteln, welche Durchmesser die Tochtertropfen eines sich spaltenden Muttertropfens aufweisen. Klinger (2008) nimmt dabei für ihre Stoffsysteme an, dass sich ein Muttertropfen zunächst immer in zwei Tochtertropfen aufspaltet und dann in 95 % aller Fälle noch ein dritter Tochtertropfen abgespalten wird. Somit ergibt sich eine Gleichung, mit der die sich ergebenden Tropfendurchmesser bei Spaltung in zwei Tochtertropfen beschrieben werden (Gl. 9-21) und eine weitere, mit der die Tropfendurchmesser bei Abspaltung eines dritten Tropfens ermittelt werden (Gl. 9-23). Für jedes Stoffsystem ist aber zu prüfen, ob die bei der Spaltung entstehende Tochtertropfenverteilung mit diesen Gleichungen geeignet beschrieben werden kann, andernfalls sind weitere Ansätze für die entstehende Tochtertropfenverteilung zu testen.

Für die Beschreibung der Koaleszenz wurden in dieser Arbeit zum einen der ursprünglich von Klinger (2008) für pulsierte Füllkörperkolonnen erstellte Ansatz nach Gl. 6-2 und Gl. 6-4 verwendet, wobei der Parameter  $C_K$  zur Berücksichtigung der Stoffsystemeigenschaften an die experimentellen Daten anzupassen ist. Zum anderen wurden die eigenen Modellansätze getestet. Je nach gewähltem Ansatz ergeben sich so entweder ein oder mehrere weitere anzupassende Parameter, die den Stoffsystemeinfluss auf die Koaleszenz wiedergeben. Bei Verwendung der eigenen Modellansätze sind für die Beschreibung der Kollisionsrate zwei Parameter anzupassen, einer für die Kollisionen aufgrund von Turbulenzen und einer für Kollisionen aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten. Zwar ist es Ziel der Arbeit, dass

diese nur einmalig zu bestimmen sind und dementsprechend nur von der Messzelle-geometrie abhängen, dennoch ist zunächst eine systematische Ermittlung für die in der Messzelle nach Klinger (2008) vorliegende Hydrodynamik vorzunehmen. Für die Modellierung der Koaleszenzeffizienz ist neben dem stoffsystemabhängigen Koaleszenzparameter  $r_S^*$  ebenfalls ein weiterer, von der Messzelle-geometrie abhängiger Parameter einmalig anzupassen. Da zudem, wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben, für die Modellierung der Koaleszenzeffizienz verschiedene Ansätze abgeleitet werden können, wurden die einzelnen Modelle für die Koaleszenzeffizienz systematisch getestet und gegenübergestellt.

Im Folgenden soll zunächst das prinzipielle Vorgehen bei den Anpassungen beschrieben werden, bevor anschließend eine Diskussion der aus der Anpassung erhaltenen Ergebnisse erfolgt. Im ersten Schritt wurde dabei eine Anpassung an das System MiBK (d) + Wasser (c) bei Referenzbedingungen durchgeführt, die in Kapitel 4.3.1 beschrieben sind. Dieser Versuch wurde ausgewählt, da alle experimentellen Ergebnisse bei diesen Bedingungen durch dreimalige Wiederholung gut reproduziert sind. Für den gewählten Versuch wurde ermittelt, ob sich die Parameter gegebenenfalls gegenseitig beeinflussen, indem die Parameter einzeln variiert wurden. Hierbei wurde auch diskriminiert, wie sich Veränderungen in den einzelnen Parametern oder den Tochtertröpfenverteilungen auf die simulierten Tropfengrößenverteilungen auswirken. Anschließend wurden für diesen Versuch die Modelle für die Tochtertröpfenverteilung und die Koaleszenzeffizienz sowie die weiteren Modellparameter so angepasst, dass die Ergebnisse aus der ReDrop-Simulation gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Nachdem so verschiedene Parametersätze gefunden wurden, mit denen ein einzelner Versuch gut beschrieben werden kann, wurde anschließend eine Anpassung der Parameter an mehrere Versuche gleichzeitig bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Diese Versuche wurden dazu so ausgewählt, dass verschiedene mögliche Einflussgrößen auf das Tropfenspektrum, wie Energieeintrag, Hold-up und das erzeugte Anfangstropfenspektrum nach dem Disperser, betrachtet werden.

Die Anpassung der Parameter für die Koaleszenz- und Spaltungsmodelle an experimentelle Daten erfolgt mit Hilfe des DIRECT-Algorithmus (Dividing RECTangles). Da es sich bei dem ReDrop-Programm um eine Monte-Carlo-basierte Methode handelt, treten statistische Streuungen und damit lokale Minima bei der Berechnung auf. Daher ist es notwendig, für die Anpassung ein globales Optimierungsverfahren anzuwenden. Ben Moussa (2010) verglich dazu verschiedene Optimierungsverfahren für die Parameteranpassung in ReDrop. Sie konnte zeigen, dass das DIRECT-Verfahren die optimalen Parameterwerte am besten trifft.

Bei dem DIRECT-Verfahren wird zunächst immer der mögliche Bereich für die Parameterwerte in drei gleich große Intervalle unterteilt und der Mittelwert des Intervalls als Parameterwert getestet. Anschließend wird der Fehler zwischen den simulierten

und den experimentellen Werten abgeglichen. Danach wird wiederum das Intervall in drei gleich große Unterintervalle geteilt, in dem der Fehler zwischen experimentellen und simulierten Daten am geringsten ist. Um festzulegen, welche Intervalle dann als nächstes geteilt werden sollen, wird für die folgenden Schritte dann aber neben dem minimalen Fehler auch die Intervall-Größe in den Berechnungen mit berücksichtigt, wobei größere Intervall-Bereiche bevorzugt im nächsten Schritt geteilt werden. So wird sichergestellt, dass alle Parameterbereiche betrachtet werden (Jones et al., 1993, Zhu und Bogy, 2002, Finkel, 2003).

Um sowohl die Tropfengrößenverteilung als auch das Auftreten großer Tropfen geeignet darstellen zu können, passte Klinger (2008) im Rahmen ihrer Arbeit die Koaleszenz- und Spaltungparameter so an, dass die durchmesserbezogene Häufigkeitsdichte  $Q_{i,k,1}$  nach Gl. 2-7 gut wiedergegeben wird. Um ebenfalls sowohl die Verteilung und dabei insbesondere das Auftreten von kleinen Tropfen, als auch die Entstehung von einzelnen großen Tropfen, die besonders stark in die Berechnung des Sauterdurchmessers eingehen, gut zu beschreiben, wurde in dieser Arbeit eine andere Fehlerfunktion für die Anpassung gewählt. Dazu werden die anzahlbezogene relative Häufigkeit  $q_{i,k,0}$  nach Gl. 2-8 und der Sauterdurchmesser bei der Fehlerfunktion berücksichtigt:

$$f_j = x_G \frac{1}{N_{\text{Pos}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Pos}}} \left[ \frac{1}{N_{\text{Tr,Kl},i}} \sum_{k=1}^{N_{\text{Tr,Kl},i}} |q_{\text{sim},i,k,0} - q_{\text{exp},i,k,0}| \right] + \frac{1}{N_{\text{Pos}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Pos}}} \frac{|d_{32,\text{sim},i} - d_{32,\text{exp},i}|}{d_{32,\text{exp},i}}, \quad (7-6)$$

hierbei sind  $q_{i,k,0}$  die anzahlbezogene Häufigkeitsverteilung in Klasse  $k$  an Position  $i$ ,  $N_{\text{Tr,Kl},i}$  die Gesamtanzahl an Klassen an Position  $i$ ,  $N_{\text{Pos}}$  die Anzahl an Positionen,  $d_{32,i}$  der Sauterdurchmesser an Position  $i$  und  $x_G$  ein Gewichtungsfaktor, der es ermöglicht, dass entweder der Sauterdurchmesser oder die Häufigkeitsverteilung stärker in die Fehlerfunktion eingehen. Bei den Anpassungen hat sich gezeigt, dass Werte für  $x_G$  zwischen 4 und 8 sinnvoll für eine gute Anpassung an Sauterdurchmesser und Tropfengrößenverteilung sind, wobei in dieser Arbeit der Wert 6 gewählt wurde. Um eine gute Anpassung für verschiedene Pulsationsbedingungen und für verschiedene erzeugte Tropfenspektren zu erhalten, wurden außerdem die Parameter an mehrere Experimente simultan angepasst. Für die Mittelung des Fehlers über alle Experimente  $j$  ergibt sich als Gesamtfehler:

$$f_{\text{ges}} = \frac{1}{j} \sum_{j=1}^{N_{\text{Exp}}} f_j \cdot \quad (7-7)$$

### Tochertropfenverteilung und Sekundärtropfenbildung

Zunächst wurde ein Vergleich der Anpassungen bei Verwendung des Koaleszenzmodells von Klinger (2008) mit dem eigenen Ansatz für die Beschreibung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit durchgeführt. Der eigene Ansatz basiert, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, auf dem Modell der Koaleszenzrate, wobei die Koaleszenzrate das Produkt aus Kollisionsrate und Koaleszenzeffizienz ist.



Ziel des Vergleichs des eigenen Ansatzes mit dem von Klinger (2008) entwickelten Modell ist, zu untersuchen, ob mit der neuen Implementierung der Koaleszenzrate in ReDrop das Koaleszenzverhalten abgebildet werden kann und ob die Ergebnisse damit genauer beschrieben werden als mit den bisherigen Modellen. Dazu werden die Parameter für die Koaleszenz und Spaltung so angepasst, dass die in Abb. 4-9 gezeigten Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser für den Referenzversuch mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) gut beschrieben werden können.

Bei den Anpassungen hat sich zunächst gezeigt, dass mit den Tochtertropfenverteilungen von Klinger (2008) nach Gl. 9-21 und Gl. 9-23 die eigenen Verteilungen nicht wiedergegeben werden können. Insbesondere kann mit den von Klinger (2008) für ihre Stoffsysteme verwendeten Tochtertropfenverteilungen die Entstehung von kleinen Tropfen nicht geeignet beschrieben werden. Da die Tochtertropfenverteilungen für verschiedene Stoffsysteme unterschiedlich sein können (Steinmetz, 2007) wurden verschiedene Ansätze für die Entstehung von Tochtertropfen bei der Spaltung zur Beschreibung der Tochtertropfenverteilung für das System MiBK (d) + Wasser (c) getestet. Die besten Anpassungen an die experimentellen Daten konnten mit ReDrop erhalten werden, wenn angenommen wird, dass sich die Tropfen (MT) so teilen, dass für den Durchmesser des ersten Tochtertropfens TT1 gilt:

$$d_{TT1} = 0,7937(0,1 + 0,9s)^2 d_{MT}, \quad (7-8)$$

wobei  $s$  eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist. Der Durchmesser des zweiten Tochtertropfens ergibt sich wiederum aus der Volumenbilanz, wie in Kapitel 9.12 gezeigt. Die sich nach Gl. 7-8 ergebende Tochtertropfenverteilung ist in Abb. 7-5 normiert auf den Muttertropfendurchmesser gezeigt. In der in Abb. 9-15 gezeigten Tochtertropfenverteilung, die die Tochtertropfenverteilung nach dem von Klinger (2008) verwendeten Modell zeigt, weist der größte Anteil der Tochtertropfen einen Durchmesser auf, der zwischen 70 und 80 % des Muttertropfendurchmessers liegt, so dass die beiden Tochtertropfen eine ähnliche Größe aufweisen. Bei dem für das System MiBK (d) + Wasser (c) gewählten Modellansatz nach Gl. 7-8 wird dagegen vorwiegend ein Tochtertropfen mit einem großen Durchmesser und ein weiterer Tochtertropfen mit kleinem Durchmesser erzeugt.

Wie außerdem anhand der Ergebnisse in Kapitel 4.3.3 und 4.3.4 bereits erläutert, treten beim System MiBK (d) + Wasser (c) viele kleine Tropfen im Durchmesserbereich zwischen 0 und 0,5 mm auf. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Tropfen ist eine Sekundärtropfenbildung bei Koaleszenz- und Spaltungsvorgängen. Um zu untersuchen, ob eine Sekundärtropfenbildung bei dem betrachteten System die Verteilungen besser beschreiben kann, wurden in ReDrop Modelle implementiert, die eine Sekundärtropfenbildung bei Koaleszenz und Spaltung berücksichtigen.

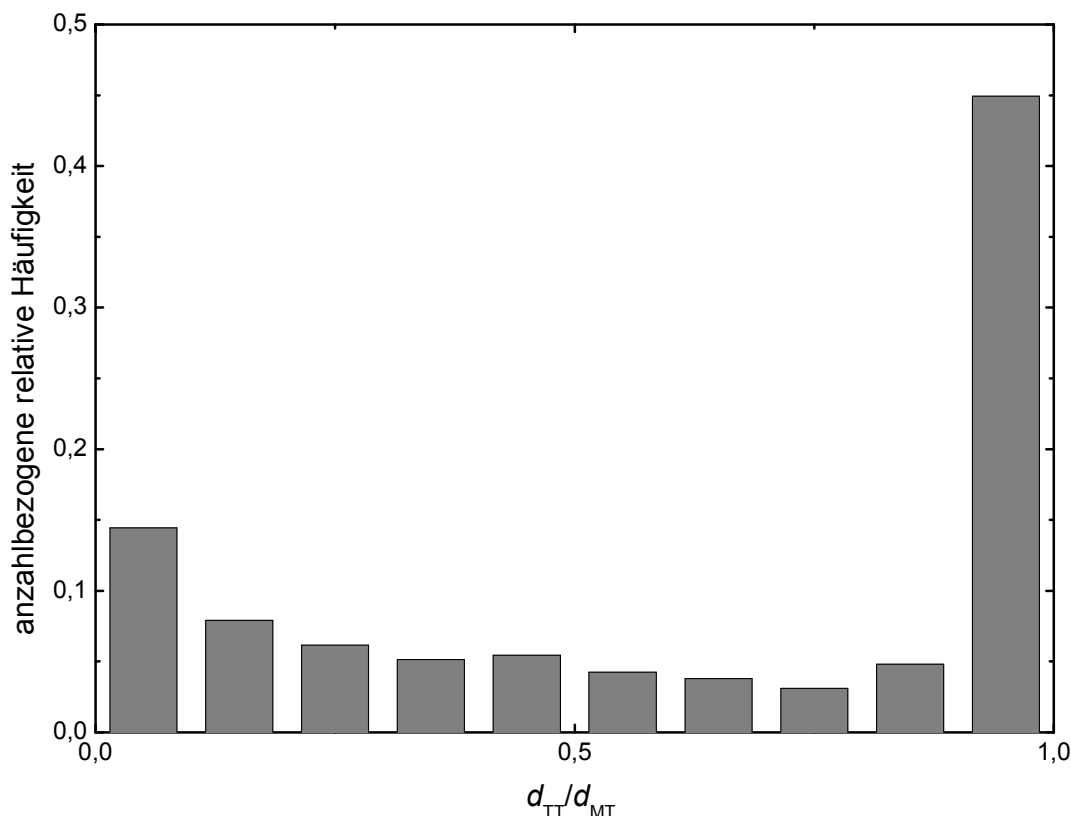


Abb. 7-5: Tochtertropfenverteilung nach Gl. 7-8 (anzahlbezogene relative Häufigkeit)

Zunächst wurde ähnlich wie bei der Abspaltung eines dritten Tropfens bei der Spaltung nach Klinger (2008) (vgl. Gl. 9-23) eine Sekundärtropfenbildung berücksichtigt, wobei die Häufigkeit der Sekundärtropfenbildung (z.B. in 50 % aller Fälle) variiert wurde. Die Sekundärtropfenbildung nach diesem Ansatz ist aber unabhängig von den Durchmessern der sich spaltenden oder koaleszierenden Tropfen.

Da die Bildung von Sekundärtropfen bei der Koaleszenz von zwei großen Tropfen aber wahrscheinlicher ist als für kleine Tropfen (Löbmann, 1986, Blanchette und Bignoni, 2006, Chen et al., 2006), wurde ein Modell für die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Sekundärtropfens  $p_{\text{SekDROp,K}}$  abhängig vom Produkt der Durchmesser der beiden koaleszierenden Tropfen,  $d_{1,K}$  und  $d_{2,K}$ , gewählt:

$$p_{\text{SekDROp,K}} = C_{\text{SekDROp,K}} d_{1,K} d_{2,K}, \quad (7-9)$$

hierbei ist die Konstante  $C_{\text{SekDROp,K}}$  entweder vorzugeben oder durch Anpassung zu ermitteln. Ob ein Sekundärtropfen entsteht, wird dann mit Hilfe einer Zufallszahl  $s$  entschieden, wobei die Sekundärtropfenbildung genau dann eintritt, wenn gilt:

$$s > (1 - p_{\text{SekDROp}}). \quad (7-10)$$

Ebenso ist auch die Sekundärtropfenbildung bei der Spaltung abhängig vom Durchmesser des sich spaltenden Tropfens, so dass gilt:

$$p_{\text{SekDROp,S}} = C_{\text{SekDROp,S}} d_{MT}, \quad (7-11)$$

wobei wiederum mit Hilfe einer Zufallszahl nach Gl. 7-10 entschieden wird, ob ein Sekundärtropfen auftritt. Auch für die Durchmesser der entstehenden Sekundärtropfen wurden wiederum verschiedene Ansätze getestet. Nach einem möglichen Ansatz wurde der Durchmesser des entstehenden Sekundärtropfens immer auf einen festen Wert gesetzt, z. B. 0,1 mm. Da aus den experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen in der Messzelle von Klinger (2008) hervorgeht, dass die Tropfen in der kleinsten Tropfenklasse zwischen 0 und 0,5 mm etwa gleichverteilt Durchmesser zwischen 0,1 und 0,5 mm aufweisen, wurde auch ein Ansatz untersucht, nach dem wiederum mittels Zufallszahl für die entstehenden Sekundärtropfen ein Durchmesser zwischen 0,1 und 0,5 mm festgelegt wird:

$$d_{\text{SekDROp}} = 0,1\text{mm} + (0,5\text{mm} - 0,1\text{mm})s. \quad (7-12)$$

### Vergleich des Koaleszenzmodells von Klinger mit den eigenen Ansätzen

Nachdem so Modelle für die Tochtertropfenverteilung sowie die Sekundärtropfenentstehung im System MiBK (d) + Wasser (c) erstellt wurden, wurde untersucht, wie gut die experimentellen Ergebnisse in den Simulationen wiedergegeben werden und ob die Modelle für die Sekundärtropfenentstehung zur Beschreibung der experimentellen Daten geeignet sind. Zunächst erfolgten dazu Berechnungen mit den Spaltungs- und Koaleszenzmodellen von Klinger (2008), wobei die Parameter  $C_S$ ,  $C_P$  und  $C_{TT}$  aus den Gln. 9-18 bis 9-20 und die Koaleszenzparameter  $C_K$ ,  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  in Gl. 6-4 mit Hilfe des DIRECT-Algorithmus an die Versuche mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) bei verschiedenen erzeugten Tropfenspektren angepasst wurden. Zudem wurde die Sekundärtropfenbildung für Spaltung und Koaleszenz durch Anpassung der Parameter  $C_{\text{SekDROp},K}$  und  $C_{\text{SekDROp},S}$  betrachtet.

Bei Verwendung der Modelle von Klinger (2008) zeigt sich, dass bei Berücksichtigung von Sekundärtropfen für alle Versuche die Verteilungen besser wiedergegeben werden als ohne Sekundärtropfenbetrachtung, insbesondere in den Tropfenklassen zwischen 0 und 1 mm. Wird die Sekundärtropfenbildung nicht berücksichtigt, so ist die Anzahl der Tropfen in diesem Durchmesserbereich in der Simulation immer niedriger als im Experiment. Zwar können durch Variation der Modelle für die Tochtertropfenbildung bei der Spaltung (Gl. 7-8) auch Modelle gefunden werden, die eine Abspaltung von kleinen Tropfen in diesem Durchmesserbereich beschreiben. Allerdings ist je nach gewähltem Ansatz entweder die Anzahl der entstehenden Tropfen im Durchmesserbereich von 0 bis 0,5 mm in der Simulation niedriger als im Experiment oder, wenn die Tochtertropfenverteilung so gewählt wird, dass die Tropfen im Durchmesserbereich 0 und 0,5 mm in Simulation und Experiment gut übereinstimmen, so wird aber die Tropfenverteilung in den weiteren Durchmesserklassen schlecht beschrieben. Der Einfluss des gewählten Ansatzes für den entstehenden Sekundärtropfendurchmesser ist dabei nur gering. Es wurde aufgrund der besten Übereinstimmung mit experimentellen Daten Gl. 7-12 für die Bestimmung des Sekundärtropfendurchmessers für die folgenden Simulationen gewählt.

Die Ergebnisse bei Anpassung an den Referenzversuch mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) aus Abb. 4-9 bei Verwendung des Koaleszenzmodells von Klinger (2008) ist im linken Teil von Abb. 7-6 gezeigt. Die aus der Anpassung erhaltenen Parameter für die Koaleszenz- und Spaltungsmodelle zu den in Abb. 7-6 gezeigten Ergebnissen sind in Tab. 9-17 angegeben. Bei den Anpassungen wird dabei das Tropfenspektrum auf der untersten Messposition direkt nach der Tropfenerzeugung als Eingangsverteilung vorgegeben und die Anpassungen erfolgen an die Verteilungen und Sauterdurchmesser auf den weiteren vier Messpositionen.

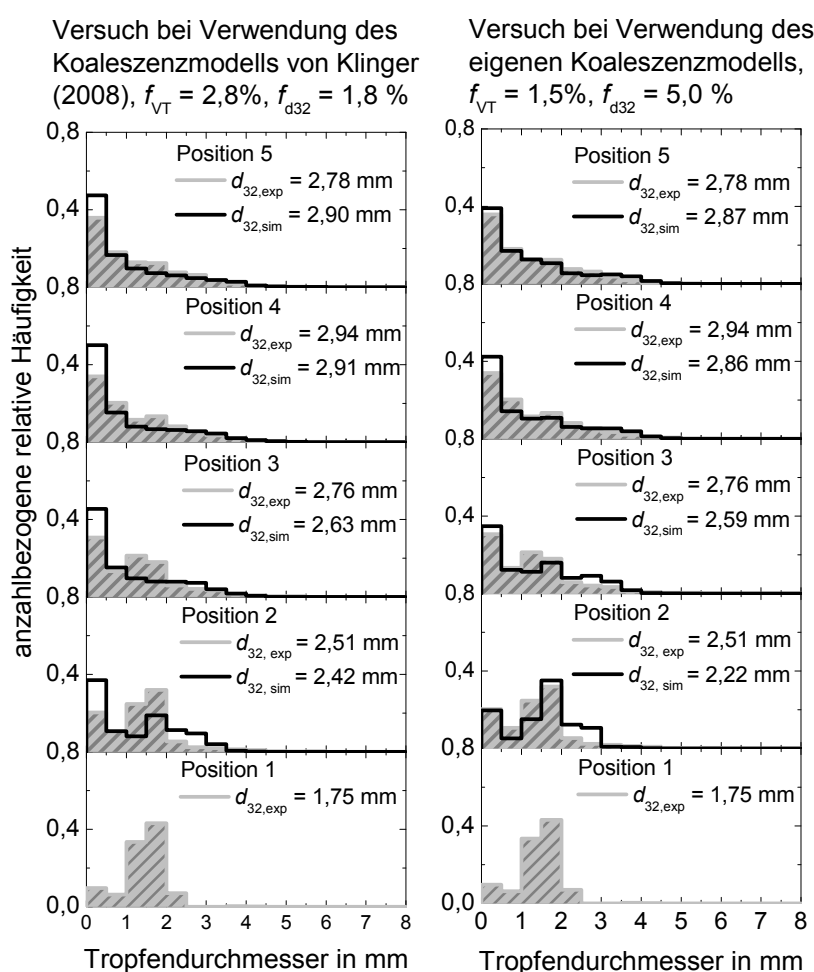


Abb. 7-6: Vergleich von experimentell gemessenen Tropfenspektren mit den Ergebnissen aus den Simulationen mit dem Programm ReDrop bei Verwendung des Koaleszenzmodells von Klinger (2008) (links) und des eigenen Ansatzes zur Koaleszenzmodellierung (rechts), Anzahlbezogene relative Häufigkeiten und Sauterdurchmesser für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei 20 °C,  $a = 5\text{mm}$ ,  $f = 2\text{ Hz}$  und 20 l/h bei Verwendung des Koaleszenzdispersers, Parameter in Tab. 9-17

Aus dem linken Teil in Abb. 7-6 ist erkennbar, dass bei den Anpassungen von Position 1 auf Position 2 bereits so viel Koaleszenz und Spaltung erfolgt ist, dass die Ver-

teilung deutlich verbreitert wird und daher bereits sehr ähnlich zu den Verteilungen auf den oberen Positionen ist. Im Experiment wird aber festgestellt, dass auf Position 2 noch eine Vielzahl von Tropfen im Durchmesserbereich zwischen 1 und 2 mm vorliegt und damit die Verteilung auf Position 2 näher an dem erzeugten Tropfenspektrum auf Position 1 liegt. Wählt man daher für die Koaleszenz- und Spaltungsparameter niedrigere Werte, so kann zwar das Auftreten dieser Tropfen im Bereich zwischen 1 und 2 mm besser beschrieben werden, aber die Verteilungen weisen weiterhin Abweichungen zu den experimentellen Daten auf. Zudem sind die Werte für den Sauterdurchmesser dann in diesem Fall auf allen Positionen deutlich niedriger als die experimentell bestimmten Werte. Der Grund hierfür ist, dass die Koaleszenz hin zu großen Tropfen in der Simulation zu niedrig ist und damit im Experiment auf Position 2 einige Tropfen mit Durchmessern zwischen 5,5 und 6 mm auftreten, aber in der Simulation nur Tropfen mit Durchmessern von maximal 4,5 mm feststellbar sind. Das Fehlen der vereinzelt auftretenden großen Tropfen führt dann dazu, dass der Sauterdurchmesser zu niedrige Werte aufweist.

Daher wurde im nächsten Schritt untersucht, ob es die eigenen Modellansätze erlauben, die Tropfengrößenverteilungen für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei Verwendung des Koaleszenzdispersers besser zu beschreiben, insbesondere die Koaleszenz von größeren Tropfen zwischen Position 1 und 2. Die Spaltungsvorgänge wurden wiederum mit den Modellen von Klinger (2008) beschrieben, die im Anhang 9.12 genauer erläutert sind, wobei aber Gl. 7-8 für die Tochtertropfenverteilung verwendet wurde. Für die Modellierung der Koaleszenz wurde, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, der Ansatz der Koaleszenzrate in ReDrop implementiert. Dabei wird die physikalische Modellvorstellung nach Gl. 6-8 zugrunde gelegt, nach der die Koaleszenzwahrscheinlichkeit ein Produkt aus der Kollisionsrate und der Koaleszenzeffizienz ist. Für die Kollisionsrate werden dazu zwei mögliche Ursachen für Kollisionen berücksichtigt: Zum einen können Kollisionen aufgrund von Turbulenzen auftreten, die nach Gl. 6-16 mit der Erweiterung um den Einfluss der Reduzierung des freien Volumens durch Multiplikation mit der Gleichung von Carnahan und Starling (1969) aus Tab. 6-1 berücksichtigt werden. Zum anderen wird als mögliche Kollisionsursache die Kollision aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten betrachtet. Damit ergibt sich insgesamt in dieser Arbeit folgendes Modell zur Beschreibung der Kollisionsrate:

$$h_{\text{Kollision}} = C_{\text{Kol,turb}} (d_1 + d_2)^2 \Psi^{1/3} \left( d_1^{2/3} + d_2^{2/3} \right)^{1/2} \frac{2 - \varepsilon}{2(1 - \varepsilon)^3} + C_{\text{Kol,sed}} A_{\text{Stoß}} (v_{\text{sed},1} - v_{\text{sed},2}), \quad (7-13)$$

wobei der Energieeintrag nach Pfeifer und Schmidt (1978) für pulsierte Kolonnen abhängig von Frequenz, Hub und Bodenabstand  $h_B$  ist:

$$\Psi = \frac{a^3 f^3}{h_B}. \quad (7-14)$$

Für die Koaleszenzeffizienz werden dagegen die verschiedenen möglichen Kombinationen getestet, die in Kapitel 6.2.2 vorgestellt und in Tab. 9-15 im Detail gezeigt sind. Wie in Kapitel 6.2.2 erläutert, werden bei den verschiedenen Ansätzen unterschiedliche Modellannahmen für die kritische Schichtdicke, die auf die Tropfen wirkende Kraft und die Kontaktzeit der Tropfen verwendet. Zunächst wurden nur Anpassungen mit den Ansätzen durchgeführt, bei denen die van-der-Waals-Kraft zur Berechnung der kritischen Schichtdicke berücksichtigt wird, da die van-der-Waals-Kraft, wie in Kapitel 2.1 diskutiert, nach den gängigen Modellvorstellungen das Einreißen des Films beeinflusst. Aus den Simulationsergebnissen zeigte sich zudem, dass die experimentellen Daten gut wiedergegeben werden, wenn die Kontaktzeit nach dem Modell von Levich (1962) berechnet wird, während bei Verwendung des Ansatzes von Chesters (1991) die Abweichungen zwischen experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen deutlich größer sind. Insgesamt konnten daher die experimentellen Daten dann am besten beschrieben werden, wenn für die Beschreibung der Koaleszenzeffizienz Gleichungen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_3$  oder  $\lambda_9$  aus Tab. 9-15 verwendet wurden. Bei Verwendung der Gleichung  $\lambda_1$  werden die Tropfenverformungsradien dabei nach einer Näherung von Henschke (1995) beschrieben (Gl. 6-33 und Gl. 6-34), der Ansatz  $\lambda_3$  basiert auf den Modellen von Coulaloglou und Tavlarides (1977) für die Tropfenverformung (Gl. 6-36) und bei dem Ansatz  $\lambda_9$  wird nach Henschke (1995) angenommen, dass von schwach deformierten Tropfen in Extraktionskolonnen ausgegangen werden kann. Dies zeigt, dass der Einfluss der Beschreibung der Tropfenverformungsradien  $R_F$  und  $R_a$  auf die Ergebnisse geringer ist als das verwendete Modell für die Kontaktzeit. Zusammenfassend können demnach mit den Ansätzen für die Koaleszenzeffizienz  $\lambda$  die experimentellen Daten gut wiedergegeben werden, bei denen die Dimple-Bildung mit dem Modell für asymmetrische Dimple-Bildung beschrieben wird, die van-der-Waals-Kraft zur Berechnung der kritischen Schichtdicke berücksichtigt wird und die Kontaktzeit mit dem Modell von Levich (1962) berechnet wird. Bei Anpassung an die experimentellen Ergebnisse bei Referenzbedingungen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) können dabei verschiedene Modelle für die Beschreibung der Verformungsradien zugrunde gelegt werden, um die experimentellen Daten gut wiederzugeben.

Beispielhaft sind daher im rechten Teil von Abb. 7-6 die experimentell erhaltenen Tropfengrößenverteilungen mit den Simulationsergebnissen bei Verwendung der Gleichung  $\lambda_9$  aus Tab. 9-15 für die Koaleszenzeffizienz gezeigt. Hierbei wurde lediglich an die Versuche bei Verwendung des Koaleszenz- und des Spaltungsdispersers bei Referenzbedingungen angepasst, so dass die Pulsationsfrequenz immer 2 Hz, der Hub 5 mm und der Volumenstrom 20 l/h beträgt. Die Abweichungen zwischen den mit Hilfe des ReDrop-Programms erhaltenen Simulationsergebnissen für die Tropfengrößenverteilungen geben dabei im Rahmen der Messgenauigkeit die experimentellen Daten gut wieder, wobei aber wiederum die Koaleszenz hin zu großen Tropfen nicht exakt abgebildet wird und in der Simulation auf Position 2 nur Tropfen

mit Durchmesser von maximal 5 mm feststellbar sind, während im Experiment Tropfendurchmesser von bis zu 6 mm vorliegen. Somit ergeben sich auf Position 2 und 3 Abweichungen zwischen den experimentell erhaltenen Sauterdurchmessern und denen aus der Simulation,  $f_{d32}$ , von insgesamt 5 %. Da die vereinzelt großen Tropfen aber auch durch eine Benetzung der Einbauten auftreten können, die trotz der vorherigen Säurebehandlung nicht komplett ausgeschlossen werden kann, zeigen damit die simulierten und experimentellen Ergebnisse insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung. Im Gegensatz zu den Simulationen bei Verwendung der Koaleszenzmodelle von Klinger (2008), bei denen der Fehler zwischen den experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen und den Simulationen,  $f_{VT}$ , 2,8% beträgt, sind die Abweichungen zwischen den in den Simulationen mit den eigenen Modellansätzen erhaltenen Tropfengrößenverteilungen und den experimentellen Daten mit 1,5 % deutlich geringer.

### Untersuchung verschiedener Pulsationsbedingungen

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob mit Hilfe der zuvor beschriebenen eigenen Ansätze zur Koaleszenzmodellierung sowie der Spaltungsmodelle von Klinger (2008) bei Verwendung von Gl. 7-8 für die Tochtertropfenverteilung und Berücksichtigung der Sekundärtropfenentstehung auch andere Pulsationsbedingungen beschrieben werden können. Dazu wurden die Parameter  $C_{Kol,turb}$ ,  $C_{Kol,sed}$  und  $C_{lambda}$  im Koaleszenzmodell sowie die Parameter  $C_P$ ,  $C_S$  und  $C_{TT}$  im Spaltungsmodell von Klinger (2008) an experimentelle Daten angepasst, wobei wiederum experimentelle Ergebnisse sowohl bei Einsatz des Koaleszenz- als auch des Spaltungsdispersers verwendet wurden. Neben den bereits zuvor diskutierten Referenzbedingungen bei einem Hub von 5 mm und einer Frequenz von 2 Hz wurde außerdem an Messdaten für eine Pulsation von 10 mm x 2 Hz und ohne Energieeintrag (0 mm x 0 Hz) angepasst.

Bei den Anpassungen an verschiedene Pulsationsbedingungen zeigte sich zunächst, dass für den Parameter  $C_{TT}$  bei unterschiedlichen Energieeinträgen verschiedene Werte die experimentellen Daten am besten beschreiben. Der Parameter  $C_{TT}$  ergibt sich, wie im Anhang 9.12 näher erläutert, aus der Berücksichtigung von zwei Effekten bei der Energiebilanz: Zum einen wird die zu erzeugende Oberflächenenergie und zum anderen die dissipierte Energie berücksichtigt. Wird angenommen, dass sich ein Tropfen in zwei gleich große Tropfen spaltet, so ist  $C_{TT} = 1$ . Spaltet sich ein Muttertropfen dagegen in zwei unterschiedlich große Tochtertropfen, so ist die notwendige Energie für die Tropfenerzeugung niedriger und daher  $C_{TT}$  kleiner als 1. Für den Fall ohne Energieeintrag liegt der Wert für den Parameter  $C_{TT}$  daher zwischen 0 und 1. Wird aber auch die dissipierte Energie berücksichtigt, so kann der Energieverlust entweder ein Bruchteil oder ein Vielfaches der zu überwindenden Oberflächenenergie (Klinger, 2008) sein und  $C_{TT}$  daher sowohl größer als auch kleiner als 1. Um daher beide Effekte getrennt bei der Modellierung zu berücksichtigen, wurde der Para-

meter  $C_{TT}$  in Gl. 9-18 nicht direkt angepasst, sondern durch folgende Gleichung beschrieben:

$$C_{TT} = C_{TT,0} + C_{TT,Puls} a f^2, \quad (7-15)$$

wobei der Parameter  $C_{TT,0}$  an die Versuche ohne Energieeintrag angepasst wird und der Parameter  $C_{TT,Puls}$  aus Versuchen bei Pulsation erhalten wird.

In Abb. 7-7 sind die experimentellen Daten mit den Ergebnissen aus den Simulationen bei Anpassung für verschiedene Pulsationsbedingungen und bei Verwendung von Gl. 7-15 dargestellt. Die aus der Anpassung ermittelten Parameter für die Koaleszenz- und Spaltungsmodelle sind in Tab. 9-18 (MiBK-Charge K41498446) gezeigt.

Insbesondere beim Versuch mit Einsatz des Koaleszenzdispersers ohne Pulsation zeigt sich sowohl anhand der experimentellen Ergebnisse in Abb. 4-11 und Abb. 7-7, dass von Position 1 bis 3 Koaleszenzereignisse zu berücksichtigen sind, da der Sauterdurchmesser im Experiment um 1,5 mm steigt. Ebenso wachsen die Tropfen im Experiment von einem maximalen Durchmesser von 3,5 mm auf Position 1, auf über 6 mm auf Position 3. Da bei diesen Versuchen kein Energieeintrag durch Pulsation erfolgt ist, sind in diesem Fall der Energieeintrag  $\Psi$  und damit auch die Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen  $h_{\text{Kollision,turb}}$  null. Die Tropfenkollisionen und Koaleszenzereignisse werden daher nur durch unterschiedliche Tropfensedimentationsgeschwindigkeiten verursacht. Während in der Literatur von verschiedenen Autoren (Simon und Bart, 2001, Mohanty und Vogelpohl, 1997) unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeiten als Kollisionsursache vernachlässigt werden, konnte für das System MiBK (d) + Wasser (c) somit gezeigt werden, dass, wie auch bei Eckstein und Vogelpohl (1999), Casamatta und Vogelpohl (1985) und Prince und Blanch (1990) beschrieben, durch verschiedene Tropfenaufstiegsgeschwindigkeiten Koaleszenzereignisse auftreten und damit der 2. Term in Gl. 7-13 bei der Modellierung der Koaleszenz zu berücksichtigen ist.

In ReDrop werden Koaleszenz- und Spaltungsereignisse nur in den Packungsräumen berechnet. Tropfenkollisionen aufgrund unterschiedlicher Tropfenaufstiegsgeschwindigkeiten sind aber auch zwischen den Packungen und im Einlaufbereich nach dem Disperser möglich. Bei Verwendung des Koaleszenzdispersers weisen außerdem die auf Position 1 nach der Tropfenerzeugung unterhalb der ersten Füllkörperpackung aufgenommenen Fotos sehr viele Tropfen auf, so dass bei der Tropfenauswertung nur die vorderen Tropfen erfasst werden können. Größere Tropfen, die nur vereinzelt auftreten, aber in die Berechnung des Sauterdurchmessers stärker eingehen als kleine Tropfen, werden daher oftmals von den kleinen Tropfen verdeckt und sind nur auf wenigen Fotos auswertbar. Daher wurde für die weiteren Anpassungen die Verteilung auf Position 1 nicht berücksichtigt und stattdessen das auf Position 2 gemessene Tropfenspektrum als Eingangsverteilung vorgegeben.



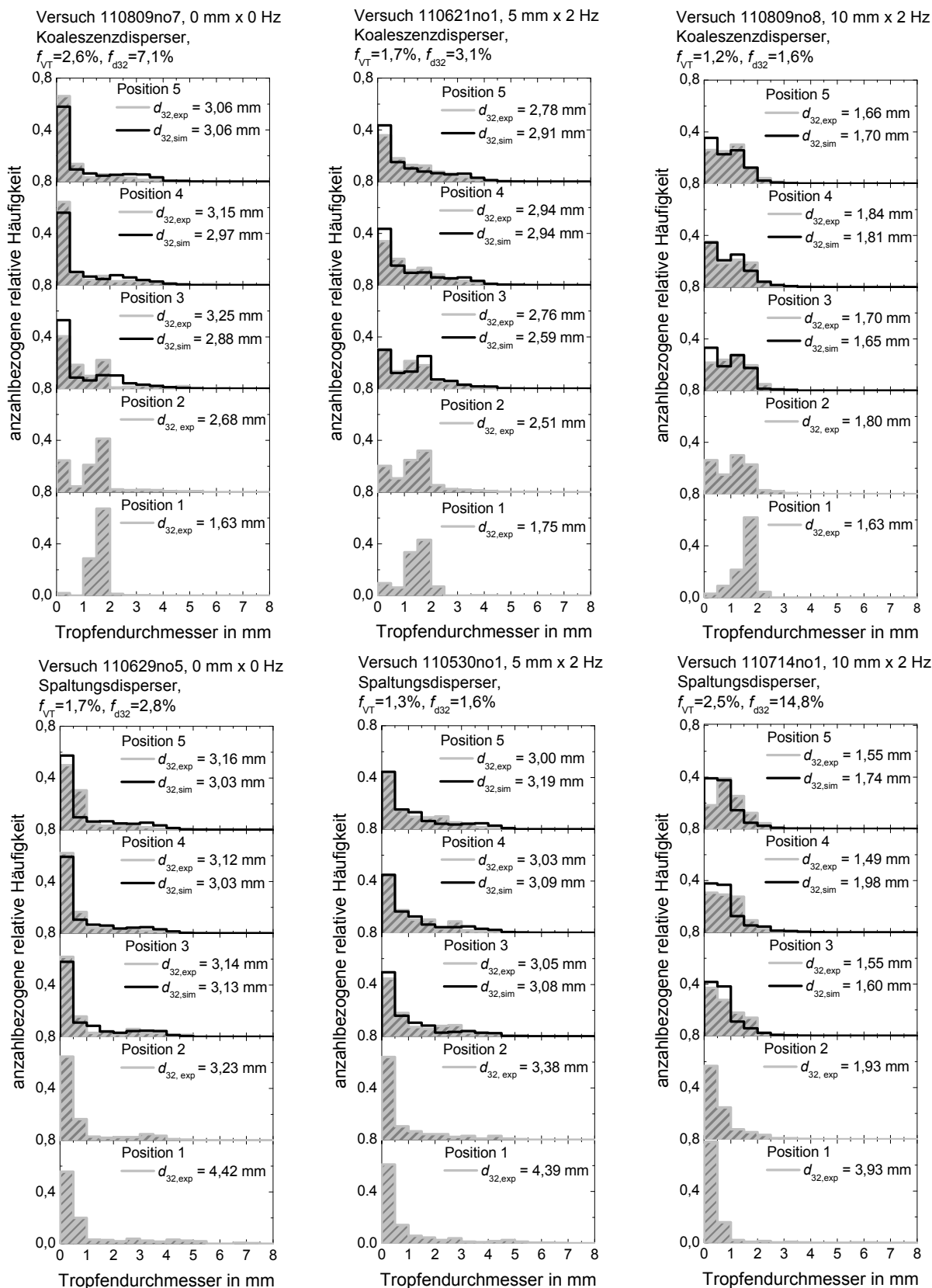


Abb. 7-7: Vergleich von experimentell gemessenen Tropfenspektren mit den Ergebnissen aus den Simulationen mit dem Programm ReDrop bei Anpassung an verschiedene Pulsationsbedingungen

Die Anpassungen erfolgten dann an die anzahlbezogenen Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser auf den Positionen 3 bis 5 für die verschiedenen Pulsationsbedingungen. Wie in Abb. 7-7 zu erkennen ist, können dann bei Verwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Koaleszenzmodellierung sowie der modifizierten Spaltungsmodelle die experimentellen Ergebnisse sowohl beim Einsatz verschiedener Disperser als auch bei unterschiedlichen Energieeinträgen mit den in Tab. 9-18 angegebenen Parametern sehr gut beschrieben werden. Dabei zeigte sich, dass für die Beschreibung der Koaleszenzeffizienz bei Untersuchung der verschiedenen Modelle in Tab. 9-15 Gleichung  $\lambda_g$  am besten geeignet ist, um die experimentellen Ergebnisse wiederzugeben. Bei dieser Modellvorstellung wird angenommen, dass die Tropfen nur schwach deformiert werden (Henschke, 2004). Dieser Ansatz wurde auch für die Koaleszenzzeitberechnung für pulsierte Siebbodenkolonnen von Henschke (2004) verwendet (Gl. 6-3). Somit wird im Folgenden die Koaleszenzeffizienz immer wie folgt berechnet:

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},g} \eta_c \Psi^{1/3}}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \sigma^{1/3} (\Delta\rho g)^{1/2} (d_1 + d_2)^{2/3}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{1/3}\right). \quad (7-16)$$

Der Parameter  $r_S^*$  beschreibt den Einfluss des Stoffsystems auf die Koaleszenz und wird dabei durch Anpassung an die im Absetzversuch erhaltenen Absetzkurven ermittelt.

Abschließend wurden zudem die in Tab. 9-18 gezeigten Parameter auch verwendet, um die Abweichungen zwischen experimentellen Ergebnissen und ReDrop-Simulationen für verschiedene Volumenströme und weitere Disperser zu untersuchen. Die maximalen Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Sauterdurchmessern und den Ergebnissen der Simulationen für das System MiBK (d) + Wasser (c) und verschiedene Betriebsbedingungen betragen 15 %, wie in Tab. 9-20 gezeigt. Bei einem mittleren Fehler von 2,2 % in den Tropfengrößenverteilungen und einem mittleren Fehler von 8,1 % zwischen den experimentell und in der Simulation erhaltenen Sauterdurchmessern, liegen damit die Abweichungen zwischen Experimenten und Simulationen in der Größenordnung der experimentellen Fehler.

Zusammenfassend zeigt sich damit also eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) (MiBK-Charge K41498446) und den Anpassungen mit ReDrop bei Verwendung verschiedener Pulsationsbedingungen, Disperser und Volumenströme. Dazu wurden die von Klinger (2008) entwickelten Spaltungsmodelle für pulsierte Füllkörperkolonnen eingesetzt, wobei aber zum einen für dieses Stoffsystem andere Gleichungen für die entstehenden Tochtertröpfen (Gl. 7-8 und Gl. 7-11) und zum anderen eine modifizierte Gleichung für die Beschreibung des Parameters  $C_{\text{TT}}$  (Gl. 7-15) verwendet wurden, der sich aus der Energiebilanz ergibt. Für die Beschreibung der Koaleszenz konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der eigenen Modellansätze die experimentellen Daten

genauer wiedergegeben werden können als mit dem von Klinger (2008) vorgeschlagenen Modell. Wie zuvor beschrieben, basiert das eigene Koaleszenzmodell dabei auf dem in der Literatur häufig verwendeten Ansatz der Koaleszenzrate, die ein Produkt aus Kollisionsrate und Koaleszenzeffizienz ist. Für die Kollisionsrate werden nach Gl. 7-13 sowohl Kollisionen aufgrund von Turbulenzen durch Energieeintrag sowie aufgrund unterschiedlicher Tropfensedimentationsgeschwindigkeiten berücksichtigt. Für die Koaleszenzeffizienz zeigte sich aus den Anpassungen, dass mit Gl. 7-16 die experimentellen Daten gut beschrieben werden können.

Da mit den zuvor genannten Spaltungs- und Koaleszenzmodellen die Werte für den Sauterdurchmesser und die Tropfengrößenverteilungen im Rahmen der Messgenauigkeit für das System MiBK (d) + Wasser (c) bei verschiedenen Pulsationsbedingungen und Dispersern mit Hilfe des ReDrop-Programms gut wiedergegeben werden können, wurde im nächsten Schritt untersucht, ob auch andere Stoffsysteme geeignet beschrieben werden können. Ziel dabei ist es, für die Koaleszenzmodellierung nur den Parameter  $r_S^*$ , der für die jeweiligen Stoffsysteme aus dem Absetzversuch bekannt ist, und gegebenenfalls eine Berücksichtigung von Sekundärtropfenbildung bei Koaleszenzvorgängen zu variieren. Die weiteren Parameter  $C_{Kol,turb}$ ,  $C_{Kol,sed}$  sowie  $C_{lambda}$  sind Parameter, die die Hydrodynamik in der Messzelle bzw. Extraktionskolonne beschreiben. Sie sind daher für eine Messzelle oder Extraktionskolonne nur einmal anzupassen und dann für weitere Stoffsysteme zu übernehmen und daher für die Messzelle von Klinger (2008) aus den zuvor beschriebenen Anpassungen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) bekannt.

Für die Untersuchung der Systeme, bei denen neben MiBK (d) + Wasser (c) auch Salze hinzugegeben werden, sollte demnach nur der stoffsystemabhängige Parameter  $r_S^*$  variiert werden, der aus den Messungen im Absetzversuch mit jeweils denselben Stoffsystemen bekannt ist. Für Systeme, in denen andere Lösungsmittel zum Einsatz kamen, sind neben dem Parameter  $r_S^*$  die Sekundärtropfenentstehung bei der Koaleszenz, die sich ergebenden Tochtertropfenverteilungen und die Spaltungsparameter zu variieren. Wenn dabei gezeigt werden kann, dass die Parameter  $C_{Kol,turb}$ ,  $C_{Kol,sed}$  sowie  $C_{lambda}$  auch für die anderen Stoffsysteme übernommen werden können und damit nur der Parameter  $r_S^*$  den Einfluss des Stoffsystems auf die Koaleszenz wiedergibt, so kann damit das Koaleszenzverhalten für Extraktionskolonnen in einem Absetzversuch ermittelt werden.

#### 7.4 Prüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Absetzversuch auf eine Extraktionskolonne anhand von Untersuchungen mit weiteren Stoffsystemen

Zunächst wurde daher untersucht, wie sich die Parameter verändern, wenn zu dem System MiBK (d) + Wasser (c) die Salze NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugegeben werden.

Wie bereits diskutiert, ist aufgrund der Zugabe nur geringer Salzkonzentrationen im Rahmen dieser Arbeit und damit nur geringen Veränderungen in den Stoffsystemeigenschaften, insbesondere der Grenzflächenspannung, davon auszugehen, dass das Spaltungsverhalten im Vergleich zum Versuch ohne Salz kaum verändert wird. Renzenbrink (2010) konnte zudem zeigen, dass die Sedimentation der Tropfen bei den hier untersuchten Salzkonzentrationen ebenso nicht verändert wird. Daher wurden die Parameter für die Sedimentations- und Spaltungsmodelle für die Versuche mit Salzen auf dieselben Werte gesetzt, die durch Anpassung an den Versuch ohne Salz für das reine System MiBK (d) + Wasser (c) erhalten werden.

### Empirische Korrelation bei Verwendung des Koaleszenzmodells von Klinger

Neben der Untersuchung mit den eigenen Modellansätzen wurde dazu im ersten Schritt untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen dem Koaleszenzparameter  $C_K$  nach Gl. 6-4 im Koaleszenzmodell von Klinger (2008) und dem aus dem Absetzversuch ermittelten Koaleszenzparameter  $r_S^*$  gefunden werden kann. Dazu wurden nur die Koaleszenzparameter  $C_K$  im Modell von Klinger (2008) für die Versuche bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen angepasst.

In Abb. 7-8 ist der Zusammenhang zwischen dem Koaleszenzparameter  $r_S^*$ , der durch Anpassung im Absetzversuch ermittelt wird, und dem Koaleszenzparameter  $C_K$  für pulsierte Füllkörperkolonnen dargestellt, der aus den Anpassungen mit dem ReDrop-Programm ermittelt wurde. Jeder Punkt in Abb. 7-8 entspricht dabei den Werten für beide Parameter für jeweils ein System mit MiBK (d) + Wasser (c) und einer bestimmten Salzkonzentration.

Für die Modelle von Klinger (2008) zeigt sich, dass sowohl mit steigender Konzentration an NaCl als auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im System MiBK (d) + Wasser (c) der Koaleszenzparameter  $C_K$  sinkt. Wie in Kapitel 4.1.2 diskutiert, zeigt sich dasselbe Verhalten mit steigender Salzkonzentration ebenfalls für den Koaleszenzparameter  $r_S^*$  im Absetzversuch. Durch Anpassung an die in Abb. 7-8 aufgetragenen Werte ergibt sich der Zusammenhang

$$C_K = 410,0751 r_S^{*1,3565} \quad (7-17)$$

zwischen den beiden Koaleszenzparametern aus den verschiedenen Messmethoden. Hierbei wurde ein Potenzansatz gewählt, da sowohl  $C_K$  als auch  $r_S^*$  null oder größer sind. Ein Wert von null für  $C_K$  bedeutet, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $p_K$  ebenfalls null beträgt und damit keine Koaleszenzereignisse in der Extraktionskolonne auftreten. Negative Werte für  $C_K$  würden zu negativen Werten für die Koaleszenzwahrscheinlichkeit führen und sind daher nicht möglich. Der Koaleszenzparameter  $r_S^*$  ist nach Gl. 5-15 umgekehrt proportional zur Koaleszenzzeit  $t_{\text{drainage}}$ . Niedrige Werte für  $r_S^*$  bedeuten demnach längere Koaleszenzzeiten. Geht der Wert für den Parameter  $r_S^*$  gegen null, so geht die Koaleszenzzeit gegen unendlich, das heißt, dass die Koaleszenz komplett gehemmt ist und sich das System im

Absetzversuch nicht trennt. Negative Werte für den Parameter  $r_S^*$ , die zu negativen Koaleszenzzeiten führen würden, sind demnach physikalisch nicht sinnvoll. Mit steigender Salzkonzentration zeigt sich demnach für beide Parameter eine Koaleszenzhemmung, die bei der Modellierung der Koaleszenz in Extraktionskolonnen nach dem Modell von Klinger (2008) zu einer Abnahme des Parameters  $C_K$  und damit der Koaleszenzwahrscheinlichkeit führt. Im Absetzversuch ergeben sich dagegen durch die Salzzugabe aus den Anpassungen kleinere Werte für den Parameter  $r_S^*$ , wodurch die Koaleszenzzeiten steigen. Der in Gl. 7-17 gezeigte Zusammenhang erlaubt es damit, bei Kenntnis des Absetzverhaltens eines Systems und damit des Koaleszenzparameters  $r_S^*$ , den Koaleszenzparameter  $C_K$  nach Klinger (2008) für pulsierte Füllkörperkolonnen abzuschätzen.

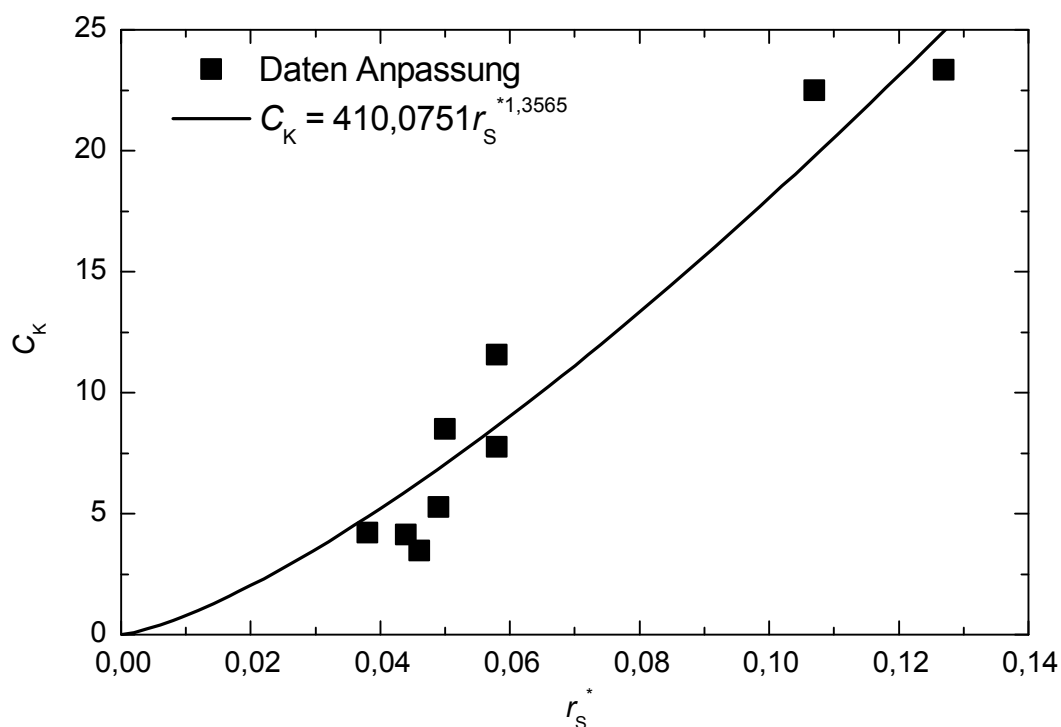


Abb. 7-8: Beziehung zwischen den Werten für den stoffsystemspezifischen Parameter  $r_S^*$  (Gl. 2-1), der an den Absetzversuch angepasst wird, und dem Parameter  $C_K$  (Gl. 6-4) nach dem Koaleszenzmodell von Klinger (2008) für Extraktionskolonnen bei jeweils gleichen Stoffsystemen

### Ergebnisse bei Verwendung der eigenen Modellansätze

Wie in Kapitel 7.3 erläutert, konnte für das System MiBK (d) + Wasser (c) festgestellt werden, dass bei den Anpassungen mit Verwendung des Koaleszenzmodells von Klinger (2008) nach Gl. 6-4 die Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen und den sich aus der Simulation ergebenden Tropfengrößenverteilungen immer größer sind, als wenn die eigenen Koaleszenzmodelle bei den ReDrop-Simulationen verwendet werden. Der eigene Ansatz für die Beschreibung des Koaleszenzverhaltens wurde zudem so erstellt, dass der im Absetzversuch ermittelte Stoffsystemeinfluss auf die Koaleszenz, der mit dem Parameter  $r_S^*$

beschrieben wird, direkt in die Gleichung für die Berechnung der Koaleszenzeffizienz (Gl. 7-16) eingeht. Um zu untersuchen, ob die eigenen Ansätze für die Beschreibung des Salzeinflusses basierend auf Ergebnissen im Absetzversuch geeignet sind, können demnach die in Kapitel 7.3 beschriebenen Modelle direkt verwendet werden.

Dabei wurden wiederum die Sedimentations- und Spaltungsparameter aus den Anpassungen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) ohne Salzzugabe übernommen. Da die hydrodynamischen Parameter für die Koaleszenzmodelle für die Messzelle von Klinger (2008) ebenfalls bekannt sind und die Sekundärtropfenentstehung für das System MiBK (d) + Wasser (c) ohne Salzzugabe beschrieben wurde, sind somit bei Salzzugabe im Vergleich zum System ohne Salze lediglich die Parameter  $r_S^*$ , die für die Modellierung der Koaleszenz in Kolonnen in Gl. 7-16 einzusetzen sind, für die jeweiligen Salzkonzentrationen zu verändern. Diese wurden aus Absetzversuchen mit den jeweils gleichen Stoffsystemen ermittelt und in Kapitel 4.1 diskutiert. Die entsprechenden Werte für die Parameter  $r_S^*$  sind für alle Stoffsysteme nochmals zusammenfassend in Tab. 9-19 gezeigt.

In Abb. 7-9 ist der Salzeinfluss wiederum wie in Kapitel 4.3.5 anhand des Vergleichs der experimentell ermittelten Sauterdurchmesser und Tropfengrößenverteilungen mit den Simulationsergebnissen in ReDrop bei Zugabe verschiedener Konzentrationen an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zum System MiBK (d) + Wasser (c) und bei Verwendung des Koaleszenz-Dispersers beispielhaft dargestellt. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Sauterdurchmesser und Tropfengrößenverteilungen mit den Simulationsergebnissen in ReDrop bei Zugabe von NaCl und Verwendung des Koaleszenzdispersers sowie bei Zugabe verschiedener Konzentrationen an NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Verwendung des Spaltungsdispersers ist außerdem in Abb. 9-17 bis Abb. 9-19 gezeigt.

Wie im Experiment festgestellt, ergibt sich dabei auch bei den in Abb. 7-9 gezeigten Simulationsergebnissen mit zunehmender Salzkonzentration eine Abnahme des Sauterdurchmessers auf der obersten Position in der Messzelle. Während sich außerdem bei den Versuchen ohne Salzzugabe für beide Disperser auf Position 5 dasselbe Tropfenspektrum ergibt und sich damit ein stationäres Gleichgewicht aus Koaleszenz- und Spaltungsvorgängen einstellt, zeigt sich sowohl im Experiment als auch in der Simulation bei den Versuchen mit Salzzugabe, dass durch zunehmende Koaleszenzhemmung die Veränderung der Tropfenspektren langsamer abläuft und daher kein stationärer Zustand auf der obersten Position in der Messzelle erreicht wird. Sowohl die Abweichungen zwischen den Werten der Sauterdurchmesser als auch für die Tropfengrößenverteilungen zwischen den Ergebnissen aus Experimenten und Simulationen liegen dabei in der Größenordnung der experimentellen Fehler.

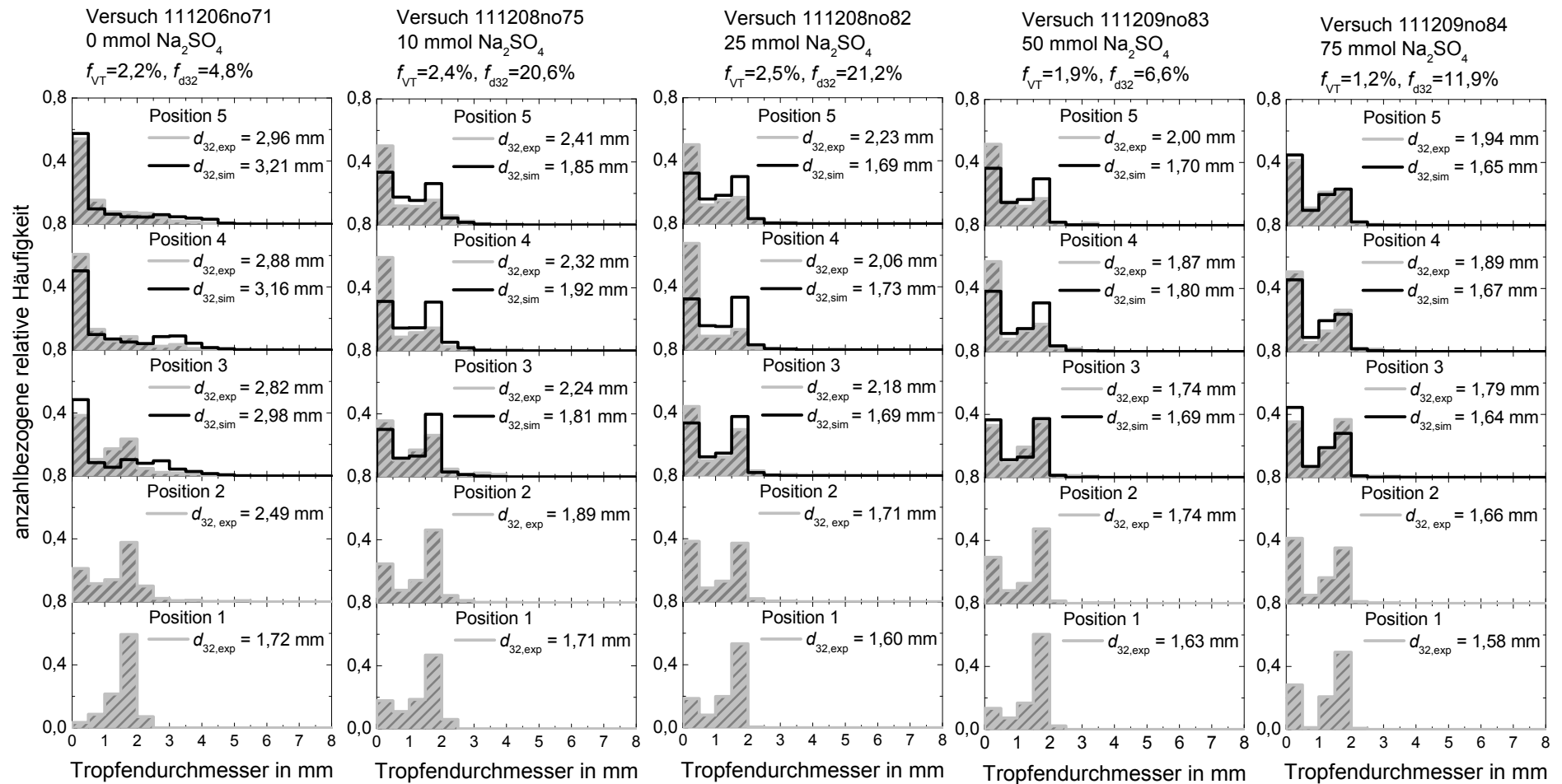


Abb. 7-9: Vergleich von experimentell gemessenen Tropfenspektren mit den Ergebnissen aus den Simulationen mit dem Programm ReDrop bei Zugabe von Natriumsulfat zum System MiBK (d) + Wasser (c), Koaleszenzdisperser

Damit konnte gezeigt werden, dass für die Systeme bei Salzzugabe der Parameter  $r_S^*$  aus dem Absetzversuch zur Auslegung von Extraktionskolonnen verwendet werden kann. Da außer dem Parameter  $r_S^*$  keine weiteren Parameter variiert wurden, zeigt sich auch, dass die weiteren Koaleszenzparameter nur von der Hydrodynamik der Messzelle abhängen und daher für alle weiteren Stoffsysteme übernommen werden können. Außerdem wird damit die Annahme bestätigt, dass die Spaltungsparameter durch die Salzzugabe in den hier in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen nicht beeinflusst werden. Der gemittelte Fehler für alle Simulationen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) bei Zugabe verschiedener Salzkonzentrationen in den Tropfengrößenverteilungen liegt mit 2,3 % in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen ohne Salze, wie aus Tab. 9-20 zu erkennen ist. Die Abweichungen zwischen den experimentell und in der Simulation ermittelten Sauterdurchmessern sind dagegen mit einem mittleren Fehler von 9,7 % um 1,6 % höher als bei den Simulationen für das MiBK-System ohne Salzzugabe bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Dies ist aber auch damit erklärbar, dass neben der experimentellen Genauigkeit im Versuch nach Klinger (2008) zusätzlich Ungenauigkeiten im Absetzversuch, die sich im Parameter  $r_S^*$  zeigen, zu berücksichtigen sind. Generell wird bei allen Versuchen, auch bei Versuchen, bei denen unterschiedliche Pulsationsbedingungen verwendet wurden, das Verhalten in der Simulation richtig beschrieben. Einzige Ausnahme ist der Versuch mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) + 75 mmol NaCl ohne Pulsation bei Verwendung des Koaleszenzdispersers, bei dem der Fehler zwischen den experimentellen Sauterdurchmessern und denen in der Simulation 43,5 % beträgt, wie in Tab. 9-20 gezeigt.

### **Vergleich von Experiment und Simulation bei Verwendung verschiedener organischer Lösungsmittel**

Im letzten Schritt wurde geprüft, ob mit den in Kapitel 7.3 beschriebenen und diskutierten Koaleszenz- und Spaltungsmodellen auch experimentelle Ergebnisse bei Einsatz von Systemen mit anderen Lösungsmitteln beschrieben werden können. Die Parameter  $C_{Kol,turb}$ ,  $C_{Kol,sed}$  sowie  $C_{lambda}$  wurden dabei wiederum auf die Werte gesetzt, die durch Anpassungen mit dem System MiBK (d) + Wasser (c) erhalten wurden, da diese für eine Messzelle immer konstant anzunehmen sind. Damit wurde für die Beschreibung des stoffsystemspezifischen Einflusses auf die Koaleszenz wiederum nur der Parameter  $r_S^*$  variiert, der sich ebenfalls wieder aus Absetzversuchen mit den gleichen Stoffsystemen ergibt. Der Stoffsystemeinfluss auf den Parameter  $r_S^*$  ist in Kapitel 4.1.2 näher diskutiert und die Werte der Parameter sind zusammenfassend nochmals für alle Systeme in Tab. 9-19 gezeigt. Die Spaltungsparameter wurden aber aufgrund der veränderten Stoffsystemeigenschaften durch Anpassungen bestimmt. Daher wurden die Parameter  $C_{TT,0}$ ,  $C_{TT,Puls}$ ,  $C_P$ ,  $C_S$  und  $C_{SekDrop,S}$  sowie die Tochtertropfenverteilungen durch Anpassungen an experimentelle Daten in der Messzelle von Klinger (2008) ermittelt. Dabei zeigte sich insbesondere wiederum, dass für verschiedene Stoffsysteme unterschiedliche Gleichungen zur Beschreibung



der Tochtertropfenverteilungen der sich spaltenden Tropfen sinnvoll sind. Auch eine Sekundärtropfenbildung bei der Spaltung war für alle Systeme außer das System Butanol (d) + Wasser (c) zu berücksichtigen, um die experimentellen Daten geeignet wiederzugeben. Eine Übersicht über die aus den Anpassungen erhaltenen Parameterwerte sowie die jeweiligen Gleichungen für die Tochtertropfenverteilungen ist in Tab. 9-18 gegeben.

In Abb. 7-10 ist ein Vergleich der experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser mit den Ergebnissen aus der Simulation für die Systeme Toluol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c) und Butanol (d) + Wasser (c) dargestellt. Auch bei diesen Simulationen ergibt sich wiederum eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus Experiment und Simulation. Somit konnte auch für andere Lösungsmittel gezeigt werden, dass es möglich ist, den Einfluss des Stoffsystems auf die Koaleszenz für Extraktionskolonnen basierend auf Ergebnissen aus dem Absetzversuch zu ermitteln. Insgesamt beträgt der über alle Simulationen für verschiedene Stoffsysteme, Pulsationsbedingungen, Disperser und Volumenströme gemittelte Fehler in der Verteilung 2,3 % und der Fehler zwischen experimentellen und in der Simulation ermittelten Sauterdurchmessern 9,2 %. Da der Fehler bei Simulationen mit dem Programm ReDrop üblicherweise für verschiedene Größen im Mittel zwischen 5 und 10 % beträgt (Henschke, 2004, Pfennig et al., 2004, Buchbender et al., 2012), liegen die in dieser Arbeit festgestellten Fehler damit in der erwarteten Größenordnung. Wie in Kapitel 4.1.2 diskutiert, sinkt der aus den Anpassungen an die experimentell ermittelten Absetzkurven erhaltene Parameter  $r_S^*$  mit zunehmender Grenzflächenspannung des Stoffsystems. Da bei den eigenen Modellansätzen für die Koaleszenz der im Absetzversuch ermittelte Parameter  $r_S^*$  direkt in die Berechnung der Koaleszenzeffizienz nach Gl. 7-16 eingeht und die weiteren Modellparameter im Koaleszenzmodell dagegen für alle weiteren Berechnungen nicht geändert wurden, konnte der Einfluss der Grenzflächenspannung auf das Koaleszenzverhalten daher auch für die Messungen in der Zelle von Klinger (2008) bestätigt werden. Zusammenfassend konnte mit Hilfe der ReDrop-Simulationen gezeigt werden, dass die einmal für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) angepassten Koaleszenzparameter  $C_{Kol,turb}$ ,  $C_{Kol,sed}$  sowie  $C_{lambda}$ , die von der in der Kolonne oder Messzelle vorliegenden Hydrodynamik abhängen, verwendet werden können, um sowohl die experimentellen Ergebnisse bei Zugabe von Salzen zum System als auch die bei Verwendung anderer Lösungsmittel in derselben Messzelle zu beschreiben. Damit konnte für verschiedene Stoffsysteme gezeigt werden, dass die im Absetzversuch ermittelten, stoffsystemspezifischen Koaleszenzparameter für die Beschreibung des Koaleszenzverhaltens in Extraktionskolonnen verwendet werden können, wobei ein physikalischer Modellansatz verwendet wird, bei dem der aus dem Absetzversuch ermittelte Parameter  $r_S^*$  in der Koaleszenzmodellierung für Kolonnen eingeht.

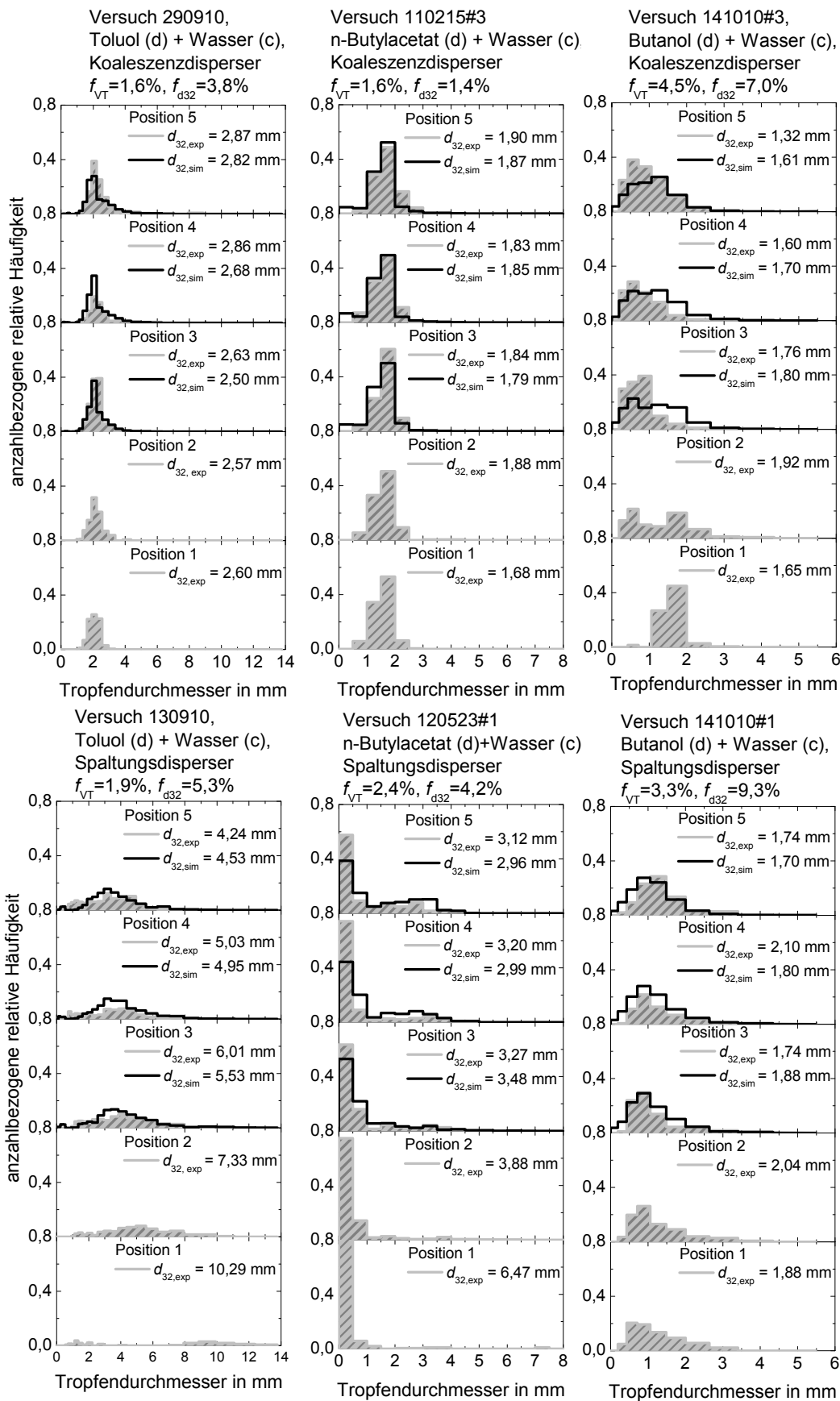


Abb. 7-10: Vergleich von experimentellen Daten und Simulationsergebnissen mit ReDrop bei Anpassungen für verschiedene Lösungsmittel

### Vorgehen bei der Auslegung von Extraktionskolonnen basierend auf Laborversuchen

Abschließend soll nun nochmal erläutert werden, welche Schritte mit Hilfe des Simulationsprogramms ReDrop für die Auslegung einer pulsierten Füllkörperkolonne basierend auf den Ergebnissen aus einfachen Laborversuchen und den in dieser Arbeit entwickelten Modellansätzen durchzuführen sind. In Abb. 7-11 ist dazu eine Übersicht zum Vorgehen bei der einzeltropfenbasierten Auslegung einer pulsierten Füllkörperextraktionskolonne mit dem Programm ReDrop gezeigt.

Im ersten Schritt sind dazu zunächst die stoffsystemabhängigen Parameter für die Modellierung in ReDrop zur Beschreibung von Sedimentation und Stoffaustausch zu ermitteln. Dazu wurden entsprechende Einzeltropfenmesszellen entwickelt (Henschke et al., 2000, Waheed et al., 2004, Kalem et al., 2010, Henschke und Pfennig, 1999 und 2002), in denen zunächst experimentelle Daten zum Stoffaustausch und zur Sedimentation bestimmt werden und anschließend an die entsprechenden Modellparameter angepasst werden. Somit sind noch die stoffsystemabhängigen Parameter in den Koaleszenz- und Spaltungsmodellen zu ermitteln, bevor mit den ReDrop-Simulationen begonnen werden kann.

Wurden dabei mit der gewählten Messzelle/Kolonnen bereits einmal Untersuchungen durchgeführt, so sind die hydrodynamischen Parameter  $C_{Kol,turb}$ ,  $C_{Kol, sed}$  sowie  $C_{lambda}$  für die Koaleszenzmodelle bekannt, andernfalls sind diese zunächst durch Anpassung an experimentelle Daten mit einem Stoffsystem zu ermitteln. Die Abhängigkeit der Stoffsystemeigenschaften auf die Koaleszenz wird mit Hilfe des Parameters  $r_S^*$  erfasst. Hierzu ist mit dem System, das auch in der Kolonne eingesetzt werden soll, ein Absetzversuch in der von Henschke (1995) entwickelten Messzelle durchzuführen. Für die Bestimmung aller relevanten Koaleszenzparameter ist im letzten Schritt noch zu prüfen, ob eine Sekundärtropfenentstehung bei der Koaleszenz zu berücksichtigen ist und der Parameter  $C_{SekDrop,K}$  ist entsprechend anzupassen.

Im letzten Schritt sind dann die stoffsystemspezifischen Parameter für die Spaltungsmodelle sowie die Tropfengrößenverteilung der bei der Spaltung entstehenden Tochtertropfen zu bestimmen. Dies kann entweder ebenfalls in Messungen an Einzeltropfen in einer separaten Messzelle (z.B. nach Haverland, 1988) erfolgen oder durch Anpassung an experimentelle Daten in einer Messzelle oder Kolonne. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Spaltungsparameter durch Anpassung an Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser in der von Klinger (2008) entwickelten Messzelle ermittelt. Damit kann dann bei Kenntnis des Einflusses des Stoffsystems auf Sedimentation, Stoffaustausch, Spaltung und Koaleszenz aus Untersuchungen in Labormesszellen anschließend eine Auslegung einer pulsierten Extraktionskolonne mit ReDrop erfolgen.

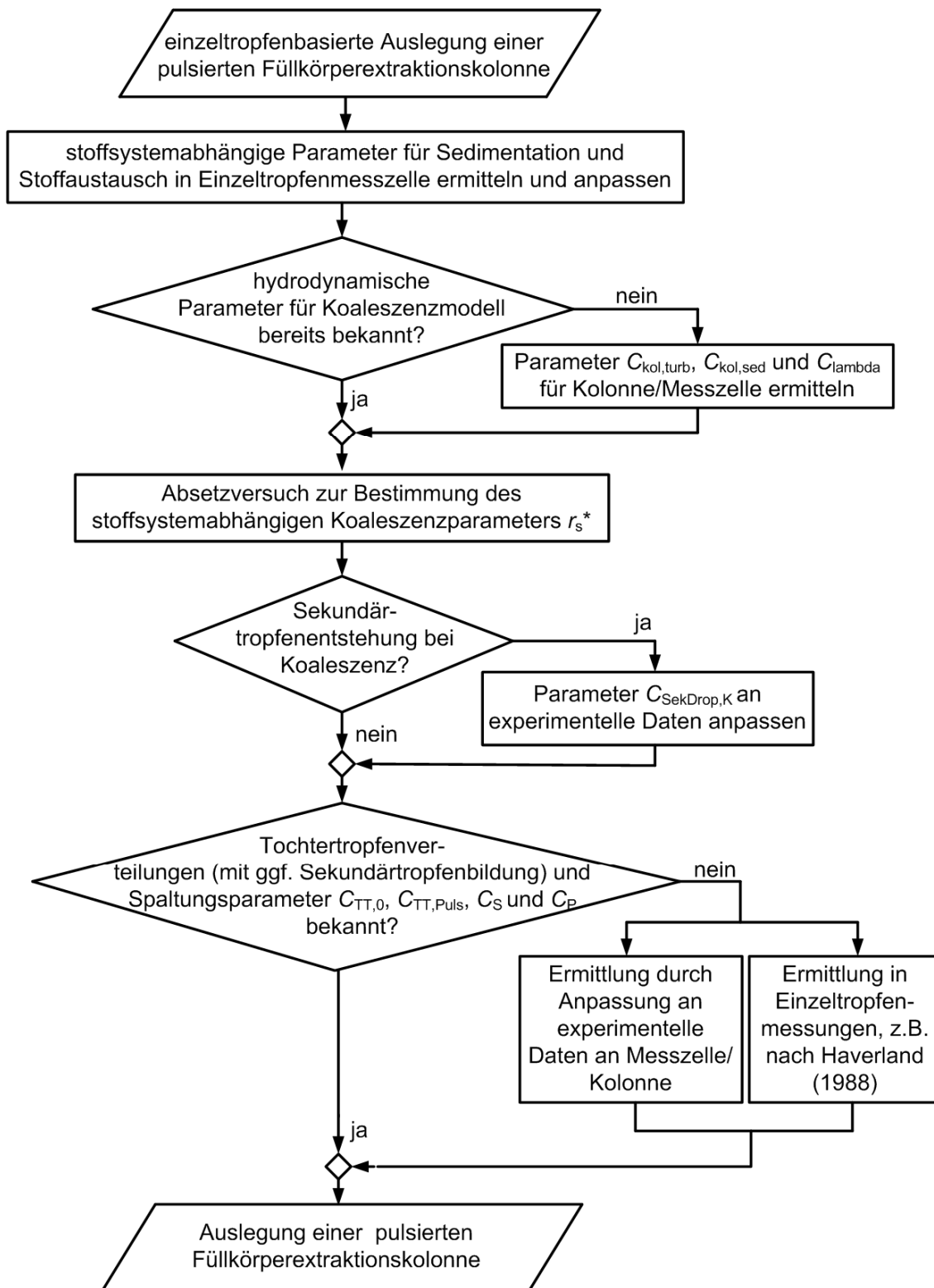


Abb. 7-11: Vorgehen zur einzeltropfenbasierten Auslegung einer pulsierten Füllkörperextraktionskolonne

## 8 Zusammenfassung

Eine Herausforderung bei der Auslegung von Extraktionsprozessen ist die Charakterisierung von Koaleszenzvorgängen, da geringe Spurenverunreinigungen einen erheblichen Einfluss auf die Koaleszenz aufweisen können. Die Beschreibung der Koaleszenz ist insbesondere für die Dimensionierung von Extraktionsapparaten entscheidend. Während für die Abscheiderauslegung bereits Methoden bekannt sind, um mittels standardisierter Laborversuche das Koaleszenzverhalten zu charakterisieren (z.B. Henschke, 1995, Henschke et al., 2002), sind zur Ermittlung der Koaleszenz in Extraktionskolonnen noch aufwändige Technikumsversuche durchzuführen (z.B. Klinger, 2008, Klinger et al., 2002). Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher drei verschiedene Methoden untersucht, die für die Charakterisierung der Koaleszenz aus der Literatur bekannt sind. Ziel ist es dabei, eine Methode zu finden, mit der das Koaleszenzverhalten in Extraktionskolonnen schneller und mit weniger Aufwand als bisher ermittelt werden kann.

Eine Methode, die eine schnelle Charakterisierung des Koaleszenzverhaltens eines Systems erlaubt und in der Literatur für die Auslegung von Mischer-Abscheider-Processen bekannt ist, ist der diskontinuierliche Absetzversuch (z.B. Henschke, 1995, Henschke et al., 2002). Im Gegensatz zu Extraktionskolonnen werden aber bei der Dispergierung im Mischer-Abscheider-Process und entsprechend auch beim Absetzversuch Tropfengrößen mit einem breiteren Spektrum erzeugt.

Daher wurde eine weitere Messmethode zur Koaleszenzbestimmung verwendet, bei der ein kontinuierlicher Fluss an disperser Phase mit einem homogeneren Tropfenspektrum und damit ein ähnliches Tropfenspektrum wie in einer Extraktionskolonne vorliegt. Bei dieser Methode, die in der Literatur (z.B. Smith und Davies, 1970, Dalin-garos, 1985) zur Auslegung von stehenden Abscheidern beschrieben wird, werden in einer entsprechenden Messzelle über einen Disperser Tropfen erzeugt, die dann in der Messzelle sedimentieren und sich schließlich zu einer Dispersionsschicht aufstauen. Anschließend koaleszieren die Tropfen wieder zu einer zusammenhängenden Phase. Die sich einstellenden Dispersionsschichthöhen werden in Abhängigkeit verschiedener Volumenströme ermittelt. Je schneller dabei die Koaleszenz in einem Stoffsystem abläuft, umso geringer ist die sich einstellende Dispersionsschichthöhe.

Die Ergebnisse zum Koaleszenzverhalten aus dem Absetzversuch und zu den Messungen der Dispersionsschichthöhe wurden zudem mit einer Messmethode von Klinger (2008) abgeglichen, bei der Tropfengrößenverteilungen an verschiedenen Messpunkten zur Bestimmung von Spaltungs- und Koaleszenzereignissen in pulsierten Füllkörperkolonnen ermittelt werden. Klinger (2008) konnte für diese Messmethode bereits eine Übereinstimmung mit Technikumsexperimenten nachweisen. Nachteilig an der Ermittlung der Tropfengrößenverteilung nach Klinger (2008) ist aber, dass die

Messungen mit deutlich höherem Aufwand verbunden sind als die zuvor genannten Methoden.

Ziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit die Ergebnisse zum Koaleszenzverhalten nach diesen drei Methoden übereinstimmen und ob sich die Ergebnisse zum Koaleszenzverhalten aus dem Absetzversuch nach Henschke (1995) oder die Messungen zur Dispersionsschichthöhe auf die Ergebnisse der Messungen zur Tropfengrößenverteilung nach Klinger (2008) und damit auf Extraktionskolonnen übertragen lassen. Dazu wurden mit allen drei genannten Methoden Messungen mit identischen Stoffsystemen durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Dabei wurden im Rahmen dieser Arbeit zum einen Systeme verwendet, die einen möglichst großen Bereich verschiedener Grenzflächenspannungen abdecken und die als Standardtestsyste in der Extraktion bekannt sind (Misek, 1978, Misek et al., 1985) und damit wiederum einen guten Abgleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur ermöglichen. Zum anderen kamen Systeme zum Einsatz, bei denen durch Salzzugabe in geringen Konzentrationen zwar deutliche Änderungen im Koaleszenzverhalten auftreten, aber die Stoffsystemeigenschaften und damit das Sedimentations- und Spaltungsverhalten nicht verändert werden. Dazu wurden Untersuchungen mit dem auch in der Literatur (Stevens et al., 1990, Chen et al., 1998) beschriebenen System MiBK (d) + Wasser (c) durchgeführt und die Salze NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in verschiedenen Konzentrationen hinzugegeben.

Durch die Zugabe dieser Salze konnte in allen drei Messmethoden eine Koaleszenzhemmung festgestellt werden. Im Absetzversuch nach Henschke et al. (2002) zeigt sich diese durch eine Verlängerung der Absetzzeit bei gleichzeitiger Abnahme des angepassten Werts für den stoffsystemabhängigen Koaleszenzparameter  $r_s^*$ . Bei der Messung der Dispersionsschichthöhe ergeben sich bei steigendem Salzgehalt und gleichem Volumenstrom jeweils höhere Dispersionsschichthöhen, da durch die gehemmte Koaleszenz die Dispersionsschicht langsamer abgebaut wird. Bei den Messungen nach Klinger (2008) treten bei höheren Salzkonzentrationen durchschnittlich kleinere Tropfen und damit niedrigere Sauterdurchmesser auf. Damit zeigt sich, dass in allen drei Messmethoden bei Untersuchung identischer Stoffsysteme ähnliche Ergebnisse für die Beeinflussung des Koaleszenzverhaltens festgestellt werden können. Für einen genauen Vergleich sind aber modellbasierte Auswertungen vorzunehmen.

Daher wurde anschließend basierend auf den experimentell ermittelten Ergebnissen untersucht, inwieweit mit Hilfe von Modellen das Koaleszenzverhalten der verschiedenen Methoden übertragbar ist. Durch Anpassung an die Kurvenverläufe, die im Absetzversuch nach Henschke (1995) ermittelt werden, und bei Verwendung von Modellen von Henschke (1995) oder Stöner und Wöhler (1975, 1981) können die Dispersionsschichthöhen geeignet vorhergesagt werden und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen der Dispersionsschichthöhe.

Für die Beschreibung der Koaleszenz in Extraktionskolonnen wurden verschiedene Literaturmodelle untersucht und bewertet. Es wurde in dieser Arbeit ein physikalischer Modellansatz ausgewählt, der auch am häufigsten in der Literatur für die Koaleszenzmodellierung verwendet wird, nach dem die Koaleszenzwahrscheinlichkeit das Produkt aus Kollisionsrate und Koaleszenzeffizienz ist. Dabei wurden die Modelle systematisch erweitert und so modifiziert, dass der im Absetzversuch ermittelte stoffsystemabhängige Koaleszenzparameter in den Modellansatz integriert ist, um so den Einfluss des Stoffsystems auf die Koaleszenz basierend auf dem Absetzversuch beschreiben zu können.

Dieser Ansatz wurde dann in das Kolonnensimulationsprogramm ReDrop implementiert. Anschließend wurde untersucht, ob mit Hilfe dieser Modellansätze und basierend auf dem im Absetzversuch ermittelten stoffsystemabhängigen Koaleszenzparameter die Beschreibung des Koaleszenzverhaltens in einer Extraktionskolonne erfolgen kann. Dabei zeigte sich, dass der eigene Modellansatz zur Beschreibung der Koaleszenz basierend auf dem Koaleszenzratenmodell sehr gut geeignet ist, um die experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser bei Verwendung verschiedener Disperser und Pulsationsbedingungen wiederzugeben. Ebenso ist es möglich, den stoffsystemspezifischen Einfluss auf die Koaleszenz mit Hilfe des im Absetzversuch ermittelten Koaleszenzparameters zu bestimmen. So konnte basierend auf den Ergebnissen zur Koaleszenz aus den Absetzversuchen das Koaleszenzverhalten für verschiedene Systeme mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln und Salzgehalten in Extraktionskolonnen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen beschrieben werden.

Insgesamt konnte damit gezeigt werden, dass die Charakterisierung des Koaleszenzverhaltens in einer pulsierten Füllkörperkolonne in einem Absetzversuch nach Henschke et al. (2002) im Labormaßstab erfolgen kann. Vorteil bei der Ermittlung des Koaleszenzverhaltens basierend auf dem Absetzversuch ist, dass dieser mit einem relativ geringen Zeitaufwand und einer geringen Stoffsystemmenge durchgeführt werden kann.

## 9 Anhang

## 9.1 Protokollvorlagen für die Versuche

## 9.1.1 Protokollvorlage für Absetzversuch nach Henschke (1995)

Versuchsnummer	<input type="text"/>		
Name			Datum
<b>Reinstoffsystem Daten</b>			
Wässrige Phase	<input type="text"/>	Hersteller/CAS	<input type="text"/>
Organische Phase	<input type="text"/>		
Temperatur	<input type="text"/>		
<b>Füllhöhen vor Einsetzen der Rührwellen</b>			
wässrige Phase	<input type="text"/>	mm	
organische Phase	<input type="text"/>	mm	
Phasenverhältnis ( $V_{org} / V_{wässrig}$ ):	<input type="text"/>		
<b>Füllhöhen nach Einsetzen der Rührwellen</b>			
Höhe der wässrigen Phase	<input type="text"/>	mm	
Höhe der organischen Phase	<input type="text"/>	mm	
Phasenverhältnis ( $V_{org} / V_{wässrig}$ ):	<input type="text"/>		
<b>Absetzzeiten</b>			
Drehzahl	<input type="text"/>	U/Min	
Absättigungsdauer			$t_{e,1}$ <input type="text"/> s
			$t_{e,2}$ <input type="text"/> s
			$t_{e,3}$ <input type="text"/> s
			$t_{e,4}$ <input type="text"/> s
			$t_{e,5}$ <input type="text"/> s
Mischzeit	<input type="text"/>	Min	$t_{e, \text{mittel}}$ <input type="text"/> s
<b>Dispersion</b>			
Drehzahl	<input type="text"/>	U/min	
Dispersionszeit	<input type="text"/>	Min	
Aufnahmedauer Video	<input type="text"/>	Min	
Videodatei:	<input type="text"/>		
Bemerkungen	<input type="text"/>		





### 9.1.3 Protokollvorlage für Koaleszenz- und Spaltungsmessungen nach Klinger (2008)

Versuchsnummer	<input type="text"/>	
Name		Datum
<b>Versuchsdaten</b>		
Wässrige Phase	<input type="text"/>	
Organische Phase	<input type="text"/>	Hersteller/CAS <input type="text"/>
Temperatur		°C
Volumenstrom		l/h
Pulsationshub		mm
Pulsationsfrequenz		1/s
eingesetzter Disperser		
Datum der zugrundeliegenden Volumenstromkalibrierung:		
Art der Füllkörper		
Anzahl an Füllkörpern pro Einbaute		
<b>Absetzzeiten aus Schüttelversuch</b>		
Absetzzeiten vor Versuch		
Absetzzeiten nach Versuch		
Name der Auswerte-Dateien		
Dauer bis zum Beginn des Versuchs (Zeit bis zum Einstellen des Systems)		
Zeitintervalle zwischen den Fotos		

### 9.1.4 Protokollvorlage für die Bestimmung des Hold-ups in der Messzelle nach Klinger (2008)

Versuchsnummer	<input type="text"/>	
Name		Datum
<b>Versuchsdaten</b>		
Wässrige Phase	<input type="text"/>	
Organische Phase	<input type="text"/>	Hersteller/CAS <input type="text"/>
Temperatur	<input type="text"/>	°C
Volumenstrom	<input type="text"/>	l/h
Pulsationshub	<input type="text"/>	mm
Pulsationsfrequenz	<input type="text"/>	1/s
eingesetzter Disperser	<input type="text"/>	
Art der Füllkörper	<input type="text"/>	
Anzahl an Füllkörpern pro Einbaute	<input type="text"/>	
<b>Absetzzeiten aus Schüttelversuch</b>		
Absetzzeiten vor Versuch	<input type="text"/>	sec
Absetzzeiten nach Versuch	<input type="text"/>	sec
<b>fixe Volumina</b>		
V(3)		
V(1)		
<b>Volumina aus Holdup-Messung</b>		
gesamtes Volumen (V(1)+V(2)+V(3))		
V(2)		
gesamtes Volumen disperse Phase (V(1,d)+V(2)+V(3))	<input type="text"/>	
V(1,d)		
Holdup (V(1,d)/V(1))		

## 9.2 Technische Daten zur Absetzzelle von Henschke (1995)

Komponente	Typ	Hersteller	Ort
Motor	Laborrührer Typ BZR 2102 control	Heidolph	Schwabach
Thermostat	Typ NB-D8/17	Lauda	Lauda- Königshofen
Temperaturfühler	Pt100 Teflon- Widerstandsthermometer	TC Mess- und Regeltechnik	Mönchengladbach
Temperatur- anzeige	Pt 100, 100-240VAC	TC Mess- und Regeltechnik	Mönchengladbach
Videokamera	DCR-SR58 ES Set 3	Redcoon	Aschaffenburg

Tab. 9-1: Angaben zum Typ, Hersteller und Ort für die verschiedenen Komponenten der Absetzzelle von Henschke (1995)

## 9.3 Volumenstromkalibrierung

Für die in Kapitel 3.2 beschriebenen Messungen zur Dispersionsschichthöhe sowie für die in Kapitel 3.3 beschriebenen Messungen nach Klinger (2008) ist der vom Schwebekörper-Durchflussmessgerät angezeigte Volumenstrom für Wasser bei einer Temperatur von 20 °C geeicht. Daher ist eine Umrechnung des angezeigten Volumenstroms  $\dot{V}_{\text{Anzeige}}$  in den tatsächlich durch das Durchflussmessgerät fließenden Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{tatsächlich}}$  notwendig. Die eigenen Messungen wurden ebenfalls ausschließlich bei 20 °C durchgeführt, so dass die Volumenstromkalibrierung bei dieser Temperatur erfolgte. In Tab. 9-2 sind die Korrelationen für die in dieser Arbeit verwendeten organischen Phasen gezeigt. Dazu wurde das in der linken Spalte genannte Lösungsmittel vor den Messungen mit Wasser abgesättigt. Eine genauere Beschreibung der Volumenstromkalibrierung sowie die einzelnen Messergebnisse sind in den Arbeiten von Zdralek (2010) und Blesinger (2012) dargestellt.

Disperse Phase	Korrelation zur Bestimmung des tatsächlich durch das Rotameter fließenden Volumenstroms $\dot{V}_{\text{tatsächlich}}$
Toluol	$\dot{V}_{\text{tatsächlich}} = 1,0056\dot{V}_{\text{Anzeige}} + 2,8006$
n-Butylacetat	$\dot{V}_{\text{tatsächlich}} = 1,0399\dot{V}_{\text{Anzeige}} + 2,2394$
MiBK	$\dot{V}_{\text{tatsächlich}} = 1,0902\dot{V}_{\text{Anzeige}} + 2,2193$
Butanol	$\dot{V}_{\text{tatsächlich}} = 0,823\dot{V}_{\text{Anzeige}} - 2,9532$

Tab. 9-2: Korrelationen zur Bestimmung des tatsächlich durch das Rotameter fließenden Volumenstroms für die in dieser Arbeit verwendeten dispersen Phasen bei einer Temperatur von 20 °C

## 9.4 Technische Daten zur Messzelle von Klingler (2008)

### 9.4.1 Übersicht über die verwendeten Disperser

	Lochdurchmesser $d_L$ [mm]	Anzahl an Bohrungen	Rel. Öffnungsver- hältnis $\varphi$ [%]
Koaleszenz- disperser	0,7	59	1,49
Spaltungs- disperser	7	2	3,92
Disperser 1	0,5	51	0,53
Disperser 2	0,5	23	0,24
Disperser 3	1	51	2,12
Disperser 4	1	23	0,96
Disperser 5	0,7	51	1,04
Disperser 6	0,7	23	0,47

Tab. 9-3: Übersicht über eingesetzte Disperser mit Lochdurchmesser, Anzahl an Bohrungen und relativem Öffnungsverhältnis

### 9.4.2 Technische Daten zu den einzelnen Komponenten der Messzelle von Klinger (2008)

Komponente	Typ	Hersteller	Ort
Thermostat	Eco RE 415	Lauda	Lauda-Königshofen
Pumpe	Typ V108.05	Verder	Haan
Frequenzumrichter Pumpe	Typ 8200	Lenze	Aerzen
Rotameter	73444/24 Messbereich 5 – 50 l/h, geeicht für Wasser bei 20 °C	Schott	Mainz
Motor Pulsation	H-Trieb Typ Typ 4V1M	Heynau	München
Frequenzumrichter Pulsation	VLT 2800 Bereich Hub 0 – 20 mm Frequenzbereich 0 – 2Hz	Danfoss	Offenbach am Main
Blitzgeräte	Metz Blitz 48 AF-1 digital/Sony	Sony	Japan
Kameras	Sony Alpha 450	Sony	Japan
Objektiv	Sigma AF 70-210 mm, F3,5-4,5 APO MAKRO	Sigma	Rödermark
Kabelauslöser	Sony Kabelauslöser RM-L1AM	Sony	Japan

Tab. 9-4: Angaben zum Typ, Hersteller und Ort für die verschiedenen Komponenten der Messzelle von Klinger (2008)

### 9.4.3 Angaben zu den eingesetzten Pall-Ringen

Die Füllkörperpackungen für die Messungen zum Koaleszenz- und Spaltungsverhalten nach Klinger (2008) wurden mit Pall-Ringen mit einem charakteristischen Durchmesser von 15 mm, einem relativen freien Lückenvolumen von 0,93 und einer spezifischen Oberfläche von 360 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> befüllt (Klinger, 2008).

## 9.5 Stoffsystemeigenschaften

Im Folgenden werden die Stoffsystemeigenschaften und Reinheiten, charakterisiert durch die Trennzeit im Schütteltest, der im Rahmen der Arbeit verwendeten Stoffsysteme tabellarisch gezeigt. In Tab. 9-5 sind die Stoffsystemeigenschaften der Systeme Toluol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), n-Butanol (d) + Wasser (c) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c) dargestellt. Die Daten zu den Stoffsystemeigenschaften wurden von Henschke (1995) übernommen.

	Toluol (d) + Wasser (c)	n-Butylacetat (d) + Wasser (c)	n-Butanol (d) + Wasser (c)	Cyclohexanon (d) +Wasser (c)
Qualität (ggf. Herstellerangabe und Chargennummer) und Trennzeit $t_s$ im Schütteltest	destilliert ( $t_s$ : 12 – 15 s)	destilliert ( $t_s$ : 16 – 20 s)	p.a., Merck, K35977190 ( $t_s$ : 20 – 25 s)	p.a., Merck, K39588788 ( $t_s$ : 42 – 44 s)
Grenzflächenspannung [N/m]	0,0342	0,013	0,00175	0,0038
Dichte der wässrigen Phase [kg/m <sup>3</sup> ]	998	998	987	999
Dichte der organischen Phase [kg/m <sup>3</sup> ]	867	883	846	953
dynamische Viskosität der wässrigen Phase [Pas]	0,001034	0,001012	0,001463	0,001323
dynamische Viskosität der organischen Phase [Pas]	0,000607	0,000775	0,003324	0,002306

Tab. 9-5: Angaben zu den Stoffsystemen Toluol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), n-Butanol (d) + Wasser (c) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c), Stoffsystemeigenschaften bei gegenseitiger Absättigung und einer Temperatur von 20°C nach Henschke (1995)

Für die Stoffsysteme MiBK (d) + Wasser (c) bei Zugabe von verschiedenen Konzentrationen der Salze Natriumchlorid (Tab. 9-6) und Natriumsulfat (Tab. 9-7) wurden die Stoffsystemeigenschaften in eigenen Messungen bestimmt. Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung wurde ein Tropfenvolumen-Tensiometer vom Typ DVT 50 (Krüss, Hamburg) verwendet, wobei die Grenzflächenspannung dadurch charakterisiert wird, in wie viele Tropfen ein vorgegebenes Volumen zerfällt. Die Dichte wurde mit Hilfe des Dichte- und Schallmessgeräts DSA 48 (Anton Paar, Ostfildern) ermittelt, das auf dem Prinzip der Bestimmung der Masse aus der Resonanzfrequenz des Einmassenschwingers beruht. Die Messung der Viskosität erfolgte im Kapillar-Viskosimeter AVS 350 (Schott, Mainz), bei dem die Zeit ermittelt wird, die die Phase zum Durchlaufen eines festgelegten Volumens benötigt. Bei der Messung der Viskosität ergab sich die Schwierigkeit, dass sich teilweise ganze Tropfen anstelle eines konstant fließenden Films in der Kapillare bildeten. Dies erklärt die höhere Fehlerabweichung, besonders für die Messreihe bei Zugabe von Natriumsulfat. Insbesondere der Mittelwert aus sieben Einzelmessungen der kinematischen Viskosität bei  $50 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  liegt mit  $1,134 \text{ m}^2/\text{s}$  um 13 % über den Werten der restlichen Messreihe. Da außerdem bei dieser Messung ebenfalls eine mindestens viermal größere Standardabweichung im Vergleich zu den anderen Messungen zu verzeichnen war und der Messwert deutlich vom zu erwartenden Wert abweicht, wurde der Wert auf die aus der Messreihe erwartete Größe von  $1,107 \text{ m}^2/\text{s}$  für die Anpassungen gesetzt. Dieser Wert liegt auch im Rahmen der Messgenauigkeit für die Messreihe bei  $50 \text{ mmol/l}_{\text{aq}} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

Außerdem zeigt sich anhand der nachfolgend dargestellten Tabellen, dass die Messgenauigkeit für einen Schütteltest in den Systemen, die nur aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel bestehen, etwa 3 Sekunden beträgt. Die Systeme bei Salzzugabe weisen dagegen eine Messunsicherheit von bis zu 12 s auf. Dieser Effekt der abnehmenden Reproduzierbarkeit mit zunehmender Salzkonzentration wurde auch in zwei verschiedenen studentischen Arbeiten mit verschiedenen MiBK-Chargen beobachtet (Blesinger, 2011, Ganswindt, 2012).



Stoffsystem ohne Salz	MiBK (d) + Wasser (c)(p.a.-Ware, Merck, Chargen K41498446 und K42353646, $t_S$ : 6 – 10s)					
Salz	Natriumchlorid (p.a.-Ware, Merck, Charge K38483104)					
Natriumchloridkonzentration [mmol/l <sub>aq</sub> ]	0	10	25	50	75	150
Trennzeit im Schütteltest	6 – 10 s	12 – 15 s	16 – 22 s	19 – 29 s	20 – 30 s	20 – 32 s
Grenzflächenspannung [N/m]	10,70	10,79	10,80	10,82	10,89	11,01
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,077</i>	<i>0,101</i>	<i>0,117</i>	<i>0,090</i>	<i>0,071</i>	<i>0,097</i>
Dichte der wässrigen Phase [kg/m <sup>3</sup> ]	995,5	996,1	996,7	997,7	998,6	1001,9
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,080</i>	<i>0,015</i>	<i>0,026</i>	<i>0,125</i>	<i>0,306</i>	<i>0,07</i>
Dichte der organischen Phase [kg/m <sup>3</sup> ]	805,0	805,0	805,0	805,0	804,9	804,9
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,007</i>	<i>0,014</i>	<i>0,007</i>	<i>0,021</i>	<i>0,014</i>	<i>0,007</i>
kinematische Viskosität der wässrigen Phase [m <sup>2</sup> /s]	1,102	1,099	1,100	1,100	1,099	1,098
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,0022</i>	<i>2,57·10<sup>-4</sup></i>	<i>6,67·10<sup>-4</sup></i>	<i>4,83·10<sup>-4</sup></i>	<i>0,0022</i>	<i>4,24·10<sup>-4</sup></i>
kinematische Viskosität der organischen Phase [m <sup>2</sup> /s]	0,773	0,774	0,774	0,774	0,774	0,773
<i>Standardabweichung</i>	<i>6,81·10<sup>-5</sup></i>	<i>5,21·10<sup>-5</sup></i>	<i>4,62·10<sup>-5</sup></i>	<i>2,98·10<sup>-5</sup></i>	<i>4,85·10<sup>-5</sup></i>	<i>1,25·10<sup>-5</sup></i>

Tab. 9-6: Stoffsystemeigenschaften des Stoffsystems MiBK (d) + Wasser (c) bei gegenseitiger Absättigung und bei Zugabe der angegebenen Natriumchloridkonzentrationen bezogen auf die wässrige Phase bei einer Temperatur von 20 °C, Ergebnisse eigener Messungen

Stoffsystem ohne Salz	MiBK (d) + Wasser (c) (p.a.-Ware, Merck, Chargen K41498446 und K42353646, $t_s$ : 6 – 10s)				
Salz	Natriumsulfat (p.a.-Ware, Sigma-Aldrich, Charge MKBG8705V)				
Natriumsulfatkonzentration [mmol/l <sub>aq</sub> ]	0	10	25	50	75
Trennzeit im Schütteltest	6 – 10 s	22-26	26 – 35 s	24 – 35 s	31 – 35 s
Grenzflächenspannung [N/m]	10,81	10,82	10,94	10,99	11,06
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,105</i>	<i>0,090</i>	<i>0,068</i>	<i>0,059</i>	<i>0,078</i>
Dichte der wässrigen Phase [kg/m <sup>3</sup> ]	995,6	996,9	998,9	1002,0	1005,3
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,093</i>	<i>0,045</i>	<i>0,087</i>	<i>0,045</i>	<i>0,060</i>
Dichte der organischen Phase [kg/m <sup>3</sup> ]	805,1	805,0	805,0	805,0	805,0
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,117</i>	<i>0,064</i>	<i>0,057</i>	<i>0,050</i>	<i>0,071</i>
kinematische Viskosität der wässrigen Phase [m <sup>2</sup> /s]	1,104	1,102	1,105	1,134	1,109
<i>Standardabweichung</i>	<i>0,0059</i>	<i>0,0071</i>	<i>0,0149</i>	<i>0,0456</i>	<i>0,0012</i>
kinematische Viskosität der organischen Phase [m <sup>2</sup> /s]	0,773	0,774	0,775	0,775	0,774
<i>Standardabweichung</i>	<i>6,81 · 10<sup>-5</sup></i>	<i>6,08 · 10<sup>-4</sup></i>	<i>0,0015</i>	<i>0,0018</i>	<i>9,54 · 10<sup>-5</sup></i>

Tab. 9-7: Stoffsystemeigenschaften des Stoffsystems MiBK (d) + Wasser (c) bei gegenseitiger Absättigung und bei Zugabe der angegebenen Natriumsulfatkonzentrationen bezogen auf die wässrige Phase bei einer Temperatur von 20 °C, Ergebnisse eigener Messungen

## 9.6 Versuchsübersicht

### 9.6.1 Übersicht über Absetzversuche

In Tab. 9-8 ist eine Übersicht zu allen Messungen im Absetzversuch nach Henschke (1995) gegeben. In der 1. Spalte wird immer das jeweilige Lösungsmittel genannt, das in der wässrigen Phase dispergiert wird. Anschließend sind für die Versuche, in denen zusätzlich Salze hinzugegeben wurden, die Salzkonzentration und Salzart aufgeführt. In der dritten Spalte sind Angaben zum Lösungsmittel erläutert, das heißt, ob das Lösungsmittel destilliert wurde oder ob direkt das in p.a.-Qualität gelieferte Lösungsmittel verwendet wurde. Für die Lösungsmittel in p.a.-Qualität sind zudem Hersteller und eine Chargennummer angegeben. Anschließend werden, wenn vorhanden, die Trennzeit im in Abschnitt 3.1 erläuterten Schütteltest für die Systeme genannt. Ist keine Schüttelzeit bekannt, so ist dies durch die Abkürzung „n.b.“ (nicht bekannt) vermerkt. In der fünften Spalte folgt das Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase, bei dem der Versuch durchgeführt wurde. Weiterhin ist die Versuchsbezeichnung angegeben. In der sechsten Spalte ist vermerkt, welche Absetzmesszelle verwendet wurde. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wurden in dieser Arbeit zwei Messzellen verwendet: Zum einen eine von Henschke (1995) konzipierte Messzelle, in der die Rührer in der Zelle verbleiben und nur ein Absetzzyylinder vorhanden ist, die mit „Henschke“ in der Spalte bezeichnet ist. Zum anderen kam die von Bednarz (2007) konzipierte Zelle zur Anwendung, die in Abb. 3-1 gezeigt und mit „Bednarz“ deklariert ist.

In den letzten drei Spalten folgen jeweils die Ergebnisse des Versuchs. Dazu ist in der 7. Spalte die Trennzeit des Versuchs angegeben und in den letzten beiden Spalten folgen die durch die Anpassung erhaltenen Werte für den Sauterdurchmesser und den Parameter  $r_s^*$ , der das Koaleszenzverhalten des Systems charakterisiert. Dabei wurden bei jeweils mehreren Reihen mit dem gleichen System immer die Mittelwerte aus den 3 Größen gebildet.

organische Phase	ggf. Salzzart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
n-Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 - 25	1 zu 2	V271010	Henschke	52,4	0,704	0,139
n-Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 - 25	1 zu 2	V130511	Henschke	51,3	0,738	0,132
n-Butanol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 2	Butanol1MR1zu2	Bednarz	25,5	1,017	0,214
n-Butanol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 5	Butanol1MR1zu5	Bednarz	28,5	0,649	0,173
n-Butanol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 4	Butanol1MR1zu4	Bednarz	26,2	0,724	0,192
n-Butanol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 3	Butanol1MR1zu3	Bednarz	23,7	0,844	0,274
n-Butanol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	2 zu 5	Butanol1MR2zu5	Bednarz	26,3	0,917	0,182
n-Butanol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 1	Butanol1MR1zu1	Bednarz	24,7	1,832	0,150
n-Butanol	100 mmol KCl	p.a., Merck, Charge 3	23-27	1 zu 2	Butanol/KCl100M	Henschke	45,8	0,651	0,116
n-Butanol	1000 mmol KCl	p.a., Merck, Charge 3	23-27	1 zu 2	Butanol/KCl1000M	Henschke	52,7	0,616	0,0822
n-Butanol	100 mmol NaCl	p.a., Merck, Charge 3	23-27	1 zu 2	Butanol/NaCl100M	Henschke	53,6	0,562	0,0909
n-Butanol	200 mmol NaCl	p.a., Merck, Charge 3	23-27	1 zu 2	Butanol/NaCl200M	Henschke	57,5	0,528	0,0688
Cyclohexanon	-	p.a., Merck, Charge 1	43-45	1 zu 2	Cyclohexanon1to2	Henschke	47,7	1,016	0,1215

organische Phase	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
Cyclohexanon	-	p.a., Merck, Charge 1		1 zu 3	Cyclohexanon1to3	Henschke	48,2	0,867	0,0957
Cyclohexanon	-	p.a., Merck, Charge 1		1 zu 4	Cyclohexanon1to4	Henschke	50,3	0,683	0,1046
Cyclohexanon	-	p.a., Merck, Charge 1		1 zu 5	Cyclohexanon1to5	Henschke	50,8	0,806	0,1283
n-Butylacetat	-	destilliert	16-20	1 zu 2	Versuch161110	Henschke	50,6	0,609	0,0569
n-Butylacetat	-	destilliert	16-20	1 zu 2	Versuch130111a	Henschke	44,6	0,814	0,0466
n-Butylacetat	-	p.a.Merck, K39737552	28-32	1 zu 2	Versuch130111b	Henschke	74,2	0,623	0,02808
n-Butylacetat	-	p.a.Merck, K39737552	28-32	1 zu 2	Versuch081210	Henschke	115,9	0,504	0,01814
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 2	Butyl1MR1zu2	Bednarz	13,1	2,145	0,1282
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 10	Butyl1MR1zu10	Bednarz	16,2	0,702	0,132
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 8	Butyl1MR1zu8	Bednarz	16,2	0,838	0,135
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 6	Butyl1MR1zu6	Bednarz	16,3	0,92	0,1016
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 5	Butyl1MR1zu5	Bednarz	16,8	1,107	0,0979
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 4	Butyl1MR1zu4	Bednarz	16,8	1,197	0,1089
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 3	Butyl1MR1zu3	Bednarz	13,9	1,43	0,1508

organische Phase	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
n-Butylacetat	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 1	Butyl1MR1zu1	Bednarz	12,8	4,08	0,0933
n-Butylacetat	100 mmol NaCl	p.a., Merck, Charge 3	5 – 10	1 zu 2	ButylNaCl100M1to2	Henschke	41,6	0,823	0,0499
n-Butylacetat	200 mmol NaCl	p.a., Merck, Charge 3	5 – 10	1 zu 2	ButylNaCl200M1to2	Henschke	45,6	0,813	0,0434
n-Butylacetat	100 mmol NaCl	p.a., Merck, Charge 3	5 – 10	2 zu 5	ButylNaCl100M2to5	Henschke	40,3	0,789	0,0494
n-Butylacetat	200 mmol NaCl	p.a., Merck, Charge 3	5 – 10	2 zu 5	ButylNaCl200M2to5	Henschke	42,4	0,768	0,0461
Toluol	-	destilliert	12 - 15	1 zu 2	V160910	Henschke	37,8	0,978	0,0386
Toluol	-	destilliert	12 - 15	1 zu 2	M2U00953	Henschke	22,8	1,495	0,0589
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 2	Toluol1MR1zu2	Bednarz	52,3	0,878	0,027
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 2	Toluol2MR1zu2	Bednarz	54,8	0,854	0,026
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 10	Toluol2MR1zu10	Bednarz	37,3	0,419	0,0264
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 8	Toluol2MR1zu8	Bednarz	39,4	0,479	0,0276
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 6	Toluol2MR1zu6	Bednarz	46,1	0,443	0,0276
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 5	Toluol2MR1zu5	Bednarz	48,4	0,482	0,0264
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 4	Toluol2MR1zu4	Bednarz	37,8	0,871	0,0286

organische Phase	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 1	n.b.	1 zu 3	Toluol2MR1zu3	Bednarz	46,0	0,807	0,0278
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 2	Toluol3MR1zu2	Bednarz	39,3	1,025	0,032
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 10	Toluol3MR1zu10	Bednarz	39,4	0,762	0,0190
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 8	Toluol3MR1zu8	Bednarz	35,8	0,543	0,0280
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 6	Toluol3MR1zu6	Bednarz	42,5	0,474	0,0278
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 5	Toluol3MR1zu5	Bednarz	43,7	0,497	0,0317
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 4	Toluol3MR1zu4	Bednarz	37,2	0,832	0,0294
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 3	Toluol3MR1zu3	Bednarz	37,8	0,968	0,0302
Toluol	-	p.a., Merck, Charge 2	n.b.	1 zu 1	Toluol3MR1zu1	Bednarz	43,0	1,27	0,0320
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 - 10	1 zu 2	Versuch110812#1	Henschke	16,1	1,073	0,1066
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 - 10	1 zu 2	Versuch110815#1	Henschke	15,4	1,136	0,1083
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 - 10	1 zu 2	Versuch110815#2	Henschke	15,7	1,24	0,1114
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 - 10	1 zu 2	Versuch110816#1	Henschke	17,2	1,142	0,1041
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 - 10	1 zu 2	Versuch110824#1	Henschke	16,4	1,154	0,1003

organische Phase	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 - 10	1 zu 2	Versuch110923#1	Henschke	12,7	1,757	0,1125
MiBK	-	p.a.Merck, K42353646	6 - 10	1 zu 2	Versuch120616#1	Henschke	13,4	1,575	0,1181
MiBK	-	p.a.Merck, K42353646	6 - 10	1 zu 2	120118#1	Henschke	14,6	1,301	0,123
MiBK	-	p.a.Merck, K42353646	6 - 10	1 zu 2	120119#6	Henschke	10,6	2,064	0,123
MiBK	-	p.a.Merck, K42353646	6 - 10	1 zu 2	120120#11	Henschke	9,6	2,139	0,134
MiBK	10 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	13,1	1 zu 2	Versuch120616#2	Henschke	18,5	1,124	0,0904
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	16,2	1 zu 2	Versuch120616#3	Henschke	24,7	0,86	0,0673
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1-17,1	1 zu 2	Versuch110812#2	Henschke	31,3	0,708	0,0542
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1-17,1	1 zu 2	Versuch110815#3	Henschke	29,2	0,76	0,0661
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1-17,1	1 zu 2	Versuch110816#2	Henschke	31,4	0,767	0,0585
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1-17,1	1 zu 2	Versuch110824#2	Henschke	31,8	0,718	0,05367
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1-17,1	1 zu 2	Versuch110923#2	Henschke	26	0,888	0,06392
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	17,3	1 zu 2	Versuch120616#4	Henschke	29	0,771	0,0572
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6-20,2	1 zu 2	Versuch110812#3	Henschke	36,6	0,615	0,04599



organische Phase	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6-20,2	1 zu 2	Versuch110815#4	Henschke	35,4	0,7	0,05226
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6-20,2	1 zu 2	Versuch110816#3	Henschke	38,9	0,691	0,04461
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6-20,2	1 zu 2	Versuch110824#3	Henschke	38,9	0,664	0,04247
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6-20,2	1 zu 2	Versuch110923#3	Henschke	29,9	0,746	0,05688
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	21,1	1 zu 2	Versuch120616#5	Henschke	36,1	0,741	0,0438
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3-20,5	1 zu 2	Versuch110812#4	Henschke	47,3	0,612	0,03308
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3-20,5	1 zu 2	Versuch110815#5	Henschke	39	0,68	0,04518
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3-20,5	1 zu 2	Versuch110816#4	Henschke	44,8	0,641	0,03685
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3-20,5	1 zu 2	Versuch110824#4	Henschke	42,8	0,638	0,03839
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3-20,5	1 zu 2	Versuch110923#4	Henschke	31,5	0,719	0,05344
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5-22,1	1 zu 2	Versuch110812#5	Henschke	52,3	0,575	0,0293
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5-22,1	1 zu 2	Versuch110815#6	Henschke	47	0,65	0,03627
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5-22,1	1 zu 2	Versuch110816#5	Henschke	51,7	0,625	0,03123
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5-22,1	1 zu 2	Versuch110824#5	Henschke	48,5	0,601	0,03365

organische Phase	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit des Systems im Schüttelversuch [s]	Phasenverhältnis Anteil o zu Anteil w	Versuchsbezeichnung	verwendete Zelle	$t_{E,M}$ [s]	$d_{32,M}$ [mm]	$r_{S,M}^*$ [-]
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22-26	1 zu 2	120118#2	Henschke	30,1	0,745	0,062
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22-26	1 zu 2	120119#7	Henschke	30	0,787	0,0542
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22-26	1 zu 2	120120#12	Henschke	31,4	0,773	0,051
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26-32	1 zu 2	120118#3	Henschke	36,5	0,0665	0,048
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26-32	1 zu 2	120119#8	Henschke	35,0	0,706	0,0481
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26-32	1 zu 2	120120#13	Henschke	32,5	0,682	0,0533
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28-34	1 zu 2	120118#4	Henschke	38,1	0,686	0,0453
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28-34	1 zu 2	120119#9	Henschke	35,9	0,652	0,0524
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28-34	1 zu 2	120120#14	Henschke	36,2	0,626	0,0488
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33-35	1 zu 2	120118#5	Henschke	47,5	0,591	0,0365
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33-35	1 zu 2	120119#10	Henschke	38,2	0,617	0,047
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33-35	1 zu 2	120120#15	Henschke	37,1	0,607	0,0475

Tab. 9-8: Übersicht zu allen durchgeführten Absetzversuchen nach Henschke (1995) im Rahmen dieser Arbeit

## 9.6.2 Übersicht über die Versuche zur Messung der Dispersions-schichthöhe

In Tab. 9-9 sind die Ergebnisse zur Messung der Dispersionsschichthöhe dargestellt. Wie in der Übersicht zu den Versuchen nach Henschke (1995) sind hier ebenfalls in den ersten Spalten die verwendete organische Phase, im Fall von Salzzugabe zum System die Salzkonzentration und Salzzugabe, Angaben zur Lösungsmittelqualität und die Trennzeit des Systems im Schütteltest angegeben. Durch die Angaben zur Lösungsmittelqualität und Trennzeit des Systems kann nachvollzogen werden, welche Systeme auch im Versuch nach Henschke (1995) und Klinger (2008) getestet wurden. In der fünften Spalte ist die Einfüllhöhe der wässrigen Phase vor dem Versuch angegeben und in der folgenden Spalte der zur Tropfenerzeugung eingesetzte Disperser. Genauere Angaben zu den verschiedenen Dispersern finden sich in Tab. 9-3. In der letzten Spalte in Tab. 9-9 erfolgt die Angabe zur Versuchsbezeichnung.

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salzzart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	366	Koaleszenz	V191010#1
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	314	Koaleszenz	V191010#1
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	246	Koaleszenz	V191010#1
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	170	Koaleszenz	V191010#1
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	366	Koaleszenz	V191010#2
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	314	Koaleszenz	V191010#2
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	246	Koaleszenz	V191010#2
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	170	Koaleszenz	V191010#2
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	366	Koaleszenz	V191010#3
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	314	Koaleszenz	V191010#3
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	246	Koaleszenz	V191010#3
Butanol	-	p.a., Merck, K35977196	20 – 25	170	Koaleszenz	V191010#3
Cyclohexanon	-	p.a.Merck, Charge 1	43 – 44	1 zu 3	Koaleszenz	Cyclohexanon1to3
Cyclohexanon	-	p.a.Merck, Charge 1	43 – 44	1 zu 2	Koaleszenz	Cyclohexanon1to2

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salzart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
Cyclohexanon	-	p.a.Merck, Charge 1	43 – 44	1 zu 1	Koaleszenz	Cyclohexanon1to1
Cyclohexanon	-	p.a.Merck, Charge 1	43 – 44	2 zu 1	Koaleszenz	Cyclohexanon2to1
Cyclohexanon	-	p.a.Merck, Charge 1	43 – 44	3 zu1	Koaleszenz	Cyclohexanon3to1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	370	Koaleszenz	V191110#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	326	Koaleszenz	V191110#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	246	Koaleszenz	V191110#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	168	Koaleszenz	V191110#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	368	Koaleszenz	V191110#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	326	Koaleszenz	V191110#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	250	Koaleszenz	V191110#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	166	Koaleszenz	V191110#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	368	Koaleszenz	V191110#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	326	Koaleszenz	V191110#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	245	Koaleszenz	V191110#3

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salztart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	168	Koaleszenz	V191110#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	368	Disperser 1	V141210#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	325	Disperser 1	V141210#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	245	Disperser 1	V141210#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	164	Disperser 1	V141210#1
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	368	Disperser 2	V141210#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	325	Disperser 2	V141210#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	245	Disperser 2	V141210#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	164	Disperser 2	V141210#2
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	367	Disperser 3	V141210#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	330	Disperser 3	V141210#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	244	Disperser 3	V141210#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	162	Disperser 3	V141210#3
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	368	Disperser 4	V141210#4

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salztart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	324	Disperser 4	V141210#4
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	243	Disperser 4	V141210#4
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	164	Disperser 4	V141210#4
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	365	Disperser 5	V141210#5
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	326	Disperser 5	V141210#5
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	247	Disperser 5	V141210#5
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	164	Disperser 5	V141210#5
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	366	Disperser 6	V141210#6
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	327	Disperser 6	V141210#6
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	245	Disperser 6	V141210#6
Butylacetat	-	destilliert	16 – 20	163	Disperser 6	V141210#6
Toluol	-	destilliert	12 – 15	370	Koaleszenz	V220910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	330	Koaleszenz	V220910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	245	Koaleszenz	V220910

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salzart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
Toluol	-	destilliert	12 – 15	365	Koaleszenz	V230910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	330	Koaleszenz	V230910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	245	Koaleszenz	V230910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	368	Koaleszenz	V240910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	330	Koaleszenz	V240910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	245	Koaleszenz	V240910
Toluol	-	destilliert	12 – 15	163	Koaleszenz	V240910
Toluol	-	p.a.Merck, Charge 3	15	1 zu 3	Koaleszenz	Toluene1to3
Toluol	-	p.a.Merck, Charge 3	15	1 zu 2	Koaleszenz	Toluene1to2
Toluol	-	p.a.Merck, Charge 3	15	1 zu 1	Koaleszenz	Toluene1to1
Toluol	-	destilliert	16,8	174	Koaleszenz	V20120217
Toluol	-	destilliert	16,8	174	Koaleszenz	V20120222
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	417	Koaleszenz	V110830#1
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	348	Koaleszenz	V110830#1



<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salztart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Koaleszenz	V110830#1
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	261	Koaleszenz	V110830#1
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	174	Koaleszenz	V110830#1
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Koaleszenz	V110831#8
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	174	Koaleszenz	V110831#8
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Koaleszenz	V110902#22
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	289	Koaleszenz	V110923
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Disperser 1	V110830#7
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Disperser 1	V110831#7
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Disperser 5	V110830#5
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Disperser 3	V110830#3
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Disperser 3	V110830#6
MiBK	-	p.a.Merck, K41498446	6 – 10	325	Spaltung	V110830#4
MiBK	-	p.a.Merck, K42353646	6 – 10	200	Koaleszenz	20120118#1

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salzart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
MiBK	-	p.a.Merck, K42353646	6 – 10	220	Koaleszenz	20120120#11
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	325	Koaleszenz	V110831#9
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	174		V110831#9
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	325	Koaleszenz	V110831#10
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	174	Koaleszenz	V110831#10
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	325	Koaleszenz	V110902#23
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	325	Koaleszenz	V110904#24
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 – 17,1	289	Koaleszenz	V110923
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 – 20,2	325	Koaleszenz	V110831#11
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 – 20,2	174	Koaleszenz	V110831#11
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 – 20,2	325	Koaleszenz	V110831#12
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 – 20,2	325	Koaleszenz	V110904#25
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 – 20,2	289	Koaleszenz	V110923
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 – 20,5	325	Koaleszenz	V110901#13

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salzart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 – 20,5	174	Koaleszenz	V110901#13
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 – 20,5	325	Koaleszenz	V110901#14
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 – 20,5	325	Koaleszenz	V110904#26
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 – 20,5	289	Koaleszenz	V110923
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 – 20,5		Koaleszenz	
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Koaleszenz	V110901#15
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	174	Koaleszenz	V110901#15
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Koaleszenz	V110901#16
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Koaleszenz	V110904#27
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Disperser 1	V110901#17
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Disperser 2	V110901#19
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Disperser 5	V110901#21
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Disperser 3	V110901#18
MiBK	150 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	20,5 – 22,1	325	Disperser 4	V110901#20

<b>organische Phase</b>	<b>ggf. Salztart und -konzentration</b>	<b>Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge</b>	<b>Trennzeit im Schüttelversuch [s]</b>	<b>Einfüllhöhe wässrige Phase</b>	<b>eingesetzter Disperser</b>	<b>Versuchsbezeichnung</b>
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22 – 26	200	Koaleszenz	20120118#2
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22 – 26	220	Koaleszenz	20120120#12
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26 – 32	200	Koaleszenz	20120118#3
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26 – 32	220	Koaleszenz	20120120#13
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28 – 34	200	Koaleszenz	20120118#4
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28 – 34	220	Koaleszenz	20120120#14
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33 – 35	200	Koaleszenz	20120118#5
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33 – 35	220	Koaleszenz	20120120#15

Tab. 9-9: Übersicht zu allen durchgeführten Messungen zur Dispersionsschichthöhe im Rahmen dieser Arbeit

### 9.6.3 Übersicht über die Versuche zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung nach Klinger (2008)

In Tab. 9-10 sind die Ergebnisse der Messungen in der Messzelle von Klinger (2008) zum Spaltungs- und Koaleszenzverhalten in pulsierten Füllkörperkolonnen dargestellt. Wie für die anderen Messmethoden sind dabei wiederum in den ersten Spalten die verwendete organische Phase, im Fall von Salzzugabe zum System die Salzkonzentration und Salzart, Angaben zur Lösungsmittelqualität und die Trennzeit des Systems im Schütteltest zu sehen. Durch die Angaben zur Lösungsmittelqualität und Trennzeit des Systems kann nachvollzogen werden, welche Systeme auch im Versuch nach Henschke (1995) und durch Messung der Dispersionsschichthöhe getestet wurden.

In den folgenden Spalten finden sich Angaben zu den Betriebsbedingungen in der Messzelle von Klinger (2008). Es besteht die Möglichkeit, den Volumenstrom (5. Spalte), den Hub (6. Spalte), die Frequenz (7. Spalte) und den Disperser (8. Spalte) zu variieren. Anschließend werden die Ergebnisse aus den Messungen angegeben, dazu werden zunächst die Werte für die Sauterdurchmesser auf den 5 Messpositionen und anschließend die Hold-up-Werte für einen Versuch aufgeführt. Abschließend sind in der letzten Spalte noch ggf. Anmerkungen zum Versuch vermerkt. Darunter zählt die Angabe, falls für den Versuch keine Auswertung der Tropfenbilder vorgenommen wurde. Außerdem wurden bei einigen Versuchsreihen die Einbauten zu kurz mit Schwefelsäure behandelt, so dass organische Phase auf den Einbauten haftete, was wiederum zu zu großen Tropfen führte. Diese Versuche wurden entsprechend nicht weiter berücksichtigt.

Organik	ggf. Salzart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit im Schüttelversuch [s]	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	$d_{32,1}$ [mm]	$d_{32,2}$ [mm]	$d_{32,3}$ [mm]	$d_{32,4}$ [mm]	$d_{32,5}$ [mm]	Hold-up	Anmerkungen
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	5	2	Koaleszenz	141010#3	1,65	1,92	1,76	1,60	1,32	0,081	
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	5	2	Spaltung	141010#1	1,88	2,04	1,74	2,10	1,74	0,0764	
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	5	2	Spaltung	141010#2	1,72	2,19	1,80	2,43	1,93		
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	5	2	Koaleszenz	131010	1,68	1,90	1,70	1,56	1,34	0,0733	
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	5	2	Koaleszenz	151010#1	1,70	1,64	1,44	1,49	1,31		
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	5	2	Koaleszenz umgedreht	151010#2	1,79	1,91	1,67	1,47	1,29		
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	10	5	2	Koaleszenz	131010	1,60	2,56	1,82	1,50	1,30		
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	30	5	2	Koaleszenz	131010	1,55	1,82	1,28	1,40	1,36		
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	20	5	Koaleszenz	151010#3							nicht ausgewertet
Butanol		p.a., Merck, K35977196	20 - 25	20	20	5	Spaltung	151010#4							nicht ausgewertet
Cyclohexanon		p.a. Merck, Charge 1	43 - 44	20	20	0,5	Koaleszenz	220410	1,54	1,67	3,69	4,22	5,50		falsche Säurebehandlung
Cyclohexanon		p.a. Merck, Charge 1	43 - 44	20	20	0,5	Koaleszenz	270410	1,91	2,11	4,36	4,51	5,23		falsche Säurebehandlung
Cyclohexanon		p.a. Merck, Charge 1	43 - 44	20	20	0,5	Koaleszenz	290410	1,52	1,71	2,69	4,18	4,61		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Koaleszenz	110215#3	1,68	1,88	1,84	1,83	1,90	0,082	
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Spaltung	120523#1	6,47	3,88	3,27	3,20	3,12	0,0517	
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Koaleszenz	161110	1,52	3,12	2,82	3,37	3,32		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Koaleszenz	171110#1	1,47	3,30	2,41	3,36	2,95	0,08	falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Koaleszenz	171110#2	1,52	2,38	3,53	3,23	2,69		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Koaleszenz umgedreht	181110#1	1,92	4,25	4,26	4,07	3,92		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Spaltung	171110#3	6,47	5,60	4,69	3,88	3,76	0,08	falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Spaltung	171110#4	6,70	5,52	4,49	4,04	3,40		falsche Säurebehandlung

Organik	ggf. Salzart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit im Schüttelversuch [s]	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	$d_{32,1}$ [mm]	$d_{32,2}$ [mm]	$d_{32,3}$ [mm]	$d_{32,4}$ [mm]	$d_{32,5}$ [mm]	Hold-up	Anmerkungen
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Disperser 1	181210#1	1,48	4,36	5,49	5,59	6,41	0,04	falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Disperser 2	181210#2	1,48	4,61	5,58	6,33	5,93	0,07	falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Disperser 3	191210#1	3,28	5,64	6,86	5,29	6,50		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Disperser 4	191210#2	2,25	5,48	5,90	6,37	7,04		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Disperser 5	191210#3	2,55	4,35	5,90	6,41	7,95		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	5	2	Disperser 6	191210#4	1,72	5,13	6,06	6,23	6,26		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	10	5	2	Koaleszenz	131210	2,96	5,11	6,04	5,12	4,52	0,041	falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	10	2	Koaleszenz	071210#1	1,69	5,18	6,25	6,34	6,42		falsche Säurebehandlung
Butylacetat		destilliert	16 - 20	20	10	0,5	Koaleszenz	071210#2	1,57	4,29	4,91	4,85	4,89		falsche Säurebehandlung
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Koaleszenz	290910	2,60	2,57	2,63	2,86	2,87	0,11	
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Spaltung	130910	10,29	7,33	6,01	5,03	4,24	0,07	
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Spaltung	290910#1	9,86	7,75	6,93	6,63	7,07		
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Koaleszenz	51010	2,35	2,78	2,42	2,74	5,50		
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Koaleszenz	61010	2,21	2,98	2,88	2,91	3,52		
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Koaleszenz	71010	2,23	2,60	2,84	2,78	3,11		
Toluol		destilliert	12 - 15	20	5	2	Koaleszenz	100910#1	2,19	2,29	2,40	2,53	2,33	0,08	
Toluol		destilliert	12 - 15	18	5	2	Koaleszenz	100910#2	2,28	2,34	2,44	2,43	2,41		
Toluol		destilliert	12 - 15	15	5	2	Koaleszenz	100910#3	2,45	2,51	2,68	2,59	2,62		
Toluol		destilliert	12 - 15	10	5	2	Koaleszenz	100910#4	2,60	2,61	2,71	2,70	2,66		
Toluol		destilliert	12 - 15	18	5	2	Koaleszenz	290910#2	2,27	2,26	2,38	2,69	2,84		
Toluol		destilliert	12 - 15	20	20	5	Koaleszenz	41010							nicht ausgewertet
Toluol		destilliert	12 - 15	20	0	0	Koaleszenz	290910#2							nicht ausgewertet
Toluol		destilliert	12 - 15	20	20	5	Spaltung	300910							nicht ausgewertet
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	110809#1	1,65	2,70	3,17	3,28	2,80	0,0603	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	110627#1	2,11	2,71	2,98	2,67	2,84	0,0603	

Organik	ggf. Salztart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit im Schüttelversuch [s]	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	$d_{32,1}$ [mm]	$d_{32,2}$ [mm]	$d_{32,3}$ [mm]	$d_{32,4}$ [mm]	$d_{32,5}$ [mm]	Hold-up	Anmerkungen
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	110621#1	1,75	2,51	2,76	2,94	2,78	0,0591	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	110622#1	1,68	2,39	2,80	3,05	2,85	0,0582	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20,8	5	2	Koaleszenz	110523#1	1,58	2,06	2,27	2,57	2,76	0,0532	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	15	5	2	Koaleszenz	110809#6	1,92	2,68	2,85	2,48	2,48	0,0518	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	10	5	2	Koaleszenz	110809#5	2,35	2,75	3,13	3,19	2,99	0,0455	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	25	5	2	Koaleszenz	110628#3	1,90	2,54	3,00	2,68	2,69	0,0596	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	10	5	2	Koaleszenz	110809#2						0,0610	nicht ausgewertet
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	15	5	2	Koaleszenz	110809#3						0,0518	nicht ausgewertet
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	25	5	2	Koaleszenz	110809#4	1,69	2,52	2,83	3,30	3,07	0,0708	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	0,5	Koaleszenz	110711#2	1,90	2,39	2,85	2,88	2,97	0,0617	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	10	0,5	Koaleszenz	110713#4	1,87	2,25	2,31	2,41	2,48	0,0610	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	0	0	Koaleszenz	110809#7	1,63	2,69	3,25	3,15	3,07	0,0673	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	10	2	Koaleszenz	110809#8	1,63	1,82	1,76	1,85	1,69	0,0652	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz umgedreht	110621#2	2,38	2,46	2,8	2,69	2,62	0,0479	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Disperser 1	110621#3	1,46	2,21	2,22	2,45	2,49	0,0631	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Disperser 2	110622#2	1,29	1,36	2,44	2,67	2,81	0,0610	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Disperser 5	110622#3	1,73	2,33	2,76	2,78	2,45	0,0659	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Disperser 6	110622#4	1,83	2,73	2,73	2,70	2,87	0,0553	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Disperser 3	110622#5	2,85	2,85	3,12	3,02	2,83	0,0455	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Disperser 4	110622#6	2,33	2,71	2,93	2,74	2,71	0,0511	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz umgedreht	110810#1	1,72	2,02	2,60	2,45	2,46	0,0567	



Organik	ggf. Salzzart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit im Schüttelversuch [s]	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	d <sub>32,1</sub> [mm]	d <sub>32,2</sub> [mm]	d <sub>32,3</sub> [mm]	d <sub>32,4</sub> [mm]	d <sub>32,5</sub> [mm]	Hold-up	Anmerkungen
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Spaltung	110530#1	4,39	3,38	3,05	3,03	3,00	0,0432	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	10	5	2	Spaltung	110530#2	4,44	2,93	2,93	3,16	2,97	0,0227	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	25	5	2	Spaltung	110530#3	4,47	3,04	2,86	2,76	2,81	0,0413	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Spaltung	110531#1	4,42	3,17	2,99	2,96	2,81	0,0385	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	25	5	2	Spaltung	110601#3	4,85	3,65	3,51	2,78	3,52	0,0529	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	15	5	2	Spaltung	110629#4	4,97	3,46	3,38	2,52	2,53	0,0406	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	0	0	Spaltung	110629#5	4,42	3,23	3,14	3,12	3,16	0,0469	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	0,5	Spaltung	110630#1						0,0490	nicht ausgewertet
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	10	2	Spaltung	110714#1	3,93	1,93	1,55	1,49	1,55	0,0483	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	111129#51						0,0560	nicht ausgewertet
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	111206#71	1,72	2,49	2,82	2,88	2,96	0,0627	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Koaleszenz	120411#1							nicht ausgewertet
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Spaltung	111214#85	4,36	2,91	2,69	2,70	2,63	0,0562	
MiBK		p.a.Merck, K41498446	6 - 10	20	5	2	Spaltung	111122#31	4,06	3,24	2,95	3,06	3,08	0,0511	
MiBK	10 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	13,1	20	5	2	Koaleszenz	111129#55						0,0627	nicht ausgewertet
MiBK	10 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	13,1	20	5	2	Koaleszenz	120411#2							nicht ausgewertet
MiBK	10 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	13,1	20	5	2	Spaltung	111123#35	4,55	2,84	2,57	2,47	2,72	0,0540	
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 - 17,1	20	5	2	Koaleszenz	110810#3	1,67	1,85	2,50	2,38	2,16		
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 - 17,1	20	5	2	Koaleszenz	110810#4	1,65	2,21	2,24	2,14	2,11	0,0567	
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	16,1 - 17,1	20	5	2	Spaltung	110810#2	3,70	2,67	2,88	2,83	2,50	0,0589	
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	16,2	20	5	2	Koaleszenz	111129#59						0,0579	nicht ausgewertet

Organik	ggf. Salzart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit im Schüttelversuch [s]	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	$d_{32,1}$ [mm]	$d_{32,2}$ [mm]	$d_{32,3}$ [mm]	$d_{32,4}$ [mm]	$d_{32,5}$ [mm]	Hold-up	Anmerkungen
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	16,2	20	5	2	Koaleszenz	120411#3							nicht ausgewertet
MiBK	25 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	16,2	20	5	2	Spaltung	111123#39	4,64	2,97	2,58	2,59	2,52	0,0580	
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 - 20,2	20	5	2	Koaleszenz	110810#7	1,60	1,59	1,65	1,73	1,81	0,0617	
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,6 - 20,2	20	5	2	Spaltung	110810#5	3,61	2,53	2,71	2,51	1,92	0,0546	
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	17,3	20	5	2	Koaleszenz	111201#63						0,0617	nicht ausgewertet
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	17,3	20	5	2	Koaleszenz	120411#4							nicht ausgewertet
MiBK	50 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	17,3	20	5	2	Spaltung	111124#44	4,68	2,80	2,48	2,72	2,50	0,0537	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	2	Koaleszenz	110719#5	1,59	1,89	1,87	1,87	1,93	0,0624	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	25	5	2	Koaleszenz	110719#6	1,69	1,86	2,26	1,84	1,85	0,0701	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	2	Koaleszenz	110720#2	1,65	1,8	1,91	1,89	2,03	0,0638	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	2	Koaleszenz	110811#1	1,63	1,69	1,97	1,86	1,92	0,0673	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	10	5	2	Koaleszenz	110811#2	2,14	2,13	1,91	2,68	1,97	0,0483	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	15	5	2	Koaleszenz	110811#3	1,76	2,02	1,95	1,90	1,91	0,0553	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	0,5	Koaleszenz	110720#4	1,62	2,10	2,05	1,88	1,98	0,0610	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	10	2	Koaleszenz	110720#5	1,53	1,41	1,42	1,26	1,33	0,0617	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	0	0	Koaleszenz	110720#6	1,71	1,72	1,95	1,72	1,69	0,0631	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	10	0,5	Koaleszenz	110720#7	1,70	1,69	1,66	1,92	1,93	0,0553	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	2	Spaltung	110721#5	4,31	2,50	2,34	1,97	1,95	0,0462	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	16,5	5	2	Spaltung	110721#6	3,28	2,19	2,35	1,93	1,82	0,0314	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	2	Spaltung	110722#1	3,95	2,72	2,33	2,43	1,98	0,0476	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	25	5	2	Spaltung	110722#2	4,70	2,82	2,63	1,83	1,91	0,0483	

Organik	ggf. Salzart und -konzentration	Details zur Organik (dest./p.a.), Hersteller, Charge	Trennzeit im Schüttelversuch [s]	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	$d_{32,1}$ [mm]	$d_{32,2}$ [mm]	$d_{32,3}$ [mm]	$d_{32,4}$ [mm]	$d_{32,5}$ [mm]	Hold-up	Anmerkungen
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	10	2	Spaltung	110721#1	3,33	2,12	1,63	1,21	1,34	0,0462	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	10	0,5	Spaltung	110721#2						0,0462	nicht ausgewertet
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	0	0	Spaltung	110721#3	3,78	2,80	2,98	2,41	2,37	0,0434	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K41498446	19,3 - 20,5	20	5	0,5	Spaltung	110721#4	3,36	3,22	2,51	2,16	2,17	0,0476	
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	21,1	20	5	2	Koaleszenz	111202#70						0,0635	nicht ausgewertet
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	21,1	20	5	2	Koaleszenz	120411#5							nicht ausgewertet
MiBK	75 mmol NaCl	p.a.Merck, K42353646	21,1	20	5	2	Spaltung	111124#50	4,55	2,85	2,37	2,39	2,23	0,0515	
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22 - 26	20	5	2	Koaleszenz	111208#75	1,71	1,89	2,24	2,32	2,41	0,0483	
MiBK	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	22 - 26	20	5	2	Spaltung	111214#91	4,35	2,68	2,30	2,33	2,30	0,0573	
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26 - 32	20	5	2	Koaleszenz	111208#82	1,60	1,71	2,18	2,06	2,23	0,0477	
MiBK	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	26 - 32	20	5	2	Spaltung	111216#92	4,45	2,58	2,42	2,31	2,13	0,0491	
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28 - 34	20	5	2	Koaleszenz	111209#83	1,63	1,74	1,74	1,87	2,00	0,0477	
MiBK	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	28 - 34	20	5	2	Spaltung	111208#96	4,66	2,60	2,24	2,25	2,01	0,0498	
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33 - 35	20	5	2	Koaleszenz	111209#84	1,58	1,66	1,79	1,89	1,94	0,0480	
MiBK	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.Merck, K42353646	33 - 35	20	5	2	Spaltung	111208#97	4,26	2,77	2,36	2,14	1,94	0,0445	
MiBK	10 mmol NaI	p.a.Merck, K42353646	n. b.	20	5	2	Koaleszenz	120525#2						0,0525	
MiBK	10 mmol NaI	p.a.Merck, K42353646	n. b.	20	5	2	Spaltung	120525#1	3,08					0,0511	

Tab. 9-10: Übersicht über alle Versuche in der Messzelle von Klinger (2008)

## 9.7 Beschreibung der Herleitungen der Filmdrainage

### 9.7.1 Berechnung des parabolischen Geschwindigkeitsprofils

Die nachfolgende Herleitung ist auch bei Henschke (1995), Charles und Mason (1960) und Hagesæther (2002) zu finden. Im Folgenden wird die Berechnung des parabolischen Geschwindigkeitsprofils, d.h. die Geschwindigkeit bei Vorliegen einer starren Phasengrenze beschrieben. Durch die Beweglichkeit der Phasengrenze ist zu der im nachfolgenden hergeleiteten Geschwindigkeit zusätzlich ein Wert für die Geschwindigkeit an der Phasengrenze zu addieren, wie aus den Gleichungen 5-4 und 5-5 hervorgeht. Bei Vorliegen eines parabolischen Profils und bei Verwendung der in Abb. 5-2 dargestellten Nomenklatur ergibt sich für den Fall der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz folgende Geschwindigkeit:

$$u_r = \left( \frac{h^2}{4} - z^2 \right) \bar{\psi}(r) \quad (9-1)$$

bzw. für die Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz

$$u_r = z(h - z) \bar{\psi}(r), \quad (9-2)$$

wobei  $\bar{\psi}(r)$  eine beliebige Funktion in Abhängigkeit vom Radius ist. Die weiteren Ausführungen erfolgen anhand der Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz, die Schritte für die Herleitung der Geschwindigkeit der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz sind aber entsprechend genauso durchzuführen. Die erste Ableitung von Gl. 9-2 führt zu

$$\frac{\partial u_r}{\partial z} = (h - 2z) \bar{\psi}(r) \quad (9-3)$$

und die 2. Ableitung ergibt entsprechend

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} = -2 \bar{\psi}(r). \quad (9-4)$$

Durch Einsetzen von Gl. 9-4 in die Impulsbilanz in  $r$ -Richtung, Gl. 5-1, erhält man:

$$\frac{1}{\eta_c} \frac{\partial P}{\partial r} = -2 \bar{\psi}(r) \quad (9-5)$$

Umformen nach  $\bar{\psi}(r)$  und Einsetzen in 9-2 liefert schließlich:

$$u_r = (z^2 - zh) \frac{1}{2\eta_c} \frac{\partial P}{\partial r}. \quad (9-6)$$

## 9.7.2 Beziehung zwischen dem Druck im Film und der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen für starre Phasengrenzen

Die im Folgenden beschriebene Herleitung ist wiederum auch bei Henschke (1995), und Hagesæther (2002) zu finden und wird hier beispielhaft für die Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz beschrieben.

Zunächst wird die Kontinuitätsgleichung (Gl. 5-3) umgeformt zu

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) = -\frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad (9-7)$$

Integrieren nach  $r$  führt zu folgender Form:

$$ru_r = \int -\frac{\partial u_z}{\partial z} r dr = -\frac{\partial u_z}{\partial z} \frac{r^2}{2} + C_{\text{Konti}}, \quad (9-8)$$

Aus Abb. 5-2 ist zu erkennen, dass folgende Randbedingungen für starre Phasengrenzen gelten:

$$\text{An der Stelle } z = 0 \text{ ist } u_r = 0, \quad (9-9)$$

$$\text{bei } z = h \text{ gilt ebenfalls } u_r = 0, \quad (9-10)$$

$$\text{ebenso wie bei } r = 0 \text{ gilt, dass } u_r = 0. \quad (9-11)$$

Mit Gl. 9-11 kann die sich aus der Integration in Gl. 9-8 ergebende Konstante zu null gesetzt werden, so dass sich für die Integration ergibt:

$$u_r = -\frac{\partial u_z}{\partial z} \frac{r}{2} \quad (9-12)$$

Gleichsetzen von Gl. 9-6 und Gl. 9-12 liefert dann

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1}{r\eta_c} \frac{\partial P}{\partial r} (zh - z^2) \quad (9-13)$$

Und bei Integration über  $z$  erhält man schließlich:

$$u_z = \frac{1}{r\eta_c} \frac{\partial P}{\partial r} \left( h \frac{z^2}{2} - \frac{z^3}{3} \right) + C_{\text{Konti},2} \quad (9-14)$$

Mit der allgemeinen Annahme, dass der Film nur zur Seite ausfließt und damit  $u_z \approx 0$  gilt, ergibt sich daraus, dass  $C_{\text{Konti},2} = 0$ . Setzt man außerdem die Randbedingung aus Gl. 9-10 in Gl. 9-14 ein, so folgt, dass

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{dh}{dt} \frac{6r\eta_c}{h^3} \quad (9-15)$$

Bei der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz führt die Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen ebenfalls zu der Beziehung in Gl. 9-15.

### 9.7.3 Beziehung zwischen dem Druck im Film und der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen für teilweise und vollkommen bewegliche Phasengrenzen

Für die Beziehung zwischen dem Druck im Film und der Annäherungsgeschwindigkeit der Tropfen oder dem Tropfen an eine Grenzfläche bei Vorliegen einer teilweise oder vollkommen beweglichen Phasengrenze existieren in der Literatur unterschiedliche Korrelationen. Die meisten Autoren (Davis et al., 1989, Klaseboer et al., 2000, Hagesæther, 2002, Chesters, 1991) gehen davon aus, dass die Geschwindigkeit im Film und der Fluss innerhalb des Tropfens durch die Tangentialgeschwindigkeit an der Schnittstelle, also an der Stelle  $h$  für Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz bzw. an der Stelle  $h/2$  für Tropfen-Tropfen-Koaleszenz miteinander gekoppelt sind. Es ist daher die Tangentialspannung  $\tau_f$  an dieser Stelle zu bestimmen, wobei für die Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz gilt:

$$\tau_f = \eta_c \left[ \frac{\partial u_r}{\partial z} \right]_{z=h} \quad (9-16)$$

Bilden der Ableitung ergibt sowohl für die Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz als auch für die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz folgende Korrelation:

$$\tau_f = -\frac{h}{2} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (9-17)$$

Ist die Tangentialspannung  $\tau_f$  bekannt, so kann auch die Druckgleichung von beweglichen und teilweise beweglichen Phasengrenzen gelöst werden. Für die Tangentialspannung  $\tau_f$  werden aber unterschiedliche Annahmen in der Literatur getroffen. In Tab. 9-11 ist eine Übersicht zu den verschiedenen Korrelationen für vollkommen bewegliche Phasengrenzen zusammengestellt.

Quelle	Phasengrenzenbeschaffenheit	Korrelation für die Beziehung zwischen dem Druck im Film und der Tropfenannäherung oder die Geschwindigkeit im Film $u_r$
Davis et al., 1989, Klaseboer et al., 2000	vollkommen beweglich	$u_{r,0} = -\frac{1}{\eta_d} \int_0^\infty \Phi(r, \rho) \tau_f(\rho) d\rho \text{ mit:}$ $\Phi(r, \rho) = \frac{1}{2\pi} \frac{\rho}{\sqrt{r^2 + \rho^2}} \int_0^\pi \frac{\cos \vartheta}{\sqrt{1 - k^2 \cos^2 \vartheta}} \text{ und}$ $k^2 = \frac{2r\rho}{r^2 + \rho^2},$ <p>wobei bei <math>r = \rho</math> eine Singularität auftritt und <math>k = 1</math> gilt.</p>
Davis et al., 1989, Klaseboer et al., 2000	teilweise beweglich	Berücksichtigung der beiden Geschwindigkeitskomponenten in 5-4 und 5-5, wobei $u_{r,0}$ nach oben stehender Gleichung (Zelle darüber) ermittelt wird. Weiterhin wird ein „Mobilitätsfaktor“ in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis eingeführt, der die Beweglichkeit der Phasengrenze charakterisiert.
Hagesæther (2002)	vollkommen beweglich	$p(h(r)) = 2\tau_z = 2\eta_c \frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{2\eta_c}{h} \frac{dh}{dt}$
Chesters (1991)	teilweise beweglich	$\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{2\eta_c}{h^2} \frac{dh}{dt}$
Chesters (1991)	vollkommen beweglich	$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma h}{3\eta_c R_F}$

Tab. 9-11: Übersicht über verschiedene Korrelationen für vollkommen und teilweise bewegliche Phasengrenzen für den Zusammenhang zwischen Druck im Film und Tropfenannäherungsgeschwindigkeit

### 9.7.4 Übersicht über verschiedene Modelle für starre Phasengrenzen und Tropfen-Tropfen-Koaleszenz für die Beziehung zwischen Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und Kraft auf den Tropfen

Wie in Abb. 5-4 zu sehen, existieren in der Literatur verschiedene Korrelationen für die Abhängigkeit zwischen der Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und der auf den Tropfen wirkenden Kraft, die davon abhängig sind, welche Annahmen für die Phasengrenzenbeschaffenheit und die Tropfenverformung getroffen werden und ob Tropfen-Tropfen- oder Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz vorliegt. Für den Fall der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz, der in Extraktionskolonnen vorliegt, und den für die meisten technischen Systeme relevanten Fall der starren Phasengrenze sind in Tab. 9-12 die Korrelationen für verschiedene Annahmen zur Tropfenverformung gezeigt.

Annahme Tropfenverformung	Beziehung zwischen Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und Kraft
Scheibenmodell	$F = -\frac{dh}{dt} \frac{3\pi\eta_c R_F^4}{2h^3}$
Nicht deformierbarer Tropfen	$F = -12\pi\eta_c \frac{dh}{dt} \left[ -\frac{7}{16} R_a - \frac{R_a^2}{8h_{\min}} + \frac{3}{2} R_a \ln \left( 1 + \frac{R_a}{h_{\min}} \right) \right]$
Symmetrisches Dimple-Modell	$F = -\frac{3}{4} \pi R_F \eta_c \frac{dh}{dt} \frac{R_a^{3/2} \pi}{h_{\min}^{3/2}}$
Asymmetrisches Dimple-Modell	$F_{\text{asym}} = 2F_{\text{sym}} r_s^*$

Tab. 9-12: Korrelationen für verschiedene Annahmen für die Tropfenverformung für den Zusammenhang zwischen Tropfenannäherungsgeschwindigkeit und Kraft bei starrer Phasengrenze und Tropfen-Tropfen-Koaleszenz



## 9.8 Übersicht zu empirischen Korrelationen für die Abscheidermodellierung

Autoren	Gleichung(en)
Ryon et al. (1959), Hosozawa et al. (1973), Austin und Jeffreys (1981), Howell et al. (1988), Padilla et al. (1996), Ruiz&Padilla (1996)	$H = C_{RY,1} Q^{C_{RY,2}}$ <p>Austin und Jeffreys (1981): <math>C_{RY,2} = 1,5</math>,            Howell et al. (1988): <math>C_{RY,2} = 2,5</math>            Padilla et al. (1996)/Ruiz&amp;Padilla (1996): <math>C_{RY,2} = 1,4</math>            Hosozawa et al. (1973):  <math>C_{RY,1} = 4,483 \cdot 10^{-4}</math>, <math>C_{RY,2} = 1,6904</math>            Ryon et al. (1959): <math>C_{RY,2}</math> zwischen 2 und 3</p>
Berman und Tamir (2001)	$H = \left( \frac{Q}{(1-p)C_{BT,1}} \right)^{\frac{1}{C_{BT,2}}}$ <p>mit: <math>C_{BT,1} = 0,34</math> und <math>C_{BT,2} = 0,56</math></p>
Barnea und Mizrahi (1975)	$H = K \varepsilon^C Q^C$
Kim und Choi (1988)	$H = 310 d_0 \left( \frac{Q}{u_\phi} \right)^{1,4}$ <p>mit: <math>u_\phi</math>: relative Geschwindigkeit zwischen Tropfen und kontinuierlicher Phase</p>
Gondo und Kusunoki (1969)	$H = \varepsilon^{4,9} (Q_d + Q_c)^{3,1} N^{2,8}$
Barnea und Mizrahi (1975) (Gl. 2), Adachi et al. (1988)	$Q = C_{BarM,1} t_E^{C_{BarM,2}}$ <p>Einsetzen von Q in Gl. von Ryon et al. (1959)            Mit: <math>C_{BarM,1}</math> zwischen 888 und 1298 und <math>C_{BarM,2}</math> zwischen -0,87 und -0,92            Adachi et al. (1988): keine Angaben für <math>C_{BarM,1}</math> und <math>C_{BarM,2}</math></p>
Doulah und Davies (1974)	$H = C_{DD,1} d_0 \exp(C_{DD,2} Q)$ <p><math>d_0</math>: Anfangstropfendurchmesser zu Beginn des Eintritts</p>

---

in die Dispersionsschicht

---

Godfrey et al. (1977)

$$H = \bar{g}Q / \varepsilon$$

 $\bar{g}$  : mittlere Verweilzeit in der Dispersionsschicht
 

---

Jeelani und Hartland  
(1985) (Gl. 1), Al-Zuhair  
(2004)

$$H = \frac{C_{JH,2}Q}{C_{JH,1}(C_{JH,2} + Q)},$$

bei Al-Zuhair (2004) Anpassung der Konstanten an Ab-  
setzversuch

---

Jeelani und Hartland  
(1985) (Gl. 2)

$$H = 1,043 \left( \frac{Q}{\varepsilon_s} \right)^{3,4} + 355 \left( \frac{Q}{\varepsilon_p} \right)^{2,91}$$

Hierbei Einteilung in Hold-up in freier Sedimentations-  
zone ( $\varepsilon_s$ ) und dichtgepackter Schicht ( $\varepsilon_p$ )

---

Hartland (1981)/Hartland  
und Vohra (1978)

$$H = \frac{6Q\tau_B}{\bar{\varepsilon}} \ln \left( \frac{3Q\tau_i}{2\varepsilon_i d_0} \right)$$

Mit:

$\bar{\varepsilon}$  durchschnittlicher Hold-up in der dispersen Phase,

$\varepsilon_i$  der Hold-up an der Grenzfläche,

$\tau_B$  die Koaleszenzzeit zwischen 2 Tropfen und

$\tau_i$  die Koaleszenzzeit zwischen Tropfen und Grenzflä-  
che, für diese gilt:

$$\tau_i = \frac{2d_i \varepsilon_i}{3Q}$$


---

Khadij-Parsi und Moosa-  
vian (2004)

Ohne Stoffaustausch:

$$H = 15,679d_0 C_{KM} \left( \frac{\Delta\rho g d_0^2}{\sigma} \right)^{0,2993} \left( \frac{Q\eta_c}{\varepsilon\sigma} \right)^{0,1789}$$

Mit Stoffaustausch:

$$H = 2,874d_0 \left( \frac{Q}{\varepsilon k_{db}} \right)^{-0,0437}, \text{ mit: } k_{db} = \text{Stoffübergangs-}$$

koeffizient

---

Smith und Davies (1970),  
Kumar (1983)

Smith und Davies (1970) mit Wandbenetzung:

$$H = 3499 d_0 \left( \frac{Q \eta_c}{\sigma} \right)^{0,846} \left( \frac{d_0^2 \Delta \rho g}{\sigma} \right)^{-0,878} \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{0,77}$$

Smith und Davies (1970) ohne Wandbenetzung:

$$H = 2564 d_0 \left( \frac{Q \eta_c}{\sigma} \right)^{0,823} \left( \frac{d_0^2 \Delta \rho g}{\sigma} \right)^{-0,862} \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{0,773}$$

Kumar (1983)

$$H = 3,56 \cdot 10^7 d_0 \left( \frac{Q \eta_c}{\sigma} \right)^{1,99} \left( \frac{d_0^2 \Delta \rho g}{\sigma} \right)^{-1,52} \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-0,28}$$

Allak und Jeffreys (1974a,  
b)

$$H = 0,0449 d_0^{0,425} \left( \frac{\Delta \rho g}{\sigma} \right)^{0,354} \left( \frac{\eta_c Q}{\sigma} \right)^{0,986} \left( \frac{\bar{\theta} \sigma}{\eta_c} \right)^{1,284}$$

Noworyta und Krotki  
(1987a,b)

$$H = 8,78 d_0 \text{Re}^{1,071} \text{Ar}^{-0,038} \text{Eö}^{-2,026} \left( \frac{V_d}{V_c} \right)^{0,64} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,358} \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-2,338}$$

mit:  $\lim_{u_c \rightarrow 0} (H) = 0$

Tab. 9-13: verschiedene empirische Korrelationen für die Abscheidermodellierung

## 9.9 Vergleich Anpassung und Modellierung stehender Abscheider

In den folgenden Abbildungen (Abb. 9-1 bis Abb. 9-12) sind die eigenen Messergebnisse zur Dispersionsschichthöhe, die auch in Kapitel 4.2 beschrieben sind, mit den Anpassungen bei Verwendung der Modelle von Lee et al. (1993), Stöner und Wöhler (1975, 1981), Dalingaros et al. (1987) und Henschke (1995) verglichen. Dazu wurden die Konstanten der Modelle an die Ergebnisse der Absetzversuche angepasst, die wiederum in Kapitel 4.1 dargestellt sind. Eine Beschreibung der verschiedenen Modelle zur Abscheidermodellierung ist in 5.2 gegeben, die Diskussion der nachfolgenden Graphiken in Kapitel 5.3.

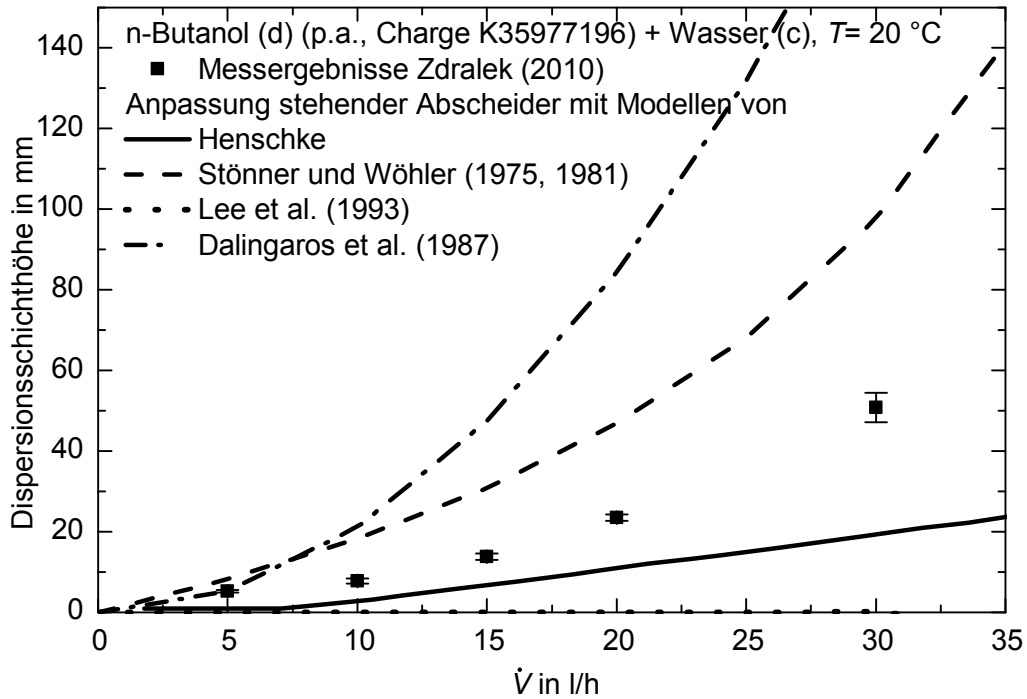


Abb. 9-1: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe für n-Butanol (d) + Wasser (c)

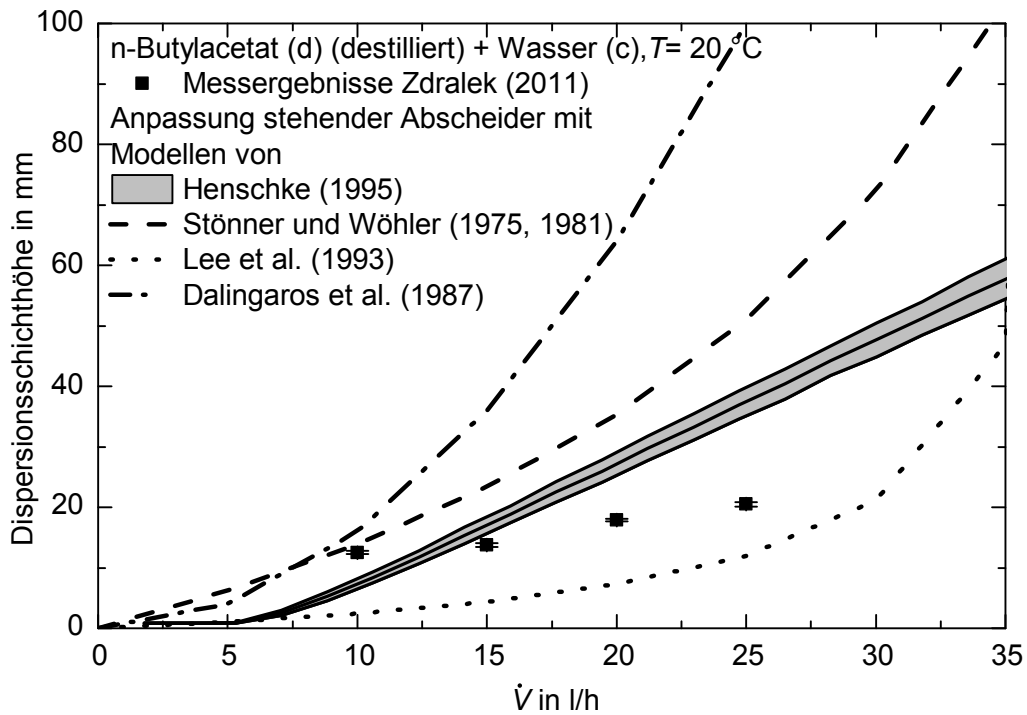


Abb. 9-2: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe n-Butylacetat (d) + Wasser (c)

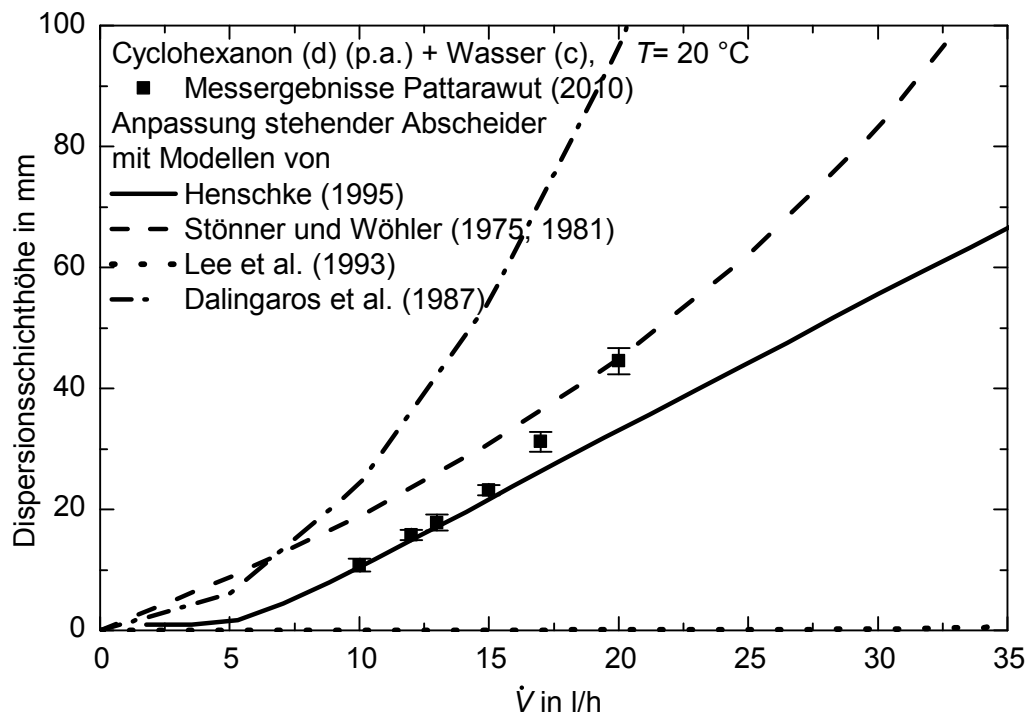


Abb. 9-3: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe Cyclohexanon (d) + Wasser (c)

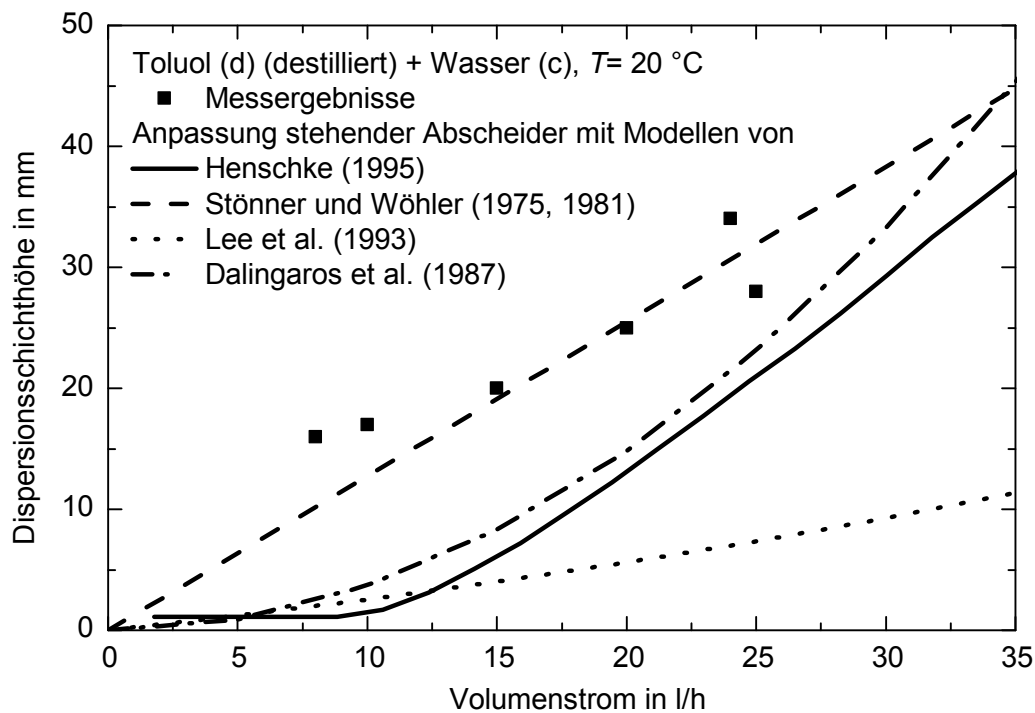


Abb. 9-4: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe Toluol (d) + Wasser (c)

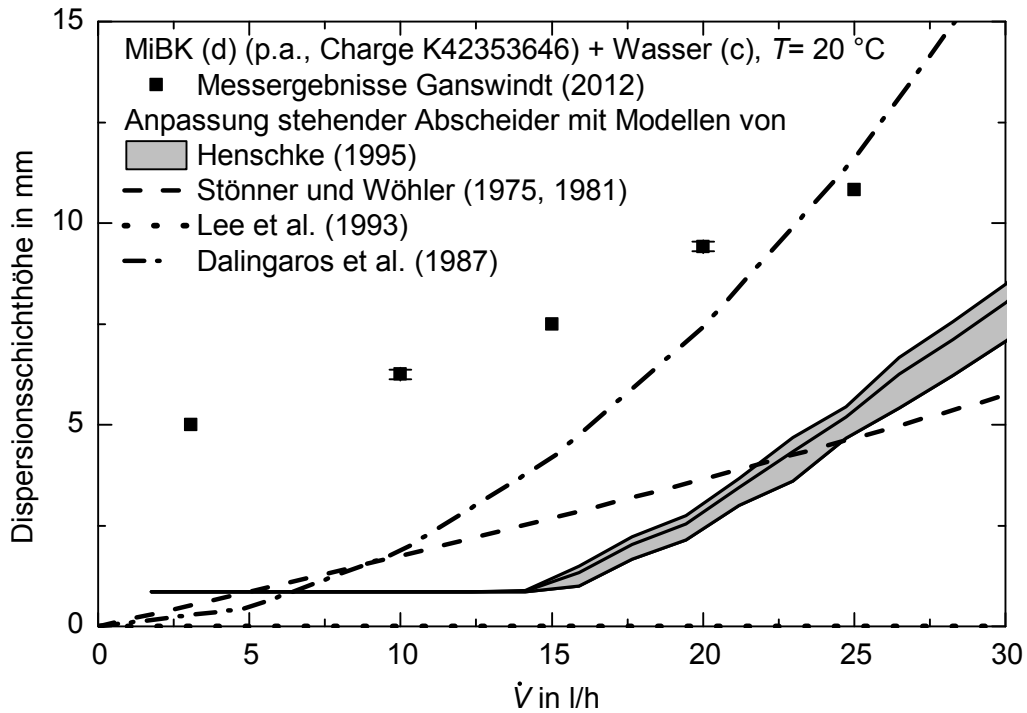


Abb. 9-5: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c)

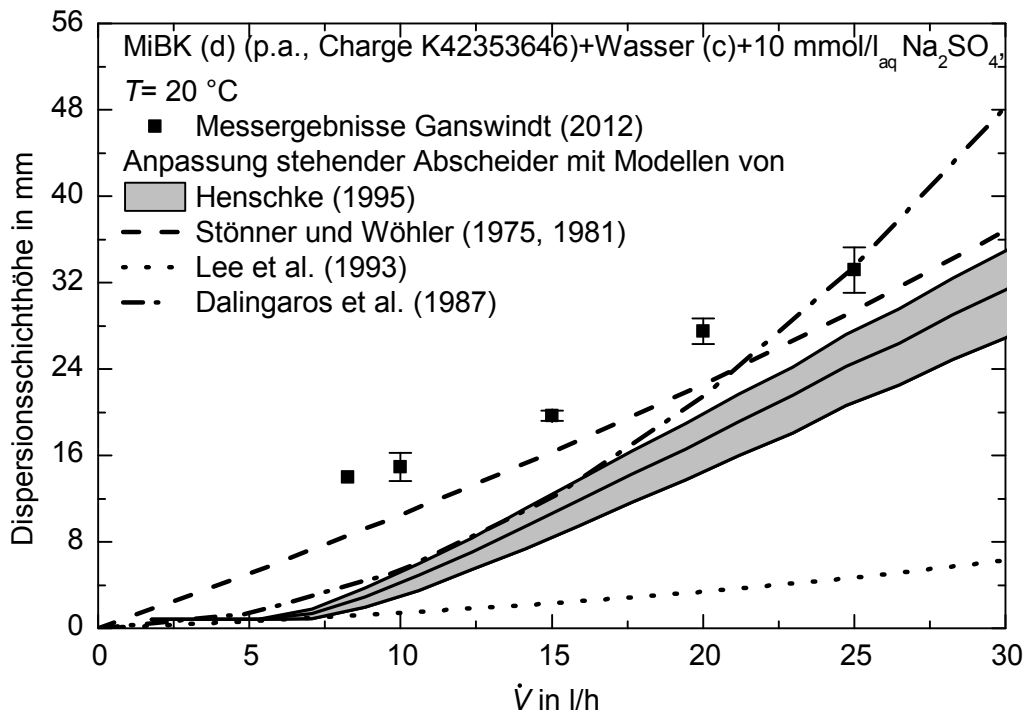


Abb. 9-6: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 10 mmol/l<sub>aq</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

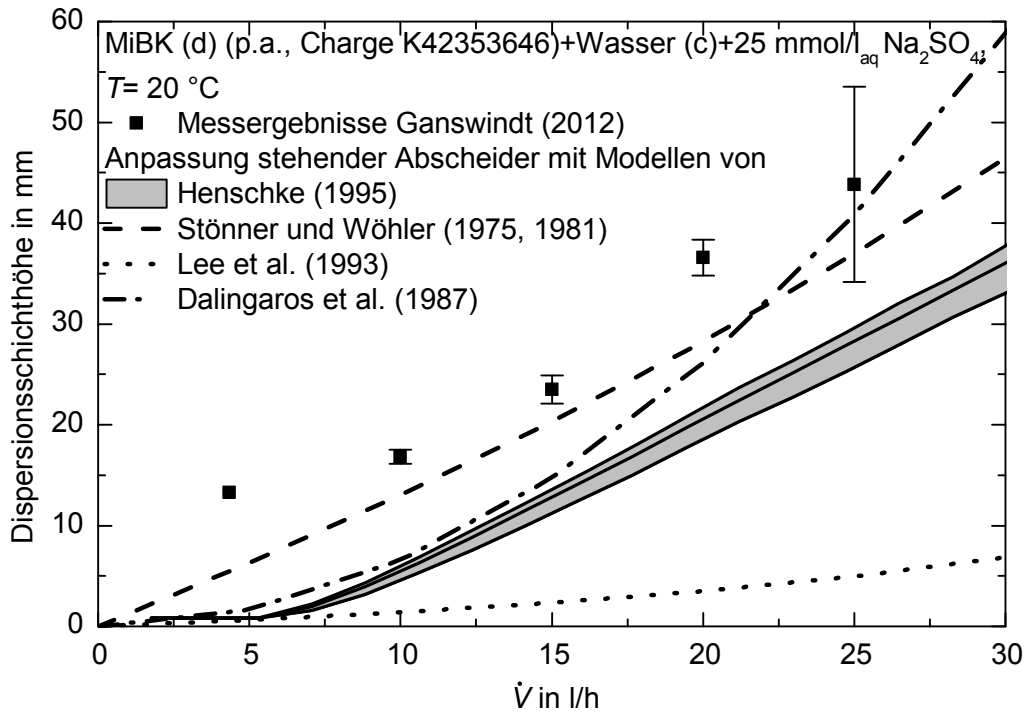


Abb. 9-7: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 25 mmol/l<sub>aq</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

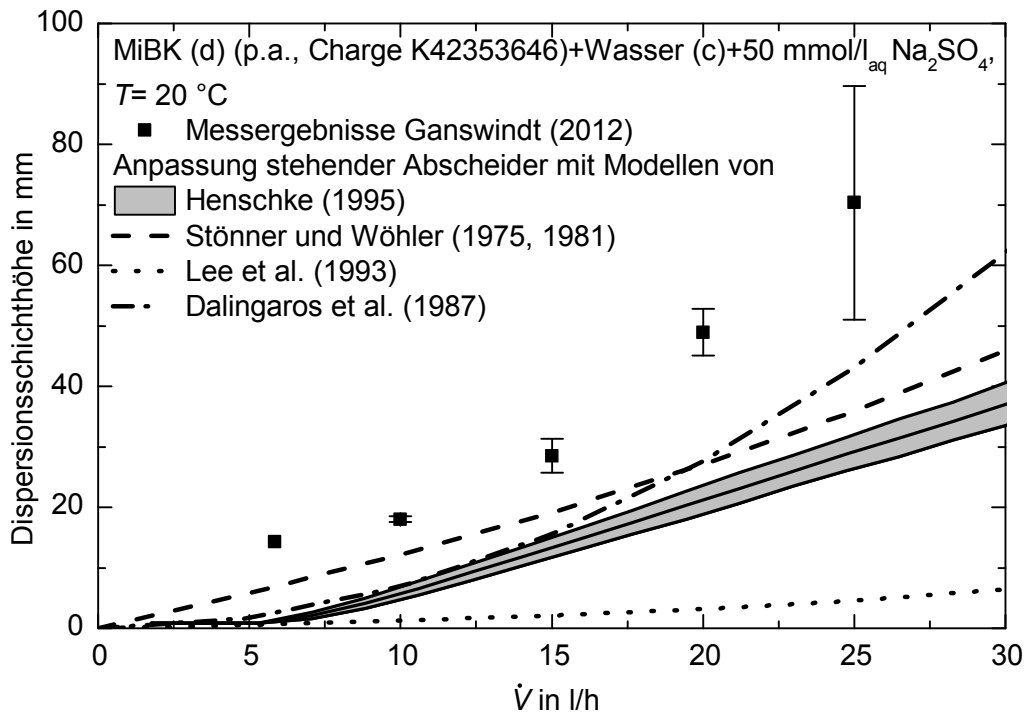


Abb. 9-8: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 50 mmol/l<sub>aq</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

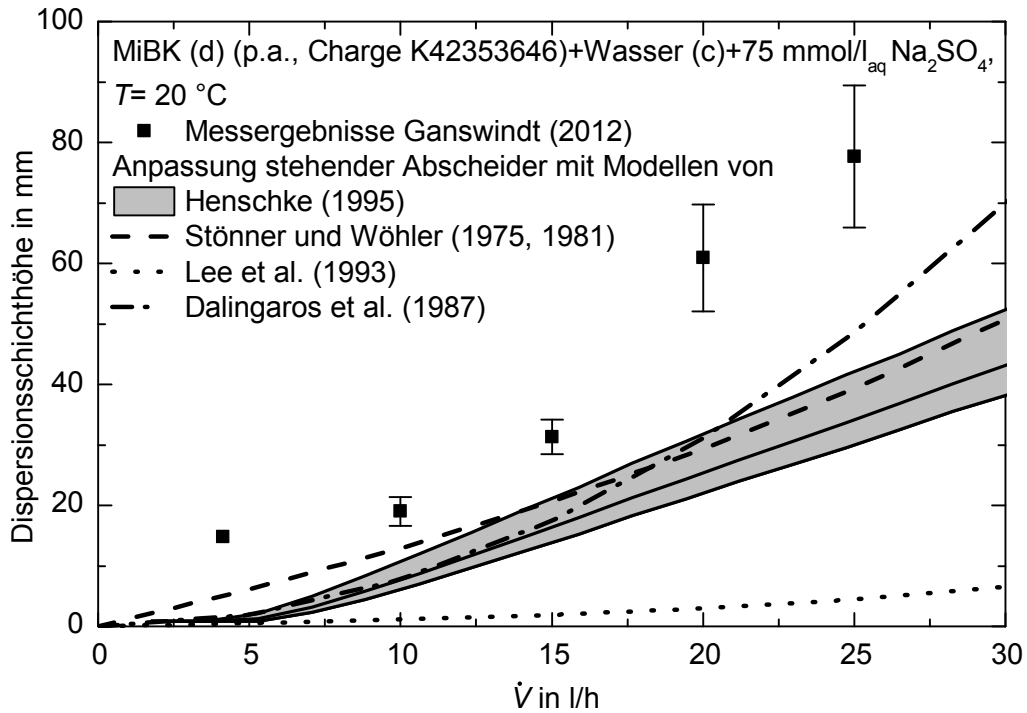


Abb. 9-9: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 75 mmol/l<sub>aq</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

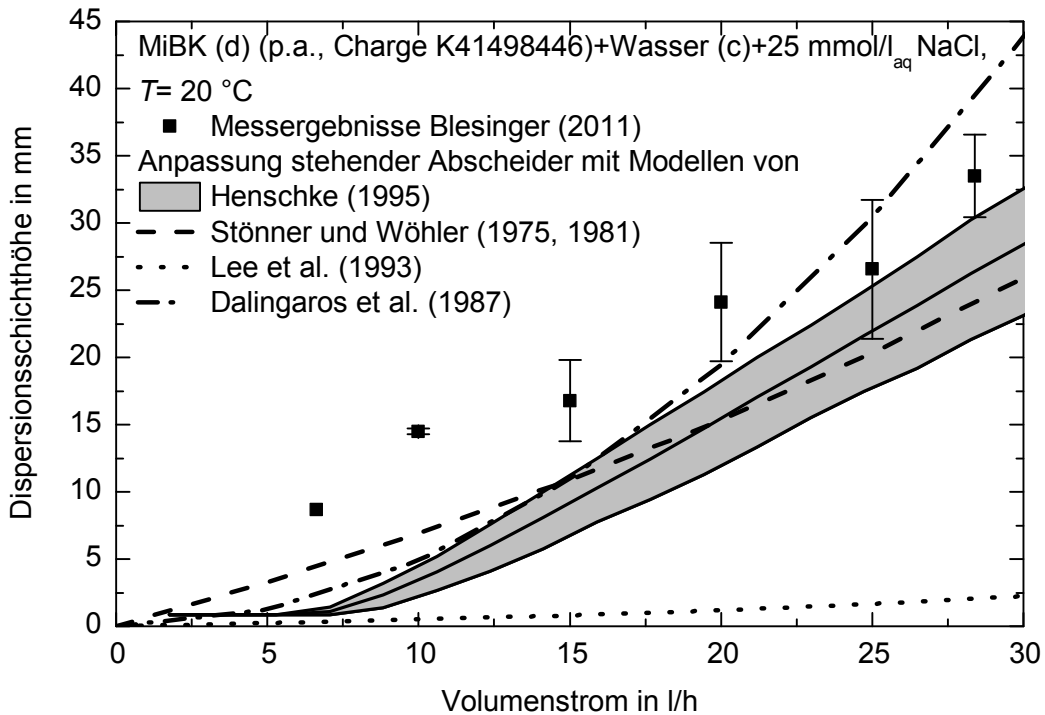


Abb. 9-10: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 25 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl



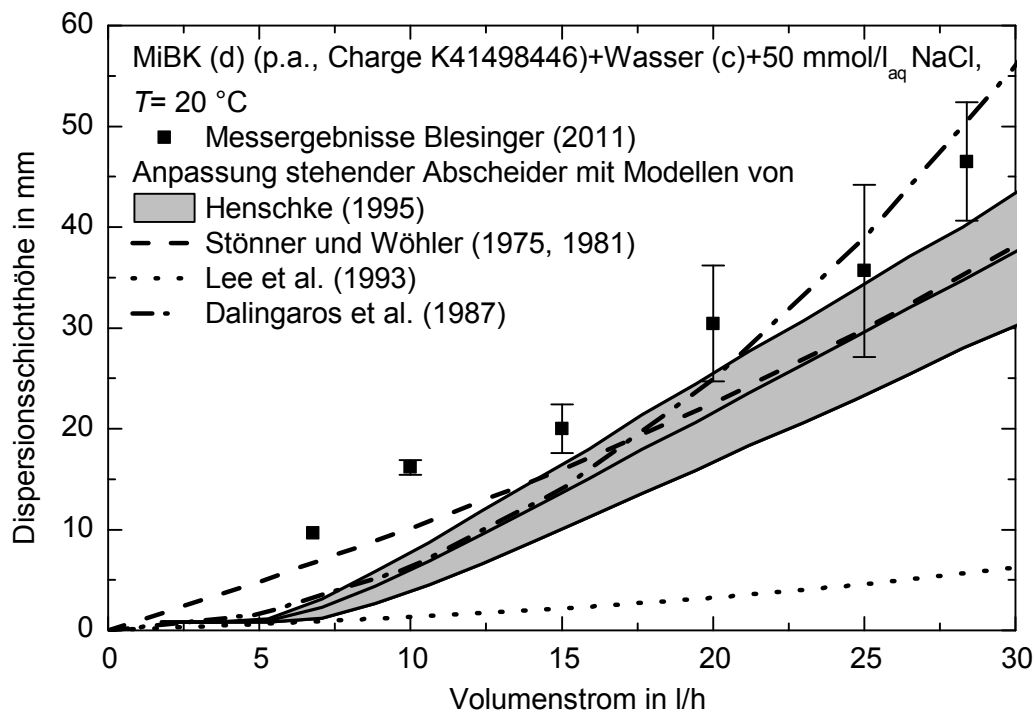


Abb. 9-11: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 50 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl

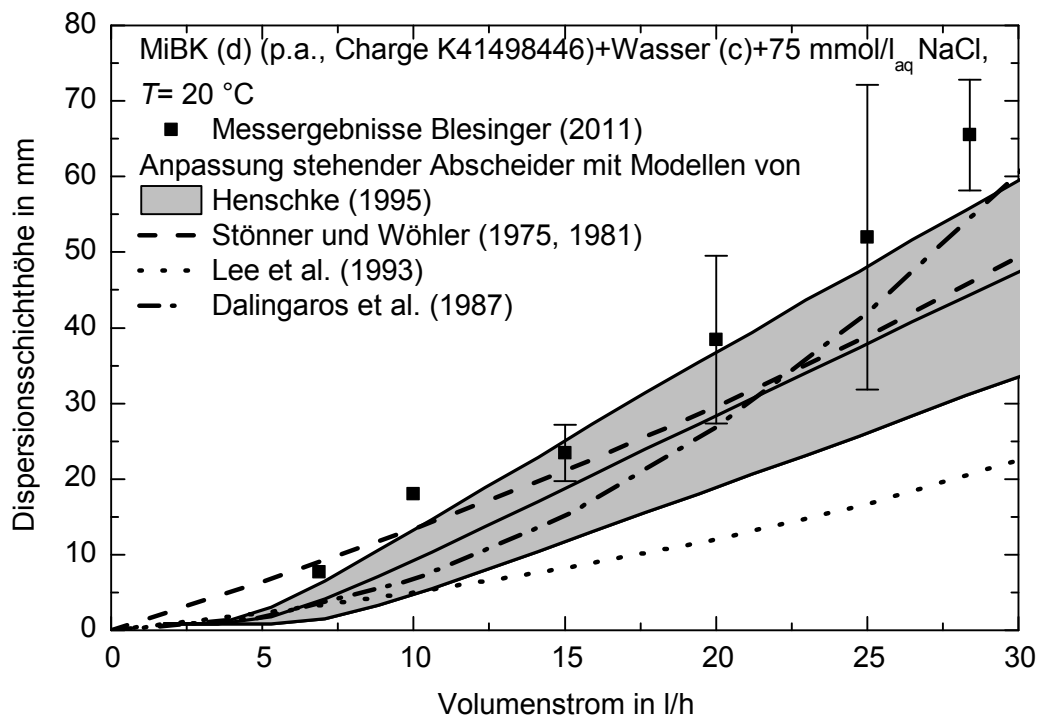


Abb. 9-12: Vergleich Experiment und Modellierung Dispersionsschichthöhe MiBK (d) + Wasser (c) + 75 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl

## 9.10 Experimentelle Ergebnisse zu verschiedenen Einflussgrößen auf die Dispersionsschichthöhe

### 9.10.1 Abhängigkeit von der Einfüllhöhe der kontinuierlichen Phase

Für das in Kapitel 4.2.1 gezeigte Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) wurde untersucht, inwieweit sich die Abhängigkeit zwischen Dispersionsschichthöhe und Volumenstrom bei verschiedenen Einfüllhöhen der wässrigen Phase verändert, die stationär in der Zelle bleibt und durch welche die Tropfen an disperser Phase sedimentieren. Durch eine höhere Einfüllhöhe an wässriger Phase wird somit der Sedimentationsweg der Tropfen verlängert.

Hierzu wurden neben der Einfüllhöhe von 325 mm, die für die in Abb. 4-6 gezeigten Messungen vorlag, auch Füllhöhen der wässrigen Phase von 174 mm, 261 mm, 348 mm und 417 mm untersucht (Blesinger, 2011). In Abb. 9-13 sind wiederum die Werte bei einer Füllhöhe von 325 mm mit den Fehlerbalken bei Wiederholung der Versuche sowie die sich ergebenden Dispersionsschichthöhen bei einer Variation des Anteils der stationären wässrigen Phase dargestellt.

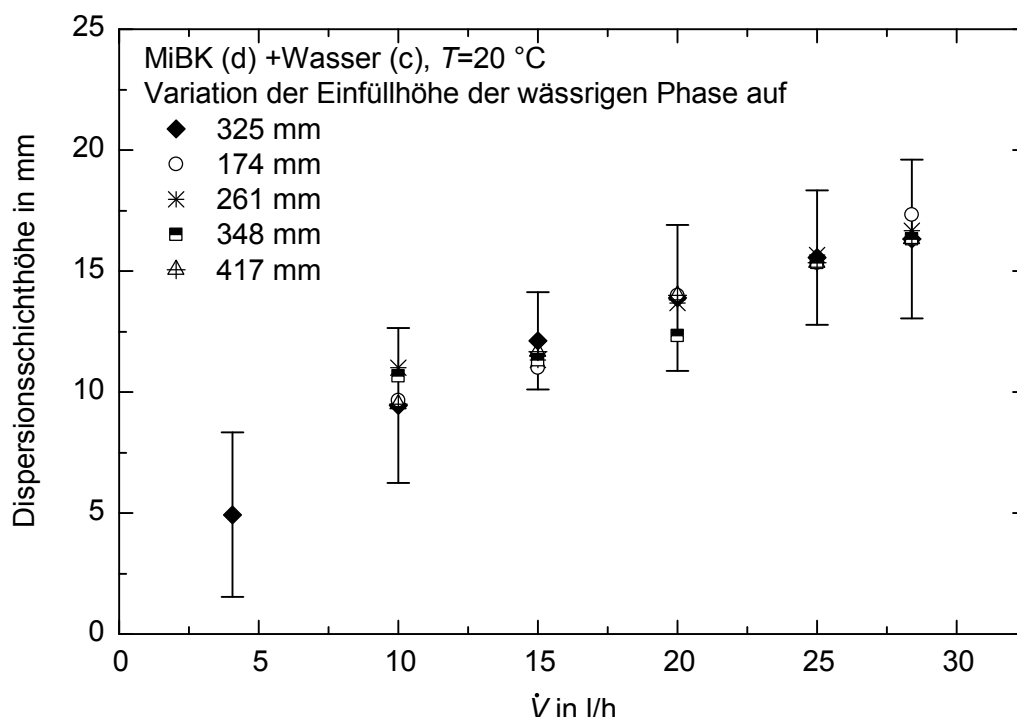


Abb. 9-13: Einfluss der Einfüllhöhe auf die Dispersionsschichthöhe, Blesinger (2011)

Die Ergebnisse bei Variation der Einfüllhöhe in Abb. 9-13 zeigen, dass der Einfluss der Einfüllhöhe der wässrigen Phase, wie zu erwarten, geringer ist als die Genauigkeit bei Wiederholung der Versuche bei einer Füllhöhe von 325 mm. Neben den in Abb. 9-13 dargestellten Ergebnissen wurden zudem Untersuchungen mit den Stoff-

systemen MiBK (d) + Wasser (c) bei Zugabe von NaCl (Blesinger, 2011), n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c), Toluol (d) + Wasser (c) (Zdralek, 2010) und Cyclohexanon (d) + Wasser (c) (Pattarawut, 2010) bei unterschiedlichen Mengen an wässriger Phase durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich ebenfalls, dass der Einfluss der Einfüllhöhe auf die Dispersionsschicht vernachlässigbar ist. Auch Messungen von Ryon et al. (1959) ergeben, dass die Einfüllhöhe an kontinuierlicher Phase die Dispersionsschichthöhe nur geringfügig beeinflusst.

### 9.10.2 Abhängigkeit vom erzeugten Tropfendurchmesser

Eine weitere Einflussgröße, die auch in der Literatur häufig untersucht wird, ist der Einfluss des Tropfendurchmessers auf die Dispersionsschichthöhe. Der mittlere Tropfendurchmesser der sedimentierenden Tropfen, die dann durch Aufstauung die Dispersionsschicht bilden, kann durch Verwendung von Dispersern mit unterschiedlichen Lochdurchmessern variiert werden. Hierzu wurden Messungen mit den in Tab. 9-3 aufgeführten Dispersern durchgeführt. Andere Autoren (z.B. Dalingaros, 1985) verwenden dazu auch Düsen mit unterschiedlichen Durchmessern. In Abb. 9-14 werden die bereits zuvor gezeigten Ergebnisse für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) bei Verwendung des Koaleszenzdispersers mit einem Lochdurchmesser von 0,7 mm, für die wiederum die Fehlerbalken für 3 Versuchsreihen dargestellt sind, mit Messungen bei Verwendung von Disperser 1 mit einem Lochdurchmesser von 0,5 mm, Disperser 3 mit einem Lochdurchmesser von 1 mm und dem Spaltungsdisperser mit einem Lochdurchmesser von 7 mm verglichen.

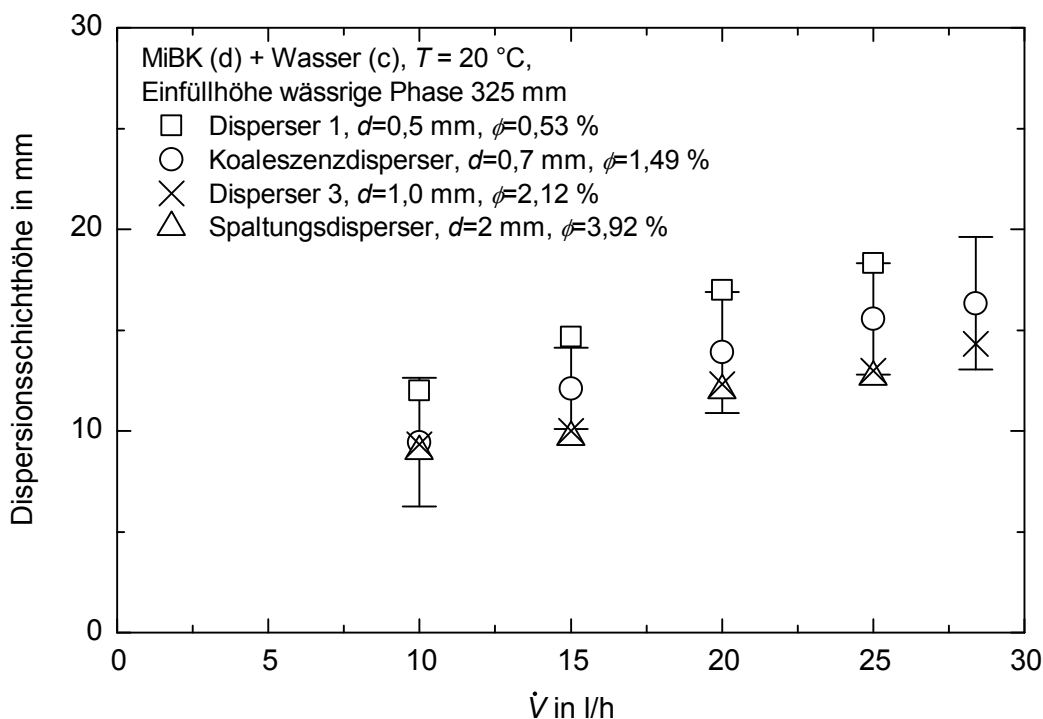


Abb. 9-14: Einfluss des Dispersers auf die Dispersionsschichthöhe, Blesinger (2011)

Die Messwerte der Disperser mit Lochdurchmessern von 1 und 7 mm zeigen dabei ein ähnliches Verhalten, in beiden Fällen sind die Dispersionsschichthöhen bei demselben Volumenstrom durchweg niedriger als die Werte bei Verwendung des Koaleszenzdispersers mit 0,7 mm Lochdurchmesser, die wiederum unter den Werten bei Verwendung eines Dispersers mit Lochgrößen von 0,5 mm liegen. Es zeigt sich damit, dass mit steigendem Lochdurchmesser und damit auch mit steigendem Sauterdurchmesser der dispersen Phase die Dispersionsschicht niedriger wird (Blesinger, 2011). Allerdings liegen die Schwankungen bei der Wiederholung eines Versuchs, wie durch die Fehlerbalken in Abb. 9-14 zu erkennen ist, im Bereich dieses Einflusses. Weitere Messungen mit dem Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) + 150 mmol/l<sub>aq</sub> NaCl von Blesinger (2011) bestätigen, dass die Dispersionsschichthöhe sich tendenziell umgekehrt proportional zum Tropfendurchmesser verhält.

Auch Dalingaros (1985), Smith und Davies (1970) und Hosozawa et al. (1973) stellen bei ihren Untersuchungen fest, dass bei kleinerem erzeugten Tropfendurchmesser bei gleichem Volumenstrom höhere Dispersionsschichthöhen vorliegen. Dalingaros (1985) erklärt dies damit, dass die Koaleszenzzeit kleinerer Tropfen, wie auch aus Einzeltropfenmessungen bekannt, höher ist als die Koaleszenzzeit größerer Tropfen.

## 9.11 Filmdrainagezeit-Modelle für die Auslegung von Extraktionskolonnen

Quelle	Gleichung Filmdrainage
Coulaloglou und Tavlarides (1977)	$t_{\text{drainage}} = C_{\text{CouTav,FD}} \frac{\eta_c \rho_c \Psi^{2/3} (d_1 + d_2)^{2/3}}{\sigma^2} \left( \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2} \right)^4$
Chesters (1991)	<p>starre Phasengrenze:</p> $t_{\text{drainage}} = \frac{3\pi\eta_c R^2 F}{16\pi\sigma^2} \left( \frac{1}{h_{\text{crit}}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right)$ <p>teilweise bewegliche Phasengrenze:</p> $t_{\text{drainage}} = \frac{\pi\eta_d F^{1/2}}{2 \left( \frac{2\pi\sigma}{R} \right)^{3/2}} \left( \frac{1}{h_{\text{crit}}} - \frac{1}{h_0} \right)$ <p>vollkommen bewegliche Phasengrenze:</p> $t_{\text{drainage}} = \frac{-3\eta_c R \ln(h_{\text{crit}}/h_0)}{2\sigma}$
Prince und Blanch(1990)	$t_{\text{drainage}} = \left( \frac{R^3 \rho_c}{16\sigma} \right)^{1/2} \ln(h_{\text{crit}}/h_0)$
Tsouris und Tavlarides(1994)	<p>Mit:</p> $\zeta = 1,872 \ln \left( \frac{h_{\text{crit}}^{1/2} + 1,378q}{h_0^{1/2} + 1,378q} \right) + 0,127 \ln \left( \frac{h_{\text{crit}}^{1/2} + 0,312q}{h_0^{1/2} + 0,312q} \right)$ $q = \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-1} R^{1/2}$
Liu und Li(1999)	<p>starre Phasengrenze:</p> $t_{\text{drainage}} = 0,0272 \frac{\eta_c \rho_c^{0.84} \Psi^{0.56} d^{3.78}}{\sigma^{1.38} B_L^{0.46}}$ <p>bewegliche Phasengrenze:</p>

$$t_{\text{drainage}} = \left( 1363,3 \frac{\sigma^{1,29} \eta_c^{0,02} B^{0,26}}{E^{1,7} \eta_d^{1,02} \rho_c^{0,55} \Psi^{0,37} d^{2,7}} + 217,3 \frac{\sigma^{1,38} B^{0,46}}{E^{0,7} \eta_c \rho_c^{0,84} \Psi^{0,56} d^{3,78}} \right)^{-1}$$

$$E = 12,61 + 2,166 \arctg(2M^{0,8})$$

$$M = 1,12 \frac{\eta_c}{\eta_d} \left( \frac{\pi \sigma}{\rho_c \Psi^{2/3} R^{5/3}} \right)^{1/2}$$

Tab. 9-14: verschiedene Korrelationen aus der Literatur zur Bestimmung der Film-drainage-Zeit für Extraktionskolonnen nach dem Ansatz der Koaleszenzeffizienz

Bezeichnung	Modell $t_{\text{Kontakt}}$	Modell $t_{\text{drainage}}$	$h_{\text{crit}}$	$R_F$	$F_R$	Modell Koaleszenzeffizienz
$\lambda_1$	Gl. 6-27	Gl. 6-30	Gl. 6-32	Gl. 6-34	-	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},1} \eta_c \Psi^{1/3}}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \sigma^{5/6} (d_1 + d_2)^{2/3}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{1/3}\right)$
$\lambda_2$	Gl. 6-28	Gl. 6-30	Gl. 6-32	Gl. 6-34	-	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},2} \eta_c^{0,5} \rho_c^{0,5} \Psi^{0,5}}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \sigma^{5/6}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{1/3}\right)$
$\lambda_3$	Gl. 6-27	Gl. 6-30	Gl. 6-32	Gl. 6-35	Gl. 6-36	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},3} \eta_c}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \rho_c^{0,5} \sigma^{1/3} (d_1 + d_2)} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{5/6}\right)$
$\lambda_4$	Gl. 6-28	Gl. 6-30	Gl. 6-32	Gl. 6-35	Gl. 6-37	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},4} \eta_c^{0,25} \rho_c^{0,25} \Psi^{0,25}}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \sigma^{1/3}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{5/6}\right)$
$\lambda_5$	Gl. 6-27	Gl. 6-30	-	Gl. 6-34	-	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},5} \eta_c \Psi^{1/3}}{r_S^* \sigma (d_1 + d_2)^{2/3}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{0,5}\right)$
$\lambda_6$	Gl. 6-28	Gl. 6-30	-	Gl. 6-34	-	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},6} \eta_c^{0,5} \rho_c^{0,5} \Psi^{0,5}}{r_S^* \sigma} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{0,5}\right)$
$\lambda_7$	Gl. 6-27	Gl. 6-30	-	Gl. 6-35	Gl. 6-36	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambda},7} \eta_c}{r_S^* \sigma^{0,5} \rho_c^{0,5} (d_1 + d_2)} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)\right)$

$\lambda_8$	Gl. 6-28	Gl. 6-30	-	Gl. 6-35	Gl. 6-37	$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambd},8} \eta_c^{0,25} \rho_c^{0,25} \Psi^{0,25}}{r_S^* \sigma^{0,5}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)\right)$
$\lambda_9$	Gl. 6-27	Gl. 2-1				$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambd},9} \eta_c \Psi^{1/3}}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \sigma^{1/3} (\Delta \rho g)^{1/2} (d_1 + d_2)^{2/3}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{1/3}\right)$
$\lambda_{10}$	Gl. 6-28	Gl. 2-1				$\lambda(d_1, d_2) = \exp\left(-\frac{C_{\text{lambd},10} \eta_c^{0,5} \rho_c^{0,5} \Psi^{0,5}}{H_{\text{cd}}^{1/6} r_S^* \sigma^{1/3} (\Delta \rho g)^{1/2}} \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}\right)^{1/3}\right)$

Tab. 9-15: eigene Ansätze zur Bestimmung der Koaleszenzeffizienz für Extraktionskolonnen



## 9.12 Spaltungsmodell von Klinger (2008)

Im Folgenden wird das bei Klinger (2008) beschriebene Modell zur Bestimmung von Spaltung in pulsierten Füllkörperkolonnen kurz zusammengefasst. Der Fokus liegt hierbei auf der Erläuterung der drei anzupassenden Parameter für das Spaltungsmodell. Eine genauere Modellbeschreibung wird bei Klinger (2008) gegeben.

Zunächst wird der gerade noch stabile Tropfendurchmesser bestimmt. Bei einem Spaltungsvorgang wird die Tropfenoberfläche vergrößert. Für diesen Vorgang muss Energie aufgebracht werden. Aus dieser Energiebilanz ergibt sich folgender Zusammenhang für den gerade noch stabilen Tropfendurchmesser  $d_{\text{stab,EB}}$ :

$$d_{\text{stab,EB}}^2 + d_{\text{stab,EB}} \frac{(\pi a f + v_{\text{rel}})^2 (\rho_d + 0,6 \rho_c)}{2 \Delta \rho g} - \frac{6 C_{\text{TT}} \sigma (2^{1/3} - 1)}{\Delta \rho g} = 0, \quad (9-18)$$

in Abhängigkeit von der Pulsation (Hub  $a$  und Frequenz  $f$ ), der relativen Geschwindigkeit des Tropfens  $v_{\text{rel}}$ , der Erdbeschleunigung sowie den Stoffsystemeigenschaften. Der Parameter  $C_{\text{TT}}$  in Gl. 9-18 berücksichtigt dabei, dass bei der Spaltung nicht nur zwei gleich große Tropfen entstehen können, sondern Tropfen mit unterschiedlichen Durchmessern. Der Parameter  $C_{\text{TT}}$  ist dazu für jedes Stoffsystem anzupassen.

Im nächsten Schritt wird zusätzlich noch der Einfluss der Pulsationsbeschleunigung auf den stabilen Durchmesser mit berücksichtigt. Somit ergibt sich insgesamt für den stabilen Durchmesser:

$$d_{\text{stab}} = d_{\text{stab,EB}} \frac{1}{1 + C_p \frac{a f^2}{g}} \quad (9-19)$$

Der Parameter  $C_p$  zur Berücksichtigung des Pulsationseinflusses ist ebenfalls für jedes Stoffsystem anzupassen. Bei Kenntnis von  $d_{\text{stab}}$  erhält man dann die Spaltungswahrscheinlichkeit  $p_s$  zu

$$p_s = C_s \frac{d_{\text{MT}}}{d_{\text{FK}}^2} (2 a f + v_{\text{rel}}) \left( \frac{d_{\text{MT}} - d_{\text{stab}}}{d_{\text{MT}}} \right)^{1,5} \Delta t, \quad (9-20)$$

hierbei ist  $d_{\text{MT}}$  der Muttertropfendurchmesser und  $d_{\text{FK}}$  die charakteristische Füllkörperlänge. Auch die Spaltungswahrscheinlichkeit ist wiederum abhängig von den Stoffsystemeigenschaften, was durch den anpassbaren Parameter  $C_s$  von Klinger (2008) berücksichtigt wird.

Neben der Bestimmung der Spaltungswahrscheinlichkeit beeinflusst die Anzahl an entstehenden Tropfen bzw. die so genannte Tochtertropfenverteilung den mittleren Sauterdurchmesser wie auch die Tropfengrößenverteilung. Nach dem Modell von Klinger (2008) wird im ersten Schritt eine Teilung des zur Spaltung markierten Trop-

fens in zwei unterschiedlich große Tochtertröpfen TT1 und TT2 vorgenommen, so dass für den Durchmesser des ersten Tochtertröpfens TT1 gilt:

$$d_{\text{TT1}} = \left( \frac{1}{3} + 0,460367s^{\frac{1}{4}} \right) d_{\text{MT}}, \quad (9-21)$$

wobei  $s$  eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist. Das Volumen des zweiten Tochtertröpfens TT2 ergibt sich dann zu

$$V_{\text{TT2}} = V_{\text{MT}} - V_{\text{TT1}}. \quad (9-22)$$

Für 95 % aller Spaltungsereignisse wird dann dieser zweite Tochtertröpfen wiederum abhängig von einer Zufallszahl weiter gespalten, wobei ein weiterer Sekundärtröpfen mit dem Durchmesser

$$d_{\text{TT3}} = d_{\text{TT2}} 0,7937s \quad (9-23)$$

abgespalten wird und somit das Tropfenvolumen des zweiten Tropfens verringert wird. Die sich aus den Gln. 9-21 bis 9-23 ergebende Tochtertröpfenverteilung ist in Abb. 9-15 dargestellt.

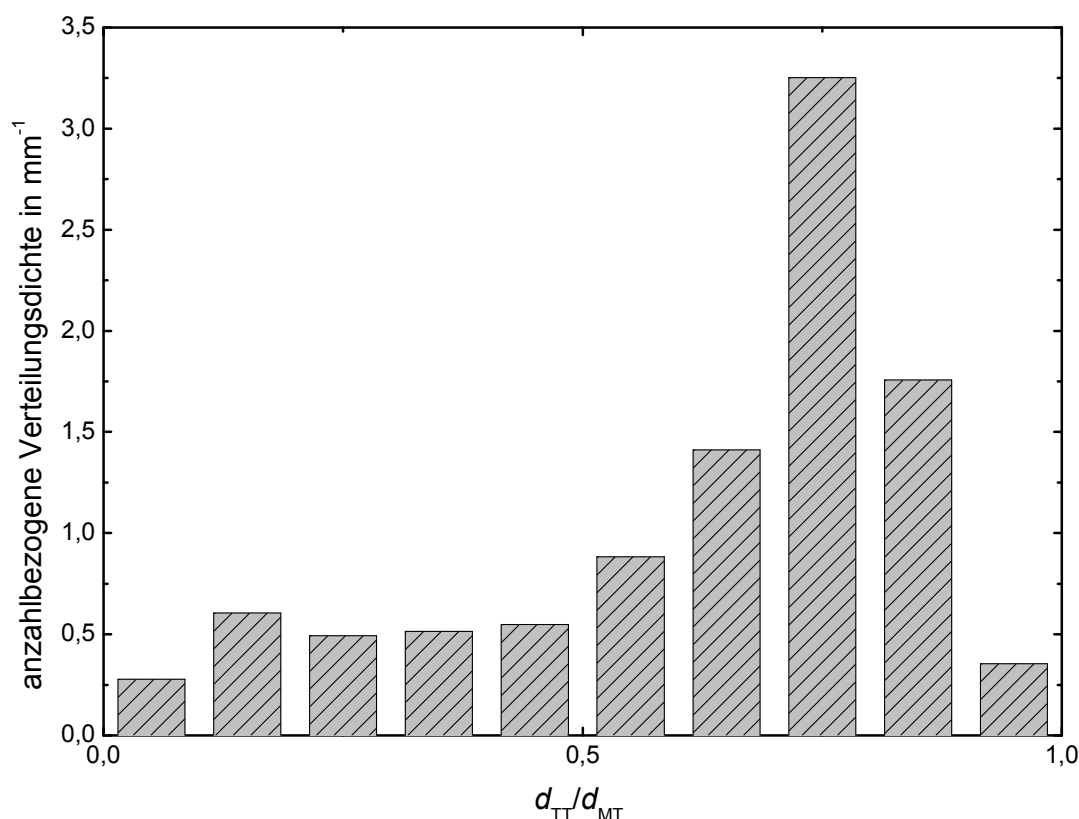


Abb. 9-15: Tochtertröpfenverteilung (anzahlbezogene Verteilungsdichte), eigene Darstellung der Graphik von Klingler (2008)

### 9.13 Sedimentationsmodell für pulsierte Füllkörperkolonnen

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die Modellgleichungen zur Beschreibung der Sedimentation von Tropfen in pulsierten Füllkörperkolonnen gegeben. Detaillierte Beschreibungen zu den Gleichungen finden sich bei Henschke (2004) und Klinger (2008), von denen die entsprechenden Gleichungen auch in das Programm ReDrop implementiert wurden.

Zunächst wird ermittelt, mit welcher Geschwindigkeit sich ein einzelner Tropfen durch die kontinuierliche Phase bewegt. Dazu wird nach Henschke (2004) angenommen, dass der Verlauf der Einzeltropfensedimentationsgeschwindigkeit  $v_\infty$  in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser in vier Bereiche untergliedert werden kann: Tropfen mit einem kleinen Durchmesser verhalten sich wie starre Kugeln (Bereich 1). Nimmt der Tropfendurchmesser zu, so führt dies zu inneren Zirkulationsströmungen und damit einer beweglichen Phasengrenze (Bereich 2). Für diese beiden Bereiche wird aber immer angenommen, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit mit steigendem Tropfendurchmesser zunimmt. Ab einem bestimmten Durchmesser verliert der Tropfen die Kugelform und bewegt sich oszillierend (Bereich 3) und es erfolgt dann keine weitere Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit. Liegen noch größere Tropfen vor, so beginnt der Tropfen, sich zu deformieren (Bereich 4) und es ist eine Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Tropfendurchmesser feststellbar. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten werden zunächst für diese vier Bereiche ermittelt. Aus den Geschwindigkeiten für die vier Bereiche wird dann ein Modell gebildet, das für alle Bereiche gültig ist.

#### Bereich 1 und 2 (Kugelförmige Tropfen)

Für den Bereich der starren Kugeln gilt für die Reynolds-Zahl

$$\text{Re}_{\infty, \text{starr}} = \sqrt{\frac{4Ar}{3c_{W, \infty}}} \quad (9-24)$$

Mit der Archimides-Zahl

$$Ar = \frac{\rho_c |\rho_c - \rho_d| g d^3}{\eta_c^2} \quad (9-25)$$

und dem Widerstandsbeiwert

$$c_{W, \infty} = \frac{432}{Ar} + \frac{20}{Ar^{1/3}} + \frac{0,51Ar^{1/3}}{140 + Ar^{1/3}} \quad (9-26)$$

Für Reynoldszahlen  $\text{Re}_{\infty, \text{starr}}$  zwischen 0 und  $3 \cdot 10^5$ . Für den Bereich der Tropfen mit innerer Zirkulation gilt dagegen:

$$\text{Re}_{\infty, \text{zirk}} = \frac{Ar}{12(0,065 + 1)^{1/6}} \quad (9-27)$$

für Reynoldszahlen  $Re_{\infty, \text{zirk}}$  zwischen 0 und 500.

Aus Gl. 9-24 und Gl. 9-27 ergibt sich dann für beide Bereiche die Reynoldszahl für runde Tropfen zu

$$Re_{\infty, \text{rund}} = (1 - f_1') Re_{\infty, \text{starr}} + f_1' Re_{\infty, \text{zirk}} \quad (9-28)$$

mit:

$$f_1' = 2(K'_{\text{HR}} - 1), \quad (9-29)$$

wobei  $K'_{\text{HR}}$  der Hadamard-Rybcynski-Faktor ist, für den gilt:

$$K'_{\text{HR}} = \frac{3 \left( \frac{\eta_c + \eta_d}{f_2} \right)}{2\eta_c + \frac{3\eta_d}{f_2}}. \quad (9-30)$$

mit:

$$f_2 = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{d}{d_{\text{um}}} \right)^{10}}, \quad (9-31)$$

hierbei ist  $d_{\text{um}}$  der Tropfendurchmesser, bei dem es zum Übergang zwischen den beiden Bereichen kommt. Dieser wird durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt. Schließlich ergibt sich damit die Sedimentationsgeschwindigkeit im Bereich kugelförmiger Tropfen insgesamt zu

$$v_{\text{rund}} = \frac{Re_{\infty, \text{rund}} \eta_c}{\rho_c d}. \quad (9-32)$$

### Bereich 3 und 4 (Oszillierende und deformierte Tropfen)

Bei Kenntnis der Geschwindigkeiten für oszillierende Tropfen

$$v_{\text{os}} = \sqrt{\frac{2\sigma\alpha_{15}}{\rho_c d}} \quad (9-33)$$

und für deformierte Tropfen

$$v_{\text{deform}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g d}{2\rho_c}}, \quad (9-34)$$

kann wiederum eine Übergangsfunktion für beide Bereiche gebildet werden, so dass für die Sedimentationsgeschwindigkeit großer Tropfen nach Henschke (2004) gilt:

$$v_{\text{os, deform}} = \left( v_{\text{os}}^8 + v_{\text{deform}}^8 \right)^{1/8}. \quad (9-35)$$

In Gl. 9-33 ist  $\alpha_{15}$  wiederum ein an experimentelle Daten aus Einzeltropfenmessungen anzupassender Parameter. Insgesamt ergibt sich mit Gl. 9-32 und Gl. 9-35 dann für die Einzeltropfengeschwindigkeit eines Tropfens:

$$v_{\infty} = \frac{v_{\text{rund}} v_{\text{os,deform}}}{\left( v_{\text{rund}}^{\alpha_{16}} + v_{\text{os,deform}}^{\alpha_{16}} \right)^{1/\alpha_{16}}} . \quad (9-36)$$

Der Parameter  $\alpha_{16}$  ist der dritte Parameter neben  $d_{\text{um}}$  und  $\alpha_{15}$ , der an die Messdaten der Tropfengeschwindigkeit in einer Einzeltropfenmesszelle angepasst wird.

### Verzögerungsfaktor und Schwarmeinfluss

Die Einzeltropfengeschwindigkeit  $v_{\infty}$ , die in der Einzeltropfenmesszelle ermittelt wird, entspricht der Sedimentationsgeschwindigkeit, die ein Tropfen hat, wenn er ohne Behinderung aufsteigen kann. In einer Extraktionskolonne führen aber die Einbauten und die gegenseitige Behinderung der Tropfen (Schwarmeinfluss) dazu, dass der Tropfen langsamer aufsteigt. Die Verzögerung der Tropfen durch die Einbauten wird mit Hilfe eines Verzögerungsfaktors  $k_V$  abgebildet, so dass sich für die durch die Einbauten reduzierte Geschwindigkeit ergibt:

$$v_{\text{char}} = k_V v_{\infty} . \quad (9-37)$$

Für die Beschreibung des Verzögerungsfaktors in pulsierten Füllkörperkolonnen wird in ReDrop der Ansatz nach Mersmann (1980) verwendet, nach dem gilt:

$$k_V = 1 + 1,4 \left( \frac{v_{\infty}^2 \rho_d}{(d_{\text{FK}} - d_E) \Delta \rho g} \right)^{2/3} , \quad (9-38)$$

mit:

$$d_E = 2,44 + \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho g}} , \quad (9-39)$$

Neben der Verzögerung der Einbauten behindern sich die Tropfen außerdem gegenseitig bei ihrem Aufstieg. Nach Gayler und Pratt (1953) gilt für die gegenseitige Behinderung und damit die Reduzierung der Geschwindigkeit:

$$v_{\text{rs}} = (1 - \varepsilon) v_{\text{char}} . \quad (9-40)$$

## 9.14 Sedimentationsparameter der Systeme

In Tab. 9-16 wird für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme eine Übersicht über die für die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit notwendigen Modellparameter gegeben, die in Kapitel 9.13 näher beschrieben werden. Für das Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) wurden die Parameter dabei an eigene Messdaten angepasst. Von Renzenbrink (2011) konnte dabei gezeigt werden, dass durch die Zugabe der in dieser Arbeit verwendeten Salzkonzentrationen die Sedimentation nicht beeinflusst wird und daher dieselben Modellparameter wie für das System ohne

Salz verwendet werden können. Für die Systeme n-Butanol (d) + Wasser (c), n-Butylacetat (d) + Wasser (c) und Toluol (d) + Wasser (c) wurden die in Tab. 9-16 angegebenen Parameter aus den Arbeiten von Henschke (2004) und Klinger (2008) übernommen. Die Parameter für die Beschreibung des Systems n-Butanol (d) + Wasser (c) wurden dabei der Arbeit von Klinger (2008) entnommen und so angepasst, dass sie für die Beschreibung des Systems nach dem in ReDrop implementierten Modell für die Sedimentationsgeschwindigkeit von Henschke (2004) verwendet werden können.

Stoffsysteme	Modellparameter für Sedimentation		
	$d_{um}$	$\alpha_{15}$	$\alpha_{16}$
Toluol (d) + Wasser (c)	1,75 mm	2,16	2,29
n-Butylacetat (d) + Wasser (c)	1,787 mm	2,353	3,24
Butanol (d) + Wasser (c),	1,035 mm	4,073	1,849
MiBK (d) + Wasser (c) + Konzentrationen von bis zu 100 mmol/l <sub>aq</sub> der Salze NaCl, NaI und Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,384 mm	2,52	3,27

Tab. 9-16: Modellparameter zur Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme

### 9.15 ReDrop-Algorithmus zur Berechnung der Koaleszenzrate

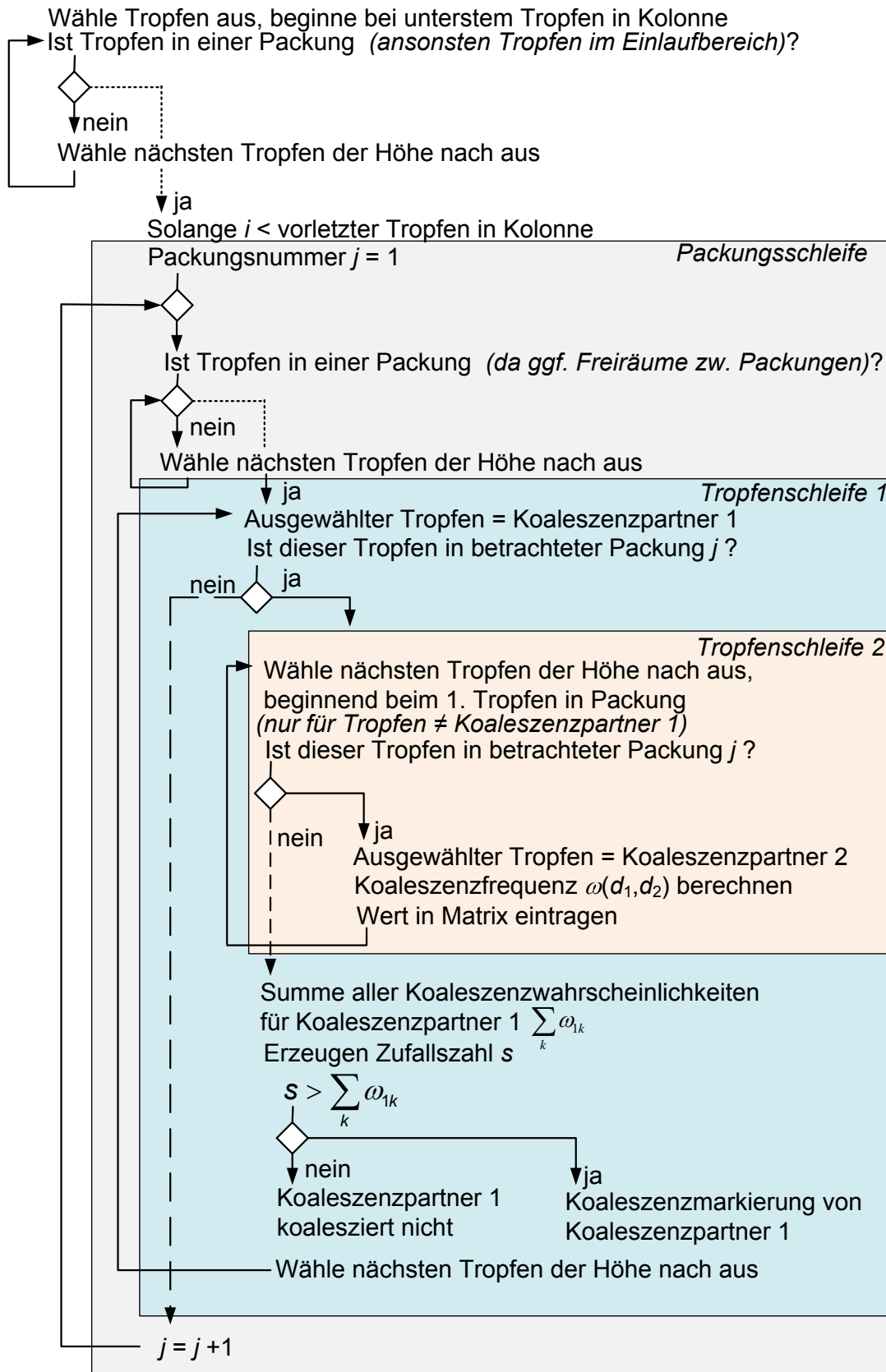


Abb. 9-16: ReDrop-Algorithmus für Koaleszenzrate

## 9.16 Parameter für Vergleich Modell Klinger und eigener Ansatz

Die nachfolgend in Tab. 9-17 gezeigten Werte für die aus den Anpassungen erhaltenen Koaleszenz- und Spaltungsparameter ergeben sich durch ReDrop-Anpassungen mit dem Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) bei 20 °C, einem Volumenstrom von 20 l/h, einem Hub von 5 mm, einer Frequenz von 2 Hz und gleichzeitigen Anpassungen an einen Versuch bei Einsatz des Koaleszenzdispersers (V110621no1) und des Spaltungsdispersers (V110530no1). Dabei wurde zum einen das ursprünglich von Klinger (2008) in ReDrop implementierte Koaleszenzmodell nach Gl. 6-2 und Gl. 6-4 verwendet und zum anderen der eigene Ansatz für die Koaleszenzmodellierung bei Verwendung der Koaleszenzrate nach Gl. 6-8 mit der Kollisionsrate nach Gl. 7-13 und der Koaleszenzeffizienz nach Gl. 7-16. Die zugehörigen Tropfengrößenverteilungen für die Versuche bei Verwendung des Koaleszenzdispersers sind in Abb. 7-6 gezeigt.



<b>Angepasste Parameter</b>	<b>Verwendung des Koaleszenzmodells von Klinger (2008)</b>	<b>Verwendung des eigenen Ansatzes zur Koaleszenzmodellierung</b>
Parameter für Spaltungsmodell		
$C_{TT}$ (Gl. 9-18)	1,27	1,50
$C_P$ (Gl. 9-19)	100	50
$C_S$ (Gl. 9-20)	12,6	12,5
Tochertropfenverteilung	Gl. 7-8	Gl. 7-8
$C_{\text{SekDrop,S}}$ (Gl. 7-11)	0,37	28
$C_{\text{SekDrop,K}}$ (Gl. 7-9)	1,3	35000
Parameter für Koaleszenzmodell Klinger (Gl. 6-2 und Gl. 6-4)		
$C_K$	22,5	
$\kappa_1$	0	
$\kappa_2$	0,75	
Parameter für eigenes Koaleszenzmodell (Gl. 6-8 und Gl. 7-13 sowie Gl. 7-16)		
$C_{\text{Kol,turb}}$ (Gl. 7-13)		12,3
$C_{\text{Kol,sed}}$ (Gl. 7-13)		2,27
$C_{\text{lambda}}$ (Gl. 7-16)		8,33

Tab. 9-17: Parameter für Anpassungen an Versuche mit dem Stoffsystem MiBK (d) + Wasser (c) bei 20 °C, 20 l/h, 5 mm und 2 Hz und gleichzeitiger Anpassung an Versuche bei Einsatz des Koaleszenz- und Spaltungsdispersers, Parameter zu Tropfengrößenverteilungen aus Abb.7-6

## 9.17 Parameter aus den Anpassungen mit ReDrop für die verschiedenen Stoffsysteme

Parameter	MiBK (d) (Charge K41498446) + Wasser (c)	MiBK (d) (Charge K42353646) + Wasser (c)	Butanol (d) + Wasser (c)	n-Butylacetat (d) + Wasser (c)	Toluol (d) + Wasser (c)
$C_{TT,0}$ (Gl. 7-15)	0,422	0,422	0,61	0,6	0,215
$C_{TT,Puls}$ (Gl. 7-15)	41,833	41,833	49,074	36,114	2,787
$C_P$ (Gl. 9-19)	50	50	50	150	183
$C_S$ (Gl. 9-20)	8,501	8,501	1,028	5,25	1,028
Tochertropfenverteilung	Gl. 7-8	Gl. 7-8	Gl. 9-21	Gl. 9-21	Gl. 9-21
Gl. Spaltung 3. Tochtertr.	Gl. 7-11	Gl. 7-11	Gl. 9-23	Gl. 7-11	Gl. 7-11
$C_{SekDrop,S}$ (Gl. 7-11)	472,778	472,778	-	944,444	92,593
$C_{Kol,turb}$ (Gl. 7-13)	10,861	10,861	10,861	10,861	10,861
$C_{Kol,sed}$ (Gl. 7-13)	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55
$C_{lambda}$ (Gl. 7-16)	8,334	8,334	8,334	8,334	8,334
$C_{SekDrop,K}$ (Gl. 7-9)	12397,12	9055,56			

Tab. 9-18: Angepasste Modellparameter mit ReDrop für verschiedene Stoffsysteme, Parameter zu Tropfengrößenverteilungen aus Abb.7-7, Abb.7-9, Abb.7-10 und Abb.9-16 bis Abb.9-18

9.18 Parameter  $r_S^*$  aus Absetzversuch für Anpassungen mit ReDrop

Stoffsysteme	ggf. Salzkonzentrationen				
	Anpassungen bei Referenz- bedingungen, verschiedenen Pulsatio- nen und Volumenströmen, 0 mmol NaCl	25 mmol NaCl	50 mmol NaCl	75 mmol NaCl	
MiBK (d) (Charge K41498446) + Wasser (c)	0,1072	0,0581	0,0463	0,0384	
	0 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MiBK (d) (Charge K42353646) + Wasser (c)	0,1267	0,0557	0,0498	0,0488	0,0437
Weitere Lösungsmittel ohne Salzzugabe					
Butanol (d) + Wasser (c)	0,1363				
n-Butylacetat (d) + Was- ser (c)	0,0517				
Toluol (d) + Wasser (c)	0,0386				

Tab. 9-19: Übersicht über die Werte für den Parameter  $r_S^*$ , ermittelt aus Absetzversuchen, zur Simulation des jeweils gleichen Stoffsystems in ReDrop, Parameter zu Tropfengrößenverteilungen aus Abb.7-7, Abb.7-9, Abb.7-10 und Abb.9-16 bis Abb.9-18

## 9.19 Tropfengrößenverteilungen und Sauterdurchmesser bei Salzzugabe – Vergleich Simulation und Experiment

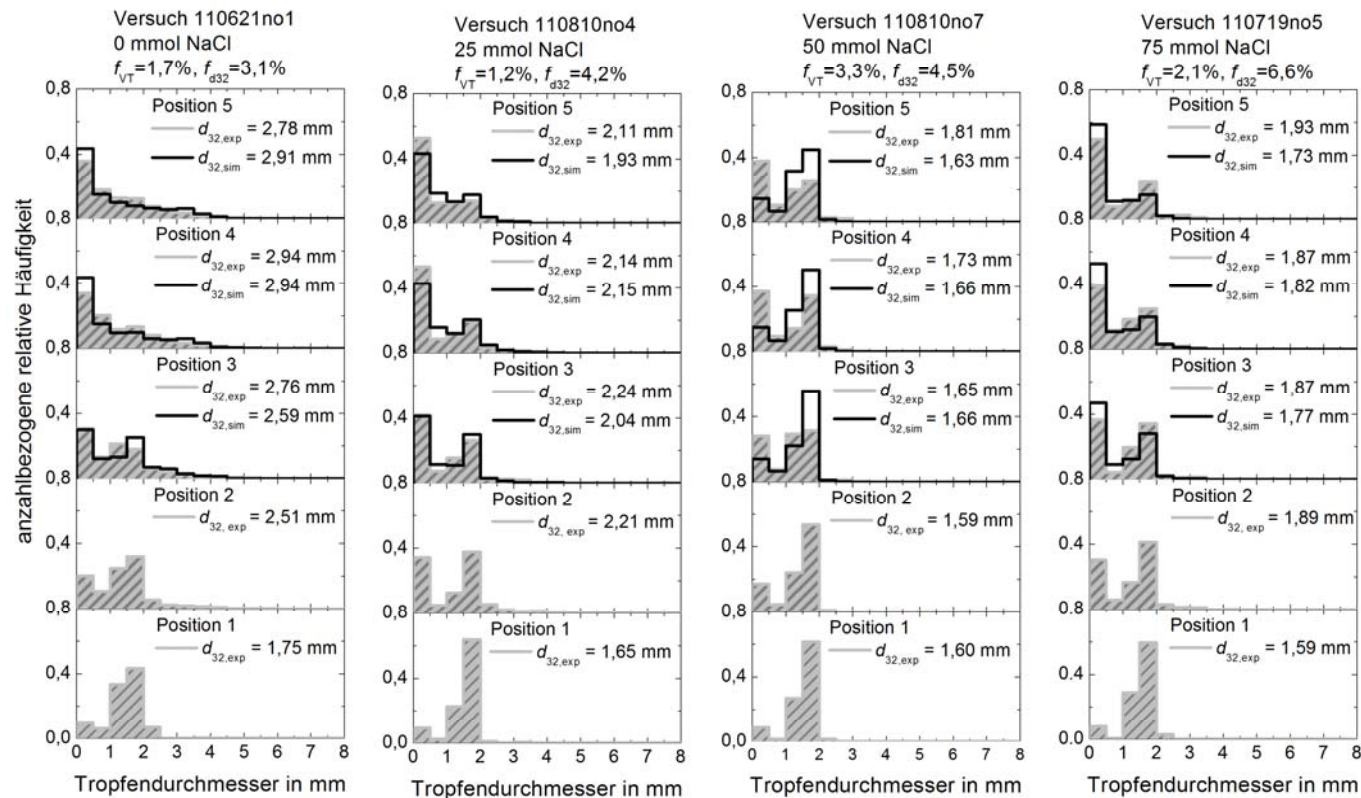


Abb. 9-17: Vergleich von experimentell gemessenen Tropfenspektren mit den Ergebnissen aus den Simulationen mit dem Programm ReDrop bei Anpassung Zugabe von Natriumchlorid zum System MiBK (d) + Wasser (c), Koaleszenzdispenser

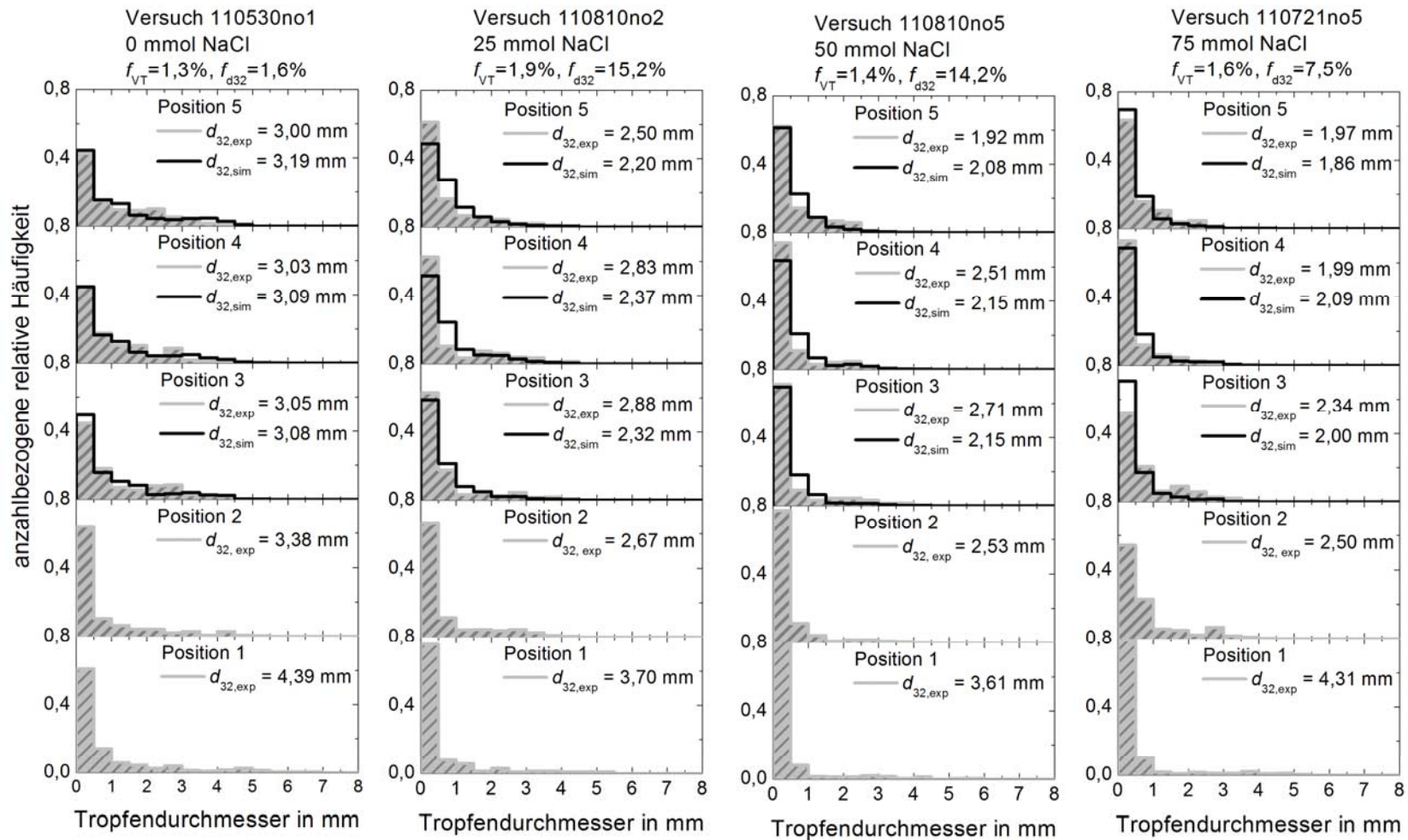


Abb. 9-18: Vergleich von experimentell gemessenen Tropfenspektren mit den Ergebnissen aus den Simulationen mit dem Programm ReDrop bei Anpassung Zugabe von Natriumchlorid zum System MiBK (d) + Wasser (c), Spaltungsdisperser

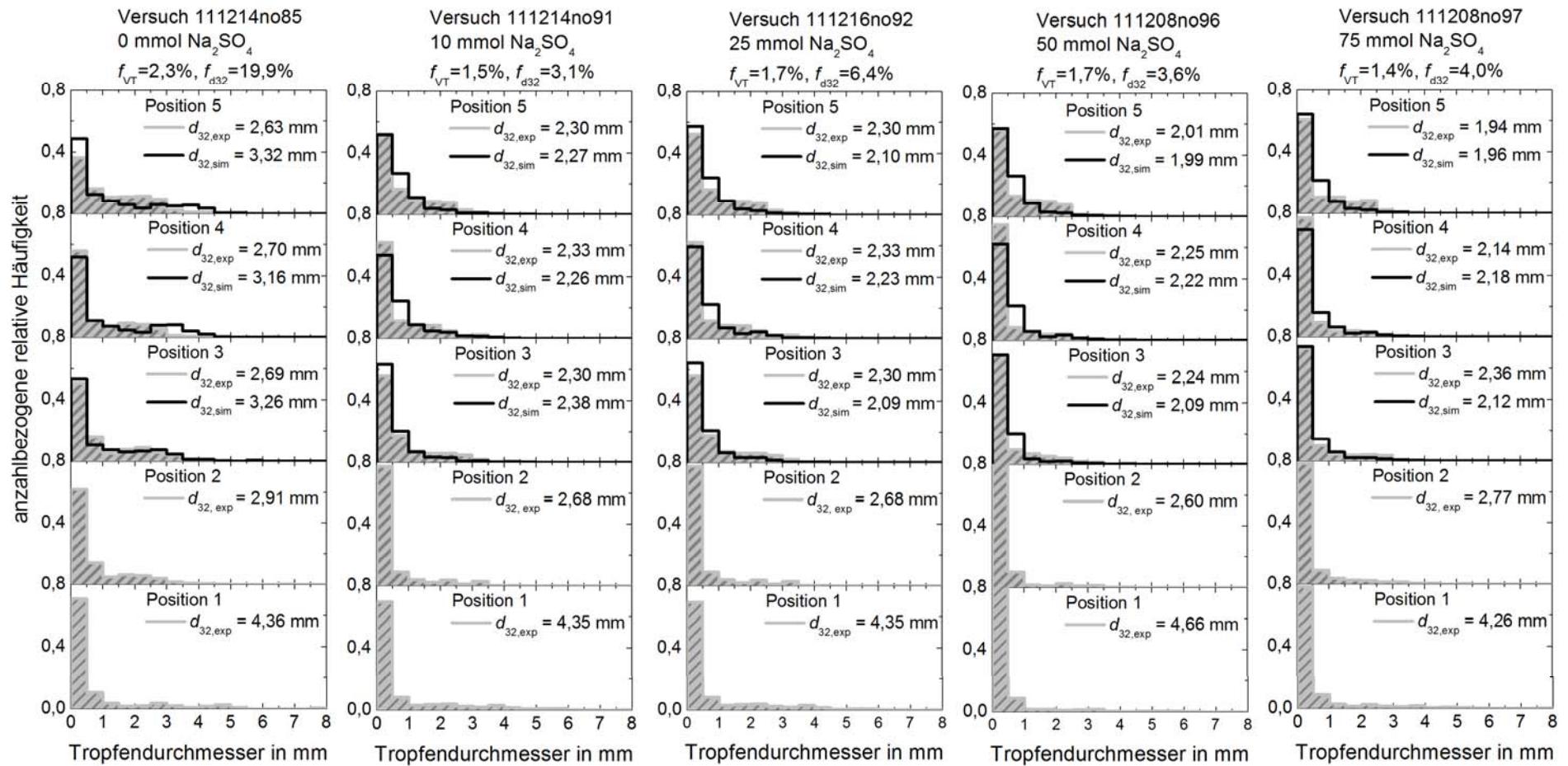


Abb. 9-19: Vergleich von experimentell gemessenen Tropfenspektren mit den Ergebnissen aus den Simulationen mit dem Programm ReDrop bei Anpassung Zugabe von Natriumsulfat zum System MiBK (d) + Wasser (c), Spaltungsdispenser

## 9.20 Übersicht zu allen Anpassungen – Vergleich Simulation und Experiment

Angaben zum Versuch				Sauterdurchmesser Experiment					Sauterdurchmesser Simulation			Fehler		
Organik + ggf. Salzart und -konz.	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Versuchsnummer	$d_{32,1,exp}$ [mm]	$d_{32,2,exp}$ [mm]	$d_{32,3,exp}$ [mm]	$d_{32,4,exp}$ [mm]	$d_{32,5,exp}$ [mm]	$d_{32,43,sim}$ [mm]	$d_{32,4,sim}$ [mm]	$d_{32,5,sim}$ [mm]	Fehler Verteilung	Fehler Sauterdurchmesser
			Disperser											
Butanol	20	5	2 Spaltung	141010#1	1,88	2,04	1,74	2,10	1,74	1,88	1,80	1,70	3,3%	9,3%
Butanol	20	5	2 Spaltung	141010#3	1,72	2,19	1,80	2,43	1,93	1,80	1,70	1,61	4,5%	7,0%
Butylacetat	20	5	2 Koaleszenz	110215#3	1,68	1,88	1,84	1,83	1,90	1,79	1,85	1,87	1,6%	1,4%
Butylacetat	20	5	2 Spaltung	120523#1	6,47	3,88	3,27	3,20	3,12	3,48	2,99	2,96	2,4%	4,2%
Toluol	20	5	2 Koaleszenz	290910	2,60	2,57	2,63	2,86	2,87	2,50	2,68	2,82	1,6%	3,8%
Toluol	20	5	2 Spaltung	130910	10,29	7,33	6,01	5,03	4,24	5,53	4,95	4,53	1,9%	5,3%
MiBK	20	5	2 Koaleszenz	110621#1	1,75	2,51	2,76	2,94	2,78	2,59	2,94	2,91	1,7%	3,1%
MiBK	20	5	2 Koaleszenz	110622#1	1,68	2,39	2,80	3,05	2,85	2,53	2,89	3,03	2,2%	6,4%
MiBK	10	5	2 Koaleszenz	110809#5	2,35	2,75	3,13	3,19	2,99	2,57	2,78	2,64	2,9%	14,4%
MiBK	25	5	2 Koaleszenz	110809#4	1,69	2,52	2,83	3,30	3,07	2,83	3,05	3,17	2,3%	4,5%
MiBK	20	5	0,5 Koaleszenz	110711#2	1,90	2,39	2,85	2,88	2,97	2,66	2,77	2,81	2,4%	4,7%
MiBK	20	10	0,5 Koaleszenz	110713#4	1,87	2,25	2,31	2,41	2,48	2,46	2,71	2,71	1,7%	8,7%
MiBK	20	0	0 Koaleszenz	110809#7	1,63	2,69	3,25	3,15	3,07	2,88	2,97	3,06	2,6%	7,1%
MiBK	20	5	2 Koaleszenz	110809#8	1,63	1,82	1,76	1,85	1,69	1,65	1,81	1,70	1,2%	1,6%
MiBK	20	5	2 Disperser 1	110621#3	1,46	2,21	2,22	2,45	2,49	2,38	2,83	2,95	2,90%	14,90%
MiBK	20	5	2 Disperser 2	110622#2	1,29	1,36	2,44	2,67	2,81	2,04	2,63	2,85	3,30%	6,10%
MiBK	20	5	2 Disperser 6	110622#4	1,83	2,73	2,73	2,70	2,87	2,87	2,99	2,97	1,90%	8,80%
MiBK	20	5	2 Disperser 3	110622#5	2,85	2,85	3,12	3,02	2,83	2,85	3,14	3,13	1,70%	7,00%
MiBK	20	5	2 Disperser 4	110622#6	2,33	2,71	2,93	2,74	2,71	2,61	3,05	3,05	1,70%	11,70%
MiBK	20	5	2 Spaltung	110530#1	4,39	3,38	3,05	3,03	3,00	3,08	3,09	3,19	1,30%	1,60%
MiBK	10	5	2 Spaltung	110530#2	4,44	2,93	2,93	3,16	2,97	2,67	2,89	2,70	2,20%	8,20%
MiBK	25	5	2 Spaltung	110530#3	4,47	3,04	2,86	2,76	2,81	3,13	3,21	3,28	3,40%	14,50%
MiBK	20	5	2 Spaltung	110531#1	4,42	3,17	2,99	2,96	2,81	2,98	3,08	3,12	1,80%	5,00%
MiBK	20	0	0 Spaltung	110629#5	4,42	3,23	3,14	3,12	3,16	3,13	3,03	3,03	1,70%	2,80%
MiBK	20	10	2 Spaltung	110714#1	3,93	1,93	1,55	1,49	1,55	1,60	1,98	1,74	2,50%	14,80%
MiBK	20	5	2 Koaleszenz	111206#71	1,72	2,49	2,82	2,88	2,96	2,98	3,16	3,21	2,20%	4,80%
MiBK	20	5	2 Spaltung	111214#85	4,36	2,91	2,69	2,70	2,63	3,26	3,16	3,32	2,30%	19,90%

Organik + ggf. Salzart und -konz.	Volumenstrom [l/h]	Hub a [mm]	Frequenz f [Hz]	Disperser	Versuchsnummer	$d_{32,1,exp}$ [mm]	$d_{32,2,exp}$ [mm]	$d_{32,3,exp}$ [mm]	$d_{32,4,exp}$ [mm]	$d_{32,5,exp}$ [mm]	$d_{32,43,sim}$ [mm]	$d_{32,4,sim}$ [mm]	$d_{32,5,sim}$ [mm]	Fehler Verteilung	Fehler Sauterdurchmesser
MiBK + 25 mmol NaCl	20	5	2	Koaleszenz	110810#4	1,65	2,21	2,24	2,14	2,11	2,04	2,15	1,93	1,20%	4,20%
MiBK + 25 mmol NaCl	20	5	2	Spaltung	110810#2	3,70	2,67	2,88	2,83	2,50	2,32	2,37	2,20	1,90%	15,20%
MiBK + 50 mmol NaCl	20	5	2	Koaleszenz	110810#7	1,60	1,59	1,65	1,73	1,81	1,66	1,66	1,63	3,30%	4,50%
MiBK + 50 mmol NaCl	20	5	2	Spaltung	110810#5	3,61	2,53	2,71	2,51	1,92	2,15	2,15	2,08	1,40%	14,20%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	5	2	Koaleszenz	110719#5	1,59	1,89	1,87	1,87	1,93	1,77	1,82	1,73	2,10%	6,60%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	5	2	Koaleszenz	110811#1	1,63	1,69	1,97	1,86	1,92	1,70	1,73	1,65	3,10%	11,70%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	10	2	Koaleszenz	110720#5	1,53	1,41	1,42	1,26	1,33	1,34	1,32	1,27	2,20%	5,30%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	0	0	Koaleszenz	110720#6	1,71	1,72	1,95	1,72	1,69	2,28	2,56	2,74	8,20%	43,50%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	10	0,5	Koaleszenz	110720#7	1,70	1,69	1,66	1,92	1,93	1,75	1,78	1,83	4,50%	5,90%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	5	2	Spaltung	110721#5	4,31	2,50	2,34	1,97	1,95	2,00	2,09	1,86	1,60%	7,50%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	5	2	Spaltung	110722#1	3,95	2,72	2,33	2,43	1,98	2,28	2,07	1,88	1,30%	8,10%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	10	2	Spaltung	110721#1	3,33	2,12	1,63	1,21	1,34	1,55	1,75	1,43	4,40%	15,80%
MiBK + 75 mmol NaCl	20	0	0	Spaltung	110721#3	3,78	2,80	2,98	2,41	2,37	2,81	2,90	3,05	1,50%	18,10%
MiBK + 10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Koaleszenz	111208#75	1,71	1,89	2,24	2,32	2,41	1,81	1,92	1,85	2,40%	20,60%
MiBK + 10 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Spaltung	111214#91	4,35	2,68	2,30	2,33	2,30	2,38	2,26	2,27	1,50%	3,10%
MiBK + 25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Koaleszenz	111208#82	1,60	1,71	2,18	2,06	2,23	1,69	1,73	1,69	2,50%	21,20%
MiBK + 25 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Spaltung	111216#92	4,45	2,58	2,42	2,31	2,13	2,09	2,23	2,10	1,70%	6,40%
MiBK + 50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Koaleszenz	111209#83	1,63	1,74	1,74	1,87	2,00	1,69	1,80	1,70	1,90%	6,60%
MiBK + 50 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Spaltung	111208#96	4,66	2,60	2,24	2,25	2,01	2,09	2,22	1,99	1,70%	3,60%
MiBK + 75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Koaleszenz	111209#84	1,58	1,66	1,79	1,89	1,94	1,64	1,67	1,65	1,20%	11,90%
MiBK + 75 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	5	2	Spaltung	111208#97	4,26	2,77	2,36	2,14	1,94	2,12	2,18	1,96	1,40%	4,00%

Tab. 9-20: Übersicht über alle mit ReDrop simulierten Versuche in der Messzelle von Klinger (2008) mit Ergebnissen



## 9.21 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$a$	m	Hub
$A(v,t)$	$m^{-3}$	Anzahldichteverteilung im betrachteten Volumenelement
$A_0(v,t)$	$m^{-3}$	Anzahldichteverteilung im Zufluss
$A_s$	$m^2$	Oberfläche des Tropfenschwarms
$A_{\text{Stoß}}$	$m^2$	Querschnittsfläche des Stoßzylinders
$Ar$	-	Archimedes-Zahl
$\alpha_{15}$	-	Simulationsparameter für Sedimentation (Anhang 9.13)
$\alpha_{16}$	-	Simulationsparameter für Sedimentation (Anhang 9.13)
$\beta(v,v')$	$m^{-3}$	Tropfenverteilungsdichtefunktion für den Zerfall eines Tropfens
$C$	-	Konstante
$c_1, c_2$	m/s	turbulente Geschwindigkeiten der Tropfen 1 und 2
$c_i$	mol/l	Konzentration der Ionensorte $i$ / Salzart $i$
$c_{\text{Kollision}}$	m/s	Geschwindigkeit der Tropfenkollision
$C_K$	-	Simulationsparameter für Koaleszenz nach Klinger (Gl.6-4)
$C_{\text{Kol, sed}}$	-	Simulationsparameter für Koaleszenz (Gl. 7-13)
$C_{\text{Kol, turb}}$	-	Simulationsparameter für Koaleszenz (Gl. 7-13)
$C_{\text{Lambda}}$	-	Simulationsparameter für Koaleszenz (Gl. 7-16)
$C_P$	-	Simulationsparameter für Spaltung (Gl. 9-19)
$C_S$	-	Simulationsparameter für Spaltung (Gl. 9-20)
$C_{\text{SekDrop, K}}$	-	Simulationsparameter für Sekundärtropfenentstehung bei Koaleszenz (Gl. 7-9)
$C_{\text{SekDrop, S}}$	-	Simulationsparameter für Sekundärtropfenentstehung bei Spaltung (Gl. 7-11)
$C_{TT}$	-	Simulationsparameter für Spaltung (Gl. 7-15)

$C_{TT,0}$	-	Simulationsparameter für Spaltung (Gl. 7-15)
$C_{TT,Puls}$	-	Simulationsparameter für Spaltung (Gl. 7-15)
$c_{W,\infty}$	-	Widerstandsbeiwert
$d$	m	Tropfendurchmesser
$d_1, d_2$	m	Tropfendurchmesser der Tropfen 1 und 2
$d_{1,K}, d_{2,K}$	m	Tropfendurchmesser der koaleszierenden Tropfen
$d_{FK}$	m	charakteristische Füllkörperlänge
$d_i$	m	Tropfendurchmesser in Klasse $i$
$\bar{d}_k$	m	mittlerer Tropfendurchmesser der Klasse $k$
$d_L$	m	Lochdurchmesser
$d_{MT}$	m	Muttertropfendurchmesser
$d_{SekDrop}$	m	Sekundärtropfendurchmesser
$d_{Stab,EB}$	m	gerade noch stabiler Tropfendurchmesser nach Energiebilanz
$d_{Stab}$	m	gerade noch stabiler Tropfendurchmesser
$d_{TT}$	m	Tochertropfendurchmesser
$d_{um}$	m	Tropfendurchmesser, bei dem es zum Übergang zwischen starren Tropfen und Tropfen mit innerer Zirkulation kommt
$D_R$	m	Rührerdurchmesser
$D_{Ves}$	m	Rührkesseldurchmesser
$d_0$	m	Anfangstropfendurchmesser zu Beginn des Eintritts in die Dispersionsschicht
$d_{32}$	m	Sauterdurchmesser
$d_{32,exp}$	m	Sauterdurchmesser im Experiment
$d_{32,sim}$	m	Sauterdurchmesser in Simulation
$dh/dt$	m/s	Tropfenannäherungsgeschwindigkeit
$dH$	m	inkrementelles Höhenelement
$\Delta n_k$	-	Tropfenanzahl in der Klasse $k$

$\Delta t$	s	Zeitinkrement
$\Delta x_k$	m	Klassenbreite
$\Delta \rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichtedifferenz
$E_{\text{kin}}$	J	kinetische Energie
$E_{\sigma}$	J	Grenzflächenenergie
Eö	-	Eötvös-Zahl
$\varepsilon$	-	Hold-up
$\bar{\varepsilon}$	-	durchschnittlicher Hold-up in der dispersen Phase
$\varepsilon_0$	-	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
$\varepsilon_{\text{Grenz}}$	-	Hold-up an der Grenze zwischen dichtgepackter Schicht und der kohärenten dispersen Phase
$\varepsilon_i$	-	Hold-up an der Grenzfläche
$\varepsilon_{\text{max}}$	-	maximal möglicher Hold-up
$\varepsilon_p$	-	Hold-up in dichtgepackter Schicht
$\varepsilon_r$	F/m	relative Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_S$	-	Hold-up in freier Sedimentationszone
$\varepsilon_{\text{Schicht}}$	-	Hold-up in der dichtgepackten Schicht
$f$	s <sup>-1</sup>	Frequenz
$F$	C/mol	Faraday-Konstante
$F$	N	Kraft
$f(v)$	s <sup>-1</sup>	Abflussrate
$f_{\text{ges}}$	-	Gesamtfehler über mehrere Experimente
$f_j$	-	Fehler
$F_{\text{asym}}$	N	Kraft nach asymmetrischem Dimple-Modell
$F_{\text{el}}$	N	elektrostatische Kraft
$F_R$	N	Kraft, die die Tropfen nach der Kollision zusammenhält
$F_{\text{sym}}$	N	Kraft nach symmetrischem Dimple-Modell
$F_{\text{vdW}}$	N	van-der-Waals-Kraft

$F_{\text{Young-Laplace}}$	N	Young-Laplace-Kraft
$\varphi$	-	relatives Öffnungsverhältnis
$g$	m/s <sup>2</sup>	Erdbeschleunigung
$g(v)$	s <sup>-1</sup>	Tropfenzerfallsrate
$\gamma$	-	Reduzierung des freien Volumens
$h$	m	Tropfenabstand
$H$	m	Dispersionsschichthöhe
$h_B$	m	Bodenabstand
$h_{\text{crit}}$	m	kritische Schichtdicke
$h_{\text{ges}}$	m	Höhe der Gesamtdispersion im Absetzversuch (vgl. Abb. 5-6)
$h_{0,\text{disp}}$	m	Höhe der dispersen Phase nach dem Absetzversuch (vgl. Abb. 5-6)
$h_{0,\text{ges}}$	m	Gesamtdispersionshöhe zu Beginn des Absetzversuchs (vgl. Abb. 5-6)
$h_{\text{grenz}}$	m	Höhe der Phasengrenze am Ende des Absetzversuchs (vgl. Abb. 5-6)
$h_K$	m	Abstand zwischen Koaleszenzkurve und der am Ende vorliegenden Phasengrenze (vgl. Abb. 5-6)
$h_{\text{Kollision}}$	m <sup>3</sup> /s	Kollisionsrate
$h_{\text{Kollision,ges}}$	m <sup>3</sup> /s	gesamte Kollisionsrate
$h_{\text{Kollision,sed}}$	m <sup>3</sup> /s	Kollisionsrate aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten
$h_{\text{Kollision,turb}}$	m <sup>3</sup> /s	Kollisionsrate aufgrund von Turbulenzen
$h_{\text{min}}$	m	minimaler Tropfenabstand
$h_p$	m	Höhe der dichtgepackten Schicht
$H_{\text{cd}}$	Nm	Hamaker-Konstante
$H_{\text{ves}}$	m	Rührkesselhöhe

$\eta_c$	Pas	dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase
$\eta_d$	Pas	dynamische Viskosität der dispersen Phase
$I$	mol/l	Ionenstärke
$i_{\max}$	-	Gesamtzahl an Tropfenklassen
$k_{db}$	m/s	Stoffübergangskoeffizient
$K'_{HR}$	-	Hadamard-Rybcynski-Faktor
$k_V$	-	Verzögerungsfaktor
$\kappa^{-1}$	m	Debye-Länge
$\kappa_1, \kappa_2$	-	Exponenten für Koaleszenzmodell Klinger (2008)
$l_{\text{Kollision}}$	m	Länge des Stoßzylinders
$La_{\text{mod}}$	-	modifizierte Laplace-Zahl
$\lambda$	-	Koaleszenzeffizienz
$N(t)$	-	Gesamtanzahl an Tropfen im betrachteten Volumenelement
$N_{\text{Exp}}$	-	Anzahl an Experimenten
$N_{\text{ges}}$	-	Gesamtanzahl an Tropfen im betrachteten Volumen
$n_i$	-	Anzahl an Tropfen in der Tropfenklasse $i$
$N_j(t)$	-	Anzahl an Tropfen in der Tropfenklasse $j$
$N_{\text{Pos}}$	-	Anzahl an Positionen
$N_R$	$s^{-1}$	Rührerdrehzahl
$N_{\text{Tr,Kli}}$	-	Gesamtanzahl an Klassen an Position $i$
$n_0(t)$	$s^{-1}$	Anzahl der pro Zeiteinheit zufließenden Tropfen
$\nu(v)$	-	Anzahl der Tochtertropfen
$\omega$	$m^3/s, s^{-1}$	Koaleszenzrate
$\omega_{\max}$	$m^3/s, s^{-1}$	maximale Koaleszenzrate
$P$	Pa	Druck
$p_K$	-	Koaleszenzwahrscheinlichkeit
$p_S$	-	Spaltungswahrscheinlichkeit

$\rho_{\text{SekDrop,K}}$	-	Wahrscheinlichkeit für Entstehung eines Sekundärtropfens bei der Koaleszenz
$\rho_{\text{SekDrop,S}}$	-	Wahrscheinlichkeit für Entstehung eines Sekundärtropfens bei der Spaltung
$\bar{\psi}(r)$	-	Hilfsfunktion (Anhang 9.7.1)
$\Psi$	$\text{m}^2/\text{s}^3$	Energieeintrag
$\Psi_0$	V	elektrostatische Potentialdifferenz
$Q$	m/s	Durchsatz
$q_{r,k}$	-	Häufigkeitsverteilung für die $k$ -te Tropfengrößenklasse
$q_{i,k,0}$	-	anzahlbezogene Häufigkeitsverteilung in Klasse $k$ an Position $i$
$q_{\text{exp},i,k,0}$	-	anzahlbezogene Häufigkeitsverteilung in Klasse $k$ an Position $i$ im Experiment
$q_{\text{sim},i,k,0}$	-	anzahlbezogene Häufigkeitsverteilung in Klasse $k$ an Position $i$ in Simulation
$Q_{r,k}$	$\text{m}^{-1}$	Verteilungsdichte für die $k$ -te Tropfengrößenklasse
$r$	m	Radius
$R$	m	Radius
$R$	J/molK	allgemeine Gaskonstante
$R_a$	m	Tropfenradius (vgl. Abb. 5-1)
$R_F$	m	Bereich, in dem die Kraft auf den Tropfen wirkt (vgl. Abb. 5-1)
$r_i, r_j$	m	Tropfenradien
$r_s$	m	Verschiebung aus der Mittellage
$r_s^*$	-	stoffsystemabhängiger Koaleszenzparameter
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$Re_{\infty,\text{rund}}$	-	Reynolds-Zahl für runde Tropfen
$Re_{\infty,\text{starr}}$	-	Reynolds-Zahl für starre Kugeln

$Re_{\infty, \text{zirk}}$	-	Reynolds-Zahl für Tropfen mit innerer Zirkulation
$\rho_c$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte der kontinuierlichen Phase
$\rho_d$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte der dispersen Phase
$s$	-	Zufallszahl
$\sigma$	N/m	Grenzflächenspannung
$T$	K	Temperatur
$t_{\text{drainage}}$	s	Film drainage-Zeit
$t_E$	s	Trennzeit
$t_K$	s	Koaleszenzzeit
$t_{\text{Kontakt}}$	s	Kontaktzeit
$t_S$	s	Trennzeit im Schüttelversuch
$\vartheta$	s	mittlere Verweilzeit in der Dispersionsschicht
$\tau_B$	s	Koaleszenzzeit zwischen 2 Tropfen
$\tau_i$	s	Koaleszenzzeit zwischen Tropfen und Grenzfläche
$\tau_f$	N/m <sup>2</sup>	Tangentialspannung
$u(z,r)$	m/s	Geschwindigkeit des Films
$u_r$	m/s	Ausfließgeschwindigkeit des Films in radialer Richtung
$u_{r, \text{TG}}$	m/s	Geschwindigkeit im Film in radialer Richtung bei Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz
$u_{r, \text{TT}}$	m/s	Geschwindigkeit im Film in radialer Richtung bei Tropfen-Tropfen-Koaleszenz
$u_\varphi$	m/s	relative Geschwindigkeit zwischen Tropfen und kontinuierlicher Phase
$v, v'$	m <sup>3</sup>	Tropfenvolumen
$V$	m <sup>3</sup>	Tropfenvolumen
$\dot{V}$	l/h	Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{Anzeige}}$	l/h	am Rotameter angezeigter Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{tatsächlich}}$	l/h	tatsächlich durch das Rotameter fließender Volumenstrom

$V_B$	$m^3$	betrachtetes Volumenelement
$V_d$	$m^3$	Volumen an disperser Phase
$v_{deform}$	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeit für deformierte Tropfen
$V_{ges}$	$m^3$	Gesamtvolumen
$v_K$	m/s	Koaleszenzgeschwindigkeit im Absetzversuch (vgl. Abb. 5-6)
$v_{Koaleszenz}$	m/s	Koaleszenzgeschwindigkeit
$V_{MT}$	$m^3$	Muttertropfenvolumen
$v_{os}$	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeit für oszillierende Tropfen
$v_{os,deform}$	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeit im Bereich großer Tropfen
$v_{rel}$	m/s	relative Geschwindigkeit des Tropfens
$v_{rs}$	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeit bei Berücksichtigung von Schwarm- und Packungseinfluss
$v_{rund}$	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeit im Bereich runder Tropfen
$V_s$	$m^3$	Volumen des Tropfenschwarms
$v_{sed1}, v_{sed2}$	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeiten
$V_{Stoß}$	$m^3$	Volumen des Stoßzylinders
$V_{TT}$	$m^3$	Tochertropfenvolumen
$v_{\infty}$	m/s	Einzeltropfensedimentationsgeschwindigkeit
$x_j$	-	Anteil an Teilchen der verschiedenen Durchmesserklassen
$x_G$	-	Gewichtungsfaktor
$\xi_8$	-	stoffsystemabhängiger Koaleszenzparameter
$\xi_m, \xi_1, \xi_2$	-	Konstanten zur Berechnung der radialen Verteilungsfunktion nach Boublik (1970) und Mansoori et al. (1971), Gl.6-19
$z_i$	-	Ladungszahl



## 9.22 Betreute Studien-, Projekt-, Master- und Diplomarbeiten

- Ben Moussa, A., 2010: *Algorithmische Erweiterung des Simulationsprogramms ReDrop*, Diplomarbeit, LuFG Informatik 12, RWTH Aachen
- Blesinger, C., 2011: *Experimentelle Untersuchung des Ioneneinflusses auf das Koaleszenzverhalten von Flüssig-Flüssig-Dispersionen zur Modellierung der Tropfengrößenverteilung in Extraktionskolonnen*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Differding, J., 2009: *Recherche zur Darstellung verschiedener Größen zum Thema Biomasse in den Medien*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Erdogan, M., 2010: *Literaturrecherche und Vergleich verschiedener Koaleszenzmodelle*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Faulhammer, C., 2010: *Entwurf und Simulation einer Ökonomie im Rahmen eines Integrated Assessment Models*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Fayyaz, S., 2008: *Potentiale der Wasserstoffwirtschaft in der zukünftigen Energieversorgung*, Masterarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Frenzel, P., 2009: *Potentialabschätzung mittels Modellierung der Effizienz von Biomasseprozessen*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Ganswindt, P., 2012: *Experimentelle Untersuchung des Ioneneinflusses auf das Koaleszenzverhalten im Stoffsystem MIBK+Wasser*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Hoffmann, M., 2008: *Implementierung von Datenbanktools, Strukturentwicklung und Kategorisierung von Quellen zur Beschreibung der globalen Herausforderungen*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Hoffmann, M., 2010: *Experimentelle Untersuchungen und Modellierung des Sedimentationsverhaltens iso- und polydisperser Tropfenschwärme*, externe Diplomarbeit, TOTAL, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Klewenhagen, S., 2010: *Modifizierung und Implementierung eines regionalisierten Energiemodells unter Berücksichtigung von Lerneffekten*, Projektarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Kollmeier, B., 2009: *Effizienzabschätzung der Wasserstoff- und Solarenergienutzung*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Lukic, M., 2008: *Untersuchung des Koaleszenzverhaltens eines Systems in einem Reaktivextraktionsprozess zur Extraktion von alkoholischen Komponenten aus einer wässrigen Lösung*, Masterarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Müller, M., 2008: *Globale Bilanzierung - Recherche nach einem geeigneten Software-Tool und anschließende Einarbeitung eines Weltmodells*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Pattarawut, J., 2010: *Experimental comparison of the coalescence behaviour in two cells*. Masterarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen

- Renzenbrink, J., 2011: *Experimentelle Untersuchung des Ioneneinflusses auf die Sedimentation, Koaleszenz und Spaltung im Stoffsystem MIBK + Wasser zur Modellierung einer pulsierten Füllkörperextraktionskolonne*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Rieks, M., 2009: *Effizienzabschätzung der Solarthermienutzung und wirtschaftliche Bewertung mittels Lernkurven*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Schröder, F., 2011: *Experimentelle Untersuchung des Einflusses des Phasenverhältnisses bei dynamischer Trennung einer Wasser-in-Öl-Emulsion*, externe Diplomarbeit, TOTAL, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Wassen, S., 2009: *Experimentelle Untersuchung des Koaleszenzverhaltens von Flüssig-Flüssig-Dispersionen in einer Absetzmesszelle*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Yapici, N., 2011: *Modellerstellung zur Beschreibung des globalen Wasserkreislaufs*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Zdralek, O., 2010: *Experimentelle Untersuchung des Koaleszenzverhaltens von Flüssig-Flüssig-Dispersionen als Grundlage zur Beschreibung der Tropfengrößen-Verteilung in Extraktionskolonnen*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen

## 9.23 Literatur

- Adachi, M., Koike, K., Harada, M., 1988: *Extractor Type in Liquid Metal-Molten Salt Extraction System*. J. Nuclear science technology, 25(9), 712-720
- Adinata, D., Ayesterán, J., Buchbender, F., Kalem, M., Kopriwa, N., Pfennig, A., 2011: *Tropfenpopulationsbilanzen zur Auslegung von Extraktionskolonnen*. Chem. Ing. Tech., 83 (7), 1-14
- Allak, A.M.A., Jeffreys, G.V., 1974(a): *Studies of Coalescence and Phase Separation in Thick Dispersion Bands*. AIChE J., 20(3), 564-570
- Allak, A.M.A., Jeffreys, G.V., 1974(b): *Phase Separation in Thick Dispersion Bands*. ISEC, London, 265-288
- Alopaeus, V., Koskinen, J. and Keskinen, K. I., 1999: *Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Part 1 Description and qualitative validation of the model*, Chem. Eng. Sci. 54, 5887–5899
- Al-Zuhair, S., 2004: *Using liquid-liquid deep settling model in determining the design parameters of crude palm oil settler*. Sep. Purif. Technol., 35, 133-140
- Arimont, K., 1997: *Berechnung des Extraktionsprozesses in pulsierten Füllkörperkolonnen*. VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Ashgriz, N., Givi, P., 1989: *Coalescence efficiencies of fuel droplets in binary collisions*, Int. Comm. Heat Mass Transfer, 16, 11-20
- Attarakih, M., 2004: *Solution Methodologies for the Population Balance Equations Describing the Hydrodynamics of Liquid-Liquid Extraction Contactors*. Dissertation, TU Kaiserslautern
- Austin, D.G., Jeffreys, G.V., 1981: *Coalescence phenomena in liquid-liquid systems*. J. Chem. Tech. Biotechnol., 31, 475-488
- Bailes, P.J., Godfrey, J.C., Slater, M.J., 1983: *Liquid-liquid extraction test systems*. Chem. Eng. Res. Des., 61, 321-324
- Ban, T., Kawaizumi, F., Nii, S., Takahashi, K., 2000: *Study of drop coalescence for liquid liquid extraction operation*, Chem. Eng. Sci., 55, 5385-5391
- Bapat, P.M., Tavlarides, L. L. and Smith, G.W., 1983: *Monte Carlo simulation of mass transfer in liquid-liquid dispersions*. Chem. Eng. Sci. 38(12), 2003–2013
- Barnea, E., Mizrahi, J., 1975(a): *Separation mechanism of liquid-liquid dispersions in a deep-layer gravity settler Part I - The structure of the dispersion band*. Tran. Instn. Chem. Engrs., 53, 61-69
- Barnea, E., Mizrahi, J., 1975(b): *Separation mechanism of liquid-liquid dispersions in a deep-layer gravity settler Part II - Flow patterns of the dispersed and continuous phases within the dispersion band*. Tran. Instn. Chem. Engrs., 53, 70-74

- Barnea, E., Mizrahi, J., 1975(c): *Separation mechanism of liquid-liquid dispersions in a deep-layer gravity settler Part III-Hindered settling and drop-to-drop coalescence in the dispersion band*. Tran. Instn. Chem. Engrs., 53, 75-82
- Barnea, E., Mizrahi, J., 1975(d): *Separation mechanism of liquid-liquid dispersions in a deep-layer gravity settler Part IV - continuous settler characteristics*. Tran. Instn. Chem. Engrs., 53, 83-92
- Bart, H.-J., Garthe, D., Grömping, T., Pfennig, A., Schmidt, S., Stichlmair, J., 2006: *Vom Einzeltropfen zur Extraktionskolonne*. Chem. Ing. Tech., 78(5), 543-547
- Bednarz, A., 2007: *Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Rührzelle zur Aufnahme fluider Phasentrennzeiten*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Berman, Y., Tamir, A., 2001: *A New Effective Combination of a Thin-Film Extractor and Gravity Settler*. Can. J. Chem. Eng., 79, 305-313
- Ben Moussa, A., 2010: *Algorithmische Erweiterung des Simulationsprogramms ReDrop*, Diplomarbeit, LuFG Informatik 12, RWTH Aachen
- Beusch, K., 1998: *Elektrolyteinfluß auf die Stabilität von Dispersionen*, Studienarbeit, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, RWTH Aachen
- Blanchette, F., Bigioni, T.P., 2006: *Partial coalescence of drops at liquid interfaces*, Nat. Phys., 2, 254-257
- Blaß, E., Löbmann, A., Meon, W., Rommel, W., 1989: *Ist hydrodynamische Modellierung tragfähig für die Auslegung von Schwerkraftabscheidern ohne Einbauten?* Chem. Ing. Tech., 61(8), 597-610
- Blesinger, C., 2011: *Experimentelle Untersuchung des Ioneneinflusses auf das Koaleszenzverhalten von Flüssig-Flüssig-Dispersionen zur Modellierung der Tropfengrößenverteilung in Extraktionskolonnen*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Boublik, T., 1970: *Hard-Sphere Equation of State*. J. Chem. Phys., 53, 471-472
- Bozorgian, A., Khadiv-Parsi, P., Moosavian, M.A., 2009: *Simultaneous Effects of Ionic Surfactant and Salt on Drop-Interface Coalescence*. IChE, 6(4), 73-86
- Buchbender, F., 2010: *ReDrop-Bildschirmoberfläche*, ReDrop-Workshop, 16.-17.6.2010, Aachen
- Buchbender, F., Onink, F., Meindersma, W., de Haan, A., Pfennig, A., 2012: *Simulation of aromatics extraction with an ionic liquid in a pilot-plant Kühni extractor based on single-drop experiments*. Chem. Eng. Sci., 82, 167-176
- Burrill, K. A., Woods, D.R., 1968a: *Change in Interface and Film Shapes for a Deformable Drop at a Deformable Liquid-Liquid Interface Part I. Film Hydrodynamic Pressure Distribution and Interface Shape*. J. Colloid Interface Sci., 30(4), 511-524
- Burrill, K. A., Woods, D.R., 1968b: *Film Shapes for Deformable Drops at Liquid-Liquid Interfaces Part II. The Mechanisms of Film Drainage*. J. Colloid Interface Sci., 42(1), 15-34
- Carnahan, N.F., Starling, K.E., 1969: *Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres*. J. Chem. Phys., 51(2), 635-636

- Carrica, P.M., Drew, D., Bonetto, F., Lahey Jr., R. T., 1999: *A polydisperse model for bubbly two-phase flow around surface ship*. Int. J. Multiphase Flow, 25, 257-305
- Casamatta G. and Vogelpohl, A., 1985: *Modelling of fluid dynamics and mass transfer in extraction columns*, Ger. Chem. Eng. 8, 96-103
- Charles, G.E., Mason, S.G., 1960: *The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces*, J. Colloid Sci., 15, 236-267
- Chen, C.-T., Maa, J.-R., Yang, Y.-M., Chang, C.-H., 1998: *Effects of electrolytes and polarity of organic liquids on the coalescence of droplets at aqueous-organic interfaces*. Surf. Sci., 406, 167-177
- Chen, D., Pu, B., 2001: *Studies on the binary coalescence model -II. Effects of Drop Size and interfacial tension on binary coalescence time*, J. Colloid Interface Sci., 243, 433-443
- Chen, X., Mandre, S., Feng, J.J., 2006: *Partial coalescence between a drop and a liquid-liquid interface*. Phys. Fluids, 18, Art.-No. 051705
- Chesters, A.K., 1991: *The Modelling of Coalescence Processes in Fluid-Liquid Dispersions: A Review of Current Understanding*. Trans IChemE, 69, 259-270
- Cherubini, F., Strømman, A.H., 2010: *Production of Biofuels and Biochemicals from Lignocellulosic Biomass: Estimation of Maximum Theoretical Yields and Efficiencies Using Matrix Algebra*. Energy Fuels, 24(4), 2657-2666
- Colella, D., Vinci, D., Bagatin, R., Masi M., Bakr, E.A., 1999: *A study on coalescence and breakage mechanisms in three different bubble columns*. Chem. Eng. Sci., 54, 4767-4777
- Colin, C., Riou, X., Fabre, J., 2004: *Turbulence and shear-induced coalescence in gas-liquid pipe flows*. 5<sup>th</sup> Int. Conference on Multiphase Flow, Yokohama, Japan
- Coulaloglou, C. A., Tavlarides, L. L., 1977: *Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions*. Chem. Eng. Sci., 32, 1289 – 1297
- Cruz-Pinto, J.J.C., Korchinsky, W.J., 1981: *Drop Breakage in counter current flow Liquid-Liquid Extraction Columns*. Chem. Eng. Sci. 36, 687-694
- Dalingaros, W., 1985: *Über die Trennung von Flüssig/Flüssig Tropfendispersionen*. Dissertion, ETH Zürich
- Dalingaros, W., Hartland, S., 1986: *Effect of Drop Size and Physical Properties on Dispersion Height in the Separating Section of a Liquid/Liquid Extraction Column*. Can. J. Chem. Eng., 64, 925-930
- Dalingaros, W., Jeelani, S.A.K., Hartland, S., 1987: *Prediction of Steady-State Dispersion Height in the Disengaging Section of an Extraction Column from Batch Settling Data*. Can. J. Chem. Eng., 65, 210-213
- Davies, G.A., Jeffrey, G.V., Smith, D.V., 1971: *Coalescence of liquid droplets - correlation of coalescence times*, ISEC 71, London, 385-399

- Davies, G.A., 1992: *Mixing and coalescence phenomena in liquid-liquid systems*. In: Thorton, J.D.: Science and Practice of Liquid-Liquid Extraktion, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 244-344
- Davis, R.H., Schonberg, J.A., Rallison, J.M., 1989: *The lubrication force between two viscous drops*. Phys. Fluids A, 1(1), 77-81
- Derjaguin, B., Landau, L., 1941: *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*. Acta Phys. Chim. USSR, 14, 633-662
- Doulah, M.S., Davies, G.A., 1974: *A queue model to describe separation of liquid dispersions in vertical settlers*. ISEC, London, 1182-1190
- Dreher, T.M., Glass, J., O'Connor, A.J., Stevens, G.W., 1999: *Effect of Rheology on Coalescence Rates and Emulsion Stability*, AIChE J., 45(6), 1182-1190
- Duerr-Auster, N., Gunde, R., Mäder, R., Windhabm E.J., 2009: *Binary coalescence of gas bubbles in the presence of a non-ionic surfactant*, J. Colloid Interface Sci., 333, 579-584
- Eckstein, A., Vogelpohl, A., 1999: *Untersuchungen zur Tropfen-Tropfen-Koaleszenz*. Chem. Ing. Tech., 71(5), 480-483
- Eiswirth, R.T., Bart, H.-J., 2009: *Investigation of the binary droplet-droplet-coalescence in liquid-liquid systems*. 5<sup>th</sup> International Berlin Workshop on Transport Phenomena with Moving Boundaries, 8<sup>th</sup>-9<sup>th</sup> October 2009, Berlin
- Effertz, M., 2011: *Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Salzen auf das Phasentrennverhalten von MIBK+Wasser*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Fayyaz, S., Hillerbrand, R., Pfennig, A., 2010: *Raw material change in the chemical industry*. Congress of Chemical and Process Engineering, Prag, 28.8.-1.9.2010
- Finkel, D.E., 2003: *DIRECT Algorithm User Guide*, Center for Research in Scientific Computation, Raleigh, North Carolina, USA
- Friedlander, S.K., 1977: *Smoke, Dust and Haze*, Wiley, New York
- Frising, T., Noik, C., Dalmazzone, C., 2006: *The Liquid/Liquid Sedimentation Process: From Droplet Coalescence to Technologically Enhanced Water/Oil Emulsion Gravity Separators: A Review*. J. Dispersion Sci. Technol., 27, 1035 – 1057
- Gaitzsch, F., Kamp, J., Gäbler, A., Kraume, M., 2011: *Vergleich des Koaleszenzverhaltens ruhender und umströmter Wasser-in-Öl-in-Wasser-Einzeltropfen*, Chem. Ing. Techn., 83(4), 511-517
- Ganswindt, P., 2012: *Experimentelle Untersuchung des Ioneneinflusses auf das Koaleszenzverhalten im Stoffsystem MIBK+Wasser*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Garg, M.O., Pratt, H.R.C., 1984: *Measurement and Modelling of Droplet Coalescence and Breakage in a Pulsed-Plate Extraction Column*. AIChE J., 30 (3), 432-441
- Gayler, R., Pratt, H.R.C., 1953: *Liquid-Liquid Extraction. Part V. Further studies of droplet behavior in packed columns*. Trans. Inst. Chem. Eng., 31, 69-77

- Ghosh, P., 2004: *A Comparative Study of the Film-Drainage Models for Coalescence of Drops and Bubbles at a Flat Interface*, Chem. Eng. Technol., 27(11), 1200-1205
- Giribabu, K., Ghosh, P., 2007: *Adsorption of non-ionic surfactants at fluid-fluid interfaces: Importance in the coalescence of bubbles and drops*. Chem. Eng. Sci., 62, 3057-3067
- Godfrey, J.C., Chang-Kakoti, D.K., Slater, M.J., Tharmalingam, S., 1977: *The Interpretation of Batch Separation Tests for Liquid-Liquid Mixer-Settler Design*, ISEC, 406-412
- Goldschmidt, M.J.V., Beetstra, R., Kuipers, J.A.M., 2002: *Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidised beds*. Chem Eng. Sci., 57, 2059-2075
- Golob, J., Modic, R., 1977: *Coalescence of liquid/liquid dispersions in gravity settlers*. Trans IChemE, 55, 207-211
- Gondo, S., Kusunoki, K., 1969: *A New Look at Gravity Settlers*. Hydrocarbon Process, 48(9), 209-210
- Gregory, J., 1969: *The Calculation of Hamaker Constants*. Adv. Colloid Interface Sci., 2, 396-417
- Groothuis, H., Zuiderweg, F.J., 1960: *Influence of mass transfer on coalescence of drops*. Chem. Eng. Sci. 12, 288-289
- Hagesæther, L., 2002: *Coalescence and break-up of drops and bubbles*. Dissertation, Trondheim, Norwegen
- Hamaker, H.C., 1937: *The London-van der Waals attraction between spherical particles*. Physica, 9 (10), 1058-1072
- Hamilton, J.A., Pratt, H.R.C., 1980: *Measurement of droplet coalescence rates in a packed extraction column using a novel colorimetric technique*. Proc. Int. Solv. Extn. Conf., Paper 80-19
- Hamilton, J.A., Pratt, H.R.C., 1984: *Droplet Coalescence and Breakage Rates in a Packed Liquid Extraction Column*. AIChE J., 30 (3), 442-450
- Hartland, S., Vohra, D.K., 1978: *Koaleszenz in vertikalen dichtgepackten Dispersionen*. Chem. Ing. Tech., 50(9), 673-682
- Hartland, S., 1981: *Coalescence in dense-packed gas/liquid and liquid/liquid dispersions*. Tenside Det., 18(4), 178-189
- Hartland, S., Jeelani, S.A.K., 1987: *Choice of model for predicting the dispersion height in liquid/liquid gravity settlers from batch settling data*. Chem. Eng. Sci., 42(8), 1927-1938
- Haverland, H., 1988: *Untersuchungen zur Tropfendispergierung in flüssigkeitspulsierten Siebboden-Extraktionskolonnen*, Dissertation, TU Clausthal.
- Henschke, M., 1995: *Dimensionierung liegender Flüssig-flüssig-Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche*. Dissertation, RWTH Aachen.
- Henschke, M., Pfennig, A., 1999: *Mass-Transfer Enhancement in Single-Drop Extraction Experiments*. AIChE J., 45(10), 2079-2086

- Henschke, M., Waheed, A., Pfennig, A., 2000: *Wandeeinfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Kugeln*. Chem. Ing. Techn., 72, 1376-1380
- Henschke, M., Pfennig, A., 2002: *Influence of Sieve Trays on the Mass Transfer of Single Drops*. AIChE J., 48(2), 227-234
- Henschke, M., Schlieper, L.H., Pfennig, A., 2002: *Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments*. Chem. Eng. J., 85, 369-378
- Henschke, M., 2004: *Auslegung pulsierter Siebboden-Extraktionskolonnen*, Berichte aus der Verfahrenstechnik, Shaker Verlag, Aachen.
- Hibiki, T., Ishii, M., 2000: *Two-group interfacial transport equations at bubbly-to-slug flow transition*. Nucl. Eng.Des., 202 39-76
- Hibiki, T., Takamasa, T., Ishii, M., 2001: *Interfacial Area Transport of Bubbly Flow in a Small Diameter Pipe*. J. Nucl. Sci. Technol., 38(8), 614-620
- Hodgson, T.D., Woods, D.R., 1969: *The Effect of Surfactants on the Coalescence of a Drop at an Interface*. II, J. Colloid Interface Sci., 30 (4), 429-446
- Hosozawa, M., Suzuki, M., Tadaki, T., Maeda, S., 1973: *The Mechanism of formation of a Droplet Bed at a Liquid-Liquid Interface*. Chemical engineering of Japan, 37, 402-408
- Howarth, W.J., 1964: *Coalescence of drops in a turbulent flow field*. Chem. Eng. Sci. 9, 33-38
- Howarth, W.J., 1967: *Measurement of Coalescence Frequency in an Agitated Tank*. AIChE J. 13, 1007-1013
- Howell, W.H., Golding, J.A., Ritcey, G.M., 1988: *Bench-Scale Mixer-Settler Study of the Extraction and Stripping of Uranium from Solution*. Hydrometallurgy, 19, 11-30
- Hülswitt, N., Pfennig, A., 2004: *Dimensionierung liegender Flüssig-Flüssig-Abscheider mit Einbauten auf der Basis von Laborversuchen*. AVT-Thermische Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Schlussbericht AiF-Projekt 12962 N
- Hsu, G.C., Kintner, R.C., 1969: *Effects of Surfactants on Coalescence Rest Times of Drops*. J. Chem. Eng. Data, 14 (1), 67-70
- Israelachvili, J.N., 1992: *Intermolecular and surface forces*. Elsevier, London
- Jacobsen, H.A., Lindborg, H., Dorao, C.A., 2005: *Modeling of Bubble Column Reactors: Progress and Limitations*. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 5107-5151
- Jeelani, S.A.K., Hartland, S., 1985: *Prediction of Steady State Dispersion Height from Batch Settling Data*. AIChE J., 31(5), 711-720
- Jeelani, S.A.K., Hartland, S., 1994: *Effect of Interfacial Mobility on Thin Film Drainage*, J. Colloid Interface Sci., 164, 296-308
- Jeffreys, G.V., Davies, G.A., 1971: *Koaleszenz von Flüssigkeitströpfchen und flüssigen Dispersionen*. In: Hanson, C.: Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, 481-567



- Jones, D.R., Perttunen, C.P., Stuckman, B.E., 1993: *Lipschitzian Optimization Without the Lipschitz Constant*. J. Opt. Theory Appl., 79 (1), 157-181
- Kalem, M., Altunok, M.Y., Pfennig, A., 2010: *Sedimentation behaviour of droplets for the reactive extraction of zinc with D2EHPA*. AIChE J., 56(1), 160-167
- Kalem, M., Buchbender, F., Pfennig, A., 2011: *Simulation of hydrodynamics in RDC extraction columns using the simulation tool „ReDrop“*. Chem. Eng. Res. Des., 89, 1-9
- Kalkach-Navarro, S., Lahey, R.T., Jr., Drew, D.A., 1994: *Analysis of the bubbly/slug flow regime transition*. Nuc. Eng. Des., 151, 15-39
- Kaminski, S., 2010: *Entwicklung einer GUI für das Simulationsprogramm ReDrop*. Studienarbeit, AVT-TV, RWTH Aachen
- Kantak, A.A., Hrenya, C.M., Davis, R.H., 2009: *Initial rates of aggregation for dilute, granular flows of wet particles*. Phys. Fluids, 21
- Kentish, S.E., Stevens, G.W., Pratt, H.R.C., 1998: *Estimation of Coalescence and Breakage Rate Constants within a Kühni Column*. Ind. Eng. Chem. Res., 37(3), 1099-1106
- Khadiv-Parsi, P., Moosavia, M.-A., 2004: *Suggestion of a New Correlation for the Height of Shallow Dispersion Bed Formed in a Rotating Disc Contactor*. Can. J. Chem. Eng., 82, 256-264
- Kim, S.S., Choi, C.K., 1988: *Coalescence of Liquid Droplets in a Mixer-Settler (Part 2: Continuous Experiments)*. Hwahak Konghak, 26(2), 128-134
- Klaseboer, E., Chevaillier, J. Ph., Gourdon, C., Masbernat, O., 2000: *Film Drainage between Colliding Drops at Constant Approach Velocity: Experiments and Modeling*. J. Colloid Interface Sci., 229, 274-285
- Klinger, S., 2008: *Messung und Modellierung des Spaltungs- und Koaleszenzverhaltens von Tropfen bei der Extraktion*. Dissertation, RWTH Aachen.
- Klinger, S., Henschke, M., Pfennig, A., 2002: *Untersuchung von Spaltungs- und Koaleszenzvorgängen in einer Messzelle mit pulsierten Füllkörpern*. Chem. Ing. Techn., 74(3), 256-261
- Köhler, V., 1998: *Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung von Koaleszenzraten in Flüssig/Flüssig-Dispersionen*. Dissertation, TU Graz
- Kolmogoroff, A., 1941: *The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds' numbers*. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 30 (4), 301-305
- Konno, M., Muto, T. and Saito, S., 1988: *Coalescence of dispersed drops in an agitated tank*, J. Chem. Eng. Japan, 21 (4), 335-339
- Kopriwa, N., Buchbender, F., Ayesterán, J., Kalem, M., Pfennig, A., 2012: *A Critical Review of the Application of Drop Population Balances for the Design of Solvent Extraction Column – I. Concept of Solving Drop-Population Balances and Modelling Breakage and Coalescence*. Solvent Extr. Ion Exch., 30 (7), 683-723

- Kuboi, R., Komasaawa, I., Otake, T., 1972a: *Behavior of Dispersed Particles in turbulent liquid flow*. J. Chem. Eng. Japan, 5(4), 349-355
- Kuboi, R., Komasaawa, I., Otake, T., 1972b: *Collision and coalescence of dispersed drops in turbulent liquid flow*. J. Chem. Eng. Japan, 5, 423-424
- Kumar, A., 1983: *Droplet Behaviour in liquid/liquid extraction*. Dissertation, ETH Zürich
- Kumar, M.K., Mitra, T., Ghosh, P., 2006: *Adsorption of Ionic Surfactants at Liquid – Liquid Interfaces in the Presence of Salt: Application in Binary Coalescence of Drops*. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 7135-7143
- Laso, M., Steiner, L. and Hartland, S., 1987: *Dynamic simulation of Agitated Liquid-Liquid Dispersions- II. Experimental Determination of Breakage and Coalescence Rates in a Stirred Tank*. Chem. Eng. Sci. 42, 2437-2445
- Lee, H.Y., Oh, J.K., Lee, D.H., 1993: *Interpretation of continuous settling behaviour from batch settling data in a Versatic acid 10-water system*. Hydrometallurgy, 32, 273-286
- Lehr, F., Millies, M., Mewes, D., 2002: *Bubble-Size Distributions and Flow Fields in Bubble Columns*. AIChE J., 48(11), 2426-244
- Leschonski, K., Alex, W., Koglin, B., 1974: *Teilchengrößenanalyse. 1. Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen*. Chem. Ing. Techn., 46 (1), 23-26
- Levich, V.G., 1962: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey
- Liao, Y., Lucas, D., 2010: *A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles*. Chem. Eng. Sci., 65, 2851-286
- Liu, S. and Li, D., 1999: *Drop coalescence in turbulent dispersions*. Chem. Eng. Sci. 54, 5667-5675
- Löbmann, A., 1986: *Koaleszenz von Tropfenschwärmen an geneigten Platten*, Dissertation, TU München
- Maass, S., Grünig, J., Kraume, M., 2009: *Measurement techniques for drop size distributions in stirred liquid-liquid systems*. Chem. Proc. Eng., 30, 635-651
- Madden, A.J., Damerell, G.L., 1962: *Coalescence Frequencies in Agitated Liquid-Liquid Systems*. AIChE J., 8(2), 233-239
- Madden, A.J., McCoy, B.J., 1964: *On the problem of determining drop size distribution in stirred liquid-liquid systems*. Chem. Eng. Sci., 19, 506-507
- Mansoori, G.A., Carnahan, N.H., Starling, K.E, Leland, T.W. Jr, 1971: *Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres*. J. Chem. Phys., 54(4), 1523-1525
- McFerrin, A.R., Davison, R.R., 1971: *The Effect of Surface Phenomena on a Solvent Extraction Process*. AIChE J. 17, 1021-1027
- Meon, W., 1989: *Ein Beitrag zur Koaleszenz einzelner Tropfen in Schwerkraftabscheidern mit Platteneinbauten*. Dissertation, TU München

- Mersmann, A., 1980: *Zum Flutpunkt in Flüssig/Flüssig-Gegenstromkolonnen*. Chem. Ing. Techn., 52, 933-942.
- Miller, R.S., Ralph, J.L., Curl, R.L. and Towell, G.D., 1963: *Dispersed Phase Mixing: II. Measurements in Organic Dispersed Systems*. AIChE J., 9, 196-202
- Millies, M., Mewes, D., 1996: *Phasengrenzflächen in Blasenströmungen – Teil 1: Blasensäulen*. Chem. Ing. Techn., 68(6), 660 – 669
- Millies, M., Mewes, D., 1999: *Interfacial area density in bubbly flow*. Chem. Eng. Proc., 38, 307 – 319
- Misek, T., 1978: *Recommended Systems for Liquid Extraction Studies*, The Institute of Chemical Engineers, Rugby
- Misek, T., Berger, R., Schröter, J., 1985: *Standard test systems for liquid extraction*. 2<sup>nd</sup> ed., The Institute of Chemical Engineers, Rugby
- Mlynek, Y. and Resnick, W., 1972: *Drop Sizes in an Agitated Liquid-Liquid System*. AIChE J., 18, 122-127
- Mohanty, S., 2000: *Modeling of liquid-liquid extraction column*. Rev. Chem. Eng. 16, 199-248.
- Mohanty, S., Vogelpohl, A., 1997: *A simplified hydrodynamic model for a pulsed sieve-plate extraction column*. Chem. Eng. Proc., 36, 385-395
- Narsimhan, G., Ramkrishna, D., Gupta, J.P., 1980: *Analysis of Drop Size Distributions in Lean Liquid-Liquid Dispersions*. AIChE J., 26, 991-1000
- deNevers, N., Wu, J.-L., 1971: *Bubble Coalescence in Viscous Fluids*. AIChE J., 17, 182-186
- Noworyta, A., Krotki, M., 1987(a): *Mathematical model of the dense-packed dispersion band in the spray column*. Chem. Biochem. Eng. Q., 1, 63-67
- Noworyta, A., Krotki, M., 1987(b): *Hydrodynamics of the dense-packed dispersion band in the spray column*. Chem. Biochem. Eng. Q., 1, 69-75
- Padilla, R., Ruiz, M.C., Trujillo, W., 1996: *Separation of liquid-liquid dispersions in a deep-layer gravity settler: Part I. Experimental study of the separation process*. Hydrometallurgy, 42, 267-279
- Park, J.Y., Blair, L.M., 1975: *The effect of coalescence on Drop Size Distribution in an Agitated Liquid-Liquid Dispersion*. Chem. Eng. Sci., 30, 1057-1064
- Pattarawut, J., 2010: *Experimental comparison of the coalescence behaviour in two cells*. Masterarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Pfeifer, W., Schmidt, H., 1978: *Literaturübersicht zu den fluiddynamischen Problemen bei der Auslegung gepulster Siebboden-Kolonnen*, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
- Pfennig, A., Schwerin, A., 1998: *Influence of Electrolytes on Liquid-Liquid Extraction*. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3180-3188
- Pfennig, A., 2004: *Thermodynamik der Gemische*, Springer, Berlin Heidelberg

- Pfennig, A., Stichlmair, J., Bart, H.-J., 2004: *AiF Abschlussbericht, Vom Einzeltropfenexperiment zur Extraktionskolonne*, Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik e.V., Frankfurt am Main
- Pfennig, A., 2006: *Persönliche Mitteilung*. Programm „Settler“ zur Abscheiderauslegung, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Pfennig, A., Pillhofer, T., Schröter, J., 2006: *Flüssig-Flüssig-Extraktion*. In: Goedecke, R. (Hrsg.) *Fluidverfahrenstechnik*, Band 2, Weinheim, Wiley-VCH, 907-992
- Pietzsch, W., Blass, E., 1987: *A New Method for the Prediction of Liquid Pulsed Sieve-tray Extractors*. *Chem. Eng. Technol.*, 10, 73-86
- Pillhofer, T., Mewes, D., 1979: *Siebboden-Extraktionskolonnen: Vorausberechnung unpulsierter Kolonnen*. Verlag Chemie, Weinheim
- Pillhofer, T., Miller, H.-D., 1972: *Photoelektrische Meßmethode zur Bestimmung der Größenverteilung mitteldisperser Tropfen in einem nicht mischbaren flüssigen Zweiphasensystem*. *Chem. Ing. Tech.*, 44, 295-300
- Prince, M.J., Blanch, H. W., 1990: *Bubble Coalescence and Break-Up in Air-Sparged Bubble Columns*. *AIChE J.* 36, 1485-1499
- Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick Jr., W.J., Hallett, J. P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T., 2006: *The Path Forward for Biofuels and Biomaterials*. *Science*, 311, 484-489
- Rajamani, K., Pate, W. T., Kineeberg, D. J., 1986: *Time-driven and event-driven Monte Carlo simulations of liquid-liquid dispersions, a comparison*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25, 746-752
- Ramkrishna, D., 2000: *Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering*. San Diego, Academic Press.
- Reedy, S.M., Ghosh, P., 2010: *Adsorption and coalescence in mixed surfactant systems: Water - hydrocarbon interface*. *Chem. Eng. Sci.*, 65, 4141 – 4153
- Renzenbrink, J., 2011: *Experimentelle Untersuchung des Ioneneinflusses auf die Sedimentation, Koaleszenz und Spaltung im Stoffsystem MIBK + Wasser zur Modellierung einer pulsierten Füllkörperextraktionskolonne*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Ritter, J., Kraume, M., 2000: *On-line measurement technique for drop size distributions in liquid/liquid systems at high dispersed phase fractions*. *Chem. Eng. Technol.*, 23, 579-581
- Rohlfing, E., 1992: *Untersuchungen zum fluiddynamischen Verhalten einer pulsierten Füllkörperextraktionskolonne*. Dissertation, RWTH Aachen
- Rommel, W., Meon, W., Blass, E., 1992: *Hydrodynamic Modeling of Droplet Coalescence at Liquid-Liquid Interfaces*. *Separ. Sci. Technol.*, 27(2), 129-159
- Ross, S.L., Curl, R.L., 1973: *Measurements and models of the dispersed phase mixing process*. Paper No. 29b, *Chem. Eng. Conf.*, 4th, Vancouver

- Ruckes, S., Pfennig, A., 2011: *Untersuchungen zum Einfluss von Mulm auf das Abscheideverhalten organisch-wässriger Stoffsysteme*. Schlussbericht AiF-Projekt 14997 N
- Ruiz, M.C., Padilla, R., 1996: *Separation of liquid-liquid dispersions in a deep-layer gravity settler: Part II. Mathematical modelling of the settler*. Hydrometallurgy, 42, 281-291
- Rumpf, H., 1975: *Mechanische Verfahrenstechnik*, Carl Hanser Verlag, München, Wien
- Ryon, A.D., Daley, F.L., Lowrie, R.S., 1959: *Scale-up of mixer-settlers*. Chem. Eng. Progr., 55(10), 70-75
- Sagert, N.H., Quinn, M. J., 1978: *The Coalescence of n-Hexane Droplets in Aqueous Electrolyte Solutions*. Can. J. Chem. Eng., 56, 679-684
- Schärftl, W., Kopp, J., Burg, M., 2009: *Die kinetische Gastheorie*, Seminar Physikalische Chemie II, [http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/wschaertl/Dateien/Handout\\_Kinetische\\_Gastheorie.pdf](http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/wschaertl/Dateien/Handout_Kinetische_Gastheorie.pdf), Stand: 23.8.10
- Schlieper, L., 2001: *Trennung von Flüssig-Flüssig-Dispersionen in liegenden Abscheidern mit Platten-einbauten*. VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Schmidt, S., Steinmetz, T., Bart, H.-J., 2004: *Scaling of stirred extraction columns based on single drop studies*, Chem. Ing. Techn., 76(9), 1405-1406
- Semiat, R., Dukler, A.E., 1981: *Simultaneous Measurement of Size and Velocity of Bubbles or Drops: A new optical technique*. AIChE J., 27, 148-1
- Shinnar, R., Church, J. M., 1960: *Predicting Particle Size in Agitated Dispersions*, Ind. Eng. Chem. 52 (3), 253-256
- Shinnar, R., 1961: *On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels*. J. Fluid Mech., 10, 259-275
- Simon, M., Bart, H.-J., 2001: *Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz in Flüssig/Flüssig Systemen*. Chem. Ing. Techn., 73(8), 988-992
- Simon, M., Schmidt, S.A., Bart, H.-J., 2003: *The Droplet Population Balance Model – Estimation of Breakage and Coalescence*. Chem. Eng. Technol., 26(7), 745-750
- Simon, M., 2004: *Koaleszenz von Tropfen und Tropfenschwärmen*, Dissertation, Kaiserslautern
- Smith, D.V., Davies, G.A., 1970: *Coalescence in Droplet Dispersions*. Can. J. Chem. Eng., 48, 628-637
- Soika, M., Pfennig, A., 2005: *Extraktion – Eine Frage des Wassers?* Chem. Ing. Techn., 77(7), 905-911
- Sovová, H., 1981: *Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel – II. Comparison of Model and Experiments*. Chem. Eng. Sci., 36, 1567-1573
- Sovová, H., 1983: *A model of dispersion hydrodynamics in a vibrating plate extractor*. Chem. Eng. Sci., 38, 1863-1872

- Steinmetz, T., 2007: *Tropfenpopulationsbilanzgestütztes Auslegungsverfahren zur Skalierung einer gerührten Miniplant-Extraktionskolonne*. Dissertation, TU Kaiserslautern, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Stephan, P., Schaber, K., Stephan, K., Mayinger, F., 2010: *Thermodynamik – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktoren*, 15. Aufl., Springer, Heidelberg
- Stevens, G.W., Pratt, H.R.C., Tai, D.R., 1990: *Droplet Coalescence in Aqueous Electrolyte Solutions*. J. Colloid Interface Sci., 136 (2), 470 – 479
- Stewart, C.W., 1995: *Bubble Interaction in low-viscosity liquids*. Int. J. Multiphase Flow, 21(6), 1037-1046
- Stieß, M., 1992: *Mechanische Verfahrenstechnik 1*, Springer, Berlin, Heidelberg
- Stöner, H. M., 1981: *Mathematisches Modell für den Flüssig-Flüssig-Abscheide-Vorgang (am Beispiel der dichtgepackten Dispersion)*, Vortrag anlässlich der Sitzung des Extraktionsgremiums am 20. März 1981 in Frankfurt/Main
- Stöner, H. M., Wöhler, F., 1975: *An engineer's approach to a solvent extraction problem*. I.Chem. E. Symposium Series, 42, 14.1-14.12
- Tavlarides, L.L., Stamatoudis, M., 1981: *The analysis of interphase reactions and mass transfer in liquid-liquid dispersions*. Adv. Chem. Eng. 11, 199 - 273
- Tsouris, C., Tavlarides, L.L., 1993: *Mass-transfer Effects on Droplet Phenomena and Extraction Column Hydrodynamics Revisited*. Chem. Eng. Sci., 48, 1503-1515
- Tsouris, C., Tavlarides, L. L., 1994: *Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions*. AIChE J., 40, 395-406
- Valentas, K. J., Bilous, O., Amundson, N. R., 1966: *Analysis of breakage in dispersed phase systems*. Ind. Eng. Chem. Fund. 5, 271-279
- Verhoff, F.H., Ross, S.L., Curl, R.L., 1977: *Breakage and Coalescence Processes in an Agitated Dispersion. Experimental System and Data Reduction*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 371-377
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., 1946: *Long-distance forces acting between colloidal particles*. Trans. Faraday, 42B, 117-123
- Vincent, B., 1973: *The van der Waals Attraction Between Colloid Particles Having Adsorbed Layers. II. Calculation of Interaction Curves*. J. Colloid Interface Sci. 42(2), 270-285
- Visser, J., 1972: *On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants*. Adv. Colloid Interface Sci., 3, 331-363
- Waheed, M.A., Henschke, M., Pfennig, A., 2004: *Simulating sedimentation of liquid drops*. Intern. Journal for Numerical Methods in Engineering, 59(14), 1821-1837
- Wang, S., Liu, G., Lu, H., Yinghua, B., Ding, J., Zhao, Y., 2009b: *Prediction of Radial Distribution Function of Particles in a gas-solid fluidized bed using discrete hard-sphere model*. Ind. Eng. Chem. Res., 48, 1343-1352

- Wang, T., Wang, J., Jin, Y., 2005a: *Theoretical prediction of flow regime transition in bubble columns by the population balance model*. Chem. Eng. Sci., 60, 6199-6209
- Wang, T., Wang, J., Jin, Y., 2005b: *Population Balance Model for Gas-Liquid Flows: Influence of Bubble Coalescence and Breakup Models*. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 7540 – 7549
- Wang, W., Gong, J., Ngan, K.H., Angeli, P., 2009a: *Effect of glycerol on the binary coalescence of water drops in stagnant oil phase*, Chem. Eng. Res. Des. 87, 1640-1648
- Wassen, S., 2009: *Experimentelle Untersuchung des Koaleszenzverhaltens von Flüssig-Flüssig-Dispersionen in einer Absetzmesszelle*, Studienarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Wetteborn, K., 1992: *Salzeffekte bei Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten*. Dissertation, RWTH Aachen
- Widjaja, H., 1977: *Über das Koaleszenzverhalten von Tropfen in konzentrierten Dispersionsschichten*. Dissertation, ETH Zürich
- Wright, H. and Ramkrishna, D., 1994: *Factors Affecting Coalescence Frequency of Droplets in a Stirred Liquid-Liquid Dispersion*. AIChE J. 40, 767-776
- Wu, Q., Kim, S., Ishii, M., Beus, S.G., 1998: *One-group interfacial transport in vertical bubbly flow*. Int. J. Heat Mass Transfer, 41, 1103-1112
- Zdralek, O., 2010: *Experimentelle Untersuchung des Koaleszenzverhaltens von Flüssig-Flüssig-Dispersionen als Grundlage zur Beschreibung der Tropfengrößen-Verteilung in Extraktionskolonnen*, Diplomarbeit, AVT-TVT, RWTH Aachen
- Zhu, H., Bogy, D.B., 2002: *DIRECT Algorithm and Its Application to Slider Air-Bearing Surface Optimization*. IEEE Trans. Magn., 38 (5), 2168-2170