

# Koaleszenz von Tropfen und Tropfenschwärmen

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Martin Simon

aus St. Wendel

Eingereicht am: 13.04.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2004

Prüfungskommission

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. R. Renz

Referenten: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. H.-J. Bart

Prof. Dr.-Ing. A. Pfennig

Dekan: Prof. Dr.-Ing. P. Steinmann

Kaiserslautern 2004

**D386**

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand an der TU Kaiserslautern im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik.

Im Februar 1999 ermöglichte mir mein Doktorvater Herr Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. Hans-Jörg Bart die Rückkehr aus der Industrie. Für die Möglichkeit zur Promotion und das geschenkte Vertrauen als Quereinsteiger möchte ich mich bei Herrn Prof. Bart ganz herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Pfennig danke ich für die Mitwirkung in der Prüfungskommission und das außerordentlich starke Interesse an meiner Arbeit. Herrn Professor Dr.-Ing. R. Renz danke ich für die kurzfristige und souveräne Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Studien- / Diplomarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften. Sie haben sich alle in diese Arbeit eingebracht, mich stark unterstützt und letztlich einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Meinen Arbeitskollegen danke ich vor allem für die unvergesslichen Stunden abseits der Forschungsaktivitäten.

Kurz und gut, diese Arbeit hat mir sehr großen Spaß bereitet.

Köln, im November 2005

Martin Simon

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Tropfen-Tropfen Koaleszenzphänomenen in Flüssig-Flüssig Dispersionen. Ziel der Arbeit war es mit Hilfe einfacher Laborapparaturen die kennzeichnenden Koaleszenzparameter zu identifizieren und zu quantifizieren. Im Fokus der Untersuchungen lagen die von der EFCE (European Federation of Chemical Engineers) empfohlenen Teststoffsysteme Toluol/Aceton/Wasser und n-Butylacetat/Aceton/Wasser.

Messungen in einem Rührbehälter bzw. in einer Venturizelle haben gezeigt, dass die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz von einer Vielzahl von Parametern abhängig ist. Neben den Betriebs- und Stoffdaten bestimmt auch die chemische Zusammensetzung des Systems das Koaleszenzverhalten. Ionische Verunreinigungen und auch Basen haben eine koaleszenzhemmende Wirkung, wohingegen Säuren und auch bestimmte Elektrolyte die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz begünstigen. Beide Phänomene sind auf die Ladungsverteilung im Bereich der Phasengrenzfläche und die damit verbundene Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen. Im Falle von Stoffaustauschuntersuchungen bestimmt darüber hinaus auch die Anwesenheit einer Transferkomponente das Koaleszenzgeschehen. Beobachtungen aus der Literatur konnten bestätigt werden, dass die Koaleszenz verstärkt wird, wenn der Stoffaustausch von der dispersen in die kontinuierliche Phase realisiert wird. Tropfengröße und Hold-up sind dann, im Vergleich zu den Untersuchungen ohne Stoffaustausch, für die Koaleszenz nicht mehr relevant.

Mit Kenntnis der grundsätzlichen Einflussfaktoren wurden die unbekanntenen Koaleszenzparameter im Segment eines technischen Extraktionsapparates vom Typ RDC (**R**otating **D**isc **C**ontactor) bestimmt. Dazu wurden die Tropfengrößenverteilungen am Ein- und Austritt des Segments in Abhängigkeit von Energieeintrag und Belastung vermessen. Auf Basis eines diskreten Tropfen-Populations-Bilanz-Modells wurde ein Optimierungsalgorithmus entwickelt, der unter Variation der modellspezifischen Anpassungsparameter die simulierte Tropfengrößenverteilung am Austritt an die experimentell bestimmte Verteilung anpassen kann. Modellansätze von Sovova und von Coulaloglou und Tavlarides waren Gegenstand der Optimierung. Die Berechnung der Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit und der Zerfallsfrequenz erfolgte auf Basis von Korrelationen, die aus Einzeltropfenuntersuchungen entwickelt wurden.

Auf Basis der zur Verfügung stehenden Modellparameter wurden Simulationsrechnungen für eine Technikumskolonne vom Typ RDC durchgeführt und mit experimentellen Messergebnissen verglichen und bewertet. Insbesondere die Simulationsergebnisse mit dem Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser zeigten die Bedeutung der Koaleszenz für eine korrekte Kolonnenberechnung auf. Aufgrund der geringen Grenzflächenspannung des Systems sind die tropfengrößenspezifischen Zerfallswahrscheinlichkeiten bereits bei geringen Rotordrehzahlen verhältnismäßig hoch. Dies führt bei einer Vernachlässigung der Koaleszenz zu einer Tropfengrößenverteilung, die zu kleine Tropfendurchmesser voraus berechnet und signifikant von den experimentellen Ergebnissen abweicht.

Insbesondere das Modell von Coulaloglou und Tavlarides vermag die Gegebenheiten für die untersuchten Betriebs- und Stoffdaten korrekt wiederzugeben. Das Modell von Sovova kann aufgrund seiner Modellcharakteristik die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz in gerührten Flüssig-Flüssig-Dispersionen nicht exakt beschreiben.

## Abstract

Liquid-liquid extraction processes are widely used in chemical and biochemical industry. Classical extraction apparatus are mixer settler cascades or different types of counter current extraction columns. The column dimensions are greatly affected by the dispersed phase hold-up and the particle size distribution, which determine the interfacial area and the mean residence time of the dispersed phase. Up to now the design of an extraction column without experimental pilot plant work is not feasible. The usually applied back – mixing model can not properly describe the real hydrodynamic behaviour because of its simplifications. This is special as the disperse phase hold-up and the droplet sizes are not constant and change with time and column height due to the droplet rising velocity, the axial dispersion, the breakage and the random inter-droplet coalescence of droplets. A better understanding of the local hydrodynamics can be given by the Droplet Population Balance Model (DPBM) which takes these dynamic processes into account. On the basis of simple lab-scale devices the DPBM model parameters for coalescence were investigated by swarm droplet studies with low experimental effort which save time and costs. The experiments were performed with the standard EFCE test system n-butyl acetate/water and toluene/water. For the experiments under mass transfer conditions acetone was chosen as the solute.

In the case of stirred liquid-liquid extraction columns it is assumed that coalescence mainly occurs in the weak turbulence zones of the column which directly corresponds to the zones below the stator plates in stirred columns. In regard to this, the coalescence phenomena of a droplet swarm were investigated in the flow field of a Venturi tube where it can be guaranteed that only coalescence events occur during an experiment. In this way it is possible to investigate the coalescence probability between swarm droplets depending on the droplet diameter, the hold-up of the disperse phase, the system properties and the mass transfer direction. In the case of saturated systems the coalescence probability of droplets depends on the droplet size and the hold-up. The coalescence probability generally increases with the hold-up. In contrast to this, the dependency of the coalescence probability on the droplet diameter is different. Mass transfer from the dispersed to the continuous phase intensifies the coalescence process which is in good agreement with the literature.

To determine the influence of ionic ingredients coalescence experiments were performed in a stirred vessel. The phases were mixed for a given time in a lab-scale vessel and afterwards the settling time of the phases has been measured depending on the pH value and the salt concentration of the continuous phase. Generally it can be said that a base hindered the coalescence process whereas an acid or a specific electrolyte improved the droplet coalescence behaviour.

Furthermore experiments within a short segment of a RDC column have been carried out to determine the compartment's geometry and energy input influence on the coalescence process. Droplet size distributions have been measured at the inlet and the outlet of the column segment of five compartments. Depending on the volume flow rates and the rotational speed the droplets have been detected. Since breakage and coalescence processes take place at the same time, the experimentator is not able to determine the breakage and coalescence parameters without numerical methods. Therefore an integrated optimization-simulation algorithm has been developed to solve the inverse problem calculating the unknown coalescence constants within a considered coalescence model. For this procedure the droplet rising velocity and the breakage parameters have been independently estimated with the already known models. In order to solve the inverse problem the experimental validated correlations and the appropriated coalescence models have been implemented within a simplified stage-wise hydrodynamic population balance model neglecting the axial dispersion to calculate the droplet size distribution at the outlet.

By solving the population balance equations the optimization algorithm derives the unknown coalescence parameters by fitting the simulated outlet distribution to the experimental one by minimizing the least squares.

With the knowledge of the complete model parameter set a full scale RDC column was simulated for different operating conditions. Especially simulation runs with systems of a low interfacial tension like the n-butyl acetate/water system have shown that the coalescence can not be neglected. In this case the large droplet breakage probability is responsible for the discrepancy between the simulated droplet size distribution and the experimental one. In contrast to the experimental results the simulation results are shifted to smaller droplet diameters.

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens und Grundlagen</b>	<b>12</b>
2.1	Beschreibung des Koaleszenzverhaltens in Flüssig-Flüssig-Systemen	13
2.1.1	Empirische Modellansätze	15
2.1.2	Physikalische Modellansätze	16
2.1.2.1	Berechnung der Kollisionsrate	16
2.1.2.2	Berechnung der Koaleszenzeffizienz – Das Energiemodell	17
2.1.2.3	Berechnung der Koaleszenzeffizienz - Das Filmdrainagemodell	18
2.2	Experimentelle Bestimmung von Koaleszenzraten in Flüssig-Flüssig-Systemen	26
2.3	Einflussgrößen auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz	28
<b>3</b>	<b>Experimentelle Arbeiten</b>	<b>35</b>
3.1	Verwendete Stoffsysteme	35
3.2	Charakterisierung der Stoffsysteme	36
3.2.1	Charakterisierung der verwendeten Stoffsysteme	37
3.2.1.1	Einfluss des pH-Wertes	39
3.2.1.2	Einfluss von Salzart und Salzkonzentration	42
3.3	Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz in einer Venturizelle	44
3.3.1	Aufbau der Venturizelle	45
3.3.2	Koaleszenzuntersuchungen in der Venturizelle	46
3.3.2.1	Koaleszenzuntersuchungen mit dem Stoffsystem n-Butylacetat/Aceton/Wasser	47
3.3.2.2	Koaleszenzuntersuchungen mit dem Stoffsystem Toluol/Aceton/Wasser	53
3.3.3	Fehlerdiskussion	60
3.4	Untersuchungen zur Koaleszenz im Segment einer RDC – Geometrie	62
3.4.1	Aufbau der Anlage	63
3.4.2	Experimentelle Bestimmung der Tropfengrößenverteilung im RDC-Segment	64
3.4.3	Bestimmung der Koaleszenzparameter	69
<b>4</b>	<b>Simulation der Hydrodynamik einer RDC-Kolonne</b>	<b>78</b>
4.1	Das Simulationsprogramm POPMOD	78
4.2	Die Modellparameter	81
4.3	Aufbau der Technikumskolonne	84
4.4	Vergleich der Simulationsrechnungen mit den Kolonnenexperimenten	86
4.4.1	Vergleich der Koaleszenzmodelle	86
4.4.2	Stoffsystem Toluol/Wasser	88
4.4.3	Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser	93
4.5	Vergleich der Simulationsdaten mit Literaturkorrelationen	97
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>100</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>
6.1	Veröffentlichungen	108
6.2	Tagungsbeiträge	108
6.3	Betreute Studien- und Diplomarbeiten	109
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>110</b>

## Formelzeichen

a	[m]	Abstand
A	[m <sup>2</sup> ]	Querschnittsfläche RDC-Geometrie
A <sub>s</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Stossquerschnitt
B	[m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	Belastung
c	[mol l <sup>-1</sup> ]	Konzentration der Transferkomponente
c <sub>s</sub>	[mol l <sup>-1</sup> ]	Salzkonzentration
c <sub>start</sub>	[mol l <sup>-1</sup> ]	Startkonzentration
c <sub>1</sub>	[-]	Anpassungskonstante
c <sub>2</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Anpassungskonstante
c <sub>i</sub>	[-]	Anpassungskonstanten
C <sub>i</sub>	[mol l <sup>-1</sup> ]	Ionenkonzentration
D <sub>Apparat</sub>	[m]	Apparaturdurchmesser Venturizelle
D <sub>Kehle</sub>	[m]	Durchmesser der Venturizelle am engsten Querschnitt
D <sub>K</sub>	[m]	Kolonnendurchmesser
D <sub>R</sub>	[m]	Rotordurchmesser
D <sub>S</sub>	[m]	Statordurchmesser
D <sub>W</sub>	[m]	Wellendurchmesser
d <sub>max</sub>	[m]	Maximaler Tropfendurchmesser
d <sub>min</sub>	[m]	Minimaler Tropfendurchmesser
d	[m]	Tropfendurchmesser
d <sub>T</sub>	[m]	Tropfendurchmesser
d <sub>0</sub>	[m]	Muttertropfendurchmesser
d <sub>1</sub>	[m]	Schwarmtropfendurchmesser
d <sub>2</sub>	[m]	Schwarmtropfendurchmesser
d <sub>S</sub>	[m]	Sauterdurchmesser
D <sub>ax,d</sub>	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	axialer Dispersionskoeffizient disperse Phase
D <sub>ax,c</sub>	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	axialer Dispersionskoeffizient kontinuierliche Phase
e	[C]	Elementarladung

$E_{\text{kin}}$	[J]	kinetische Energie
$E_{\sigma}$	[J]	Grenzflächenenergie
$F$	[N]	Kraft
$F_{\text{vdW}}$	[N]	van der Waals Kraft (Anziehung)
$F_{\text{ster}}$	[N]	sterische Kraft
$F_{\text{el}}$	[N]	elektrostatische Abstoßungskraft
$g(d_0)$	[s <sup>-1</sup> ]	Zerfallsfrequenz
$h$	[m]	Filmdicke
$h_{\text{krit}}$	[m]	kritische Filmdicke
$h_0$	[m]	Filmdicke zum Zeitpunkt t=0
$h(d_1, d_2)$	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Kollisionsrate
$H_C$	[m]	Kompartimenthöhe
$H_K$	[m]	Kolonnenhöhe
$k$	[J K <sup>-1</sup> ]	Boltzmann-Konstante
$K_v$	[-]	Verzögerungsfaktor
$K_{CD}$	[m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Koaleszenzkoeffizient
$K_{CE}$	[-]	Koaleszenzwahrscheinlichkeit
$H$	[Nm]	Hamaker-Konstante
$L$	[m]	Länge des Venturirohres
$N$	[s <sup>-1</sup> ]	Rotordrehzahl
$N_A$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadro-Konstante
$n_i$	[-]	Tropfenanzahl
$M_i$	[g mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse
$P(t,z,d)$	[m <sup>-1</sup> ]	Volumenanteil an Tropfen des Durchmessers d in der Höhe z zur Zeit t
$p$	[-]	Zerfallswahrscheinlichkeit
$P_{\text{koal}}$	[-]	Koaleszenzwahrscheinlichkeit
$Q_3$	[-]	Volumensummenverteilung
$q_3$	[-]	Volumendichteverteilung
$Q_d$	[l h <sup>-1</sup> ]	Volumenstrom disperse Phase
$Q_c$	[l h <sup>-1</sup> ]	Volumenstrom kontinuierliche Phase



---

R	[m]	Reduzierter Tropfenradius eines Tropfenpaares
$R_a$	[m]	Radius der abgeflachten Tropfenfläche beim Scheibenmodell
R	[m]	Radius
$r^*$	[m]	Laufvariable
$S_{B,P}$	$[m^{-1} s^{-1}]$	Quellenterm der Populationsbilanzgl. für Zerfall
$S_{C,P}$	$[m^{-1} s^{-1}]$	Quellenterm der Populationsbilanzgl. für Koaleszenz
t	[s]	Zeit
$t_0$	[s]	Zeit zum Zeitpunkt 0
$t_{End}$	[s]	Endtrennzeit
$t_{Kontakt}$	[s]	Kontaktzeit
$t_{Drainage}$	[s]	Filmdrainagezeit
u	$[m s^{-1}]$	Filmdrainagegeschwindigkeit
$v_d$	$[m s^{-1}]$	Tropfengeschwindigkeit
$v_c$	$[m s^{-1}]$	Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase
$v_{rel}$	$[m s^{-1}]$	Relativgeschwindigkeit
$v_T$	$[m s^{-1}]$	stationäre Tropfenanstiegsgeschwindigkeit
$V(d_i)$	$[m^3]$	Volumen eines Tropfens der Größe $d_i$
$V_{Koal}$	$[m^3]$	Volumen der koaleszierten Tropfen
$V_{ges}$	$[m^3]$	Volumen der dispergierten Tropfen
$x_m$	[-]	Mittlere Anzahl entstandener Tochtertropfen
$z_i$	[-]	Wertigkeit der Ionen
z	[m]	Höhe (Variable)

*Griechische Symbole*

$\beta(d_0, d)$	$[m^{-1}]$	Tochertropfenverteilungsdichte
$\varepsilon$	$[m^2s^{-3}]$	Energiedissipation, Energieeintrag
$\varepsilon_r$	$[-]$	relative Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	$[As V^{-1}m^{-1}]$	absolute Dielektrizitätskonstante
$\kappa$	$[m^{-1}]$	Debey-Hückel Parameter
$\lambda(d_1, d_2)$	$[m^3s^{-1}]$	Koaleszenzeffizienz für Tropfen der Größe $d_1, d_2$
$\phi$	$[-]$	Hold-Up
$\psi_0$	$[V]$	Grenzflächenpotenzial
$\psi_D$	$[V]$	Diffuses Potenzial
$\eta_c$	$[kgm^{-1}s^{-1}]$	Dynamische Viskosität kontinuierliche Phase
$\eta_d$	$[kgm^{-1}s^{-1}]$	Dynamische Viskosität disperse Phase
$\rho_c$	$[kgm^{-3}]$	Dichte kontinuierliche Phase
$\rho_d$	$[kgm^{-3}]$	Dichte disperse Phase
$\sigma$	$[Nm^{-1}]$	Grenzflächenspannung
$\omega$	$[s^{-1}]$	Winkelgeschwindigkeit
$\omega_{krit}$	$[s^{-1}]$	Kritische Winkelgeschwindigkeit
$\omega(d_1, d_2)$	$[m^3 s^{-1}]$	Koaleszenzrate von Tropfen des Durchmessers $d_1, d_2$
$\omega_{Freq}(d_1, d_2)$	$[s^{-1}]$	Koaleszenzfrequenz von Tropfen des Durchmessers $d_1, d_2$
$\zeta$	$[V]$	Zetapotenzial

## Dimensionslose Kennzahlen

$$Ca = \frac{\eta_c \cdot v_T}{\sigma}$$

Kapillarzahl

$$Eö = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot d_T^2}{\sigma}$$

Eötvoszahl

$$Re_R = \frac{\rho_c N D_R^2}{\eta_c}$$

Mortonzahl

Reynoldszahl des Rotors

$$We = \frac{\rho_c D_R^3 N^2}{\sigma}$$

Weberzahl des Rotors

$$We_d = \frac{\rho_c d D_R^2 N^2}{\sigma}$$

Weberzahl des Tropfens

$$We_{d,krit} = \frac{\rho_c d D_R^2 N_{krit}^2}{\sigma}$$

Kritische Weberzahl des Tropfens

$$We_{m, Ca} = \frac{\rho_c^{0,8} \eta_c^{0,2} d D_R^{1,6} (\omega^{1,8} - \omega_{krit}^{1,8})}{\sigma}$$

Modifiz. Weberzahl (Cauwenberg (1995))

---

## 1 Einleitung und Zielsetzung

---

Zur Trennung von Komponenten aus Flüssigkeitsgemischen stehen in der Verfahrenstechnik verschiedene thermische Trennverfahren zur Verfügung, die zumeist auf physikalischen Effekten beruhen. Ein bekanntes und auch weit verbreitetes Verfahren ist die Destillation. Der Ingenieur, der heute ein Trennproblem zu lösen hat, kann innerhalb der Destillationstechnik auf eine breite thermodynamische und auch fundamentierte fluiddynamische Datenbasis zurückgreifen. Darüber hinaus wurden auf Basis der zur Verfügung stehenden Daten zuverlässige Modelle entwickelt, die es erlauben, eine Destillationskolonne mittels kommerziell erhältlicher Software - Tools zu berechnen.

Kommt eine Destillation allerdings nicht in Betracht, da beispielsweise die physikalisch - chemischen Rahmenbedingungen eine Destillation nicht zulassen, werden andere alternative Trennverfahren, wie die hier betrachtete Flüssig-Flüssig-Extraktion, eingesetzt. Allerdings steht zur Auslegung von Extraktionsapparaten sowohl hinsichtlich der Thermodynamik als auch der Fluiddynamik wesentlich weniger Wissen zur Verfügung. Neben der Auswahl geeigneter Lösungsmittel und der Bereitstellung thermodynamischer Daten nehmen Technikumsversuche zur Dimensionierung geeigneter Extraktionskolonnen auch heute noch in nicht unerheblichem Maße Ressourcen in Anspruch.

Kennzeichnend für Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonnen ist die vertikale Gegenströmung zweier Phasen. Zur Erzeugung einer möglichst großen Stoffaustauschfläche wird eine der beiden Phasen durch geeignete Einbauten zu Tropfen unterschiedlicher Größe dispergiert. In der Praxis werden Gegenstromprozesse mit disperser Phase meist durch Schichtenmodelle wie das Pfropfenströmungsmodell oder das Dispersionsmodell angenähert. In beiden Fällen stellt man sich die beteiligten Phasen als Kontinua vor. Das reale Verhalten der dispersen Phase kann jedoch aufgrund der polydispersen Eigenschaften erheblich von dieser Annahme abweichen. Partikuläre Erscheinungen, wie Zerfalls- und Koaleszenzprozesse, die in einem realen Apparat parallel auftreten und dessen Trennleistung erheblich beeinträchtigen, können mit den oben genannten Modellen nicht beschrieben werden.

Der polydisperse Charakter der dispersen Phase kann durch die Formulierung einer Tropfen-Populations-Bilanz-Gleichung berücksichtigt werden [1-3]. Mit diesem Modell ist es möglich, die Tropfenbewegung (Konvektion und Dispersion) und die partikulären Erscheinungen, wie den Zerfall und die Koaleszenz von Tropfen, getrennt zu betrachten. Zur exakten Beschreibung der Vorgänge in einer Kolonne müssen aber robuste und über einen weiten Bereich gültige Modelle entwickelt werden, die zur Simulation von Extraktionsapparaten genutzt werden können. Die kennzeichnenden Einflussparameter werden üblicherweise in so genannten Einzeltropfen- bzw. Tropfenschwarmexperimenten [4-10] ermittelt und mit den zur Verfügung stehenden Modellen korreliert. Insbesondere die Zerfallsparameter wurden in der Vergangenheit erfolgreich aus Einzeltropfenuntersuchungen bestimmt [6, 7, 9, 10]. Weitgehend unerforscht sind allerdings nach wie vor die Koaleszenzphänomene [11-13].

Koaleszenzvorgänge spielen bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion eine entscheidende Rolle. Sowohl bei dem intensiven Phasenkontakt in der aktiven Zone eines Apparates als auch beim Phasenabscheider bestimmen Koaleszenzvorgänge die Leistungsfähigkeit eines Extraktionsapparates. In der Vergangenheit hat sich allerdings gezeigt, dass die Bestimmung von Koaleszenzraten in Kolonnen schwierig und die kennzeichnenden Wirkungsmechanismen nicht ausreichend verstanden sind [11]. Die Modellierung der Koaleszenzvorgänge ist hinsichtlich eines prädikativen Aspekts zurzeit nicht explizit möglich. Stoffdaten, wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung können die beobachteten Koaleszenzphänomene nicht hinreichend befriedigend beschreiben [14, 15]. Vielmehr spielen auch molekulare Wechselwirkungen (Grenzflächenpotenziale) eine Rolle [16, 17].

Unter diesem Gesichtspunkt wird es auch in Zukunft erforderlich sein, stoffsystemspezifische Experimente durchzuführen, die zum einen die Einflussparameter identifizieren helfen und zum anderen die Bestimmung der unbekanntenen Koaleszenzraten für charakteristische Kolonnengeometrien gestatten. Slater bringt den Stand der Dinge mit nachstehender Aussage auf den Punkt [18]:

„Simulation of hydrodynamic performance of columns and mixer settlers can now be done with satisfactory accuracy using population balance equations; prediction appears feasible in the absence of coalescence between drops. Further studies of the coalescence process are the key to further progress; assumptions made so far generally lack independent experimental verification.”

Aus dieser Problematik heraus definiert sich die Zielsetzung dieser Arbeit:

Qualifizierung der grundsätzlichen Einflussgrößen auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz und Bereitstellung einer geeigneten Apparatur zur Quantifizierung der stoffsystemspezifischen Koaleszenzparameter in einer gerührten Extraktionskolonne vom Typ RDC (**R**otating **D**isc **C**ontactor).

## 2 Stand des Wissens und Grundlagen

Die Beschreibung disperser Systeme erfolgt zunehmend auf Basis von Populations-Bilanz-Modellen [1, 2, 19-22]. Sie erlauben es, die partikulären Erscheinungen in Mehrphasensystemen auf Basis geeigneter mathematischer Modelle zu erfassen, und darüber hinaus, in einer angemessenen Rechenzeit die interessierende Partikelgrößenverteilung in einem Apparat in Abhängigkeit von Ort und Zeit zu berechnen.

Seit etwa 30 Jahren werden die Populations-Bilanz-Modelle auch in der Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt, um die für den Stoffaustausch wichtige Tropfengrößenverteilung in einem Apparat berechnen zu können. Hervorzuheben ist hier die Arbeit von Coualoglou und Tavlarides [20], die physikalisch fundamentierte Modellansätze zur Beschreibung der Zerfalls- und Koaleszenzvorgänge entwickelten, die es erlauben, die Tropfengrößenverteilung in einem Rührkessel auf der Basis eines Tropfen-Populations-Bilanz-Modells voraus zu berechnen. Bereits im Jahr 1981 formulierte Casamatta [1] ausgehend von den Arbeiten von Jiricny [23] eine Populations-Bilanz-Modell-Gleichung für kontinuierlich betriebene Extraktionskolonnen, die es erstmalig ermöglichte, die Tropfengrößen- und die Komponentenverteilung in der dispersen Phase zu erfassen. Eine Volumenbilanz für die disperse Phase an differentiellen Kolonnensegmenten führt zu einer auf dem Dispersionsmodell (1) beruhenden Integrodifferentialgleichung (2), die Kronberger mit einem numerischen Lösungsverfahren unter Anwendung des Galerkin-Ansatzes löst [3]. Die Größe  $P(t,z,d)$  beschreibt hier die Wahrscheinlichkeitsdichte zum Auffinden eines Tropfens mit dem Durchmesser  $d$  zum Zeitpunkt  $t$  an der Kolonnenhöhe  $z$ .

$$\frac{\partial P(d)}{\partial t} = v_d \cdot \frac{\partial P(d)}{\partial z} + D_{ax,d} \cdot \frac{\partial^2 P(d)}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial P(t,z,d)}{\partial t} = v_d \cdot \frac{\partial P(t,z,d)}{\partial z} + D_{ax,d} \cdot \frac{\partial^2 P(t,z,d)}{\partial z^2} + S_{B,P} + S_{C,P} \quad (2)$$

Die Gleichung (2) beschreibt die axiale Entwicklung der Tropfengrößenverteilung der dispersen Phase in einer Extraktionskolonne in Abhängigkeit der Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit  $v_d$  und des axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax,d}$ . Darüber hinaus werden die partikulären Erscheinungen, wie der Zerfall und die Koaleszenz von Tropfen, in den Quellentermen  $S_{B,P}$  (Breakage) und  $S_{C,P}$  (Coalescence) berücksichtigt.

Eine Bilanz der möglichen Zerfallsereignisse, die zur Bildung oder zum Verlust von Tropfen des Durchmessers  $d$  führen können, ergeben den Quellterm  $S_{B,P}$  (3). Der Gewinn an Tropfen der Größe  $d$  durch den Zerfall der Muttertropfen der Größe  $d_0$  wird durch die Tochtertropfenverteilung  $\beta(d_0,d)$  repräsentiert und die Frequenz, mit der die Muttertropfen zerfallen, über die Zerfallsfrequenz  $g(d_0)$  berechnet. Der Verlust an Tropfen der Größe  $d$  wird durch den zweiten Term berücksichtigt:

$$S_{B,P}(t, z, d, P) = \int_{d_0}^{d_{\max}} \beta(d_0, d) \cdot g(d_0) \cdot P(t, z, d_0) dd_0 - g(d) \cdot P(t, z, d) \quad (3)$$

Ebenso wird der Quellterm  $S_{C,P}$  bilanziert:

$$S_{C,P}(t, z, d, P) = \frac{V(d)}{2} \int_0^d \omega(d_1, d_2) \cdot \frac{P(t, z, d_1)}{V(d_1)} \cdot \frac{P(t, z, d_2)}{V(d_2)} \cdot \left(\frac{d}{d_2}\right)^2 dd_1 - P(t, z, d) \int_0^{\sqrt[3]{d_{\max}^3 - d^3}} \omega(d_1, d_2) \cdot \frac{P(t, z, d_1)}{V(d_1)} dd_1 \quad (4)$$

Auch hier beschreibt der erste Term der Gleichung den Gewinn an Tropfen des Durchmessers  $d$  aus der Koaleszenz kleinerer Tropfen der Größen  $d_1$  und  $d_2$ . Der Verlust an Tropfen des Durchmessers  $d$  wird analog zum Quellterm  $S_{B,P}$  über den zweiten Ausdruck der Gleichung berücksichtigt. Die Koaleszenzneigung des Systems, d.h. wie viel Volumen pro Zeiteinheit koalesziert, wird durch die Koaleszenzrate  $\omega(d_1, d_2)$  wiedergegeben.

Alle nachfolgenden Arbeiten zur Berechnung der Apparatehydrodynamik basieren auf den Modellansätzen von Casamatta bzw. Coulaloglou und Tavlarides. Die Forschungsaktivitäten konzentrieren sich hier entweder auf die Einführung geeigneter Diskretisierungsverfahren und Algorithmen zur Lösung der Populations-Bilanz-Gleichungen oder auf die Entwicklung mathematischer Modelle zur Beschreibung der partikulären Erscheinungen. Modes [10] und Zamponi [24] geben in ihren Arbeiten einen umfassenden Überblick über die Entwicklung der Populations-Bilanz-Modellierung in der Extraktion.

Darüber hinaus beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der experimentellen Bestimmung der eingehenden Modellparameter. Insbesondere die Zerfallsparameter (Tochtertropfenverteilung und Zerfallsfrequenz) wurden in der Vergangenheit erfolgreich in Einzeltröpfchenuntersuchungen ermittelt [6-10, 25]. Weitgehend unerforscht sind auf Grund ihrer Komplexität nach wie vor die Koaleszenzphänomene [11-13].

## 2.1 Beschreibung des Koaleszenzverhaltens in Flüssig-Flüssig-Systemen

Das Koaleszenzverhalten wurde zunächst in Abscheidern (Tropfen / planare Grenzfläche) detailliert untersucht [26-29] und auf Tropfen-Tropfen-Koaleszenzuntersuchungen zur Bestimmung der Koaleszenzrate  $\omega$  (Gleichung (4)) erweitert. Zur Beschreibung der Koaleszenz von Tropfen in Flüssig-Flüssig-Dispersionen wurden unterschiedliche Modelle entwickelt, die entweder auf physikalisch fundierten [20, 30-34] oder aber auf empirischen Ansätzen [19, 35] beruhen (Abbildung 1).

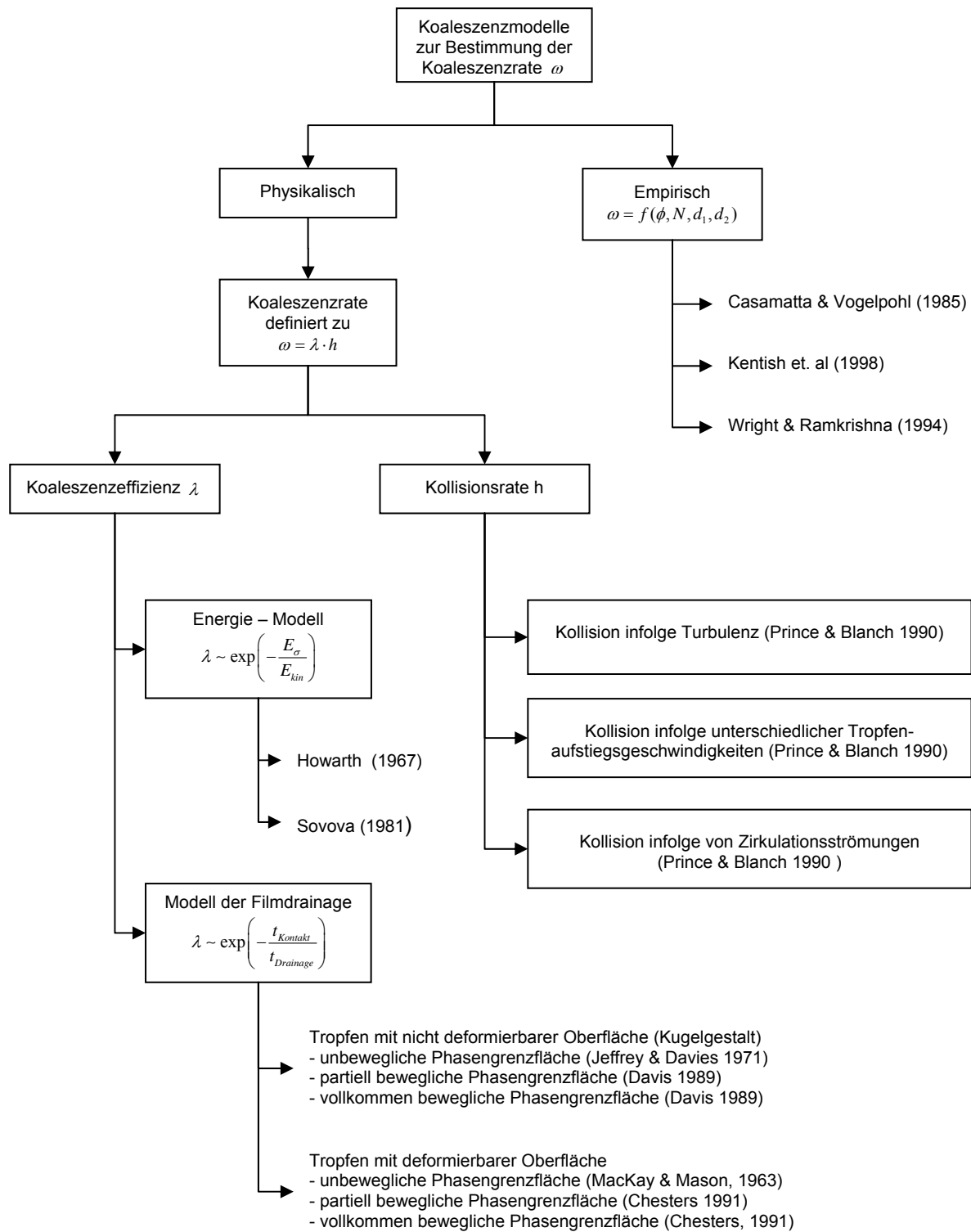


Abbildung 1: Einordnung der Koaleszenzmodelle in der Literatur

Empirisch wird die Koaleszenz zumeist durch geeignete Potenzansätze in Abhängigkeit der Betriebs- und Stoffdaten formuliert. Den physikalischen Modellen, die entwickelt wurden, liegt jeweils die Annahme zugrunde, dass die Zeit, welche zwei Tropfen zum Koaleszieren benötigen, vom Ausfließen eines schmalen Filmes zwischen den sich annähernden Grenzflächen bestimmt wird. Voraussetzung für das Auftreten eines Koaleszenzereignisses ist die Erfüllung zweier Bedingungen.



Es muss eine entsprechend dem betrachteten Volumen große Anzahl an Tropfen vorhanden sein, damit eine ausreichend hohe Wahrscheinlichkeit für Tropfenkollisionen gegeben ist. Darüber hinaus ist ein Mindestenergieeintrag erforderlich, der die Tropfen entgegen der Widerstandskräfte kollidieren lässt. In Anlehnung an die kinetische Gastheorie wird die Kollisionsrate  $h(d_1, d_2)$  ähnlich der Stoßwahrscheinlichkeit zweier Moleküle beschrieben. Zur Klärung in welchen Zonen eines Apparates Koaleszenz bevorzugt auftritt bzw. welche Mechanismen die Koaleszenz beeinflussen, geben Prince und Blanch [36] einen Überblick für Gas-Flüssig-Systeme, der aber auch auf Flüssig-Flüssig-Systeme übertragbar ist. Die Kollision selbst kann nach Prince und Blanch [36] infolge unterschiedlicher Aufstiegs-geschwindigkeiten, infolge von Zirkulationsströmungen oder aber durch Geschwindigkeitsschwankungen, induziert durch die turbulente Strömung der kontinuierlichen Phase, verursacht werden.

Nach erfolgter Kollision ist das Eintreten eines Koaleszenzereignisses von der Erfüllung spezifischer Bedingungen abhängig. Ein erfolgreiches Koaleszenzereignis wird in der Koaleszenzeffizienz  $\lambda(d_1, d_2)$  berücksichtigt, die das Verhältnis der koaleszierten Tropfen zu den kollidierten Tropfen angibt. Es ist ein direktes Maß dafür, wie groß die Koaleszenz-neigung des betrachteten Systems ist. Die physikalisch fundierten Modellansätze, die zur Beschreibung der Koaleszenzeffizienz entwickelt wurden, basieren zum einen auf den so genannten Energie-Modellen [32, 34] und zum anderen auf den weitaus bekannteren Filmdrainage-Modellen [20, 30, 31, 33]. Basis der Energie-Modelle ist die Modellvorstellung, dass zwei Tropfen genau dann koaleszieren, wenn sie mit einer Geschwindigkeit kollidieren, die einen kritischen Wert überschreiten muss [32]. In diesem Fall reicht die kinetische Energie der Tropfen aus, um die erhaltende Energie, repräsentiert durch die Grenz-flächenenergie (Grenzflächenspannung), zu überwinden. Die Tropfen kollidieren und koaleszieren spontan. Molekulare Anziehungs- und / oder Abstoßungskräfte sind im Ver-gleich zu den Strömungskräften vernachlässigbar und werden nicht berücksichtigt. Dahin-gegen liegt den Filmdrainage-Modellen die Annahme zugrunde, dass bei der Kollision zweier Tropfen die Kontaktzeit  $t_{\text{Kontakt}}$  solange andauern muss, bis es zum Abtransport der kontinuierlichen Phase und zum Aufreißen des Filmes zwischen den Tropfen kommen kann [20]. Die Zeit  $t_{\text{Drainage}}$  und die Kraft  $F$ , die für das Aufreißen und den Abtransport des Films der kontinuierlichen Phase benötigt werden, sind von den Stoffsystemeigenschaften, von der Apparategeometrie und von dem Energieeintrag abhängig. Aus dem Verhältnis der Kontaktzeit  $t_{\text{Kontakt}}$  und der Filmdrainagezeit  $t_{\text{Drainage}}$ , die von verschiedenen Autoren auch als Koaleszenzzeit bezeichnet wird, berechnet sich die Koaleszenzeffizienz  $\lambda(d_1, d_2)$ . Die interessierende Koaleszenzrate  $\omega(d_1, d_2)$  errechnet sich in beiden Fällen aus dem Produkt der Kollisionsrate  $h(d_1, d_2)$  und der Koaleszenzeffizienz  $\lambda(d_1, d_2)$ .

### 2.1.1 Empirische Modellansätze

Potenzfunktionen mit einem bestimmten Satz an Anpassungsparametern repräsentieren zumeist die empirischen Modellansätze. Wright und Ramkrishna [37] entwickelten auf Basis von Rührkesselexperimenten den in Gleichung (5) aufgeführten Ansatz:

$$\omega_{\text{Freq.}}(d_1, d_2) = c_{i,1} \cdot \phi^{c_{i,2}} \cdot N^{c_{i,3}} \cdot (d_1^{3/2} + d_2^{3/2}) \quad (5)$$

Das Modell gibt die Erkenntnis aus den experimentellen Rührkesseluntersuchungen wieder, dass die Koaleszenz, ausgedrückt durch die Koaleszenzfrequenz  $\omega_{\text{Freq.}}$ , mit Erhöhung des Energieeintrags und des Hold-up forciert wird. Einen ähnlichen Ansatz schlagen Kentish et al. [35] für eine gerührte Kühni-Extraktionskolonne vor (6).

$$\omega_{\text{Freq.}}(d) = c_{i,1} \cdot \phi^{c_{i,2}} \cdot N^{c_{i,3}} \cdot (d^3)^{c_{i,4}} \quad (6)$$

Die Konstanten  $c_i$  werden an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Die Korrelation ist nur dann gültig, wenn die Tropfen identische Durchmesser besitzen.

Einen semi-empirischen Ansatz schlagen Casamatta und Vogelpohl vor [19]:

$$\begin{aligned} \omega(d_1, d_2) = & KCD \cdot V(d_1) \cdot V(d_2) \\ & + KCE \cdot \pi \cdot \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 |v_1(d_1, \phi) - v_2(d_2, \phi)| \end{aligned} \quad (7)$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt hier die Koaleszenzrate der Tropfen aus zufälligen Zusammenstößen, die proportional dem Tropfenvolumen gesetzt wird. Der zweite Term steht für die Koaleszenz von Tropfen aufgrund von unterschiedlichen Aufstiegsgeschwindigkeiten.

### 2.1.2 Physikalische Modellansätze

Die physikalischen Modellansätze berechnen die Koaleszenzrate aus dem Produkt der Kollisionsrate  $h$  und der Koaleszenzeffizienz  $\lambda$  entsprechend Gleichung (8) [20].

$$\omega(d_1, d_2) = h(d_1, d_2) \cdot \lambda(d_1, d_2) \quad (8)$$

Während die Modelle zur Beschreibung der Koaleszenzeffizienz unterschiedlich sind, wird zur Berechnung der Kollisionsrate  $h$  für alle physikalischen Modelle von der gleichen Modellvorstellung ausgegangen.

#### 2.1.2.1 Berechnung der Kollisionsrate

Analog zur Vorstellung der kinetischen Gastheorie kollidieren Tropfen in ähnlicher Weise wie Gasmoleküle in einem betrachteten Volumen [20]. Die Kollisionsrate  $h$  ergibt sich aus der Anzahl der Tropfen in einem Volumen, dem Tropfengrößen abhängigen Stossquerschnitt und der Relativgeschwindigkeit der Tropfen.

$$h(d_1, d_2) = A_S \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot v_{\text{rel.}} \quad (9)$$

Der maximal mögliche Stossquerschnitt für zwei unterschiedlich große Tropfen, der zu einer Kollision führt, errechnet sich aus der Tropfenquerschnittsfläche gemäß Gleichung (10).

$$A_S = \frac{\pi}{4} \cdot (d_1 + d_2)^2 \quad (10)$$

Die Mehrzahl der Tropfenkollisionen in gerührten Apparaten ist auf die turbulente Schwankungsbewegung der kontinuierlichen Phase zurückzuführen [20, 35, 38]. In Anlehnung an die Theorie der lokalen isotropen Turbulenz nach Kolmogorov errechnet sich die Relativgeschwindigkeit zu

$$v_{\text{rel.}} = (v_1^2 + v_2^2)^{1/2} \quad (11)$$

$$\text{mit: } v_i^2 = c_i \cdot \varepsilon^{2/3} \cdot d_i^{2/3} \quad (12)$$

Aus den Gleichungen (9), (10) und (12) folgt das Modell zur Berechnung der Kollisionrate.

$$h(d_1, d_2) = c_1 \cdot \varepsilon^{1/3} \cdot (d_1 + d_2)^2 \cdot (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})^{1/2} \quad (13)$$

Bei Rührkesseluntersuchungen stellten Coulaloglou und Tavlarides aber fest, dass die Kollisionsrate mit diesem Ansatz zu groß berechnet wird [20]. Sie erweiterten deshalb das Modell um einen Dämpfungsfaktor. Dieser Faktor berücksichtigt die Dämpfung des Energieeintrags durch die vorherrschende Dispersion.

$$h(d_1, d_2) = c_1 \cdot \frac{\varepsilon^{1/3}}{1 + \phi} \cdot (d_1 + d_2)^2 \cdot (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})^{1/2} \quad (14)$$

### 2.1.2.2 Berechnung der Koaleszenzeffizienz – Das Energiemodell

Ausgehend von dem Ansatz von Howarth, entwickelte Sovova [34] ein Koaleszenzmodell zur Berechnung der Koaleszenzeffizienz, das die Grenzflächenenergie in Beziehung zur kinetischen Energie der Tropfen setzt.

$$\lambda = \exp\left(-c_3 \cdot \frac{E_\sigma}{E_{kin}}\right) \quad (15)$$

Die Grenzflächenenergie eines Tropfens ist proportional zur Grenzflächenspannung und der Tropfenoberfläche.

$$E_\sigma \sim \sigma \cdot d^2 \quad (16)$$

Im Fall der Kollision zweier Tropfen ergibt sich die Grenzflächenenergie dann zu:

$$E_\sigma = \sigma \cdot (d_1^2 + d_2^2) \quad (17)$$

Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung für einen geraden zentralen Stoss lässt sich die kinetische Energie vor und nach dem Stoss entsprechend Gleichung (18) berechnen.

$$E_{kin,1} + E_{kin,2} = E_{kin} \quad (18)$$

Mit 
$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (19)$$

$$m = \rho \cdot V \quad (20)$$

folgt:

$$\frac{1}{2} \cdot \rho_d \cdot V_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2} \cdot \rho_d \cdot V_2 \cdot v_2^2 = E_{kin} \quad (21)$$

Basierend auf der Annahme, dass für die Struktur des Strömungsfeldes innerhalb eines gerührten Extraktionsapparates die Theorie der lokalen isotropen Turbulenz nach Kolmogorov angenommen werden kann, führt Sovova die Koaleszenz auf turbulente, stochastisch verteilte Kollisionen zurück. Die Geschwindigkeit  $v$  der Tropfen errechnet sich dann aus der Energiedissipation und dem Tropfendurchmesser.

$$v \sim \varepsilon^{1/3} \cdot d^{1/3} \quad (22)$$

$$\text{mit: } \varepsilon \sim N^3 \cdot D_R^5 \quad (23)$$

Daraus folgt für die Berechnung der kinetischen Energie der Tropfen

$$\frac{1}{2} \cdot \rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot V_1 \cdot V_1^{2/9} + \frac{1}{2} \cdot \rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot V_2 \cdot V_2^{2/9} \sim E_{kin} \quad (24)$$

$$E_{kin} \sim \rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot (V_1^{11/9} + V_2^{11/9}) \quad (25)$$

Aus den Gleichungen (17) und (25) ergibt sich die Beziehung zur Berechnung der Koaleszenzeffizienz (26), die mit dem ursprünglich entwickelten Modell von Sovova (27) identisch ist [39].

$$\lambda(V_1, V_2) = \exp \left( -c_3 \cdot \frac{\sigma \cdot (V_1^{2/3} + V_2^{2/3})}{\rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot (V_1^{11/9} + V_2^{11/9})} \right) \quad (26)$$

$$\lambda(V_1, V_2) = \exp \left( -c_3 \cdot \frac{\sigma \cdot (V_1^{2/3} + V_2^{2/3}) \cdot (V_1 + V_2)}{\rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot (V_1^{2/9} + V_2^{2/9})} \right) \quad (27)$$

In Abhängigkeit des Tropfendurchmessers kann die Funktion entsprechend Gleichung (28) formuliert werden.

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_3 \cdot \frac{\sigma \cdot (d_1^2 + d_2^2) \cdot (d_1^3 + d_2^3)}{\rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})} \right) \quad (28)$$

### 2.1.2.3 Berechnung der Koaleszenzeffizienz - Das Filmdrainagemodell

Ausgangspunkt des Filmdrainagemodells ist ein von Ross und Curl entwickelter Modellansatz [20], der die nach erfolgter Kollision zur Verfügung stehende Kontaktzeit  $t_{\text{Kontakt}}$  der Tropfen in Beziehung zur erforderlichen Filmdrainagezeit  $t_{\text{Drainage}}$  setzt (29). Übersteigt die Kontaktzeit die Filmdrainagezeit, so steigt die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Koaleszenzereignisses, d.h. der Wert der Koaleszenzeffizienz wird größer. Unter der Annahme, dass Kontakt- und Filmdrainagezeit normal verteilte, stochastische Größen sind, schwankt der Wert für die Koaleszenzeffizienz zwischen Null (keine Koaleszenz) und Eins (vollständige Koaleszenz).

$$\lambda(d_1, d_2) \sim \exp \left( -\frac{t_{\text{Drainage}}}{t_{\text{Kontakt}}} \right) \quad (29)$$

Dieser Ansatz ist allen Filmdrainagemodellen gemeinsam und Ausgangspunkt der weiteren Tropfen-Tropfen-Koaleszenz Modellierung. Die Unterschiede zwischen den Modellen liegen in der Beschaffenheit der Phasengrenzfläche begründet und betreffen nur die Berechnung der Filmdrainagezeit  $t_{\text{Drainage}}$ . Je nach Gestalt der Tropfen, nicht deformierbare oder deformierbare Oberfläche (Abbildung 2), und je nach Beschaffenheit der Phasengrenzfläche, unbeweglich oder beweglich (Abbildung 3), verringert bzw. verlängert sich die Drainagezeit.

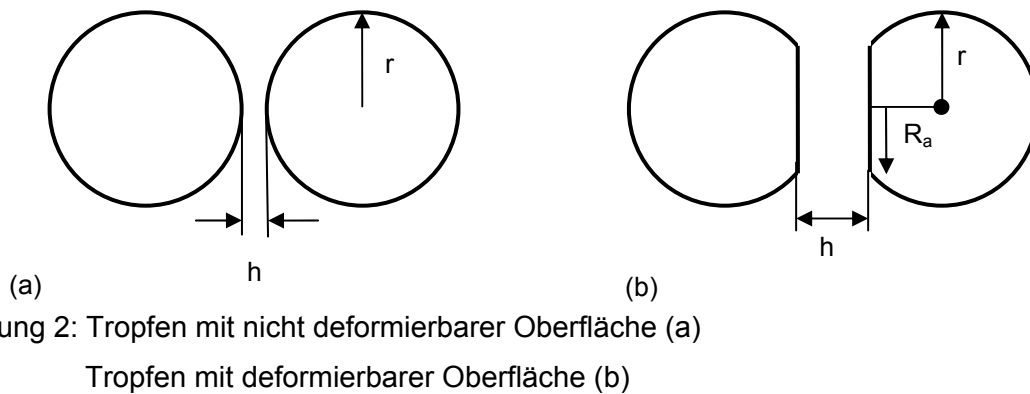


Abbildung 2: Tropfen mit nicht deformierbarer Oberfläche (a)  
Tropfen mit deformierbarer Oberfläche (b)

Die Annahme, dass sich Tropfen bei einer Kollision nicht verformen, ist nur für sehr kleine Tropfen ( $d < 1,0\text{mm}$ ) zulässig [20, 30, 31]. In Dispersionen mit Tropfen im Millimeterbereich hingegen treten Deformationen an der Phasengrenze auf. Das einfachste Modell, das die Deformation berücksichtigt, ist das in Abbildung 2 (b) skizzierte Scheibenmodell. Nähern sich zwei Tropfen an, so bilden sich zwei planparallele Scheiben aus. Die aus der Annäherung der Tropfen resultierende Kontaktfläche wird durch den Radius  $R_a$  charakterisiert. In der Realität kann aber von dieser Annahme nicht ausgegangen werden. Der Tropfen verhält sich nicht wie ein starrer Körper. Vielmehr kann die Tropfenoberfläche dem Druckgradienten im Film nicht standhalten, so dass die ideale Scheibenfläche den herrschenden Druckverhältnissen entsprechend eingedellt wird. Modelle, wie das Dimple-Modell, berücksichtigen dies [40, 41]. Die Klassifizierung, ob Tropfen eine bewegliche oder aber eine teils bzw. nicht bewegliche Phasengrenzfläche besitzen, erfolgt nach dem Viskositätsverhältnis der dispersen zur kontinuierlichen Phase [30], [31, 39]. Starre, d.h. nicht bewegliche Phasengrenzen, treten insbesondere bei mit Tensiden verunreinigten Stoffsystemen auf. Tenside stabilisieren die Phasengrenzschicht. Der Filmausfluss ist laminar und das Strömungsprofil ist von parabolischer Gestalt ohne Schlupf. Flüssigkeitsschichten im Tropfen werden nicht von der ausfließenden kontinuierlichen Phase beeinflusst (Abbildung 3 (a)). Im Falle der Anwesenheit einer Stoffübergangskomponente ist die Phasengrenze im Bereich der Kontaktfläche beweglich (Abbildung 3 (b)). Dies ist auf Konzentrationsunterschiede der Übergangskomponente und die damit verbundenen Grenzflächenspannungsunterschiede entlang der Tropfenoberfläche zurückzuführen (siehe Kapitel 2.3). Beim Ausfluss der kontinuierlichen Phase aus dem Spalt, werden die unter der Tropfenoberfläche befindlichen Flüssigkeitsschichten in Richtung des Filmausflusses mitbewegt. Die Schlupfbedingung ist nicht erfüllt, d.h. die Geschwindigkeit an der Phasengrenze ist ungleich Null. Insbesondere bei sehr sauberen, respektive reinen Systemen, sind die Bedingungen für den in Abbildung 3 (c) dargestellten Fall erfüllt. Die Phasengrenze ist voll beweglich.

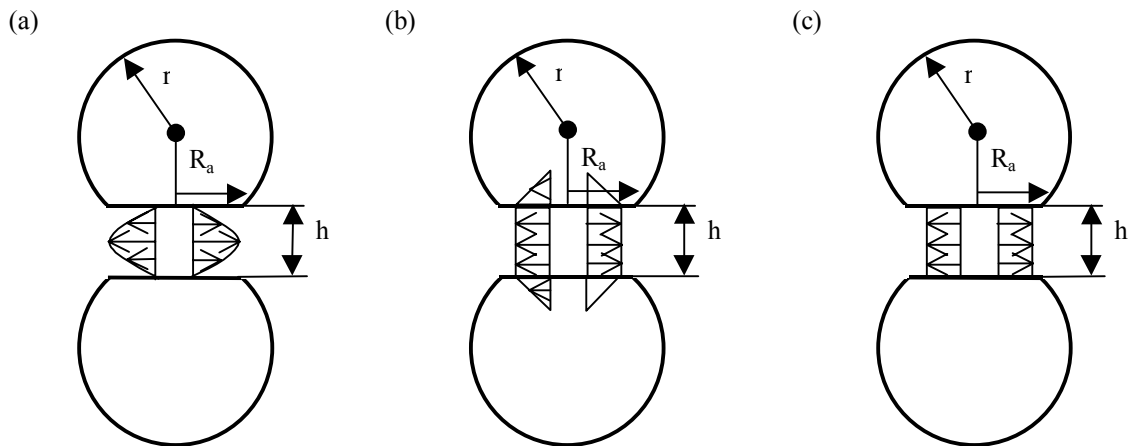


Abbildung 3: Beweglichkeit der Phasengrenzfläche am Beispiel deformierbarer Tropfen

- (a) starre Phasengrenzfläche
- (b) teils bewegliche Phasengrenzfläche
- (c) vollkommen bewegliche Phasengrenzfläche

Der Einfluss von Tensiden, Ionen oder Transferkomponenten auf die Rigidität der Phasengrenzfläche bzw. die Filmdrainage wird bei den genannten Literaturstellen durchaus erwähnt, allerdings berücksichtigen alle genannten Modellannahmen diese Phänomene nicht. Erst seit etwa 5 Jahren beschäftigen sich vereinzelt Arbeitsgruppen mit der Modellierung der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz unter Berücksichtigung des Stoffaustauschs [42] bzw. der Grenzflächenpotenziale [17]. Diese Ansätze basieren auf den in Abbildung 1 aufgeführten Filmdrainagemodellen.

#### A) Berechnung der Filmdrainagezeit $t_{\text{Drainage}}$

Zur Berechnung der Filmdrainagezeit werden die auf die Tropfen einwirkenden Kräfte mit der aus dem Spalt fließenden kontinuierlichen Phase unter Berücksichtigung der Erhaltungsgleichungen in Beziehung gesetzt. Unterschiede zwischen den Modellansätzen zur Beschreibung der Filmdrainage liegen zum einen in der Definition der bei der Tropfenannäherung relevanten Kräfte begründet. Die nachfolgend diskutierten Modelle berücksichtigen lediglich die Strömungskräfte, wohingegen neuere Modellansätze elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte berücksichtigen [17]. Zum anderen werden bei der Herleitung der Filmdrainage die Beschaffenheit und die Gestalt der Phasengrenzfläche in die Modellierung mit einbezogen. Je nach Beschaffenheit der Phasengrenzfläche, d.h. nicht beweglich oder voll beweglich, müssen Funktionsgleichungen zur Beschreibung der Strömung während der Filmdrainage aufgestellt werden, die das Strömungsprofil unter Berücksichtigung der Schlupfbedingungen an der Phasengrenzfläche abbilden können (Abbildung 3). Darüber hinaus ist die Geschwindigkeitsverteilung im Film von der Tropfenoberfläche abhängig, d.h. bei der Berechnung der Filmströmung muss die jeweils vorliegende Gestalt der Tropfen (Kugelgestalt, Ellipsoidgestalt etc) berücksichtigt werden.

Daraus wird ersichtlich, wo das Dilemma bei der Modellierung der Filmdrainage liegt. Es gibt eine Vielzahl an Modellvarianten, die sich durchaus theoretisch ableiten lassen, die aber letztendlich nicht die Einflussparameter, die über die üblichen Stoffdaten hinausgehen, quantifizieren können. So können Tenside in nur geringer Konzentration die Phasengrenzfläche stabilisieren, ohne dass sich die Viskositäten oder aber die Grenzflächenspannung messbar verändern.

Ebenso kann die Anwesenheit einer Transferkomponente die Tropfenform aufgrund der herabgesetzten Grenzflächenspannung beeinflussen, sowie die Beweglichkeit der Phasengrenzfläche erhöhen. Sind darüber hinaus noch Ionen in der Phasengrenzfläche adsorbiert, die neben der Beeinflussung des Stoffaustauschs auch die Koaleszenzvorgänge maßgeblich beeinflussen können, so müssen neben den Strömungskräften auch die elektrostatischen Wechselwirkungskräfte berücksichtigt werden. Die Frage lautet dann:

In welchem Zustand befindet sich das System und welches Modell bildet die Koaleszenzbedingungen korrekt ab?!

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass jedes der angeführten Modelle geeignet ist, die Koaleszenz zu beschreiben, solange es die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz in Abhängigkeit von Tropfengröße und Energieeintrag korrekt wiedergibt. Denn alle nachfolgend angeführten Filmdrainagemodelle beinhalten einen Anpassungsparameter, der letztlich die Koaleszenzneigung eines Systems zum Ausdruck bringt, sofern er ungleich Eins ist.

Am Beispiel des von Coualoglou und Tavlarides entwickelten Modellansatzes zur Beschreibung der Koaleszenzeffizienz für deformierte Tropfen mit unbeweglicher Phasengrenzfläche werden die Modellannahmen, Vereinfachungen und Erweiterungsmöglichkeiten detailliert diskutiert.

- *Tropfen mit deformierbarer Gestalt und nicht beweglicher Phasengrenzfläche*

Auf Basis des von Jeffreys und Davies [43] hergeleiteten Modellansatzes zur Berechnung der Filmdrainagezeit, entwickelten Coualoglou und Tavlarides [20] ein Koaleszenzmodell, das für deformierbare, aber unbewegliche Phasengrenzflächen gültig ist. Jeffreys und Davies leiten einen allgemein gültigen Ansatz zur Berechnung der Filmdrainagezeit für Tropfen mit nicht beweglicher Phasengrenzfläche her [43]. Die Modellvorstellung geht davon aus, dass die Tropfen sich mit einer Geschwindigkeit  $dh/dt$  annähern. Der Flüssigkeitsfilm zwischen den Tropfen fließt radial unter Annahme einer laminaren Strömung mit der Geschwindigkeit  $u(r,z)$  aus. Weitere Annahmen sind, dass das Strömungsprofil von parabolischer Gestalt (Abbildung 3 a) ist, und dass die auf die Tropfen wirkende Kraft  $F$  gleich der vorherrschenden Strömungskraft ist, die aus der dissipierten Energie resultiert.

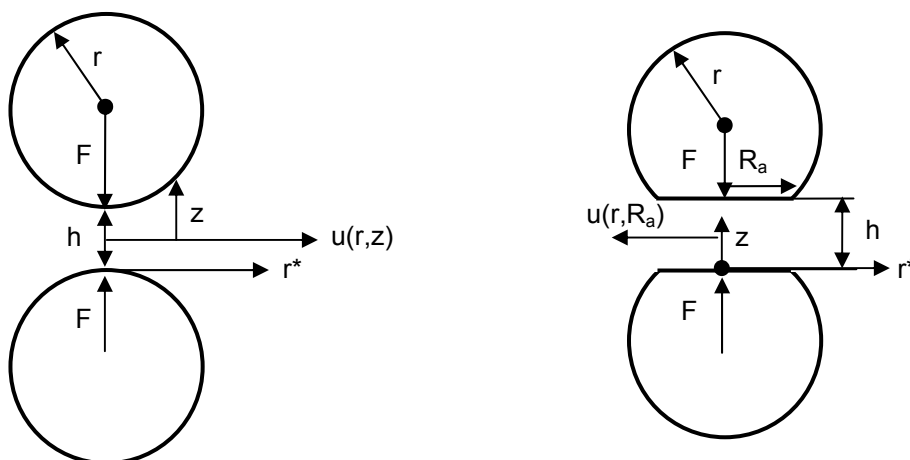


Abbildung 4: Modell der Filmdrainage für Tropfen mit nicht deformierbarer und deformierbarer Tropfenoberfläche

Unter Einbeziehung der getroffenen Annahmen ergibt sich die Annäherungsgeschwindigkeit zweier Tropfen mit unbeweglicher Phasengrenzfläche entsprechend Gleichung (30) zu:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{4 \cdot F}{6 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot \int_0^{R_a} \frac{r^{*3}}{z^3} dr} \quad (30)$$

Für den Fall, dass die Tropfen bei einer Annäherung deformiert werden und die Vereinfachungen des Scheibenmodells angewendet werden, ergibt sich nach Integration von Gleichung (30) der Ausdruck in Gleichung (31).

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{4 \cdot F}{6 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot \frac{1}{z^3} \left[ \frac{1}{4} \cdot (R_a^4 - 0) \right]} \quad (31)$$

mit  $z = h$ , folgt:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2 \cdot F \cdot h^3}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4} \quad (32)$$

Auf dem in Gleichung (32) dargestellten Ansatz baut das Filmdrainagemodell von Coulaoglou und Tavlarides auf.

Nach Trennung der Variablen und anschließender Integration, wird die Filmdrainagezeit entsprechend Gleichung berechnet (38).

$$-\frac{dh}{h^3} = \frac{2 \cdot F}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4} dt \quad (33)$$

$$-\int_{h_0}^{h_{krit}} \frac{dh}{h^3} = \int_{t_0}^t \frac{2 \cdot F}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4} dt \quad (34)$$

$$-\left[ \frac{1}{(-3+1)} \cdot h^{-3+1} \right]_{h_0}^{h_{krit}} = \frac{2 \cdot F}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4} \cdot [t]_{t_0}^t \quad (35)$$

$$-\left[ -\frac{1}{2} \cdot h^{-2} \right]_{h_0}^{h_{krit}} = \frac{2 \cdot F}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4} \cdot [t]_{t_0}^t \quad (36)$$

$$\left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) = \frac{4 \cdot F}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4} \cdot (t - t_0) \quad (37)$$

$$t_{\text{Drainage}} = t - t_0 = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R_a^4}{4 \cdot F} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (38)$$



Die Berechnung des Radius  $R_a$  ergibt sich aus der resultierenden Druckkraft im Film, die proportional zum Tropfeninnendruck ist.

$$F \sim \frac{2 \cdot \sigma}{R} \quad (39)$$

Multipliziert mit der Spaltfläche, ergibt sich die Druckkraft im Film zu

$$F = \pi \cdot R_a^2 \cdot \frac{2 \cdot \sigma}{R} \quad (40)$$

$$R_a^4 = \frac{F^2 \cdot R^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot \sigma^2} \quad (41)$$

$$t - t_0 = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot F^2 \cdot R^2}{4 \cdot F} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (42)$$

Im Falle zweier verschieden großer Tropfen kann der Tropfenradius  $R$  in Form eines reduzierten Radius dargestellt werden.

$$R = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \quad (43)$$

Aus Gleichung (42) und (43) ergibt sich die Film Drainagezeit zu

$$t_{Drainage} = t - t_0 = \frac{3 \cdot \eta_c \cdot F}{16 \cdot \pi \cdot \sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \quad (44)$$

Coulaloglou und Tavlarides treffen weiterhin die Annahme, dass die Kraft, die die Tropfen zusammenhält, proportional zur mittleren Geschwindigkeit des Turbulenzballens ist, der im Größenbereich der Tropfen liegt.

$$F \sim \rho_c \cdot \bar{u}^2 \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \quad (45)$$

$$\text{mit: } \bar{u}^2 \sim \varepsilon^{\frac{2}{3}} \cdot (d_1 + d_2)^{\frac{2}{3}} \quad (46)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (45) und (44) folgt für die Film Drainagezeit entsprechend Gleichung (48).

$$t_{Drainage} = t - t_0 = \frac{3 \cdot \rho_c \cdot \varepsilon^{\frac{2}{3}} \cdot (d_1 + d_2)^{\frac{2}{3}} \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \cdot \eta_c}{16 \cdot \pi \cdot \sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \quad (47)$$

$$t_{Drainage} = t - t_0 = c_2 \cdot \frac{\eta_c \cdot \rho_c \cdot \varepsilon^{\frac{2}{3}} \cdot (d_1 + d_2)^{\frac{2}{3}}}{\sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^4 \quad (48)$$

Werden die Film Drainage- und die Kontaktzeit entsprechend Gleichung (29) miteinander ins Verhältnis gesetzt, so ergibt dies die aus der Literatur bekannte Berechnungsgleichung nach Coulaloglou und Tavlarides zur Ermittlung der Koaleszenzeffizienz (51).

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\frac{\eta_c \cdot \rho_c \cdot \varepsilon^{\frac{2}{3}} \cdot (d_1 + d_2)^{\frac{2}{3}}}{\sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^4}{\frac{(d_1 + d_2)^{\frac{2}{3}}}{\varepsilon^{\frac{1}{3}}}} \right) \quad (49)$$

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\eta_c \cdot \rho_c \cdot \varepsilon}{\sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^4 \right) \quad (50)$$

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\eta_c \cdot \rho_c \cdot \varepsilon}{\sigma^2} \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^4 \right) \quad (51)$$

Physikalisch interpretiert, drückt das Modell von Coulaloglou und Tavlarides aus, dass die Koaleszenz im Falle kleiner Tropfen und vermindertem Energieeintrag verstärkt wird.

Für Tropfen mit partiell beweglicher und vollständig beweglicher Phasengrenzfläche entwickelte Chesters für deformierbare Tropfen die nachfolgend aufgeführten Modellansätze zur Berechnung der Filmdrainagezeit  $t_{\text{Drainage}}$  [30].

- *Tropfen mit deformierbarer Gestalt und partiell beweglicher Phasengrenzfläche [30]*

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2 \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma}{R} \right)^{\frac{3}{2}}}{\pi \cdot \eta_d \cdot F^{\frac{1}{2}}} \cdot h^2 \quad (52)$$

$$t_{\text{Drainage}} = t - t_0 = \frac{\pi \cdot \eta_d \cdot F^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma}{R} \right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}} - \frac{1}{h_0} \right) \quad (53)$$

- *Tropfen mit deformierbarer Gestalt und voll beweglicher Phasengrenzfläche [30]*

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot h}{3 \cdot \eta_c \cdot R} \cdot h^2 \quad (54)$$

$$t_{\text{Drainage}} = t - t_0 = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R}{2 \cdot \sigma} \cdot \ln \left( \frac{h_0}{h_{krit}} \right) \quad (55)$$

- *Tropfen mit nicht deformierbarer und nicht beweglicher Phasengrenzfläche [43]*

Analog zu den Ausführungen für Tropfen mit deformierbarer Oberfläche veröffentlichten Jeffreys und Davies den nachfolgenden Ansatz zur Berechnung der Filmdrainage (56). Da der Tropfen nun eine Kugelgestalt besitzt, ist die Laufkoordinate  $z$  ungleich der Spaltbreite  $h$ .

Wird der Kugelgestalt des Tropfens Rechnung getragen, ergibt sich aus Gleichung (30) die nachfolgende Berechnungsgleichung.

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2 \cdot F \cdot h}{3 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R^2} \quad (56)$$

$$t_{\text{Drainage}} = t - t_0 = \frac{\pi \cdot \eta_c}{F} \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \quad (57)$$

Für Tropfen mit beweglicher Phasengrenzfläche leiten Davis et al. weitere Ansätze zur Berechnung der Filmdrainagezeit her [31].

- *Tropfen mit nicht deformierbarer und teils beweglicher Phasengrenzfläche [31]*

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{F \cdot h^{3/2}}{16,5 \cdot \eta_d \cdot R^{3/2}} \quad (58)$$

$$t_{\text{Drainage}} = t - t_0 = \frac{16,5 \cdot \eta_d \cdot R^{3/2}}{F} \cdot (h_0^{1/2} - h_{\text{krit}}^{1/2}) \quad (59)$$

- *Tropfen mit nicht deformierbarer und voll beweglicher Phasengrenzfläche [31]*

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{F \cdot h}{6 \cdot \pi \cdot \eta_c \cdot R^2} \cdot \left( \frac{1 + 1,65 \cdot \frac{\eta_c}{\eta_d} \cdot \sqrt{\frac{R}{h}} + 0,43 \cdot \left( \frac{\eta_c}{\eta_d} \cdot \sqrt{\frac{R}{h}} \right)^2}{1 + 0,38 \cdot \frac{\eta_c}{\eta_d} \cdot \sqrt{\frac{R}{h}}} \right) \quad (60)$$

## B) Berechnung der Kontaktzeit $t_{\text{Kontakt}}$

Für gerührte Dispersionen wird zur Berechnung der Kontaktzeit ein Ansatz von Levich verwendet [20]. Die Kontaktzeit entspricht der Lebensdauer des die Tropfen umhüllenden Wirbels und wird mit Gleichung (61) berechnet.

$$t_{\text{Kontakt}} = \frac{(d_1 + d_2)^{2/3}}{\varepsilon^{1/3}} \quad (61)$$

## 2.2 Experimentelle Bestimmung von Koaleszenzraten in Flüssig-Flüssig-Systemen

In den vergangenen 40 Jahren wurden zahlreiche Versuchstechniken zur experimentellen Bestimmung von Koaleszenzraten in Flüssig-Flüssig-Systemen entwickelt (Abbildung 5). Je nach Forschungsschwerpunkt wurden Versuchsaufbauten realisiert, die es ermöglichen, die Vorgänge bei der Film-Drainage zwischen zwei Tropfen im Detail zu untersuchen (Kapillarmethodik), oder aber die es ermöglichen, die Koaleszenzraten in technischen Geometrien für Simulationsrechnungen zu bestimmen (Rührkessel- und Kolonnenuntersuchungen). Eine Sonderstellung nehmen die Untersuchungen in der Venturizelle ein, die es erlauben die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz in einem Tropfenschwarm isoliert zu betrachten.

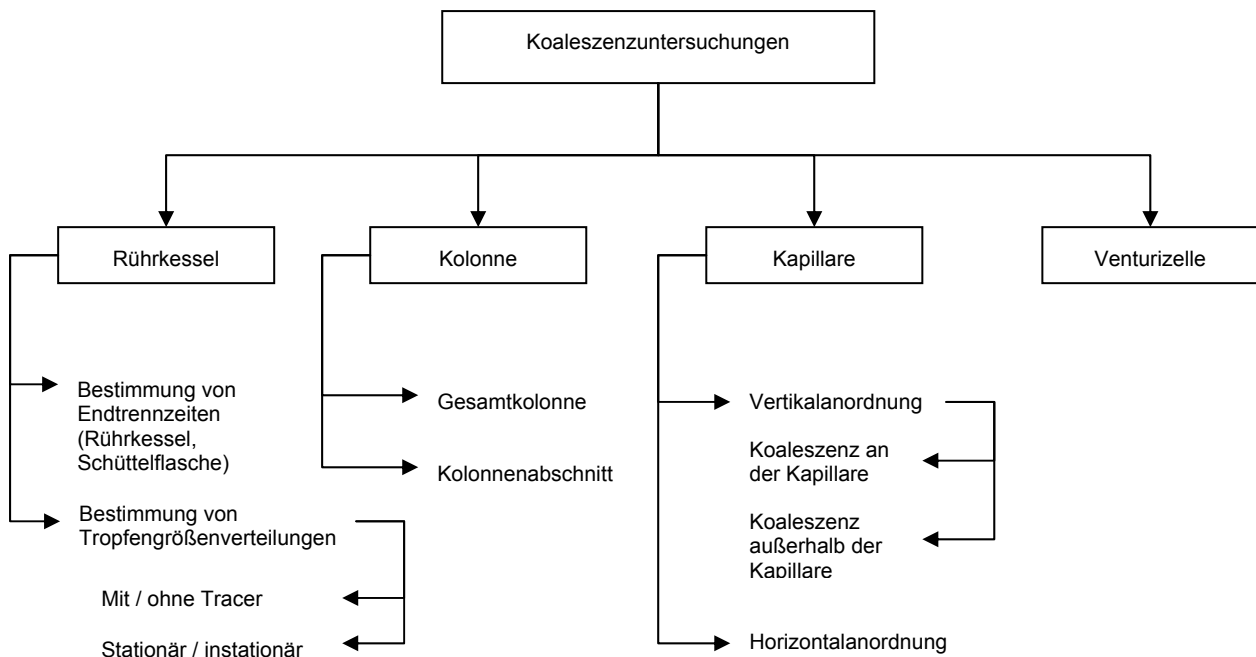


Abbildung 5: Übersicht zum experimentellen Zugang von Koaleszenzraten in Flüssig-Flüssig-Systemen

Der Koaleszenzvorgang zwischen zwei Tropfen kann nach dem derzeitigen Stand des Wissens lediglich auf zwei Arten isoliert betrachtet werden. Zum einen ist es möglich die Koaleszenz zweier Einzeltropfen, die über zwei örtlich nahe beieinander liegende Kapillaren gebildet werden, zu untersuchen. Während der Untersuchung verbleiben die Tropfen entweder an den Kapillaren, bis sie infolge Koaleszenz von den Kapillaren abgerissen werden [44] oder aber, der Abriss der Tropfen an den Kapillaren wird realisiert und die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz beim Aufstieg durch ein Rohr untersucht [45]. Mit dieser Methodik kann der Koaleszenzvorgang zweier Einzeltropfen direkt in Abhängigkeit von Tropfengröße, Stoffaustausch und Stoffdaten untersucht werden. In der Literatur wurden auch horizontale Kapillaranordnungen realisiert, die es darüber hinaus auch erlauben, die Koaleszenz von Tropfen in Abhängigkeit von Aufprallwinkel und Aufprallgeschwindigkeit mit einer Hochgeschwindigkeitskamera zu quantifizieren [46]. Nachteil der beschriebenen Kapillaranordnungen ist letztendlich die fehlende Berücksichtigung des Energieeintrags und des Hold-up auf die Koaleszenz. Letzteres kann durch die Untersuchung der Koaleszenz im Strömungsfeld einer Venturizelle berücksichtigt werden. Tropfen definierter Größe und Anzahl können durch Einstellung des Volumenstroms der kontinuierlichen Phase im Bereich des engsten Querschnitts der Venturizelle gehalten werden [11]. Durch diese Versuchsanordnung gelingt es, die Koaleszenz in einem Tropfenschwarm isoliert zu betrachten.

Der Nachteil der vorgestellten Methoden liegt aber in der fehlenden Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf einen technisch relevanten Apparat. Deshalb verfolgen seit den 60er und 70er Jahren zahlreiche Forschungsgruppen das Ziel, die Koaleszenzraten in technischen Geometrien, insbesondere in einstufigen Rührkesseln, zu quantifizieren [20, 47-53]. Grundsätzlich begegnen die Experimentatoren dem bereits angesprochenen Dilemma, aus einer gemessenen Tropfengrößenverteilung die Koaleszenzrate zu bestimmen, obgleich Tropfenzerfall und Tropfenkoaleszenz in einem realen Apparat parallel auftreten. Experimentell wurde dieses Problem durch die Einführung so genannter Tracermethoden gelöst. Zur Quantifizierung der Koaleszenzereignisse wird einer Fraktion der dispersen Phase ein Tracer bekannter Konzentration (zumeist Farbstoff) zugegeben, die dann zusammen mit einer weiteren, nicht modifizierten Fraktion, in einem Rührbehälter dispergiert wird. Eine Konzentrationsänderung kann nur dann eintreten, wenn Tropfen unterschiedlicher Tracerkonzentration koaleszieren. Somit ist die Änderung der Tracerkonzentration ein direktes Maß für die Anzahl der Koaleszenzereignisse in der Dispersion. Zu Beginn der Entwicklung wurde die Konzentrationsänderung der gesamten Dispersion im Rührbehälter oder aber die einer aus dem Behälter gezogenen Probe ermittelt. Madden und Damerell [49] bzw. Shiloh et al. [50] untersuchten mit dieser Methodik die Koaleszenz in einem stationär betriebenen Rührkessel. Darauf basierend entwickelten Verhoff et al. [53] bzw. Bae und Tavlarides [47] diese Versuchstechnik dahingehend weiter, dass sie aus einem wiederum stationär betriebenen Rührkessel über eine Kapillare Tropfen entnahmen und mit einer geeigneten Messtechnik die Tropfengrößenverteilung mit der dazugehörigen Tracerkonzentration zeitlich detektieren konnten. Mit einer vergleichbaren Versuchstechnik ermittelte Shinnar [51] nach einer schlagartigen Störung des Energieeintrages die Änderung der Tropfengrößenverteilung einer farblich markierten Tropfenfraktion. Die Störung wird durch eine Drehzahlminderung des Rührers hervorgerufen, die dann zu einer zeitlichen Änderung der Tropfengrößenverteilung infolge Koaleszenz führt. Mit der daraus resultierenden zeitlichen Konzentrationsänderung des Farbstoffs im Tropfen konnte Shinnar auf die Koaleszenzrate schließen.

Wenngleich nachgewiesen wurde, dass die eingesetzten Substanzen charakteristische Stoffdaten (Grenzflächenspannung) nicht nachhaltig beeinflussen, so ist es nicht auszuschließen, dass eine Anlagerung der Substanzen in der Phasengrenzschicht das Koaleszenzverhalten beeinflussen [14-17, 37]. Darüber hinaus erfordert die Tracermethodik einen erheblichen experimentellen Aufwand [13]. Entsprechend der Fortschritte in der numerischen Lösung von Populationsbilanzen und der zunehmend zur Verfügung stehenden Rechnerkapazität wurde deshalb in den 90er Jahren von der Tracermethodik Abstand genommen. Experimentell wurden in einem stationär oder instationär betriebenen Rührkessel Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit von Betriebs- und Stoffdaten vermessen [47, 48]. Unter Lösung einer diskreten Tropfen-Populations-Bilanz-Gleichung wurden die simulierten Tropfengrößenverteilungen an die experimentell bestimmten Verteilungen unter Variation der in dem Koaleszenzmodell vorhandenen Konstanten angepasst. Mit der Lösung des so genannten inversen Problems beschäftigten sich insbesondere Wright und Ramkrishna [37, 54] bzw. Laso et al. [55] ausführlich.

Analog zu den Untersuchungen im Rührkessel wurden zur Bestimmung der Koaleszenzraten in Extraktionskolonnen vergleichbare Versuchstechniken eingeführt. Für eine Extraktionskolonne des Typs RDC (DN 150) konnten Köhler et al. [13] Koaleszenzraten direkt aus der Messung stationärer bivarianter Tropfengrößen- und Tropfenkonzentrationsverteilungen durch Anpassung an ein einfaches, diskretes Tropfen-Populations-Bilanz-Modell ermitteln. Die gleiche Vorgehensweise realisierten Hamilton und Pratt [56] für eine Füllkörperkolonne. Aus experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen ohne Tracerzusatz bestimmten auch Mohanty und Vogelpohl [38] für eine pulsierte Siebbodenkolonne bzw. Kentish et al. [35] für eine gerührte Kolonne vom Typ Kühni, Zerfalls- und Koaleszenzparameter durch die Lösung des oben beschriebenen inversen Problems.

### 2.3 Einflussgrößen auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz

Die Koaleszenzneigung eines Systems ist von einer großen Anzahl von Parametern abhängig. In Abbildung 6 sind die maßgeblichen Einflussfaktoren im Überblick aufgeführt. Demnach wird die Tropfenkoaleszenz durch die thermodynamischen Zustandsgrößen (Systemdaten), die Betriebs- und die Geometriedaten bestimmt.

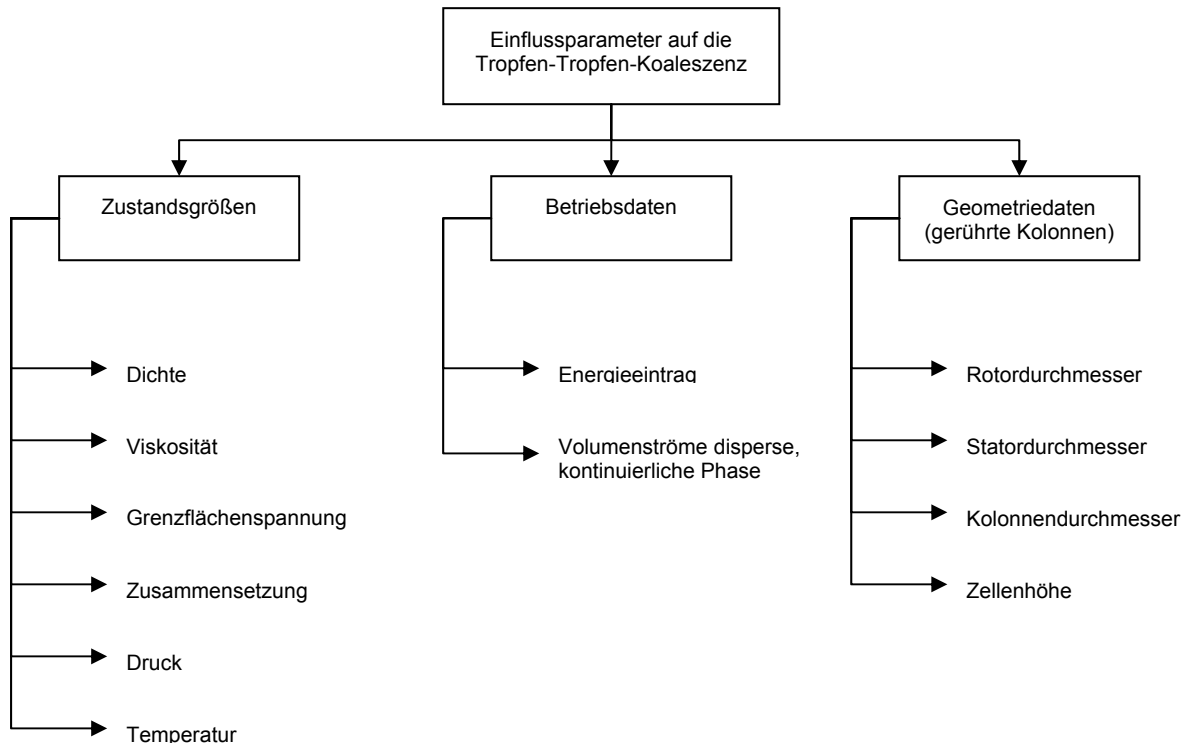


Abbildung 6: Übersicht der Einflussfaktoren auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz für eine gerührte Extraktionskolonne

- **Geometriedaten**

Der Einfluss der Geometrie auf die Koaleszenz in einem technischen Apparat ist direkt mit den Betriebsdaten gekoppelt. Insbesondere beim Scale-up von Kolonnen – unabhängig davon welches Kriterium ( $w_{tip} = \text{konst.}$  oder  $P/V = \text{konst.}$ ) zur Anwendung kommt – wird sich der Ingenieur bei der Auslegung eines gerührten Apparates der Geometrie Problematik bewusst. Letztendlich unterstützt die Geometrie eines Apparates die Wirkung der eingebrachten Energie. So bewirken bspw. kleine Kompartimente (Rührzellen) im Vergleich zu großen, eine erhöhte Zerfallswahrscheinlichkeit bei identischem Energieeintrag.

- **Betriebsdaten**

Die Tropfengrößenverteilung und der daraus resultierende Hold-up werden in einem technischen Apparat durch den Energieeintrag und die Belastung bestimmt. Werden in einem Apparat hohe Energieeinträge realisiert, so bedeutet dies in der Regel, dass die mittlere Tropfengröße klein und der Hold-up bei entsprechend hohen Dispersphasenflüssen groß ist. Grundsätzlich gilt, dass im Vergleich zu gut koaleszierenden Systemen, sich schlecht koaleszierende Systeme durch eine kleinere mittlere Tropfengröße und einen höheren Hold-up auszeichnen [16, 22, 57].

### • Zustandsgrößen

Jeffreys und Davies [43] geben einen umfassenden und fundamentierten Einblick über die Wirkungsweise der thermodynamischen Zustandsgrößen auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz. Die Autoren konstatieren, dass die Koaleszenzneigung eines Systems mit zunehmendem Dichteunterschied und abnehmender Grenzflächenspannung aufgrund von Deformationen an der Phasengrenzfläche abnimmt. Ebenso ergibt sich eine verminderte Anzahl von Koaleszenzereignissen, wenn das Viskositätsverhältnis von kontinuierlicher zu disperser Phase erhöht wird. Infolge der erhöhten Viskosität der kontinuierlichen Phase muss nicht nur eine größere, sondern auch eine länger zur Verfügung stehende Kraft  $F$  auf die Tropfen einwirken, um die Filmdrainage realisieren zu können.

Einen weiteren, aber nicht zu unterschätzenden Einfluss, hat die stoffliche Zusammensetzung des Systems auf das Koaleszenzverhalten von Tropfen. Während die Auswirkungen bei der Anwesenheit einer Übergangskomponente unter Stoffaustauschbedingungen bekannt und gut verstanden sind [2, 9, 42, 43, 45, 58, 59], ist die Wirkung von Ionen oder Dipolen auf die Koaleszenz bisher noch nicht eindeutig geklärt [14-17, 22, 43, 49, 60, 61]. Koaleszenzuntersuchungen unter Stoffaustauschbedingungen haben gezeigt, dass beim Übergang der Transferkomponente von der dispersen in die kontinuierliche Phase die Koaleszenz erheblich verstärkt wird, wohingegen die umgekehrte Stoffaustauschrichtung die Koaleszenz von Tropfen behindert. Dies ist auf die vorliegenden Konzentrations- bzw. die daraus resultierenden Grenzflächenspannungsgradienten in der kontinuierlichen Phase zurückzuführen. Im Falle des Stoffübergangs von der dispersen zur kontinuierlichen Phase reichert sich die Übergangskomponente im Bereich des Drainagefilms der kontinuierlichen Phase mit der Transferkomponente am stärksten an. Dies führt zu einer lokalen Abnahme der Grenzflächenspannung. Aufgrund des vorliegenden Gradienten kommt es zu einer Bewegung der Phasengrenzfläche von dem Flüssigkeitszwickel startend, in Richtung Bulkphase (Abbildung 7).

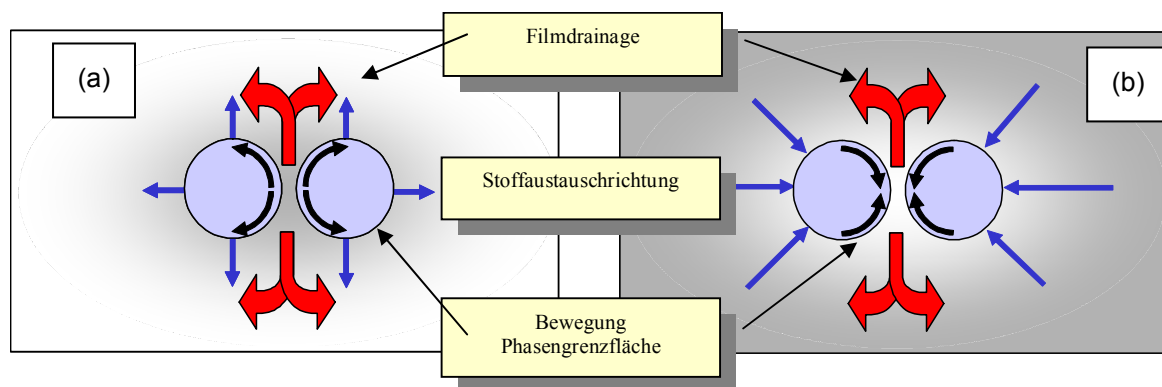


Abbildung 7: Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf die Filmdrainage

- (a) Stoffaustausch d nach c
- (b) Stoffaustausch c nach d

Bei umgekehrter Stoffaustauschrichtung bildet sich im Zwickel ein Konzentrationsminimum bzw. ein Grenzflächenspannungsmaximum aus, so dass sich ein Fluss in der Phasengrenzfläche entgegen der Filmdrainage einstellt, der diese stark behindert (Abbildung 7). Die Wahl der dispergierten Phase ist dabei irrelevant [59].

Der Einfluss von Grenzflächenpotenzialen auf das Koaleszenzverhalten von Flüssig-Flüssig-Systemen, zumeist durch Ionen in der Phasengrenzschicht induziert, wird dahingegen konträr diskutiert, da sich die Ergebnisse verschiedener Autoren teilweise widersprechen. Grundsätzlich haben Untersuchungen in Gas-Flüssig- [62-64] und in Flüssig-Flüssig-Systemen gezeigt [14-16, 26, 43, 60, 61, 65], dass Ionen einen erheblichen Einfluss auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz haben. In wässrigen Systemen sind oftmals Elektrolyte unterschiedlicher Art und Konzentration vorhanden. Bereits durch die Lösung von Kohlenstoffdioxid im Wasser sind diese sowohl in Gas-Flüssig- als auch in Flüssig-Flüssig-Systemen stets präsent [16].

So untersuchten Pfennig und Schwerin [65] das Koaleszenzverhalten von 1-Butanol in Wasser unter Zugabe von Natriumchlorid bzw. Natriumbromid. In einer handelsüblichen Laborflasche wurden Schüttelversuche mit Salzkonzentrationen zwischen  $c_{\text{Start}} = 10^{-6}$  mol/l und  $c = 1$  mol/l realisiert. Die Untersuchungen ergaben für Lösungen beider Salzarten, dass die Koaleszenzzeit mit zunehmender Salzkonzentration bis zu einer Konzentration von etwa  $c = 10^{-2}$  mol/l zunahm. In diesem Konzentrationsbereich ermittelten die Autoren eine um den Faktor 1000 erhöhte Koaleszenzzeit. Eine weitere Konzentrationserhöhung bewirkte eine rapide Abnahme der Phasentrennzeit und entsprach im Rahmen der Messgenauigkeit etwa derjenigen der ursprünglichen Startkonzentration  $c_{\text{Start}} = 10^{-6}$  mol/l.

Stevens et. al untersuchten das Koaleszenzverhalten von polaren (n-Butylacetat) und unpolaren (Toluol) Lösungsmitteltropfen unter Variation von Salzart und Salzkonzentration in einer wässrigen Lösung an einer planaren Phasengrenzschicht [61]. Die gemessenen Koaleszenzzeiten der unpolaren Toluoltropfen waren im Gegensatz zu den polaren Butylacetattropfen unabhängig von Konzentration und Salzart. Im Falle der Messreihen mit Butylacetat ergab sich, dass die Koaleszenzrate mit zunehmender Salzkonzentration zunimmt, und zudem abhängig von der Salzart ist. Einen anderen Weg bestritten Pacek et al. [60]. Sie untersuchten die Änderung der Tropfengrößenverteilung in einem Rührbehälter nach einem plötzlichen Drehzahlwechsel ( $N_1 > N_2$ ) in einer Chlorbenzol/Wasser Dispersion. In Abhängigkeit der Dispergierrichtung (w/o oder o/w) wurde durch die Zugabe einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung ( $c = 0,1$  mol/l) im Vergleich zur reinen wässrigen Phase der Einfluss des Salzes auf das Koaleszenzverhalten untersucht. Aus den gemessenen Tropfengrößenverteilungen interpretierten die Autoren, dass im Fall der dispergierten organischen Phase, der Einfluss der salzhaltigen wässrigen Phase auf die Koaleszenz vernachlässigbar gering ist. Sie führten dies auf die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der Phasen zurück. Im Fall, dass die organische Phase dispergiert wird, besitzt die kontinuierliche wässrige Phase eine weitaus höhere Dielektrizitätskonstante als die Organik. Wird dem Wasser Salz zugegeben, so erhöht sich zwar die Dielektrizitätskonstante des Wassers, die Wirkung auf die Größe der elektrostatischen Wechselwirkungskräfte in der Phasengrenzschicht ist aber sehr gering. Daraus resultiert letztendlich, dass das Koaleszenzverhalten des Systems nahezu unverändert ist. Wird die umgekehrte Dispergierrichtung realisiert, d. h. wässrige Tropfen werden in eine organische Phase mit geringer Dielektrizitätskonstante dispergiert, so bewirkt eine Salzzugabe zur wässrigen Phase eine zusätzliche Adsorption von Ionen auf der Tropfenseite. Dies führt entsprechend der Doppelschichttheorie zu einer Erhöhung des Grenzflächenpotenzials, mit der Folge, dass die elektrostatischen Abstoßungskräfte zunehmen und die Koaleszenz im Vergleich zur reinen wässrigen Phase vermindert ist. Die Wirkung von induzierten Ion-Dipol bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt. Neben der Elektrolytkonzentration bestimmt auch der eingestellte pH-Wert das Koaleszenzverhalten eines Systems. Übereinstimmend wurde festgestellt, dass eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer verminderten Koaleszenzrate führt [16, 22, 61]. Hydroxidionen reichern sich bevorzugt an der Phasengrenzfläche von Organiktropfen an [16] und erhöhen damit das resultierende Grenzflächenpotenzial.



Die aufgeführten Beispiele zeigen die Komplexität der Wechselwirkungen an der Phasengrenzfläche. Neben der Elektrolytkonzentration, dem pH-Wert und der daraus resultierenden Ionenstärke des Systems sind die Ionenart (Größe und Ladung), die Art des Lösungsmittels (polar / unpolar) und die Dispergierrichtung von großer Bedeutung für das Koaleszenzverhalten von Tropfen.

Obgleich die experimentellen Befunde gegensätzlich erscheinen, lassen sich die Unterschiede teilweise mit Hilfe der Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) erklären. Im Falle, dass sich zwei organische Tropfen annähern, wirken ohne Berücksichtigung der Strömungskräfte (!) Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Die Anziehungskräfte wirken zwischen ungeladenen Atomen bzw. Molekülen. Atome bilden kurzlebige Dipole. Es kommt zu einer unsymmetrischen Ladungsverteilung innerhalb des Atoms. Eine Seite des Atoms weist eine stärkere Ladung auf als die andere. Diese Ladungsverschiebung kann synchron bei zwei Atomen auftreten. Nähern sich diese Atome an, wirken ab einem bestimmten Abstand die so genannten van der Waals'schen Anziehungskräfte. Abstoßend wirkt die elektrochemische Doppelschicht. Durch Ionenaustausch zwischen disperser und kontinuierlicher Phase, durch Ladungstrennung, durch ionische Verunreinigungen (Tenside) oder durch Adsorption von Ionen an der Grenzfläche kommt es zu einem Ladungsüberschuss auf der Tropfenoberfläche, wodurch sich das für die Abstoßung verantwortliche Grenzflächenpotenzial  $\psi_0$  ausbildet [15-17, 22, 26, 37, 41, 46, 49, 60, 61, 63-69]. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bevorzugt Anionen an der Tropfenoberfläche anlagern, was aus der besseren Löslichkeit der Anionen in der organischen Phase resultiert [14, 16, 70]. Um nach außen Elektroneutralität zu wahren, baut sich um diese so genannte innere HELMHOLTZ-Schicht eine äußere HELMHOLTZ-Schicht aus Kationen auf. Ist die Kationenkonzentration gering oder aber die Wirkung aufgrund einer Hydratation der Ionen eingeschränkt, so kann die Elektroneutralität innerhalb dieser Schicht nicht vollständig hergestellt werden. Es bleibt ein Restpotenzial, das als diffuses Potenzial  $\psi_D$  bezeichnet wird. Demnach besteht die elektrochemische Doppelschicht aus drei Bereichen (Abbildung 8), die innere und äußere Helmholtzschicht (Sternschicht), die den starren Teil der Doppelschicht repräsentieren und die diffuse Schicht, die sich ähnlich einer Ionenwolke um den Tropfen herum ausbildet, um die Elektroneutralität zu gewährleisten.

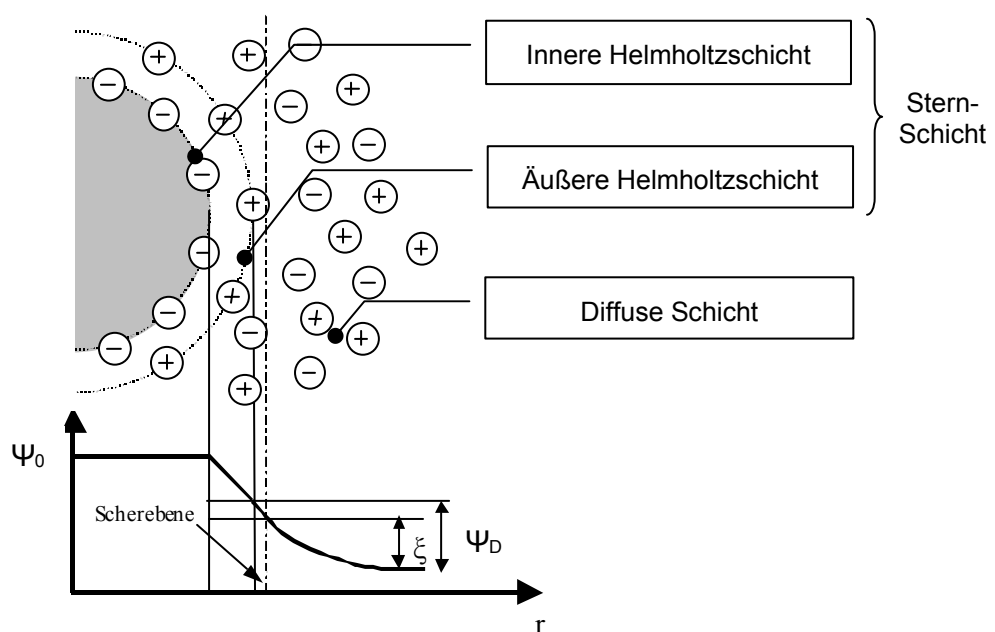


Abbildung 8: Die elektrochemische Doppelschicht [67, 71]

Das Grenzflächenpotenzial  $\psi_0$  kann messtechnisch nicht direkt erfasst werden. Zur Beurteilung der Grenzschicht zieht man deshalb das Zetapotenzial  $\xi$  heran. Das Zetapotenzial  $\xi$  stellt einen Näherungswert dar und entspricht in etwa dem diffusen Potenzial  $\psi_D$ , da sich bei der Teilchenwechselwirkung nur die diffusen Teile der Doppelschichten überlappen, so dass die Wechselwirkungen im Wesentlichen durch das diffuse Potenzial  $\psi_D$  bestimmt werden. Das Zetapotenzial wird durch diffuse Ladungsträger außerhalb der beiden HELMHOLTZ-Schichten bestimmt [67, 69, 71].

Die zwischen zwei Tropfen wirkende Kraft  $F$  setzt sich entsprechend der DLVO-Theorie aus der van der Waals Kraft  $F_{vdW}$  als Anziehungskraft und der elektrostatischen Abstoßungskraft  $F_{el}$  zusammen. Darüber hinaus können sich aber auch infolge von Hydratationen sterische Barrieren ausbilden, die über eine weitere Abstoßungskraft  $F_{st}$  berücksichtigt werden können, so dass die Resultierende der Kräfte entsprechend Gleichung (62) formuliert werden kann.

$$F = \underbrace{F_{vdW} + F_{el}}_{\text{DLVO}} + F_{st} \quad (62)$$

$$F_{vdW} = \frac{H}{6 \cdot \pi \cdot h^3} \cdot \pi \cdot R_a^2 \quad (63)$$

$$F_{el} = \frac{6400 \cdot \pi \cdot N_i \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot R}{\kappa} \left( \frac{\exp\left(\frac{z_i \cdot e \cdot \psi_0}{2 \cdot k \cdot T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{z_i \cdot e \cdot \psi_0}{2 \cdot k \cdot T}\right) + 1} \right)^2 \cdot \exp(-\kappa \cdot h) \quad (64)$$

Nach der DLVO-Theorie dominieren die Abstoßungs- über die Anziehungskräfte, wenn die Resultierende aus anziehenden und abstoßenden Kräften positiv ist. Hohe abstoßende Kräfte erhält man zwischen Tropfen mit hohem Grenzflächenpotenzial oder bei geringer Ionenstärke [65]. Durch die Zugabe von Elektrolyten wird die Adsorption von Kationen in der äußeren Helmholtzschicht verstärkt und die Dicke der diffusen Schicht nimmt entsprechend der DLVO-Theorie ab. In Abbildung 9 sind die Anziehungs- und Abstoßungskräfte bzw. die Resultierende in Abhängigkeit des Tropfenabstandes qualitativ aufgetragen. Der Fall (a) repräsentiert ein reines System mit einer geringen Elektrolytkonzentration ( $c < 10^{-4}$  mol/l). Auf Grund der geringen Ionenstärke des Systems stehen nicht genügend Kationen zur Verfügung, um das Grenzflächenpotenzial über der Sternschicht abzubauen. Ein Teil der Kationen lagert sich direkt in der äußeren Helmholtzschicht an, wohingegen ein anderer Teil sich diffus verteilt. Eine Zunahme der Ionenstärke und der Ionenwertigkeit bewirkt eine forcierte Einstellung der Elektroneutralität im Bereich der Stern-Schicht, was zudem mit einer rapiden Abnahme der diffusen Schichtdicke  $a$  einhergeht (65), obgleich eine Erhöhung der Ionenstärke auch eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten der wässrigen Phase zur Folge hat.

$$a = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}{e^2 \cdot N_A \cdot \sum C_i \cdot z_i^2}} \quad (65)$$

Diese Systeme verhalten sich dann so, als ob nur noch die starre Stern-Schicht (innere und äußere Helmholtzschicht) vorhanden wäre. Die Abnahme der diffusen Schicht bewirkt eine Abnahme in der Reichweite der elektrostatischen Abstoßungskraft, so dass die van der Waals Anziehungskräfte immer mehr zum Tragen kommen (Abbildung 9 (b)).

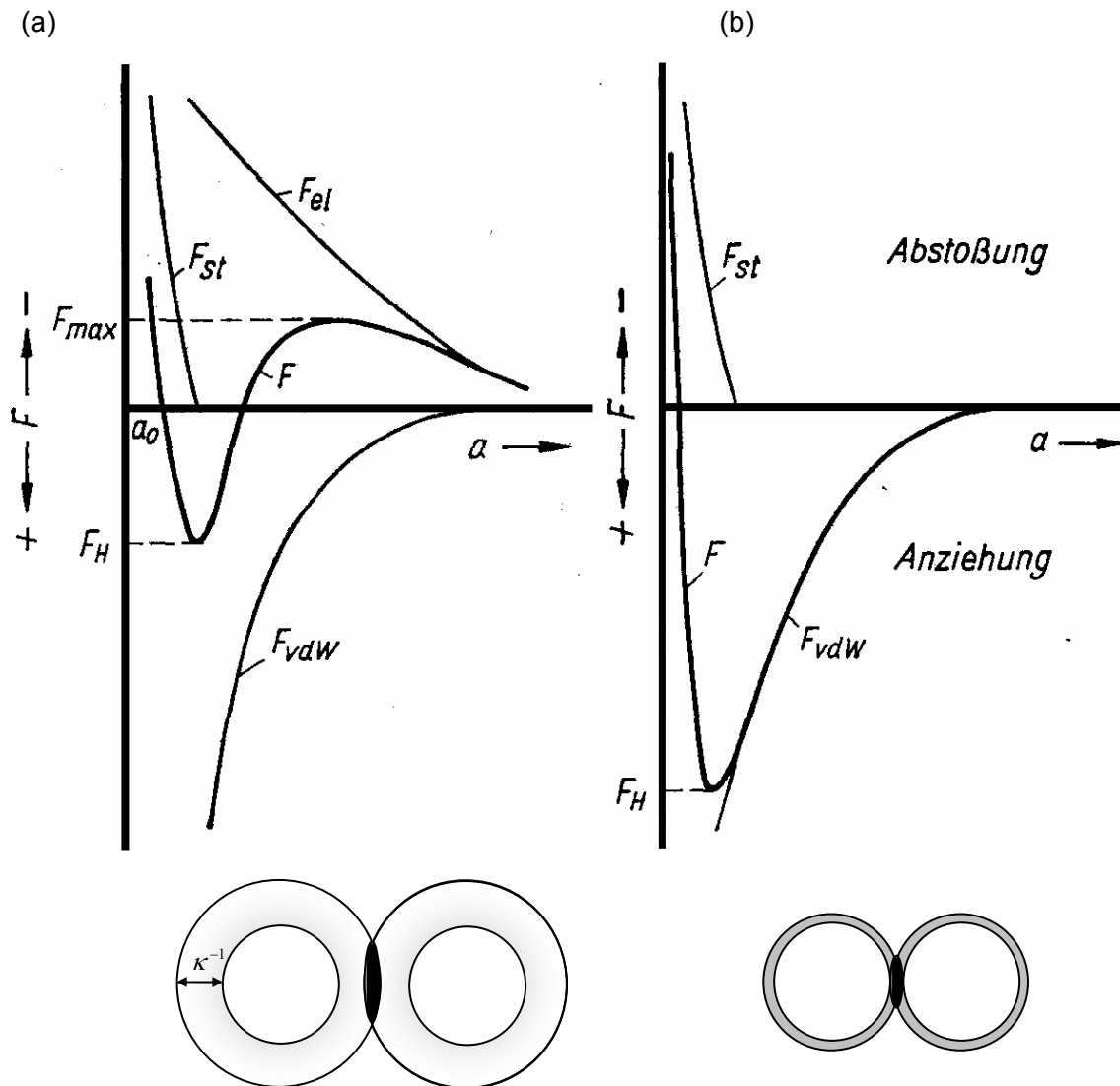


Abbildung 9: Wechselwirkungskraft  $F$  in Abhängigkeit der Ionenstärke

- (a) bei geringer Ionenstärke, Dicke der diffusen Schicht um  $\kappa^{-1}$  ausgedehnt
- (b) bei hoher Ionenstärke, Dicke der diffusen Schicht durch Elektrolytzugabe komprimiert

Ist die Koaleszenz, wie im Falle des von Stevens et al. untersuchten n-Butylacetats, trotz Salzzugabe vermindert [61], so kann dies auf die Hydratation der Kationen oder aber auf Anionen, die als Strukturbildner fungieren, zurückgeführt werden. Durch die Hydratation der Kationen, induziert durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen, wird die Wirkung der positiven Ionen zur Einstellung der Elektroneutralität in der Stern-Schicht vermindert. Als Strukturbildner treten insbesondere Anionen mit kleinen Ionenradien auf, d.h. sie treten mit den umgebenden Wassermolekülen in Wechselwirkung und unterstützen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Die erhöhte Ordnung innerhalb des Molekülverbandes immobilisiert die Moleküle und hemmt somit die Filmdrainage [68]. Dies führt zu einer zusätzlichen Barriere, die den Filmausfluss behindert, obgleich von der DLVO-Theorie her, die Filmdrainage beschleunigt sein müsste. Dahingegen wirken Anionen mit großen Ionenradien, wie bspw. Iodide, als Strukturzerstörer, die die Koaleszenz beschleunigen, was wiederum auch die Messungen von Stevens et al. bestätigen.

Die Gegebenheiten an der Phasengrenzfläche sind letztendlich auch für eine Mehrzahl der Reproduktionsschwierigkeiten von Koaleszenzuntersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen bei Verwendung vermeintlich gleicher Stoffsysteme verantwortlich. Insbesondere dann, wenn einem Flüssig-Flüssig-System keine Energie durch entsprechende Rührorgane von außen zugeführt wird, dominieren die beschriebenen Wechselwirkungskräfte die Koaleszenz. Davon betroffen sind die Koaleszenzuntersuchungen an den Kapillaren, in Leerrohren wie der Venturizelle und die entsprechenden Rührkessel- bzw. Schüttelflaschenuntersuchungen zur Bestimmung von Phasenendtrennzeiten. In technischen Geometrien sind die angesprochenen Wechselwirkungskräfte aber auch stets präsent und keineswegs vernachlässigbar. Sind Abstoßungskräfte dominant (Abbildung 9(a)), so muss eine erhöhte kinetische Energie aufgewendet werden, um die durch die diffuse Schicht weit reichenden elektrostatischen Abstoßungskräfte zu überwinden, so dass die anziehenden van der Waals Kräfte zum Tragen kommen (Abbildung 9). Die Erkenntnis bestimmter Autoren, dass mit erhöhtem Energieeintrag die Koaleszenzwahrscheinlichkeit von Tropfen steigt [34, 37, 39, 49, 72, 73], kann auf die geschilderten Wechselwirkungskräfte zurückgeführt werden. Andere Autoren negieren dies wiederum und stellen unter Beweis, dass die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz durch einen erhöhten Energieeintrag vermindert ist [11, 20, 35, 51, 74]. Die auftretenden Phänomene sind dann miteinander in Einklang zu bringen, wenn die Versuchsbedingungen genau analysiert werden. Es ist unter Berücksichtigung der Vielzahl an Einflussparametern (Abbildung 6) nicht verwunderlich, dass unterschiedliche Ergebnisse erzielt worden sind. So wurden die Untersuchungen für einen Apparatetyp, aber in unterschiedlichen Geometrien, bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Phasenverhältnis, Hold-up, Drehzahl, Temperatur, Stoffsystem) durchgeführt. Unterschiede für identische Versuchsbedingungen (gleicher experimenteller Aufbau und gleiche Betriebsdaten) bei gleichen Stoffsystemen sind zumeist auf unterschiedliche Chemikalien- und Wasserqualitäten zurückzuführen. Bereits Steiner weist in seiner Arbeit im Jahr 1996 darauf hin, dass verschiedene Chemikalienqualitäten (Synthese- oder Analysenqualität) ein unterschiedliches Koaleszenzverhalten aufweisen [22], obgleich die charakteristischen Stoffdaten identisch sind. Dies ist auf ionische Verunreinigungen, bedingt durch das jeweilige Produktionsverfahren, zurückzuführen. Verunreinigungen können aber auch von außen eingetragen werden. Henschke wies in Versuchen zum Tropfenaufstieg nach, dass sich die gemessenen Tropfenaufstiegsgeschwindigkeiten von reinen Systemen in Abhängigkeit der Standzeit des Systems signifikant änderten, was er ebenso auf entsprechend von außen eingetragene Verunreinigungen zurückführte [41]. Die gleiche Problematik trifft auch auf Koaleszenzuntersuchungen in reinen Flüssig-Flüssig-Systeme zu. Verschiedene Autoren stellten fest, dass insbesondere reine Systeme hinsichtlich ihrer Koaleszenzneigung bei geringen Änderungen in der Elektrolytkonzentration sehr sensitiv reagieren [16, 61, 65, 68]. Die unzureichende Charakterisierung der verwendeten Stoffsysteme führt so zu Reproduktionsschwierigkeiten von Koaleszenzuntersuchungen [14-16, 65]. Schlussendlich darf natürlich auch der Einfluss von Tensiden, insbesondere in realen Systemen, nicht unberücksichtigt bleiben [26, 75].

### 3 Experimentelle Arbeiten

---

Die Bestimmung von Koaleszenzparametern in Flüssig-Flüssig-Systemen erweist sich in der Praxis als aufwendig und diffizil, da ein unüberschaubarer Satz von Parametern die Koaleszenzeigenschaften eines Systems beeinflussen kann (Abbildung 6). Um die Problemstellung, die Bestimmung von Koaleszenzraten, effizient lösen zu können, wurden deshalb zwei Strategien verfolgt. Ziel war die Minimierung des experimentellen Aufwandes und die der eingesetzten Betriebsmittel.

In Anlehnung an die Arbeiten von Eckstein und Vogelpohl (siehe Kapitel 2.2) wurde in einem ersten Schritt die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz in einer Venturizelle isoliert betrachtet (siehe Kapitel 3.3). In Abhängigkeit von Tropfengröße und Hold-up wurde die Koaleszenzneigung zweier Teststoffsysteme in An- und Abwesenheit von Stoffaustausch in einem Tropfenschwarm bestimmt. Die Wirkung von Säuren, Basen und Salzen auf die Koaleszenz bzw. die Unterschiede verschiedener Chemikalienqualitäten hinsichtlich ihres Koaleszenzvermögens wurden parallel in einfachen Absetzversuchen quantifiziert (siehe Kapitel 3.2). Erst nachdem die Kausalzusammenhänge und Wirkprinzipien erkannt und verstanden waren, wurden im Segment eines technischen Apparats Experimente zur Bestimmung von Koaleszenzraten durchgeführt (siehe Kapitel 3.4). Dazu wurden im stationären Zustand Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit von Energieeintrag und Belastung am Ein- und Austritt eines Kolonnensegmentes aufgenommen. Unter Lösung einer diskreten Tropfen-Populations-Bilanz-Gleichung wurden dann die simulierten Tropfengrößenverteilungen an die experimentell bestimmten Austrittsverteilungen unter Variation der Anpassungsparameter regressiert, um die unbekannt Koaleszenzparameter für eine technische Geometrie zu ermitteln (siehe Kapitel 3.4).

#### 3.1 Verwendete Stoffsysteme

Zur Untersuchung der Koaleszenzphänomene in Flüssig-Flüssig-Dispersionen wurden die von der EFCE (*European Federation of Chemical Engineering*) empfohlenen Standardteststoffsysteme

- N-Butylacetat / Aceton / Wasser (mittlerer Grenzflächenspannung) und
- Toluol / Aceton / Wasser (hohe Grenzflächenspannung)

eingesetzt.

Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass die Stoffdaten für verschiedene Temperaturbereiche bereits vermessen und im EFCE – Report veröffentlicht worden sind. In Tabelle 1 sind die EFCE-Daten und die für die eingesetzten Qualitäten ermittelten Stoffdaten gegenüber gestellt.

Tabelle 1: Reinstoffdaten der verwendeten Stoffsysteme für T = 20°C

	Qualität Hersteller	Dichte $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Dyn. Viskosität $\eta$ [mPa s]	Grenzflächenspannung gegen H <sub>2</sub> O $\sigma$ [mN/m]**
<b>Toluol, zur Analyse</b>	99,5%, Merck	866,7 (867,1)	0,586	34,3 (34,4)*
<b>Toluol, zur Synthese</b>	97,5%, Brenntag	866,7 (865,6)	0,586	34,3 (33,0)
<b>n-Butylacetat, zur Synthese</b>	97,5%, Brenntag	881,5 (882,8)	0,730	13,97 (13,6)
<b>Aceton, p.a.</b>	99,5%, J.T. Baker	790,5 (790,8)	0,322	-
<b>Wasser</b>	Destilliert, $\kappa < 2 \mu\text{S/cm}$	998,2 (998,4)	1,019 (1,096)	-

\* Daten in Klammern, eigene Messwerte

\*\* Grenzflächenspannung gegen Wasser gemessen

Die Unterschiede zwischen den Literatur- und den Messdaten sind marginal und betragen weniger als 5%.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit den Toluol/Aceton/Wasser-Systemen wurden im Verlauf der Versuchsreihen mit dem Stoffsystem n-Butylacetat/Aceton/Wasser unterschiedliche n-Butylacetatchargen verwendet. Tabelle 2 zeigt im Überblick die eingesetzten Chargen, klassifiziert nach Gebindegröße und Einsatzdatum. Zudem sind die jeweiligen durchgeführten Untersuchungen mit aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten n-Butylacetat-Chargen

Qualität Hersteller*	Chargen- Bezeichnung	Verwendung von..bis	Gebindegröße	Durchgeführte Untersuchungen
97,5%, Brenntag	Ch B1	Feb. 1999 – Sept. 2000	Kanister, 22 kg	- Inbetriebnahme Venturizelle
97,5%, Brenntag	Ch B2	Okt. 2000 – August 2001	Kanister, 22 kg	- Versuche Kapitel 3.3.2.1 ohne Stoffaustausch
97,5%, Brenntag	Ch B3	Sept. 2001 – März 2002	Kanister, 22 kg	- Versuche Kapitel 3.3.2.1 ohne Stoffaustausch und Kapitel 3.3.2.2 mit Stoffaustausch c=2,0Gew-%
97,5%, Brenntag	Ch B4	April 2002 – Juni 2002	Kanister, 22 kg	- Versuche Kapitel 3.2.1.2
97,5%, Brenntag	Ch B5	Juli 2002 – Okt. 2002	Fass, 200l	- Versuche Kapitel 3.2.1.1, Kapitel 3.3.2.2 mit Stoffaustausch c=0,65 Gew-% und Kapitel 3.4.2

\*Lieferant Brenntag, techn. n-Butylacetat

### 3.2 Charakterisierung der Stoffsysteme

Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit und der Vergleichbarkeit der Koaleszenzuntersuchungen in Flüssig-Flüssig-Dispersionen ist es von großer Bedeutung, dass sich der Experimentator bereits bei der Auswahl der Chemikalien der vielfältigen Fehlerquellen bewusst ist (siehe Kapitel 2.3). Die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, dass nicht nur die Betriebsbedingungen festgelegt sein müssen, sondern dass es darüber hinaus auch erforderlich ist, die verwendeten Chemikalien genau zu spezifizieren.

Dazu zählt nicht nur die Angabe der üblichen Stoffdaten wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung. Neben der genauen Spezifikation (Qualität, Hersteller) ist es notwendig, einen Parameter zu identifizieren, der die Koaleszenzneigung des Systems beschreiben kann. Ein probates Mittel sind so genannte Absetzversuche in handelsüblichen Probenflaschen [15, 76] oder solche in Rührbehältern [14, 41], mit denen die Endtrennzeiten der dispergierten Phasen ermittelt werden können. Die Endtrennzeiten sind, obgleich der Koaleszenzvorgang im Vergleich zur reinen Tropfen-Tropfen-Koaleszenz etwas differenzierter abläuft, ein direktes Maß für die Koaleszenzneigung eines Systems. Endtrennzeiten im Sekundenbereich deuten auf gut koaleszierende Systeme hin, wohingegen Endtrennzeiten im Minutenbereich schlecht koaleszierende Systeme repräsentieren.

### 3.2.1 Charakterisierung der verwendeten Stoffsysteme

Aus der Literatur [16] ist bekannt, dass sich das Koaleszenzverhalten von Stoffsystemen über die Einsatzzeit, z.B. infolge von  $\text{CO}_2$  Eintrag, verändern kann. Deshalb wurden die in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme über die Standzeit hinweg überwacht. In regelmäßigen Zeitabständen (14-täglich) wurden Proben aus den Versuchsapparaturen entnommen, um Grenzflächenspannung, Leitfähigkeit, pH-Wert und Endtrennzeit zu bestimmen.

Im Falle des n-Butylacetats zeigt sich, dass sich das gesättigte Stoffsystem tatsächlich mit der Zeit verändert, obgleich dem destillierten Wasser aus Reproduktionsgründen anfangs Natriumchlorid mit einer Konzentration von  $c = 10^{-4}$  mol/l (Feb. 2001 - Juni 2001), später in Angleichung an die Arbeiten von Kolb [77], Natriumchlorid mit einer Konzentration von  $c = 10^{-3}$  mol/l (ab Juli 2003) zugesetzt worden ist. Für Proben aus der in Kapitel 3.3 vorgestellten Venturizelle ergibt sich generell, dass der Leitwert stetig zunimmt, der pH-Wert zu Beginn sinkt und dann mit  $\text{pH}=3,5 \pm 0,2$  konstant bleibt. Zu Beginn verändern sich auch die Endtrennzeiten, sind dann aber konstant und für beide Natriumchloridkonzentrationen gleich (Abbildung 10). Identische Ergebnisse erhielt auch Kolb [77] aus einem Langzeitversuch. In einer 5L Laborflasche dispergierte er mit einem Magnetrührer eine n-Butylacetat-Charge von Brenntag (siehe Tabelle 1) mit einem Volumenanteil von 15% in destilliertem Wasser. Dem System wurde kein Salz zugegeben. In regelmäßigen Zeitabständen wurden die zeitlichen Änderungen der Leitfähigkeit, der Endtrennzeit und des pH-Wertes aufgenommen (Abbildung 10). Zudem analysierte Kolb die Proben mit einem Gaschromatograph. Aus Abbildung 10 geht deutlich hervor, dass die gemessenen Leitfähigkeiten der wässrigen Phasen für vergleichbare Salzkonzentrationen (Kolb dest. Wasser vs. Simon  $c=10^{-4}$  mol/l) nahezu identisch sind, obgleich die Proben aus unterschiedlichen Vorlagen entnommen worden sind. Der Unterschied von ca.  $20\mu\text{S}/\text{cm}$  zu Beginn der Messungen ist auf die geringfügig höhere Salzkonzentration ( $c=10^{-4}$  mol/l) der Probe aus der Venturizelle zurückzuführen. Nach etwa 20 Tagen sind die Proben hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit infolge der durch den Zerfall des Butylacetats freigesetzten Essigsäure identisch. Die Differenzen in den ermittelten Endtrennzeiten haben dahingegen ihre Ursache in den unterschiedlichen Versuchsbedingungen. So waren die eingesetzten Flaschengrößen und die damit verbundenen Flüssigkeitsvolumina, der Dispersphasenanteil, sowie die Art des Energieeintrages und dessen Dauer verschieden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich der Versuchsbedingungen, Absetzversuche Simon vs. Kolb

	Bedingungen Simon	Bedingungen Kolb
Flaschengröße	250ml	5l
Dispersphasenanteil	10%	15%
Energieeintrag	Manuelles Schütteln	Magnetrührer
Dauer des Energieeintrages	1min	24h

Darüber hinaus obliegt auch die Festsetzung der erreichten Endtrennzeit, d.h. die Feststellung wann die Phasentrennung abgeschlossen ist, der subjektiven Einschätzung der Experimentatoren.

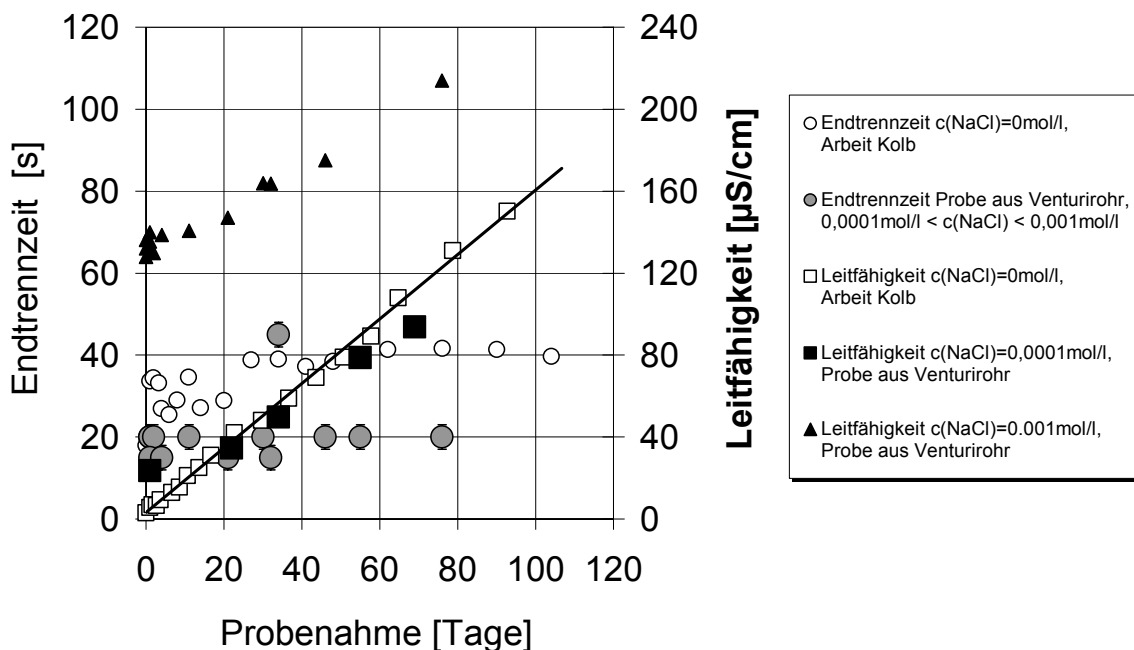


Abbildung 10: Abhängigkeit der Endtrennzeit von der Probenentnahme für das Stoffsystem n-Butylacetat (Brenntag) / Wasser, System gesättigt

Die beschriebenen Phänomene lassen sich auf den Zerfall des Esters zurückführen. Der Anstieg der Endtrennzeit zu Beginn korreliert mit dem Anstieg der Konzentration an Butanol in der wässrigen Phase. Das ergaben GC-Analysen von Kolb. Da Alkohole in der Literatur als koaleszenzhemmend eingestuft werden [63, 64], ist die erhöhte Endtrennzeit auf die Anlagerung des Butanols in der Phasengrenzschicht zurückzuführen. Dahingegen ist die gleichzeitig freigesetzte Essigsäure für die erhöhte Leitfähigkeit und den erniedrigten pH-Wert der wässrigen Phase verantwortlich.

Ebenso wurden die Endtrennzeiten der untersuchten Toluol/Wasser Systeme in Schüttelversuchen bestimmt. Die Erkenntnis von Stevens et al. [61] konnte bestätigt werden, dass die Endtrennzeiten beider Toluol-Qualitäten im Vergleich zu n-Butylacetat im Rahmen der Messgenauigkeit ( $\Delta t_{\text{End}} = \pm 3\text{s}$ ) über die gesamte Versuchsdauer konstant geblieben sind. Im Vergleich zu n-Butylacetat ist Toluol unpolar und chemisch stabil [61]. Zudem bestätigen die Versuche dieser Arbeit die Ergebnisse von Steiner [22]. Unterschiedliche Chemikalienqualitäten weisen unterschiedliche Endtrennzeiten (Toluol Analysenqualität.,  $t_{\text{End}} = 32 \pm 3\text{s}$ , vs.



Toluol Synthesequalität,  $t_{\text{End}} = 28 \pm 3\text{s}$ ) auf, was letztendlich wieder auf die in Kapitel 2.3 angeführten ionischen Anteile zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass nicht nur die Chemikalienart (polar  $\leftrightarrow$  unpolar), sondern auch deren Zusammensetzung das Koaleszenzverhalten von Flüssig-Flüssig-Systemen erheblich beeinflussen. Daraus ergeben sich zwei Fragestellungen:

1. Inwieweit beeinflusst die stoffliche Zusammensetzung des Systems das Koaleszenzgeschehen?
2. Wie kann der Experimentator die Koaleszenz gezielt beeinflussen?

### 3.2.1.1 Einfluss des pH-Wertes

Steiner [22], Ritter [14] bzw. Tobin und Ramkrishna [16, 17] weisen darauf hin, dass bereits geringe Änderungen des pH-Wertes, die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in gerührten Systemen erheblich beeinflussen, falls mit Wasser geringer Ionenstärke (destilliert) gearbeitet wird. So stellten die Autoren fest, dass bei Anhebung des pH-Wertes die Tropfen stabilisiert werden. Sie begründen dies mit der Anlagerung von Hydroxidionen in der Grenzschicht, die das Grenzflächenpotenzial erhöhen. Dieser Effekt kann durch die Zugabe von Salzen entschärft werden. Eine hohe Ionenkonzentration in der wässrigen Phase bewirkt eine Abnahme der Doppelschichtdicke entsprechend der DLVO-Theorie, d.h. die Koaleszenzbarriere wird vermindert. Die Beobachtungen oben genannter Autoren konnten in einem einfachen Absetzversuch rekonstruiert werden. Die Versuche wurden unter Variation von pH-Wert und Salzkonzentration für das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser in einem thermostatisierten DN100 Rührbehälter mit einem 4-Blatt Scheibenrührer als Dispergierorgan realisiert (Abbildung 11).

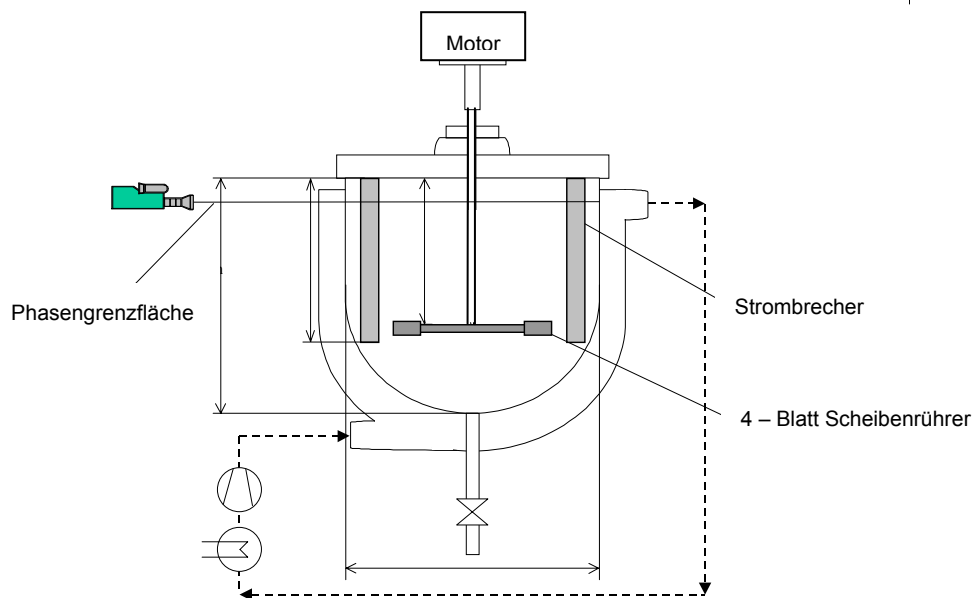


Abbildung 11: Aufbau des Rührbehälters zur Untersuchung der Endtrennzeiter

Die Abmessungen der Apparatur können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Vergleich Behälterabmessungen Soll [64] / Ist

Bezeichnung	Abmessung Soll [mm]	Abmessung Ist [mm]
Behälterdurchmesser D	100	100
Füllhöhe H	100	100
Rührerdurchmesser $d_R$	20.....50, opt. 33	40
Rührblatthöhe $h_R$	8	10
Rührblattbreite $b_R$	10	10
Anzahl der Rührblätter $n_R$	6	4
Abstand Rührer – Behälterboden $L_R$	33	30
Strombrecherbreite $b_S$	10	10
Strombrecherhöhe $h_S$	70	70
Abstand Behälter – Strombrecher $L_S$	2	2

Die Betriebsbedingungen wurden in Vorversuchen ermittelt [78] und so gewählt, dass die gemessenen Endtrennzeiten im Rahmen der Messungengenauigkeit von  $\Delta t_{\text{End}} = \pm 3\text{s}$  unabhängig von der Rührintensität (Drehzahl) und der Rührdauer waren (Tabelle 5).

Tabelle 5: Betriebsbedingungen der Absetzversuche

Füllvolumen	630 ml
Hold-up	ca. 10%
Drehzahl	500 1/min
Rührdauer	2 min

Gegenstand der Untersuchungen waren gesättigte und ungesättigte n-Butylacetat/Wasser Dispersionen. Die pH-Werte wurden mit Salzsäure bzw. Natronlauge und die Salzkonzentrationen mit Natriumchlorid eingestellt. Die Endtrennzeit wurde in Anlehnung an die Arbeit von Henschke [41] gestoppt, sobald die letzte Tropfenschicht nur noch zur Hälfte die Phasengrenzfläche bedeckt und die andere Hälfte klar und frei von Dispersionströpfchen ist. Feine, mit dem Auge nicht zu erkennende Tropfen verbleiben in der kontinuierlichen Phase als Feinstropfenanteil und werden nicht berücksichtigt. Zusätzlich zur visuellen Kontrolle wurde die Phasentrennung mit einer handelsüblichen Videokamera aufgenommen.

Die Beobachtungen von Tobin und Ramkrishna [16] wurden grundsätzlich bestätigt. Der pH-Wert hat einen erheblichen Einfluss auf die Koaleszenz (Abbildung 12, Abbildung 13). Deutlich ist zu erkennen, dass die Zugabe von Salz im sauren bzw. neutralen Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Endtrennzeit hat. Im sauren Milieu ist die elektrochemische Doppelschicht infolge des Kationenüberschusses grundsätzlich von geringer Ausdehnung, wodurch die Wirkung der Salze auf die gemessenen Endtrennzeiten unerheblich ist (siehe Kapitel 2.3). Überraschend erscheint allerdings die Bedeutung der eingesetzten Chargen auf die Koaleszenz. In Abbildung 12 wurden die Endtrennzeiten einer weiteren n-Butylacetat-Charge (ChB3) bestimmt. Die ermittelten Endtrennzeiten sind um den Faktor 3 bis 4 kleiner als diejenigen der Butylacetat-Charge ChB4.

Erst im basischen Milieu beeinflusst die Salzzugabe die Koaleszenz. Für pH-Werte  $10 < \text{pH} < 12$  verlängert sich die Endtrennzeit ohne Salz erheblich. In diesen Fällen ist eine vollständige Phasentrennung nicht zu beobachten, weshalb die Messungen nach 120 Sekunden

gestoppt wurden. Dies ist wiederum auf die Adsorption von Hydroxidionen in der Phasengrenzschicht zurückzuführen, wodurch die elektrostatischen Abstoßungskräfte an Dominanz gewinnen (siehe Kapitel 2.3). Durch die Zugabe von Natriumchlorid wird die Situation entschärft. Die zugeführten Salzionen bewirken, dass sich die Elektroneutralität wieder in geringerer Entfernung von der Phasengrenzschicht einstellt, d.h. die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht vermindert wird. Infolge dessen gewinnen die anziehenden ‚van der Waals‘ - Kräfte wieder an Bedeutung. Die Koaleszenz ist verstärkt und die gemessenen Endtrennzeiten werden kleiner.

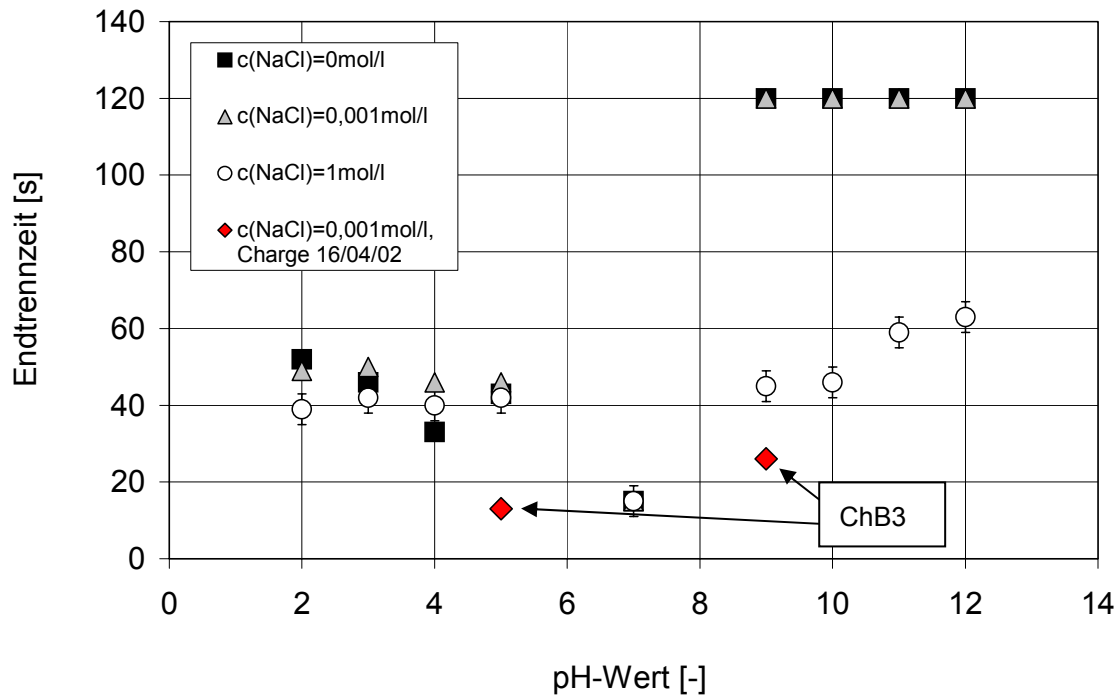


Abbildung 12: Gemessene Endtrennzeiten in Abhängigkeit von pH – Wert und Salzkonzentration für das ungesättigte Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser<sup>1</sup>, Charge ChB4

Im Detail aber unterscheiden sich die Endtrennzeiten des gesättigten Systems von denen des ungesättigten Systems. Obgleich identische Chargen eingesetzt worden sind, weisen die Versuchsreihen mit dem gesättigten n-Butylacetat/Wasser System gegenüber dem ungesättigten Stoffsystem (Abbildung 12) im relevanten pH-Intervall eine um  $t_{\text{End}} = 20\text{s}$  größere Endtrennzeit (Abbildung 13) auf.

<sup>1</sup> Endtrennzeit von  $t = 120\text{s}$  bedeutet keine Phasentrennung

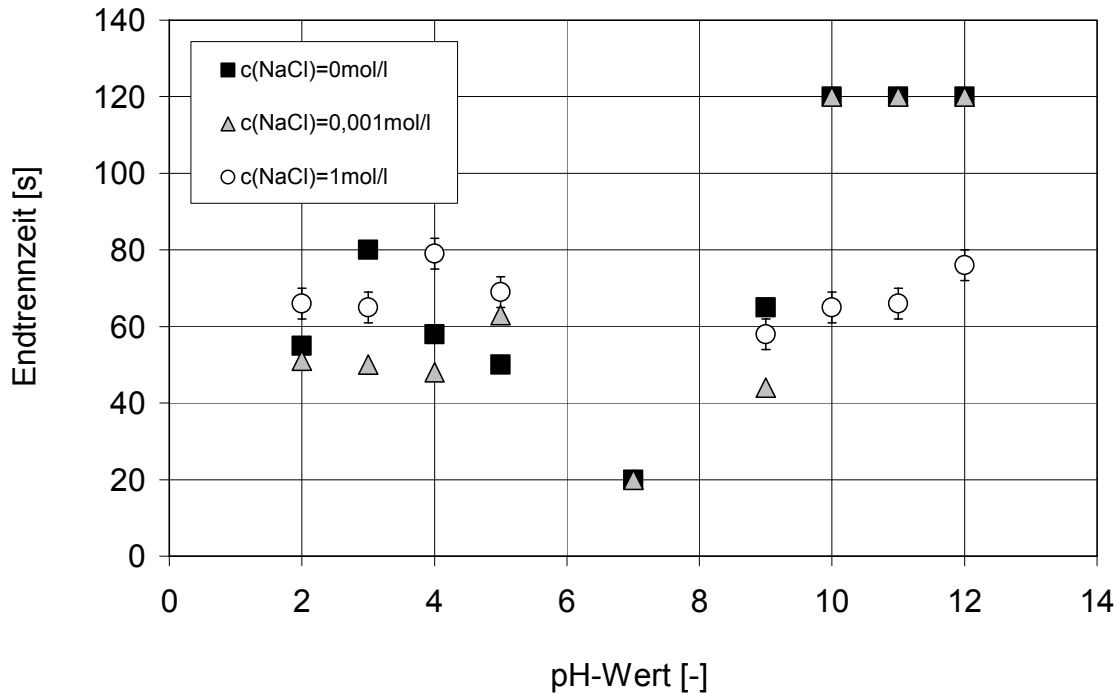


Abbildung 13: Gemessene Endtrennzeiten in Abhängigkeit von pH – Wert und Salzkonzentration für das gesättigte Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser, Charge ChB3

Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, wie sensitiv sich die Systeme hinsichtlich ihrer Koaleszenzeigenschaften verhalten. Nicht nur die Chemikalienqualität, wie von Steiner [22] postuliert, bestimmt das Koaleszenzverhalten von Flüssig-Flüssig-Dispersionen, sondern darüber hinaus auch die Qualitätsschwankungen einer Chemikalie von Charge zu Charge.

### 3.2.1.2 Einfluss von Salzart und Salzkonzentration

Die Ergebnisse in Kapitel 3.2.1.1 haben gezeigt, dass durch die Zugabe von Salzen die Koaleszenzneigung von Flüssig-Flüssig-Systemen gezielt beeinflusst werden kann. Inwiefern nun neben der Salzkonzentration, auch die Salzart einen Einfluss auf die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz hat, wurde in einer weiteren Versuchsreihe eruiert. Für gesättigte und ungesättigte n-Butylacetat/Wasser Dispersionen wurden bei unveränderten Versuchsbedingungen die Endtrennzeiten in Abhängigkeit von Salzart und Salzkonzentration bestimmt. Auch hier zeigt sich wieder, wie komplex die Koaleszenzvorgänge sind. Obgleich identische Chemikalienqualitäten eingesetzt worden sind, sind auch hier die gemessenen Endtrennzeiten für das gesättigte Stoffsystem über den betrachteten Konzentrationsbereich für alle Salze größer als für das ungesättigte System (Abbildung 14, Abbildung 15).

Insbesondere bei geringen Salzkonzentrationen sind die Unterschiede in der Endtrennzeit signifikant. Die Unterschiede ergeben sich aus dem Sättigungsgrad der Phasen und sind auf die Ausrichtung der gelösten Wasser- bzw. Butylacetatmoleküle an der Phasengrenzfläche zurückzuführen.

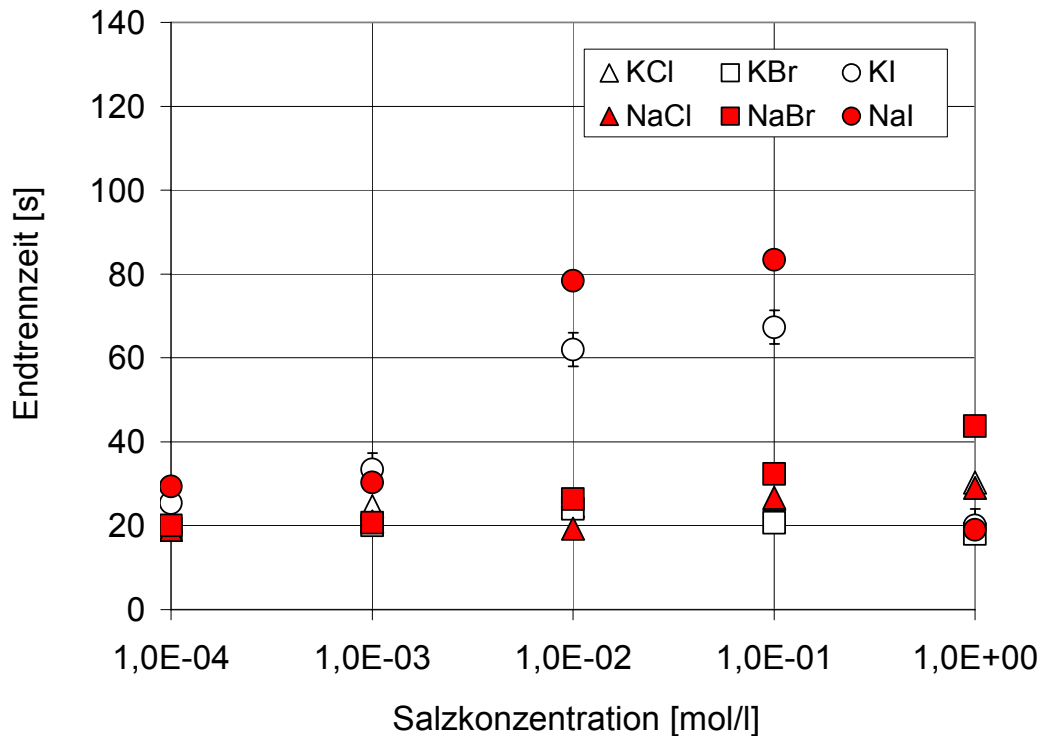


Abbildung 14: Gemessene Endtrennzeiten in Abhängigkeit von Salzart und Salzkonzentration für das ungesättigte Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

Im Falle des ungesättigten Systems (Abbildung 14) sind im Rahmen der Messungenauigkeit von  $\Delta t_{\text{End.}} = \pm 3\text{s}$  die Endtrennzeiten mit Ausnahme der Iodide unabhängig von der Salzkonzentration. Die Zunahme der Endtrennzeit im Konzentrationsbereich  $10^{-2} \text{ mol/l} < c_{\text{Salz}} < 10^{-1} \text{ mol/l}$  für die Iodide stehen teilweise im Gegensatz zu Erkenntnissen anderer Arbeitsgruppen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Iod-Ionen als Strukturzerstörer fungieren, d.h. keine Wechselwirkungen mit Wassermolekülen eingehen. Verbundstrukturen, die die Filmdrainage bei der Koaleszenz behindern, existieren bei Iodiden nicht [61, 68]. Dahingegen haben Pfennig und Schwerin bei Koaleszenzuntersuchungen einer 1-Butanol/Wasser-Dispersion festgestellt, dass bei Zunahme der Natriumchlorid- bzw. Natriumbromidkonzentration die Endtrennzeiten ein Maximum durchlaufen, um dann wieder kleiner zu werden. Letztendlich würde eine Berechnung der wirksamen Anziehungs- und Abstoßungskräfte nach der DLVO - Theorie in Anlehnung an die Arbeit von Schwerin und Pfennig Aufschluss darüber geben, inwieweit die experimentellen Befunde der Iodidlösungen die Theorie bestätigen [65]. Der Unterschied in den Endtrennzeiten der Natrium- bzw. Kaliumverbindungen ist auf die stärkere Hydratation der Kationen und der damit verbundenen geringeren Wirkung zur Einstellung der Elektroneutralität zurückzuführen. Vergleichbare Ergebnisse wurden in Untersuchungen zur Bestimmung der Endtrennzeiten von gesättigten Systemen erzielt (Abbildung 15). Insbesondere für Iodide wurden qualitativ ähnliche Kurvenverläufe ermittelt. Etwas differenzierter verhält es sich mit den Chlorid- und Bromidverbindungen.

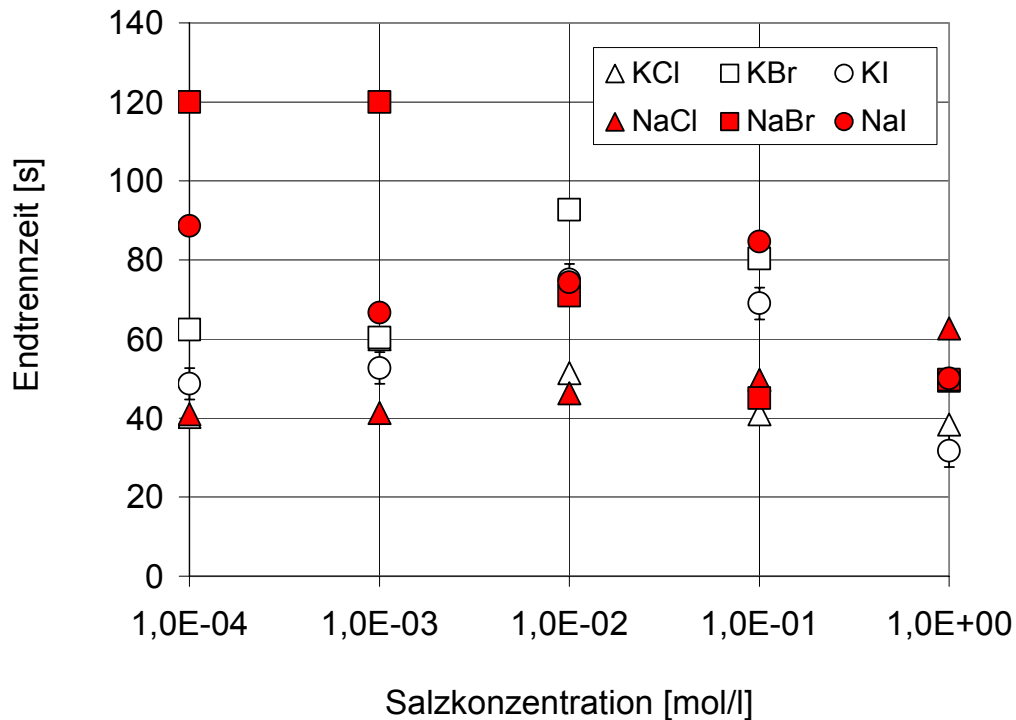


Abbildung 15: Gemessene Endtrennzeiten in Abhängigkeit von Salzart und Salzkonzentration für das gesättigte Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

Die Endtrennzeiten dieser salzhaltigen Dispersionen weisen insbesondere bei geringen Salzkonzentrationen große Unterschiede (Endtrennzeiten um Faktor 3 verschieden) auf. Mit zunehmender Salzkonzentration gleichen sich die gemessenen Endtrennzeiten zusehends an. Die Salzzugabe zu gesättigten Lösungen bewirkt dann eine Verminderung der Endtrennzeit und eine Angleichung an die Endtrennzeiten ungesättigter Lösungen.

Die Stoffsystemuntersuchungen haben sehr deutlich gezeigt, dass die Koaleszenzneigung einer Flüssig-Flüssig-Dispersionen von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist, die in der Praxis meist unberücksichtigt bleiben. Das Problem, dass Koaleszenzmessungen unterschiedlicher Arbeitsgruppen nicht miteinander vergleichbar sind, liegt oftmals in der unzureichenden Charakterisierung der Stoffsysteme begründet. Stoffwerte, wie Dichte, Viskosität oder Grenzflächenspannung beschreiben die Koaleszenzneigung eines Stoffsystems nicht vollständig. Messgrößen, wie pH - Wert, Leitfähigkeit und in einem Schüttelkolben gemessene Absetzzeiten geben dem Experimentator dahingegen weitere Kenngrößen an die Hand, mit denen ein Stoffsystem besser charakterisiert werden kann. Allerdings geben diese Messgrößen bestenfalls die Wirkung, nicht aber die Ursache für das beobachtete Koaleszenzverhalten wieder.

### 3.3 Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz in einer Venturizelle

Die Strategie, Koaleszenzphänomene in einer einfachen Venturi-Gegenstromzelle zu untersuchen, ist nicht nur aus der Sicht des experimentellen Aufwands sinnvoll. Vielmehr birgt die Apparatur den Vorteil in sich, dass die eingehenden Koaleszenzparameter isoliert betrachtet werden können. Der Tropfenzerfall, der es in einer technischen Geometrie oftmals

nicht zulässt, die Koaleszenzparameter eindeutig zu identifizieren, tritt nicht in Erscheinung und muss daher nicht berücksichtigt werden. Allerdings ist eine vollständige Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Apparate nicht gegeben, da der apparatespezifische Energieeintrag nicht berücksichtigt wird.

### 3.3.1 Aufbau der Venturizelle

Die Venturizelle besteht aus QVF- Glasschüssen der Nennweite DN 80 und besitzt eine Bauhöhe von  $L = 1900\text{ mm}$ . Die Temperierung des Systems ( $T = 20,0\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$ ) erfolgt mit einem Kälte-Umwälzthermostat der Firma Lauda/Königshofen. Kernstück der Apparatur ist ein Venturirohr mit einem Durchmesser Verhältnis von  $D_{\text{Kehle}} / D_{\text{Apparat}} = 0,45$  und einer Gesamtlänge von  $L = 250\text{ mm}$ .

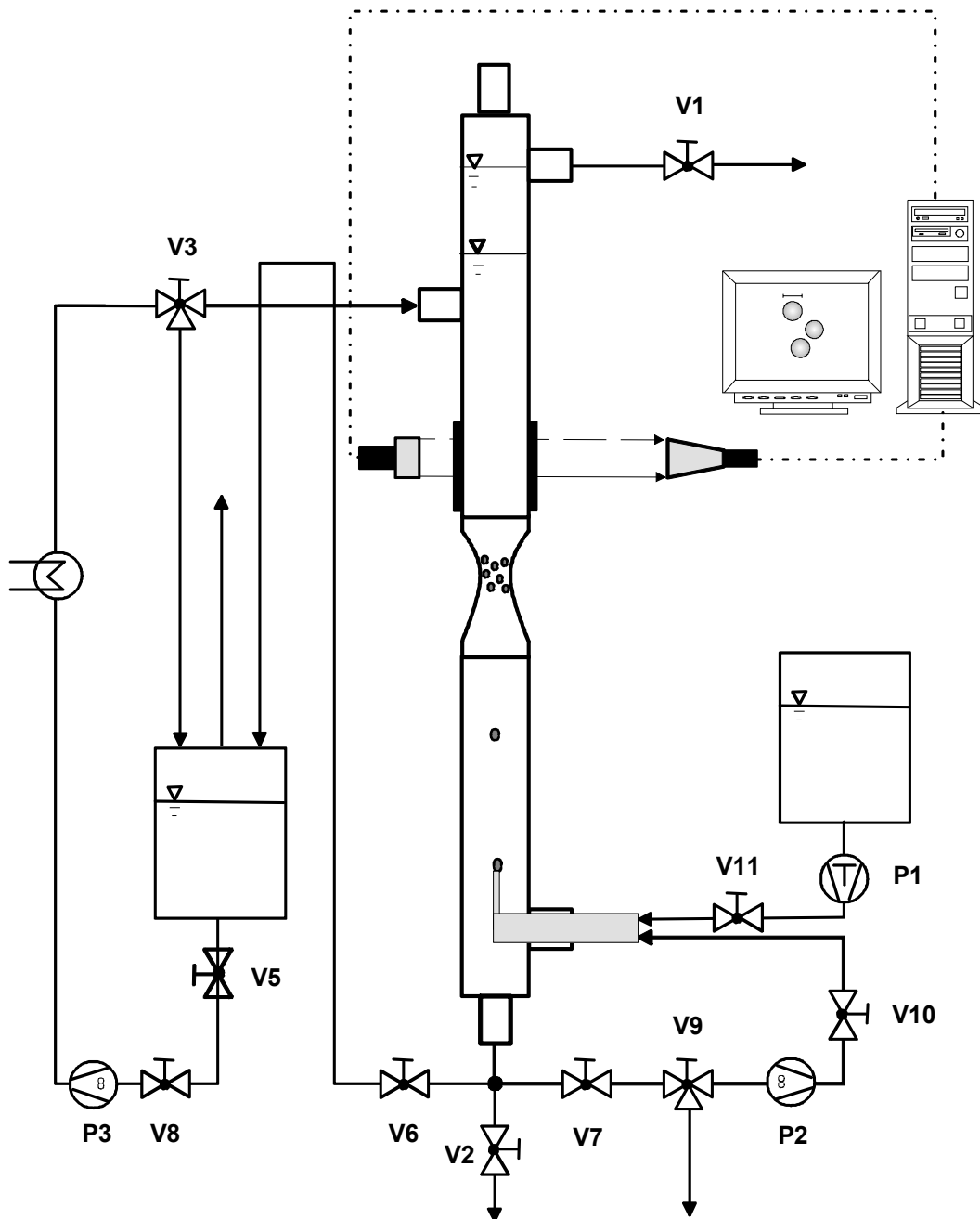


Abbildung 16: Anlagenschema der Venturizelle

Mit der Zweistoffdüse Z1 können monodisperse Tropfen definierter Größe  $d_1$  über die Volumenstromereinstellungen der kontinuierlichen Phase (P2) bzw. der dispersen Phase (P1) gebildet und in dem Venturirohr in Abhängigkeit von der Volumenstromereinstellung der kontinuierlichen Phase (reguliert über Drehzahl P3) in Schwebelage gehalten werden. Der Volumenstrom der dispersen Phase blieb mit 0,5ml/min unverändert.

Versuchstechnisch ist es darüber hinaus auch möglich, in definierten Zeitabständen Einzeltropfen mit dem Durchmesser  $d_2$  ( $d_{2,\min} > d_1 + 0,5\text{mm}$ ) zu bilden. Der Einzeltropfen  $d_2$  steigt auf und passiert das Venturirohr, in dem die Tropfen  $d_1$  in Schwebelage gehalten werden.

In Abhängigkeit von den eingestellten Tropfengrößen und dem eingestellten Hold-up tritt im Venturirohr Koaleszenz auf. Zur Detektion der koaleszierten Tropfen wurde eine Videomesstechnik des ITWM Kaiserslautern nach dem Prinzip des Durchleuchteverfahrens oberhalb des Venturirohres installiert, die es erlaubt, die Tropfengrößen online aufzunehmen. Im Wesentlichen besteht das Videomesstechnische System aus einer Vollbild-CCD-Kamera (s/w), einem telezentrischen Objektiv zur Realisierung der Tiefenschärfe und einer Infrarotblitzbeleuchtung. Zur Vermeidung von optischen Fehlern auf Grund der Wölbung der Glasschüsse wurde das Glasrohr im Bereich der optischen Achse durch zwei plan-parallele Glasscheiben modifiziert. Vorteile dieser Messtechnik gegenüber der herkömmlichen photoelektrischen Sonde nach Pilhofer und Mewes ist die geringere Totzeit bei der Aufnahme der Tropfen, eine 100%-Erfassung der Tropfengröße und die Tatsache, dass die Messung berührungslos erfolgt. In Kalibriermessungen wurden die Reproduzierbarkeit der Bildung monodisperser Tropfen und die Reproduzierbarkeit der Tropfendetektion nachgewiesen. Die Versuche wurden in Abhängigkeit von Zeit und Personen durchgeführt. Bei einer angenommenen statistischen Sicherheit von 95% liegt die Ungenauigkeit für Tropfenbildung und Tropfendetektion bei  $\Delta d = \pm 0,1\text{mm}$ .

### 3.3.2 Koaleszenzuntersuchungen in der Venturizelle

In der in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Venturizelle wurden die EFCE-Standardteststoffsysteme Toluol / Aceton / Wasser und n-Butylacetat / Aceton / Wasser hinsichtlich ihrer Koaleszenzneigung systematisch untersucht (siehe Tabelle 1). Dazu wurden monodisperse Schwarmtropfenfraktionen mittels einer Zweistoffdüse gebildet und in der Venturizelle in Schwebelage gehalten. In Abhängigkeit von Tropfengröße ( $1,5\text{mm} < d < 3,5\text{mm}$ ), dispergiertem Volumen ( $2,5\text{ml} < V < 20,0\text{ml}$ ) und der Konzentration der Übergangskomponente ( $2,0\text{Gew.}\% < c < 6,5\text{Gew.}\%$ ) wurden die Koaleszenzwahrscheinlichkeiten bestimmt.

Die Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $P_{\text{Koal}}$  ergibt sich experimentell aus dem Verhältnis des Volumens der koaleszierten Tropfen  $V_{\text{Koal}}$  zu dem Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  der gebildeten Tropfen (entspricht dem dispergierten Volumen)

$$P_{\text{Koal}}(d_1, d_2) = \frac{V_{\text{Koal}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{\sum n_i \cdot V_{\text{Koal},i}}{V_{\text{ges}}} \quad (66)$$

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass grundsätzlich zwischen Versuchen ohne und mit Stoffaustausch unterschieden werden muss. Generell gilt, dass im Falle des Stoffaustauschs der Transferkomponente aus der dispersen in die kontinuierliche Phase die Koaleszenzwahrscheinlichkeit stark zunimmt. Die Koaleszenzneigung des Systems ist dann nahezu unabhängig von der Tropfengröße und dem dispergierten Volumen. Im umgekehrten Fall ist die Koaleszenz unterdrückt. Etwas differenzierter verhält es sich bei der Betrachtung der Koaleszenz gesättigter Systeme ohne Stoffaustausch. Hier wurde beobachtet, dass die Koaleszenzneigung bis zu einem kritischen Tropfendurchmesser verstärkt auftritt, um dann wieder abzunehmen. Ebenso konnte hier eine eindeutige Abhängigkeit hinsichtlich der dispergierten Volumina nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Volumen steigt die Koaleszenzwahrscheinlichkeit.



### 3.3.2.1 Koaleszenzuntersuchungen mit dem Stoffsystem *n*-Butylacetat/Aceton/Wasser

Auf Basis der theoretischen Überlegungen in der Literatur (siehe Kapitel 2.3) wurde der Einfluss der unterschiedlichen Kollisionsmechanismen auf die Koaleszenz untersucht. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei Koaleszenzereignisse, die auf Tropfenkollisionen infolge unterschiedlicher Tropfenaufstiegsgeschwindigkeiten oder aber auf stochastisch verteilte Kollisionen infolge der turbulenten Schwankungsbewegung der kontinuierlichen Phase zurückzuführen sind [11].

#### **A) Koaleszenz basierend auf Tropfenkollisionen infolge unterschiedlicher Tropfenaufstiegsgeschwindigkeiten**

Um den Anteil der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz unter dem Einfluss der Relativgeschwindigkeit (unterschiedliche Aufstiegsgeschwindigkeiten) quantifizieren zu können, wurden in Anlehnung an die Arbeit von Eckstein und Vogelpohl [11] entsprechende Versuche in der vorgestellten Venturizelle mit dem gesättigten Stoffsystem *n*-Butylacetat / Wasser realisiert. Dazu wurden mit der Zweistoffdüse Z1 Tropfen der Größe  $d_1 = 3,0\text{mm}$  gebildet und bei einem nominellen Hold-up von  $2,0\% < \phi < 6,0\%$  im engsten Querschnitt des Venturirohrs in Schwebe gehalten. Im Anschluss wurden mit derselben Zweistoffdüse Einzeltropfen des Durchmessers  $d_2 = 3,5\text{mm}$  gebildet, die aufgrund der größeren Auftriebskraft den Tropfenschwarm durchdringen, um anschließend die Venturizelle nach oben hin zu verlassen. Obgleich die Parametereinstellungen identisch waren, konnte im Gegensatz zu den Ergebnissen von Eckstein und Vogelpohl *keine* Koaleszenz zwischen Schwarm- und Einzeltropfen, sondern nur Koaleszenz unter Schwarmtropfen beobachtet werden. Die von der Zweistoffdüse gebildeten Einzeltropfen steigen auf unterschiedlichen Trajektorien durch die Apparatur auf und meiden die Kollision mit den Schwarmtropfen in der Venturizelle. Dies ist im Wesentlichen auf zwei Fakten zurückzuführen. Die Laboranlage in Clausthal ist, obgleich keine veröffentlichten Geometriedaten für die Anlage vorliegen, um einige Größenordnungen kleiner als die hier präsentierte Anlage. Eckstein und Vogelpohl geben in Ihrer Arbeit an, dass zur Realisierung eines Hold-up von 5% etwa 40 Tropfen des Durchmessers  $d_1 = 3,0\text{mm}$  notwendig sind. Im Vergleich zu dieser Arbeit bedeutet dies eine um den Faktor 10 kleinere Tropfenanzahl. Darüber hinaus ist die Gestaltung der verwendeten Venturizelle hinsichtlich der Auslegung des Einlaufkonus bzw. des Diffusors verschieden, was einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die herrschenden Strömungsverhältnisse und die damit verbundenen Koaleszenzmechanismen hat. Ebenso unberücksichtigt bleibt die Qualität der eingesetzten Chemikalien. Es werden keine Aussagen zu den verwendeten Spezifikationen gemacht. Angaben über Hersteller, Qualität der Chemikalien und deren Eigenschaften, wie sie in Kapitel 3.2 diskutiert werden, sind nicht zugänglich. Eine direkte Vergleichbarkeit ist somit nicht gegeben.

#### **B) Koaleszenz basierend auf zufälligen Tropfenkollisionen infolge der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeiten der kontinuierlichen Phase**

Bereits in den Untersuchungen zur Koaleszenz unter dem Einfluss der Relativgeschwindigkeit konnte die Koaleszenz zwischen Schwarmtropfen beobachtet werden. Unter Variation von Tropfengröße ( $1,5\text{mm} < d_1 < 3,0\text{mm}$ ) und dispergiertem Volumen ( $2,5\text{ml} < V < 20\text{ml}$ ) wurden die Koaleszenzphänomene zwischen Schwarmtropfen in An- und Abwesenheit der Transferkomponente Aceton untersucht.

### • Koaleszenz ohne Stoffaustausch

In Abbildung 17 ist die über die Versuchszeit kumulierte Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der dispergierten Volumina für unterschiedliche Tropfendurchmesser dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, dass Koaleszenzvorgänge erst ab einem bestimmten Tropfenvolumen (Hold-up) zu beobachten sind. Maximal kann ein Hold-up von etwa 4% in der Zelle eingestellt werden. Wird eine bestimmte Anzahl von Tropfen in der Venturizelle erreicht, ist die Wahrscheinlichkeit ausreichend groß, dass die Tropfen eine genügend große Anzahl an Kollisionen erfahren, die im direkten Zusammenhang mit einer möglichen Koaleszenz stehen. Nach Erreichen eines Mindestvolumens an disperser Phase in der Venturizelle ist zunächst ein Anstieg der Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der dispergierten Volumina / Hold-up für alle untersuchten Tropfengrößen zu beobachten. Werden mehr als 15ml Volumen dispergiert, ist der Anstieg nicht mehr signifikant. Vielmehr scheint die Koaleszenz ein Plateau erreicht zu haben, d.h. das Verhältnis aus dem koaleszierten Tropfenvolumen zu dem dispergierten Gesamtvolumen ist dann konstant.

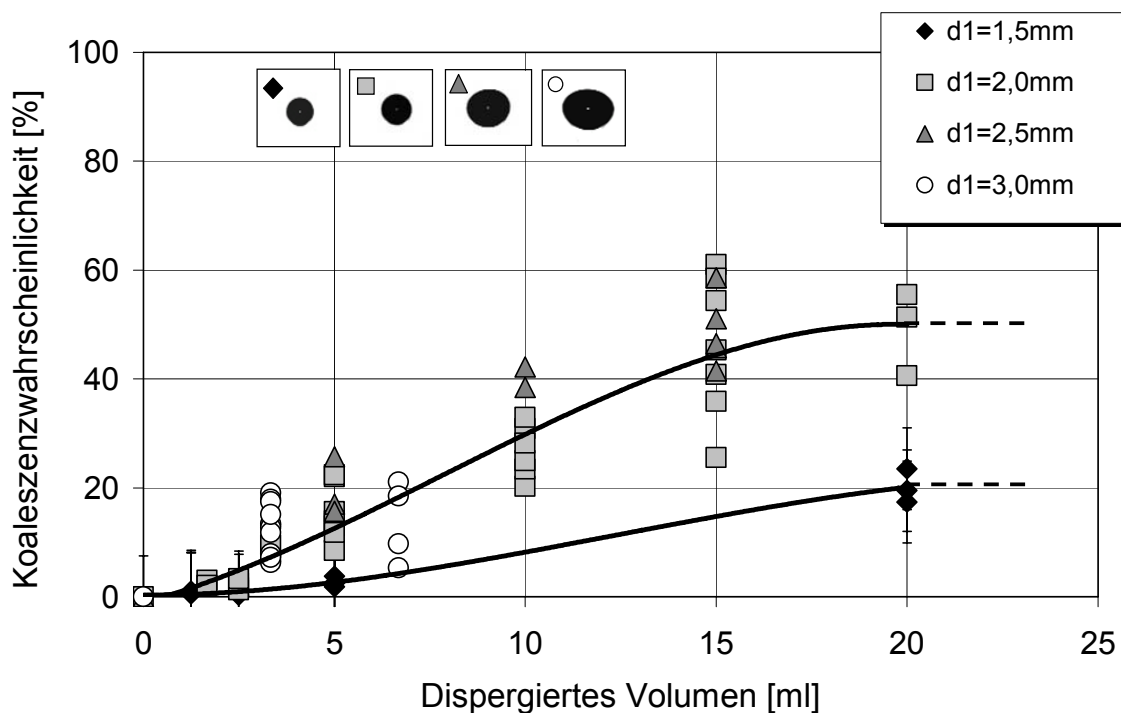


Abbildung 17: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen ( $V=20\text{ml} = 4\%$  Hold-up) für das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeit von der Tropfengröße abhängig ist. Bis zu einem Tropfendurchmesser von etwa  $d_1 = 2,0\text{mm}$  nimmt die Koaleszenzwahrscheinlichkeit mit der Tropfengröße zu, darüber hinaus ( $d_1 > 2,5\text{mm}$ ) ist keine direkte Abhängigkeit mehr erkennbar. Unter Berücksichtigung der auftretenden Tropfendehformationen, verursacht durch den ansteigenden Druckgradienten entlang der Tropfenoberfläche, ist das auftretende Phänomen erklärbar. Die Tropfen verlieren bei Tropfendurchmessern  $d_1 > 2,0\text{mm}$  ihre Kugelgestalt und bilden zunehmend eine Ellipsoidengestalt aus (siehe Tropfenbilder in Abbildung 17). Die Modellvorstellung der Filmdrainage unterstützt die Beobachtungen. Infolge der ellipsoiden Form der Tropfen verlängert sich die erforderliche Filmdrainagezeit entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.1. Übersteigt diese Zeit die zur Verfügung stehende mittlere Kontaktzeit, so resultiert dies direkt in einer geringeren Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Hieraus folgt, dass neben einer ausreichenden Verweilzeit der Tropfen in einem Volumen ebenso die Tropfengestalt zweier kollidierender Tropfen einen Einfluss auf die Koaleszenz hat.

Eine zeitliche Auflösung der Koaleszenzvorgänge bestätigt die Interpretationen. In Abbildung 18 ist die tropfenbezogene Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des dispergierten Volumens für Schwarmtropfen der Größe  $d_1 = 2,0\text{mm}$  aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass die auf den Tropfen bezogene Koaleszenzwahrscheinlichkeit von dem dispergierten Volumen und der dazu in Beziehung stehenden Versuchszeit abhängig ist. Da es versuchstechnisch nicht möglich ist, bestimmte Tropfenvolumina ähnlich einem Dirac-Stoß in der Venturizelle freizusetzen, werden die Tropfen mit einem Volumenstrom von  $0,5\text{ml/min}$  in die Venturizelle dispergiert. Zur Dispergierung von  $20\text{ml}$  Flüssigkeitsvolumen organischer Phase ist eine Zeitspanne von  $t = 40\text{min}$  erforderlich. In der Praxis hat dies zur Folge, dass in den ersten Minuten des Versuchs nur sehr wenige Tropfen in der Venturizelle schweben. Tropfenkollisionen sind in dieser Phase sehr selten und führen nur vereinzelt zur Koaleszenz. Zudem steigen die Tropfen aufgrund der geringen Tropfenanzahl in der Venturizelle und dem anfänglich meist zu hoch eingestellten Gegenstrom nicht auf. In dieser Phase koaleszieren mehrere Tropfen zu einem großen Tropfen, bis das die Auftriebskräfte die Strömungskräfte überwinden und der mehrmals koaleszierte Tropfen aufsteigt. Dies führt dann im Ergebnis zu einer scheinbar größeren Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Insbesondere bei kleinen dispergierten Volumina, d.h.  $V < 10\text{ml}$  (das entspricht einer Dispergierzeit von etwa  $1200\text{s}$ ), ist die Streuung groß (siehe Abbildung 18).

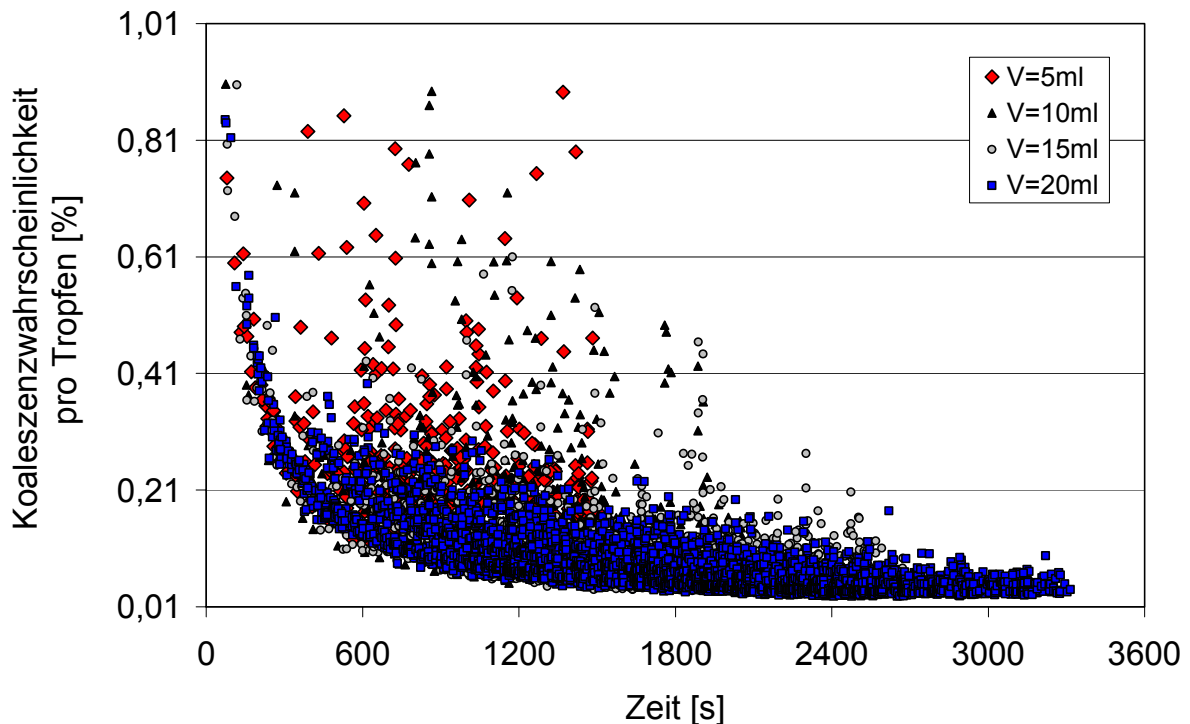


Abbildung 18: Tropfenbezogene Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Zeit für  $d_1 = 2,0\text{mm}$  Tropfen

Mit fortschreitender Versuchsdauer nimmt das Tropfenvolumen kontinuierlich zu. Wird ein bestimmtes Tropfenvolumen innerhalb der Venturizelle überschritten, so koaleszieren die Tropfen in zeitlich regelmäßigen Abständen, so dass sich die Werte für die tropfenbezogenen Koaleszenzwahrscheinlichkeiten angleichen (Abbildung 18).

Die tropfenbezogenen Koaleszenzwahrscheinlichkeiten wurden auch für die übrigen untersuchten Tropfendurchmesser ermittelt. Über eine Regressionsrechnung wurden die tropfenbezogenen Koaleszenzwahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Zeit funktional abgebildet und in Abbildung 19 zusammengeführt. Für die untersuchten Tropfendurchmesser wurde wiederum die Form der Auftragung aus Abbildung 18 gewählt. Auffällig ist die scheinbar starke Abhängigkeit der Koaleszenzwahrscheinlichkeit von der Tropfengröße im Verlauf der ersten 20 min, unabhängig von dem zudosierten Volumen. Je kleiner der Tropfendurchmesser in dem betrachteten Zeitbereich  $t < 20\text{min}$ , desto häufiger treten Koaleszenzereignisse zwischen zwei Tropfen auf, was sich in den kleineren tropfenbezogenen Koaleszenzwahrscheinlichkeiten widerspiegelt.

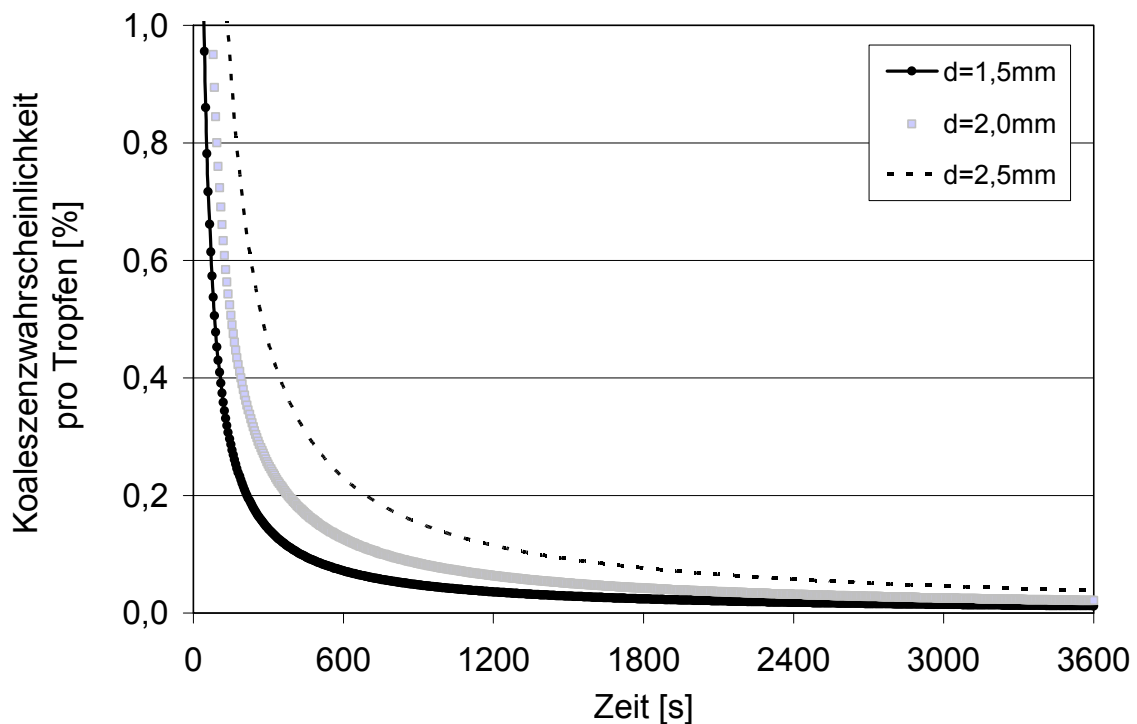


Abbildung 19: Koaleszenzwahrscheinlichkeit pro Tropfen in Abhängigkeit der Versuchszeit für das gesättigte Stoffsystem n-Butylacetat / Wasser

Für dispergierte Volumina  $V > 15\text{ml}$  (entspricht einer Zeit von etwa 30 min) gleichen sich die Werte für die errechneten tropfenbezogenen Koaleszenzwahrscheinlichkeiten auf Grund der versuchstechnischen Randbedingungen aneinander an.

Die Ergebnisse spiegeln sich auch in der absoluten Anzahl der Koaleszenzereignisse pro Zeiteinheit wider (Abbildung 20). Nach etwa 20 min Versuchszeit stellen sich auf tropfengrößenspezifischen Niveaus konstante Koaleszenzraten ein, die bis zum Ende der Dosierung beobachtet werden können.

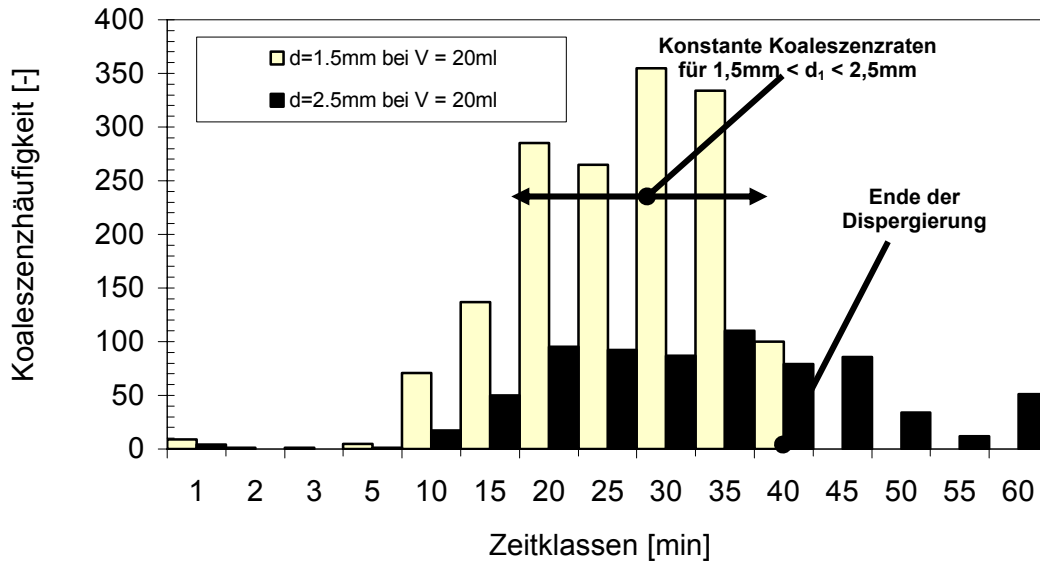


Abbildung 20: Anzahl koaleszierter Tropfen pro Zeitklasse für das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser ohne Stoffaustausch für ein dispergiertes Volumen von  $V = 20\text{ml}$

Nach etwa 40 min wird die Dispergierung gestoppt. Obwohl keine weiteren Tropfen dem System zugeführt werden, koaleszieren Tropfen weiter. Das zur Verfügung stehende Tropfenvolumen in der Venturizelle reicht für eine ausreichende Anzahl an möglichen Tropfenkollisionen aus. Allerdings führt nicht jede Kollision zu einem erfolgreichen Koaleszenzereignis. Vielmehr sind dazu mehrere Kollisionen und eine entsprechend lange Verweil- bzw. Kontaktzeit notwendig.

Unter Stoffaustauschbedingungen verändern sich die Gegebenheiten. Je nach Stoffaustauschrichtung verstärkt oder vermindert sich die Koaleszenzneigung der Tropfen (siehe Kapitel 2.3). Die Stoffaustauschrichtung wurde für das hier betrachtete Stoffsystem von dispers (n-Butylacetat) nach kontinuierlich (Wasser) gewählt, um den Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf das mäßig koaleszierende System quantifizieren zu können. Bei den Stoffaustauschuntersuchungen wurde Aceton als Transferkomponente ausgewählt. In den Versuchen wurde eine Acetonkonzentration von  $c_{\text{Aceton}} = 2 \text{ Gew.-%}$  verwirklicht, die zudem eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung um etwa 10% gegenüber dem binären Systems zur Folge hat.

Abbildung 21 zeigt die gemessenen Koaleszenzwahrscheinlichkeiten für die Versuchsreihen unter Stoffaustauschbedingungen.

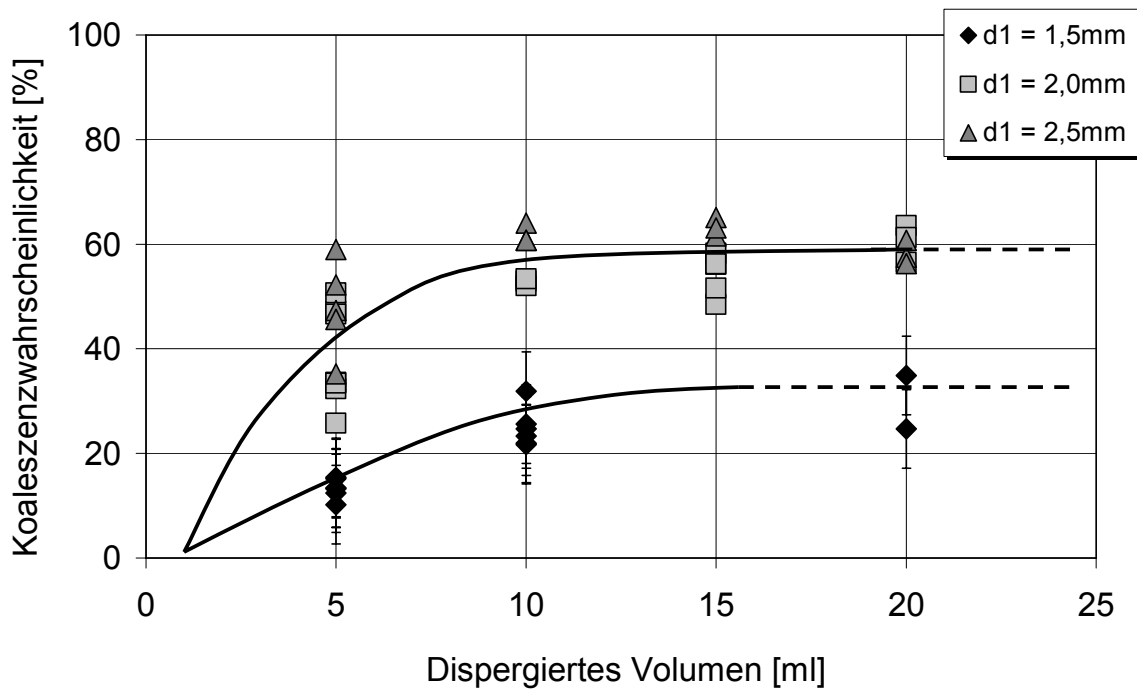


Abbildung 21: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergiertem Volumen für das Stoffsystem n-Butylacetat/Aceton (2,0Gew-%) / Wasser, Stoffaustausch von d nach c

In Übereinstimmung mit den Versuchen ohne Stoffaustausch nimmt die Koaleszenzwahrscheinlichkeit mit dem dispergierten Tropfenvolumen bis zu einem Wert von  $P_{\text{Koal.}} = 60\%$  zu und bleibt dann konstant. Ebenso ist zu beobachten, dass Tropfen bis zu einem Durchmesser von etwa  $d_1 = 2,0\text{mm}$  mit zunehmender Größe stärker koaleszieren. Darüber hinaus ist der Einfluss der Tropfengröße auf die Koaleszenz nicht mehr signifikant. Auffällig ist allerdings, dass im Vergleich zu den Messungen ohne Stoffaustausch, die Koaleszenzwahrscheinlichkeiten bei Dosiervolumina  $V > 10\text{ml}$  konstante Werte annehmen. Das Verhältnis aus koalesziertem Volumen zu dispergiertem Tropfenvolumen ist dann konstant. Abbildung 22 verdeutlicht nochmals die Verhältnisse. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Koaleszenz im Vergleich zu den Versuchen ohne Stoffaustausch bereits von Beginn an einsetzt. Das System koalesziert besser, was auch Beobachtungen bestätigen. Nach etwa  $t = 20\text{min}$  – das entspricht einem dispergierten Volumen von  $V = 10\text{ml}$  – steigt die Anzahl der Koaleszenzereignisse pro Zeiteinheit rapide an. Alle Tropfengrößen weisen bis zum Ende der Dispergierung konstante Koaleszenzraten auf.

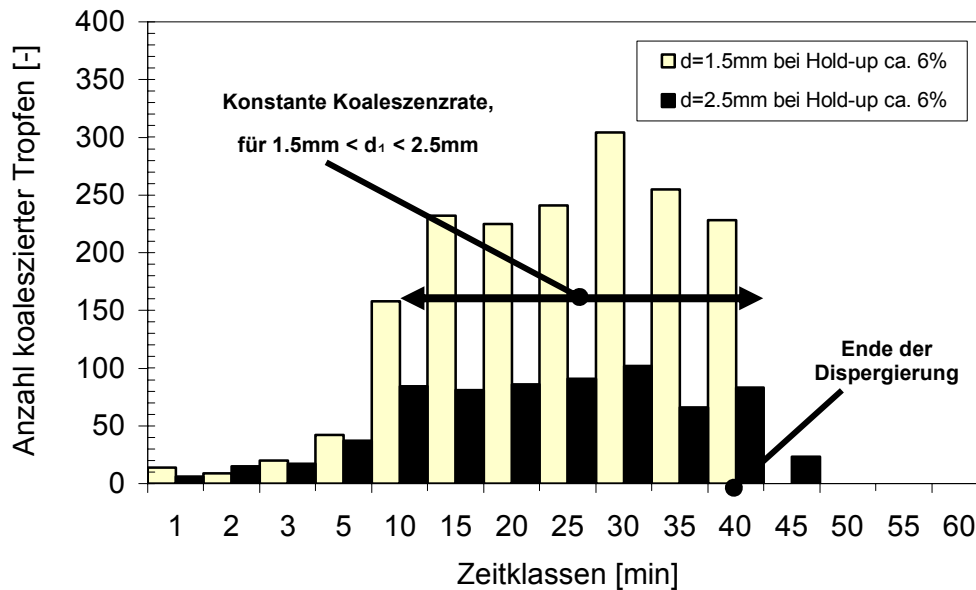


Abbildung 22: Anzahl koaleszierter Tropfen pro Zeitklasse für das Stoffsystem n-Butylacetat/Aceton/Wasser mit Stoffaustausch von d nach c, dispergiertes Volumen  $V = 20\text{ml}$

Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten konnte gezeigt werden, dass sich die Untersuchungen in Anwesenheit des Stoffaustauschs als robust erwiesen haben. Der Stoffaustausch beeinflusst die Koaleszenz dann maßgeblich. Dahingegen sind Messungen mit gesättigten Systemen bei der Bestimmung der kennzeichnenden Koaleszenzwahrscheinlichkeit mit einem absoluten Fehler von bis zu 7,5% behaftet. Insbesondere das untersuchte Stoffsystem n-Butylacetat/Aceton/Wasser zeigte dies bezüglich ein sensitives Verhalten. Die Ursachen hierfür liegen in einer Veränderung des Stoffsystems (chemische Instabilität von n-Butylacetat) während der Standzeit begründet. Darüber hinaus ist es von nicht unerheblicher Bedeutung, inwieweit das untersuchte System „verunreinigt“ ist. Nicht nur Tenside, sondern ebenso die die Ionenstärke beeinflussende Zugabe von Salzen, Basen oder Säuren können bekanntermaßen das Koaleszenzverhalten erheblich verändern und die Aussagekraft der experimentellen Ergebnisse in Frage stellen.

### 3.3.2.2 Koaleszenzuntersuchungen mit dem Stoffsystem Toluol/Aceton/Wasser

Analog zu den Versuchen mit n-Butylacetat/Aceton/Wasser wurden in der Venturizelle Experimente mit dem Stoffsystem Toluol/Aceton/Wasser in An- und Abwesenheit einer Transferkomponente durchgeführt. Toluol zeichnet sich gegenüber n-Butylacetat im Wesentlichen durch seinen unpolaren Charakter und die etwa doppelt so hohe Grenzflächenspannung aus. Die nachfolgenden Schwarmtropfenuntersuchungen werden zeigen, inwieweit die Grenzflächenspannung als erhaltende, formstabile Kraft die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz beeinflusst. In Anlehnung an die Arbeit von Steiner [22] wurden zudem zwei unterschiedliche Toluolqualitäten hinsichtlich ihrer Koaleszenzeigenschaften untersucht. Toluol zur Synthese (techn. Qualität) bzw. Toluol zur Analyse (p.a. Qualität), die sich nur geringfügig in ihren Stoffdaten unterscheiden (Tabelle 1), wurden für die Messungen benutzt.

### • Koaleszenz ohne Stoffaustausch

Abbildung 23 zeigt die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des dosierten Tropfenvolumens und der Tropfengröße für Toluol in Synthesequalität. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Koaleszenzereignisses steigt mit dem dosierten Volumen und der Tropfengröße. Dies steht im Gegensatz zu den im Kapitel zuvor diskutierten Versuchen mit dem Stoffsystem n-Butylacetat / Wasser. Dies ist auf die im betrachteten Durchmesserbereich vorherrschende Kugelgestalt der Toluoltropfen zurück zu führen. Die im Vergleich zum n-Butylacetat höhere Grenzflächenspannung des Toluols wirkt einer Deformation der Tropfenoberfläche entgegen (Abbildung 23), wodurch die Koaleszenz bestimmende Film-Drainage nicht behindert wird.

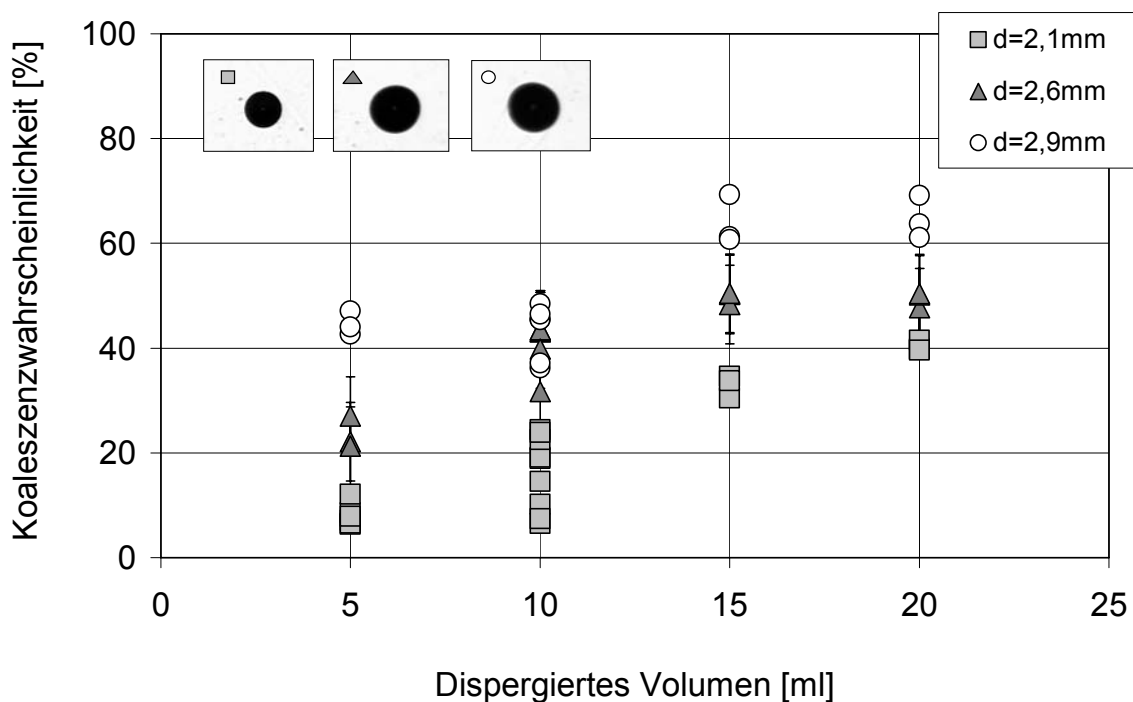


Abbildung 23: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergiertem Volumen für das gesättigte Stoffsystem Toluol (techn.)/Wasser

Etwas differenzierter verhält es sich, wenn Toluol in Analysenqualität verwendet wird. In Abbildung 24 ist wiederum die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des dosierten Tropfenvolumens und der Tropfengröße dargestellt. Die Koaleszenzneigung dieser Toluolqualität ist größer als die derjenigen in Synthesequalität. Bereits bei Tropfenvolumina  $V > 5\text{ml}$  wurden für alle betrachteten Tropfengrößen eine um den Faktor 2 größere Koaleszenzwahrscheinlichkeit ermittelt. Die Tropfengrößenabhängigkeit hinsichtlich der Koaleszenz ist zumindest bei kleinen Tropfenvolumina gegeben und entspricht den Erkenntnissen aus Abbildung 23. Für Volumina  $V > 15\text{ml}$  ist die Abhängigkeit der Koaleszenz von der Tropfengröße im Rahmen der Messungenauigkeit nicht mehr signifikant. Das Verhältnis der Volumina der koaleszierten zu den dispergierten Tropfen ist konstant.



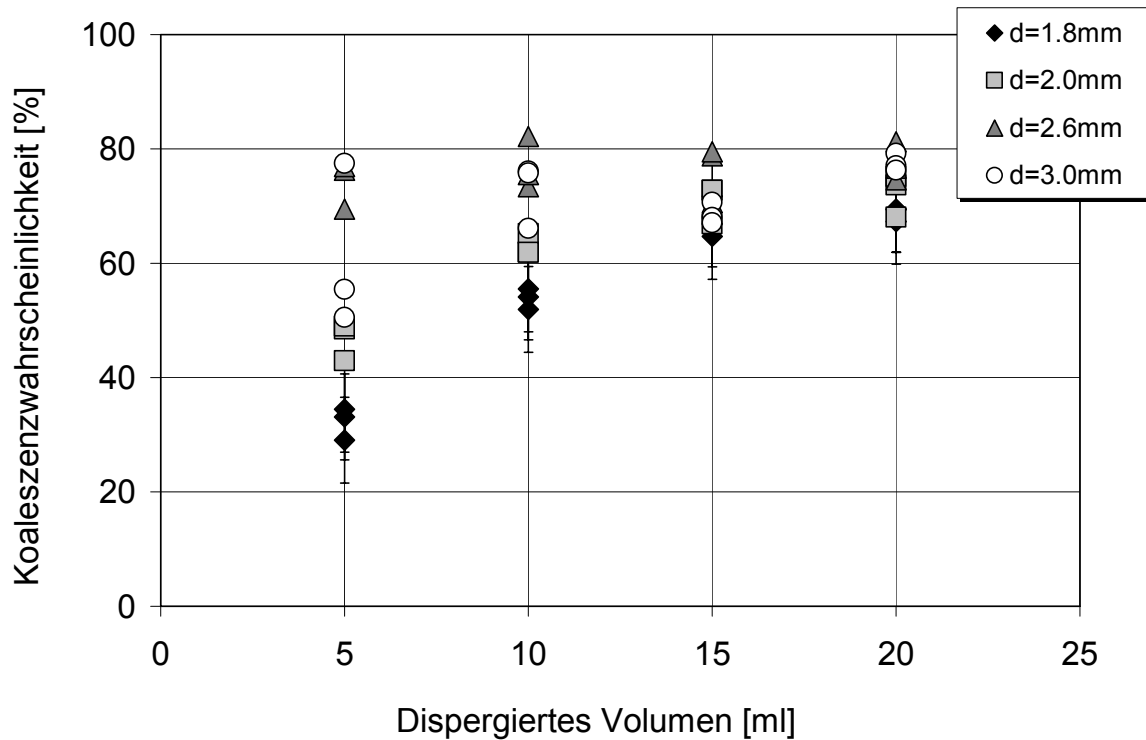


Abbildung 24: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen für das gesättigte Stoffsystem Toluol (p.a.)/Wasser

#### • Koaleszenz unter Stoffaustauschbedingungen

Koaleszenzuntersuchungen unter Stoffaustauschbedingungen haben bereits für das System n-Butylacetat/Aceton/Wasser gezeigt, dass die Koaleszenz im Falle des Stoffaustauschs aus der dispersen in die kontinuierliche Phase verstärkt wird. Gleiches gilt auch für die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz der untersuchten Toluolqualitäten. In den Versuchsreihen wurden Acetonkonzentrationen von  $c = 2,0\text{Gew-\%}$  und  $c = 6,5\text{Gew-\%}$  realisiert, um festzustellen, inwieweit die Konzentration der Übergangskomponente und die damit verbundene Abnahme der Grenzflächenspannung das Koaleszenzverhalten der Tropfen beeinflussen. Abbildung 25 und Abbildung 26 demonstrieren sehr deutlich den Einfluss der Transferkomponente und den der dazugehörigen Konzentrationen. Für beide Acetonkonzentrationen ergeben sich sehr hohe Koaleszenzraten. Die direkt aus den Versuchen berechneten Koaleszenzwahrscheinlichkeiten betragen im Schnitt 90% für alle dispergierten Volumina. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dispergierten Tropfenvolumen (Hold-up), untersuchter Tropfengröße und der ermittelten Koaleszenzwahrscheinlichkeit ist nicht mehr gegeben.

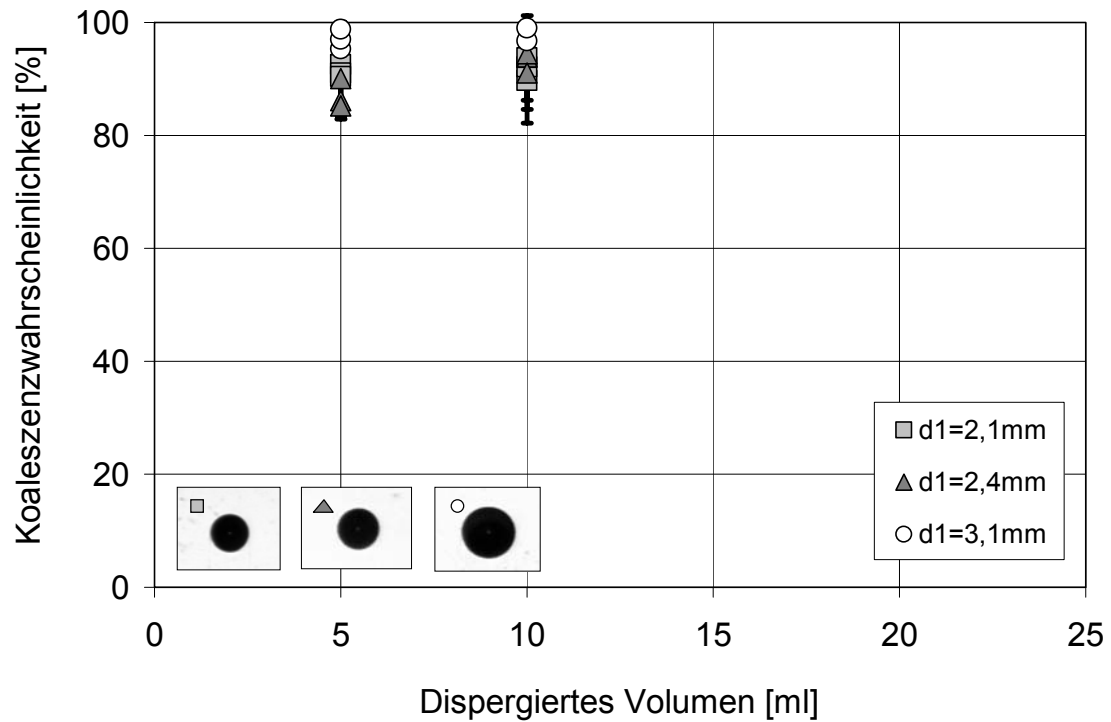


Abbildung 25: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen für das Stoffsystem Toluol (Synthesequalität) / Aceton / Wasser, Stoffaustausch von dispers nach kontinuierlich,  $c_{\text{Aceton}} = 2,0 \text{ Gew-\%}$

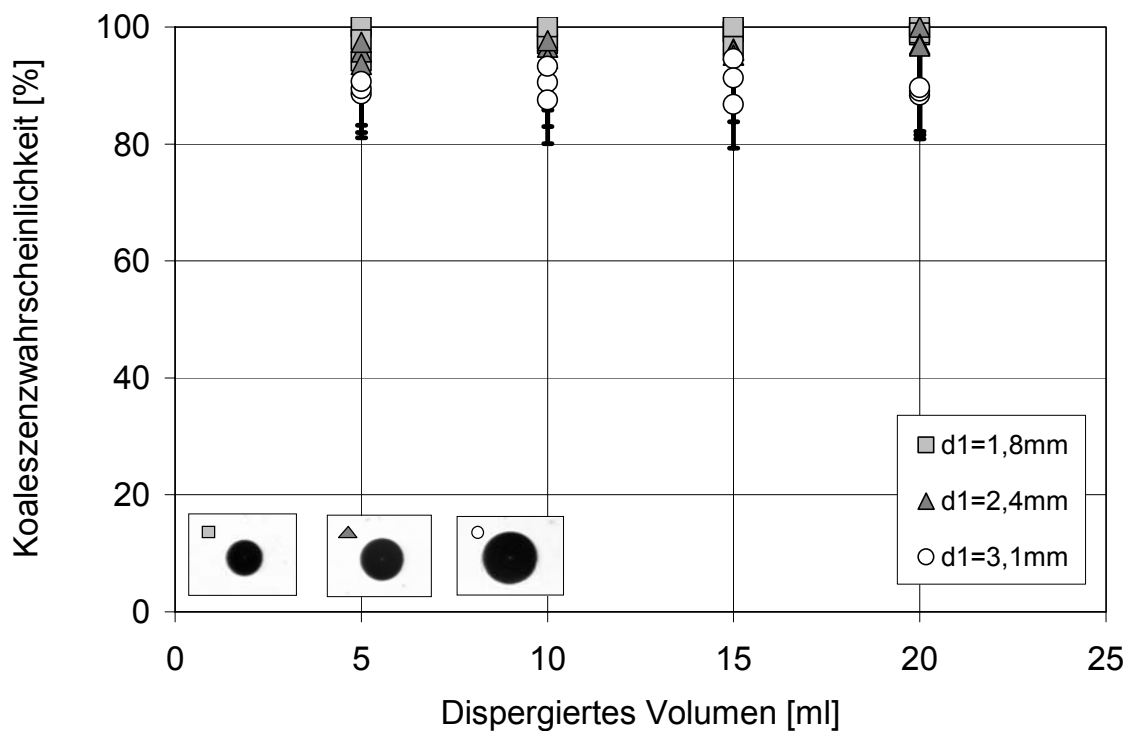


Abbildung 26: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen für das Stoffsystem Toluol (Synthesequalität) / Aceton/Wasser, Stoffaustausch von dispers nach kontinuierlich,  $c_{\text{Aceton}} = 6,5 \text{ Gew-\%}$

Das bestätigen auch Beobachtungen während den Messungen. Unter Stoffaustauschbedingungen von der dispersen in die kontinuierliche Phase ‚saugen‘ die Tropfen sich regelrecht an. Die zur Filmdrainage notwendige Kontaktzeit ist gegenüber den gesättigten Systemen stark herabgesetzt. Ein kurzer Kontakt nach erfolgter Kollision reicht aus, um ein erfolgreiches Koaleszenzereignis zu produzieren. Kommt der Stoffaustausch zum Erliegen, dann verhalten sich die Tropfen wie die der gesättigten Systeme. Diese Spezies sind letztendlich auch dafür verantwortlich, dass nicht immer eine Koaleszenzwahrscheinlichkeit von 100% erreicht wird.

Tendenziell gleiche Ergebnisse wurden für die Toluoltropfen der Analysenqualität erzielt. Unabhängig von der Acetonkonzentration wurden für alle Tropfenvolumina ( $5\text{ml} < V_{\text{disp.}} < 20\text{ml}$ ) im Rahmen der Messungenauigkeit identische Koaleszenzwahrscheinlichkeiten von etwa 80% ermittelt (Abbildung 27, Abbildung 28).

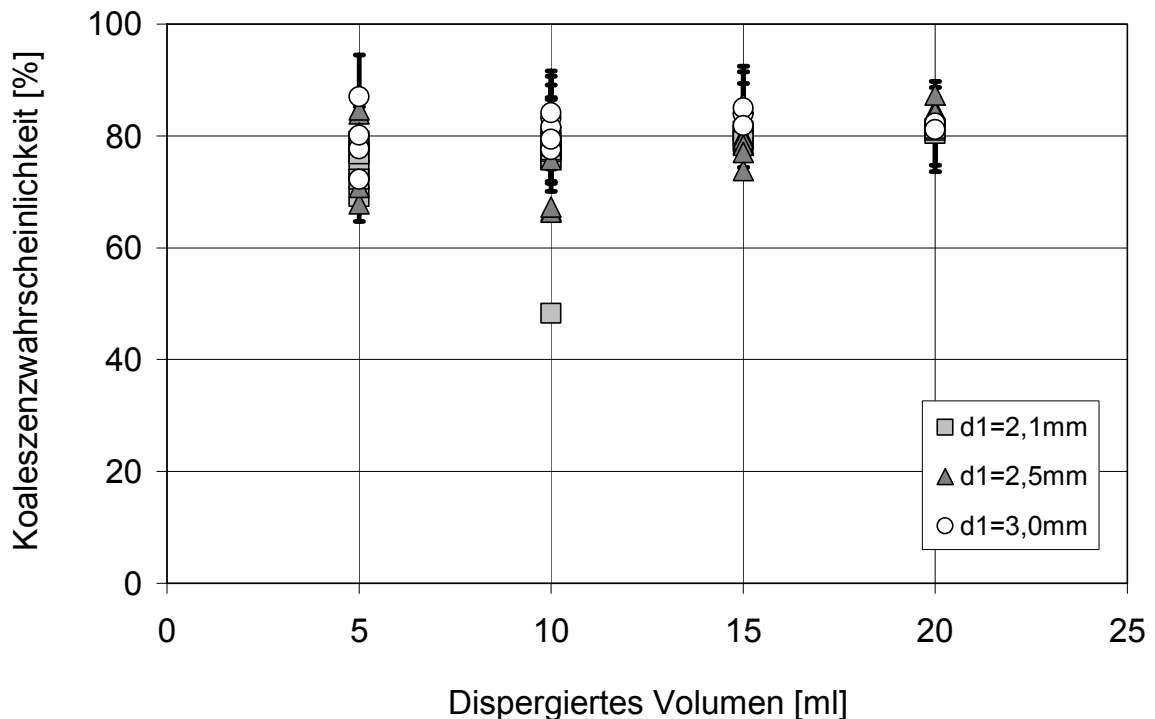


Abbildung 27: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen für das Stoffsystem Toluol (Analysenqualität) / Aceton / Wasser, Stoffaustausch von dispers nach kontinuierlich,  $c_{\text{Aceton}} = 2,0 \text{ Gew-\%}$

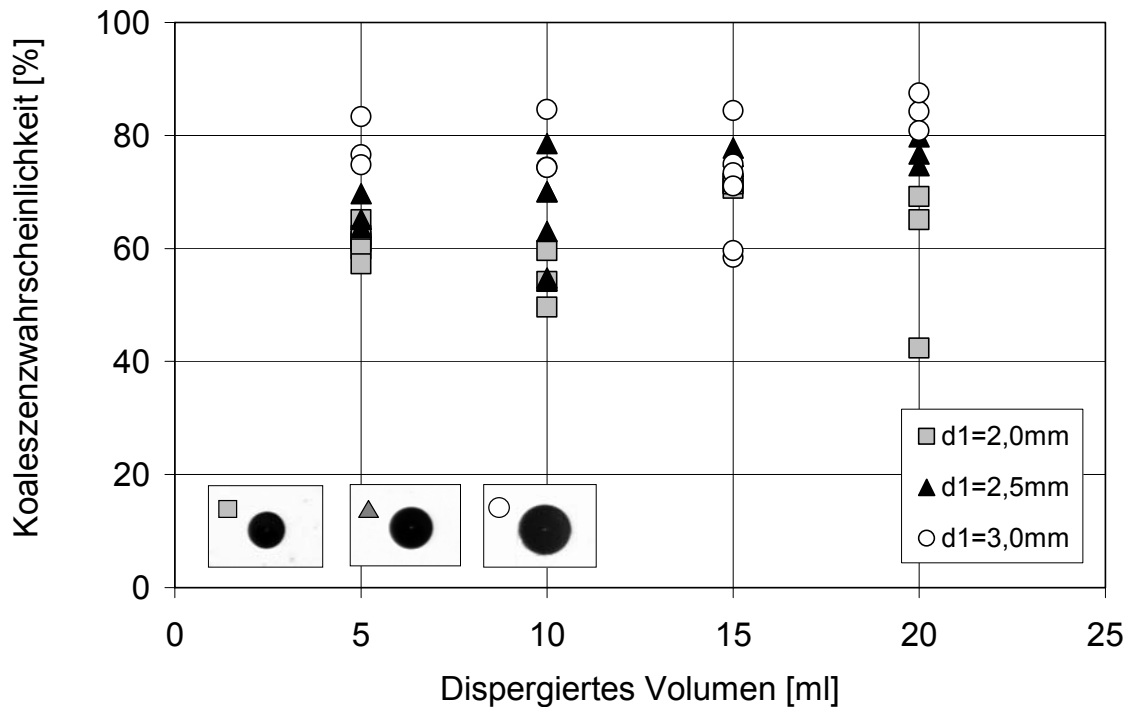


Abbildung 28: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen für das Stoffsystem Toluol (Analysequalität) / Aceton / Wasser, Stoffaustausch von dispers nach kontinuierlich,  $c_{\text{Aceton}} = 6,5 \text{ Gew-\%}$

Im direkten Vergleich der beiden Toluolqualitäten fällt auf, dass das Toluol in Synthesequalität eine um etwa 10% höhere Koaleszenzwahrscheinlichkeit aufweist. Der Schluss, dass die Synthesequalität besser als die Analysenqualität koalesziert, ist aber nicht korrekt. Aus den Protokollaufzeichnungen und den mit MS EXCEL ausgeführten Auswertungen geht eindeutig hervor, dass im Verlauf des Versuchs auch nicht koaleszierte Schwarmtropfen die Venturizelle verlassen haben. Neben der Tatsache, dass Schwarmtropfen den koaleszierten Tropfen beim Verlassen der Venturizelle folgen, war ein zu gering eingestellter Volumenstrom der kontinuierlichen Phase für die scheinbar verminderte Koaleszenz verantwortlich. Dies zeigt deutlich, wie exakt der Experimentator die Apparatur handhaben muss.

Wird die Stoffaustauschrichtung umgekehrt, d.h. die Transferkomponente Aceton geht von der kontinuierlichen wässrigen in die disperse, organische Phase über, verändern sich die Koaleszenzbedingungen. In der Literatur wird angeführt, dass bei Wahl dieser Stoffaustauschrichtung die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz auf Grund der in Kapitel 2.3 angeführten Gründe unterdrückt wird. Im Vergleich dazu erscheinen die Ergebnisse in Abbildung 29 überraschend. Im direkten Vergleich zu den Messreihen ohne Stoffaustausch (Abbildung 23) koaleszieren die Tropfen stärker. Nehmen Tropfenvolumen und in gewissem Maße auch die Größe der Schwarmtropfen zu, so steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass Tropfen nach erfolgter Kollision koaleszieren.

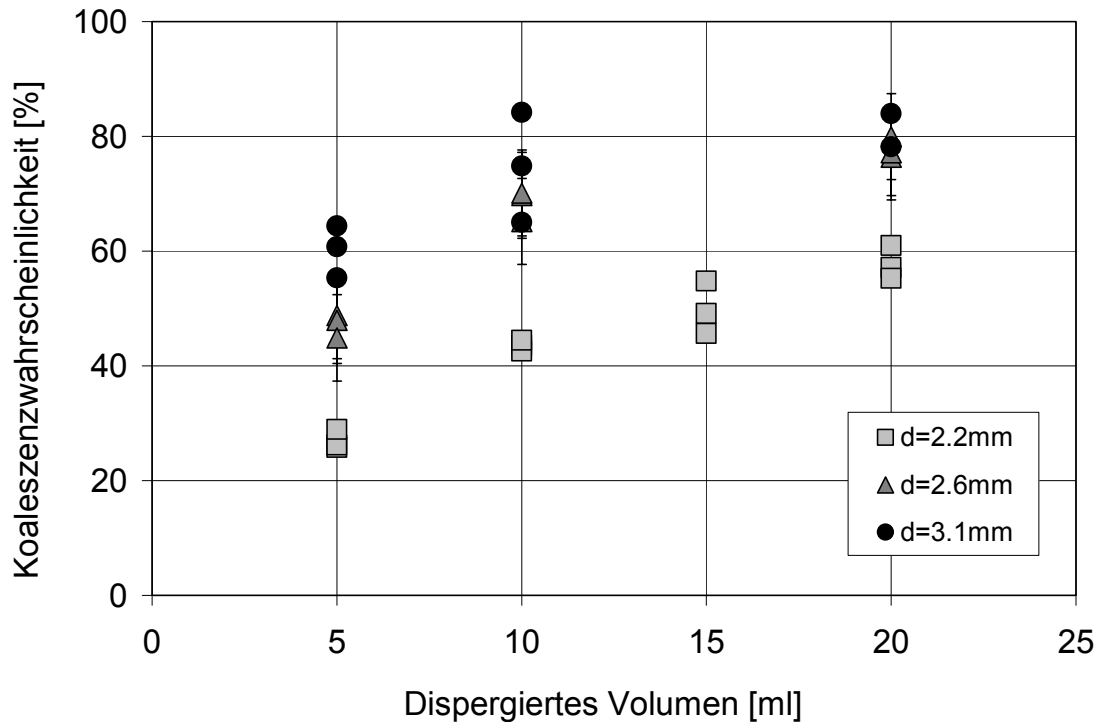


Abbildung 29: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Tropfengröße und dispergierten Volumen für das Stoffsystem Toluol (Synthesequalität)/Aceton/Wasser, Stoffaustausch von kontinuierlich nach dispers,  $c_{\text{Aceton}} = 3,0$  Gew-%

Unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen sind die Beobachtungen aber verständlich. Die Tropfen werden in zeitlich konstanter Abfolge gebildet und im Bereich des engsten Querschnitts der Venturizelle in Schwebelage gehalten. Währenddessen die Tropfen aufsteigen, findet der Stoffaustausch bereits statt und wird nach dem Erreichen der Querschnittsverengung bis zum Gleichgewicht fortgeführt. In dieser Zeit können keine Koaleszenzereignisse beobachtet werden. Ebenso koaleszieren die bereits im Gleichgewicht befindlichen Toluoltropfen nicht mit den neu zugeführten Tropfen im Konus der Venturizelle. Von daher steigt die Tropfenanzahl in der Venturizelle weiter an. Im Vergleich zu den Messungen ohne Stoffaustausch werden dadurch bedingt während der Zeitspanne der Zudosierung weniger Koaleszenzereignisse pro Zeiteinheit registriert. Erst wenn die Tropfenanzahl weiter steigt, können die bereits im Gleichgewicht befindlichen Tropfen miteinander koaleszieren. Besonders deutlich werden die vorliegenden Verhältnisse am Beispiel der Abbildung 30. Aufgetragen ist die Anzahl der Koaleszenzereignisse in An- und Abwesenheit von Stoffaustausch.

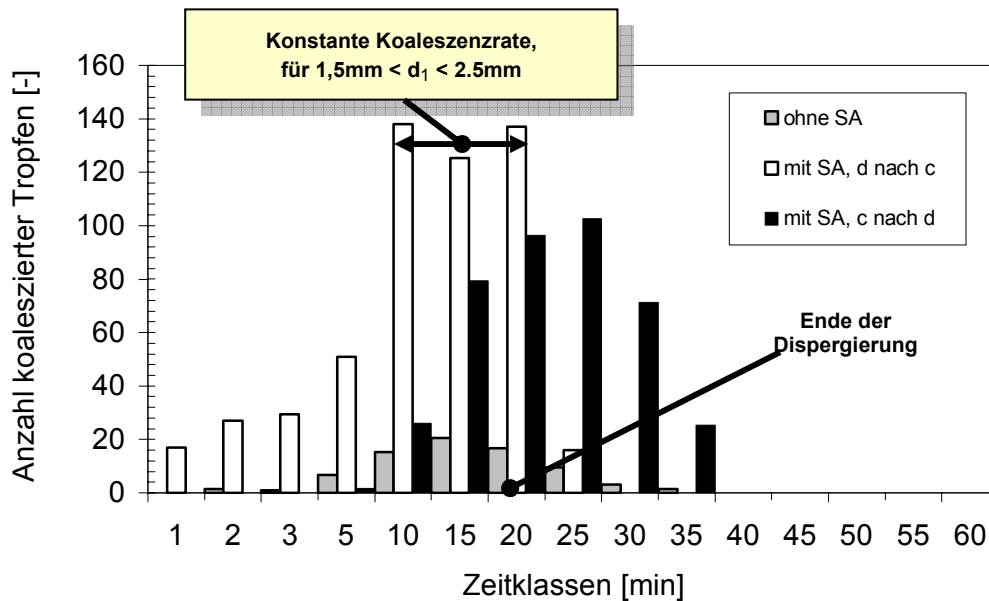


Abbildung 30: Anzahl koaleszierter Tropfen pro Zeitklasse für das Stoffsystem Toluol/Wasser ohne Stoffaustausch und Toluol/Aceton/Wasser mit Stoffaustausch in Abhängigkeit von der Stoffaustauschrichtung für  $d_1 = 2,0\text{mm}$  und  $V = 10\text{ml}$  (Synthesequalität)

Während Tropfen unter Stoffaustauschbedingungen von der dispersen in die kontinuierliche Phase von Beginn an koaleszieren, setzt bei umgekehrter Stoffaustauschrichtung die Koaleszenz zeitlich versetzt ein und dauert auch noch über das Ende der Dispergierung an. Bis zu diesem Zeitpunkt liegt ein großes Dispersionsvolumen vor, innerhalb dessen die Kollisions- und die damit verbundene Koaleszenzwahrscheinlichkeit nach Beendigung des Stoffaustauschs von der kontinuierlichen in die disperse Phase erhöht ist. Im Vergleich dazu koaleszieren die Tropfen des gesättigten Systems nach dem bekannten Muster. Ab einem Tropfenvolumen von etwa  $2,0\text{ml}$  setzen die ersten Koaleszenzereignisse ein. Nach Beendigung der Dispergierung kommt die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz zum Erliegen.

### 3.3.3 Fehlerdiskussion

Zur Bewertung der Messdaten ist es erforderlich, die Messungenauigkeit zu beziffern. Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten der gesamten Messkette (Erfassung Tropfendurchmesser  $\Delta d = \pm 0,1\text{mm}$ , Volumendosierung  $\Delta V = \pm 1\text{mm}^3$ ) ergibt sich der Fehler zur Bestimmung der Koaleszenzwahrscheinlichkeit zu  $\Delta P_{\text{koal}} = 7,5\%$ . Darüber hinaus müssen bei den Untersuchungen in einer Venturizelle einige Punkte beachtet werden, um systematische Fehler zu vermeiden und die Generierung reproduzierbarer Daten zu gewährleisten.

- Strömungsverhältnisse

Die Strömungsverhältnisse in der Venturizelle sind für die Tropfenverteilung und die Tropfenbewegung im Konus der Zelle verantwortlich. Wenn die Strömung über den Querschnitt der Zelle nicht voll ausgebildet ist, treten Geschwindigkeitsgradienten über den Durchmesser auf. Diese werden zumeist durch Störgrößen im Apparat verursacht. So war in Voruntersuchungen ursprünglich ein Sammeltrichter unterhalb des Eintritts der kontinuierlichen Phase installiert. Dieser war notwendig, um Tropfen zur Detektion mit der Pilhofer-

Messtechnik aus der Apparatur zu schleusen. Wurde nach Umbauarbeiten an der Anlage der Trichter bspw. nicht mittig zentriert, bildeten sich Geschwindigkeitsgradienten innerhalb der Venturizelle aus. Der Tropfenschwarm wurde in den Bereich kleinerer Strömungsgeschwindigkeiten verschoben. Dadurch bedingt erhöhte sich bei gleicher Tropfenanzahl der Hold-up im Konus der Zelle, da der Tropfenschwarm sich nun in einem kleineren Volumen befunden hatte. Das Resultat war eine um den Faktor 3 erhöhte Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Mit der Einführung der vorgestellten Videomesstechnik und dem nachträglichen Einbau eines Einleitrohres für die kontinuierliche Phase konnte dieser Effekt eliminiert werden.

Darüber hinaus beeinflusst natürlich die Gestaltung des Konus der Venturizelle die Strömung. Der hier verwendete Konus entspricht nicht den Empfehlungen der DIN-Norm zur Auslegung von Venturidüsen und Venturirohren. Der Konus wurde in der universitätseigenen Glasbläserei gefertigt und konnte aus technischen Gründen nicht entsprechend ausgeführt werden. Insbesondere die Länge und der Öffnungswinkel des Einlaufs bzw. des Diffusors weichen von den Vorgaben ab, so dass eine Ablösung der Strömung nicht ausgeschlossen werden kann. So verändert sich das Strömungsprofil im Konus, wenn hohe Strömungsgeschwindigkeiten der kontinuierlichen Phase oder aber eine große Tropfenanzahl im Konus realisiert werden. Das Schweben der Tropfen im Konus kann dann nicht mehr gewährleistet werden. Vielmehr bildet sich eine Zirkulationsströmung aus, wie sie aus Blasensäulen bei hohen Phasengeschwindigkeiten bekannt ist [36]. Dadurch bedingt verändern sich dann auch die Kollisions- und Koaleszenzmechanismen (siehe Kapitel 1, Abbildung 1). Versuchstechnisch ergibt sich daraus auch die obere Grenze für die dispergierten Volumina von  $V = 20\text{ml}$ . Ebenso problematisch verhält es sich, wenn die Koaleszenz großer Tropfen untersucht werden soll. In Abhängigkeit der Grenzflächenspannung existiert für jedes Stoffsystem ein maximaler Schwarmtropfendurchmesser, oberhalb dessen keine Koaleszenzexperimente in der Venturizelle realisierbar sind. Für die hier untersuchten Stoffsysteme beträgt dieser  $d_{1,\text{max}} = 3,0\text{mm}$  für n-Butylacetat bzw.  $d_{1,\text{max}} = 4,0\text{mm}$  für Toluol. Für entsprechend größere Tropfen verlieren die koaleszierten Tropfen ihre Kugelgestalt, so dass sich die Widerstandskräfte erhöhen. Die Folge ist, dass die Auftriebskraft eines koaleszierten Tropfens nicht mehr ausreicht, um die infolge der Tropfendeformation erhöhte Widerstandskraft zu überwinden.

- Stoffliche Zusammensetzung des Systems

Die stoffliche Zusammensetzung des Systems bestimmt das Koaleszenzverhalten von Tropfen maßgeblich. In Kapitel 3.2 wurde ausführlich auf die Probleme einer unzureichenden Charakterisierung eines zu untersuchenden Stoffsystems eingegangen. Die dort diskutierten Untersuchungen gingen aus nicht reproduzierbaren Vorversuchen in der Venturizelle hervor. Die verwendete Chemikalienqualität, die chemische Stabilität der Chemikalien und die von außen in das System eingetragenen Verunreinigungen bestimmen in dramatischer Weise das Koaleszenzverhalten eines Systems.

### 3.4 Untersuchungen zur Koaleszenz im Segment einer RDC – Geometrie

Der Nachteil der Koaleszenzuntersuchungen in der zuvor diskutierten Venturizelle liegt in der Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf einen gerührten Extraktionsapparat. Während die Strömungsverhältnisse im Rückstau eines Siebbodens einer ungepulsten Siebbodenkolonne noch sehr gut mit denen in einer Venturizelle vergleichbar sind [11], weichen die einer gerührten Extraktionskolonne erheblich davon ab. Deshalb ist es erforderlich die stoff- und apparatespezifischen Koaleszenzparameter in einer entsprechenden technischen Geometrie zu bestimmen. Da im Mittelpunkt der Einzel- und Schwarmtropfenexperimenten die Minimierung des experimentellen Aufwands steht, wurde in Anlehnung an eine Arbeit von Fan et al. [79] ein Segment einer RDC-Kolonne aufgebaut, um dort die für die Bestimmung der Koaleszenzraten wichtigen Tropfengrößenverteilungen am Ein- bzw. Austritts des Segments zu erfassen. Fan et al. konnten nachweisen, dass im Vergleich zu einer DN 150 RDC-Kolonne mit 23 Kompartimenten in einem baugleichen RDC-Segment mit 5 Kompartimenten identische Tropfenaufstiegsgeschwindigkeiten und identische axiale Dispersionskoeffizienten der kontinuierlichen Phase gemessen werden konnten. Dieses Ergebnis ist insofern ermutigend, da der Rückschluss zulässig ist, dass die Strömungsbedingungen in beiden Kolonnentypen identisch sind. Werden zudem die Erfahrungen aus den Zerfallsmessungen, die in einem einzelnen Kompartiment einer RDC-Kolonne realisiert und erfolgreich auf Kolonnen angewendet worden sind, in die Überlegungen miteinbezogen, so ist davon auszugehen, dass auch die Bedingungen für die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz in beiden Apparaten vergleichbar sind.

Über eine Ermittlung der stationären Tropfengrößenverteilung durch Messung der Eintrittsverteilung unterhalb und einer Messung der Austrittsverteilung oberhalb der technischen Geometrie können über einen Optimierungsalgorithmus (siehe Kapitel 3.4.3) die unbekannten Anpassungsparameter zur Berechnung der Koaleszenzraten bestimmt werden.



## 3.4.1 Aufbau der Anlage

Kernstück der Anlage ist ein Kolonnensegment einer RDC-Kolonne (Abbildung 31). Die Abmessungen der Einbauten entsprechen exakt denen der in Kapitel 4.3 untersuchten Technikumskolonne.

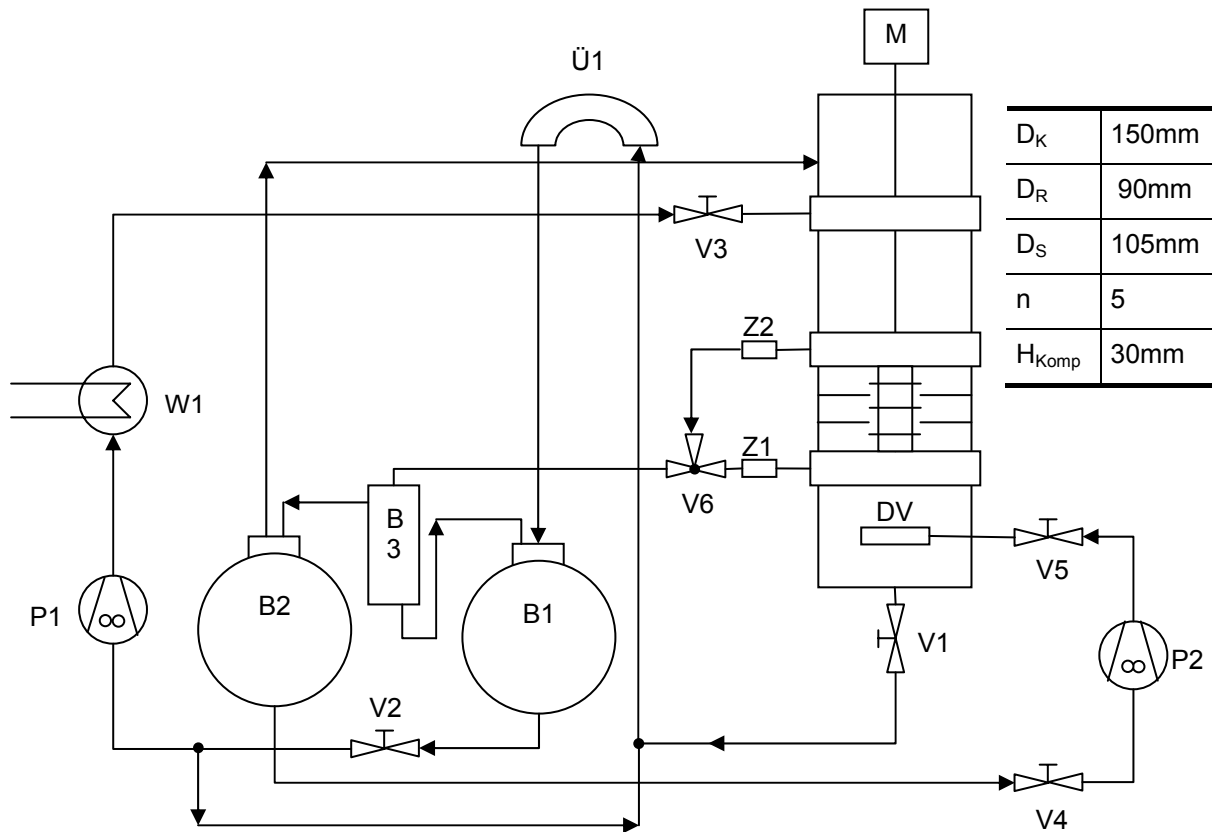


Abbildung 31: Anlagenschema zur Untersuchung der Koaleszenz im Segment einer RDC-Kolonne

Die Anlage besteht aus 5 RDC-Kompartimenten. Die Rotorscheiben sind an einem Glasrohr angebracht, welches an beiden Enden mit Teflonstutzen verschlossen ist. Das Glasrohr wird über eine Edelstahlwelle von einem Gleichstrommotor angetrieben. Während des Betriebes ist das Innere des Glasrohres ebenfalls mit Flüssigkeit gefüllt. Die organische Phase wird über den Verteiler DV am Boden der Kolonne zugeführt. Der Verteiler arbeitet lastabhängig und wird aus dem Vorratsbehälter B2 über die Zahnradpumpe P2 mit der zu dispergierenden organischen Phase gespeist. Die kontinuierliche wässrige Phase wird über die Zahnradpumpe P1 aus dem Vorratsbehälter B1 unterhalb des Phasentrennsiegels in die Kolonne gepumpt. Über einen verstellbaren Überlauf Ü1 wird der Füllstand der Kolonne eingestellt. Die Temperierung ( $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) des Systems erfolgt über einen Kryostaten. Zur Messung der Tropfengrößenverteilung in der Kolonne wurden photoelektrische Messsonden (Z1 und Z2) nach Pilhofer eingesetzt. Die Tropfen können unmittelbar unterhalb (Tropfeneintritt) und oberhalb (Tropfenausritt) des ersten bzw. fünften Kompartiments mittels zweier Glaskapillaren kontinuierlich abgezogen werden. Die Glaskapillaren besitzen einen Innendurchmesser von jeweils  $d_{Kap} = 1,2 \text{ mm}$ . An der Spitze sind sie mit einem Trichter ausgestattet. Auf den Glaskapillaren sitzen die photoelektrische Messsonden Z1 und Z2, die die Tropfengrößen detektieren. Die Proben aus beiden Glaskapillaren werden anschließend in einen Phasenabscheider B3 geführt.

Nach der Phasentrennung fließen die beiden Phasen in die entsprechenden Vorratsbehälter B1 und B2 ab. Die Tropfenentnahme erfolgt aufgrund des über den Probennahmestellen herrschenden hydrodynamischen Drucks. Die erforderliche Absauggeschwindigkeit der Tropfen wird über das Nadelventil V7 eingestellt.

### 3.4.2 Experimentelle Bestimmung der Tropfengrößenverteilung im RDC-Segment

In Anlehnung an die Versuche in der Venturizelle wurden mit den gesättigten Stoffsystemen n-Butylacetat/Wasser und Toluol/Wasser Experimente im Kolonnensegment unter Variation von Energieeintrag und Belastung realisiert. Der Stoffaustausch war nicht Gegenstand der Untersuchungen. Für die in Tabelle 6 aufgeführten Betriebsdaten wurden die stationären Tropfengrößenverteilungen unter- und oberhalb des Kolonnensegments mit zwei photoelektrischen Messsonden nach Pilhofer aufgenommen.

Tabelle 6: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen

Phasenverhältnis $Q_d : Q_c$	Belastung B [ $m^3/m^2h$ ]	Drehzahl N [1/min]			
100l/h : 100l/h (1:1)	11,3	300	250	200	150
100l/h : 50l/h (2:1)	8,5	300	250	200	150
50l/h : 100l/h (1:2)	8,5	300	250	200	150

Die Versuchsergebnisse zeigen eindrucksvoll die Zusammenhänge zwischen den Stoffdaten einerseits und den realisierten Betriebsdaten andererseits. In Abbildung 32 und Abbildung 33 sind die Volumensummenverteilungen über der Tropfengröße für das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser bei einem Phasenverhältnis von 1:2 bzw. 1:1 aufgetragen. Unabhängig vom Phasenverhältnis dominieren die Zerfalls- oder die Koaleszenzvorgänge. Wird der Kolonnenschuss bei einer Drehzahl von  $N=150\text{min}^{-1}$  betrieben, beeinflussen die Koaleszenzvorgänge maßgeblich die Tropfengrößenverteilung am Austritt. Die Austrittsverteilung ist gegenüber der Eintrittsverteilung zu größeren Tropfendurchmessern verschoben. Mit Erhöhung der Drehzahl werden die Tropfen am Segmentaustritt immer kleiner. Für  $N=300\text{min}^{-1}$  ist schließlich der Tropfenzerfall bestimmend. Die quantitativen Unterschiede in den absoluten Werten der Tropfengröße am Eintritt resultieren aus der Volumenstromdifferenz der dispersen Phase. Der hier eingesetzte Rohrverteiler arbeitet lastabhängig. Je nach Durchsatz an disperser Phase verändert sich auch die am Verteiler gebildete Tropfengrößenverteilung. Mit Steigerung des Durchsatzes werden die gebildeten Tropfen kleiner, sofern der Verteiler im Bereich des Strahlzerfalls arbeitet.

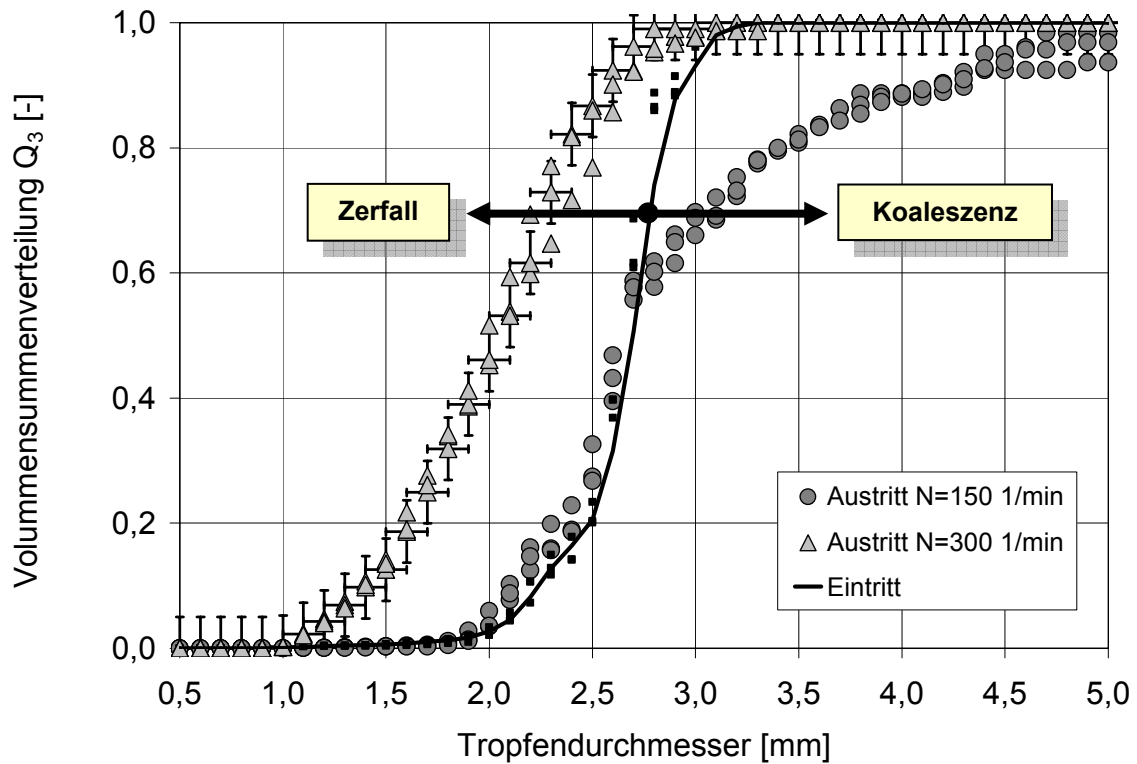


Abbildung 32: Volumensummenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von  $Q_d : Q_c = 50\text{l/h} : 100\text{l/h}$ , **n-Butylacetat in Wasser**

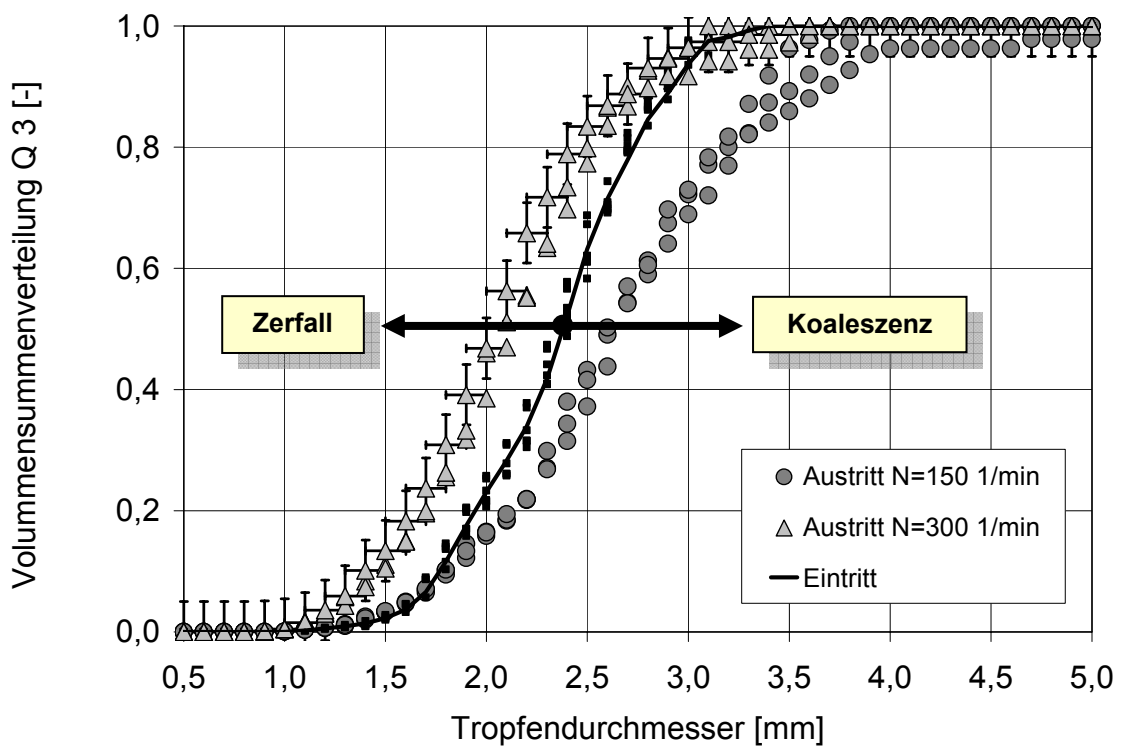


Abbildung 33: Volumensummenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von  $Q_d : Q_c = 100\text{l/h} : 100\text{l/h}$ , **n-Butylacetat in Wasser**

Differenzierter präsentieren sich die Messungen im Kolonnensegment mit dem System Toluol / Wasser. Die Versuche wurden sowohl für die Analysen- als auch die Synthesqualität des Toluols durchgeführt. Abbildung 34 zeigt die Tropfengrößenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für das System Toluol (Analysenqualität) in Wasser. Das Phasenverhältnis beträgt 1:1. Im Vergleich zu den Versuchsergebnissen mit n-Butylacetat als Lösungsmittel dominiert hier die Koaleszenz. Für die realisierten Drehzahlen sind die gemessenen Tropfengrößenverteilungen am Austritt gegenüber der Eintrittsverteilung zu größeren Tropfendurchmessern verschoben.

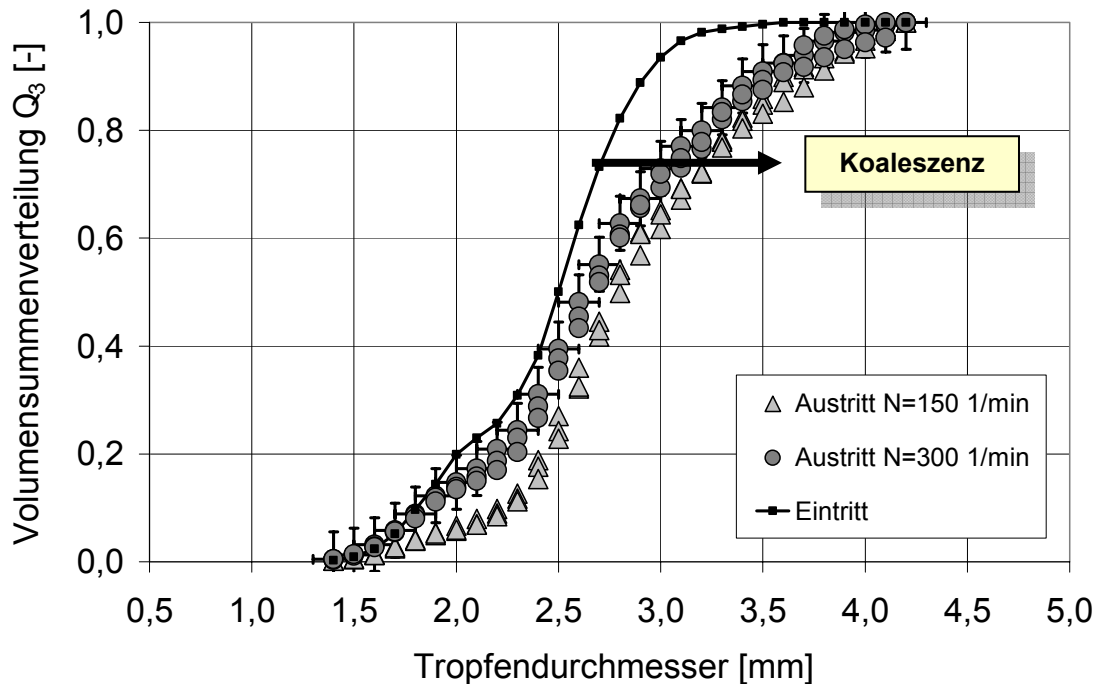


Abbildung 34: Volumensummenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von  $Q_d : Q_c = 100\text{l/h} : 100\text{l/h}$ , **Toluol zur Analyse in Wasser**

Gleiches gilt auch für das in Abbildung 35 untersuchte Phasenverhältnis von 1:2. Die Koaleszenz ist hier allerdings aufgrund der lastabhängigen Eintrittsverteilung nicht so stark ausgeprägt. Der geringere Durchsatz an disperser Phase bewirkt die Bildung größerer Tropfen durch den Verteiler.

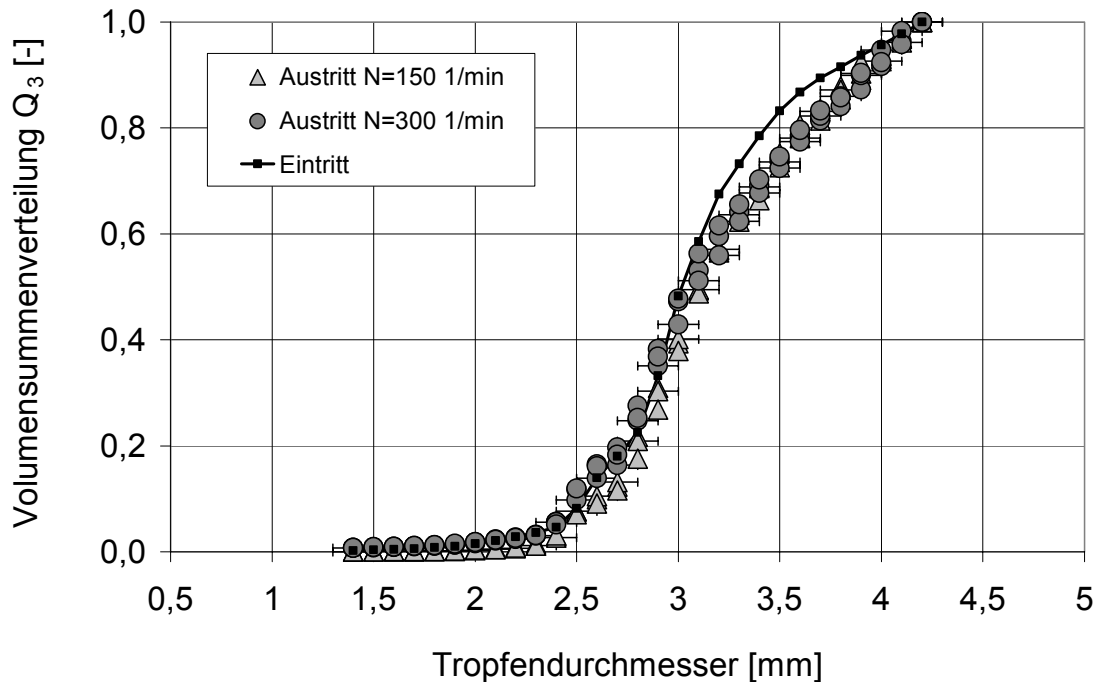


Abbildung 35: Volumensummenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von  $Q_d : Q_c = 50\text{l/h} : 100\text{l/h}$ , **Toluol zur Analyse in Wasser**

Die Unterschiede zwischen den binären Stoffsystemen n-Butylacetat/Wasser und Toluol/Wasser sind auf die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen zurückzuführen. Die um den Faktor 2,5 höhere Grenzflächenspannung des Toluols hat zur Folge, dass im betrachteten Drehzahlbereich unter Berücksichtigung der vom Verteiler vorgegebenen Eintrittsverteilung, die Wahrscheinlichkeiten für den Zerfall eines Toluoltropfens sehr klein sind. Aus Zerfallsmessungen von Modes in einer RDC-Zelle geht hervor, dass bei einer Drehzahl von  $N=300\text{ min}^{-1}$  für einen Muttertropfen der Größe  $d_0 = 2,8\text{mm}$  die Zerfallswahrscheinlichkeit gleich Null ist [10]. Abbildung 34 bzw. Abbildung 35 zeigen, dass 90% bzw. 80% der Tropfen kleiner als der für den Zerfall relevante Tropfendurchmesser von  $d_0 = 2,8\text{mm}$  sind.

Die Relevanz der Eintrittsverteilung auf die gemessenen Tropfengrößenverteilungen am Austritt wird auch für die Untersuchungen mit Toluol in Synthesequalität deutlich. In Abbildung 36 sind die Tropfengrößenverteilungen für die Synthesequalität des Toluols in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von 1:2 aufgetragen. Neben der scharfen Trenngrenze bei  $d=3,5\text{mm}$  fällt vor allem die bimodale Verteilung am Ein- und Austritt auf.

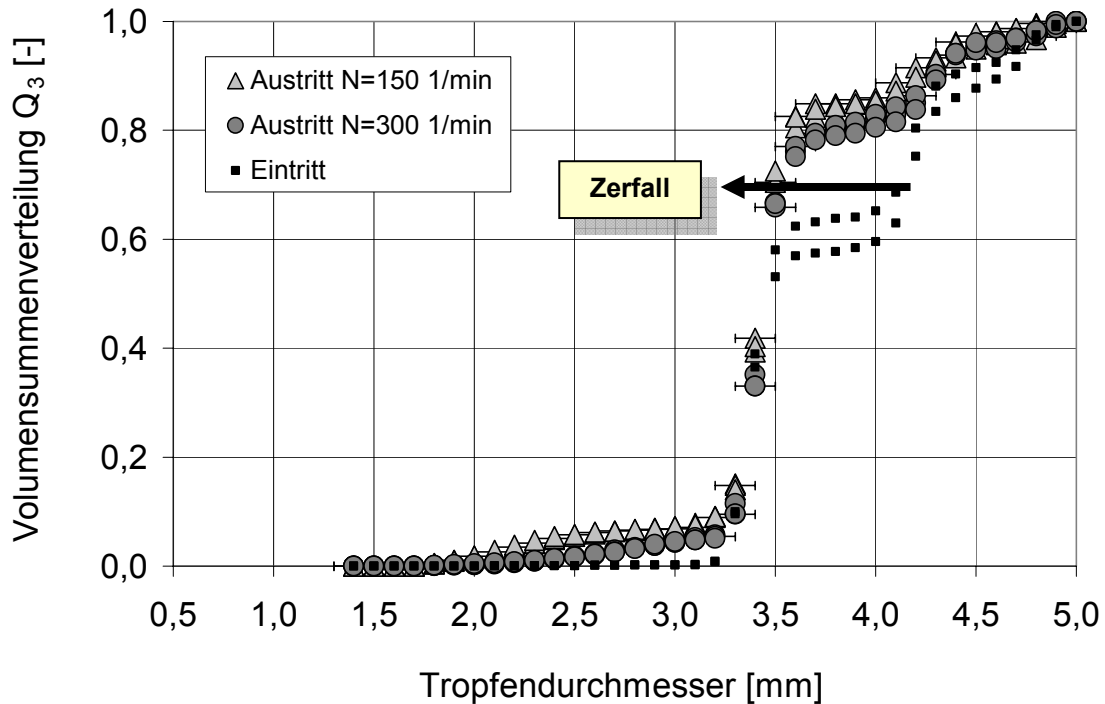


Abbildung 36: Volumensummenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von  $Q_d : Q_c = 50\text{l/h} : 100\text{l/h}$ , Toluol zur Synthese in Wasser

Die ungleichmäßige Tropfenbildung ist auf Verunreinigungen an der Verteileroberfläche zurückzuführen und kann aufgrund der geringen Bauhöhe des aktiven Teils der Apparatur nicht ausgeglichen werden. Nach dem Ausbau und der Reinigung des Verteilers wurden wieder normal verteilte Eintrittsverteilungen produziert (Abbildung 37). Im Gegensatz zur Analysenqualität wurden die Versuchsreihen mit der Synthesequalität des Toluol von den Tropfenzerfallsvorgängen bestimmt, da der Verteiler im Vergleich etwa  $\Delta d = 0,5\text{mm}$  größere Tropfen bildete. Die Zerfallswahrscheinlichkeit ist damit erhöht und liegt in Abhängigkeit der Tropfengröße bei einer Drehzahl von  $N = 300\text{min}^{-1}$  bei ca. 5% bis 20%. Koaleszenzvorgänge sind dahingegen unwahrscheinlich, da Deformationen an der Tropfenoberfläche für Tropfengrößen  $d > 3,5\text{mm}$  nicht mehr ausgeschlossen werden können. Diese verlängern bekanntlich die erforderlichen Kontaktzeiten zum Eintreten eines erfolgreichen Koaleszenzereignisses.

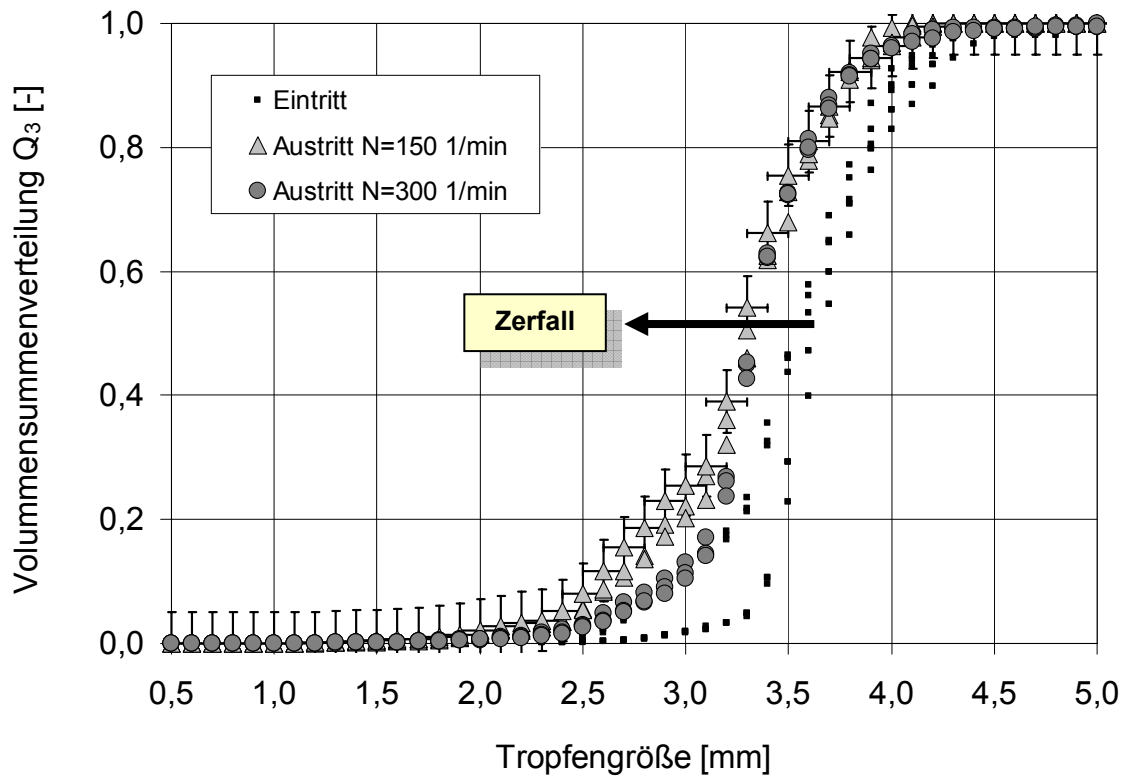


Abbildung 37: Volumensummenverteilung in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Phasenverhältnis von  $Q_d : Q_c = 50\text{l/h} : 100\text{l/h}$ , **Toluol zur Synthese in Wasser**

Die Ergebnisse der Untersuchungen im Kolonnensegment haben gezeigt, wie sensitiv sich Flüssig-Flüssig-Dispersionen hinsichtlich der Hydrodynamik verhalten. Zerfallsvorgänge sind im Falle vergleichbarer Viskositätsverhältnisse ganz klar von der Grenzflächenspannung abhängig. Zur Dispergierung von Systemen mit hoher Grenzflächenspannung sind entsprechend hohe Drehzahlen bzw. Energieeinträge notwendig. Die Koaleszenzvorgänge laufen parallel dazu ab. Sie sind im Wesentlichen von der Grenzflächenspannung (Tropfen-deformation), dem Energieeintrag und den stoffsystemspezifischen Grenzflächeneigenschaften (Verunreinigungen etc.) abhängig.

### 3.4.3 Bestimmung der Koaleszenzparameter

In den Arbeiten verschiedener Arbeitsgruppen konnte nachgewiesen werden, dass die in das Tropfen-Populations-Bilanz-Modell eingehenden Modellparameter Tropfenanstieg, axiale Dispersion und Tropfenzerfall in Einzeltropfenexperimenten zuverlässig bestimmt und mit geeigneten Modellen beschrieben werden können [6, 8-10, 25, 80]. Bis auf die Koaleszenzrate sind somit alle hydrodynamischen Parameter zur Kolonnensimulation bekannt.

Da die Bestimmung der noch unbekanntenen Koaleszenzrate in einem technischen Apparat nicht isoliert erfolgen kann, wird die Koaleszenzrate mit einem Optimierungsalgorithmus bestimmt. Unter Lösung einer diskreten Tropfen-Populations-Bilanz-Gleichung werden in Abhängigkeit von Rotordrehzahl und Durchsatz die simulierten Tropfengrößenverteilungen am Austritt an die experimentell bestimmten Verteilungen aus Kapitel 3.4.2 unter Variation der modellspezifischen Anpassungsparameter angepasst. Die zur Simulation notwendigen Korrelationen zur Beschreibung der übrigen populationsdynamischen Parameter wurden von Modes und Schmidt übernommen [10, 81].

In Kapitel 2.1 wurde bereits auf die Modellierung der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei physikalisch fundamentierte Modellvorstellungen von Sovova [34] bzw. Coualoglou und Tavlarides [20] zur Modellierung des Koaleszenzprozesses in einer gerührten Extraktionskolonne vom Typ RDC geprüft. Die Koaleszenzrate berechnet sich entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.1 für beide Modellannahmen aus dem Produkt der Kollisionsrate  $h$  und der Koaleszenzeffizienz  $\lambda$ .

$$\omega(d_1, d_2) = h(d_1, d_2) \cdot \lambda(d_1, d_2) \quad (67)$$

Ebenso ist die Berechnung der Kollisionsrate  $h$  für beide Modellansätze identisch.

$$h(d_1, d_2) = c_1 \cdot \frac{\varepsilon^{1/3}}{1 + \phi} \cdot (d_1 + d_2)^2 \cdot (d_1^{1/3} + d_2^{1/3}) \quad (68)$$

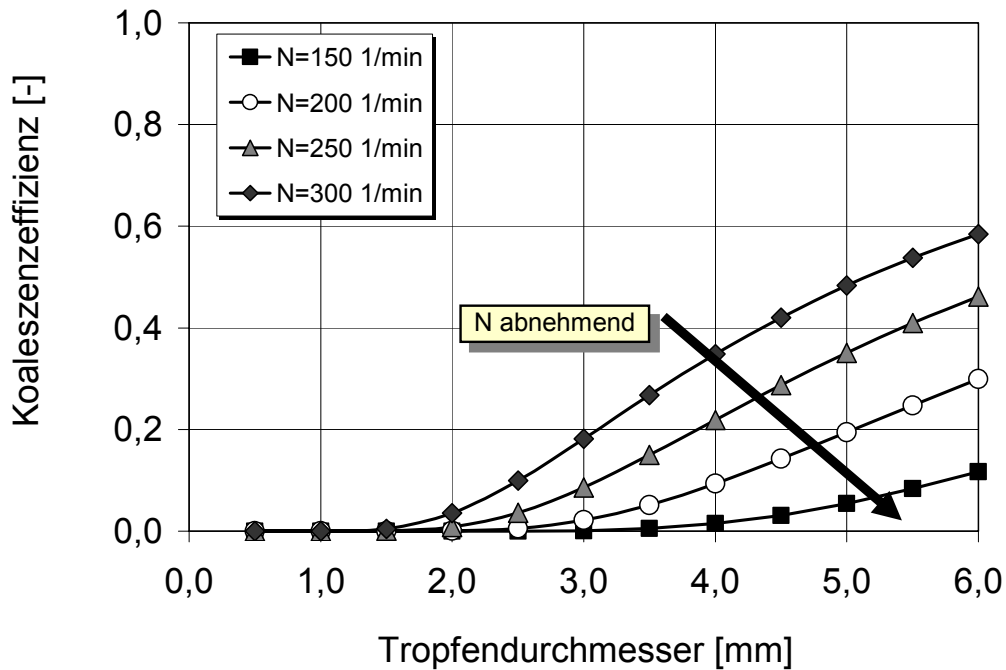
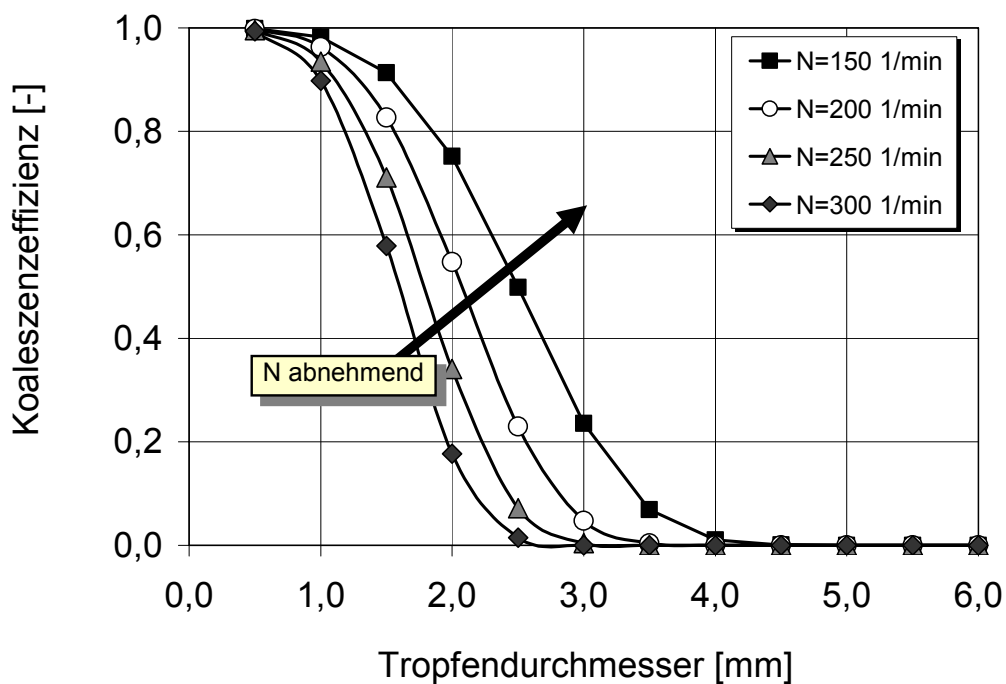
Der physikalisch-theoretische Ansatz zur Bestimmung der Koaleszenzeffizienz ist allerdings verschieden. Während Sovova bei Erreichen einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit der Tropfen von einer spontanen Koaleszenz ausgeht (69), propagieren Coualoglou und Tavlarides die Vorstellung der Filmdrainage (70).

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\sigma \cdot (d_1^2 + d_2^2) \cdot (d_1^3 + d_2^3)}{\rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot d_1^3 \cdot d_2^3 \cdot (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})} \right) \quad (69)$$

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\eta_c \cdot \rho_c \cdot \varepsilon}{\sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^4 \right) \quad (70)$$

Darüber hinaus unterscheiden sich die Modelle grundsätzlich hinsichtlich der Wirkungsweise der Einflussparameter. Während das Modell von Sovova steigende Koaleszenzraten mit zunehmendem Energieeintrag und Tropfengröße voraussagt (Abbildung 38), prognostiziert der Modellansatz von Coualoglou und Tavlarides das Gegenteil (Abbildung 39).



Abbildung 38: Modellcharakteristik Sovova, Konstante  $c_2 = 0,957$ Abbildung 39: Modellcharakteristik Coulaloglou & Tavlarides, Konstante  $c_2 = 1,646 \times 10^{11} \text{m}^{-2}$ 

Die Messungen der Tropfengrößenverteilungen im Segment einer RDC-Kolonne aus Kapitel 3.4.2 deuten allerdings darauf hin, dass das Modell von Coulaloglou und Tavlarides die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz für die betrachteten Stoffsysteme besser wiedergeben kann. Wird die Drehzahl erhöht, dominiert der Zerfall. Umgekehrt tritt die Koaleszenz in den Vordergrund.

Die Modellansätze wurden in einem kombinierten Optimierungs-Simulationsalgorithmus (FORTRAN 77) implementiert, der die unbekannt Anpassungsparameter  $c_i$  der Modellgleichungen (68) bis (70) bestimmt. Der Optimierungs-Simulationsalgorithmus POPMOD KOALPAR setzt sich aus zwei Programmteilen zusammen. Simulation und Optimierung laufen in zwei voneinander getrennten Routinen ab, die die Ergebnisse untereinander austauschen.

Zur Optimierung der Anpassungskonstanten wurde ein Algorithmus nach Rosenbrock ausgewählt, der zur Berechnung von Aktivitätskonstanten in der Thermodynamik angewendet wird. Die Simulation der Hydrodynamik des Kolonnensegments wurde mit einer diskret formulierten Tropfen-Populations-Bilanz gelöst. Ein Stufenmodell mit 5 hintereinander geschalteten Rührzellen bildet das Segment der RDC-Kolonne ab. Die Populationsbilanzgleichungen wurden mit einer Gitter basierten Pivot-Technik diskretisiert [82] und mit einem Gauß'schen Eliminationsverfahren numerisch gelöst. Die Tropfendurchmesser wurden in 60 Klassen für einen Tropfengrößenbereich von  $0,05\text{mm} < d < 5,95\text{mm}$  äquidistant unterteilt. Der Aufbau der Simulationsroutine entspricht dem Simulationsprogramm POPMOD 2.0 (Kapitel 4.1).

Abbildung 40 zeigt das Ablaufschema des realisierten Programmcodes. Zu Beginn einer Simulationsrechnung werden die notwendigen Parameter in der Eingabedatei hinterlegt. In der Eingabedatei der Optimierungsroutine werden die Startwerte und die Grenzen der Anpassungskonstanten  $c_i$ , sowie die experimentell ermittelte Volumendichteverteilung am Austritt in Form einer Funktion als Normalverteilung vorgegeben. Für die Simulation der Hydrodynamik sind die Eingabe der Betriebs- und Stoffdaten sowie die Vorgabe der experimentell bestimmten Anzahldichteverteilung am Eintritt ebenfalls in Form einer Funktion als Normalverteilung notwendig.

Im ersten Rechenschritt übergibt das Optimierungsprogramm die Startwerte  $c_i$  an die Simulationsroutine, mit denen die Koaleszenzrate berechnet wird. Ebenso werden dort zu Beginn des Programms die Eingabedateien eingelesen und der Anfangszustand der Kolonne berechnet. Dann erfolgt die Berechnung der Modellparameter und der Quellenterme. Es folgt die Lösung des Gleichungssystems. Diese Prozedur wiederholt sich so lange, bis dass der stationäre Zustand des Kolonnensegments erreicht ist. Die simulierte Austrittsverteilung (Volumensummenverteilung) wird dann an die Optimierungsroutine übergeben. Dort wird die simulierte Austrittsverteilung an die experimentell bestimmte Verteilung unter Variation der Konstanten  $c_i$  angepasst. Ist das Minimum erreicht, werden die neu berechneten Konstanten wieder an die Simulationsroutine übergeben. Wird das globale Minimum innerhalb der vorgegebenen Grenzen erreicht, wird das Programm beendet und die in Abbildung 40 aufgeführten Ausgabedaten in einer Datei gespeichert.

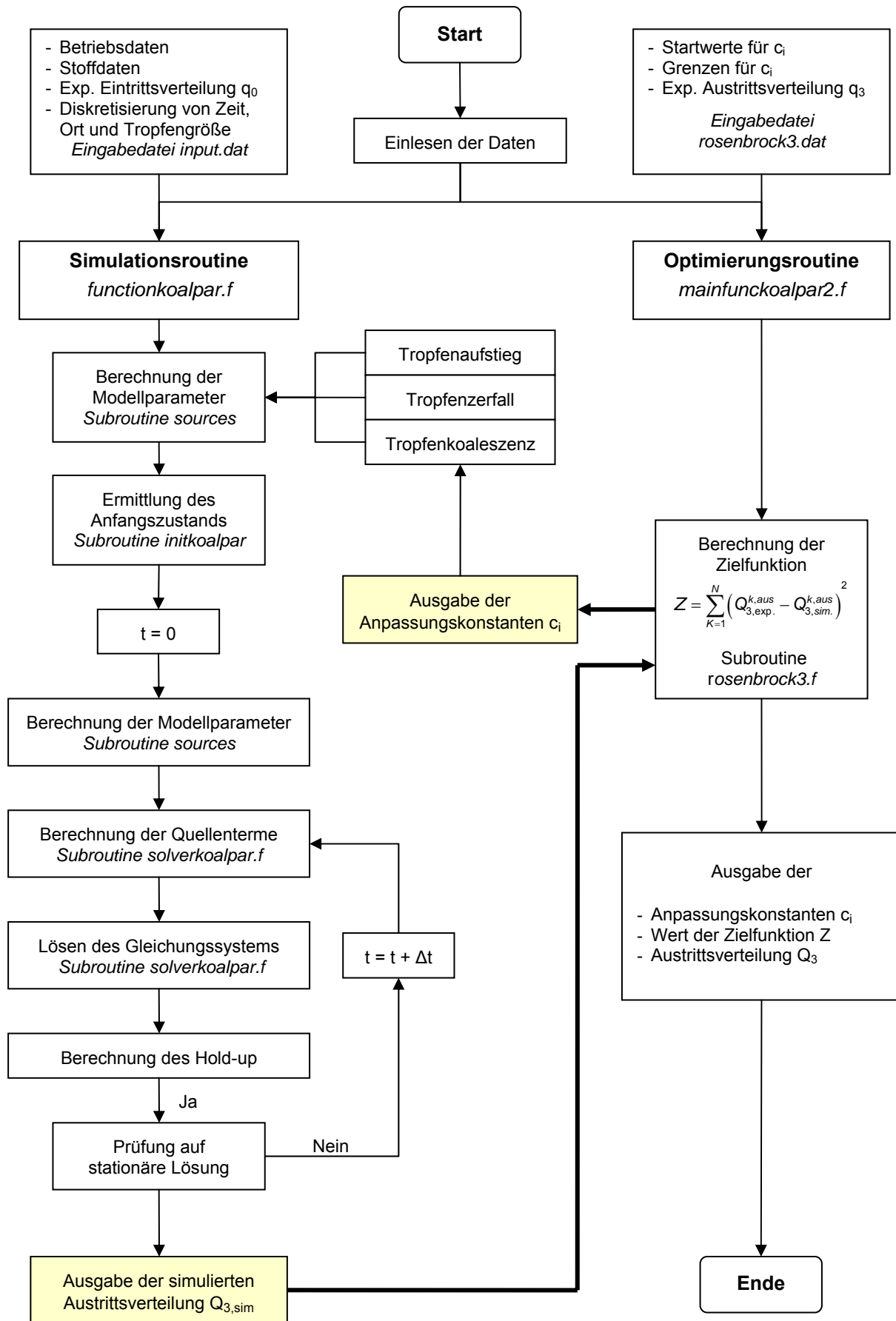


Abbildung 40: Ablaufschema des Programms POPMODKOALPAR

Für die binären Stoffsysteme n-Butylacetat/Wasser und Toluol(Analysequalität)/Wasser wurden die Anpassungskonstanten  $c_i$  in Abhängigkeit von der Drehzahl für ein jeweiliges Phasenverhältnis von 100l/h:100l/h berechnet. Die Berechnung konnte aufgrund der bimodalen Eintrittsverteilungen (siehe Abbildung 32 und Abbildung 36) nicht für das Phasenverhältnis von 50l/h:100l/h durchgeführt werden. Ebenso waren die experimentellen Daten für das Stoffsystem Toluol (Synthesequalität) in Wasser für ein Phasenverhältnis von 100l/h: 100l/h nicht geeignet, um die Anpassungsparameter zu bestimmen. Eine Überführung der diskreten Tropfengrößenverteilung in eine normal verteilte Verteilungsfunktion als notwendige Eingabeform für das Optimierungsprogramm war nicht möglich. Die Verteilungsfunktion repräsentierte nach der Anpassung nicht mehr die experimentellen Daten. Auf eine Berechnung der Anpassungsparameter wurde für das Stoffsystem Toluol (Synthesequalität)/ Wasser verzichtet.

Die für die Optimierung notwendigen Startwerte und Intervallgrenzen der Anpassungsparameter  $c_i$  wurden aus einer Modellanalyse gewonnen. In Abbildung 41 ist die Koaleszenzeffizienz über die Konstante  $c_2$  für das Stoffsystem Toluol/Wasser beispielhaft aufgetragen. Der für die Optimierung relevante Bereich ist derjenige, in dem die 1. Ableitung der Funktion ungleich Null ist.

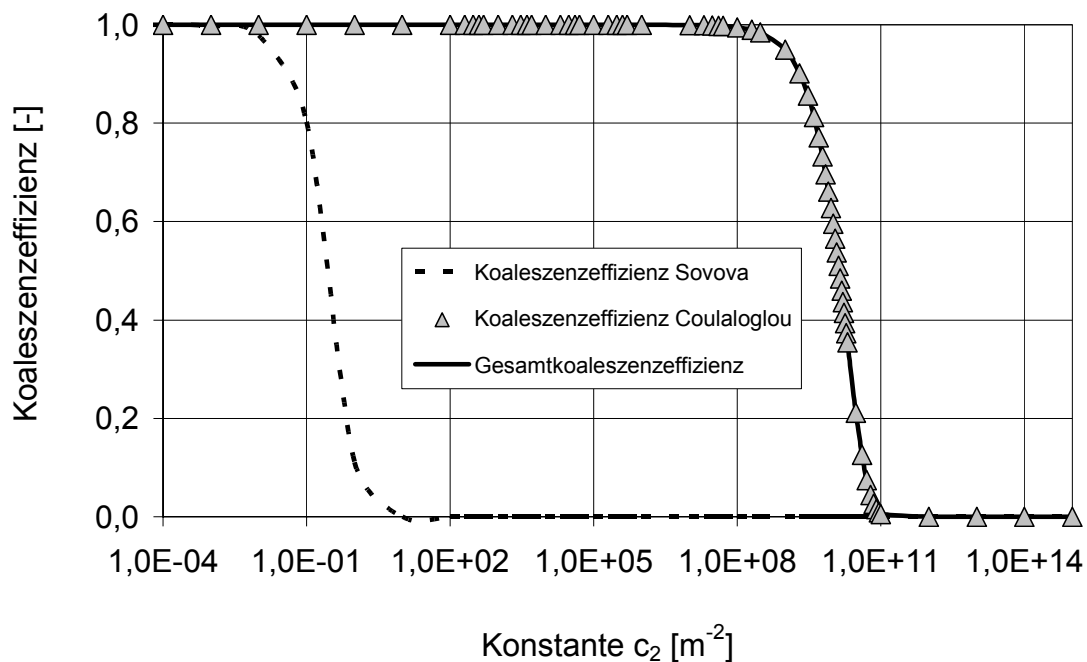


Abbildung 41: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit der Anpassungskonstante  $c_2$  für  $N = 200\text{min}^{-1}$ ,  $d_1 = 2,5\text{mm}$ , Hold-up 10%, Stoffsystem Toluol/Wasser

Unter dieser Voraussetzung ergeben sich für das System Toluol/Wasser (Abbildung 41) und das System n-Butylacetat/Wasser (Abbildung 42) die erforderlichen Startwerte und Intervallgrenzen (Tabelle 7).

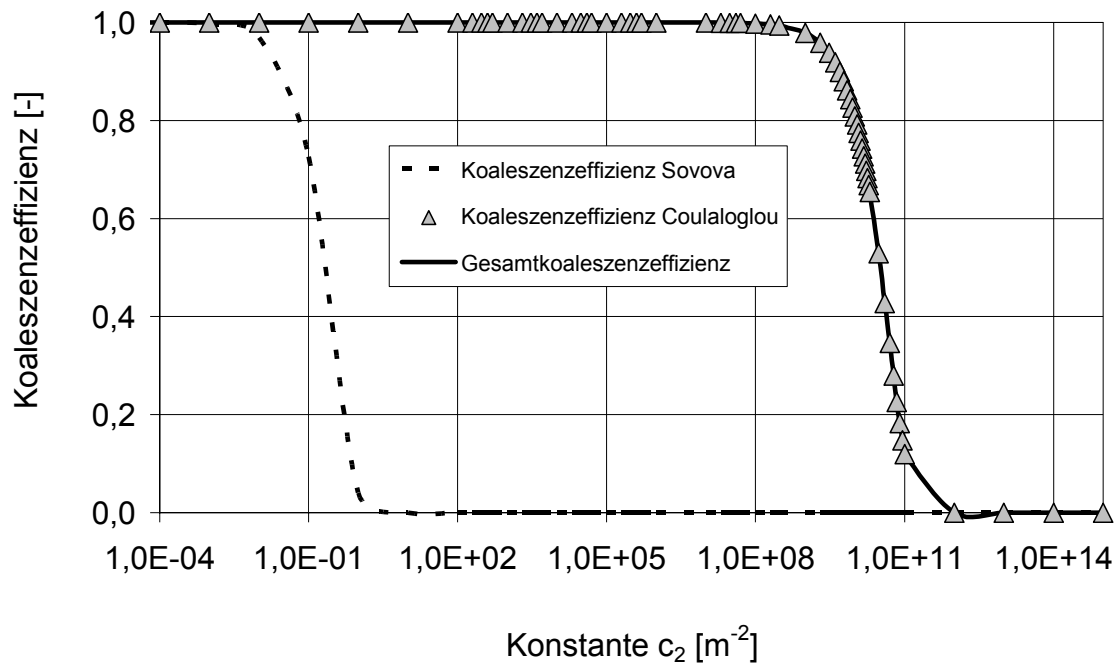


Abbildung 42: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit der Anpassungskonstante  $c_2$  für  $N = 200 \text{ min}^{-1}$ ,  $d_1 = 2,5 \text{ mm}$ , Hold-up 10%, Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

Tabelle 7: Startwerte und Intervallgrenzen zur Bestimmung der Konstanten  $c_i$

		<b>Coulaloglou &amp; Tavlarides</b>	<b>Sovova</b>
<b>Toluol</b>	Startwert	$c_1 = 0; c_2 = 10^6$	$c_1 = c_2 = 0$
	Intervallgrenzen	$0 < c_1 < 1; 10^6 < c_2 < 10^{13}$	$0 < c_1 < 1; 10^{-4} < c_2 < 10^2$
<b>n-Butylacetat</b>	Startwert	$c_1 = 0; c_2 = 10^6$	$c_1 = c_2 = 0$
	Intervallgrenzen	$0 < c_1 < 1; 10^6 < c_2 < 10^{13}$	$0 < c_1 < 1; 10^{-4} < c_2 < 10^2$

Auf Basis der experimentell bestimmten Ein- / Austrittsverteilungen aus Kapitel 3.4.2 und mit Kenntnis der in Tabelle 7 zusammengestellten Startwerte und Intervallgrenzen wurden Regressionsrechnungen zur Bestimmung der Anpassungsparameter durchgeführt. In Tabelle 8 sind die Resultate der Rechnungen für beide Stoffsysteme zusammengefasst.

Tabelle 8: Anpassungskonstanten  $c_i$  für die Bestimmung der Koaleszenzrate nach dem Modell von Sovova bzw. Coualaloglou und Tavlarides

Konstante		Toluol	n-Butylacetat
Coualaloglou & Tavlarides	$c_1$ [-]	$1,80 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-2}$
	$c_2$ [ $m^{-2}$ ]	$1,88 \times 10^{11}$	$1,18 \times 10^{10}$
Sovova	$c_1$ [-]	$1,80 \times 10^{-2}$	-
	$c_2$ [ $m^{-2}$ ]	$9,25 \times 10^{-1}$	-

Die Güte der Ergebnisse kann beispielhaft für das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser der Abbildung 43 entnommen werden. Deutlich ist zu erkennen, dass bis auf die Berechnungen für  $N = 250 \text{ min}^{-1}$  die simulierte Austrittsverteilung im Rahmen der Messgenauigkeit mit der experimentell bestimmten Verteilung übereinstimmt. Die Ursache für die Diskrepanz liegt in der Bestimmung der Anpassungskonstanten  $c_2$  begründet. Im Gegensatz zu den übrigen Berechnungen weicht die Konstante mit einem Wert von  $c_2 = 8,587 \times 10^{-2} \text{ m}^{-2}$  um 13 (!) Dekaden von den übrigen Daten ab. Die nahezu identische Ein- und Austrittsverteilung verhindert die Berechnung der Konstanten mit der zurzeit. zur Verfügung stehenden Optimierungsroutine.

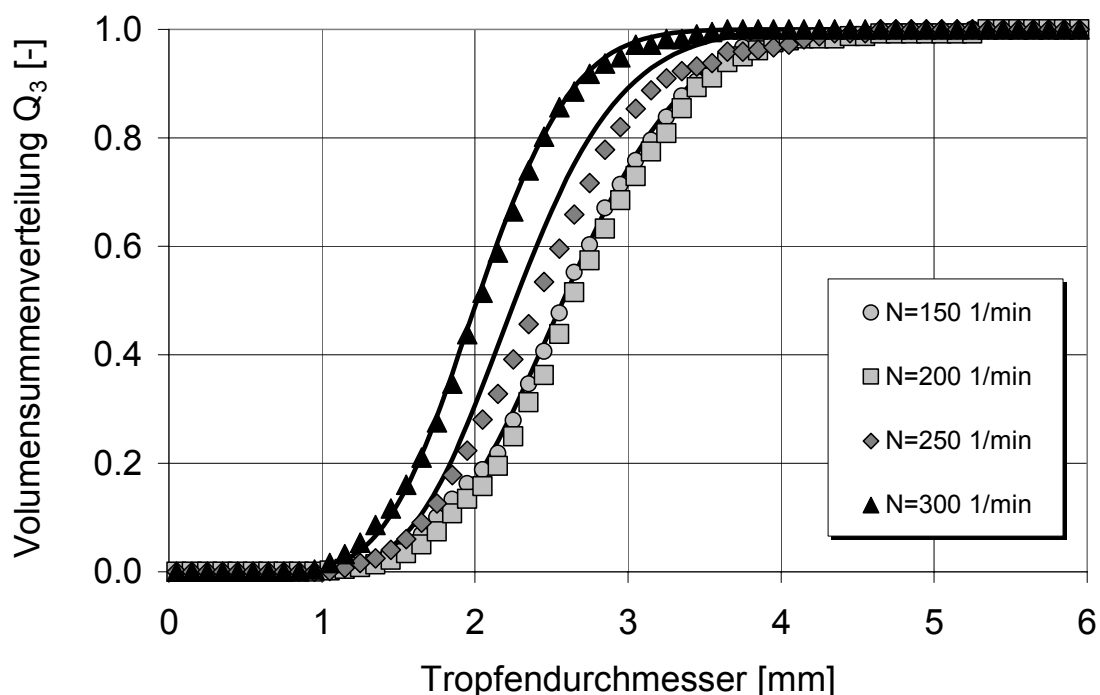


Abbildung 43: Übereinstimmung zwischen Experiment und Regression für n-Butylacetat/Wasser,  $Q_d : Q_c = 100 \text{ l/h} : 100 \text{ l/h}$

Für das binäre System n-Butylacetat/Wasser konnten ebenfalls die Anpassungsparameter für das von Sovova entwickelte Koaleszenzmodell nicht zufrieden stellend bestimmt werden. Die Änderung der Tropfengrößenverteilung mit dem Energieeintrag ist mit der Modellvorstellung von Sovova nicht in Einklang zu bringen. Während Sovova einen Anstieg der Koaleszenzereignisse mit steigender Drehzahl postuliert (Abbildung 38), verdeutlichen die im RDC-Segment aufgenommenen Tropfengrößenverteilungen das Gegenteil dieser Annahme (Abbildung 33). Eine Anpassung der Konstanten ist nicht möglich, da das Modell die realen Gegebenheiten nicht abbilden kann.

Etwas differenzierter stellt sich der Sachverhalt für das Stoffsystem Toluol/Wasser dar. Für beide Modellansätze konnten die Anpassungsparameter für ein Phasenverhältnis von 100l/h:100l/h bestimmt werden. Unabhängig von der Drehzahl sind die gemessenen Austrittsverteilungen gegenüber der Eintrittsverteilung zu größeren Tropfendurchmesser verschoben (Abbildung 34), d.h. die Koaleszenz ist auch bei hohen Drehzahlen dominant. Darüber hinaus ist dem Diagramm in Abbildung 34 zu entnehmen, dass insbesondere Tropfen mit einem Eintrittsdurchmesser von  $d > 2,5\text{mm}$  bei einer realisierten Drehzahl von  $N = 300\text{min}^{-1}$  koaleszieren. Dahingegen koaleszieren bei einer Drehzahl von  $N=150\text{min}^{-1}$  alle Tropfenklassen ähnlich häufig. Die Austrittsverteilung ist gegenüber dem Eintritt nahezu parallel zu größeren Tropfenklassen verschoben.

---

## 4 Simulation der Hydrodynamik einer RDC-Kolonne

---

Auf Basis der Ergebnisse aus den Einzel- und Schwarmtropfenexperimenten wurden unter Berücksichtigung der Koaleszenz Simulationsrechnungen mit dem am Lehrstuhl zur Verfügung stehenden Simulationsprogramm POPMOD durchgeführt. Die Korrelationen zur Berechnung der tropfengrößenabhängigen populationsdynamischen Parameter wurden in dem Simulationsprogramm hinterlegt. Auf Basis der bestehenden Modellgleichungen wurden für die binären Stoffsysteme n-Butylacetat/Wasser und Toluol/Wasser Kolonnenrechnungen durchgeführt und mit den experimentellen Daten einer Technikumskolonne vom Typ RDC verglichen.

### 4.1 Das Simulationsprogramm POPMOD

Zur Lösung der Populations-Bilanz-Modell-Gleichung entwickelte Kronberger ein Simulationsprogramm (FORTRAN 77 Code), mit dem die Hydrodynamik einer Extraktionskolonne numerisch gelöst werden kann [3]. Darauf basierend wurde das Programm zur Berechnung der Koaleszenzterme weiter entwickelt. In der ursprünglichen POPMOD-Version von Kronberger wurden die Modellgleichungen zur Berechnung der populationsdynamischen Parameter zu Beginn der Simulation einmalig berechnet. Dies ist zulässig, solange keine zeitabhängigen Parameter in den Modellgleichungen berücksichtigt werden müssen. Durch die Implementierung neuer Korrelationen zur Berechnung der Koaleszenzparameter in denen der Hold-up als Parameter enthalten ist, ist es aber notwendig geworden, die Modellkonstanten fortlaufend zu berechnen. Der Hold-up ändert sich zeitlich und örtlich für jede Tropfenklasse. Lagar erweiterte die Version POPMOD 1.0 dahingehend, dass die neue Struktur des Programms (POPMOD 2.0) die zeitliche Änderung des Hold-up berücksichtigt, indem die Modellgleichungen für jeden Zeitschritt neu berechnet werden [83]. Dadurch erhöht sich zwar die Rechenzeit, allerdings geben die Simulationsergebnisse die experimentellen Ergebnisse besser wieder. Darüber hinaus wurde die Eingabestruktur des Programms verbessert. Es wurden Eingabedateien, die im Ordner *inputsKL02* zusammengefasst sind, programmiert, die das Handling des Programms erheblich verbessern (Abbildung 44). In der ursprünglichen Version mussten alle Input-Daten für jede Simulation neu eingegeben bzw. neu bestätigt werden. Alle Änderungen gegenüber der ursprünglichen Version sind in der Arbeit von Lagar ausführlich beschrieben und dokumentiert [83].



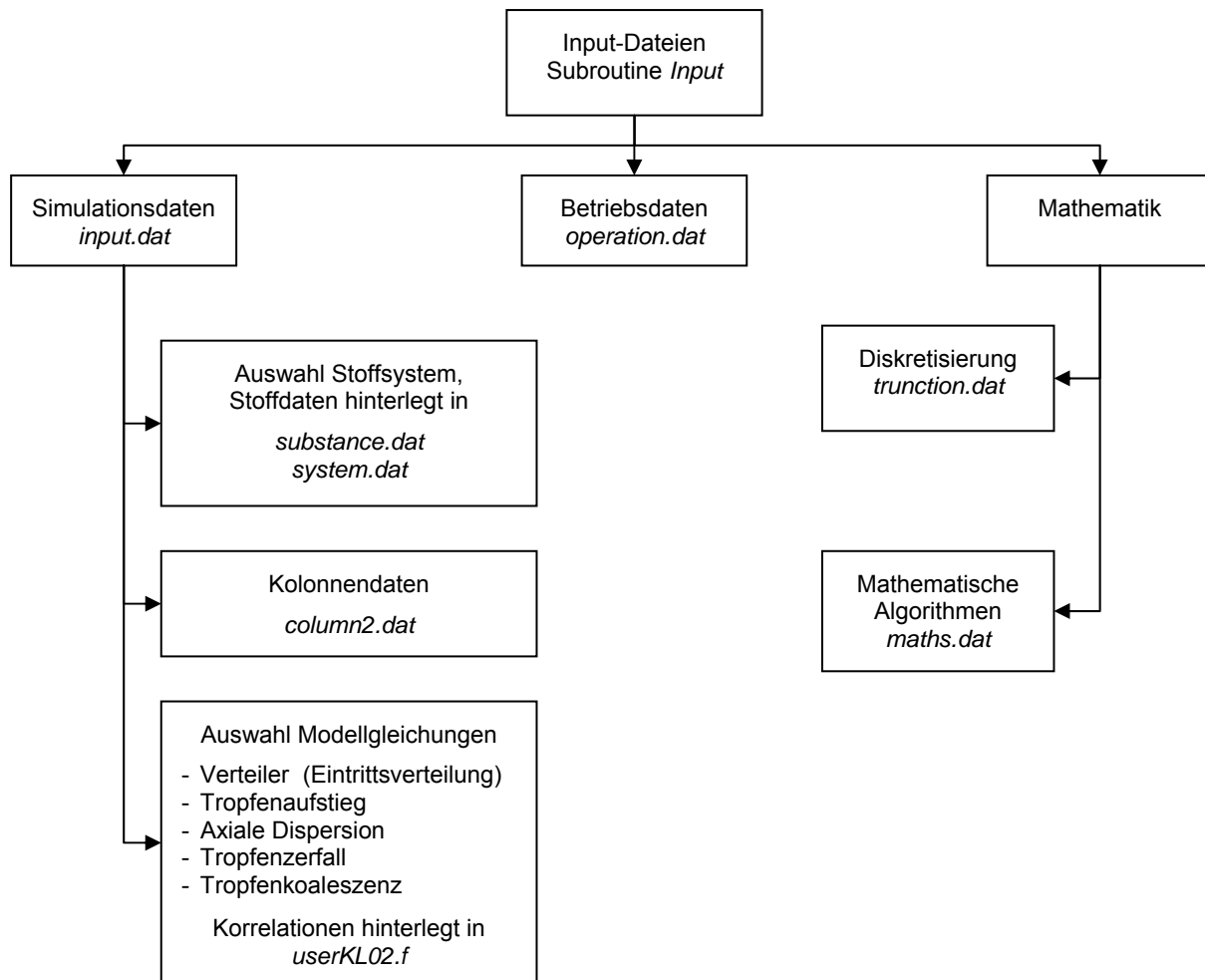


Abbildung 44: Eingabe-Struktur von POPMOD 2.0

Die Kommunikation des Benutzers mit dem Programm erfolgt nun über Eingabefiles. In entsprechenden Datenbanken sind die Kolonnen- und Stoffdaten hinterlegt und können über das File *input.dat* ausgewählt und aufgerufen werden. Darüber hinaus werden die aus den Einzeltropfen- und Schwarmtropfenexperimenten zur Verfügung stehenden Modellparameter ausgewählt, das Stoffsystem bestimmt und die Anfangs- und Randbedingungen für die Simulation gesetzt. Die Betriebsbedingungen, wie Drehzahl und Volumenströme, werden in die Input-Datei *operation.dat* eingegeben. Die Zeit- und Ortsdiskretisierung bzw. die Diskretisierung der Tropfenklassen sind in der Datei *truncation.dat* hinterlegt und können bei Bedarf erweitert bzw. abgeändert werden. In der Datei *maths.dat* sind die zur Verfügung stehenden numerischen Methoden abgelegt.

Die Daten der Eingabedateien werden über die Subroutine *Input* in das Hauptprogramm *main.f* eingelesen und entsprechend dem Ablaufschema in Abbildung 45 weiter verarbeitet. Nach dem Einlesen der Daten wird der Anfangszustand der Kolonne überprüft. Für die Startbedingung Hold-up (Start) = 0 wird geprüft, ob die Kolonne beim Start der Simulation nur mit kontinuierlicher Phase gefüllt ist. Ist dies nicht der Fall muss über die Berechnung der Modellgleichungen der Hold-up zu Beginn der Messung berechnet werden. Nachdem der Anfangszustand der Kolonne definiert ist, beginnt die numerische Lösung des Gleichungssystems. Für jeden Zeitschritt werden die Quellenterme und die vom Hold-up abhängigen Modellparameter berechnet und das Gleichungssystem über ein Gauß'sches Eliminationsverfahren gelöst. Diese Prozedur wiederholt sich, bis dass der stationäre Zustand erreicht wird. Dies ist der Fall, wenn die Differenz des Hold-up zweier aufeinander folgender Zeitschritte die vor-gegebene Epsilon-Schranke von  $10^{-4}$  unterschreitet. Die Ergebnisse werden in eine Aus-gabedatei ausgelesen und in einer Textdatei abgespeichert.

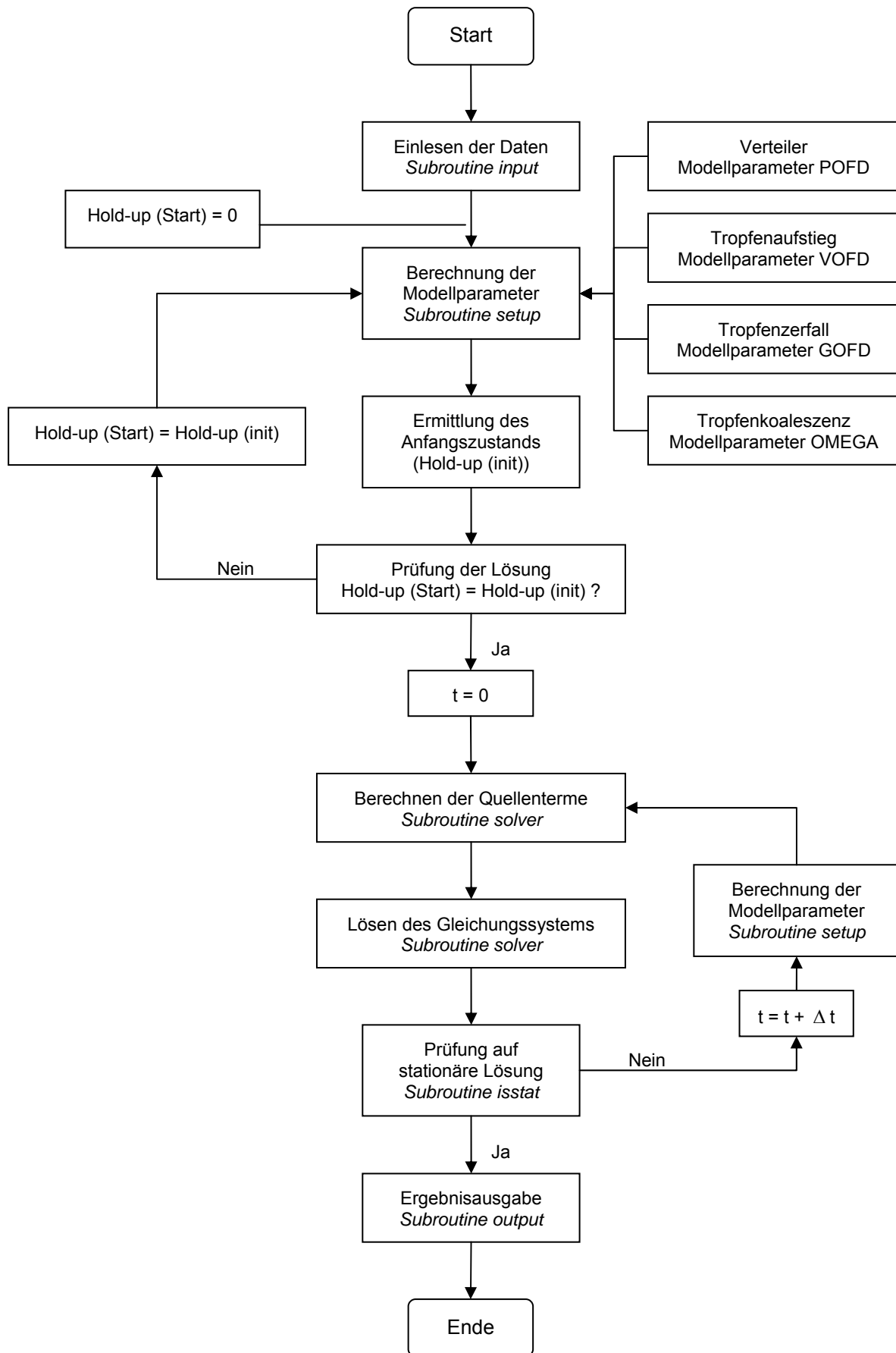


Abbildung 45: Ablaufschema des Programms POPMOD 2.0

Hinsichtlich der gewählten Diskretisierung der Tropfengröße haben Kronberger und Modes in ihren Arbeiten gezeigt, dass eine Diskretisierung der Tropfengröße mit 15 Größenklassen und einem maximalen Durchmesser von 6,0 mm ausreichend ist [3, 10]. Örtlich wurde die Kolonne in 70 Zellen diskretisiert, wobei jedes Kompartiment einer Zelle entspricht und der Bereich oberhalb und unterhalb des aktiven Teils in jeweils 10 Zellen unterteilt ist.

## 4.2 Die Modellparameter

Die durchgeführten Simulationsrechnungen basieren auf den in Einzel- und Schwarmtropfenexperimenten entwickelten Korrelationen. Für die Berechnung der Tropfenaufstiegs- und der axialen Dispersion wurden die Ansätze von Modes benutzt [10], wohingegen der Tropfenzerfall mit einer von Schmidt veröffentlichten Korrelation berechnet wurde [81]. Die Beschreibung der Koaleszenz erfolgt mit den Modellansätzen von Coualloglou und Tavlarides [20] bzw. Sovova [34], wobei die Anpassungsparameter aus den Regressionsrechnungen in Kapitel 3.4.3 bestimmt wurden.

### • Berechnung der Tropfenaufstiegs- und der axialen Dispersion

Die Berechnung der Tropfenaufstiegs- und der axialen Dispersion ergibt sich aus der Relativgeschwindigkeit der Tropfen und der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase entsprechend Gleichung (71).

$$v_d(d) = v_r(d) - \frac{Q_c}{A \cdot (1 - \phi)} \quad (71)$$

Zur Ermittlung der Relativgeschwindigkeit korrigiert Modes die stationäre Tropfenaufstiegs- und die axiale Dispersion um einen Verzögerungsfaktor  $k_v$  und eine Tropfenschwarmkorrektur (72). Einbauten und die von den Rührorganen eingebrachte Energie behindern den Tropfenaufstieg eines Tropfens gegenüber dem Einzeltropfen im Leerrohr erheblich. Gleiches gilt auch für den Einfluss des Tropfenschwarmes. In der Funktion der Schwarmkorrektur wird der Exponent  $m$  in Anlehnung an die Arbeiten von Casamatta und Kronberger zu 1 gesetzt [10].

$$v_d(t, z, d) = k_v(d) \cdot v_T(d) \cdot (1 - \phi)^m - \frac{Q_c}{A \cdot (1 - \phi)} \quad (72)$$

$$\text{mit: } k_v = 1 - 1,037 \cdot (N^3 D_R^5)^{0,12} - 0,62 \cdot \left( \frac{d}{D_S - D_R} \right)^{0,44} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \text{gültig für: } & 150 \text{ min}^{-1} < N < 250 \text{ min}^{-1} \\ & 1,5 \text{ mm} < d < 3,5 \text{ mm} \end{aligned}$$

Die Berechnung der stationären Aufstiegs- und der axialen Dispersion erfolgt nach Gourdon. Anhand der Mortonzahl werden die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Geschwindigkeitsgesetze festgelegt [10]. Es handelt sich um eine dimensionslose Kennzahl, die aus einer Kombination weiterer Kennzahlen hervorgeht und unabhängig von der Tropfengröße ist:

$$Mo = \frac{g \cdot \eta_c^4 \cdot \Delta \rho}{\rho_c^2 \cdot \sigma^3} = \frac{Eö \cdot Ca^2}{Re^2} \quad (74)$$

Für  $1/Mo > 10^{11}$  wird das Verhalten starrer Kugeln angenommen und die Tropfengeschwindigkeit kann nach Gleichung (75) berechnet werden.

$$v_T = \frac{d_T}{4,2} \cdot \left( \frac{g \cdot \Delta\rho}{\rho_c} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{\rho_c}{\eta_c} \right)^{1/3} \quad (75)$$

Für den Bereich  $10^7 < 1/Mo < 10^{11}$  wird das Gesetz von Vignes empfohlen:

$$v_T = \frac{d_T}{4,2} \cdot \left( \frac{g \cdot \Delta\rho}{\rho_c} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{\rho_c}{\eta_c} \right)^{1/3} \cdot \left( 1 - \frac{E\ddot{o}}{6} \right) \quad (76)$$

Der anschließende Bereich  $10^5 < 1/Mo < 10^7$  kann mit den Korrelationen von Klee und Treybal beschrieben werden, die zwischen Tropfen mit innerer Zirkulation und oszillierender Oberfläche unterscheiden:

$$v_1 = 38,3 \cdot \rho_c^{-0,45} \cdot \Delta\rho^{0,58} \cdot \eta_c^{-0,11} \cdot d_T^{0,70} \quad (\text{zirkulierend}) \quad (77)$$

$$v_2 = 17,6 \cdot \rho_c^{-0,55} \cdot \Delta\rho^{0,28} \cdot \eta_c^{0,10} \cdot \sigma^{0,18} \quad (\text{oszillierend}) \quad (78)$$

Der kritische Durchmesser, der den Übergang zwischen dem Bereich zirkulierender und oszillierender Tropfen festlegt, ergibt sich aus den Gleichungen (77) und (78).

- **Bestimmung des axialen Dispersionskoeffizienten**

Die Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten der kontinuierlichen Phase erfolgt mit einer Korrelation von Kumar und Hartland [10].

$$D_{ax,c} = v_C \cdot H_C \cdot \left( 0,42 + 0,29 \left( \frac{V_d}{V_c} \right) + \left[ c_1 \left( \frac{N \cdot D_R}{V_c} \right) + \frac{13,38}{3,18 + \left( \frac{N \cdot D_R}{V_c} \right)} \right] \left( \frac{V_c \cdot D_R \cdot \rho_c}{\eta_c} \right)^{-0,08} \right) \cdot \left( \frac{D_K}{D_R} \right)^{0,16} \cdot \left( \frac{D_K}{H_C} \right)^{0,1} \quad (79)$$

Auf Basis von Verweilzeitmessungen entwickelte Modes die Korrelation zur Beschreibung des Dispersionskoeffizienten für die disperse Phase (80).

$$D_{ax,d} = v_d \cdot H_C \cdot \left( 0,0138 + 8,26 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{N \cdot D_R}{V_d} \right)^{3,30} \right) \quad (80)$$

Die Werte für die axialen Dispersionskoeffizienten beider Phasen wurden in diskreter Form im Simulationsprogramm hinterlegt.

- **Berechnung der Zerfallsfrequenz und der Tochterverteilung**

Im Falle von gerührten Extraktionskolonnen wird der Zerfall von Tropfen vorrangig durch die Struktur des turbulenten Strömungsfeldes bestimmt. Jeder Tropfen, der mit einem Wirbel kollidiert, dessen kinetische Energie größer als die Oberflächenenergie des Tropfens ist, wird zerfallen. Unter Berücksichtigung dieser Annahme haben Cauwenberg und Slater basierend auf Einzeltropfenversuchen in einem RDC – Kompartiment das Verhältnis der Zerfallswahrscheinlichkeit zur Wahrscheinlichkeit, dass keine Tropfen zerfallen, mit der Differenz der Weberzahl des Tropfens  $We_d$  und der kritischen Weberzahl  $We_{krit}$ , das heißt der Weberzahl des Tropfens bei gerade noch stabilen Konditionen, korreliert. Die Weberzahl drückt hierbei das Verhältnis der zerstörenden Kräfte (Energieeintrag des Rotors) zu den erhaltenden Grenzflächenkräften aus. Zur Verbesserung der Vorhersage der Zerfallswahrscheinlichkeit, wurde eine modifizierte Weberzahl, die aus der Schlichting'schen Grenzschichttheorie abgeleitet wurde, verwendet. Für den Zerfall im turbulenten Bereich ( $Re_D > 10^5$ ) gibt die Autorin die folgende Korrelation für eine RDC - Kolonne des Durchmessers DN150 an:

$$\frac{p(d)}{1-p(d)} = 0,00312 \cdot We_{m, Ca}^{1,01} = 0,00312 \cdot \left( \frac{\rho_c^{0,8} \eta_c^{0,2} d D_R^{1,6} (\omega^{1,8} - \omega_{krit}^{1,8})}{\sigma} \right)^{1,01} \quad (81)$$

Von Schmidt wurde Gleichung (81) wiederum an experimentelle Daten, die aus Einzeltropfenversuchen in einem RDC - Kompartiment (DN 150) ermittelt wurden, angepasst (82), da Gleichung (81) die gemessenen Zerfallsraten nicht zufrieden stellend wiedergeben konnte.

$$\frac{p(d)}{1-p(d)} = 1,154 \cdot 10^{-6} \cdot We_{m, Ca}^{2,8879} = 1,154 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{\rho_c^{0,8} \cdot \eta_c^{0,2} \cdot d \cdot D_R^{1,8} \cdot (\omega^{1,8} - \omega_{krit}^{1,8})}{\sigma} \right)^{2,8879} \quad (82)$$

Aus der korrelierten Zerfallswahrscheinlichkeit kann dann die für das TPBM erforderliche Zerfallsfrequenz entsprechend Gleichung (83) errechnet werden:

$$g(d) = p(d) \frac{v_d(d)}{H_c} \quad (83)$$

Neben der Zerfallsfrequenz wird das Dispergierverhalten noch durch die entstandene Tochtertropfenverteilung bestimmt. Die Verteilung kann mittels einer Beta-Verteilung beschrieben werden [10, 81].

$$\beta(d_0, d) = 3 \cdot x_m \cdot (x_m - 1) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{d^3}{d_0^3} \right) \right]^{(x_m - 2)} \frac{d^5}{d_0^6} \quad (84)$$

Der Parameter  $x_m$  gibt hier die mittlere Anzahl von Tochtertropfen beim Zerfall eines Muttertropfens des Durchmessers  $d_0$  wieder und ist für die untersuchten Stoffsysteme aufgrund der Grenzflächenspannungsunterschiede verschieden.

$$x_m = 2 + 0,015 \cdot \left( \frac{d}{d_{krit}} - 1 \right)^{2,6} \quad \text{für n-Butylacetat/Wasser} \quad (85)$$

$$x_m = 2 + 0,17 \cdot \left( \frac{d}{d_{krit}} - 1 \right)^{1,83} \quad \text{für Toluol/Wasser} \quad (86)$$

- **Berechnung der Koaleszenzrate**

Basierend auf der Annahme, dass für die Struktur des Strömungsfeldes innerhalb eines Rührkessels die Theorie der lokalen isotropen Turbulenz nach Kolmogorov angenommen werden kann, führen Sovova, sowie Coulaloglou und Tavlarides, die Koaleszenz auf turbulente, stochastisch verteilte Kollisionen zurück. Voraussetzung für das Auftreten eines Koaleszenzereignisses ist die Erfüllung zweier Bedingungen:

Es muss eine entsprechend dem betrachteten Volumen große Anzahl an Tropfen vorhanden sein, damit eine ausreichend hohe Wahrscheinlichkeit für binäre Tropfenkollisionen gegeben ist. Darüber hinaus ist ein Mindestenergieeintrag erforderlich, der die Tropfen entgegen der Widerstandskräfte kollidieren lässt. In Anlehnung an die kinetische Gastheorie wird die Kollisionsrate  $h$  ähnlich der Stoßwahrscheinlichkeit zweier Moleküle entsprechend beschrieben:

$$h(d_1, d_2) = c_1 \cdot \frac{\varepsilon^{1/3}}{1 + \phi} \cdot (d_1 + d_2)^2 \cdot (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})^{1/2} \quad (87)$$

Nach erfolgter Kollision müssen die modellspezifischen Bedingungen für das Eintreten eines Koaleszenzereignisses gegeben sein. Nach Coulaloglou und Tavlarides ergibt sich die Koaleszenzeffizienz zu,

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\eta_c \cdot \rho_c \cdot \varepsilon}{\sigma^2} \cdot \left( \frac{1}{h_{krit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \cdot \left( \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \right)^4 \right) \quad (88)$$

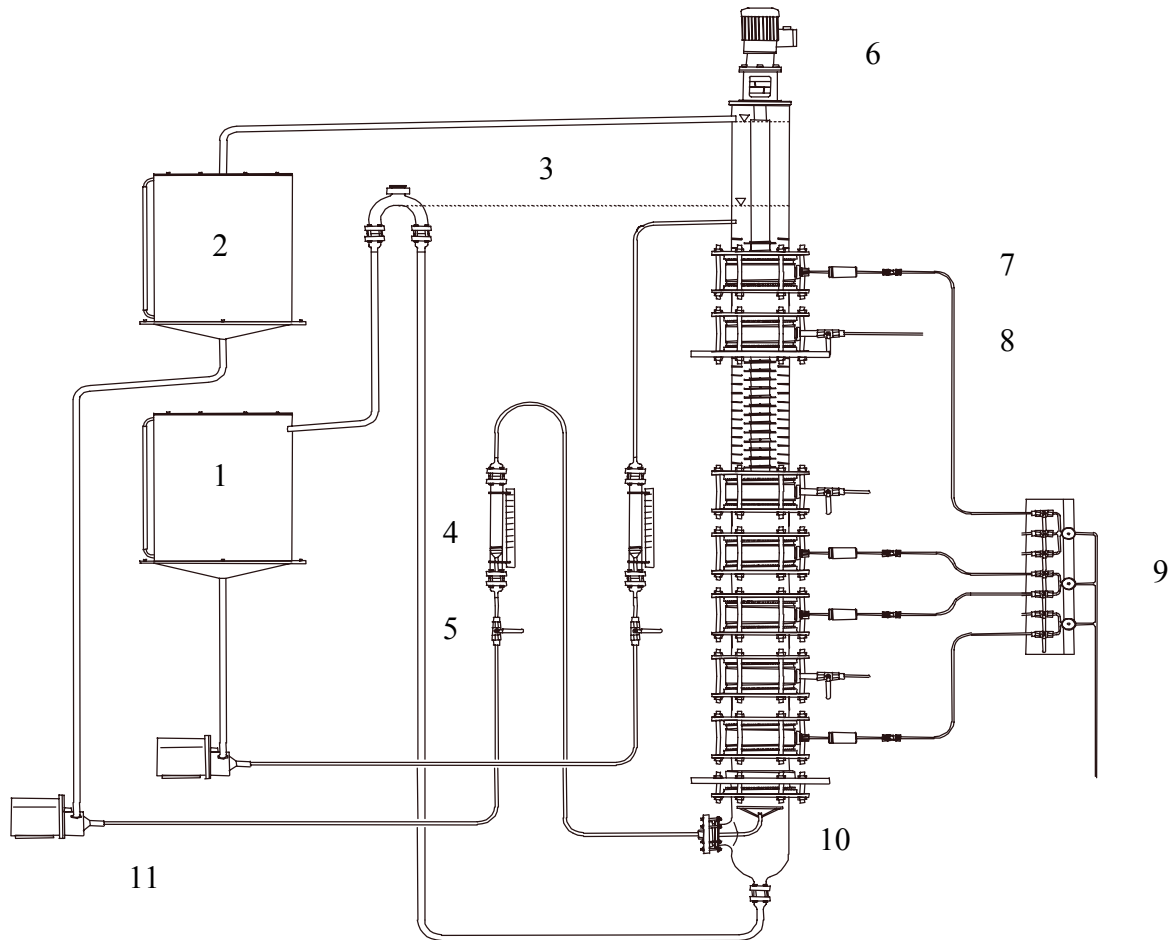
während Sovova den Ansatz zur Berechnung der Koaleszenzeffizienz wie folgt angibt:

$$\lambda(d_1, d_2) = \exp \left( -c_2 \cdot \frac{\sigma \cdot (d_1^2 + d_2^2) \cdot (d_1^3 + d_2^3)}{\rho_d \cdot N^2 \cdot D_R^{4/3} \cdot d_1^3 \cdot d_2^3 \cdot (d_1^{2/3} + d_2^{2/3})} \right) \quad (89)$$

Die interessierende Koaleszenzrate  $\omega(d_1, d_2)$  errechnet sich dann aus dem Produkt der Kollisionsrate  $h$  und der Koaleszenzeffizienz  $\lambda$ . Die zur Berechnung der Koaleszenzrate notwendigen Anpassungskonstanten können Tabelle 8 entnommen werden.

### 4.3 Aufbau der Technikumskolonne

Gegenstand der Simulationsrechnungen ist die in Abbildung 46 dargestellte Technikumskolonne der Bauart RDC. Kolonnendurchmesser und Kompartimentgeometrie entsprechen dem in Kapitel vorgestellten RDC Segment (Abbildung 31). Die Kolonne besitzt eine Bauhöhe von 2200mm bei einer aktiven Länge von 1500mm mit 50 Einzelkompartimenten.



1 Wasservorlage, 2 Vorlage organische Phase, 3 Überlauf Wasser, 4 Schwebekörperdurchflußmesser, 5 Kugelhahn, 6 Antriebsmotor, 7 Absaugkapillare der Tropfengrößenmessung, 8 Kugelhahn zur Hold-Up Messung, 10 Ringverteiler, 11 Kreiselpumpen

Abbildung 46: Anlagenschema der RDC-Technikumskolonne

Die Zu- und Abläufe der Phasen, sowie die Messstellen zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung und des Hold-up können bzw. Tabelle 10 entnommen werden.

Tabelle 9: Position der Phasenzuflüsse und -abflüsse

Bezeichnung	Höhe [m]
Zufluss disperse Phase	0,15
Ablauf disperse Phase	2,10
Zulauf kontinuierliche Phase	1,92
Ablauf kontinuierliche Phase	0,00

Tabelle 10: Anordnung der Messstellen

Messstelle	Höhe [m]	Messgröße (Schmidt)	Messgröße (Modes)
1 (Eintritt)	0,24	Tropfengröße	Tropfengröße
2	0,41	Hold-up	Hold-up
3	0,62	Tropfengröße	Tropfengröße
4	0,81	Hold-up	Tropfengröße
5	1,04	Tropfengröße	Hold-up
6	1,55	Hold-up	Hold-up
7 (Austritt)	1,76	Tropfengröße	Tropfengröße

Die Tropfengrößenverteilungen wurden nach der Kapillarabsaugmethode nach Pilhofer und Mewes mit photoelektrischen Messsonden vermessen (Kapitel 3.4.1). Integral wurde der Hold-up durch kurzzeitiges Öffnen der Messstelleneventile und anschließendes Auslitern in einem Messzylinder bestimmt. Details können den Arbeiten von Modes und Mansouri entnommen werden [10, 84].

#### 4.4 Vergleich der Simulationsrechnungen mit den Kolonnenexperimenten

Die Simulationsrechnungen wurden mit den in Kapitel 4.2 aufgeführten Korrelationen durchgeführt. Für die binären Stoffsysteme n-Butylacetat/Wasser und Toluol/Wasser wurden die Ergebnisse der Rechnungen unter Berücksichtigung der Koaleszenz mit denen ohne Koaleszenz verglichen. Darüber hinaus wurden die zur Verfügung stehenden Modellansätze von Sovova bzw. Coulaloglou und Tavlarides hinsichtlich ihrer Eignung zur Beschreibung der Koaleszenz in einer gerührten Kolonne vom Typ RDC geprüft.

##### 4.4.1 Vergleich der Koaleszenzmodelle

In Kapitel 2.1.2 bzw. Kapitel 3.4.3 wurden die Koaleszenzmodelle von Sovova, sowie von Coulaloglou und Tavlarides vorgestellt und detailliert diskutiert. Um die Fragestellung beantworten zu können, mit welchem Koaleszenzmodell die besten Ergebnisse erzielt werden, wurden Simulationsrechnungen mit beiden Modellen durchgeführt. In Abhängigkeit der Drehzahl wurden die Tropfengrößenverteilungen entlang der Kolonnenhöhe für ein Volumenstromverhältnis von  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$  ( $B = 12\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) berechnet und mit den experimentellen Kolonnendaten von Modes [10] verglichen. Die Rechnungen wurden nur für das Stoffsystem Toluol/Wasser durchgeführt, da für dieses Stoffsystem im Gegensatz zum binären Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser die Anpassungsparameter bestimmt werden konnten (Kapitel 3.4.3).

Die grundsätzlich unterschiedliche Charakteristik der beiden Koaleszenzmodelle spiegelt sich auch in den Simulationsrechnungen wider. Das Modell von Sovova sagt im Vergleich zu dem Modellansatz von Coulaloglou und Tavlarides verstärkte Koaleszenz bei erhöhten Energieeinträgen und steigenden Tropfengrößen voraus (Abbildung 38, Abbildung 39). Abbildung 47 zeigt für eine Drehzahl von  $N = 250\text{min}^{-1}$  die Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe in Abhängigkeit des gewählten Koaleszenzmodells.



Rechnungen mit dem Modell von Sovova zeichnen sich durch eine breite, nahezu von der Kolonnenhöhe unabhängige Tropfengrößenverteilung aus. Die Simulationsergebnisse geben die experimentellen Daten zufrieden stellend wieder. Lediglich der Anteil an großen Tropfen ist bei den Simulationsrechnungen überrepräsentiert, was aber auf die Modellcharakteristik von Sovova zurückzuführen ist.

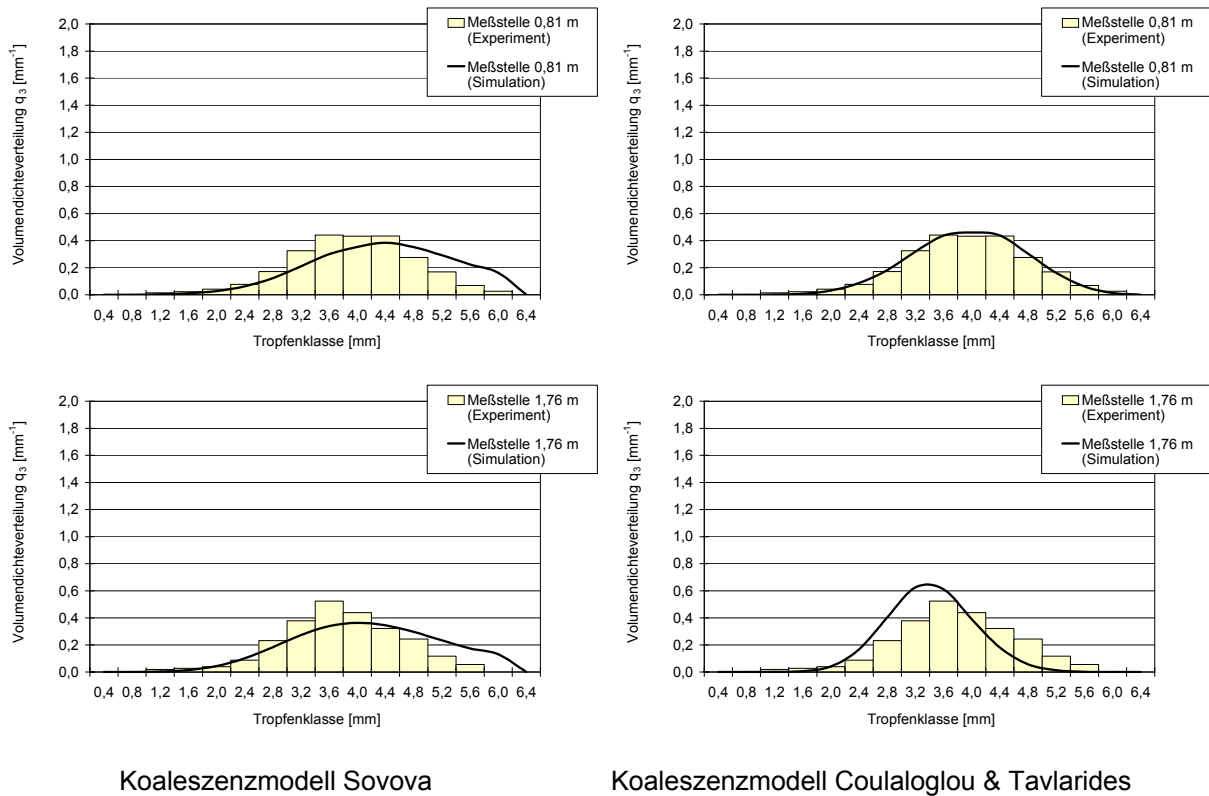


Abbildung 47: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe in Abhängigkeit des gewählten Koaleszenzmodells für Toluol/Wasser,  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$ ,  $N = 250\text{min}^{-1}$

Im Vergleich dazu sind die ermittelten Tropfengrößenverteilungen unter Verwendung des Koaleszenzmodells von Coulaloglou und Tavlarides grundsätzlich zu kleineren Tropfendurchmessern verschoben. Sehr deutlich sind die Unterschiede nach einer Erhöhung der Drehzahl (Abbildung 48) zu erkennen. Wieder unterscheiden sich die Ergebnisse der Simulationsrechnungen voneinander. Während Sovova zu hohe Koaleszenzraten, und damit verbunden, ein Tropfenspektrum mit zu großen Tropfen vorhersagt, sind die Simulationsdaten mit dem Modell von Coulaloglou und Tavlarides ermutigend.

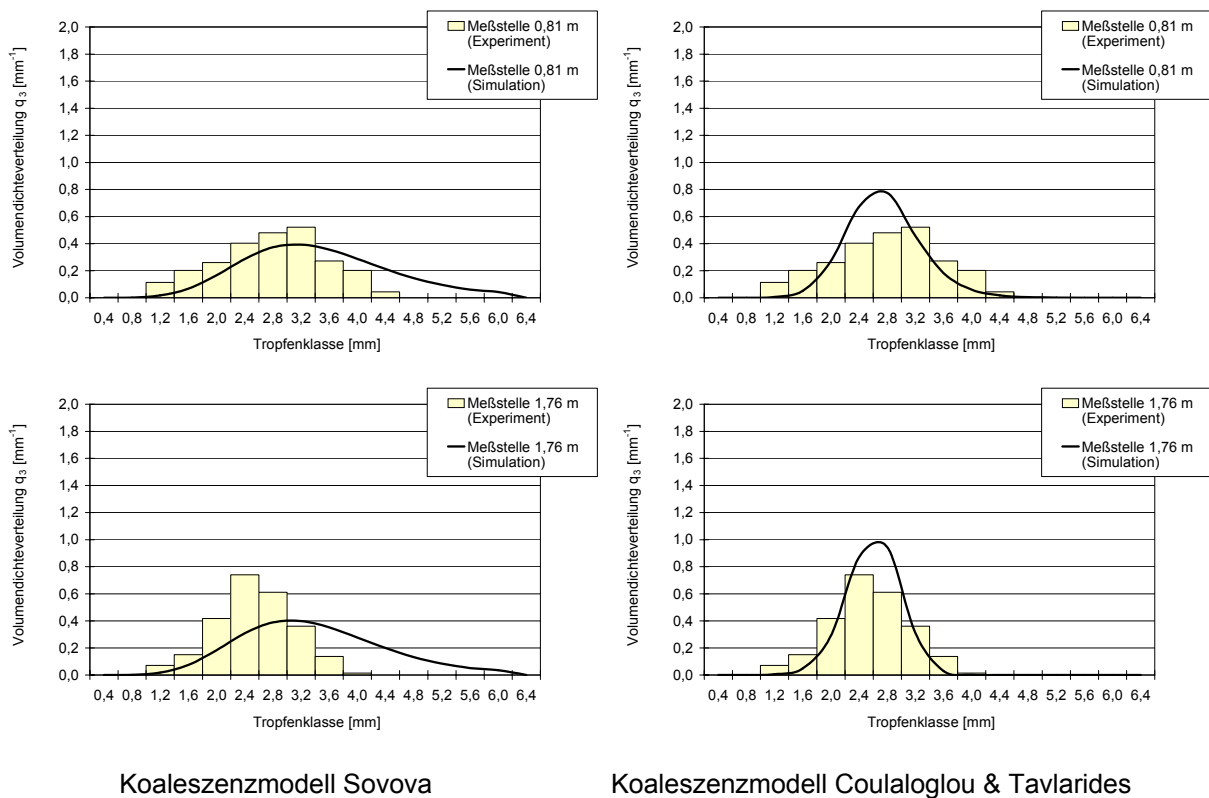


Abbildung 48: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe in Abhängigkeit des gewählten Koaleszenzmodells für Toluol/Wasser,  $Q_d : Q_c = 112l/h : 100l/h$ ,

Auch bei einer Drehzahl von  $N = 350\text{min}^{-1}$  ist der Zerfallsprozess dominant, was an der im Vergleich zu Sovova relativ engen Tropfengrößenverteilung zu erkennen ist. Der Anteil der Koaleszenz führt aber dazu, die Auswirkungen des reinen Tropfenzerfalls zu dämpfen, mit dem Erfolg, dass die im realen Apparat vorherrschende Tropfengrößenverteilung korrekt wiedergegeben wird.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Modell von Coulaloglou und Tavlarides im Vergleich zu dem Modellansatz von Sovova geeigneter ist, die ablaufenden Vorgänge bei der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz wiederzugeben. Damit wurden auch die in Kapitel 3.4.3 angeführten Thesen bestätigt, dass das Modell von Coulaloglou und Tavlarides die Koaleszenzvorgänge besser abbildet. Für die nachfolgenden Simulationsrechnungen wurde das Modell von Sovova nicht mehr berücksichtigt.

#### 4.4.2 Stoffsystem Toluol/Wasser

Zur Validierung der Simulationsrechnungen für das System Toluol/Wasser wurden die experimentellen Kolonnendaten von Modes herangezogen [10]. Die Rechnungen wurden in Abhängigkeit der Drehzahl für ein Volumenstromverhältnis von  $Q_d : Q_c = 112l/h : 100l/h$  ( $B = 12\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) ohne bzw. unter Berücksichtigung der Koaleszenz durchgeführt. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für eine Drehzahl von  $N = 250\text{min}^{-1}$ . Die Simulationsdaten unterscheiden sich nur marginal und werden gleichermaßen von den experimentellen Ergebnissen bestätigt. Lediglich am Kopf der Kolonne unterscheiden sich die Simulationsergebnisse voneinander. Ohne Koaleszenz ist die Tropfengrößenverteilung zu etwas kleineren Tropfendurchmessern verschoben.

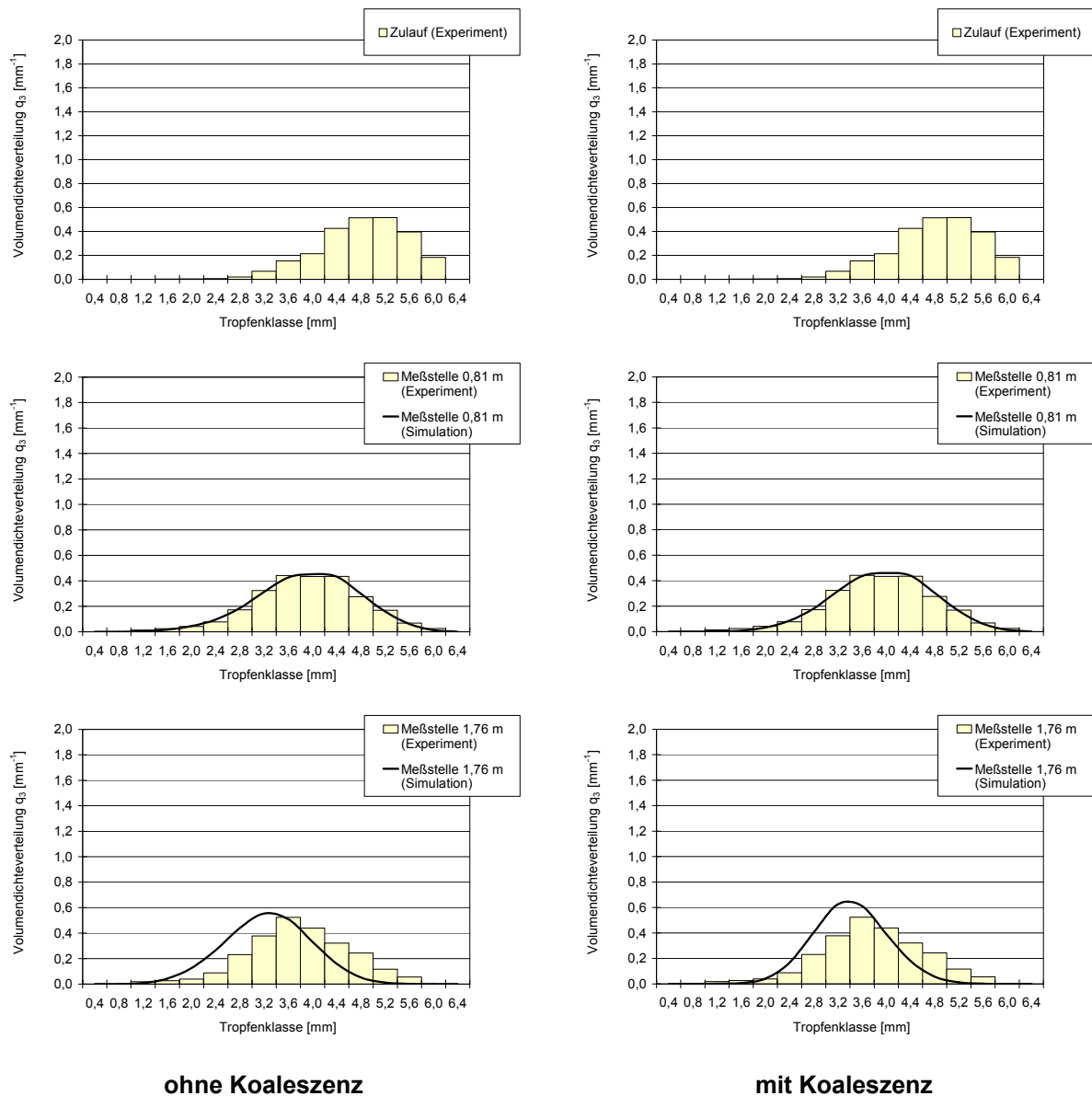


Abbildung 49: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe für Toluol/Wasser,  $Q_d : Q_c = 112l/h:100l/h$ ,  $N = 250\text{min}^{-1}$

Wird allerdings die Drehzahl auf  $N = 350\text{min}^{-1}$  erhöht, ist der Einfluss der Koaleszenz auf die Kolonnenhydrodynamik signifikant (Abbildung 50). Durch den erhöhten Energieeintrag nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass Tropfen zerfallen. Dadurch bedingt verändern sich das Tropfengrößenspektrum und die Tropfendichte (Hold-up) in der Kolonne. Werden die Koaleszenzphänomene außer Acht gelassen, so spiegeln die Simulationsergebnisse die experimentellen Daten nicht mehr wider. Die Simulation gibt zu kleine Tropfengrößen aus. Dagegen zeigen die Simulationsergebnisse, die die Koaleszenz berücksichtigen, eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten (Abbildung 50). Durch den fortschreitenden Tropfenzerfall nimmt die Tropfendichte und damit verbunden die Anzahl möglicher Kollisionen zu.

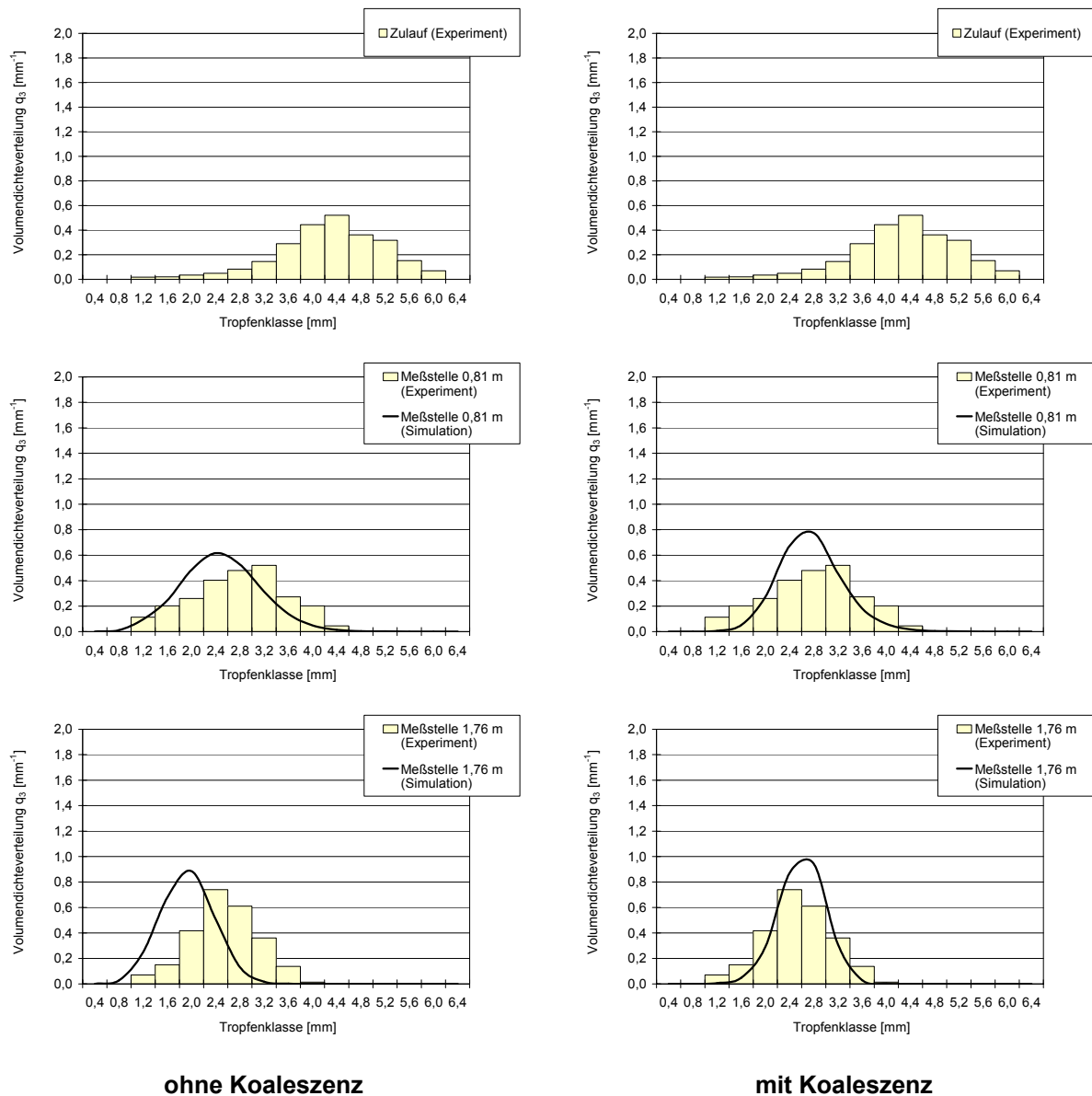


Abbildung 50: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe für Toluol/Wasser,  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$ ,  $N = 350\text{min}^{-1}$

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für ein geändertes Phasenverhältnisses von  $Q_d : Q_c = 56\text{l/h} : 100\text{l/h}$  ( $B = 9\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) bei einer Drehzahl von  $N = 350\text{min}^{-1}$  erzielt. In Abbildung 51 sind die Simulationsergebnisse mit und ohne Berücksichtigung der Koaleszenz den experimentellen Daten gegenüber gestellt. Deutlich ist der Einfluss der Koaleszenz auf die Tropfengrößenverteilung zu erkennen. Ohne Koaleszenz werden die Tropfengrößen zu klein voraus berechnet. Im Fall der Berücksichtigung der Koaleszenz wird die Dominanz des Zerfalls unterdrückt. Tropfen, die zerfallen, koaleszieren zum Teil wieder, was dazu führt, dass die Tropfen mit zunehmender Kolonnenhöhe nicht kleiner werden.

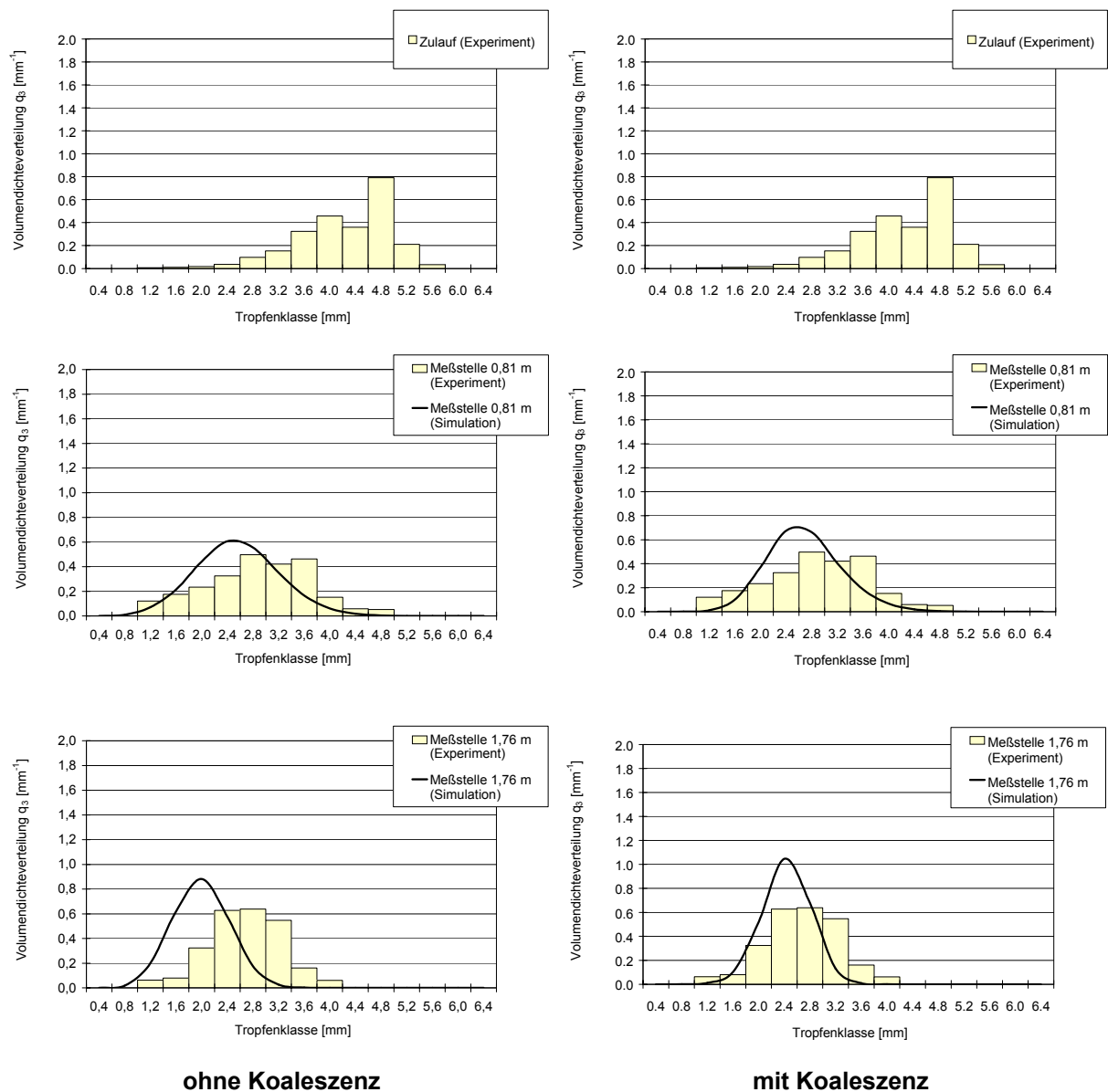


Abbildung 51: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe für Toluol/Wasser,  $Q_d : Q_c = 56l/h : 100l/h$ ,  $N = 350\text{min}^{-1}$

Der Einfluss der Koaleszenz auf die Kolonnenhydrodynamik wird auch beim Vergleich der üblicherweise verwendeten Sauterdurchmesser und den relativ leicht zugänglichen Hold-up Daten deutlich. Abbildung 52 zeigt die Entwicklung des Hold-up entlang der Kolonnenhöhe für die bereits diskutierten Parametereinstellungen. Insbesondere bei einer Drehzahl von  $N = 350\text{min}^{-1}$  überlagern die Koaleszenzvorgänge die Tropfenzerfallsereignisse. Ohne Koaleszenz steigt der aus den Simulationsdaten errechnete Hold-up stetig an, da die Tropfen mit zunehmender Verweilzeit durch den Zerfallsterm bedingt immer kleiner werden. Die Abweichungen gegenüber den Daten mit Koaleszenz betragen am Kopf der Kolonne bis zu  $\Delta\phi = 5\%$ . Dies untermauert die These, dass die Koaleszenz auch bei hohen Drehzahlen und vermeintlich schlecht koaleszierenden Systemen nicht unberücksichtigt bleiben darf.

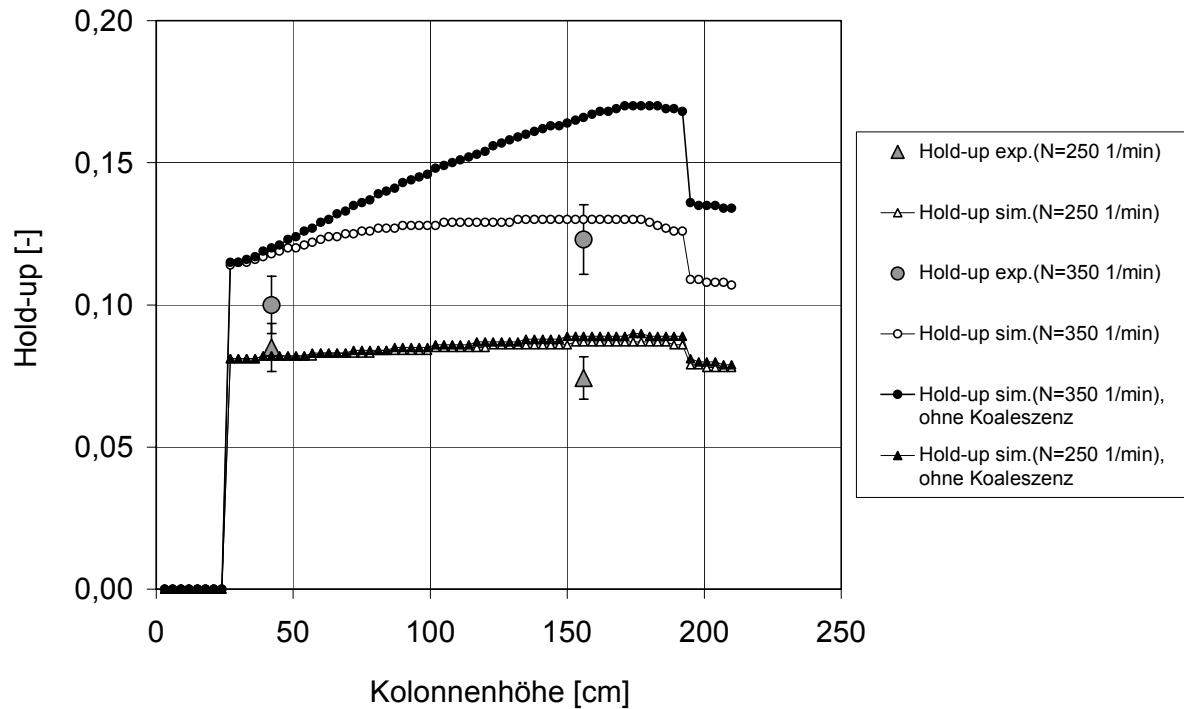


Abbildung 52: Entwicklung des Hold-up entlang der Kolonnenhöhe für Toluol/Wasser in Abhängigkeit der Drehzahl für  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$

Gleiches gilt auch für den Vergleich der errechneten Sauterdurchmesser. Aufgrund der geringeren Messungenauigkeit bei der Messung der Tropfengrößenverteilung, ist die Einschätzung der Güte der Simulationsdaten besser möglich. Abbildung 53 zeigt wieder den Vergleich zwischen den verschiedenen Simulationsrechnungen und den experimentell bestimmten Sauterdurchmessern. Auch hier wird der Sauterdurchmesser unter Berücksichtigung der Koaleszenzphänomene exakter vorausberechnet. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen liegen innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit der experimentell ermittelten Sauterdurchmesser.

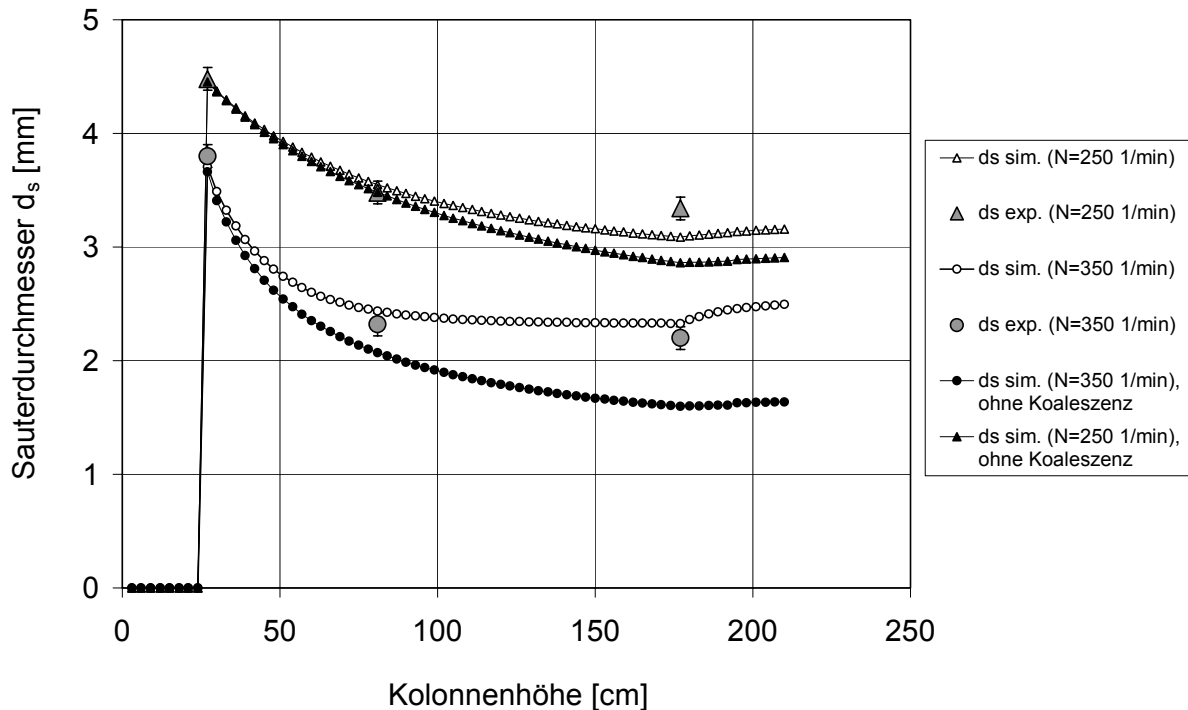


Abbildung 53: Entwicklung des Sauterdurchmesser entlang der Kolonnenhöhe für Toluol/Wasser in Abhängigkeit der Drehzahl für  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$

#### 4.4.3 Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

Analog zu dem binären System Toluol/Wasser wurden für n-Butylacetat/Wasser vergleichende Simulationsrechnungen realisiert und bewertet. Abbildung 54 stellt die Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe für ein Volumenstromverhältnis von  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$  und eine Drehzahl von  $N = 200\text{min}^{-1}$  dar. Aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung des vorliegenden Stoffsystems treten die Zerfallsvorgänge bereits bei moderaten Drehzahlen in Erscheinung. Bereits an der Messstelle in der Kolonnenmitte zeichnet sich ab, dass die simulierte Tropfengrößenverteilung ohne Berücksichtigung der Koaleszenz zu kleineren Tropfendurchmessern verschoben ist. Am Kopf der Kolonne sind die Unterschiede signifikant. Im Vergleich zum Experiment führt die Vernachlässigung der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz zu einem nicht befriedigenden Ergebnis. Dahingegen werden die Simulationsdaten unter Einbeziehung der Koaleszenz von den experimentellen Kolonnen-  
daten bestätigt.

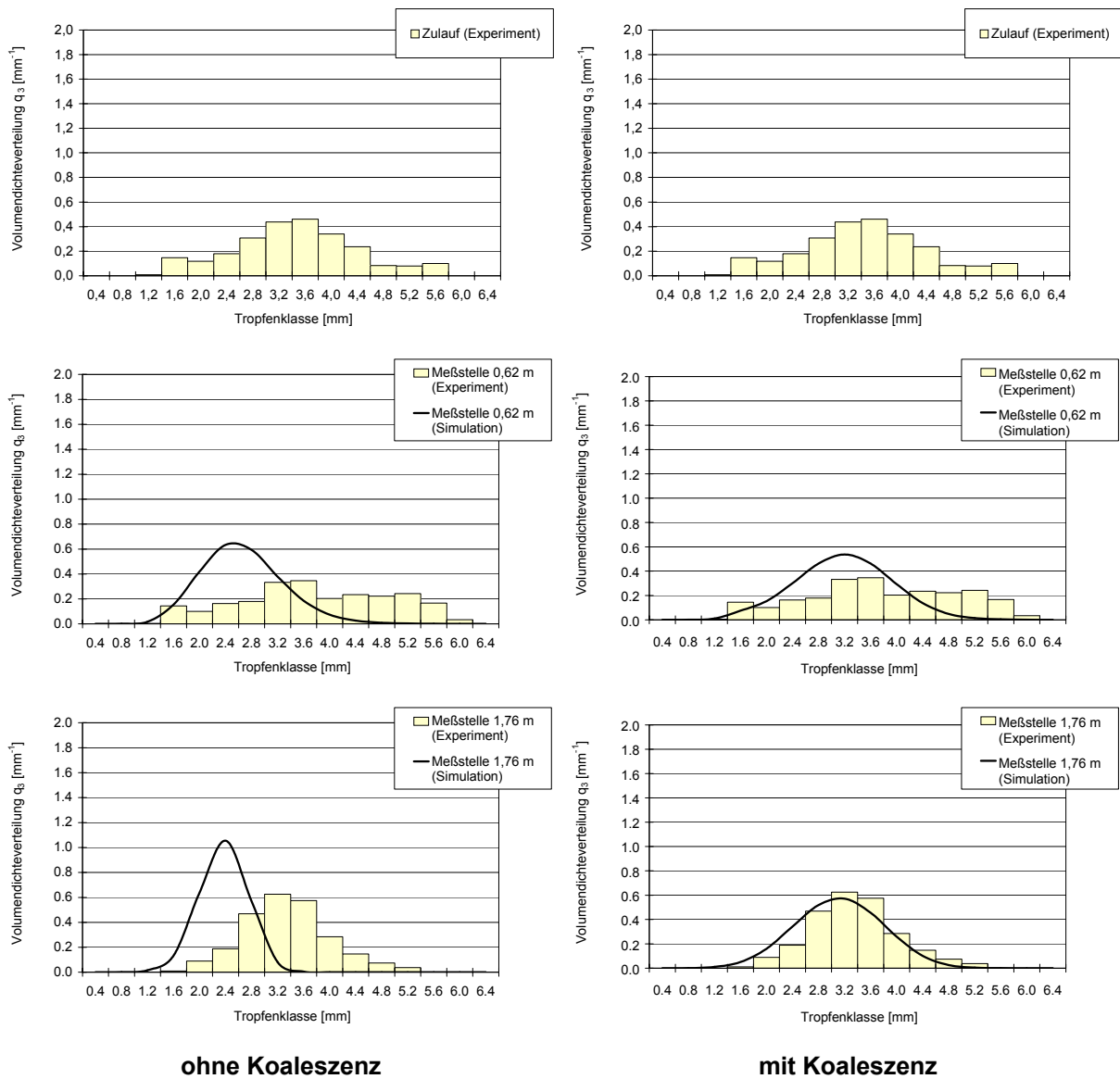


Abbildung 54: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe für n-Butylacetat/Wasser,  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$ ,  $N = 200\text{min}^{-1}$

Eine Drehzahlerhöhung auf  $N = 250\text{min}^{-1}$  führt zu einer weiteren Diskrepanz der Simulationsergebnisse. Insbesondere am Austritt der Kolonne werden die Unterschiede zwischen den Rechnungen ohne bzw. mit Koaleszenz deutlich (Abbildung 55). Simulationen ohne Koaleszenz führen zu einer schmalen Tropfengrößenverteilung, die von kleinen Tropfendurchmessern bestimmt ist. Anders die Ergebnisse, wenn die Koaleszenz in der Simulation berücksichtigt wird. Die Verteilung ist nicht nur auf Grund der auftretenden Koaleszenz breiter, sondern sie ist auch durch Tropfen größeren Durchmessers gekennzeichnet. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen erscheint die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse ohne Koaleszenz besser als diejenige unter Berücksichtigung der Koaleszenz.



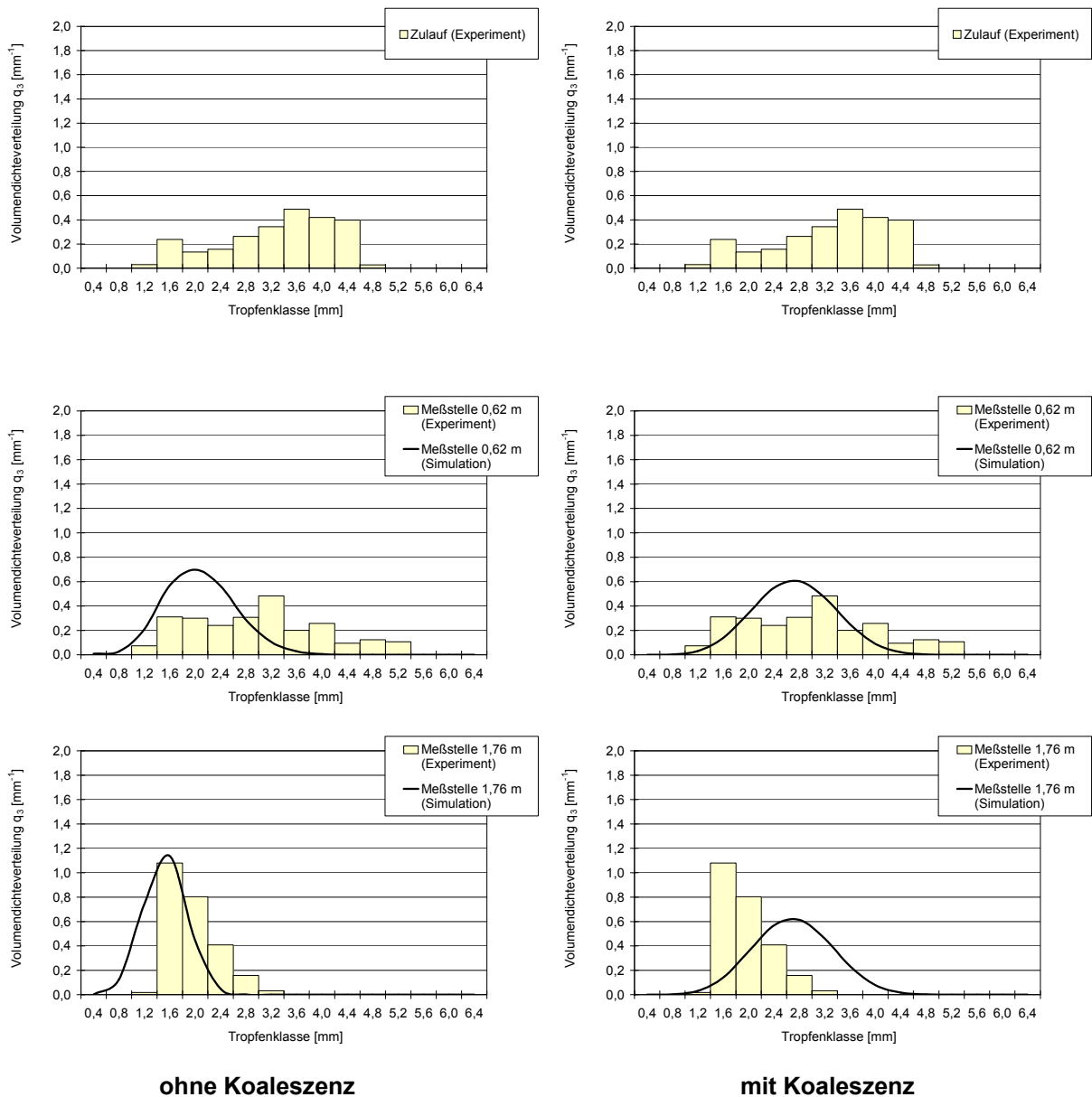


Abbildung 55: Entwicklung der Tropfengrößenverteilung entlang der Kolonnenhöhe für n-Butylacetat/Wasser,  $Q_d : Q_c = 112l/h : 100l/h$ ,  $N = 250 \text{ min}^{-1}$

Werden aber die aus den Simulationen berechneten Hold-up- und Sauterdurchmesserdaten mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, so relativieren sich die Verhältnisse. Abbildung 56 zeigt den Verlauf des Hold-up entlang der Kolonnenhöhe in Abhängigkeit der gewählten Simulationsbedingungen. Deutlich ist zu erkennen, dass in beiden Drehzahlstufen der Hold-up zu groß vorausberechnet wird, wenn die Koaleszenz vernachlässigt wird. Dahingegen werden die Simulationsergebnisse für  $N = 200 \text{ min}^{-1}$  durch die experimentellen Daten innerhalb der vorliegenden Messungenauigkeit bestätigt. Für die darauf folgende Drehzahlstufe liegen die Ergebnisse aus der Simulation nur teilweise innerhalb der Messungenauigkeit der Experimente. Insbesondere im unteren Drittel der Kolonne fallen die Messwerte zu klein aus. Inwieweit dies auf die Probenahmecharakteristik bei der Bestimmung des Hold-up zurückzuführen ist, bleibt Spekulation.

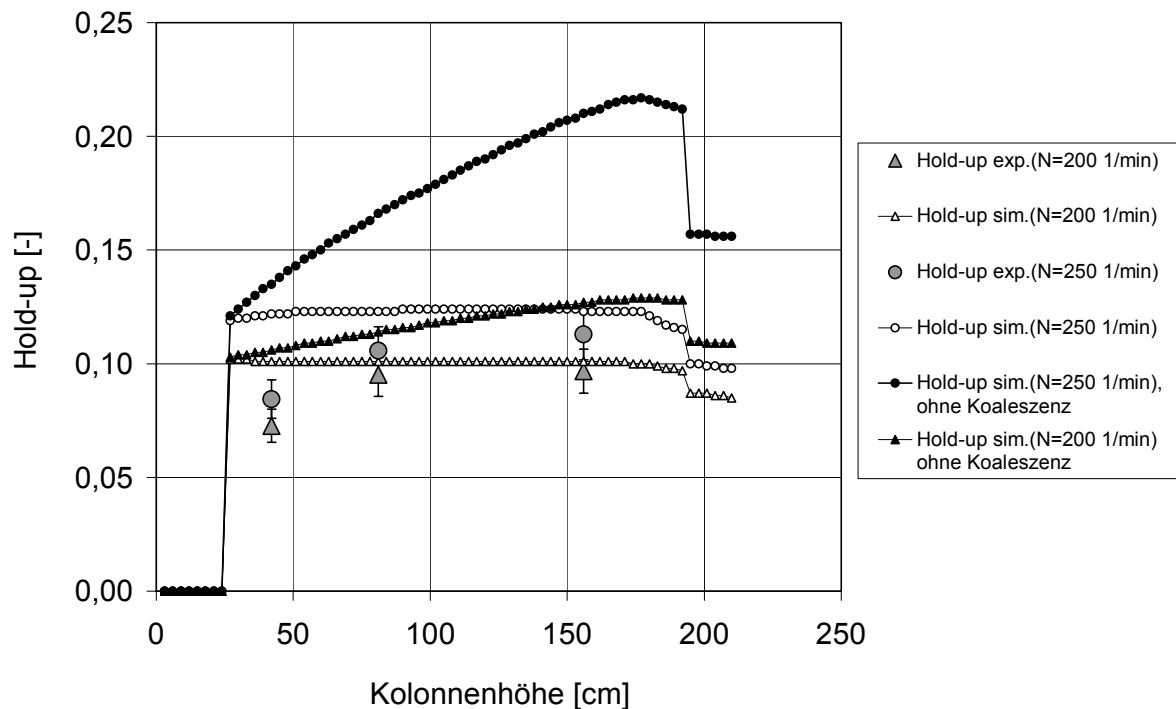


Abbildung 56: Entwicklung des Hold-up entlang der Kolonnenhöhe für n-Butylacetat/Wasser in Abhängigkeit der Drehzahl für  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$

Einen weiteren Aufschluss zur Beurteilung der Simulationsergebnisse geben die in Abbildung 57 zusammengefassten Daten. Im Gegensatz zu den Hold-up Ergebnissen aus Abbildung 56, zeigen die aus den Simulationen berechneten Sauterdurchmesser (mit Koaleszenz) für eine Drehzahl von  $N = 200\text{min}^{-1}$  eine Abweichung zu den experimentell bestimmten Sauterdurchmessern, die nicht mehr im Rahmen der Messungenauigkeit liegen. Dahingegen liegt bis auf den Vergleich am Kolonnenkopf die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation (mit Koaleszenz) für  $N = 250\text{min}^{-1}$  innerhalb der Messungenauigkeit. Die Abweichung des experimentell bestimmten Sauterdurchmessers am Kolonnenkopf von mehr als 30%, sowohl zu den Ergebnissen mit als auch ohne Berücksichtigung der Koaleszenz, ist überraschend. Es ist davon auszugehen, dass auch hier die experimentelle Bestimmung der Tropfengröße am Kolonnenkopf fehlerbehaftet war. Aus den Aufzeichnungen von Mansouri [84] geht hervor, dass die Messung der Tropfengrößenverteilung am Kopf der Kolonne auf Grund der hohen Tropfendichte nur bedingt möglich war. Es wurden sehr viele Tropfen detektiert, die im Grenzbereich der Auflösung der in den Versuchen konfigurierten photoelektrischen Messtechnik nach Pilhofer und Mewes lagen.

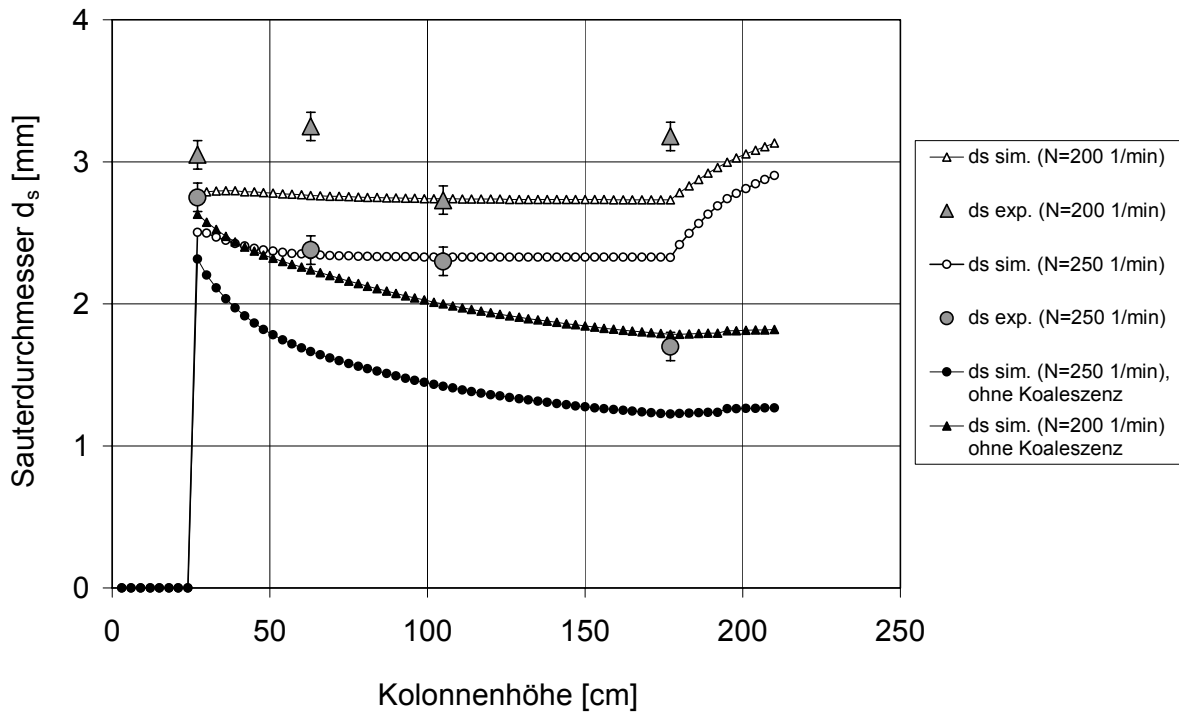


Abbildung 57: Entwicklung des Sauterdurchmesser entlang der Kolonnenhöhe für n-Butylacetat/Wasser in Abhängigkeit der Drehzahl für  $Q_d : Q_c = 112\text{l/h} : 100\text{l/h}$

#### 4.5 Vergleich der Simulationsdaten mit Literaturkorrelationen

In der Literatur wurden für gerührte Kolonnen vom Typ RDC zahlreiche Korrelationen zur Bestimmung des für die Kolonenauslegung relevanten Sauterdurchmessers veröffentlicht. Die Korrelationen basieren auf den Überlegungen von Shinnar [51], der die turbulente kinetische Energie in Beziehung zu der erhaltenden Grenzflächenenergie setzt (90).

$$\frac{E_{kin}}{E_{\sigma}} \sim \frac{\rho \cdot N^2 \cdot D_R^3}{\sigma} \cdot \frac{d_s^{5/3}}{D_R^{5/3}} \quad (90)$$

Aus Gleichung (90) folgt letztlich die bekannte Beziehung zur Berechnung des Sauterdurchmessers in Abhängigkeit der Weberzahl des Rotors (91)

$$\frac{d_s}{D_R} \sim We^{-0,6} \quad (91)$$

Als Funktion des Volumens spezifischen Energieeintrages ergibt sich Gleichung (91) zu Gleichung (92).

$$\frac{d_s}{D_R} \sim \varepsilon^{-0,4} \quad (92)$$

Eine Zusammenstellung der zur Verfügung stehenden Korrelationen zur Berechnung des Sauterdurchmessers haben Kumar und Hartland in ihrer Arbeit veröffentlicht [85]. In dieser Arbeit wurden die Ansätze von Korchinsky und Marr zur Berechnung des Sauterdurchmessers verwendet [86] und mit den Daten aus der Simulation bzw. dem Experiment verglichen. In Abbildung 58 ist der Sauterdurchmesser als Funktion der Weber-Zahl in Abhängigkeit des Volumenstroms der dispersen Phase aufgetragen. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die verwendeten Korrelationen nicht dazu geeignet sind, die experimentell bestimmten Sauterdurchmesser am Kopf der Kolonne voraus zu berechnen. Dies ist allerdings für die Simulationsrechnungen möglich. Die Abweichungen zwischen den Korrelationen und den Experimenten betragen bis zu 100%, wohingegen die Simulationsergebnisse innerhalb der Messungenauigkeit der experimentellen Daten liegen! Für das HTU-NTU-Konzept bedeutet dies auf Grund der vorliegenden Proportionalität eine ebenso große Abweichung von 100%.

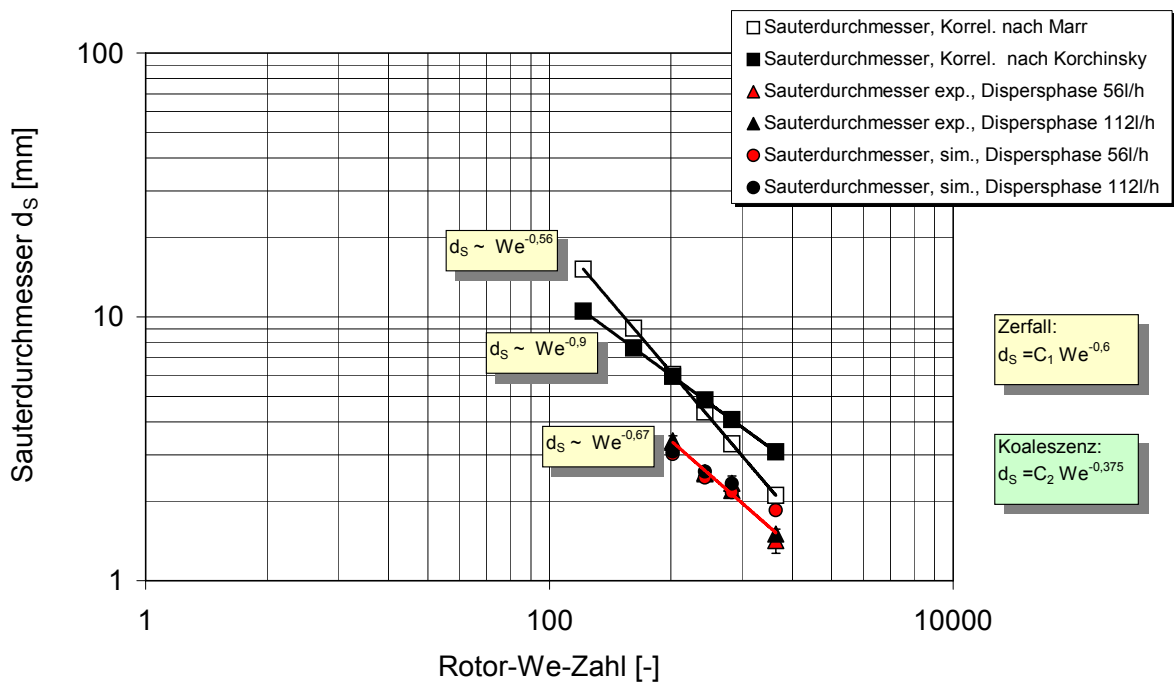


Abbildung 58: Sauterdurchmesser in Abhängigkeit der Rotor-Weber-Zahl für Toluol/Wasser

Das gleiche Ergebnis ist Abbildung 59 zu entnehmen, in der der Sauterdurchmesser in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags aufgetragen ist.

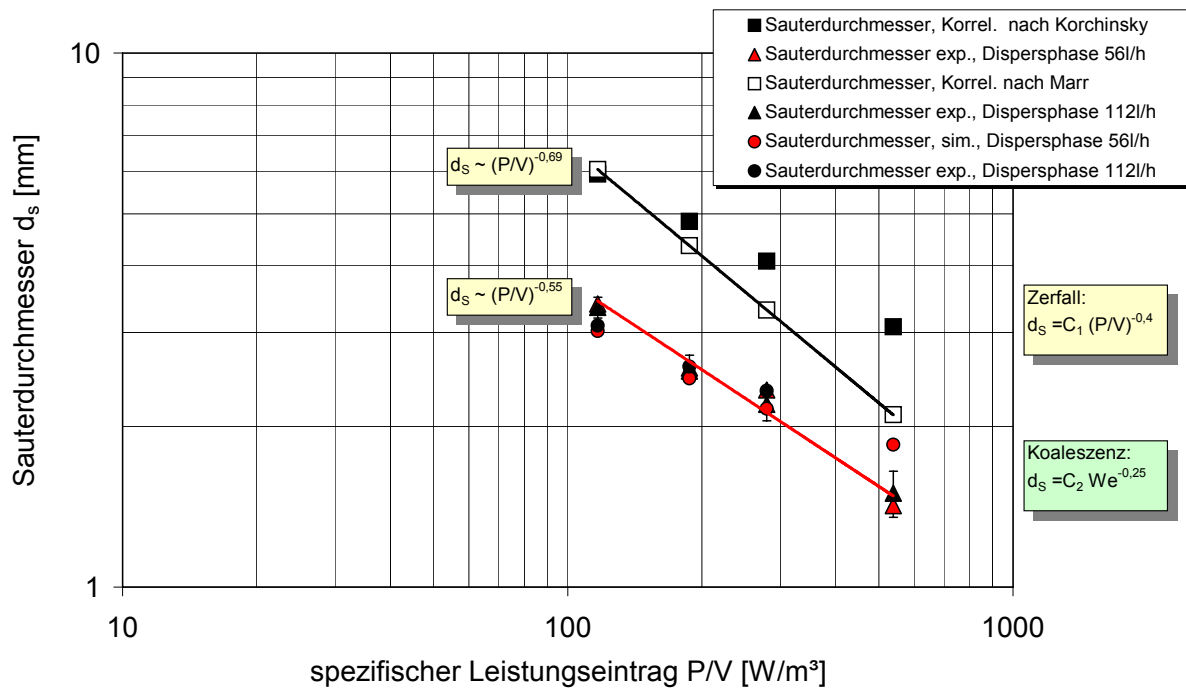


Abbildung 59: Sauterdurchmesser in Abhängigkeit des Energieeintrags für Toluol/Wasser

Die offensichtliche Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und den zur Verfügung stehenden Korrelationen ist groß. Eine exakte Kolonnenauslegung ist somit nicht zuverlässig möglich. Die Ergebnisse zeigen letztendlich den Sinn der Anwendung der Populationsbilanzen in der Flüssig-Flüssig-Extraktion.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, wie komplex die Vorgänge bei der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz sind.

Bei der Charakterisierung der Stoffsysteme wurde nachgewiesen, dass die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz äußerst sensitiv auf Veränderungen in der Stoffsystemzusammensetzung reagiert. Stoffdaten wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung genügen nicht, um ein Stoffsystem vollständig zu charakterisieren. So bewirken ionische Verunreinigungen oder der Zusatz an Basen und Säuren keine signifikante Änderung der genannten Stoffdaten. Allerdings haben die Untersuchungen in Kapitel 3.2.1 gezeigt, wie sensitiv sich Stoffsysteme hinsichtlich ihrer Koaleszenzneigung verhalten, wenn Salze, Säuren oder Basen hinzugegeben werden. Basen wirken infolge der Hydroxidionenanlagerung in der Phasengrenzschicht koaleszenzhemmend, wohingegen Säuren koaleszenzfördernd wirken. Der negative Einfluss der Basen auf die Koaleszenz kann zwar durch die Zugabe von Salzen vermindert, aber dennoch nicht vollends eliminiert werden. Zur genauen Charakterisierung sollten deshalb der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die in Schüttelversuchen gemessene Endtrennzeit als leicht zu identifizierende Parameter ermittelt werden. Endtrennzeiten im Sekundenbereich deuten auf gut koaleszierende Systeme hin, während Endtrennzeiten im Minutenbereich schlecht koaleszierende Systeme repräsentieren. Zudem sollten die Stoffsysteme während der Einsatzzeit regelmäßig kontrolliert und die oben aufgeführten Parameter vermessen werden, um etwaige Veränderungen zu identifizieren. Grundsätzlich empfiehlt es sich, um Qualitätsschwankungen der Hersteller auszuschließen, jede Komponente vor Gebrauch zu destillieren und zu analysieren. Mit diesen Maßnahmen ist es dann möglich, etwaige Veränderungen im Koaleszenzverhalten eines Stoffsystems zu interpretieren.

Die Untersuchungen in der Venturizelle haben gezeigt, inwieweit der Stoffaustausch gegenüber gesättigten Systemen die Koaleszenz beeinflusst. Stoffaustausch von der dispersen in die kontinuierliche Phase bewirkt unabhängig von der betrachteten Konzentration der Transferkomponente eine Beschleunigung und eine Zunahme der Koaleszenz. Die Wirkung der umgekehrten Stoffaustauschrichtung auf die Koaleszenz konnte mit der realisierten Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung nicht genau quantifiziert werden, da nach Erliegen des Stoffaustauschs Tropfen koaleszieren konnten. Hinsichtlich der verwendeten Stoffsysteme hat sich gezeigt, dass die Grenzflächenspannung als Oberflächen erhaltende Kraft insbesondere bei gesättigten Systemen die Koaleszenz mitbestimmt. Systeme mit hoher Grenzflächenspannung (Toluol/Wasser) koaleszieren aufgrund der geringeren Deformation der Tropfenoberfläche besser, als solche mit geringer Grenzflächenspannung (n-Butylacetat/Wasser).

Zur Bestimmung der Koaleszenz in einem technischen Apparat wurden Versuche in einem Segment einer RDC-Kolonnen durchgeführt. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit dem Versuchsaufbau repräsentative und auch reproduzierbare Tropfengrößenverteilungen aufgenommen werden können. Mit den experimentellen Daten wurden die Anpassungsparameter für zwei ausgewählte Koaleszenzmodelle in einem Optimierungsprogramm bestimmt, die zur Simulation einer Technikumskolonnen herangezogen wurden.

Die Simulationsrechnungen haben die Bedeutung der Koaleszenz für die Berechnung der Hydrodynamik eines gerührten Extraktionsapparates bestätigt. Wird die Koaleszenz vernachlässigt, können die für den Stoffaustausch wichtigen Tropfengrößenverteilungen nicht exakt voraus berechnet werden. Noch schlechter ist es um die Genauigkeit bestehender Korrelationen zur Berechnung des Sauterdurchmessers bestellt. Hier betragen die Abweichungen im Vergleich zu den Simulationsergebnissen bis zu 100%.

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit ergeben sich für nachfolgende Aktivitäten zwei Forschungsschwerpunkte.

Das Problem, dass Koaleszenzmessungen unterschiedlicher Forschungsgruppen nicht miteinander vergleichbar sind, liegt zumeist in der unzureichenden Charakterisierung der Stoffsysteme begründet. Stoffdaten, wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung, beschreiben das System hinsichtlich der Koaleszenz nur unzureichend. Vielmehr zeichnen sich elektrostatische Abstoßungskräfte, induziert durch Ionen in der Phasengrenzschicht, für die beobachteten Phänomene verantwortlich. Ziel nachfolgender Arbeiten sollte es sein, den Einfluss des Grenzflächenpotenzials auf die Koaleszenz mit Hilfe von Zetapotentialmessungen zu quantifizieren. Unter Variation von Stoffsystem, Ionenstärke und Energieeintrag sollten die Koaleszenzphänomene der oben genannten Standardteststoffsysteme in der Venturizelle systematisch untersucht werden. Zudem ist es für eine korrekte Modellierung erforderlich, qualifizierte Messtechniken zu entwickeln, die es erlauben, die Tropfenform und die Beschaffenheit der Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der Betriebs- und Stoffdaten zu quantifizieren. Auf Basis der experimentellen Befunde können dann die zur Verfügung stehenden Modelle gezielt ausgewählt und entsprechend modifiziert werden, um eine Modellierung der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz mit Hinblick auf eine prädikative Vorhersage der Koaleszenz zu ermöglichen.

Zur Minimierung des experimentellen Aufwands sollte die Bestimmung von Zerfalls- und Koaleszenzraten mit dem vorgestellten Kolonnensegment erfolgen. Das Optimierungsprogramm müsste dann lediglich um die Optimierung der Zerfallskonstanten erweitert werden. Mit dieser Versuchstechnik, die sich als robust und zuverlässig erwies, wäre es dann möglich die interessierenden Zerfalls- und Koaleszenzparameter innerhalb von zwei Manntagen zu bestimmen. Darüber hinaus bietet sich diese Technik auch für Scale-up Versuche an. Unter Variation der Geometrie könnten entsprechende Messungen realisiert und mit dem zur Verfügung stehenden Optimierungsalgorithmus die Geometrie spezifischen Zerfalls- und Koaleszenzparameter ermittelt werden. Die sicherlich unterschiedlichen Anpassungsparameter müssten dann mit den Geometrie- und Betriebsdaten korreliert werden.

---

## 6 Literaturverzeichnis

---

1. Casamatta, G., *Compartement de la population des gouttes dans une colonne d'extraction: transport, rupture, coalescence, transfert de matiere*, in *Dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse*. 1981.
2. Gourdon, C., G. Casamatta, and G. Muratet, *Population balance based modelling*, in *Liquid-Liquid Extraction Equipment*, M.J. Slater and J.C. Godfrey, Editors. 1994, John Wiley & Sons: Chichester. p. 141-226.
3. Kronberger, T., A. Ortner, and W. Zulehner, *Numerical simulation of extraction columns using a drop population model*. *Computers Chem. Engng.*, 1995. **19**: p. 639-644.
4. Bahmanyar, H., M.J. Slater, *Studies of Drop Break-up in Liquid-Liquid-Systems in a Rotating Disc Contactor. Part II: Effects of Mass Transfer and Scale-up*. *Chem. Eng. Technol.*, 1991. **14**(8): p. 178-185.
5. Bahmanyar, H., M.J. Slater, *Studies of Drop Break-up in Liquid-Liquid Systems in a Rotating Disc Contactor Part I: Conditions of no mass Transfer*. *Chem. Eng. Technol.*, 1991. **14**: p. 79-89.
6. Cabassud, M., C. Gourdon, and G. Casamatta, *Single Drop Break-up in a Kühni Column*. *Chem. Eng. J.*, 1990. **44**: p. 27-41.
7. Cauwenberg, V., Van Rompay, P., *The Breakage of Drops in Rotating Disc Contactors*. Dept. of Chemical Engineering, 1990: p. 421-428.
8. Fang, J., Godfrey, J. C., Mao, Z. - Q., Slater, M. J., Gourdon, C., *Single Liquid Drop Breakage Probabilities and Characteristic Velocities in Kühni Columns*. *Chem. Eng. Technol.*, 1995. **18**: p. 41-48.
9. Gourdon, C., G. Casamatta, and H. Angelino, *Single Drop Experiments with Liquid Test Systems: A Way of Comparing Two Types of Mechanically Agitated Extraction Columns*. *Chem. Eng. J.*, 1991. **46**: p. 137-148.
10. Modes, G., *Grundsätzliche Studie zur Populationsdynamik einer Extraktionskolonne auf der Basis von Einzeltropfenuntersuchungen*, in *Dissertation, TU Kaiserslautern*. 1999.
11. Eckstein, A. and A. Vogelpohl, *Untersuchungen zur Tropfen-Tropfen-Koaleszenz*. *Chemie Ingenieur Technik*, 1999. **71**(5): p. 480-483.



12. Eckstein, A. and A. Vogelpohl, *Single Drop Coalescence - Experiment and Simulation*. ISEC, 1999: p. 1-6.
13. Weiss, C., V. Köhler, and R. Marr, *Flourescence capillary Photometry for Characterisation of liquid-liquid Dispersions*. AIChE Journal, 1997. **43**(5): p. 1153-1161.
14. Ritter, J., *Dispergierung und Phasentrennung in gerührten Flüssig/flüssig Systemen*, in *Lehrstuhl für Verfahrenstechnik*. 2002, TU Berlin: Berlin.
15. Henschke, M., Schlieper, L.H., Pfennig, A., *Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments*. Chem. Eng. J., 2002. **85**: p. 369-378.
16. Tobin, T. and D. Ramkrishna, *Coalescence of charged droplets in agitated liquid-liquid dispersions*. AIChE J., 1992. **38**(8): p. 1199-1205.
17. Tobin, T. and D. Ramkrishna, *Modeling the Effect of Drop Charge on Coalescence in Turbulent Liquid-Liquid Dispersions*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 77 (1999), S. 1090-1104, 1999. **77**: p. 1090-1104.
18. Slater, M.J., *Liquid-Liquid Extraction Equipment: Progress and Problems*. Proceedings ISEC '96, Melbourne 1996, 1996: p. 35-42.
19. Casamatta, G. and A. Vogelpohl, *Modelling of Fluid Dynamics and Mass Transfer in Extraction Columns*. Ger. Chem. Eng., 1985. **8**: p. 96-103.
20. Coualaloglou, C.A. and L.L. Tavlarides, *Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions*. Chemical Engineering Science, 1977. **32**: p. 1289-1297.
21. Ramkrishna, D., *The Status of Population Balances*. Reviews of Chemical Engineering, 1985. **3**(1): p. 50-89.
22. Steiner, L., *Drop Population Balance - Werkzeug oder Flop?* Chem. Ing. Tech., 1996. **68**(1+2): p. 141-146.
23. Jiricny, V., M. Kratky, and J. Prochazka, *Counter Current Flow Dispersed and Continuous Phase - I. Discrete Polydispersed Model*. Chem. Eng. Sci., 1979. **34**: p. 1141-1149.
24. Zamponi, G., *Das dynamische Verhalten einer gerührten Solventextraktionskolonne*, in *Dissertation, TU München*. 1996.
25. Bart, H.-J., G. Modes, and D. Bröder, *Einzeltröpfenexperimente zur Parameterstimierung für die Simulation mit Trpfen -Populations- Bilanz - Modellen*. Chemie Ingenieur Technik, 1999. **71**(3): p. 246-249.
26. Blaß, E., Löbmann, A., Meon, W., Rommel, W., *Ist hydrodynamische Modellierung tragfähig für die Auslegung von Schwerkraftabscheidern ohne Einbauten?* Chem. Ing. Tech., 1989. **61**(8): p. 597-610.
27. Meon, W., *Ein Beitrag zur Koaleszenz einzelner Tropfen in Schwerkraftabscheidern mit Platteneinbauten*. Diss. TU München, 1988.
28. Rommel, W., W. Meon, and E. Blaß, *Hydrodynamic Modelling of Droplet Coalescence at Liquid-Liquid Interfaces*. Separation Science and Technology, 1992. **27**(2): p. 129-159.
29. Rommel, W., *Tropfenkoaleszenz an Flüssig/Flüssig-Phasengrenzen - Einfluß des rheologischen Verhaltens von Phasengrenzen*. Chem. Ing. Tech., 1992. **64**(2): p. 179-181.

30. Chesters, A.K., *The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions. A review of current understanding*. Trans IChemE, 1991. **69**(Part A): p. 259-281.
31. Davis, R.H., Schonberg, Jeffrey A., Rallison, John M., *The lubrication force between two viscous drops*. Phys. Fluids, 1989. **1**: p. 77-81.
32. Howarth, W.J., *Coalescence of drops in a turbulent flow field*. Chem. Eng. Sci., 1964. **19**: p. 33-38.
33. Jeffrey, D.J., *Low-Reynolds-Number Flow between converging spheres*. Mathematika, 1982. **29**: p. 58-66.
34. Sovova, H., *Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel - II. Comparison of Model and Experiments*. Chem. Eng. Sci., 1981. **36**(9): p. 1567-1573.
35. Kentish, S.E., G.W. Stevens, and H.R.C. Pratt, *Estimation of Coalescence and Breakage Rate Constants within a Kühni Column*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**: p. 1099-1106.
36. Prince, M.J., Blanch, Harvey W., *Bubble Coalescence and Break-Up in Air-Sparged Bubble Columns*. AIChE J., 1990. **36**(10).
37. Wright, H. and D. Ramkrishna, *Factors Affecting Coalescence Frequency of Droplets in a Stirred Liquid-Liquid Dispersion*. AIChE J., 1994. **40**(5): p. 767-776.
38. Mohanty, S. and A. Vogelpohl, *A simplified hydrodynamic model for a pulsed sieve-plate extraction column*. Chemical Engineering and Processing, 1997. **36**: p. 385-395.
39. Tsouris, C. and L.L. Tavlarides, *Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions*. AIChE J., 1994. **40**(3): p. 395-406.
40. Chen, J.-D., P.S. Hahn, and J.C. Slattery, *Coalescence Time for a Small Drop or Bubble at a Fluid-Fluid Interface*. AIChE J., 1984. **30**(4): p. 622-630.
41. Henschke, M., *Dimensionierung liegender flüssig-flüssig Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche*. 1995, Düsseldorf: VDI-Verlag.
42. Saboni, A., Gourdon, C., Chesters, A.K., *The influence of inter-phase mass transfer on the drainage of partially-mobile liquid films between drops undergoing a constant interaction force*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**: p. 461-473.
43. Jeffreys, G.V., Davies, G.A., *Koaleszenz von Flüssigkeitströpfchen und flüssigen Dispersionen*, in *Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion*. 1974, Hanson, C. p. 481-567.
44. Ban, T., Kawaizumi, F., Nii, S., Takahashi, K., *Study of drop coalescence behavior for liquid-liquid extraction operation*. Chem. Eng. Sci., 2000. **55**: p. 5385-5391.
45. Defrawi, M., Heideger, W.J., *Effect of Drop Coalescence on Mass Transfer Rate*. Chem. Eng. Sci., 1978. **33**: p. 35-40.
46. Scheele, G.F., Leng, D.E., *An experimental study of factors which promote coalescence of two colliding drops suspended in water - I*. Chem. Eng. Sci., 1971. **26**: p. 1867-1879.
47. Bae, J.H. and L.L. Tavlarides, *Laser Capillary Spectroscopy For Drop Size Concentration Measurements*. AIChE J., 1989. **35**(7): p. 1073-1084.

48. Laso, M., L. Steiner, and S. Hartland, *Dynamic Simulation of Agitated Liquid-Liquid Dispersions - II. Experimental Determination of Breakage and Coalescence Rates in a Stirred Tank*. Chem. Eng. Sci., 1987. **42**(10): p. 2437-2445.
49. Madden, A.J. and G.L. Damerell, *Coalescence Frequencies in Agitated Liquid-Liquid Systems*. AIChE J., 1962. **8**(3): p. 233-239.
50. Shiloh, K., S. Sideman, and W. Resnick, *Coalescence and Break-up in Dilute Polydispersions*. Can. J. of Chem. Eng., 1973. **51**: p. 542-549.
51. Shinnar, R., *On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels*. J. Fluid Mech., 1961. **10**: p. 259-275.
52. Valentas, K.J. and N.R. Amundson, *Breakage and Coalescence in Dispersed Phase Systems*. Fundamentals, 1966. **5**(4): p. 533-542.
53. Verhoff, F.H., S.L. Ross, and R.L. Curl, *Breakage and Coalescence Processes in an Agitated Dispersion. Experimental System and Data Reduction*. Ind Eng. Chem. Fundam., 1977. **16**(3): p. 371-377.
54. Wright, H. and D. Ramkrishna, *Solution of Inverse Problems in Population Balances - I. Aggregation and Kinetics*. Comp. Chem. Eng., 1992. **16**: p. 1019-1038.
55. Laso, M., L. Steiner, and S. Hartland, *Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Agitated Dispersions - I. Derivation of a simplified model*. Chem. Eng. Sci., 1987. **42**(10): p. 2429-2436.
56. Hamilton, J.A. and H.R.C. Pratt, *Droplet coalescence and breakage rates in a packed liquid extraction column*. AIChE J., 1984. **30**(3): p. 442-449.
57. Tsouris, C., Tavlarides, L.L., and V.I. Kirou, *Drop size distribution and holdup profiles in multistage extraction column*. AIChE J., 1994. **40**(3): p. 407-418.
58. Tsouris, C., Tavlarides, L.L., *Mass-transfer Effects on droplet phenomena and Extraction column Hydrodynamics Revisited*. chemical Engineering Science, 1993. **48**(8): p. 1503- 1515.
59. Groothuis, H., Zuiderweg, F.J., *Influence of mass transfer on coalescence of drops*. 1960.
60. Pacek, A.W., Man, C.C., Nienow, A.W., *Coalescence rates in water (aqueous)-in-oil and oil-in-water (aqueous) dispersions*. Recents Progres en Genie des Procedes, 1997. **11**(52): p. 263-270.
61. Stevens, G.W., Pratt, H.R.C., Tai, D.R., *Droplet Coalescence in Aqueous Electrolyte Solutions*. J. of Coll. and Interf. Sci., 1990. **136**(2): p. 470-479.
62. Drogaris, G., *Koaleszenz von Gasblasen in wässrigen Lösungen*, in *Chemietechnik*. 1983, Universität Dortmund: Dortmund.
63. Millies, M. and D. Mewes, *Phasengrenzflächen in Blasenströmungen-Teil 3:Koaleszenzhemmung*. Chemie Ingenieur Technik, 1996. **68**: p. 927-933.
64. Zlokarnik, M., *Rührtechnik*. 1999: Springer-Verlag, Berlin.
65. Pfennig, A. and Schwerin, A., *Influence of electrolytes on liquid-liquid extraction*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**: p. 3180-3188.
66. Blaß, E., *Bildung und Koaleszenz von Blasen und Tropfen*. Dechema-Monographien, VCH Verlagsgesellschaft, 1989. **114**: p. 371-409.

67. Hamann, C.H., Vielstich, W., *Elektrochemie*. 1998: Wiley-VCH, Weinheim
68. Liepe, F., *Stoffvereinigungen in fluiden Phasen*. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 4. 1988: VCH Verlag, Weinheim.
69. Schwuger, M.J., *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. 1996, Stuttgart: G. Thieme Verlag.
70. Lin, K.L., et al., *Interfacial Charge and Mass Transfer in the Liquid-Liquid Extraction of Metals*. Recent Developments in Separation Science, 1986: p. 55-74.
71. Lyklema, J., *Elektrische Doppelschichten: Elektrostatik und Elektrodynamik*. Chemie Ingenieur Technik, 1999. **71**(12): p. 1364-1369.
72. Kumar, S. and R. Kumar, *A New Model for Coalescence Efficiency of Drops in Stirred Dispersions*. Chemical Engineering Science, 1992. **48**(11): p. 2025-2038.
73. Sovova, H. and J. Prochazka, *Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel - I. Comparison of Continuous and Discrete Models*. Chem. Eng. Sci., 1981. **36**: p. 163-171.
74. Das, P.K. and R. Kumar, *Coalescence of Drops in Stirred Dispersions. A White Noise Model for Coalescence*. Chemical Engineering Science, 1987. **42**(2): p. 213-220.
75. Blaß, E., *Bildung und Koaleszenz von Blasen und Tropfen*. Chem.-Ing.-Tech., 1988. **60**(12): p. 935-947.
76. Henschke, M. and H. Hartmann, *Auslegung kontinuierlich betriebener liegender Flüssig-flüssig Abscheider an Hand diskontinuierlicher Absetzversuche*. Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen"" der GVC.VDI Ges. 05/1991, Goslar", 1991.
77. Kolb, P., *Hydrodynamik und Stoffaustausch in einem gerührten Miniplantextraktor der Bauart Kühni*, 2005, Technische Universität Kaiserslautern: Kaiserslautern.
78. Lang, A.C., *Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss von Salzen auf die Koaleszenz in Flüssig-Flüssig Systemen*, 2002, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik: Kaiserslautern.
79. Fan, L.T., J.O. Oloidi, and M.J. Slater, *Liquid-liquid extraction column design data acquisition from short columns*. Chem. Eng. Res. Des., 1987. **65**: p. 243-250.
80. Simon, M., S.A. Schmidt, and H.-J. Bart, *Bestimmung der Zerfalls- und Koaleszenzparameter in Flüssig-Flüssig-Systemen auf der Grundlage von Einzeltropfenexperimenten*. Chem.-Ing.-Techn., 2002. **74**(3): p. 247-256.
81. Schmidt, S.A., Simon, M., Bart, H.-J., *Tropfenpopulationsmodellierung - Einfluss von Stoffsystem und technischen Geometrien*. Chem. Ing. Tech., 2003. **75**(1-2): p. 62-68.
82. Attarakih, M., Bart, H.-J., Faqir, N.M. *Solution of the Population Balance Equation for Liquid-Liquid Extraction Columns using a General Fixed Pivot and Central Difference Schemes*. in *European Symp. on Computer Aided Process Engineering ESCAPE-13*. 2003. Amsterdam: Elsevier.
83. Lagar Garcia, L., *Simulation der Hydrodynamik einer RDC-Kolonnen mit dem Tropfen-Populations-Bilanz-Modell unter Berücksichtigung von Zerfall und Koaleszenz*, in *Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik*. 2002, Universität Kaiserslautern: Kaiserslautern.

84. Mansouri, M., *Modellierung der Fluidodynamik einer gerührten RDC-Extraktionskolonne auf Basis des Tropfenpopulationsmodells*, in *Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik*. 2002, Universität Kaiserslautern: Kaiserslautern.
85. Kumar, A.H., S., *Unified Correlations for the Prediction of Drop Size in Liquid-Liquid Extraction Columns*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996. **35**(8): p. 2682-2695.
86. Marr, R., *Extraktionskolonnen mit rotierenden Einbauten*. *Chem. Ing. Tech.*, 1978. **50**(5): p. 337-344.

## 6.1 Veröffentlichungen

1. Simon, M., Bart, H.-J.  
Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz in Flüssig/Flüssig-Systemen  
Chem. Ing. Techn. 73 (2001), 988-992
2. Simon, M., Schmidt, S.A., Bart, H.-J.  
Bestimmung von Zerfalls- und Koaleszenzparametern in Flüssig/Flüssig-Systemen auf der Grundlage von Einzeltropfenexperimenten  
Chem. Ing. Techn. 74 (2002), 247-256
3. M. Simon, H.-J. Bart  
Experimental Studies of Coalescence in Liquid/Liquid Systems  
Chem. Eng. Technol. 25 (2002), 481-484
4. Simon, M., Bart, H.-J.  
*Estimation of Coalescence Parameters for Population Balance Model*  
Proceedings ISEC 2002, 77-82, South African Institut of Mining and Metallurgy, Marshalltown
5. Simon, M., Schmidt, S.A., Bart, H.-J.  
*The Droplet Population Balance Model – Estimation of Breakage and Coalescence*,  
Chem. Eng. Technol. 26 (2003), 745-750
6. Schmidt, S.A., Simon, M., Bart, H.-J.  
*Tropfenpopulationsmodellierung – Einfluss von Stoffsystem und technischen Geometrien*,  
Chem. Ing. Techn. 75 (2003), 62 - 68

## 6.2 Tagungsbeiträge

1. Simon, M., Bart, H.-J.  
*Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz in Flüssig/Flüssig-Systemen*  
Vortrag bei der 9. Sitzung des DVCV-Gemeinschaftsausschusses „Extraktion“, Bremen (2000)
2. Simon, M., Bart, H.-J.  
*Populationsbilanzen in Flüssig/Flüssig-Systemen*  
Vortrag bei der BASF AG, Ludwigshafen (2001)
3. Simon, M., Schmidt, S.A., Bart, H.-J.  
*The Droplet Population Balance Model – Estimation of Breakage and Coalescence*  
Vortrag anlässlich des 3<sup>rd</sup> European Congress of Chemical Engineering, Nürnberg (2001)
4. Simon, M., Bart, H.-J.  
*Estimation of Coalescence Parameters for Population Balance Model*  
Vortrag anlässlich International Solvent Extraction Congress 2002, 17./21.03 2002 Kapstadt (2002)

### 6.3 Betreute Studien- und Diplomarbeiten

1. Pieuz-Quintana, G.,  
*Hydrodynamische Berechnungsmethoden von Extraktionskolonnen in der Flüssig-Flüssig-Extraktion*,  
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, 2000
2. Seth, A.,  
*Hydrodynamic Design of Rotating Disc Contactors*,  
Projektarbeit, Universität Kaiserslautern, 2001
3. Lang, A. C.,  
*Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss von Salzen auf die Koaleszenz in Flüssig-Flüssig-Systemen*,  
Projektarbeit, Universität Kaiserslautern, 2002
4. Garcia-Lagar, L.,  
*Simulation der Hydrodynamik einer RDC - Kolonne mit dem Tropfen-Populations-Bilanz-Modell unter Berücksichtigung von Zerfall und Koaleszenz*,  
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, 2002
5. Dreher, T.,  
*Messung von Koaleszenzraten in Flüssig-Flüssig-Systemen im Segment eines technischen Apparates*,  
Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, 2002
6. Pflüger, C.,  
*Untersuchungen von Koaleszenzraten in Flüssig-Flüssig-Systemen*,  
Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, 2003
7. Korolev-Buchmiller, A.,  
*Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen im Segment einer RDC-Kolonne zur Bestimmung von Koaleszenzraten*,  
Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, 2003

## 7 Anhang

Tabelle 11: Experimentelle Daten Stoffsystemuntersuchungen - Absetzversuche

	Ansatz vom, Datum	Probe vermessen am	Alter der Probe bezogen auf Ansatz [Tage]	Leitwert [uS/cm]	NaCl - Konz. [mol/l]	Absetzzeit [s]
Ansatz vom	12.04.2001		1	23,5	$10^{-4}$	-
Probe entnommen	04.05.2001	04.05.2001	22	34,6	$10^{-4}$	-
	16.05.2001	16.05.2001	34	49,8	$10^{-4}$	45
	06.06.2001	06.06.2002	55	78,8	$10^{-4}$	20
	20.06.2001	20.06.2002	69	93,7	$10^{-4}$	-
Ansatz vom	11.06.2001	11.06.2002	1	132,80	$10^{-3}$	20
Probe entnommen	22.06.2001	22.06.2001	11	140,70	$10^{-3}$	20
	11.07.2001	11.07.2001	30	163,90	$10^{-3}$	20
	26.08.2001	26.08.2001	76	214,00	$10^{-3}$	20
Ansatz vom	26.09.2001		0	132	$10^{-3}$	-
Probe entnommen	27.09.2001	27.09.2001	1	135,5	$10^{-3}$	20
Ansatz vom	17.10.2001		0	128	$10^{-3}$	-
Probe entnommen	19.10.2001	19.10.2001	2	129,8	$10^{-3}$	20
Ansatz vom	05.11.2001		0	136,2	$10^{-3}$	-
Probe entnommen	20.11.2001	26.11.2001	21	147,1	$10^{-3}$	15
	07.12.2001	07.12.2001	32	163,6	$10^{-3}$	15
Ansatz vom	03.01.2002		1	139,9		15
Probe entnommen	07.01.2002	07.01.2002	4	138,6		15
	19.02.2002	19.02.2002	46	175,1		20
		28.06.2002	175			
		24.07.2002	201			
	21.02.2002		48			
		28.06.2002	175			
		24.07.2002	201			
		15.07.2002	192			



Tabelle 12: Experimentelle Daten Stoffsystemuntersuchungen – Absetzversuche in Abhängigkeit von pH-Wert und Salzkonzentration für das ungesättigte Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

<b>n-Butylacetat / Wasser, Charge Ch B4</b>			
<b>pH-Wert</b>	<b>c=0mol/l</b>	<b>c=0,001mol/l</b>	<b>c=1mol/l</b>
2	52	49	39
3	46	50	42
4	33	46	40
5	43	46	42
7	15	15	15
9	120	120	45
10	120	120	46
11	120	120	59
12	120	120	63

<b>n-Butylacetat / Wasser, Charge Ch B3</b>			
<b>pH-Wert</b>	<b>c=0mol/l</b>	<b>c=0,001mol/l</b>	<b>c=1mol/l</b>
5	13	13	33
9	13	26	30

Tabelle 13: Experimentelle Daten Stoffsystemuntersuchungen – Absetzversuche in Abhängigkeit von pH-Wert und Salzkonzentration für das gesättigte Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

<b>pH-Wert</b>	<b>c=0mol/l</b>	<b>c=0,001mol/l</b>	<b>c=1mol/l</b>
2	55	51	66
3	80	50	65
4	58	48	79
5	50	63	69
7	20	20	
9	65	44	58
10	120	120	65
11	120	120	66
12	120	120	76

Tabelle 14: Experimentelle Daten Stoffsystemuntersuchungen – Absetzversuche in Abhängigkeit von Salzart und Salzkonzentration für das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser

Salz	Konz. [mol/l]	Viskosität [Pa s]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Grenzflächensp. [Nm]	Absetzzeit ungesättigt [s]	Absetzzeit gesättigt [s]
<b>KCl</b>						
	1,0E-04	1,07017	0,998	13,5	21	40
	1,0E-03	1,05185	0,998	13,5	25	60
	1,0E-02	1,04683	0,998	13,2	25	51
	1,0E-01	1,03032	1,003	13,6	26	41
	1,0E+00	0,98104	1,044	14,7	30	38
<b>KBr</b>						
	1,0E-04	1,00470	0,998	13,5	19	62
	1,0E-03	1,00189	0,998	13,4	20	60
	1,0E-02	1,00039	0,999	13,3	24	93
	1,0E-01	0,98836	1,006	13,2	21	80
	1,0E+00	0,93624	1,084	14,6	18	49
<b>KI</b>						
	1,0E-04	1,01584	0,998	14,9	25	49
	1,0E-03	1,00434	0,998	14,9	33	53
	1,0E-02	1,00715	0,999	14,5	62	75
	1,0E-01	0,99702	1,010	14,3	67	69
	1,0E+00	0,85686	1,119	14,0	20	32
<b>NaCl</b>						
	1,0E-04	1,04934	0,998	14,0	19	41
	1,0E-03	1,09477	0,998	14,0	21	41
	1,0E-02	1,04326	0,998	14,0	19	46
	1,0E-01	1,05271	1,002	14,2	27	50
	1,0E+00	1,11166	1,038	15,7	29	63
<b>NaBr</b>						
	1,0E-04	1,04879	0,998	14,2	20	120
	1,0E-03	1,05532	0,998	14,1	21	120
	1,0E-02	1,04545	0,999	14,0	26	71
	1,0E-01	1,03460	1,006	14,0	32	45
	1,0E+00	1,01300	1,077	15,0	44	50
<b>NaI</b>						
	1,0E-04	1,04568	0,998	13,6	29	89
	1,0E-03	1,03963	0,998	14,1	30	67
	1,0E-02	1,03486	0,999	13,7	78	74
	1,0E-01	1,03271	1,009	13,6	83	85
	1,0E+00	0,94202	1,114	15,2	19	50

Tabelle 15: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, n-Butylacetat/Wasser ohne Stoffaustausch (Abbildung 17)

$d_s$ [mm]	$V_{S,disp.}$ [mm <sup>3</sup> ]	Hold-up [%]	$\rho_{Koal.}$ [-]	$d_s$ [mm]	$V_{S,disp.}$ [mm <sup>3</sup> ]	Hold-up [%]	$\rho_{Koal.}$ [-]
1,4	2500	1,1	1,8	2,0	15000	7	26
1,4	2500	1,1	2,1	2,0	15000	7	36
1,4	2500	1,1	1,2	2,0	15000	7	41
1,5	1250	0,9	1,0	2,0	15000	9	45
1,5	1250	0,9	0,5	2,0	15000	9	54
1,5	1250	0,9	0,7	2,0	15000	9	61
1,5	2500	1,5	0,3	2,0	15000	9	59
1,5	2500	1,5	0,9	2,0	20000	11	41
1,5	5000	3,0	2,5	2,0	20000	11	51
1,5	5000	3,0	3,8	2,0	20000	11	56
1,5	5000	3,0	1,8	2,5	5000	3	17
1,5	20000	8,8	23,5	2,5	5000	3	26
1,5	20000	8,8	17,4	2,5	5000	3	16
1,5	20000	8,8	19,5	2,5	10000	8	39
2,0	1670	1,3	3,1	2,5	10000	8	42
2,0	1670	1,3	2,1	2,5	15000	9	51
2,1	2500	1,4	1,7	2,5	15000	9	46
2,1	2500	1,4	3,2	2,5	15000	11	27
2,1	2500	1,4	2,5	2,5	15000	11	35
2,1	2500	2,0	1,3	2,5	15000	11	41
2,1	2500	2,0	3,3	2,5	20000	12	42
2,0	3340	2,5	9,5	2,5	20000	12	59
2,1	5000	2,5	15,6	2,5	20000	12	46
2,1	5000	2,5	8,5	3,0	3340	3	19
2,1	5000	2,5	13,0	3,0	3340	3	18
2,1	5000	2,7	13,9	3,0	3340	3	13
2,0	5000	2,8	11,8	3,0	3340	3	13
2,0	5000	2,8	22,0	3,0	3340	3	7
2,0	5000	2,8	22,4	3,0	3340	3	7
2,1	10000	5,0	20,3	3,0	3340	3	13
2,1	10000	5,0	23,5	3,0	3340	3	17
2,1	10000	5,0	25,0	3,0	3340	3	12
2,0	10000	6,1	30,9	3,0	3340	3	6
2,0	10000	6,1	32,9	3,0	3340	3	8
2,0	10000	6,1	28,2	3,0	3340	3	15
2,0	15000	7,0	25,6	3,0	3340	3	8
2,0	15000	7,0	35,9	3,0	3340	3	7
2,0	15000	7,0	40,8	3,0	6680	4	5
2,0	15000	9,1	45,4	3,0	6680	4	10
2,0	15000	9,1	54,4	3,0	6680	6	21
2,0	15000	9,1	61,0	3,0	6680	6	19
2,0	15000	9,1	58,5				
2,0	20000	11,1	40,6				
2,0	20000	11,1	51,4				
2,0	20000	11,1	55,5				

Tabelle 16: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, n-Butylacetat/Wasser mit Stoffaustausch (Abbildung 21)

Dateiname	Datum	$d_s$ [mm]	$V_{S,disp.}$ [mm <sup>3</sup> ]	Hold-up [%]	$p_{Koal.}$ [-]
sch21.02.02.21.980.5.02	21.02.2002	1,5	5000	3	15
sch21.02.02.21.980.5.03	21.02.2002	1,5	5000	3	12
sch21.02.02.21.980.5.01	21.02.2002	1,5	5000	3	10
sch06.02.02.950.23.5.01	06.02.2002	1,6	5000	3	13
sch06.02.02.950.23.5.02	06.02.2002	1,6	5000	3	13
sch06.02.02.950.23.5.03	06.02.2002	1,6	5000	3	15
sch22.02.02.21.980.10.02	22.02.2002	1,5	10000	4	22
sch22.02.02.21.980.10.03	22.02.2002	1,5	10000	4	22
sch06.02.02.950.23.10.01	06.02.2002	1,6	10000	5	23
sch06.02.02.950.23.10.02	06.02.2002	1,6	10000	5	32
sch06.02.02.950.23.10.03	06.02.2002	1,6	10000	5	25
sch22.02.02.21.980.10.01	22.02.2002	1,5	10000	5	26
sch11.02.02.23.950.20.01	11.02.2002	1,6	20000	9	25
sch11.02.02.23.950.20.02	11.02.2002	1,6	20000	9	35
sch19.02.02.27.620.5.01	19.02.2002	2,1	5000	3	26
sch19.02.02.27.620.5.02	19.02.2002	2,1	5000	4	32
sch19.02.02.27.620.5.03	19.02.2002	2,1	5000	4	34
sch19.02.02.27.620.5.04	19.02.2002	2,1	5000	4	33
si07.02.02.28.620.5.01	07.02.2002	2,1	5000	4	47
si07.02.02.28.620.5.03	07.02.2002	2,1	5000	4	47
si07.02.02.28.620.5.02	07.02.2002	2,1	5000	4	51
si07.02.02.26.620.10.01	07.02.2002	2,1	10000	8	53
si07.02.02.26.620.10.02	07.02.2002	2,1	10000	8	52
si07.02.02.26.620.10.03	07.02.2002	2,1	10000	8	53
sch15.02.02.620.25.15.01	15.02.2002	2,1	15000	8	58
sch15.02.02.620.25.15.02	15.02.2002	2,1	15000	8	56
si08.02.02.26.620.15.01	08.02.2002	2,1	15000	10	49
si08.02.02.26.620.15.03	08.02.2002	2,1	15000	10	56
sch15.02.02.620.25.20.01	15.02.2002	2,1	20000	11	57
sch15.02.02.620.25.20.02	15.02.2002	2,1	20000	11	64
sch15.02.02.620.25.20.03	15.02.2002	2,1	20000	11	61
si08.02.02.26.620.15.02	08.02.2002	2,1	15000	11	52
sch22.02.02.410.5.01	22.02.2002	2,5	5000	4	52
sch22.02.02.410.5.02	22.02.2002	2,5	5000	4	47
sch22.02.02.410.5.03	22.02.2002	2,5	5000	4	59
si14.02.02.36.400.5.01	14.02.2002	2,5	5000	4	35
si14.02.02.36.400.5.02	14.02.2002	2,5	5000	4	46
sch27.02.02.38.410.10.01	27.02.2002	2,5	10000	8	64
sch27.02.02.38.410.10.02	27.02.2002	2,5	10000	8	61
sch27.02.02.38.410.10.03	27.02.2002	2,5	10000	8	61
sch27.02.02.38.410.15.01	27.02.2002	2,5	15000	12	62
sch27.02.02.38.410.15.02	27.02.2002	2,5	15000	12	65
sch27.02.02.38.410.15.03	27.02.2002	2,5	15000	12	63
sch27.02.02.37.410.20.01	27.02.2002	2,5	20000	13	58
sch27.02.02.38.410.20.02	27.02.2002	2,5	20000	13	56
sch27.02.02.38.410.20.03	27.02.2002	2,5	20000	13	61

Tabelle 17: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Synthesequalität)/Wasser ohne Stoffaustausch (Abbildung 23)

Versuchsname	Datum	ds [mm]	V <sub>S,disp.</sub> [mm <sup>3</sup> ]	Holdup [%]	p <sub>Koal.</sub> [-]
sch27.03_720.26_5.01	27.03.2003	2	5000	4	9
sch27.03_720.26_5.02	27.03.2003	2	5000	4	6
sch27.03_720.26_5.03	27.03.2003	2	5000	4	7
schwdh31.03_720.27_5.01	31.03.2003	2	5000	4	7
schwdh31.03_720.27_5.02	31.03.2003	2	5000	4	12
schwdh31.03_720.27_5.03	31.03.2003	2	5000	4	8
sch27.03_720.26_10.01	27.03.2003	2	10000	7	10
sch27.03_720.26_10.02	27.03.2003	2	10000	7	6
sch27.03_720.26_10.03	27.03.2003	2	10000	7	7
schwdh31.03_720.27_10.01	31.03.2003	2	10000	7	15
schwdh31.03_720.27_10.02	31.03.2003	2	10000	5	19
schwdh31.03_720.27_10.03	31.03.2003	2	10000	5	19
sch1.04_720.27_15.01	01.04.2003	2	15000	6	30
sch1.04_720.27_15.02	01.04.2003	2	15000	6	35
sch1.04_720.27_15.03	01.04.2003	2	15000	6	34
sch1.04_720.27_20.01	01.04.2003	2	20000	8	40
sch1.04_720.27_20.02	01.04.2003	2	20000	8	42
sch1.04_720.27_20.03	01.04.2003	2	20000	8	40
sch1.04_540.32_5.01	01.04.2003	3	5000	4	22
sch1.04_540.32_5.02	01.04.2003	3	5000	4	21
sch1.04_540.32_5.03	01.04.2003	3	5000	4	27
sch2.04_540.32_10.01	02.04.2003	3	10000	6	43
sch2.04_540.32_10.02	02.04.2003	3	10000	6	43
sch2.04_540.32_10.03	02.04.2003	3	10000	6	43
sch2.04_540.32_15.01	02.04.2003	3	15000	8	50
sch2.04_540.32_15.02	02.04.2003	3	15000	8	48
sch2.04_540.32_15.03	02.04.2003	3	15000	8	50
sch2.04_540.32_20.01	02.04.2003	3	20000	8	48
sch2.04_540.32_20.02	02.04.2003	3	20000	8	50
sch2.04_540.32_20.03	02.04.2003	3	20000	8	50
sch7.04_430.37_5.01	07.04.2003	3	5000	4	47
sch7.04_430.37_5.02	07.04.2003	3	5000	4	43
sch7.04_430.37_5.03	07.04.2003	3	5000	4	44
sch7.04_430.37_10.01	07.04.2003	3	10000	7	36
sch7.04_430.37_10.02	07.04.2003	3	10000	7	45
sch7.04_430.37_10.03	07.04.2003	3	10000	7	45
sch7.04_430.37_15.01	07.04.2003	3	15000	9	61
sch7.04_430.37_15.02	07.04.2003	3	15000	9	61
sch7.04_430.37_15.03	07.04.2003	3	15000	9	69
sch7.04_430.37_20.01	07.04.2003	3	20000	10	64
sch7.04_430.37_20.02	07.04.2003	3	20000	10	61
sch7.04_430.37_20.03	07.04.2003	3	20000	10	69

Tabelle 18: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Analysenqualität)/Wasser ohne Stoffaustausch (Abbildung 24)

Versuchsname	Datum	ds [mm]	V <sub>S,disp.</sub> [mm <sup>3</sup> ]	Holdup [%]	p <sub>Koal.</sub> [-]
schversuch13.11_900-25_5ml.01	13.11.2002	1,8	5000	2	29
schversuch13.11_900-25_5ml.02	13.11.2002	1,8	5000	2	33
schversuch13.11_900-25_5ml.03	13.11.2002	1,8	5000	2	34
schversuch13.11_900-25_10ml.01	13.11.2002	1,8	10000	4	56
schversuch13.11_900-25_10ml.02	13.11.2002	1,8	10000	4	54
schversuch13.11_900-25_10ml.03	13.11.2002	1,8	10000	4	52
sch27.11_900-25_15ml.01	27.11.2002	1,8	15000	6	65
sch27.11_900-25_15ml.02	27.11.2002	1,8	15000	6	67
sch27.11_900-25_15ml.03	27.11.2002	1,8	15000	6	72
sch27.11_900-25_20ml.01	27.11.2002	1,8	20000	8	67
sch27.11_900-25_20ml.02	27.11.2002	1,8	20000	8	69
sch27.11_900-25_20ml.03	27.11.2002	1,8	20000	8	69
schversuch14.11_750-30_5ml.01	14.11.2002	2,0	5000	3	43
schversuch14.11_750-30_5ml.02	14.11.2002	2,0	5000	3	49
schversuch14.11_750-30_5ml.03	14.11.2002	2,0	5000	3	49
schversuch14.11_750-30_10ml.01	14.11.2002	2,0	10000	5	62
schversuch14.11_750-30_10ml.02	14.11.2002	2,0	10000	5	65
schversuch14.11_750-30_10ml.03	14.11.2002	2,0	10000	5	62
sch4.12_750-31_15ml.01	04.12.2002	2,0	15000	8	67
sch4.12_750-31_15ml.02	04.12.2002	2,0	15000	8	73
sch4.12_750-31_15ml.03	04.12.2002	2,0	15000	8	73
sch4.12_750-31_20ml.01	04.12.2002	2,0	20000	9	68
sch4.12_750-31_20ml.02	04.12.2002	2,0	20000	9	74
sch4.12_750-31_20ml.03	04.12.2002	2,0	20000	9	75
schversuch14.11_500-40_5ml.01	14.11.2002	2,6	5000	4	70
schversuch14.11_500-40_5ml.02	14.11.2002	2,6	5000	4	76
schversuch14.11_500-40_10ml.01	14.11.2002	2,61	10000	8	82
schversuch14.11_500-40_10ml.02	14.11.2002	2,6	10000	8	73
schversuch14.11_500-40_10ml.03	14.11.2002	2,6	10000	8	76
sch9.12_500-41_15ml.01	09.12.2002	2,6	15000	10	71
sch9.12_500-41_15ml.02	09.12.2002	2,6	15000	10	79
sch9.12_500-41_15ml.03	09.12.2002	2,6	15000	10	79
sch9.12_500-41_20ml.01	09.12.2002	2,6	20000	13	77
sch9.12_500-41_20ml.02	09.12.2002	2,6	20000	13	81
sch9.12_500-41_20ml.03	09.12.2002	2,6	20000	13	75
sch12.12_400-45_5ml.01	12.12.2002	3,0	5000	5	51
sch12.12_400-45_5ml.02	12.12.2002	3,0	5000	5	55
sch12.12_400-45_5ml.03	12.12.2002	3,0	5000	5	78
sch12.12_400-45_10ml.01	12.12.2002	3,0	10000	10	66
sch12.12_400-45_10ml.02	12.12.2002	3,0	10000	10	76
sch12.12_400-45_10ml.03	12.12.2002	3,0	10000	10	76
sch9.12_400-44_15ml.01	09.12.2002	3,0	15000	15	71
sch9.12_400-44_15ml.02	09.12.2002	3,0	15000	15	68
sch9.12_400-44_15ml.03	09.12.2002	3,0	15000	15	67
sch9.12_400-44_20ml.01	09.12.2002	3,0	20000	20	79
sch9.12_400-44_20ml.02	09.12.2002	3,0	20000	20	77
sch9.12_400-44_20ml.03	09.12.2002	3,0	20000	20	76

Tabelle 19: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Analysequalität)/Wasser mit Stoffaustausch  $c_{\text{Aceton}} = 2 \text{ Gew-}\%$

Versuchsname	Datum	ds [mm]	V <sub>s,disp.</sub> [mm <sup>3</sup> ]	p <sub>Koal.</sub> [-]
sch27.01_960-31_5ml.01	27.01.2003	2,1	5000	74
sch27.01_960-31_5ml.02		2,1	5000	69
sch27.01_960-31_5ml.03		2,1	5000	72
sch24.02_920-30_5ml.01	24.02.2003	2,2	5000	77
sch24.02_920-30_5ml.02		2,2	5000	79
sch24.02_920-30_5ml.03		2,2	5000	77
sch27.01_960-31_10ml.01	27.01.2003	2,1	10000	76
sch27.01_960-31_10ml.02		2,1	10000	80
sch27.01_960-31_10ml.03		2,1	10000	77
schwdh3.02_960-30_10ml.01	03.02.2003	2,1	10000	76
schwdh3.02_960-30_10ml.02		2,1	10000	77
schwdh3.02_960-30_10ml.03		2,1	10000	78
sch24.02_920-30_10ml.01	24.02.2003	2,2	10000	78
sch24.02_920-30_10ml.02		2,2	10000	79
sch24.02_920-30_10ml.03		2,2	10000	48
sch27.01_960-31_15ml.01	27.01.2003	2,1	15000	81
sch27.01_960-31_15ml.02		2,1	15000	80
sch27.01_960-31_15ml.03		2,1	15000	79
sch27.01_960-31_20ml.01	27.01.2003	2,1	20000	80
sch27.01_960-31_20ml.02		2,1	20000	81
sch27.01_960-31_20ml.03		2,1	20000	81
sch28.01_670-38_5ml.01	28.01.2003	2,4	5000	68
sch28.01_670-38_5ml.02		2,4	5000	84
sch28.01_670-38_5ml.03		2,4	5000	81
sch25.02_580-35_5ml.01	25.02.2003	2,6	5000	79
sch25.02_580-35_5ml.02		2,6	5000	85
sch25.02_580-35_5ml.03		2,6	5000	71
sch28.01_670-38_10ml.01	28.01.2003	2,4	10000	83
sch28.01_670-38_10ml.02		2,4	10000	76
sch28.01_670-38_10ml.03		2,4	10000	82
sch25.02_580-35_10ml.01	25.02.2003	2,6	10000	67
sch25.02_580-35_10ml.02		2,6	10000	66
sch25.02_580-35_10ml.03		2,6	10000	67
sch30.01_670-38_15ml.01	30.01.2003	2,4	15000	83
sch30.01_670-38_15ml.02		2,4	15000	83
sch30.01_670-38_15ml.03		2,4	15000	86
sch27.02_600-35_15ml.01	27.02.2003	2,6	15000	74
sch27.02_600-35_15ml.02		2,6	15000	79
sch27.02_600-35_15ml.03		2,6	15000	80
sch30.01_670-38_20ml.01	30.01.2003	2,4	20000	85
sch30.01_670-38_20ml.02		2,4	20000	84
sch30.01_670-38_20ml.03		2,4	20000	87
sch27.02_600-35_20ml.01	27.02.2003	2,6	20000	79
sch27.02_600-35_20ml.02		2,6	20000	78
sch27.02_600-35_20ml.03		2,6	20000	77
sch30.01_420-44_5ml.01	30.01.2003	2,9	5000	72
sch30.01_420-44_5ml.02		2,9	5000	80

Versuchsname	Datum	ds [mm]	V <sub>S,disp.</sub> [mm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>Koal.</sub> [-]
sch30.01_420-44_5ml.03		2,9	5000	78
sch25.02_420-44_5ml.01	25.02.2003	2,9	5000	87
sch25.02_420-44_5ml.02		2,9	5000	80
sch30.01_420-44_10ml.01	30.01.2003	2,9	10000	81
sch30.01_420-44_10ml.02		2,9	10000	79
sch30.01_420-44_10ml.03		2,9	10000	78
sch25.02_420-44_10ml.01	25.02.2003	2,9	10000	83
sch25.02_420-44_10ml.02		2,9	10000	82
sch25.02_420-44_10ml.03		2,9	10000	84
sch30.01_420-44_15ml.01	30.01.2003	2,9	15000	79
sch30.01_420-44_15ml.02		2,9	15000	84
sch30.01_420-44_15ml.03		2,9	15000	85
sch3.02_420-44_20ml.01	03.02.2003	2,9	20000	82
sch3.02_420-44_20ml.02		2,9	20000	82
sch3.02_420-44_20ml.03		2,9	20000	81



Tabelle 20: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Analysenqualität)/Wasser mit Stoffaustausch  $c_{\text{Aceton}} = 6,5 \text{ Gew-\%}$

Versuchsname	Datum	ds [mm]	$V_{S,disp.} [\text{mm}^3]$	$P_{Koaal.} [-]$
sch2.01_880-25_5ml.01	02.01.2003	2,0	5000	65
sch2.01_880-25_5ml.02		2,0	5000	61
sch2.01_880-25_5ml.03		2,0	5000	61
schwdh8.01_880-28_5ml.01	08.01.2003	2,0	5000	62
schwdh8.01_880-28_5ml.02		2,0	5000	60
schwdh8.01_880-28_5ml.03		2,0	5000	57
sch2.01_880-25_10ml.01	02.01.2003	2,0	10000	60
sch2.01_880-25_10ml.02		2,0	10000	50
sch2.01_880-25_10ml.03		2,0	10000	54
sch15.01_880-29_15ml.01	15.01.2003	2,0	15000	72
sch15.01_880-29_15ml.02		2,0	15000	71
sch15.01_880-29_15ml.03		2,0	15000	71
sch8.01_880-26_20ml.01	08.01.2003	2,0	20000	42
sch8.01_880-26_20ml.02		2,0	20000	65
sch8.01_880-26_20ml.03		2,0	20000	69
sch2.01_550-35_5ml.01	02.01.2003	2,5	5000	70
sch2.01_550-35_5ml.02		2,5	5000	65
sch2.01_550-35_5ml.03		2,5	5000	64
sch2.01_550-35_10ml.01	02.01.2003	2,5	10000	70
sch2.01_550-35_10ml.02		2,5	10000	54
sch2.01_550-35_10ml.03		2,5	10000	55
schwdh13.01_550-36_10ml.01	13.10.2003	2,5	10000	63
schwdh13.01_550-36_10ml.02		2,5	10000	70
schwdh13.01_550-36_10ml.03		2,5	10000	79
sch13.01_550-37_15ml.01	13.01.2003	2,5	15000	76
sch13.01_550-37_15ml.02		2,5	15000	75
sch13.01_550-37_15ml.03		2,5	15000	78
sch8.01_550-36_20ml.01	08.01.2003	2,5	20000	75
sch8.01_550-36_20ml.02		2,5	20000	77
sch8.01_550-36_20ml.03		2,5	20000	80
sch3.01_270-44_5ml.01	03.01.2003	3,0	5000	77
sch3.01_270-44_5ml.02		3,0	5000	75
sch3.01_270-44_5ml.03		3,0	5000	83
sch3.01_270-44_10ml.01	03.01.2003	3,0	10000	74
sch3.01_270-44_10ml.02		3,0	10000	74
sch3.01_270-44_10ml.03		3,0	10000	85
sch15.01_270-46_15ml.01	15.01.2003	3,0	15000	58
sch15.01_270-46_15ml.02		3,0	15000	60
sch15.01_270-46_15ml.03		3,0	15000	84
schwdh16.01_270-45_15ml.01	16.01.2003	3,0	15000	75
schwdh16.01_270-45_15ml.02		3,0	15000	73
schwdh16.01_270-45_15ml.03		3,0	15000	71
sch9.01_270-45_20ml.01	09.01.2003	3,0	20000	84
sch9.01_270-45_20ml.02		3,0	20000	81
sch9.01_270-45_20ml.03		3,0	20000	87

Tabelle 21: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Synthesequalität)/Wasser mit Stoffaustausch  $c_{\text{Aceton}} = 2 \text{ Gew-\%}$

Versuchsname	Datum	ds [mm]	$V_{S,\text{disp.}}$ [mm <sup>3</sup> ]	$p_{\text{Koal.}}$ [-]
sch6.05_900-26_5ml.01	06.05.2003	2,1	5000	93
sch6.05_900-26_5ml.02	06.05.2003	2,1	5000	91
sch6.05_900-26_5ml.03	06.05.2003	2,1	5000	90
sch6.05_900-26_10ml.01	06.05.2003	2,1	10000	90
sch6.05_900-26_10ml.02	06.05.2003	2,1	10000	92
sch6.05_900-26_10ml.03	06.05.2003	2,1	10000	94
sch6.05_650-31_5ml.01	06.05.2003	2,4	5000	86
sch6.05_650-31_5ml.02	06.05.2003	2,4	5000	90
sch6.05_650-31_5ml.03	06.05.2003	2,4	5000	85
sch6.05_650-31_10ml.01	06.05.2003	2,4	10000	94
sch6.05_650-31_10ml.02	06.05.2003	2,4	10000	94
sch6.05_650-31_10ml.03	06.05.2003	2,4	10000	91
sch6.05_440-35_5ml.01	06.05.2003	3,1	5000	95
sch6.05_440-35_5ml.02	06.05.2003	3,1	5000	97
sch6.05_440-35_5ml.03	06.05.2003	3,1	5000	99
sch6.05_440-35_10ml.01	06.05.2003	3,1	10000	97
sch6.05_440-35_10ml.02	06.05.2003	3,1	10000	99
sch6.05_440-35_10ml.03	06.05.2003	3,1	10000	100

Tabelle 22: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Synthesequalität)/Wasser mit Stoffaustausch cAceton = 6,5 Gew-%

Versuchsname	Datum	ds [mm]	V <sub>S,disp.</sub> [mm <sup>3</sup> ]	p <sub>Koal.</sub> [-]
sch28.04_900-25_5ml.01	28.04.03	1,8	5000	94
sch28.04_900-25_5ml.02	28.04.03	1,8	5000	100
sch28.04_900-25_5ml.03	28.04.03	1,8	5000	98
sch28.04_900-25_10ml.01	28.04.03	1,8	10000	97
sch28.04_900-25_10ml.02	28.04.03	1,8	10000	98
sch28.04_900-25_10ml.03	28.04.03	1,8	10000	100
sch28.04_900-25_15ml.01	28.04.03	1,8	15000	99
sch28.04_900-25_15ml.02	28.04.03	1,8	15000	100
sch28.04_900-25_15ml.03	28.04.03	1,8	15000	97
sch28.04_900-25_20ml.01	28.04.03	1,8	20000	100
sch28.04_900-25_20ml.02	28.04.03	1,8	20000	99
sch28.04_900-25_20ml.03	28.04.03	1,8	20000	99
sch29.04_550-30_5ml.01	29.04.03	2,4	5000	96
sch29.04_550-30_5ml.02	29.04.03	2,4	5000	94
sch29.04_550-30_5ml.03	29.04.03	2,4	5000	97
sch29.04_550-30_10ml.01	29.04.03	2,4	10000	97
sch29.04_550-30_10ml.02	29.04.03	2,4	10000	95
sch29.04_550-30_10ml.03	29.04.03	2,4	10000	98
sch29.04_550-30_15ml.01	29.04.03	2,4	15000	96
sch29.04_550-30_15ml.02	29.04.03	2,4	15000	96
sch29.04_550-30_15ml.03	29.04.03	2,4	15000	95
sch29.04_550-30_20ml.01	29.04.03	2,4	20000	100
sch29.04_550-30_20ml.02	29.04.03	2,4	20000	97
sch29.04_550-30_20ml.03	29.04.03	2,4	20000	97
sch5.05_310-34_5ml.01	5.05.03	3,1	5000	89
sch5.05_310-34_5ml.02	5.05.03	3,1	5000	89
sch5.05_310-34_5ml.03	5.05.03	3,1	5000	91
sch5.05_310-34_10ml.01	5.05.03	3,1	10000	91
sch5.05_310-34_10ml.02	5.05.03	3,1	10000	93
sch5.05_310-34_10ml.03	5.05.03	3,1	10000	88
sch5.05_310-34_15ml.01	5.05.03	3,1	15000	87
sch5.05_310-34_15ml.02	5.05.03	3,1	15000	95
sch5.05_310-34_15ml.03	5.05.03	3,1	15000	91
sch5.05_31034_20ml.01	5.05.03	3,1	20000	88
sch5.05_31034_20ml.02	5.05.03	3,1	20000	89
sch5.05_31034_20ml.03	5.05.03	3,1	20000	90

Tabelle 23: Daten Koaleszenzversuche Venturizelle, Toluol (Synthesequalität)/Wasser mit Stoffaustausch von c nach d cAceton = 3 Gew-%

Versuchsname	Datum	ds [mm]	V <sub>S,disp.</sub> [mm <sup>3</sup> ]	Holdup [%]	p <sub>Koal.</sub> [-]
sch21.05_840-26_5ml.01	21.05.2003	2,2	5000	3	26
sch21.05_840-26_5ml.02	21.05.2003	2,2	5000	3	26
sch21.05_840-26_5ml.03	21.05.2003	2,2	5000	3	29
sch21.05_840-26_10ml.01	21.05.2003	2,2	10000	6	44
sch21.05_840-26_10ml.02	21.05.2003	2,2	10000	6	43
sch21.05_840-26_10ml.03	21.05.2003	2,2	10000	6	44
sch27.05_840-28_15ml.01	27.05.2003	2,2	15000	8	46
sch27.05_840-28_15ml.02	27.05.2003	2,2	15000	8	55
sch27.05_840-28_15ml.03	27.05.2003	2,2	15000	8	49
sch27.05_840-28_20ml.01	27.05.2003	2,2	20000	8	57
sch27.05_840-28_20ml.02	27.05.2003	2,2	20000	8	55
sch27.05_840-28_20ml.03	27.05.2003	2,2	20000	8	61
sch21.05_510-36_5ml.01	21.05.2003	2,6	5000	4	49
sch21.05_510-36_5ml.02	21.05.2003	2,6	5000	4	48
sch21.05_510-36_5ml.03	21.05.2003	2,6	5000	4	45
sch21.05_510-36_10ml.01	21.05.2003	2,6	10000	7	65
sch21.05_510-36_10ml.02	21.05.2003	2,6	10000	7	70
sch21.05_510-36_10ml.03	21.05.2003	2,6	10000	7	70
sch28.05_510-36_20ml.01	28.05.2003	2,6	20000	11	76
sch28.05_510-36_20ml.02	28.05.2003	2,6	20000	11	80
sch28.05_510-36_20ml.03	28.05.2003	2,6	20000	11	77
sch22.05_310-45_5ml.01	22.05.2003	3,0	5000	4	61
sch22.05_310-45_5ml.02	22.05.2003	3,0	5000	4	64
sch22.05_310-45_5ml.03	22.05.2003	3,0	5000	4	55
sch22.05_310-45_10ml.01	22.05.2003	3,0	10000	9	84
sch22.05_310-45_10ml.02	22.05.2003	3,0	10000	7	75
sch22.05_310-45_10ml.03	22.05.2003	3,0	10000	9	65
si_310_20_02_06_03_v1	02.06.2003	3,0	20000	17	78
si_310_20_02_06_03_v2	02.06.2003	3,0	20000	17	84

Tabelle 24: Bestimmung der Normalverteilung für die Regression, Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser\*

Dateiname	Datum	Ort	Vc [l/h]	Vd [l/h]	N [1/min]	my [cm]	sigma [cm]	Verteilung
DistSimonButWat100_100_150_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	100	150	0,2064	0,0509	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat100_100_150_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	100	150	0,2638	0,0632	q <sub>3</sub>
DistSimonButWat100_100_200_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	100	200	0,2082	0,0496	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat100_100_200_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	100	200	0,2687	0,0626	q <sub>3</sub>
DistSimonButWat100_100_250_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	100	250	0,2058	0,0469	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat100_100_250_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	100	250	0,2325	0,0584	q <sub>3</sub>
DistSimonButWat100_100_300_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	100	300	0,2042	0,0498	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat100_100_300_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	100	300	0,2075	0,0489	q <sub>3</sub>
DistSimonButWat50_100_200_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	50	200	0,2452	0,0359	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat50_100_200_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	50	200	0,2562	0,0464	q <sub>3</sub>
DistSimonButWat50_100_250_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	50	250	0,2652	0,0137	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat50_100_250_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	50	250	0,2387	0,0503	q <sub>3</sub>
DistSimonButWat50_100_300_in.m'	19.08.2003	Eintritt	100	50	300	0,2631	0,0198	q <sub>0</sub>
DistSimonButWat50_100_300_out.m'	19.08.2003	Austritt	100	50	300	0,2029	0,0491	q <sub>3</sub>

\*Experimentelle Daten aus Studienarbeit Thomas Dreher entnommen

Tabelle 25: Bestimmung der Normalverteilung für die Regression, Stoffsystem Toluol (Analysenqualität)/Wasser\*

Dateiname	Datum	Ort	Vc [l/h]	Vd [l/h]	N [1/min]	my [cm]	sigma [cm]	Verteilung
DistSimonTolpaWat50_100_200_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	50	200	0,2842	0,043	q <sub>0</sub>
DistSimonTolpaWat50_100_200_out.m	06.10.2003	Austritt	100	50	200	0,3506	0,0977	q <sub>3</sub>
DistSimonTolpaWat50_100_250_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	50	250	0,2898	0,0412	q <sub>0</sub>
DistSimonTolpaWat50_100_250_out.m	06.10.2003	Austritt	100	50	250	0,339	0,0877	q <sub>3</sub>
DistSimonTolpaWat50_100_300_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	50	300	0,2893	0,0435	q <sub>0</sub>
DistSimonTolpaWat50_100_300_out.m	06.10.2003	Austritt	100	50	300	0,3207	0,073	q <sub>3</sub>
DistSimonTolpaWat100_100_200_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	100	200	0,218	0,0599	q <sub>0</sub>
DistSimonTolpaWat100_100_200_out.m	06.10.2003	Austritt	100	100	200	0,266	0,0497	q <sub>3</sub>
DistSimonTolpaWat100_100_250_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	100	250	0,2163	0,052	q <sub>0</sub>
DistSimonTolpaWat100_100_250_out.m	06.10.2003	Austritt	100	100	250	0,2676	0,064	q <sub>3</sub>
DistSimonTolpaWat100_100_300_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	100	300	0,2163	0,0417	q <sub>0</sub>
DistSimonTolpaWat100_100_300_out.m	06.10.2003	Austritt	100	100	300	0,2687	0,0623	q <sub>3</sub>

\*Experimentelle Daten aus Studienarbeit Anton Korolev Buchmiller entnommen

Tabelle 26: Bestimmung der Normalverteilung für die Regression, Stoffsystem Toluol (Synthesequalität)/Wasser\*

Dateiname	Datum	Ort	Vc [l/h]	Vd [l/h]	N [1/min]	my [cm]	sigma [cm]	Verteilung
DistSimonTolWat100_100_200_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	100	200	0,2766	0,1092	q <sub>0</sub>
DistSimonTolWat100_100_200_out.m	06.10.2003	Austritt	100	100	200	0,3341	0,089	q <sub>3</sub>
DistSimonTolWat100_100_250_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	100	250	0,281	0,1093	q <sub>0</sub>
DistSimonTolWat100_100_250_out.m	06.10.2003	Austritt	100	100	250	0,3335	0,0793	q <sub>3</sub>
DistSimonTolWat100_100_300_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	100	300	0,2835	0,1095	q <sub>0</sub>
DistSimonTolWat100_100_300_out.m	06.10.2003	Austritt	100	100	300	0,3339	0,0827	q <sub>3</sub>
DistSimonTolWat50_100_200_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	50	200	0,3364	0,01	q <sub>0</sub>
DistSimonTolWat50_100_200_out.m	06.10.2003	Austritt	100	50	200	0,3322	0,0144	q <sub>3</sub>
DistSimonTolWat50_100_250_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	50	250	0,327	0,0107	q <sub>0</sub>
DistSimonTolWat50_100_250_out.m	06.10.2003	Austritt	100	50	250	0,3308	0,0117	q <sub>3</sub>
DistSimonTolWat50_100_300_in.m	06.10.2003	Eintritt	100	50	300	0,3267	0,0108	q <sub>0</sub>
DistSimonTolWat50_100_300_out.m	06.10.2003	Austritt	100	50	300	0,3322	0,0114	q <sub>3</sub>

\*Experimentelle Daten aus Studienarbeit Anton Korolev Buchmiller entnommen

Tabelle 27: Daten der durchgeführten Kolonnensimulationen

Simulation	Datum	Kont. Phase	Disp. Phase	Vc (l/h)	Vd (l/h)	N [1/min]	Tropfenauflagemodell	Dax,c [cm <sup>2</sup> /s]	Dax,d [cm <sup>2</sup> /s]	Zerfallsmodell	Koaleszenzmodell	Verteiler	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>
popT250_100_112_VM150	17/10/03	Wasser	Toluol	100	112	250	Gourdon	1,2	0,158	Schmidt	nein	D1	nein	nein
popT250_100_112_VM120	14/10/03	Wasser	Toluol	100	112	250	Gourdon	1,2	0,158	Schmidt	Coulaloglou & Tavlarides	D1	1,63x10 <sup>-1</sup>	9,90x10 <sup>10</sup>
popT250_100_112_VM200	03/11/03	Wasser	Toluol	100	112	250	Gourdon	1,2	0,158	Schmidt	Sovova	D1	1,478x10 <sup>-2</sup>	0,957
popT350_100_112_VM150	17/10/03	Wasser	Toluol	100	112	350	Gourdon	1,2	0,424	Schmidt	nein	D8	nein	nein
popT350_100_112_VM100	13/10/03	Wasser	Toluol	100	112	350	Gourdon	1,2	0,424	Schmidt	Coulaloglou & Tavlarides	D8	1,63x10 <sup>-1</sup>	9,90x10 <sup>10</sup>
popT350_100_112_VM200	03/11/03	Wasser	Toluol	100	112	350	Gourdon	1,2	0,424	Schmidt	Sovova	D8	1,478x10 <sup>-2</sup>	0,957
popT350_100_56_VM100	17/10/03	Wasser	Toluol	100	56	350	Gourdon	1,2	0,424	Schmidt	nein	D7	nein	nein
popT350_100_56_VM100	13/10/03	Wasser	Toluol	100	56	350	Gourdon	1,2	0,424	Schmidt	Coulaloglou & Tavlarides	D7	1,63x10 <sup>-1</sup>	9,90x10 <sup>10</sup>
popB200_100_112_VS110	21/10/03	Wasser	n-Butylacetat	100	112	200	Gourdon	1,2	0,12	Schmidt	nein	D27	nein	nein
popB200_100_112_VS100	22/09/03	Wasser	n-Butylacetat	100	112	200	Gourdon	1,2	0,12	Schmidt	Coulaloglou & Tavlarides	D27	1,32x10 <sup>-2</sup>	1,21x10 <sup>10</sup>
popB250_100_112_VS110	21/10/03	Wasser	n-Butylacetat	100	112	250	Gourdon	1,2	0,177	Schmidt	nein	D28	nein	nein
popB250_100_112_VS100	22/09/03	Wasser	n-Butylacetat	100	112	250	Gourdon	1,2	0,177	Schmidt	Coulaloglou & Tavlarides	D28	1,32x10 <sup>-2</sup>	1,21x10 <sup>10</sup>

## Persönliche Daten

Name: Martin Simon  
Geburtsdatum/-ort: 20.11.1970 in St. Wendel  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

## Schulbildung

1977 - 1982 Grund- und Hauptschule Niederkirchen, St. Wendel  
1982 - 1991 Arnold-Janssen-Gymnasium, St. Wendel  
*Allgemeine Hochschulreife*

## Hochschulausbildung

10/1991 – 01/1997 Studium in der Fachrichtung Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
an der Universität Kaiserslautern  
*Diplom-Ingenieur, Fachrichtung Allgemeine Verfahrenstechnik*

## Berufstätigkeit

06/1997 – 01/1999 Projektingenieur, Fresenius AG  
02/1999 – 12/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische  
Verfahrenstechnik der Universität Kaiserslautern  
seit 02/2004 Betriebsingenieur, Deutsche BP AG