

Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Extraktion am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



Von D. Hody*

Summary

In this paper the activities of the Department of Chemical Engineering and Refrigeration during the last ten years are summarized. Investigations on droplet-behaviour, hold-up determination and mass-transfer in pulsed packed columns are followed by those concerning the hydrodynamic in spray-columns.

Further work was done on extraction columns with rotating elements. Correlations for calculating the mean drop-size, the hold-up and the influence of backmixing were worked out.

1. Einleitung

Ziel der Auslegung einer Flüssig-flüssig-Extraktionsanlage ist stets der optimale Stoffaustausch zwischen den beiden fluiden Phasen. Um die Mitte der sechziger Jahre lagen bereits zahlreiche Publikationen über Stoffaustauschmessungen an diversen Kolonnentypen vor. Meist war es jedoch unmöglich, den Einfluß der sehr zahlreichen Parameter auf den Stoffaustausch auszudrücken und zu erkennen, so daß die pauschalen Befunde der einzelnen Arbeiten es nicht zuließen, Vorausberechnungen und Maßstabveränderungen für technische Apparate mit genügender Sicherheit vorzunehmen.

* Dr. Dieter Hody ist Oberassistent am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

Ausgehend von der Tatsache, daß in allen derartigen Apparaten die Bewegung der fluiden Medien entscheidenden Einfluß auf den Stoffaustausch hat, wurden im Laufe der letzten zehn Jahre am obengenannten Institut fünf Forschungsarbeiten zu diesem Themenkreis durchgeführt, die speziell der Untersuchung des hydrodynamischen Verhaltens der Flüssigkeiten in Kolonnen gewidmet waren. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden dann auf den eigentlichen Stofftransport mit dem Ziel einer verlässlicheren Apparateauslegung angewandt.

Durch das Studium der Einzeleffekte, wie

- Tropfenbildung,
- Tropfengrößenverteilung,
- Tropfenbewegung und Hold-up,
- Rückvermischung,

geling es, das Zusammenwirken dieser Einflußgrößen auf den Stoffaustausch besser zu erkennen.

2. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen

2.1. Pulsierte Füllkörperkolonnen

Versetzt man die Flüssigkeitssäule einer Extraktionskolonne in pulsierende Bewegung, so wirkt sich dies günstig auf den Stoffaustausch aus. In einer ausführlichen Arbeit von F. Widmer¹ sind die Zusammenhänge zwischen der Tropfenbildung an einer Düse, der Tropfengrößenverteilung (photographische und photoelektrische Meßmethode) sowie dem Hold-up der dispersen Phase in Funktion der Pulsationsbedingungen dargestellt. Stoffaustauschmessungen wurden unter Verwendung der obengenannten Resultate interpretiert. Zusammenfassend konnten Berechnungsmethoden für die Auslegung von pulsierten Füllkörperkolonnen erarbeitet werden.

2.2. Sprühkolonnen

In Analogie zum Stoffaustausch, bei dem die flüssigen Medien in direktem Kontakt miteinander stehen, kann unter gewissen Bedingungen auch der Wärmeaustausch ohne trennende Wände verwirklicht werden. Grundbedingung für die direkte Wärmeübertragung ist die Unlöslichkeit der beiden Medien ineinander. Betrachtet man den in Abb. 1 dargestellten Flüssig-flüssig-Wärme-

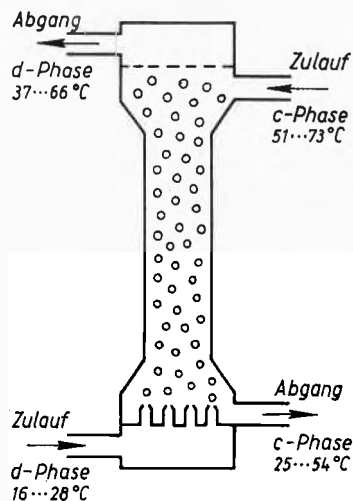


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Sprühkolonne, betrieben als Flüssig-flüssig-Wärmeaustauscher

austauscher ohne Einbauten, so entspricht dieser bezüglich seines hydrodynamischen Verhaltens genau einer Extraktionskolonne, jedoch ist kein Stoffaustausch vorhanden. An die Stelle des treibenden Konzentrationsgefälles (Stoffaustausch) trat in den Untersuchungen von R. Ferrarini² das treibende Temperaturgefälle (Wärmeaustausch). Die Ergebnisse dieser Arbeit seien hier kurz zusammengefaßt:

- Methoden zur Berechnung der Relativgeschwindigkeit von Tropfen in Fließbetten (Erweiterung des Anderson-Diagramms auf Tropfen);
- Ansätze zur Berechnung des Wärmeaustauschs in Fließbetten mit Hinweisen auf den Einfluß der Rückvermischung;
- Darstellung des Berechnungsganges zur Bemessung eines Flüssig-flüssig-Wärmeaustauschers.

Hervorzuheben sind ferner die sehr zahlreichen Vergleiche der Resultate von R. Ferrarini mit den Ergebnissen anderer Autoren.

In den bisher besprochenen Arbeiten wurden die Probleme der Rückvermischung der Phasen nicht behandelt. Diesem Themenkreis ist die Arbeit von A. Hupfau³ gewidmet. Mit einer speziell entwickelten Sonde (Abb. 2) gelangen ihm Messungen des lokalen Wärmedurch- und Wärmeübergangskoeffizienten. Aus den gemessenen Temperaturprofilen der beiden flüssigen Phasen längs der Kolonne konnte unter Anwendung des Dispersionsmodells die Rückvermischung in der Kolonne dargestellt werden.

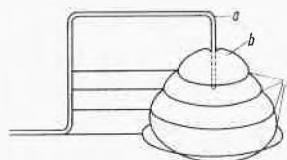


Abb. 2
Meßsonde zur Ermittlung der Temperatur in einem Tropfen
a Thermoelement
b Tropfen
c Auffang- und Halterringe

2.3. Rührretraktionskolonnen

Allgemein dienen Rührerlemente in Extraktionskolonnen der Aufteilung einer Phase in Tropfen zur Erzeugung großer Stoffaustauschflächen sowie zur innigen Vermischung der stoffaustauschenden Phasen.

Die Kenntnis der spezifischen Phasengrenzfläche $a \left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right)$ ist für die Auslegung von Apparaten von großer Wichtigkeit, denn sie beeinflusst in starkem Maße deren Dimensionen, wie die bekannte Gleichung (1) für die Höhe H_K einer Kolonne zeigt:

$$H_K = \frac{V_c^*}{F_K k_c a} \int_{x_{in}}^{x_c} \frac{dx}{x - x_e} \quad (1)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{HTU_c} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{NTU_c}$

An einer Kolonne vom Typ «Kühni» (150 mm Durchmesser, 12 Rührerstufen) wurden von A. Fischer⁴ umfangreiche Untersuchungen zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung für verschiedene Stoffsysteme durchgeführt (Abb. 3). Zusammen mit der Kenntnis des Hold-up (dieser wurde mittels Differenzmessung der statischen Drücke längs der Kolonne ermittelt) kann nun die spezifische Stoffaustauschfläche a bestimmt werden. Als Ergebnisse liegen empirische dimensionslose Gleichungen vor, die eine Berechnung des mittleren Tropfendurchmessers nach Sauter in Funktion der Geometrie und Drehzahl des Rührsystems sowie der physikalischen Stoffwerte des Flüssigkeitssystems erlauben. Bei der Auswertung von Stoffaustauschmessungen konnte A. Fischer auf diese sorgfältig erarbeiteten Größen für die Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten k_c zurückgreifen.

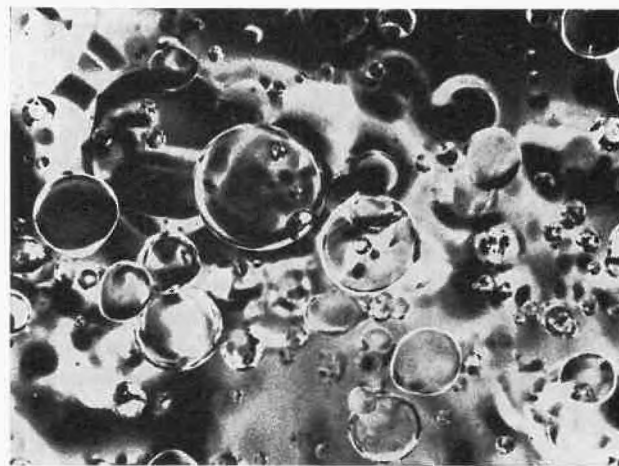


Abb. 3. Tropfenbild vom Gemisch Butylacetat-Wasser

A. Fischer wies in seiner Arbeit darauf hin, daß bei Anwendung von Gleichung (1), die nur für Pfropfenströmung gilt, die Einflüsse der Rückvermischung der Phasen nicht erfaßt werden.

Der Untersuchung der Rückvermischung ist die im folgenden zitierte Arbeit des Autors⁵ gewidmet, wobei die gleiche Versuchsanlage wie von A. Fischer verwendet wurde.

3. Untersuchung der Rückvermischung in einer Rührextraktionskolonne Typ «Kühni»

In technischen Gegenstromapparaten liegt der Zustand der Rückvermischung oder Längsmischung zwischen den beiden folgenden Grenzfällen:

- Pfropfenströmung (keine Rückvermischung),
- idealer Rührkessel (totale Rückvermischung).

Die Rückvermischung bewirkt eine Verkleinerung des treibenden Konzentrationsgefälles längs der Kolonne und somit bei gegebener Kolonnenhöhe eine Verschlechterung der Reinheit der Phasen am Kolonnenende⁶.

Eine Kolonnenauslegung ohne Berücksichtigung der Vermischungsverhältnisse, die durch die Geometrie der Kolonne und ihrer Einbauten sowie den Betriebszustand (Drehzahl der Rührelemente, Flüssigkeitsbelastung usw.) beeinflußt wird, wird bezüglich der Reinheiten der Stoffe zu anderen Ergebnissen führen, als sie sich im Betrieb einstellen werden.

3.1. Das Dispersionsmodell

In der hier behandelten Arbeit liegt dem experimentellen Vorgehen und der Auswertung das sogenannte Dispersionsmodell zugrunde, mit welchem der Vermischungszustand in einem durchströmten Apparat charakterisiert werden kann.

Analog zur molekularen Diffusion (Ficksche Gesetze) kann in einer Kolonne mit turbulenter Flüssigkeitsbewegung der makroskopische Zustand der Dispersion definiert werden.

Der Grad der Vermischung oder Dispersion kann durch Erfassung des Verweilzeitverhaltens der strömenden Medien beschrieben werden. Experimentell läßt sich dieses vergleichsweise einfach mittels einer Tracer-Methode (z.B. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine injizierte KCl-Lösung) ermitteln⁶.

In dimensionsloser Schreibweise lautet die Grundgleichung bei Anwendung der Tracer-Methode ohne Stoffaustausch und chemische Reaktion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \tag{2}$$

mit

$$z = \frac{x}{L}; \quad \tau = \frac{t \cdot v_c}{L}; \quad Bo = \frac{v_c \cdot L}{D_c}$$

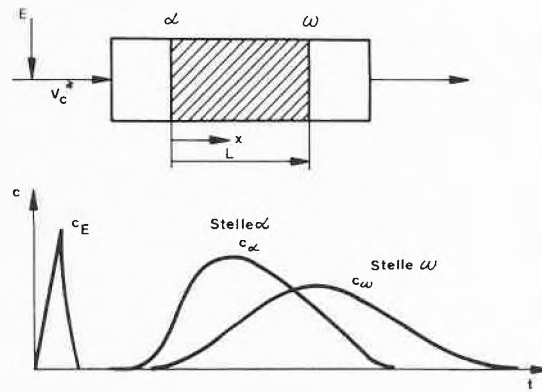


Abb.4. Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe $c_E(t)$, $c_\alpha(t)$ und $c_\omega(t)$ beim System des «beiderseits offenen Reaktors»

Diese lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung muß für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden. Um einen möglichst guten Vergleich zwischen der theoretischen Lösung und den experimentellen Ergebnissen zu erzielen, ist darauf zu achten, daß die mathematisch formulierten Anfangs- und Randbedingungen möglichst gut im Experiment verwirklicht sind.

Abb. 4 zeigt schematisch die gewählte Versuchsanordnung (beiderseits offener Reaktor⁷) mit den Konzentrationsverläufen in Funktion der Zeit. Gemessen werden die zwei Konzentrationskurven $c_\alpha(t)$ -Eingangssignal und $c_\omega(t)$ -Antwortsignal, während das Signal der Einspritzung $c_E(t)$ bei dieser Meßtechnik ohne Bedeutung ist.

Ohne nähere Erläuterung sei hier die Lösung von Gleichung (2) unter den vorliegenden Bedingungen angegeben:

$$c_\omega(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo \cdot \mu}{\pi}} \int_0^t \frac{c_\alpha(\theta)}{(t-\theta)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{Bo}{4\mu(t-\theta)} [\mu - (t-\theta)]^2 \right\} d\theta \tag{3}$$

mit $\mu = \frac{v_c}{L}$ der mittleren Verweilzeit.

Grundgedanke der Methode ist, die Vermischungsparameter Bo und μ durch Iteration so anzupassen, daß unter Verwendung der gemessenen Punkte $c_\alpha(t)$ die nach Gleichung (3) errechneten Werte $c_\omega(t)$ der Antwortfunktion sich möglichst gut mit den gemessenen Punkten $c_\omega(t)$ decken. Diese nichtlinearen Regressionsrechnungen erfolgen mit einem Computer.

3.2. Meßergebnisse

Das Strömungsverhalten in der Kolonne wird sehr wesentlich von den Mischturbinen beeinflusst. Da die Kühni-Mischturbinen im Prinzip ein Kreiselpumpenrad ist, lag die Vermutung nahe, daß der geförderte Volumenstrom V_R^* eine charakteristische Größe zur Kennzeichnung des Vermischungszustandes in der Kolonne ist. V_R^* wurde aus Geschwindigkeitsmessungen mit einer DISA-Heißfilmsonde ermittelt. Die dimensionslose Gleichung für den geförderten Volumenstrom V_R^* in Funktion der Radgeometrie, Drehzahl und der Stoffwerte des Fördermediums hat folgende Form:

$$\frac{V_R^*}{D_R^3 \cdot n_R} = 2,09 \left(\frac{b}{D_R} \right) \left(\frac{v_{k20}}{v_c} \right)^{0,0267} \quad (4)$$

Ferner konnte aus den Geschwindigkeitsmessungen am Radaustritt mittels einer einfachen Modellvorstellung ein Ansatz zur Bestimmung des mittleren Tropfendurchmessers d_s der dispersen Phase nach Sauter entwickelt werden:

$$\frac{d_s}{D_R} = 0,079 Re_h^{0,14} We^{-1/3} \left(\frac{b}{D_R} \right)^{2/3} \quad (5)$$

mit

$$Re_h \equiv \frac{D_R b 2\sqrt{n_R}}{v_c} \quad We \equiv \frac{D_R^3 n_R^2 g_c}{\sigma}$$

Die nach diesem Ansatz ermittelten Werte für d_s stimmen mit den Ergebnissen von A. Fischer⁴ gut überein. Abb. 5 zeigt schematisch die Versuchsanlage mit den Kreisläufen für die kontinuierliche und disperse Phase sowie die Meßanordnung.

In Abb. 6 sind Versuchsergebnisse dargestellt, die mit einer Trennscheibe mit einem Öffnungsverhältnis

$$\beta = \frac{\text{freie Querschnittsfläche}}{\text{totale Querschnittsfläche}} \text{ von } 23\% \text{ erzielt wurden.}$$

Es sei noch erwähnt, daß $Bo = 0$ den Zustand des idealen Rührkessels und $Bo \rightarrow \infty$ den Zustand der Pfropfströmung charakterisieren.

Unter Verwendung des Volumenstromes V_R^* der Mischturbinen konnten die Versuchsergebnisse durch Bildung eines dimensionslosen Verhältnisses $\alpha = \frac{V_R^*}{V_c^*}$ zusammenfassend dargestellt werden (Abb. 7).

Die Geraden lassen sich mit dem Ansatz

$$Bo_{c,ST} = A, \exp(-A_2 \alpha) \quad (6)$$

ausdrücken.

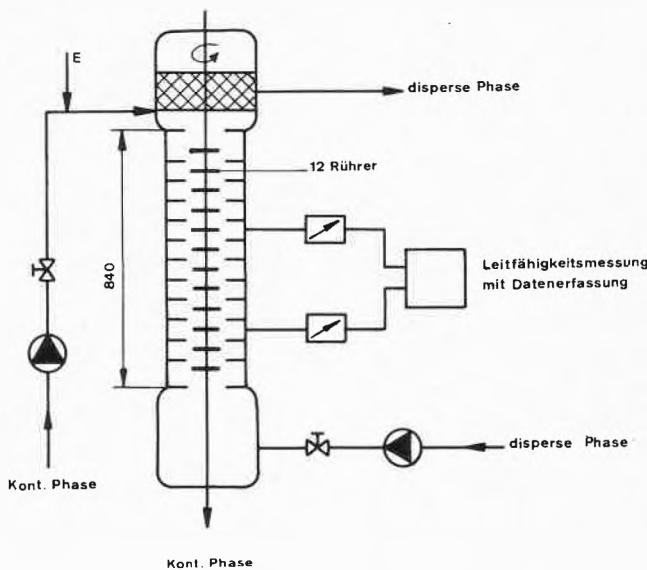


Abb. 5. Skizze der Versuchseinrichtung

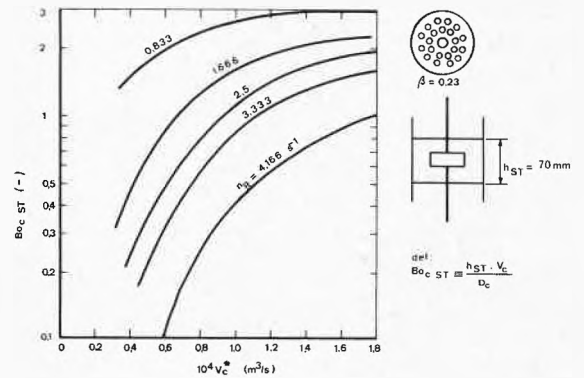


Abb. 6. Abhängigkeit der Bodenstein-Zahl pro Stufe $Bo_{c,ST}$ vom Volumenstrom der kontinuierlichen Phase V_c^* . Parameter: Drehzahl der Mischturbinen n_R

Über das Verhältnis α ist auch der Einfluß der kinematischen Viskosität der kontinuierlichen Phase v_c (siehe Gleichung 4) im Berechnungsansatz für die Bodenstein-Zahl enthalten. Erhöhte Viskosität vermindert die Rückvermischung, da der Fördervolumenstrom V_R^* der Mischturbinen sinkt. Bei der Auswertung von Gleichung (3) zeigte sich, daß die mittlere Verweilzeit μ genau dem erwarteten Wert nach der einfachen Beziehung $\mu = \frac{V_B}{V_c^*}$ entspricht; dies zeigt unter anderem, daß keine Toträume in der Kolonne vorhanden sind. Dieses Ergebnis und die Tatsache, daß die Übereinstimmung zwischen der gemessenen Konzentrationskurve $c_w(t)$ und der nach Gleichung (3) berechneten sehr gut ist, läßt die Aussage zu, daß das Dispersionsmodell die Verhältnisse in der Kolonne gut wiedergibt.

Versuche unter Anwesenheit einer dispersen Phase zeigten folgendes Bild: Für Volumenanteile der dispersen

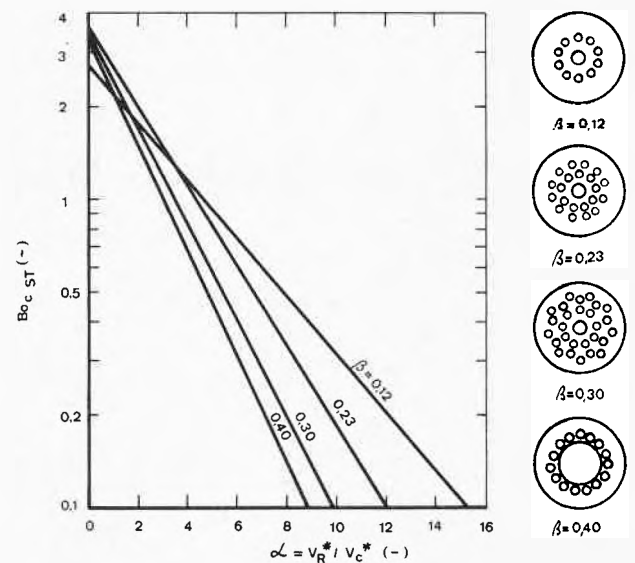


Abb. 7. Abhängigkeit der Bodenstein-Zahl pro Stufe $Bo_{c,ST}$ vom Volumenstromverhältnis α . Parameter: Öffnungsverhältnis der Trennscheiben β

Phase von $0 < \epsilon_d < 0,12$ konnte kein Einfluß der dispersen Phase auf die Rückvermischung der kontinuierlichen Phase festgestellt werden.

3.3. Auslegung einer Extraktionskolonne unter Berücksichtigung der Rückvermischung

Wie bereits gesagt, kann mit Gleichung (1) die Höhe einer Kolonne für Pfropfenströmung berechnet werden. Der von W.J. Beek⁸ abgeleitete Ausdruck für die Berücksichtigung der Rückvermischung hat sich für die Praxis als brauchbar erwiesen:

$$\overline{HTU}_c = HTU_c + \frac{D_c}{v_c} + A \frac{D_d}{v_d} \quad (7)$$

\overline{HTU}_c ist die «scheinbare Höhe einer Übergangseinheit» unter dem Einfluß der Rückvermischung. Die Terme $\frac{D_c}{v_c}$ und $\frac{D_d}{v_d}$ (Dimension einer Länge) können als «Mischungslängen» charakterisiert werden.

Unter der Annahme, daß der Extraktionsfaktor A gleich 1 ist und vernachlässigt man in grober Näherung den Term $\frac{D_d}{v_d}$, so vereinfacht sich Gleichung (7) zu:

$$\overline{HTU}_c = HTU_c + \frac{D_c}{v_c} \quad (8)$$

Der Dispersionskoeffizient D_c kann über die Definitionsgleichung für die Bodenstein-Zahl (Abb. 6) und die numerischen Ergebnisse (Abb. 7) ermittelt werden.

$$D_c = \frac{v_c h_{sr}}{Bo_{c,eff}} \quad (9)$$

Die HTU_c können entsprechend Gleichung (1) berechnet werden.

3.4. Optimierung der Drehzahl der Mischturbinen

Die Optimierung wird anhand eines ausgewählten Beispiels dargestellt. Die verwendeten Stoffdaten und Betriebsgrößen sind aus Abb. 8 ersichtlich.

Enthalten in dieser Darstellung ist der von Fischer⁴ aufgezeigte Zusammenhang zwischen dem Sauter-Durchmesser und dem Hold-up ϵ_d sowie die Abhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten k_c von d_s .

Man erkennt aus Abb. 8, daß mit steigender Drehzahl infolge der anwachsenden spezifischen Stoffaustauschfläche a die HTU_c abnehmen, während der Dispersionskoeffizient D_c zunimmt.

Die Überlagerung der beiden Terme gemäß Gleichung (8) ergibt für \overline{HTU}_c ein Minimum, welches einer optimalen Drehzahl n_R zugeordnet ist. Die Kolonnenhöhe H_K ist für $n_{R, opt.}$ minimal.

Als Fortsetzung dieser Arbeit sind Versuche zur Ausarbeitung von Gesetzmäßigkeiten für den Scale-up derartiger Kolonnen vorgesehen.

4. Zum Stand einiger laufender Untersuchungen

Bisher liegen nur wenige unzulängliche Ergebnisse über die Rückvermischung der dispersen Phase in Flüssigflüssig-Extraktionskolonnen vor. Schwierigkeiten machen einerseits die Auswertung der Verweilzeitspektren

Beispiel: $\rho_c = 998 \text{ Kg/m}^3$
 $D_R = 85 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $v_c^* = 5,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
 $b = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $\sigma = 0,0128 \text{ Kg/s}$

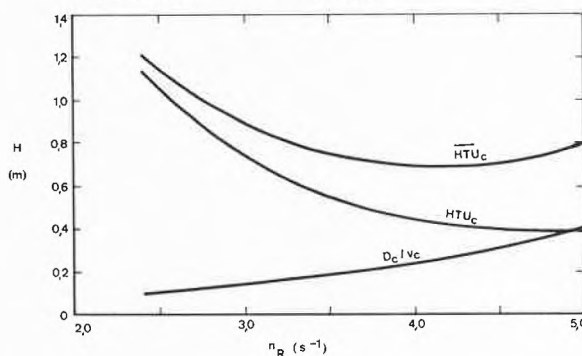


Abb.8. Verlauf der scheinbaren Höhe einer Übertragungseinheit \overline{HTU}_c mit Rückvermischung in Funktion der Raddrehzahl n_R

(die disperse Phase besteht aus Tropfen unterschiedlicher Größen) und andererseits die Koaleszenz der Tropfen. R. Bauer hat in einer ARD-Kolonne (150 mm \varnothing) die dispersen flüssigen Tropfen durch starre Kugeln gleicher Größe ersetzt, wobei die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen etwa der von flüssigen Systemen entspricht.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Rückvermischung der beiden Phasen getrennt zu erfassen und ihre gegenseitige Beeinflussung zu klären. In Fortsetzung der Arbeiten von R. Ferrarini² und A. Hupfau³ führt B. Bühler Untersuchungen zur Rückvermischung der Phasen in Sprühkolonnen im Betriebszustand der dichten Tropfenpackung durch, wobei die Messung mit Hilfe einer in stationären Tracer-Methode vorgenommen wird.

Symbolverzeichnis

A	Extraktionsfaktor	[-]
a	spezifische Austauschfläche	[m ² /m ³]
b	Schaufelhöhe des Turbinenrührers	[m]
c	Konzentration	[-]
Bo	Bodenstein-Zahl	[-]
D	Dispersionskoeffizient	[m ² /s]
D	Durchmesser	[m]
d_s	mittlerer Tropfendurchmesser nach Sauter	[m]
F	Fläche	[m ²]
H, h	Höhe	[m]
HTU	Höhe einer Übertragungseinheit bei Pfropfenströmung	[m]
\overline{HTU}	scheinbare Höhe einer Übertragungseinheit unter Berücksichtigung der Rückvermischung	[m]
k	Stoffdurchgangskoeffizient	[m/s]
L	Länge	[m]
n	Drehzahl	[s ⁻¹]
NTU	Anzahl Übertragungseinheiten	[-]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[m ³]
V^*	Volumenstrom	[m ³ /s]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
We	Weber-Zahl	[-]
X	Massenbeladung	[kg/kg]
x	Längenkoordinate	[m]
Z	dimensionslose Länge	[-]

Griechische Symbole

α	Volumenstromverhältnis V_R^*/V_c^*	[-]
β	Öffnungsverhältnis der Trennscheiben	[-]
ε	Volumenanteil	[-]
μ	mittlere Verweilzeit	[s]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
δ	Grenzflächenspannung	[kg/s ²]
τ	dimensionslose Zeit	[-]
Θ	Integrationsvariable in Gleichung (3)	[s]

Indizes

<i>B</i>	Behälter
<i>c</i>	kontinuierliche Phase
<i>d</i>	disperse Phase
<i>e</i>	Gleichgewicht
<i>K</i>	Kolonne
<i>R</i>	Turbinenrührer
<i>ST</i>	Stufe
α	Eintritt
β	Austritt

Literaturverzeichnis

- 1 F. Widmer, *Tropfengröße, Tropfenverhalten und Stoffaustausch in pulsierten Füllkörper-Extraktions-Kolonnen*, Diss. ETH Nr. 3872, Zürich 1966.
- 2 R. Ferrarini, *Die Berechnung der Strömung und des Wärmeaustauschs in Flüssig-flüssig-Sprühkolonnen*, Diss. ETH Nr. 4650, Zürich 1972.
- 3 A. Hupfaut, *Lokaler Wärmeübergang und Rückvermischung in Flüssig-flüssig-Sprühkolonnen*, Diss. ETH Nr. 5093, Zürich 1973.
- 4 A. Fischer, *Hydrodynamik und Stoffaustausch in einer Flüssig-flüssig-Röhrextraktionskolonne*, Diss. ETH Nr. 5016, Zürich 1973.
- 5 D. Hody, *Untersuchung der Rückvermischung in einer Flüssig-flüssig-Extraktionskolonne mit rotierenden Einbauten*, Diss. ETH Nr. 5560, Zürich 1975.
- 6 F. Widmer, Methoden zur Ermittlung der Vermischungsparameter in durchströmten Apparaten, *Chem. Rdsch.* 28 (1975) 26.
- 7 O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Verlag J. Wiley & Sons, New York 1972.
- 8 W. J. Beek, *Chem. Weekbl.* 58 (1962) 327-32.