

**Desodorierung:
Mathematisch-mechanistische Modellierung, Experimente**

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

von

Marc Heggemann

Paderborn 2001

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis März 2001 im Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke
Universität Paderborn
Korreferent: Prof. Dr. Hendrik J. Viljoen
University of Nebraska-Lincoln, U.S.A.

Datum der Abgabe: 25. Mai 2001
Tag der mündlichen Prüfung: 17. August 2001

Meinen Eltern und Simone

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihr Interesse und ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke für die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten und für das große Vertrauen, das mir von ihm entgegen gebracht wurde. Er war stets offen für neue Ideen und stand mir jederzeit verständnisvoll, kompetent und kritisch zur Seite. Durch seine Unterstützung und Förderung war es mir möglich, über das akademische Interesse hinaus zu konkreten verfahrenstechnischen Problemlösungen der Industrie beizutragen.

Herrn Prof. Dr. H. J. Viljoen für die Übernahme des Korreferats, für die Ermöglichung eines viermonatigen, wissenschaftlichen Austauschs an die University of Nebraska-Lincoln, U.S.A. sowie für die hervorragende, insbesondere mathematische Betreuung. Die darüber hinaus gehende freundschaftliche Integration in den "South-African / American Way of Life" sowie das Kennenlernen seiner Familie, Mitarbeiter und Kollegen vermittelten mir Lebenserfahrung, die ich nicht missen möchte.

Herrn Prof. Dr. J. Prüß, der mir die Anwendung der Mathematik in der Chemischen Technik sowie deren Möglichkeiten näher brachte und bei Problemlösungen stets behilflich war.

Der Weidmüller-Stiftung, Detmold sowie dem Westfälischen Umweltzentrum (WUZ), Paderborn für die finanzielle Förderung durch Graduiertenstipendien.

Der Henkel KGaA, Düsseldorf, insbesondere Herrn Dr. W. Rähse und Herrn Dr. M. Sunder für die Bereitstellung des Aerosol-Gegenstromreaktors sowie für die fachliche Betreuung.

Der Zimmermann Sonderabfallentsorgung und –verwertung GmbH & Co., Gütersloh, für die Versorgung mit ammoniakhaltigen Abwässern.

Stefan Iglauer für die Ermittlung erster Resultate in der strömungstechnischen Beschreibung des Aerosol-Gegenstromreaktors mittels *Computational Fluid Dynamics (CFD)* im Rahmen seiner Diplomarbeit, Johannes Bremer für die tatkräftige Unterstützung bei Experimenten und Auswertung.

Meinen Bürokollegen Frau Dr. M. Wiebe sowie Herrn Dr.-Ing. Ch. Hennig für viele interessante Diskussionen, die mich persönlich in vielerlei Hinsicht bereicherten.

Nicht zuletzt Simone, die mir stets unterstützend und aufbauend zur Seite stand und mir immer ihr Verständnis entgegenbrachte sowie meinen Eltern, die mich stets ermutigt und gefördert haben.

Inhaltsverzeichnis

SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	7
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	11
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	13
2.1 Bilanzgleichungen	13
2.2 Computational Fluid Dynamics (CFD)	14
2.2.1 Ablauf einer Strömungssimulation	14
2.2.2 Turbulenzmodellierung (<i>k-ε</i> -Modell).....	18
2.2.3 Mehrphasenströmung (<i>Euler-Lagrange</i> -Modell).....	19
2.3 Verweilzeit-Verteilung	20
2.4 Dampfstrippung wässriger Systeme	23
3 AEROSOL-GEGENSTROMREAKTOR: VERFAHRENSTECHNISCHE BEURTEILUNG	25
3.1 Stand der Technik und Zielsetzung	25
3.2 Aufbau und Betriebsweise der Versuchsanlage	27
3.3 Grundlagen der Modellierung	29
3.4 Reaktormodell	32
3.5 Parameterermittlung	38
3.5.1 Verteilungskoeffizienten	38
3.5.2 Verweilzeit und Bodensteinzahl der Flüssigkeit	41
3.5.3 Lebensdauer der Flüssigkeitstropfen: Anwendung von <i>CFD</i>	42
3.6 Simulationsergebnisse und Diskussion	48
3.6.1 Vergleich: Experimente – Modell bei 56 °C	49
3.6.2 Vergleich: Experimente – Modell bei 20 °C	50
3.6.3 Anzahl der Durchläufe <i>n</i>	51
3.6.4 Flüssigkeitsvolumenstrom und Düsenparameter.....	52

4	SEMIBATCH-RÜHRREAKTOR: ENTFERNUNG VON AMMONIAK	55
4.1	Stand der Forschung und Technik	55
4.2	Zielsetzung	57
4.3	Aufbau und Betriebsweise der Versuchsanlage.....	58
4.4	Grundlagen der Modellierung.....	60
4.5	Reaktormodell	61
4.6	Simulationsergebnisse und Diskussion	67
4.6.1	<i>pH</i> -Wert	68
4.6.2	Flüssigkeitsvolumen.....	69
4.6.3	Dampfmassenstrom	70
4.6.4	Modellierung der Ammoniakentfernung aus Industrieabwässern	71
5	ZUSAMMENFASSUNG	75
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	79
7	ANHANG	85
7.1	Parameter: Aerosol-Gegenstromreaktor.....	85
7.2	Parameter: Semibatch-Rührreaktor	87

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole:

A	$[\text{m}^2]$	Fläche
A	$[-]$	Parameter
a	$[\text{m}/\text{s}^2]$	Vektorfeld der Beschleunigung
a	$[\text{m}^{-1}]$	spezifische Fläche
B	$[-]$	Parameter
Bo	$[-]$	<i>Bodenstein-Zahl</i>
C	$[-]$	Parameter
c	$[\text{mol}/\text{m}^3]$	Konzentration
c_B	$[\text{m}^{-3}]$	spezifische Blasenanzahl
c_p	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	spezifische Wärmekapazität
D	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Diffusionskoeffizient
D	$[-]$	Parameter
d	$[\text{m}]$	Durchmesser
E	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Dispersionskoeffizient
$E(t)$	$[\text{s}^{-1}]$	Verweilzeit-Verteilungsfunktion
E	$[-]$	normierte Verweilzeit-Verteilungsfunktion
F	$[\text{N}]$	Kraft
g	$[\text{m}/\text{s}^2]$	Erdbeschleunigung
H	$[-]$	Verteilungskoeffizient
$\Delta_R H$	$[\text{J mol}^{-1}]$	Reaktionsenthalpie
$I(t)$	$[\text{s}^{-1}]$	innere Altersverteilungsfunktion
I	$[-]$	normierte innere Altersverteilungsfunktion
i	$[-]$	Index
i	$[-]$	Laufvariable
J	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Molstromdichte
K	$[\text{m}/\text{s}]$	Stoffdurchgangskoeffizient
K_A	$[-]$	Ammoniak-Gleichgewichtskonstante
K_W	$[-]$	Wasser-Gleichgewichtskonstante
k	$[\text{m}/\text{s}]$	Stoffübergangskoeffizient
L	$[\text{m}]$	Länge
M	$[\text{kg}/\text{mol}]$	relative molare Masse
Ma	$[-]$	<i>Mach-Zahl</i>
m	$[\text{kg}]$	Masse
\dot{m}	$[\text{kg}/\text{s}]$	Massenstrom

N	[-]	Diskretisierungspunktzahl
n	[-]	Durchlaufzahl
n	[mol]	Stoffmenge
\dot{n}	[mol/s]	Molstrom
p	[Pa]	Druck
R	[-]	Radius
Re	[-]	<i>Reynolds-Zahl</i>
r	[-]	Radius
r_V	[mol m ⁻³ s ⁻¹]	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
Sc	[-]	<i>Schmidt-Zahl</i>
Sh	[-]	<i>Sherwood-Zahl</i>
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
U	[-]	Umsatz
u	[-]	normierte Konzentration
u	[m/s]	Vektorfeld der Geschwindigkeit
u	[m/s]	Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung
v	[m/s]	Lineargeschwindigkeit
v	[m/s]	Geschwindigkeitskomponente in y-Richtung
w	[m/s]	Lineargeschwindigkeit
w	[m/s]	Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
x	[m]	Länge
x	[-]	normierte Länge
y	[m]	Länge
z	[-]	normierter Radius
z	[m]	Länge

Griechische Symbole:

α	[W m ⁻² K ⁻¹]	Wärmeübergangszahl
α	[-]	Parameter
β	[-]	Parameter
δ	[m]	Dicke des laminaren Grenzfilms
ε	[°]	Düsenstreukegel
Φ	[-]	Strömungsgröße
ϕ	[m]	Durchmesser

γ	[-]	Stoffübergangs-Leitwert
η	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]	dynamische Viskosität
η	[-]	Phasenverhältnis
λ	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ρ	[-]	relative Flüssigkeitsphasenverweilzeit
σ	[-]	relative Gasphasenverweilzeit
τ	[s]	Verweilzeit
Θ	[-]	dimensionslose Zeit
Ψ	[-]	Widerstandsbeiziffer
ω	[-]	Parameter für nicht-stoffmengenkonstante Reaktionen

Indices:

*	Gleichgewicht
<i>A</i>	Komponente
<i>aus</i>	aus
<i>B</i>	Blase
<i>CFD</i>	Computational Fluid Dynamics
<i>diff</i>	Diffusion
<i>drop</i>	Tropfen
<i>G</i>	fluide Phase G
<i>G</i>	Gas
<i>Gr</i>	Grenze
<i>ges</i>	gesamt
<i>H₂O</i>	Wasser
<i>i</i>	Komponente
<i>in</i>	in
<i>kr</i>	kritisch
<i>L</i>	fluide Phase L
<i>L</i>	Flüssigkeit
<i>Life</i>	Lebensdauer
<i>N</i>	Düsenbohrung
<i>NH₄⁺</i>	Ammonium
<i>P</i>	Partikel
<i>R</i>	Reaktor

S	Dampf
T	gesamt
T	Kessel
X	Anionen
Y^+	Kationen

1 Einleitung und Problemstellung

Die Verfahrenstechnik erforscht, entwickelt und verwirklicht Stoffänderungsverfahren. Mittels physikalischer, chemischer, biologischer und nuklearer Prozesse werden Stoffe nach ihrer Art, ihren Eigenschaften oder ihrer Zusammensetzung gezielt umgewandelt. In erster Linie wird das Ziel verfolgt, nutzbare Produkte zu erhalten [VDI-GVC 2000]. Das immer stärker wachsende Umweltbewusstsein eröffnet neue Anwendungsgebiete; exemplarisch ist der Bereich der Abfallaufbereitung zu nennen.

Die Nutzung sicherer Verfahren sowie die umweltgerechte Herstellung von Erzeugnissen von hoher Qualität ist im Interesse innovativer Unternehmen und gewinnt zunehmend an Bedeutung. Mit wachsendem Umweltbewusstsein seitens der Unternehmen ist u.a. auch eine Verbesserung des Images verbunden. Dies kann in einem immer stärker umkämpften Markt als Wettbewerbsvorteil genutzt werden, so dass die Unternehmen auch ökonomisch profitieren. Die Möglichkeit einer behördlichen Zertifizierung unterstützt diese Tendenz.

Die Biotechnologie hat sich in den letzten Jahren weltweit als zukunftsreicher Bereich mit vielen Anwendungsmöglichkeiten erwiesen und ist weiterhin im Wachstum. Die Fermentation als biotechnologisches Verfahren erleichtert die gezielte Herstellung komplexer Verbindungen durch Mikroorganismen wie beispielsweise Bakterien oder Pilze. Als Produkte sind exemplarisch L-Ascorbinsäure (*Vitamin C*), Riboflavin (*Vitamin B₂*), Antibiotica und Enzyme zu nennen [Hirschberg 1999], wobei letztere auch als waschaktive Substanzen Anwendung finden. Die Aufbereitung dieser Fermentations- oder auch Gärungsprodukte stellt hohe Anforderungen an die Verfahrenstechnik, da diese einerseits häufig eine gewisse Empfindlichkeit aufweisen, andererseits jedoch das Produktgemisch – trotz Optimierung des Fermentationsprozesses - unerwünschte, teilweise übel riechende Nebenprodukte wie z.B. organische Amine in kleinen Konzentrationen enthält, die aufgrund ihrer Eigenschaften entfernt werden müssen.

Die Desodorierung befasst sich mit der Entfernung überwiegend unangenehm riechender, häufig flüchtiger Substanzen. Das Verfahren der Desodorierung wird auch als Desorptions- oder Strippprozess bezeichnet und ist als Spezialfall der Extraktion zu verstehen, bei dem eine Flüssigkeit mittels einer Gasphase behandelt wird. Exemplarisch zu nennen sind die Entfernung von:

- Ø Styrol aus Polymerdispersionen [Meier 1998],
- Ø Methanol aus Fettsäuremethylester (*Biodiesel*) [Scharmer 1993],
- Ø Ammoniak aus Sickerwasser [Heggemann 1997].

Zur Betrachtung der Verfahren werden die Verfahrensschritte unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und umweltverträglicher Gesichtspunkte festgelegt. Für die Dimensionierung wird in den letzten Jahren immer öfter auf mathematische Modelle zurückgegriffen, um die Zahl teurer Experimente einzuschränken. Dieser Trend wird sich in Zukunft verstärken [VDI-GVC 2000].

Es gibt vielfältige Möglichkeiten die Fluidphasen in Kontakt zu bringen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Verwendung des Dampfstrippverfahrens, bei dem die zu entfernende Komponente durch Einleiten von Dampf ausgetrieben wird, in folgenden Reaktoren betrachtet:

- Ø kontinuierlicher Aerosol-Gegenstromreaktor,
- Ø halbkontinuierlicher Semibatch-Rührreaktor.

Der Aerosol-Gegenstromreaktor ist bereits zur Entfernung von Ammoniak eingesetzt worden [Heggemann 1997]. Eine bauliche Veränderung des Reaktionsbehälters, die das Ziel der Verfahrensverbesserung verfolgt, wird eingehend betrachtet. Der Semibatch-Rührreaktor findet ebenfalls Anwendung im Bereich der Ammoniakentfernung zur Abwasseraufbereitung. Es wird eine für diesen Bereich neuartige Technologie eingesetzt, die gerade für Klein- und mittelständische Betriebe sowie im dezentralen Einsatz interessant ist. Das Verständnis soll für beide Verfahren vertieft werden, daher werden beide Prozesse sowohl experimentell untersucht wie auch mathematisch beschrieben. Dies soll die Auslegung der Anlagen sowie das Scale-up vereinfachen. Ferner stehen durch die Entwicklung mathematisch-mechanistischer Modelle Werkzeuge zur Beschreibung der jeweiligen Anlage zur Verfügung, so dass auch vergleichsweise leicht Voraussagen hinsichtlich der Entfernung anderer als die beschriebenen Komponenten getroffen werden können. Somit kann die Leistungsfähigkeit der Anlagen beurteilt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Die Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik beschäftigt sich mit Strömungslehre, Technischer Reaktionsführung, Werkstoffkunde, Physikalischer Chemie sowie Mechanischer und Thermischer Verfahrenstechnik. Ergänzt wird dieses Aufgabengebiet durch wirtschaftliche sowie rechtliche Aspekte [Jakubith 1998].

2.1 Bilanzgleichungen

Zur vollständigen Beschreibung der Vorgänge in einem frei gewählten Bilanzraum genügt die Betrachtung von *drei* physikalischen Größen:

- ∅ Stoffmenge bzw. Masse,
- ∅ (Thermische) Energie,
- ∅ Impuls.

Die mathematische Beschreibung greift diesbezüglich auf ein System partieller Differentialgleichungen (*DGln*) zurück:

- ∅ eine *DGl* für das Konzentrationsfeld jeder Komponente in jeder Phase,
- ∅ eine *DGl* für das Temperaturfeld jeder Phase,
- ∅ drei *DGln* für das Geschwindigkeitsfeld jeder Phase.

Für das Letztgenannte sind drei Differentialgleichungen notwendig, da sich die Geschwindigkeit aus den Geschwindigkeitskomponenten der drei Raumrichtungen zusammensetzt. Es resultieren ausgehend von der:

- ∅ Massenbilanz das Konzentrationsfeld (*Gleichung (2-1)*), von der
- ∅ Wärmebilanz das Temperaturfeld (*Gleichung (2-2)*), von der
- ∅ Impulsbilanz das Geschwindigkeitsfeld (*Gleichung (2-3)*).

Jede dieser Bilanzen ist strukturiert in *vier* additive Größen:

- ∅ konvektiver Term,
- ∅ konduktiver Term,
- ∅ Reaktionsterm und
- ∅ Übergangsterm,

die jedoch je nach Problemstellung vernachlässigt werden können. Im stationären Zustand kann die zeitliche Abhängigkeit der Variablen zu null gesetzt werden [Jakubith 1998].

Konzentrationsfeld

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{-\operatorname{div}[c_i \cdot u]}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\operatorname{div}[D_i \operatorname{grad} c_i]}_{\text{Konduktion}} + \underbrace{\left(1 + \omega \frac{c_i}{c_{i,\text{in}}}\right) v_i r_V}_{\text{Reaktion}} \pm \underbrace{k \cdot a \Delta c_i}_{\text{Übergang}} \quad (2-1)$$

Temperaturfeld

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{-\operatorname{div}[T \cdot u]}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\operatorname{div}\left[\frac{\lambda}{c_p \rho} \operatorname{grad} T_i\right]}_{\text{Konduktion}} + \underbrace{\frac{(-\Delta_R H) V \left(1 + \omega \frac{c_i}{c_{i,\text{in}}}\right) r_V}{c_p m}}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\frac{\alpha \cdot A (T_{Gr} - T)}{c_p m}}_{\text{Übergang}} \quad (2-2)$$

Geschwindigkeitsfeld (Navier-Stokes-Gleichung)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \underbrace{-u \operatorname{div}[u]}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{a}_{\text{Beschleunigung}} - \underbrace{\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p}_{\text{Druckterm}} + \underbrace{\operatorname{grad}[v \operatorname{div} u]}_{\text{Konduktion}} \quad (2-3)$$

2.2 Computational Fluid Dynamics (CFD)

2.2.1 Ablauf einer Strömungssimulation

Zu Beginn wird die Geometrie des zu berechnenden Körpers unter Verwendung eines CAD-Programms festgelegt, die das Rechengebiet darstellt, das durch ein mathematisches Gitter diskretisiert wird. Diesbezüglich stehen verschiedene Gittertypen und -topologien zur Verfügung (Abbildung 2-1) [Pre-processing 1997, Oertel 1995, Reipschläger 1998, Iglauer 1998]:

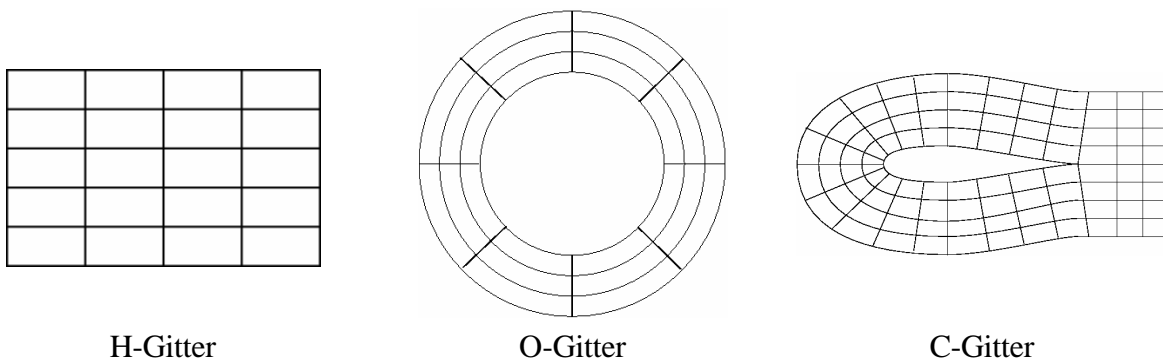


Abbildung 2-1: Gitter-Topologien

Um komplexe Geometrien darstellen zu können, ist es möglich blockstrukturierte Gitter zu nutzen, wobei mehrere indizierte Blöcke zu einem Gesamtgitter zusammengesetzt werden. Es muss lediglich gewährleistet werden, dass die jeweiligen Randpunkte übereinstimmen. Ferner können Gittertypen kombiniert werden.

Diskretisierung des Raumes

Ist das mathematische Gitter festgelegt, werden die Strömungsgrößen an jedem räumlich fixierten Gitterpunkt mittels eines Diskretisierungsverfahrens berechnet. Dabei werden gewöhnlich die partiellen Differentialgleichungen nach der Diskretisierung des Integrationsgebietes näherungsweise bestimmt. Exemplarisch ist das *Finite-Differenzen-Verfahren (FDV)* zu nennen. Das *Finite-Differenzen-Verfahren (FDV)* ersetzt die Differentialquotienten durch Differenzenquotienten. Auf diese Weise werden die Zustandsgrößen an jedem Netzpunkt approximiert. Weitere Verfahren sind z.B. das *Finite-Elemente-Verfahren (FEV)* und das *Finite-Volumen-Verfahren (FVV)* [Solver 1997, Reipschläger 1998, Iglauer 1998].

Randbedingungen

Diese Verfahren dienen der Lösung des beschreibenden Differentialgleichungssystems (*DGS*) des sich stellenden *Randwertproblems* zur Charakterisierung der Strömungsverhältnisse. Bei einer instationären Strömung stellt das *DGS* darüber hinaus ebenso ein *Anfangswertproblem* dar, bei dem es erforderlich ist, *Anfangswerte* bei $t = 0$ vorzugeben.

In jedem Fall ist es zur Beschreibung der Strömungen notwendig, *Randwerte* vorzugeben, um die Eindeutigkeit der Lösung zu gewährleisten. Bei elliptischen Strömungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vorkommen, müssen an allen Randzellen des Rechengebietes Startbedingungen gesetzt werden, während dies bei parabolischen und hyperbolischen Strömungen nicht der Fall sein muss [Oertel 1995, Iglauer 1998]. Die Arten der Randbedingungen lassen sich *mathematisch* in folgende Klassen einteilen [Schwarz 1997]:

Dirichlet-Randbedingung:

Die Variable wird auf dem Rand vorgegeben. Es gilt:

$$\Phi = \kappa \quad \text{auf} \quad \Gamma_1. \quad (2-4)$$

Neumann-Randbedingung:

Die Ableitung in Normalenrichtung wird am Rand gesetzt. Es gilt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \xi \quad \text{auf} \quad \Gamma_2. \quad (2-5)$$

Cauchy-Randbedingung:

Es gilt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} + \alpha \Phi = \beta \quad \text{auf } \Gamma_3. \quad (2-6)$$

Φ repräsentiert die Zustandsgröße; κ , ξ , α und β sind gegebene Funktionen auf den Teilrändern Γ_1 , Γ_2 und Γ_3 , die gemeinsam den gesamten Rand Γ bilden:

$$\Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \Gamma_3 = \Gamma. \quad (2-7)$$

Die Gegebenheiten an den Rändern lassen sich *physikalisch* wie folgt klassifizieren [Noll 1993, Schönung 1990, Griebel 1998]:

Wand:

An der Wand wird gewöhnlich zwischen zwei Randbedingungen unterschieden. Bei der Haftbedingung (englisch: *no slip*) werden alle Geschwindigkeitskomponenten gleich null gesetzt, was einer vollständigen Haftung des Fluids an der Wand entspricht. Bei der Rutschbedingung (englisch: *slip*) wird die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Wand und die Ableitung der Geschwindigkeitskomponente parallel zur Wand in Normalenrichtung auf null gesetzt. Dies ist gleichbedeutend mit einer reibungslosen Wand.

Einströmränder:

Die Einströmbedingungen lassen sich verschiedenartig formulieren. Es können Geschwindigkeitskomponenten oder Drücke auf einer definierten Fläche sowie Massenflüsse durch eine vorgegebene Fläche explizit angegeben werden.

Ausströmränder:

Als Ausströmbedingung werden gewöhnlich die Normalenableitungen der Geschwindigkeitskomponenten gleich null gesetzt.

Zeitliche Diskretisierung

Bei instationären Berechnungen ist eine Vorgabe der Zustandsgrößen an allen Diskretisierungspunkten notwendig, um das *Anfangswertproblem* eindeutig festzulegen. Die allgemeine Transportgleichung ist parabolisch in der Zeit. Somit ist die Strömung zum Zeitpunkt t^{n+1} nur von Strömungen zu einer Zeit t^{n-k} mit $k \geq 0$ abhängig. Als Lösungsverfahren stehen u.a. explizite numerische Verfahren zur Verfügung, wie z.B. das *Euler-Verfahren* [Feldmann 1993, Iglauer 1998]. Ist an der Stelle n die Schrittweite Δt , der Wert für die Zustandsgröße

Φ sowie deren zeitliche Ableitung bekannt, so kann der Wert der Zustandsgröße Φ für die Stelle $n+1$ approximiert werden:

$$\Phi^{n+1} = \Phi^n + \Delta t \frac{\partial \Phi^n}{\partial t}. \quad (2-8)$$

Als weitere explizite Verfahren können das *Euler-Cauchy-Verfahren*, das *Heun-Verfahren* (*Prädiktor-Korrektor-Verfahren*) sowie das *Runge-Kutta-Verfahren* verwendet werden [Feldmann 1993, Iglauer 1998], wobei letzteres ein Verfahren vierter Ordnung ist und eine hohe Stabilität wie auch Genauigkeit ausweist.

Fehler

Bei der numerischen Strömungsberechnung treten diverse Typen von *Fehlern* auf:

Zur Berechnung eines Problems wird ein mathematisches Modell aufgestellt, welches das zugehörige Ersatzproblem darstellt. Der Unterschied zwischen der exakten Lösung des Ersatzproblems und der gesuchten Lösung des eigentlichen Problems heißt *Verfahrensfehler*.

Die als Rand- oder Anfangsbedingungen vorgegebenen Daten beruhen häufig z.B. auf Messwerten oder sind unter Verwendung von empirischen Gleichungen berechnet worden und folglich nur näherungsweise richtig. Der sich so ergebene Fehler wird *Eingangsfehler* genannt.

Bei digitalen Rechnern haben die Zahlen eine endliche Länge. Es tritt der *Rechnungsfehler* auf. Darunter sind:

- Ø der *Rundungsfehler* (z.B. bei irrationalen Zahlen)
- Ø die Vernachlässigung von hinreichend kleinen Zahlen sowie
- Ø die Auslöschung sicherer Stellen

zu verstehen.

Wird eine Größe nicht mehr exakt sondern diskret betrachtet, besteht zwischen dem numerisch berechneten Wert und der exakten Lösung eine Differenz, die als *Diskretisierungsfehler* bezeichnet wird.

Anmerkend dazu: Je mehr Punkte für eine Diskretisierung gewählt werden, desto kleiner der *Diskretisierungsfehler*; aber umso mehr Rechenoperationen sind notwendig, was den *Rundungsfehler* erhöht. Die Effekte sind gegenläufig.

Zur Beurteilung der Simulationsergebnisse werden Visualisierungsprogramme verwendet [Post-processing 1997, Iglauer 1998]. Aufgrund der Diskretisierung werden die berechneten Strömungsgrößen als Matrizen ausgegeben, die mittels dieser Software graphisch dargestellt werden und so zur Übersichtlichkeit beitragen. Eine konvergente Lösung mit einem kleinen Residuum (Fehler) oder eine Lösung, bei der das Residuum im Verlauf der Berechnungen um mehrere Größenordnungen abgenommen hat, wird als eine gute Lösung bewertet. Die konvergenten Lösungen müssen sich darüber hinaus unabhängig von den numerischen Lösungsparametern, wie beispielsweise die Zeitschritte bei instationären Rechnungen, reproduzieren lassen. Ist die Qualität der erzielten Simulationsergebnisse nicht hinreichend, so muss das aufgestellte mathematische Modell verbessert werden. Liegt eine genügende Güte der Grundgleichungen vor und stimmen die simulierten Resultate mit abgesicherten experimentellen Daten in geeigneten Grenzen überein, wird dies Verifikation genannt. Bei zusätzlicher Prüfung auf die Verwendbarkeit der richtigen Modelle, wie z.B. Turbulenzmodelle, durch ergänzende Experimente, wird von Validierung gesprochen.

2.2.2 Turbulenzmodellierung (k - ϵ -Modell)

Die Beschreibung turbulenter Strömungen ist auch heute noch eine anspruchsvolle Aufgabe in der Strömungsmechanik mit fortwährendem Forschungsbedarf [Reipschläger 1998]. Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten verlaufen die Stromlinien geschichtet, das Strömungsprofil stellt einen Rotationsparaboloiden dar: Die Strömung ist laminar. Wird die Strömungsgeschwindigkeit gesteigert, so nehmen die Trägheitskräfte zu. Zur Charakterisierung der Strömung wird das Verhältnis der Trägheits- zu den Reibungskräften betrachtet: Die *Reynolds-Zahl* Re wird eingeführt [Hirschberg 1999]:

$$Re = \frac{v \cdot L \cdot \rho}{\eta} \quad (2-9)$$

Ab einer kritischen *Reynolds-Zahl* Re_{kr} ändert sich das Strömungsbild abrupt über den gesamten Strömungsquerschnitt in ein chaotisches, unregelmäßiges ohne Periodizität [Jakubith 1998]. Wirbel treten auf, deren Größe über einen breiten Bereich variieren kann. Turbulenz ist abhängig von den Stoffeigenschaften des Fluids, einer charakteristischen Länge L des um- oder durchströmten Körpers und der Lineargeschwindigkeit v . Die turbulente Strömung unterliegt reibungsbedingten Energieverlusten, die ständig ersetzt werden müssen, z.B. durch kontinuierliches Anströmen mit hoher Geschwindigkeit. Die Ausbreitung von Masse, Wärme und Impuls erfolgt aufgrund der sich isotrop fortpflanzenden Wirbelbildung im turbulenten Strömungszustand erheblich schneller als im laminaren.

Die turbulente Strömung kann, ebenso wie die laminare Strömung, durch die dreidimensionale *Navier-Stokes-Gleichung* (Gleichung (2-3)) vollständig beschrieben werden.

Es besteht jedoch die Schwierigkeit, dass bei der Diskretisierung des Problems ein sehr feines Gitter gewählt werden muss. Das hat zur Folge, dass entweder die Anzahl der Zellen extrem groß wird oder nur geometrisch sehr begrenzte Probleme gerechnet werden können. Um den hohen Rechen- und Speicheraufwand für ein sinnvolles Rechengebiet überschaubar zu halten, muss der Turbulenz auf anderem Wege Rechnung getragen werden. Dies geschieht mit Hilfe von halbempirischen Turbulenzmodellen, die die Berechnungen vereinfachen. Es werden diesbezüglich nicht alle mikroskopischen Details betrachtet, vielmehr wird sich auf makroskopische mittlere Werte konzentriert.

Jeder Komponente einer Variablen wird aufgrund der Turbulenz ein fluktuierender Anteil zugeschrieben, so dass für eine beliebige Strömungsgröße Φ an einem Punkt im Berechnungsgebiet gilt:

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi' \quad (2-10)$$

$\bar{\Phi}$ ist der gemittelte Wert von Φ :

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \Phi dt \quad (2-11)$$

Das k - ε -Modell basiert auf einem semi-empirischen Ansatz zur Beschreibung der Turbulenz und führt zwei Variable ein: Die turbulente kinetische Energie k sowie die Dissipationsrate ε [Launder 1974, Reipschläger 1998, Iglauer 1998].

2.2.3 Mehrphasenströmung (*Euler-Lagrange-Modell*)

Für die Beschreibung von Mehrphasenströmungen stehen verschiedene Modelle zur Auswahl, die sich in drei Kategorien klassifizieren lassen: Das *Volume-of-Fluid-Modell* (VOF), das *Euler-Euler-Modell* sowie das *Euler-Lagrange-Modell* [Solver 1997, Reipschläger 1998, Iglauer 1998], auf letzteres wird im folgenden genauer eingegangen. Das *Euler-Lagrange-Verfahren* betrachtet eine Phase als kontinuierliche homogene Fluidphase, die andere als dispers. Die kontinuierliche Phase wird nach dem *Euler-Ansatz* als Kontinuum betrachtet; die disperse Phase wird nach dem *Lagrange-Ansatz* gelöst. Dabei wird eine endliche Anzahl an Partikel, wie beispielsweise Tropfen oder Blasen, durch das gesamte Rechengebiet hindurch verfolgt. Es werden Partikelbahnen, sogenannte Trajektorien, berechnet, auf denen sich die disperse Phase durch das Berechnungsgebiet bewegt. Beim *Euler-Lagrange-Verfahren* werden folgende Annahmen getroffen:

- ∅ Die kontinuierliche und disperse Phase tauschen untereinander Masse, Energie und Impuls über Wechselwirkungsterme aus.
- ∅ Das Partikelvolumen ist wesentlich kleiner als das Volumen der kontinuierlichen Phase.
- ∅ Die Partikel sind undeformierbar.

Die Trajektorien (Gleichung (2-12)) der einzelnen Partikel werden individuell über die Kräftebilanz (Gleichung (2-13)) berechnet:

$$\frac{dx_p}{dt} = u_p \quad (2-12)$$

$$m_p \frac{du_p}{dt} = F_{ges} \quad (2-13)$$

x_p gibt den Ort, u_p die Geschwindigkeit und m_p die Masse des Partikels wieder. F_{ges} beschreibt die auf das Partikel einwirkenden Kräfte.

Ist beispielsweise der Phasenanteil der dispersen Phase gegenüber dem der kontinuierlichen Phase nicht mehr zu vernachlässigen oder sollen die Partikel der dispersen Phase als deformierbar betrachtet werden, so wird, wie eingangs erwähnt, auf andere Mehrphasen-Strömungsmodelle zurückgegriffen, die auch in der Literatur ausführlich beschrieben sind [Solver 1997, Reipschläger 1998, Iglauer 1998].

2.3 Verweilzeit-Verteilung

Der Grad der im Reaktor auftretenden Vermischung gibt neben der Verweilzeit Aufschluss über die Leistungsfähigkeit von Reaktoren. Die genaue Kenntnis ist erforderlich für die Modellierung realer Reaktoren. Das Ausmaß der Vermischung in realen Reaktoren liegt zwischen dem des idealen Strömungsrohrs (PFTR) und dem des idealen Durchflussrührkessels (CSTR) als jeweiligen Grenzfall.

In Anlehnung an das Strömungsverhalten im idealen Strömungsrohr (PFTR) wird im Dispersionsmodell [Baerns 1999] von idealer Durchmischung in *radialer* Richtung ausgegangen, jedoch wird abweichend von der idealen Pfropfenströmung in *axialer* Richtung ein Term eingeführt, der die Vermischungen entlang der Strömungsachse beschreibt. Diese Konzentrationsänderungen gehen einerseits zurück auf molekulare Diffusion, die im Allgemeinen vernachlässigbar klein gegenüber denen sind, die andererseits auf Verwirbelungen und turbulente Geschwindigkeitsschwankungen zurückzuführen sind. Diese Vorgänge sind alle linear abhängig zum Konzentrationsgradienten. Daher können sie zusammengefasst und

analog zum *Fick*'schen Gesetz behandelt werden. Infolgedessen wird zunächst ein mit dem Diffusionskoeffizienten D vergleichbarer axialer Dispersionskoeffizient E eingeführt. Der auf Dispersionsvorgänge zurückzuführende Stoffstrom kann somit wie folgt beschrieben werden:

$$J = -E \frac{dc}{dy}, \quad (2-14)$$

wobei J die Stoffstromdichte und y die Ortskoordinate repräsentiert.

Die Antwortfunktion des Rohrreaktors nach Stoß- oder Pulsmarkierung kann aus der im folgenden genannten allgemeinen Stoffbilanz bestimmt werden. Diesbezüglich wird die lineare Strömungsgeschwindigkeit w eingeführt:

$$\frac{dc}{dt} = E \frac{d^2c}{dy^2} - w \frac{dc}{dy}. \quad (2-15)$$

Nach Umstellen und Substitution folgt unter Berücksichtigung der Reaktorlänge L :

$$\frac{dc}{d\Theta} = \frac{E}{w \cdot L} \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{dc}{dx}, \quad (2-16)$$

wobei $\Theta = t/\tau = t \cdot w/L$ sowie $x = y/L$.

Der Quotient aus dem axialen Dispersionskoeffizienten E und dem Produkt aus der axialen Strömungsgeschwindigkeit w und der Reaktorlänge L wird als Dispersions-Kennzahl bezeichnet und ist im angelsächsischen Sprachraum gebräuchlich; der reziproke Ausdruck wird *Bodenstein-Zahl* Bo genannt:

$$Bo = \frac{w \cdot L}{E} \quad (2-17)$$

Beide Kennzahlen sind dimensionslos und drücken das Verhältnis von Konvektionsstrom ($w \cdot L$) zu Dispersionsstrom (E) im Reaktor aus.

Grenzfälle bilden einerseits das ideale Strömungrohr (PFTR), da in diesem Fall Dispersion ausgeschlossen ist:

$$\text{Dispersion } E = 0 \quad \square \quad Bo = \frac{w \cdot L}{E} \rightarrow \infty, \quad (2-18)$$

sowie andererseits der ideale Durchflussrührkessel (CSTR), bei dem von einer augenblicklichen vollständigen Vermischung ausgegangen wird:

$$\text{Dispersion } E \rightarrow \infty \quad \square \quad Bo = \frac{w \cdot L}{E} = 0. \quad (2-19)$$

Nach Einführung der *Bodenstein-Zahl* Bo folgt für die in *Gleichung (2-16)* gezeigte allgemeine Stoffbilanz:

$$\frac{dc}{d\Theta} = \frac{1}{Bo} \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{dc}{dx} \quad (2-20)$$

Die Berechnung der Verweilzeit-Kurve erfordert die Lösung dieser Differentialgleichung. Daher müssen die Randbedingungen sowohl am Eingang als auch am Ausgang des Reaktors bekannt sein. Der Eingang sei die Stelle, an der die Markierungssubstanz zugegeben wird, der Ausgang sei durch die Messstelle repräsentiert.

Wird nun vereinfacht angenommen, der Reaktor sei unendlich lang, so besteht bezüglich der Dispersion keine Diskontinuität. Es wird in diesem Zusammenhang von einem bezüglich der Dispersion beidseitig offenem Reaktor gesprochen. Für die Antwortfunktion auf eine stoß- oder pulsformige Eingabe folgt:

$$C = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \Theta}} \exp\left[-\frac{(1-\Theta)^2 Bo}{4\Theta}\right]. \quad (2-21)$$

Für die mittlere Verweilzeit gilt somit:

$$\bar{\Theta} = \frac{\bar{t}}{\tau} = 1 + \frac{2}{Bo}. \quad (2-22)$$

Für die Verweilzeit-Verteilung E resultiert:

$$E = \frac{1}{2 \cdot \Theta} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \Theta}} \exp\left[-\frac{(1-\Theta)^2 Bo}{4\Theta}\right]. \quad (2-23)$$

Die *Abbildung 2-2* zeigt den Einfluss der *Bodenstein-Zahl* auf die Verweilzeit-Verteilung nach dem Dispersionsmodell sowie exemplarisch eine Messkurve (Symbole) im Vergleich zum angepassten Verlauf (Linie):

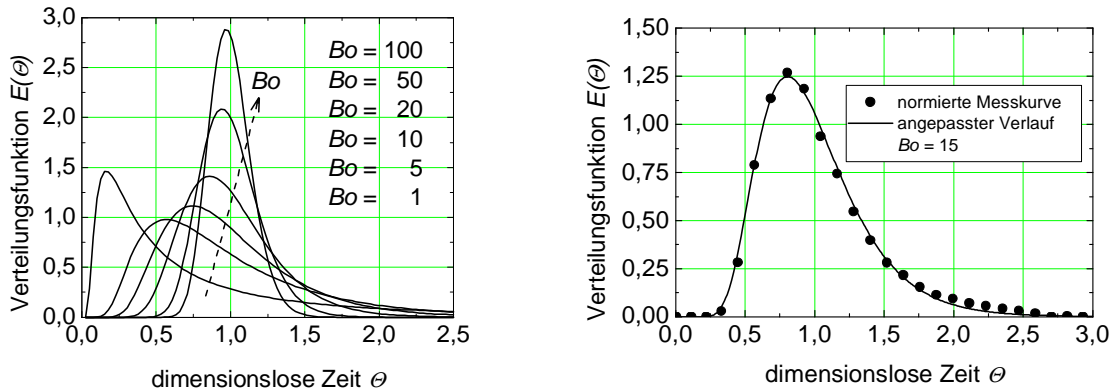


Abbildung 2-2: Verweilzeit-Verteilung nach dem Dispersionsmodell;
Einfluss der Bodenstein-Zahl Bo (links) und
Vergleich: Experiment – Anpassung (rechts)

Die Gleichung (2-23) ist auch anwendbar auf sogenannte beidseitig geschlossene Reaktorsysteme; Voraussetzung ist: Die Bodenstein-Zahlen sind größer zehn ($Bo > 10$). Zeigt die Auswertung der Markierungsexperimente jedoch Bodenstein-Zahlen kleiner zehn ($Bo < 10$), so liegen diese bereits in einem kritischen Bereich [Heggemann 1997].

2.4 Dampfstrippung wässriger Systeme

Bei der Entfernung leicht flüchtiger Komponenten unter Verwendung von Wasserdampf bedingen sich der gewählte Druck in der Versuchsanlage und die Temperatur der Flüssigkeitsphase (Abbildung 2-3) [Wagner 1998]. Die Temperatur der Flüssigkeit im Reaktor muss in der Größenordnung des Wertes liegen, bei der sich bei vorgegebenem Reaktordruck der Wasserdampf im Sattdampfzustand befindet. Analog kann selbstverständlich auch der Reaktordruck an eine vorgegebene Flüssigphasentemperatur angepasst werden. Falls die Temperatur der Flüssigkeit zu hoch gewählt wird, verdampft ein nicht zu vernachlässigbarer Teil der Flüssigphase, der zusammen mit dem Wasserdampf im Kühler kondensiert. Bei Wahl einer zu niedrigen Flüssigkeitstemperatur kondensiert ein erheblicher Teil des Wasserdampfs bereits im Reaktor. Folglich wird die abzureichernde Flüssigkeit verdünnt.

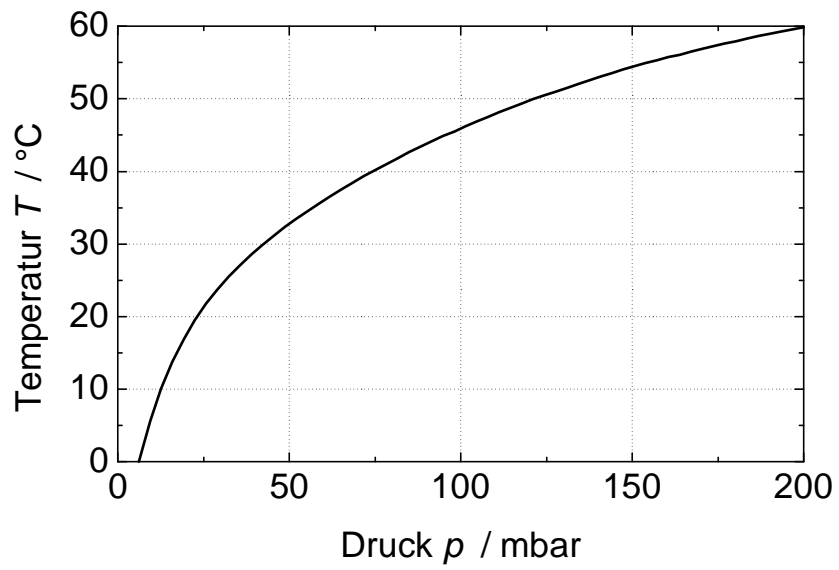


Abbildung 2-3: Wasserdampf im Sattdampfzustand

3 Aerosol-Gegenstromreaktor: Verfahrenstechnische Beurteilung

Die verfahrenstechnische Weiterentwicklung ist ein fortwährender Prozess aufgrund der ständigen technischen Verbesserungen. Jeder Verfahrensschritt birgt Potentiale für den Fortschritt im Hinblick auf v.a. Wirtschaftlichkeit, Umweltschutz und Produktschonung. Die zunehmende Komplexität wie auch die häufig wachsende Empfindlichkeit neuer Produkte stellt die Verfahrenstechnik vor immer größere Aufgaben bei der Aufbereitung.

Die Biotechnologie beispielsweise erleichtert den Zugang zu Produkten, die auf klassischem Wege nur sehr schwer zu erhalten wären. Somit besteht die Möglichkeit wettbewerbsfähige Erzeugnisse zu erhalten. Bei der Verwendung von Mikroorganismen besteht jedoch die Gefahr, dass unerwünschte – häufig übelriechende – Nebenprodukte erzeugt werden, die auch in sehr kleinen Konzentrationen noch wahrnehmbar sind und somit insbesondere die Produktqualität negativ beeinflussen. Amine und Thiole (Mercaptane) sind in diesem Zusammenhang exemplarisch zu nennen. Ebenso müssen Abfallbehandlungsverfahren, wie z.B. die Entfernung von Ammoniak, weiter verbessert werden, um selbst gesetzte oder behördlich auferlegte Umweltschutzbestimmungen wirtschaftlich zu realisieren.

3.1 Stand der Technik und Zielsetzung

Zur Entfernung der unangenehm riechenden, unerwünschten Substanzen wird ein Aerosol-Gegenstromreaktor zur Desodorierung eingesetzt (Abbildung 3-1). Bei diesem zweiphasigen Verfahren sind beide Fluide kontinuierlich: Die beladene Flüssigkeit wird über eine Düse versprüht, die zu Beginn unbeladene Dampfphase wird im Gegenstrom geführt.

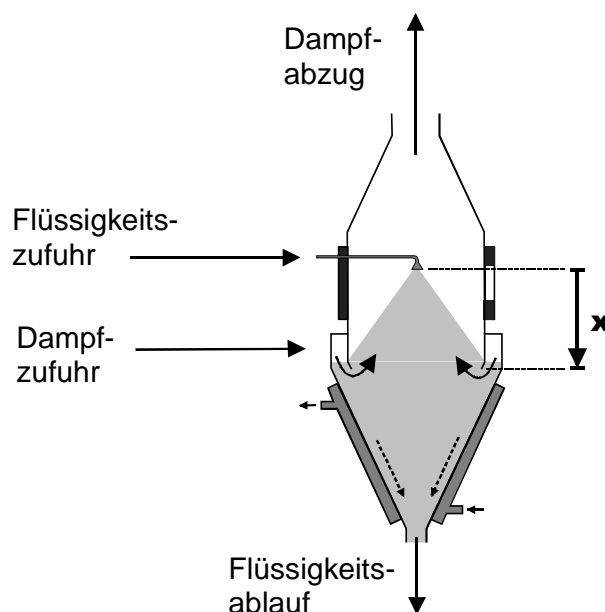


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Aerosol-Gegenstromreaktors zur Desodorierung

Es stellt sich die Frage, inwieweit eine verfahrenstechnische Verbesserung der Desodorierung im Aerosol-Gegenstromreaktor durchgeführt werden kann. Durch die Bildung eines Aerosols wird eine hohe spezifische Phasengrenzfläche erreicht, die für die Effektivität des Stofftransports wichtig ist. Die Idee ist, die Verweilzeit der so erzeugten Flüssigkeitstropfen zu vergrößern. Dies soll durch eine Verlängerung des zylindrischen Teils des Reaktors erreicht werden. Auf diese Weise wird das sich rechnerisch ergebene effektive Kontaktvolumen zwischen Düse und Dampfmanchette etwa um den Faktor 4,5 vervielfacht.

Es wird die Leistungsfähigkeit des modifizierten verlängerten Aerosol-Gegenstromreaktors hinsichtlich der Desodorierung untersucht. Nach dieser apparatebaulichen Änderung gibt es nun *zwei* Möglichkeiten, die Düse in den Reaktor zu montieren. Wird die Düse über den unteren Flansch installiert (*Abbildung 3-2*), ist diese Variante dem ursprünglichen kurzen Reaktionsapparat am ähnlichsten; lediglich der Bereich oberhalb der Düse ändert sich. Wird sie über den oberen Flansch eingebaut (*Abbildung 3-3*), erhöht sich die Distanz zwischen Düse und Dampfingängen und damit das effektive Kontaktvolumen erheblich. Bei dieser Auslegung ist der Düsenstreukegel von 70° nicht mehr optimal. Es besteht die Möglichkeit, dass bereits weit oberhalb der Dampfmanchette die Reaktorinnenwand besprüht wird. Daher wird der Streukegel der Düse auf 30° angepasst (*Abbildung 3-4*). Zum Vergleich wird diese Düse über den unteren Flansch montiert (*Abbildung 3-5*).

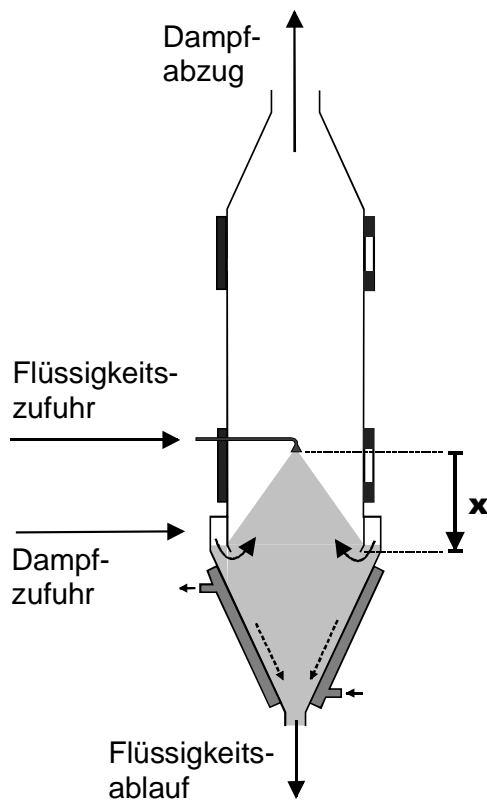


Abbildung 3-2

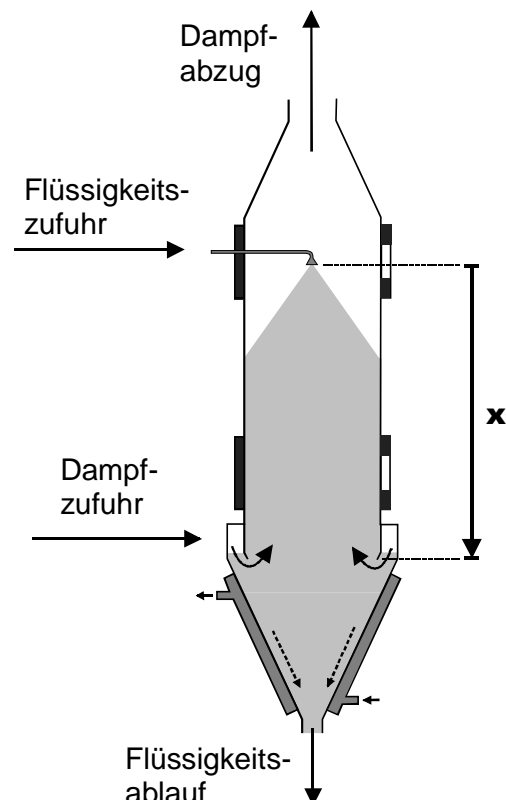


Abbildung 3-3

Schematische Darstellung des modifizierten Aerosol-Gegenstromreaktors mit 70° -Düse

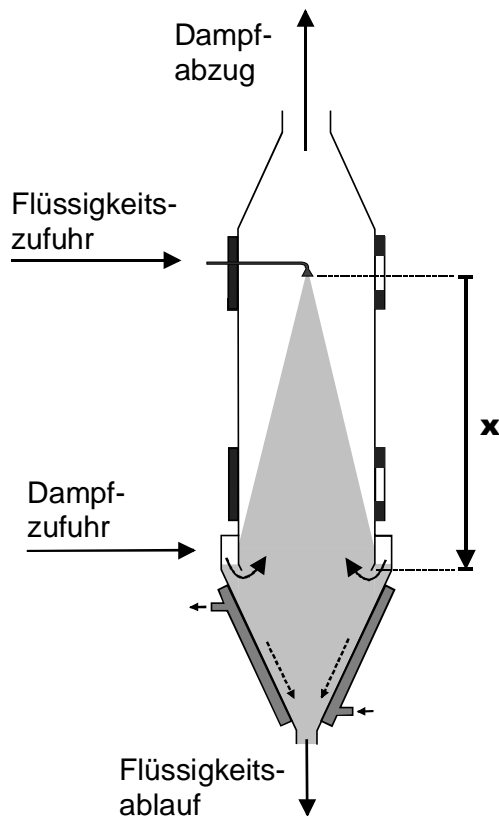


Abbildung 3-4

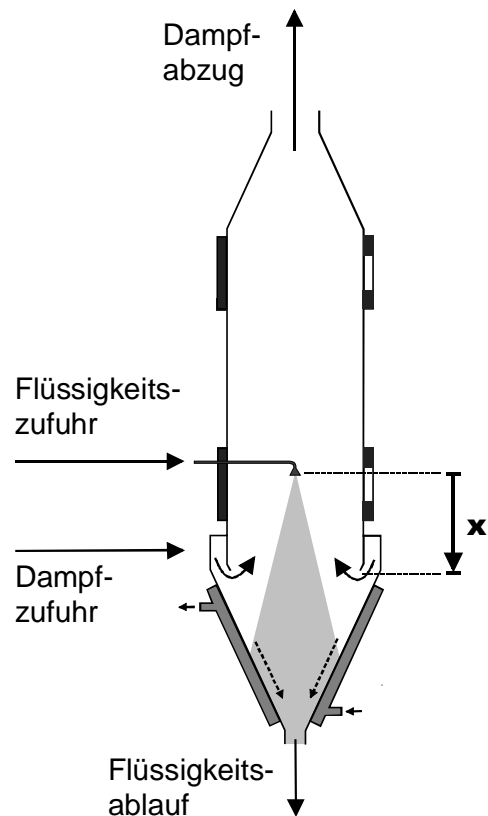


Abbildung 3-5

Schematische Darstellung des modifizierten Aerosol-Gegenstromreaktors mit 30°-Düse

Im Rahmen dieser Arbeit werden der ursprüngliche und der modifizierte Aerosol-Gegenstromreaktor verfahrenstechnisch charakterisiert. Als zu entfernende Modellschubstanz wird Cyclohexanon verwendet, das aufgrund seiner UV-Aktivität vergleichsweise einfach analytisch zu quantifizieren ist. Neben der Abänderung der Düsenposition sowie des -streueregels wird der Dampfmassenstrom, die Temperatur in Korrelation mit dem Druck im Reaktor, der Flüssigkeitsvolumenstrom sowie die Düsenbohrung variiert. Es wird ein mathematisch-mechanistisches Modell für den Desodorierungsprozess entwickelt. Als Basis dienen u.a. auch Erkenntnisse aus früheren Untersuchungen [Heggemann 1997]. Zur Beschreibung der Hydrodynamik werden unterstützend Methoden des *Computational Fluid Dynamics* eingesetzt. Die Ergebnisse auf Basis der Berechnungen werden denen der Experimente gegenüber gestellt.

3.2 Aufbau und Betriebsweise der Versuchsanlage

Bei der verwendeten Versuchsanlage handelt es sich um ein kontinuierliches Verfahren im Technikumsmaßstab. Die mit der zu entfernenden Komponente belastete Flüssigkeit wird kontinuierlich über eine Düse versprüht und bildet so ein Aerosol, welches eine hohe spezifische Phasengrenzfläche aufweist. Der unbeladene Dampf wird über zwei tangential angebrachte Eingänge eingespeist und strömt den Flüssigkeitstropfen entgegen.

Die in *Abbildung 3-6* dargestellte Anlage beinhaltet als Kernstück einen Aerosol-Gegenstromreaktor **R**. Unter Nutzung der Saugleistung der Vakuumpumpe **VP** wird der gewünschte Unterdruck im Reaktor über Ventil **V₄** manuell eingestellt, welcher über das Manometer **M** abgelesen und überwacht werden kann. Die Pumpe **P₁** fördert die belastete Flüssigkeit über temperierte Rohrleitungen aus dem Vorratstank **VT** zur Düse **D**, an der die Flüssigkeit zum Aerosol zerreißt. Der Flüssigkeitsvolumenstrom wird über Ventil **V₁** von Hand reguliert und kann über den Strömungsmesser **S₁** kontrolliert werden. Das Spray schlägt sich am Reaktorboden bzw. an der –wandung nieder und fließt in das Auffanggefäß **AG₁**. Die Pumpe **P₂**, hinter der ebenfalls die Probennahme **PN** erfolgt, fördert die desodorierte Lösung in das Auffanggefäß **AG₂**. Der Dampf wird unterdessen mit einer Temperatur von etwa 200 °C tangential an zwei gegenüberliegenden Eingängen am Reaktorsumpf eingespeist. Die Dampfmassenströme werden über die Ventile **V₂** und **V₃** manuell reguliert und über die Strömungsmesser **S₂** sowie **S₃** überwacht. Der Dampf trägt die zur Verdampfung der zu entfernenden Komponente notwendige Energie ein, nimmt diese Komponente auf und führt sie ab. Der so angereicherte Dampf wird im Kühler **K** kondensiert und im Vorratsgefäß **VG** aufgefangen.

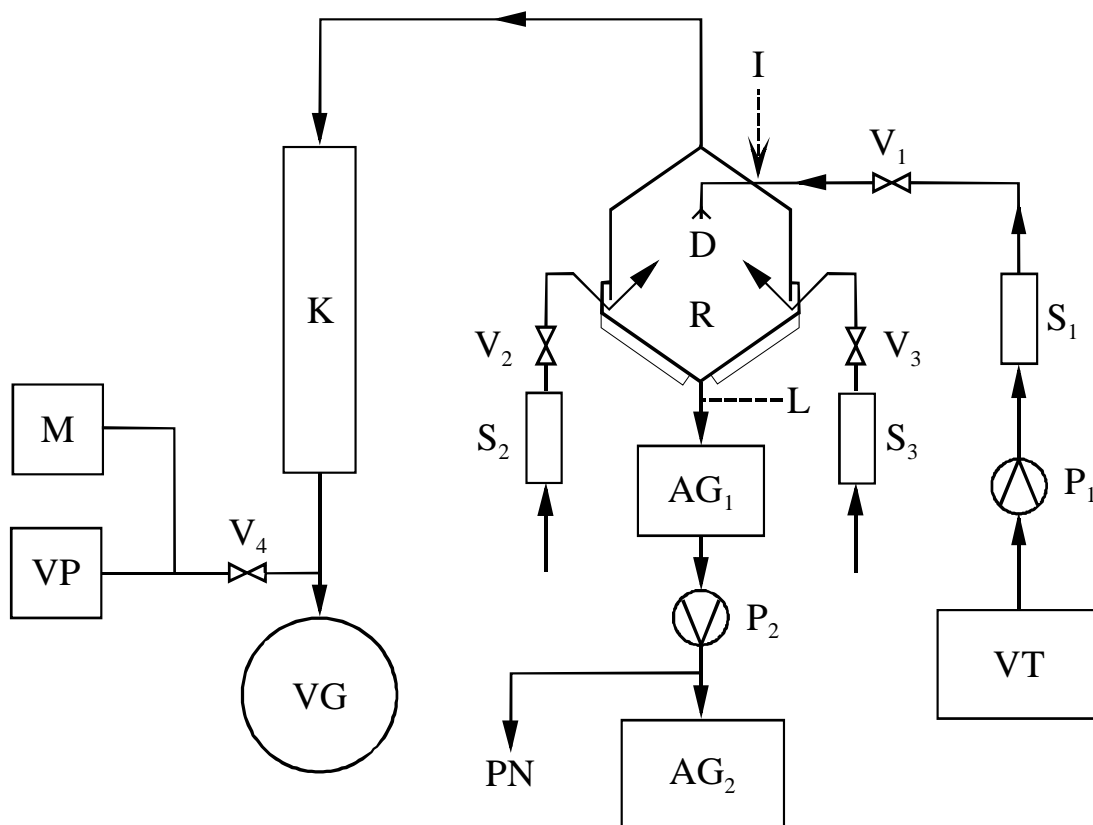


Abbildung 3-6: Fließbild der Anlage mit Aerosol-Gegenstromreaktor

Analytik und Versuchsplan

Zur Beschreibung der Desodorierung im kontinuierlich betriebenen Aerosol-Gegenstromreaktor wird als zu entfernende Substanz Cyclohexanon verwendet, das *online* mit einer zuvor kalibrierten UV-Tauchsonde quantifiziert wird. Die ermittelten momentanen Konzentrationen am Reaktorausgang werden mit Hilfe eines PCs aufgezeichnet sowie direkt auf dem Monitor ausgegeben. So kann unmittelbar beurteilt werden, ob sich bereits ein stationäres Konzentrationsprofil ausgebildet hat. Kontrollierend werden ebenfalls stichprobenartig Konzentrationen von Proben im UV-Spektrometer bestimmt; so können eventuell auftretende Fehler bei der Quantifizierung der Konzentration mittels UV-Sonde unverzüglich aufgespürt werden. Untersucht wird das Desodorierungsverhalten des ursprünglichen kurzen Reaktors im Vergleich zum modifizierten verlängerten Reaktionsapparat, wobei letzterer aufgrund seiner Bauart bereits zwei Fragen aufwirft: Zu prüfen ist der Einfluss:

- ∅ der Düsenposition sowie
- ∅ des Düsenstreukegels.

Ferner wird der Effekt:

- ∅ des Dampfmassenstroms,
- ∅ der Temperatur in Wechselwirkung mit dem Druck,
- ∅ des Flüssigkeitsvolumenstrom wie auch
- ∅ der Düsenbohrung

beleuchtet. Es kommt ausschließlich eine Hohlkegeldüse der Firma Schlick, Hohensiemau, zum Einsatz [Schlick 1997]. Es handelt sich dabei um das *Modell 121 V* mit einer Bohrung von $d_N = 0,5 \text{ mm}$ - falls nicht anders angegeben.

3.3 Grundlagen der Modellierung

Das aufgestellte mathematisch-mechanistische Modell zur Wiedergabe der Desodorierungscharakteristik des Aerosol-Gegenstromreaktors begründet sich auf diverse Annahmen und Vorgaben hinsichtlich des Stoffsystems, der berücksichtigten Stofftransportphänomene sowie Betriebscharakteristika.

Die Annahmen hinsichtlich des Stoffsystems sind im folgenden einzeln aufgeführt:

- Das System befindet sich im isothermen, isobaren sowie stationären Zustand.

- Das beobachtete Stoffsystem wird als ein Zweiphasensystem dargestellt. Die Flüssigkeit (*Index L*) verteilt sich dispers als Tropfen in der gasförmigen Dampfphase (*Index G*).
- Bei den Flüssigkeitstropfen wird von Kugelsymmetrie ausgegangen.
- Koaleszenz sowie Desintegration der Tropfen wird vernachlässigt.
- Der mittlere Tropfenradius R ist während des Stoffaustauschs unveränderlich.
- Mit Ausnahme der zu entfernenden Komponente verdampft keine Flüssigkeit, und es kondensiert kein Dampf bereits im Reaktor. Das Phasenverhältnis bleibt konstant:

$$\eta = \frac{V_L}{V_G} \quad (3-1)$$

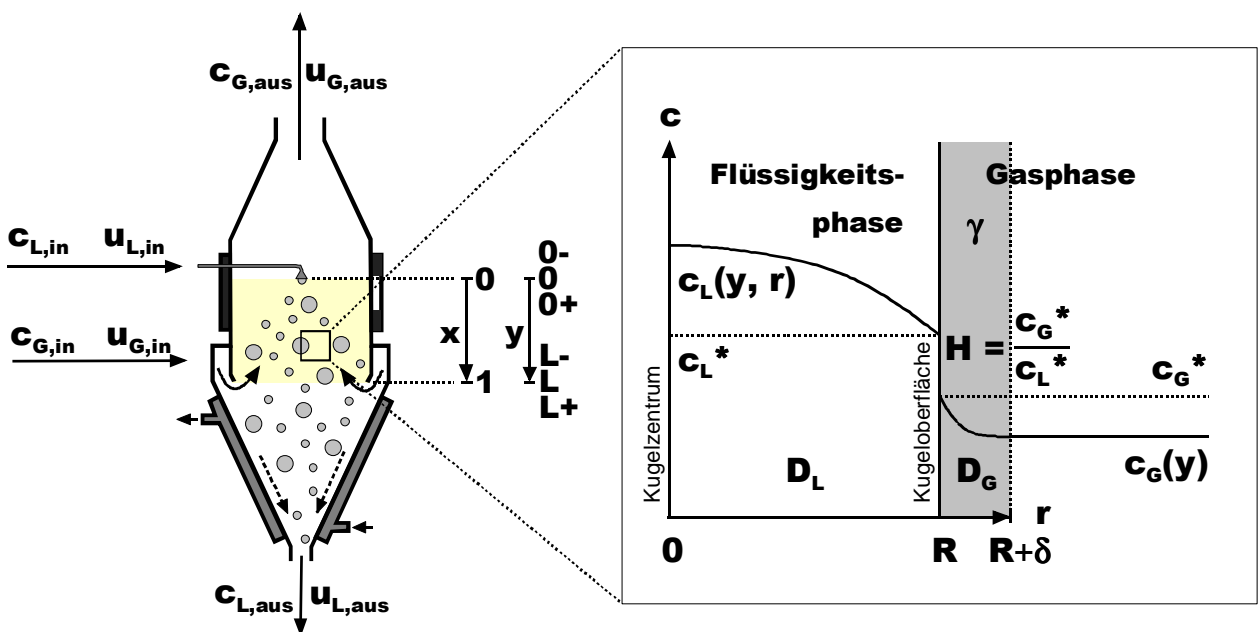


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Stoffaustausches im Aerosol-Gegenstromreaktor

Die bei der Desodorierung veranschlagten Stofftransportphänomene sind graphisch in *Abbildung 3-7* dargestellt und lauten im einzelnen wie folgt:

- Chemische Reaktionen werden ausgeschlossen.

- Innerhalb der Flüssigkeitstropfen erfolgt der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion nach dem *zweiten Fick'schen* Gesetz. Unter Berücksichtigung der Kugelsymmetrie und Einsatz des Diffusionskoeffizienten D_L resultiert:

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \left[\frac{\partial^2 c_L}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_L}{\partial r} \right] \quad (3-2)$$

- An der Phasengrenze zwischen Flüssigkeits- und Gasphase gilt, in Anlehnung an die Zweifilmtheorie von *Lewis* und *Whitman* [Lewis 1924], das *Nernst'sche* Verteilungsgesetz. Für den Verteilungskoeffizienten H gilt:

$$H = \frac{c_G^*}{c_L^*} \quad (3-3)$$

- Um den Flüssigkeitstropfen bildet sich gaseitig ein laminarer Grenzfilm (*LGF*) der Dicke δ aus. Der Stofftransport kann analog zu dem im Flüssigkeitstropfen durch das *zweite Fick'sche* Gesetz beschrieben werden.

Ein Aerosol-Gegenstromreaktor bildet das Kernstück für die Desodorierung, für dessen mathematische Beschreibung aufgrund seiner Charakteristika folgende Annahmen gemacht werden:

- Der Bereich zwischen Düse und Dampfingängen bildet den Bilanzraum (in *Abbildung 3-7* farbig unterlegt). Wegen der Aufwirbelung des Aerosols, was visuell im Experiment festgestellt wurde, stellt dies nach Auffassung des Autors eine gute Näherung dar.
- Die Flüssigkeitstropfen als auch die Gasphase sind radial gleichverteilt.
- Die Flüssigkeitsphase hat hinsichtlich des Stofftransports eine Quelle durch Konvektion in den Bilanzraum und eine Senke einerseits durch Konvektion aus dem Bilanzraum sowie andererseits durch Stoffaustausch mit der Gasphase.
- Der Gasphase unterliegt beim Stofftransport einer Quelle durch Stoffaustausch mit der Flüssigkeitsphase sowie einer Senke durch Konvektion aus dem Bilanzraum.
- Dem Reaktor wird eine mit der zu entfernenden Komponente unbelastete Gasphase zugeführt ($c_{G,in} = 0$).

3.4 Reaktormodell

Wie bereits angeführt, stellt *Abbildung 3-7* den Aerosol-Gegenstromreaktor schematisch dar. Hinsichtlich der Bilanzierung der Desodorierung wird der Stofftransport einerseits innerhalb der Flüssigkeitstropfen (*r-Richtung*) sowie andererseits entlang der Strömungsachse (*y-Richtung*) beschrieben.

◆ Bilanz der Flüssigkeitsphase ($0 < y < L$, $0 < r < R$)

Zur Beschreibung des Stofftransports der Flüssigkeitstropfen (*y-Richtung*) wird das Dispersionsmodell gewählt (*Kapitel 2.3*). Es werden der diesbezügliche Dispersionskoeffizient E_L als auch die lineare Strömungsgeschwindigkeit der Partikelphase w_L eingeführt. Der Stofftransport innerhalb der Flüssigkeitstropfen (*r-Richtung*) erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Die zeitliche Änderung der Stoffmenge setzt sich additiv aus der Änderung infolge von Dispersion, Konvektion der Partikelphase sowie Diffusion in den Tropfen zusammen. Da es sich um ein stationäres Profil handelt, ist die zeitliche Änderung insgesamt gleich Null:

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = 0 = E_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial y^2} - w_L \frac{\partial c_L}{\partial y} + D_L \left[\frac{\partial^2 c_L}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_L}{\partial r} \right] \quad (3-4)$$

◆ Randbedingungen der Flüssigkeitsphase

An der Stelle $y = 0$ tritt die Flüssigkeit mit der Konzentration $c_L(0-)$ in den Reaktor ein. Wird dabei als Randbedingung für den Flüssigkeitseingang ($y = 0$) von einer außerhalb nicht rückvermischten Strömung ausgegangen, so resultiert unter Berücksichtigung der reaktorseitigen Konzentration $c_L(0+)$ der folgende Ausdruck:

$$\frac{E_L}{w_L} \cdot \frac{\partial c_L}{\partial y} - c_L(0+) = -c_L(0-), \quad y = 0. \quad (3-5)$$

Die Konzentration c_L wird nach Verlassen des Reaktors $y > L$ als konstant angenommen. Somit folgt:

$$\frac{\partial c_L}{\partial y} = 0, \quad y = L. \quad (3-6)$$

Am Kugelmittelpunkt $r = 0$ des Flüssigkeitstropfens ist die Änderung der Konzentration nicht richtungsabhängig. Es gilt:

$$\frac{\partial c_L}{\partial r} = 0, \quad r = 0. \quad (3-7)$$

◆ Übergangsbedingung

An der Partikeloberfläche $r = R$ ist der flüssigkeitsseitige Diffusionsstrom der zu entfernenden Komponente gleich dem Diffusionsstrom im laminaren Grenzfilm unmittelbar oberhalb der Tropfenoberfläche. Es gilt:

$$D_L \cdot \frac{\partial c_L}{\partial r}(R-) = D_G \frac{\partial c_G}{\partial r}(R+), \quad r = R. \quad (3-8)$$

◆ Bilanz der Gasphase

Bei der Beschreibung des Stofftransports in der Gasphase wird ebenfalls auf das Dispersionsmodell zurückgegriffen. Somit gilt analog zur Flüssigkeitsphase:

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = 0 = E_G \frac{\partial^2 c_G}{\partial y^2} + w_G \frac{\partial c_G}{\partial y} - \frac{A_G}{V_G} D_G \frac{\partial c_G}{\partial r}(R + \delta) \quad (3-9)$$

◆ Randbedingungen der Gasphase:

Nach Verlassen des Reaktors am Dampfausgang ($y = 0$) ändert sich die Konzentration des Gases nicht mehr. Es folgt:

$$\frac{\partial c_G}{\partial y} = 0, \quad y = 0. \quad (3-10)$$

An der Stelle $y = L$ tritt der Dampf mit der Konzentration $c_G(L+) = 0$ in den Reaktor ein. Als Randbedingung für den Dampfeingang ($y = L$) resultiert für den Fall einer außerhalb nicht rückvermischten Strömung bei einer reaktorseitigen Konzentration $c_G(L-)$ der folgende Ausdruck:

$$\frac{E_G}{w_G} \cdot \frac{\partial c_G}{\partial y} + c_G(L-) = c_G(L+) = 0, \quad y = L. \quad (3-11)$$

Vereinfachung

Der Konzentrationsverlauf im Grenzfilm wird bestimmt durch instationäre Diffusion in ihm selbst und durch die Bedingungen an seinen Rändern. Um den mathematischen Aufwand zu minimieren, wird die beschreibende Differentialgleichung für diesen Bilanzraum durch eine algebraische Funktion angenähert.

$$c_G(y,r) = \frac{\alpha}{r} + \beta, \quad (3-12)$$

wobei die Koeffizienten α und β eingeführt werden.

Randbedingungen:

$$H \cdot c_L(y,R-) = c_G(y,R+) = \frac{\alpha}{R} + \beta, \quad r = R. \quad (3-13)$$

$$c_G(y,R+\delta) = \frac{\alpha}{R+\delta} + \beta. \quad r = R + \delta. \quad (3-14)$$

Durch Subtraktion der Gleichung (3-14) von (3-13) sowie anschließendem Umstellen ergibt sich:

$$\alpha = \frac{R(R+\delta)}{\delta} (H \cdot c_L(y,R-) - c_G(R+\delta)). \quad (3-15)$$

Nach Differentiation der Gleichung (3-12) und Substitution folgt:

$$\frac{\partial c_G(y,r)}{\partial r} = -\frac{\alpha}{r^2} = \frac{R(R+\delta)}{r^2 \delta} (c_G(y) - H \cdot c_L(y,R-)). \quad (3-16)$$

Nach Einsetzen der Gleichung (3-16) in (3-8) resultiert das Ergebnis für die Bilanz in der laminaren Grenzschicht:

$$D_L \frac{\partial c_L(y,R-)}{\partial r} = \frac{D_G(R+\delta)}{R\delta} (c_G(y) - H \cdot c_L(y,R-)) \quad (3-17)$$

Normierung und Substitutionen

Für die Aufstellung der normierten Modell-Gleichungen werden zur besseren mathematischen Beschreibung folgende Normierungen vorgenommen sowie Parameter substituiert:

- Normierung auf die Eingangskonzentrationen $c_{L,in}$:

$$u_L = \frac{c_L}{c_{L,in}}, \quad (3-18) \quad u_G = \frac{c_G}{c_{L,in}}. \quad (3-19)$$

- Normierung auf die Reaktorhöhe L und den Partikelradius R :

$$x = \frac{y}{L}, \quad (3-20) \quad z = \frac{r}{R}. \quad (3-21)$$

- Bodenstein-Zahlen Bo_L und Bo_G :

$$Bo_L = \frac{w_L \cdot L}{E_L}, \quad (3-22) \quad Bo_G = \frac{w_G \cdot L}{E_G}. \quad (3-23)$$

- Phasenverhältnis im Reaktor η sowie Diffusionszeit τ_{diff} :

$$\eta = \frac{V_L}{V_G}, \quad (3-24) \quad \tau_{diff} = \frac{R^2}{D_L}. \quad (3-25)$$

- Relative Flüssigkeitstropfenverweilzeit σ sowie relative Dampfverweilzeit ρ :

$$\sigma = \frac{\tau_L}{\tau_{diff}}, \quad (3-26) \quad \rho = \frac{\tau_G}{\tau_{diff}}. \quad (3-27)$$

- Stofftransport-Leitwert γ :

$$\gamma = \frac{D_G}{D_L} \left(1 + \frac{R}{\delta} \right). \quad (3-28)$$

Dieser Parameter, der Auskunft über den Umfang des Stofftransports gibt, berücksichtigt die Kugelform der Flüssigkeitstropfen.

Normierte Modell-Gleichungen

Nach Berücksichtigung der Normierungen sowie Substitutionen gemäß der Gleichungen (3-18) bis (3-28) resultieren für die Modell-Gleichungen (3-4) bis (3-11) die wie folgt genannten mathematischen Zusammenhänge:

◆ Bilanz der Flüssigkeitsphase ($0 < x < 1$, $0 < z < 1$):

$$0 = \frac{1}{Bo_L} \frac{\partial^2 u_L}{\partial x^2} - \frac{\partial u_L}{\partial x} + \sigma \left[\frac{\partial^2 u_L}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial u_L}{\partial z} \right] \quad (3-29)$$

◆ Randbedingungen der Flüssigkeitsphase:

$$\frac{1}{Bo_L} \frac{\partial u_L}{\partial x} - u_L = -u_{L,in} = -1, \quad x = 0. \quad (3-30)$$

$$\frac{\partial u_L}{\partial x} = 0, \quad x = 1. \quad (3-31)$$

$$\frac{\partial u(x, 0)}{\partial z} = 0, \quad z = 0. \quad (3-32)$$

$$\frac{\partial u(x, 1)}{\partial z} = \gamma (u_G - u(x, 1) \cdot H), \quad z = 1. \quad (3-33)$$

◆ Bilanz der Gasphase ($r \geq R + \delta$):

$$0 = \frac{1}{Bo_G} \frac{\partial^2 u_G}{\partial x^2} + \frac{\partial u_G}{\partial x} - 3\eta\gamma\rho(u_G - u(x,1) \cdot H) \quad (3-34)$$

◆ Randbedingungen der Gasphase:

$$\frac{\partial u_G}{\partial x} = 0, \quad x = 0. \quad (3-35)$$

$$\frac{1}{Bo_G} \frac{\partial u_g}{\partial x} + u_G = u_{G,in} = 0, \quad x = 1. \quad (3-36)$$

Diskretisierung

Bei dem vorliegenden Problem besteht eine Abhängigkeit der Konzentration zum einen in Richtung der Reaktorhöhe (*y- bzw. x-Richtung*) sowie zum anderen in Richtung des Partikelradius (*r- bzw. z-Richtung*). Zur Überführung des *partiellen* Differential-Gleichungssystems zweiter Ordnung in ein *gewöhnliches* Differential-Gleichungssystem zweiter Ordnung wird in Richtung des Partikelradius diskretisiert. Die im folgenden genannten Gleichungen werden numerisch unter Verwendung der *FORTRAN*-Routine *D02RAF* der Firma *NAG* [Pereyra 1979] gelöst (absoluter Fehler $\leq 5 \cdot 10^{-3}$). Dieses Programm verwendet im Zuge der Berechnungen die *Newton*-Iteration sowie *Jacobi*-Matrizen. Diesbezüglich wird die Laufvariable *i* eingeführt. Die Anzahl der diskreten Punkte über den Radius wird durch *N* repräsentiert.

Es gilt für $0 \leq x \leq 1$:

* $i = 0$ *Zentrum der Kugel*

$$0 = \frac{1}{Bo_L} \frac{\partial^2 u_0(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial u_0(x)}{\partial x} + 6N^2 \sigma (u_1(x) - u_0(x)), \quad (3-37)$$

* $i = 1 \dots N-1$ *innerhalb der Partikel-Kugel*

$$0 = \frac{1}{Bo_L} \frac{\partial^2 u_i(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial u_i(x)}{\partial x} + \quad (3-38)$$

$$N^2 \sigma \left(\left(1 + \frac{1}{i}\right) u_{i+1}(x) + \left(1 - \frac{1}{i}\right) u_{i-1}(x) - 2u_i(x) \right).$$

* $i = N$ *Kugeloberfläche*

$$0 = \frac{1}{Bo_L} \frac{\partial^2 u_N(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial u_N(x)}{\partial x} + \quad (3-39)$$

$$N^2 \sigma \left(\frac{8u_{N-1}(x) - u_{N-2}(x) - 7u_N(x)}{2} \right) +$$

$$\sigma(2 + 3N) \gamma (u_{N+1}(x) - u_N(x) \cdot H).$$

* $i = N+1$ *in der Gasphase*

$$0 = \frac{1}{Bo_G} \frac{\partial^2 u_{N+1}(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial u_{N+1}(x)}{\partial x} - \quad (3-40)$$

$$3\eta\gamma\rho(u_{N+1}(x) - u_N(x) \cdot H)$$

Die Randbedingungen reduzieren sich somit auf:

* $i = 0 \dots N$

$$\frac{1}{Bo_L} \frac{\partial u_i(0)}{\partial x} - u_i(0) = -1, \quad x = 0. \quad (3-41)$$

$$\frac{\partial u_i(1)}{\partial x} = 0, \quad x = 1. \quad (3-42)$$

* $i = N+1$

$$\frac{\partial u_{N+1}(0)}{\partial x} = 0, \quad x = 0. \quad (3-43)$$

$$\frac{1}{Bo_G} \frac{\partial u_{N+1}(1)}{\partial x} + u_{N+1}(1) = 0, \quad x = 1. \quad (3-44)$$

3.5 Parameterermittlung

3.5.1 Verteilungskoeffizienten

Ein für die Modellierung besonders wichtiger Parameter ist der Verteilungskoeffizient H , der einen sensitiven Einfluss auf das Desodorierungsergebnis hat. Er ist in *Kapitel 3.3* als Quotient der Gas- und Flüssigkeitskonzentration der zu entfernenden Komponente definiert:

$$H = \frac{c_G^*}{c_L^*} \quad (3-3)$$

Die experimentelle Bestimmung dieses Parameters erfolgt konzentrationsabhängig in einer eigens für diese Anwendung entwickelten Apparatur (*Abbildung 3-8*). Eine temperierbare Blasensäule wird ausschließlich mit reinem VE-Wasser befüllt. Eingespeist wird ein in verschiedenen Verhältnissen gemischter Strom aus cyclohexanon- und wasserdampfgesättigter Luft. Das Cyclohexanon wird im vorgelegten VE-Wasser der Blasensäule absorbiert, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Konzentration in der Flüssigkeit und in den Gasblasen bzw. in der Gasphase oberhalb der Flüssigkeit einstellt. Die Konzentration der Gasphase wird mittels eines Flammenionisationsdetektors (*FID*) bestimmt; die der Flüssigkeit wird nach Probennahme ultraviolettspektroskopisch (*UV*) ermittelt.

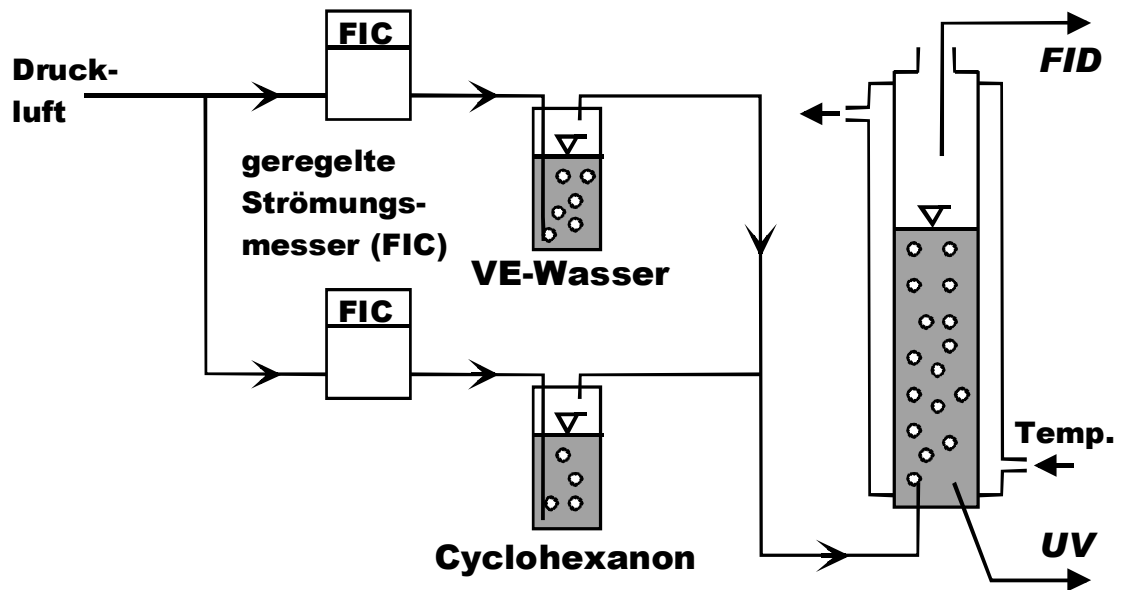


Abbildung 3-8: Ermittlung von Verteilungskoeffizienten zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase

Der Verteilungskoeffizient H ist in Abhängigkeit des Massenanteils an Cyclohexanon in der Flüssigkeit im für die Desodorierung relevanten Bereich bei 56 °C (Abbildung 3-9) sowie bei 20 °C (Abbildung 3-10) aufgetragen. Die experimentellen Werte werden als Symbole dargestellt; für die Ermittlung einer Verteilungskoeffizientenfunktion $H(w_L)$ wird für die Anpassung vom folgenden Funktionstyp ausgegangen:

$$H(w_L) = A + B \cdot e^{-C \cdot w_L} - D \cdot w_L \quad (3-45)$$

Die Koeffizienten A und D beschreiben in dieser Funktion vorrangig den Bereich höherer Konzentrationen; während B und C im wesentlichen für das Gebiet niedrigerer Konzentrationen von Interesse sind.

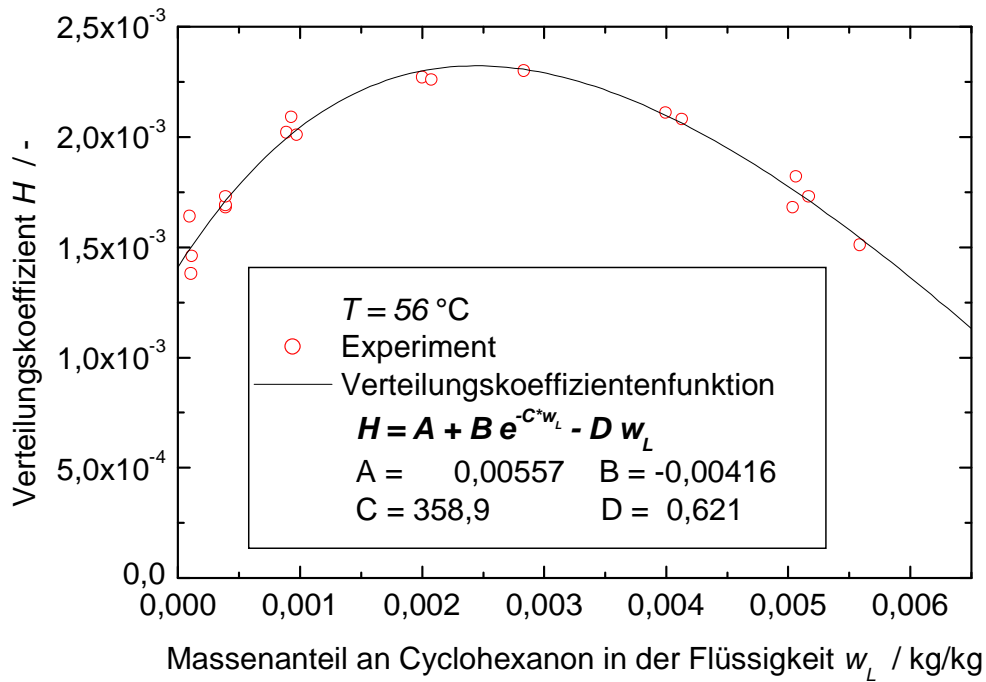


Abbildung 3-9: Verteilungskoeffizient H in Abhängigkeit des Massenanteils an Cyclohexanon in der Flüssigkeit bei 56 °C

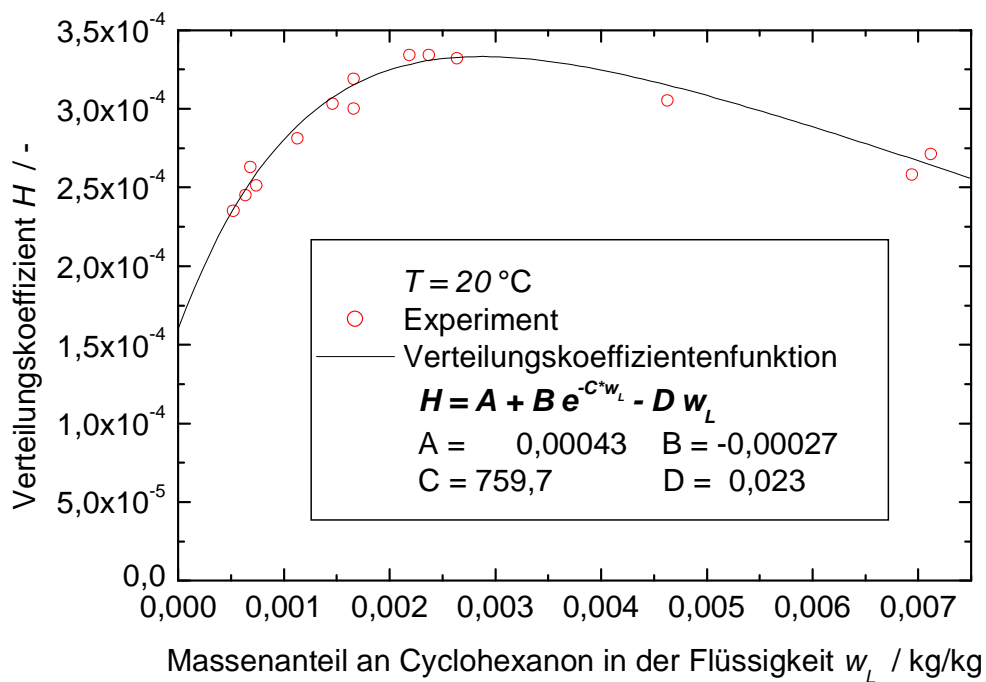


Abbildung 3-10: Verteilungskoeffizient H in Abhängigkeit des Massenanteils an Cyclohexanon in der Flüssigkeit bei 20 °C

3.5.2 Verweilzeit und Bodensteinzahl der Flüssigkeit

Insbesondere die Verweilzeit der Flüssigkeit τ_L ist ebenfalls ein für die Modellierung bedeutender Parameter und schwer abzuschätzen, daher wird dieser in Verbindung mit einem weiteren hydrodynamischen Parameter – der *Bodenstein-Zahl* der Flüssigkeitsphase Bo_L – experimentell bestimmt. Als Flüssigkeitsphase wird VE-Wasser, als Markierungssubstanz wird eine *KCl*-Lösung verwendet, die als *Dirac*-Impuls unmittelbar vor der Düse auf die Flüssigkeit aufgegeben wird (*Abbildung 3-11*). Nach Verlassen des Reaktors wird direkt unterhalb des Reaktorsumpfs *online* die Leitfähigkeit der Flüssigkeit als Funktion der Zeit bestimmt.

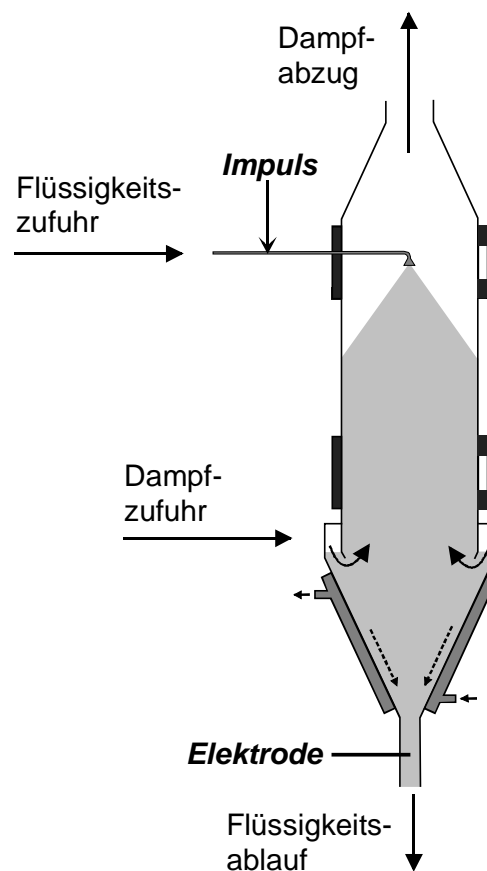


Abbildung 3-11: Bestimmung der Verweilzeit der Flüssigkeit τ_L sowie der Bodenstein-Zahl Bo_L im Aerosol-Gegenstromreaktor

Die Zeit von der Einspritzstelle bis zur Düse wird bei Kenntnis des Flüssigkeitsvolumenstroms \dot{V}_L sowie des Leitungsdurchmessers berechnet und gutgeschrieben. Ferner wird innerhalb der Leitung von nicht rückvermischter Pfropfenströmung ausgegangen. Die gewonnenen Daten werden unter Verwendung der Gleichung (2-23) des Dispersionsmodells (*Kapitel 2.3*) angepasst. Untersucht werden die 70°-Düse an beiden sowie die 30°-Düse an der oberen Position im Reaktor. Der Dampfmassenstrom beläuft sich dabei von $\dot{m}_G = 0, 1, 2$ bis 4 kg/h . Als Temperatur/Druck-Parameterpaar werden $T = 56 \text{ °C}$ und $p = 150 \text{ mbar}$

sowie $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 35\text{ mbar}$ verwendet. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3-1* zusammengefasst:

	$Bo_L / -$	τ_L / s
70°-Düse, oben	15	36
30°-Düse, oben	15	29
70°-Düse, unten	15	21

Tabelle 3-1: Experimentell ermittelte hydrodynamische Parameter des Aerosol-Gegenstromreaktors

Sowohl die Verweilzeit τ_L als auch die *Bodenstein-Zahl* der Flüssigkeitsphase Bo_L sind im untersuchten Bereich unabhängig vom Dampfmassenstrom \dot{m}_G sowie von der Temperatur T und dem korrelierenden Druck p . Die *Bodenstein-Zahl* ist darüber hinaus unabhängig vom Düsenstreu kegel und der –position.

3.5.3 Lebensdauer der Flüssigkeitstropfen: Anwendung von CFD

Wie bereits im *Kapitel 3.5.2* erwähnt, ist die Verweilzeit der Flüssigkeit τ_L ein wichtiger Parameter für die Modellierung. Das Modell geht dabei über den gesamten Zeitraum von der Existenz von Tropfen aus, die eine für den Stoffaustausch notwendige große spezifische Oberfläche bereitstellen. Prallen jedoch die Tropfen an eine Wandung, so ist davon auszugehen, dass die Tropfen zerstört werden und die Flüssigkeit als Film abfließt, der eine erheblich kleinere spezifische Oberfläche aufweist. Als Verweilzeit der Flüssigkeit τ_L wird experimentell jedoch stets die Summe aus der Abfließzeit des Films sowie der Lebensdauer der Tropfen bestimmt. Eine Möglichkeit zur Ermittlung einer der beiden Zeiten getrennt voneinander ist experimentell nicht bekannt. Daher werden zur Bestimmung der Lebensdauer der Tropfen Methoden der numerischen Strömungssimulation (*Computational Fluid Dynamics*) herangezogen.

Das angewendete *Euler-Lagrange-Modell*

Einsatz findet die Strömungssimulationssoftware *CFX-4.2* von der Firma AEA Technology plc, Harwell, U.K. [*Pre-processing 1997, Solver 1997, Post-processing 1997*]. Aufbauend auf diesbezüglich erste Resultate einer Diplomarbeit (*Tabelle 3-2*) [*Iglauer 1998*] wird ein *Euler-Lagrange-Ansatz* zur Beschreibung des Reaktors verwendet (*Kapitel 2.2.3*). Die Gasphase wird als Kontinuum behandelt und daher nach der *Euler-Methode* berechnet. Die Flüssigkeitsphase wird als dispers betrachtet, demzufolge werden für die einzelnen Tropfen Partikeltrajektorien nach dem *Particle-Transport-Modell* ermittelt, welches in *CFX-4.2* als *Lagrange-Methode* aufzufassen ist (*Abbildung 3-15*).

	Bo_L^{CFD} / -	τ_L^{CFD} / s
70°-Düse, oben	25	8,6

Tabelle 3-2: Berechnete hydrodynamische Parameter des Aerosol-Gegenstromreaktors nach Iglauer [Iglauer 1998]

Die Strömung wird als inkompressibel angesehen, so dass die Dichte der Gasphase ρ_G konstant ist. Die Gasgeschwindigkeiten der drei Raumrichtungen $\underline{u}_G = (u_G, v_G, w_G)^T$ sowie der Druck der Gasphase p_G werden berechnet. Turbulenz wird durch Verwendung des k - ε -Modells berücksichtigt.

Das *Particle-Transport*-Modell trifft folgende Annahmen:

- Die Partikel sind kugelförmig und homogen.
- Die Massenbilanz der Partikel wird nicht berücksichtigt.
- Effekte zwischen den Partikeln werden vernachlässigt.
- Die *Mach*-Zahl Ma beschreibt das Verhältnis von Strömungs- zu Schallgeschwindigkeit: Kompressible Fluide werden bei $Ma < 0,3$ wie inkompressible Fluide betrachtet, was in der Strömungsmechanik im Allgemeinen gängige Praxis ist [Birtigh 2000]. Für $Ma > 0,3$ ist die Widerstandsbeiziffer Ψ eine Funktion sowohl von der *Reynolds*-Zahl Re als auch von der *Mach*-Zahl Ma : $\Psi = f(Re, Ma)$ [Iglauer 1998].

Zur Lösung werden zuerst die partiellen Differentialgleichungen der kontinuierlichen Phase betrachtet, daraufhin werden die gewöhnlichen Differentialgleichungen der dispersen Partikelphase gelöst. Es wird somit eine zusätzliche Iterationsschleife innerhalb der Gasphase durchlaufen: Geschieht dies einmal, so wird *keine* Einwirkung der dispersen auf die kontinuierliche Phase erfasst. Beim mehrmaligen Durchführen dieser Schleife wird der Einfluss der Partikel auf die kontinuierliche Gasphase berücksichtigt.

Geometrieerzeugung und Rechengitter

Die topologische Struktur des Aerosol-Gegenstromreaktors (Abbildung 3-12) wird mit *CFX-Meshbuild* [Pre-processing 1997] erzeugt. Die tangentialen Dampfeingänge befinden sich an den Positionen **b** und **c**. Der Ausgang am Reaktorkopf ist an der Stelle **d** und am Reaktorsumpf bei **a** zu finden. Die Reaktorlängsachse liegt in Richtung der x -Achse; u ist die zugehörige Geschwindigkeitskomponente. Die y - und z -Achse liegen in der Querschnittsebene, v und w sind die entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten. Das verwendete Rechengitter ist ein blockstrukturiertes H-Gitter [Iglauer 1998] und besteht aus 73 Blöcken

mit insgesamt 7800 Zellen. Die Toleranz bei der Gittererzeugung beträgt $6,95 \cdot 10^{-6} m$. Zur Veranschaulichung ist ein Längsschnitt (Abbildung 3-13) sowie ein Querschnitt in Höhe der Dampfeingänge (Abbildung 3-14) dargestellt. Das Gitter besteht im zylindrischen Teil oberhalb der Dampfeingänge aus fünf Blöcken. Die Zellen erreichen somit eine hohe mittlere Orthogonalität. Aufgrund der baulichen Gegebenheiten geht die 5-Blockstruktur im Bereich der Dampfmanschette im zylindrischen Teil in eine 9-Blockstruktur – unter Einbeziehung der Dampfeinlässe sogar in eine 11-Blockstruktur – über. Die Zellen im Bereich der Manschettenelemente sind vergleichsweise stark verzerrt, was aus der Geometrie und der Verwendung eines strukturierten Gitters resultiert. Diese Verzerrung muss unter den vorliegenden Gegebenheiten in Kauf genommen werden, obwohl dies zu Konvergenzproblemen führen kann.

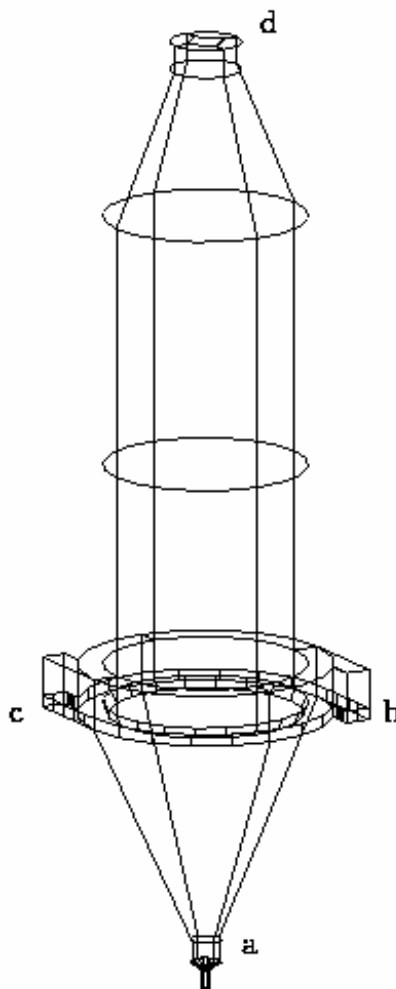


Abbildung 3-12: Topologie des Aerosol-Gegenstromreaktors

Im Rahmen der eingangs erwähnten Diplomarbeit [Iglauer 1998] wurde aufgrund der vergleichsweise hohen Strömungsgeschwindigkeit der Partikel im Einsprühbereich des Reaktors der Einfluss einer Gitterverfeinerung untersucht. Aus der höheren Auflösung resultierte lediglich ein höherer Rechenaufwand, es wurden jedoch *keine* vom nicht-adaptierten Gitter abweichenden Ergebnisse erzielt. Das nicht-adaptierte Gitter ist somit für die strömungsmechanische Beschreibung des Aerosol-Gegenstromreaktors hinreichend.

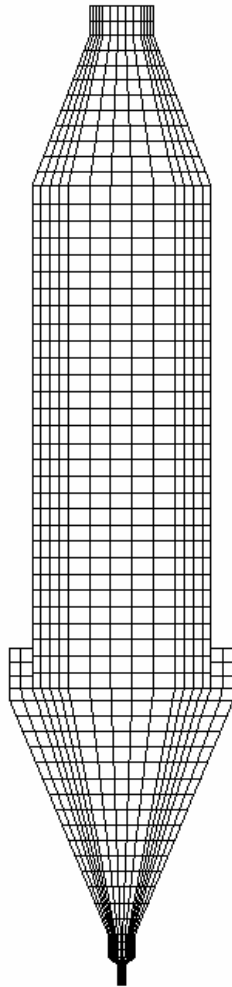
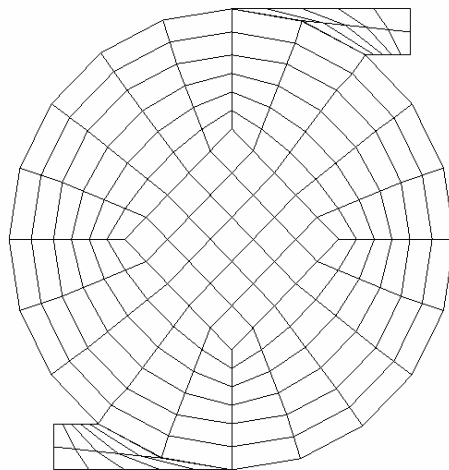


Abbildung 3-13: Gitter des Aerosol-Gegenstromreaktors: Längsschnitt



*Abbildung 3-14: Gitter des Aerosol-Gegenstromreaktors:
Querschnitt im Bereich der tangentialen Dampfeingänge*

Die Darstellung der Geometrie unter Verwendung eines O-Gitters verspricht zwar eine höhere mittlere Orthogonalität der Zellen im zylindrischen Teil und ist darüber hinaus rotationssymmetrisch zur Hauptströmungsachse, als nachteilig ist jedoch eine nicht vermeidbare

Singularität im Zentrum dieser Achse zu bewerten, wo auch die Einsprühstelle zu finden wäre. Ferner ist es nicht möglich die Dampfingänge darzustellen und allein daher eignet sich diese Variante nicht für die Simulation [Iglauer 1998].

Randbedingungen und Parameter

An den Dampfingängen wird jeweils die Lineargeschwindigkeit des Dampfes vorgegeben, die sich aus den jeweiligen Dampfmassenströmen, dem Druck und der Temperatur im Reaktor sowie der Dampfeinlassquerschnittsfläche ergibt. Diesbezüglich findet die *Dirichlet*-Randbedingung Anwendung (Gleichung (2-4)).

An den Ausgängen am Reaktorkopf und –sumpf wird über den Massenfluss bilanziert, wobei Dampf den Reaktor nur über Kopf verlassen darf, was auch physikalisch sinnvoll ist. An diesen Stellen wird die *Neumann*-Randbedingung gesetzt (Gleichung (2-5)).

Nach Festlegung der Geometrie, des Rechengitters sowie der Ein- und Ausströmrandbedingungen werden die für die Strömungssimulation relevanten mathematischen und physikalischen Parameter vorgegeben (Tabelle 3-3):

Parameter	Definition und Wert	Quelle
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \frac{m}{s^2}$	
abgeschätzte Dichte der kontinuierlichen Gasphase nach dem <i>idealen Gasgesetz</i>	$\rho_G = 0,023 \frac{kg}{m^3}$	[Atkins 1990]
abgeschätzte Viskosität der kontinuierlichen Gasphase nach <i>Hirschfelder</i>	$\eta_G = 2,63 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot s}$	[Jakubith 1998, Reid 1987]
Anzahl der zu berechnenden Partikeltrajektorien	1500	
Anzahl der Iterationsschritte innerhalb des <i>Particle-Transport</i> -Modells	100	
Dichte der dispersen Flüssigkeitsphase	$\rho_G = 1000 \frac{kg}{m^3}$	[Jakubith 1992]
Zeitschrittweite (<i>false time step</i>)	$< 10^{-5} s$	
Anzahl der Iterationsschritte zur Berechnung der kontinuierlichen Gasphase	25	
Toleranz bei der Massenbilanz	$10^{-6} kg$	

Tabelle 3-3: Parameter für die strömungsmechanische Beschreibung des Aerosol-Gegenstromreaktors in CFX-4.2

Die Flüssigkeitstropfen werden mit dem entsprechenden Streukegel gleichverteilt über den Querschnitt unter Verwendung der *User-Fortran-Routine USRPBC* mit einer Lineargeschwindigkeit von $w_L = 14,1 \text{ m/s}$ aufgegeben. Trifft ein Flüssigkeitspartikel auf eine Wand, so bleibt es haften und die sich ergebende Lebensdauer wird unter Verwendung der *User-Fortran-Routine USRPBM* herausgeschrieben. Über die *User-Fortran-Routine USRDRG* kann die Strömungswiderstandsbeiziffer Ψ über beliebige, gewöhnlich empirische Modelle beschrieben werden. Dies wirkt sich im Rahmen dieser Berechnungen jedoch lediglich marginal aus. Die berechneten Partikeltrajektorien einer exemplarischen Simulation sind in *Abbildung 3-15* dargestellt:

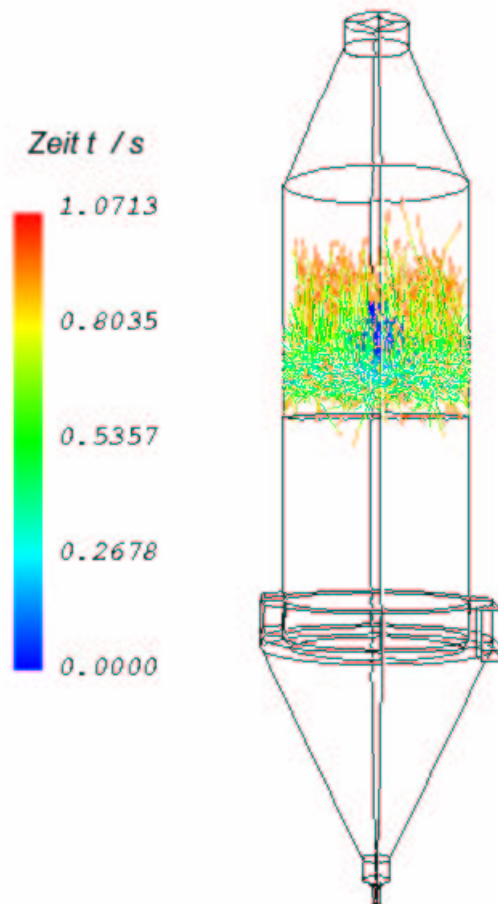


Abbildung 3-15: Lebensdauer der Flüssigkeitstropfen τ_L^{Life} im Aerosol-Gegenstromreaktor berechnet mit CFX-4.2

Die dimensionsbehafteten Residuen können jeweils als Summe der Fehler über alle Zellen verstanden werden und geben Auskunft über die Güte der Berechnung (*Tabelle 3-4*). Die Residuen für k und ε liegen in einem akzeptablen Rahmen, die der Geschwindigkeitskomponenten u , v und w bereits in einem guten Bereich. Die strömungsmechanisch zentrale Zustandsgröße ist die Masse m [*Solver 1997*]; das zugehörige Residuum ist sehr klein. Somit kann insgesamt von guter Konvergenz gesprochen werden.

Zustandsgröße	dimensionsbehaftetes Residuum
ε	$< 10^0 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^4$
k	$< 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^3$
u	$< 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$
v	$< 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$
w	$< 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$
m	$< 10^{-7} \text{ kg} / \text{s}$

Tabelle 3-4: Residuen bei der strömungsmechanischen Beschreibung des Aerosol-Gegenstromreaktors in CFX-4.2

Die für die verschiedenen Düsenstreukegel und –positionen ermittelten Lebensdauern der Flüssigkeitstropfen τ_L^{Life} sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst:

	τ_L^{Life} / s
70°-Düse, oben	0,4
30°-Düse, oben	0,5
70°-Düse, unten	0,4

Tabelle 3-5: Berechnete Lebensdauer der Flüssigkeitstropfen im Aerosol- Gegenstromreaktor

Es fällt auf, dass die Lebensdauern der Flüssigkeitstropfen τ_L^{Life} erheblich kleiner als die Verweilzeiten der Flüssigkeitsphase τ_L sind. Ferner liegen die Lebensdauern in guter Näherung unabhängig vom Düsenstreukegel und –position in der gleichen Größenordnung.

3.6 Simulationsergebnisse und Diskussion

Die unter Verwendung des in Kapitel 3.4 hergeleiteten Reaktormodells berechneten Resultate werden mit den experimentell ermittelten verglichen. Die berücksichtigten Parameter zur Lösung des Randwertproblems sind in den Tabelle 7-1 und Tabelle 7-2 zusammengefasst. Um die experimentellen Ergebnisse untereinander wie auch mit den berechneten vergleichen zu können, wird im Folgenden der Umsatz U gegen den Dampfmassenstrom \dot{m}_G aufgetragen. Der Umsatz U entspricht dem Anteil des Entfernten im Verhältnis zu dem zu Beginn Vorhandenen und ist wie folgt definiert:

$$U = 1 - \frac{c_L}{c_{L,in}} \tag{3-46}$$

3.6.1 Vergleich: Experimente – Modell bei 56 °C

Die erste Versuchfolge wird bei einer Temperatur von $T = 56\text{ °C}$ sowie einem korrelierenden Druck von $p = 150\text{ mbar}$ durchgeführt. Der Flüssigkeitsvolumenstrom wird auf $\dot{V}_L = 10\text{ L/h}$ konstant gehalten. Bei der Darstellung des Umsatzes U gegen den Dampfmassenstrom \dot{m}_G sind die experimentellen Daten als Symbole, die berechneten Resultate als Kurve aufgetragen (Abbildung 3-16).

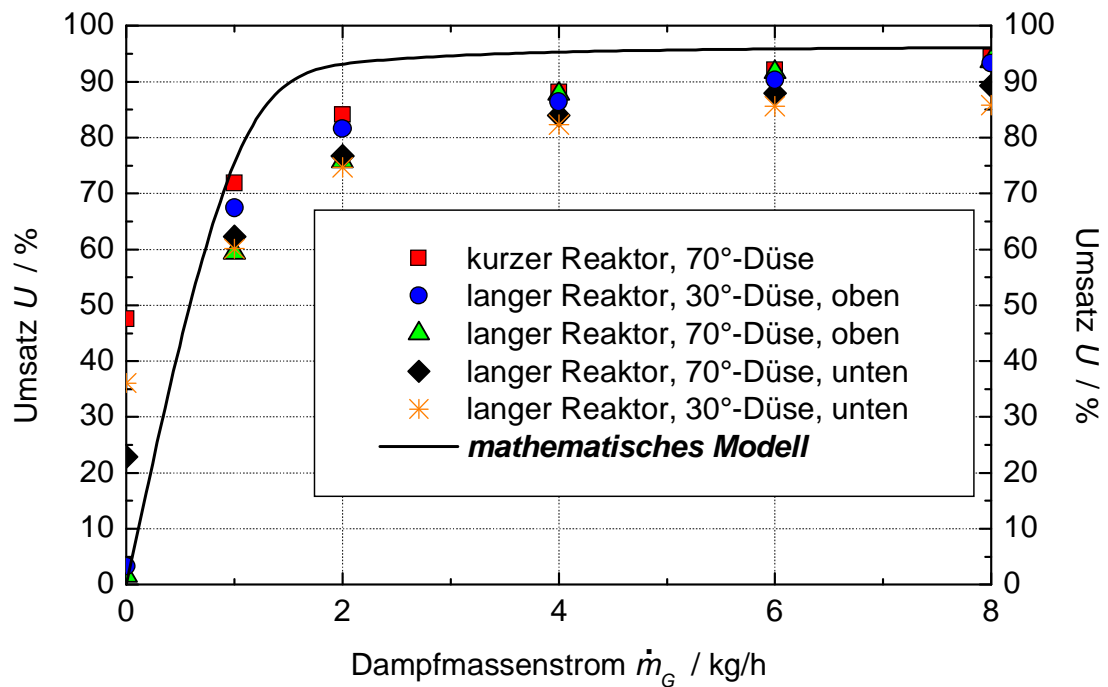


Abbildung 3-16: Desodorierung im Aerosol-Gegenstromreaktor bei $\dot{V}_L = 10\text{ L/h}$, $d_N = 0,5\text{ mm}$, $T = 56\text{ °C}$ und $p = 150\text{ mbar}$

Mit zunehmendem Dampfmassenstrom wächst auch der Umsatz; zunächst deutlich, ab einem Dampfmassenstrom von etwa $\dot{m}_G = 2\text{ kg/h}$ ist die erzielte Umsatzverbesserung jedoch marginal. Die Umsätze bei jeweils gleichem Dampfmassenstrom sind bei allen fünf untersuchten Betriebsvarianten ähnlich bis gleich, so dass gesagt werden kann, dass die Modifikation des Reaktors bei diesen Betriebsbedingungen zu keiner Umsatzverbesserung führt, aber auch keine –verschlechterung in Kauf genommen werden muss. Das mathematisch-mechanistische Modell gibt die experimentellen Verhältnisse solide wieder; jedoch ist anzumerken, dass im Modell *nicht* mit der experimentell bestimmten Verweilzeit gerechnet werden darf. Eine Anpassung dieses Parameters ergibt eine Größenordnung von $\tau_L^{Lif} := 0,3\text{ s}$, welche als Tropfenlebensdauer aufgefasst werden kann. Diese ist nahezu identisch mit den mittels *CFD* bestimmten Lebensdauern in Kapitel 3.5.3, die auf Basis eines unabhängigen strömungsmechanischen Modells bestimmt werden und daher *nicht* als reale, experimentelle Größen sondern als gute Näherungen aufzufassen sind. Insgesamt betrachtet, erscheinen die Resultate als physikalisch sinnvoll. Gegen die Verwendung der experimentellen Verweilzeiten

sprechen verschiedene Gründe: Die rechnerisch erzielten Umsätze wären im Vergleich zu den experimentellen deutlich zu gut. Ferner sind die experimentell bestimmten Verweilzeiten abhängig vom Düsenstreukegel sowie –position, was hinsichtlich der Desodorierung zu unterschiedlichen Ergebnissen im Modell führen würde und so die Experimente nicht wiedergeben könnte.

3.6.2 Vergleich: Experimente – Modell bei 20 °C

Die zweite Reihe von Versuchen erfolgt bei einer Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 35\text{ mbar}$. Der Flüssigkeitsvolumenstrom beläuft sich wie bei der Versuchsreihe zuvor auf $\dot{V}_L = 10\text{ L/h}$. Dargestellt ist ebenso der Umsatzes U in Abhängigkeit des Dampfmassenstroms \dot{m}_G (Abbildung 3-17).

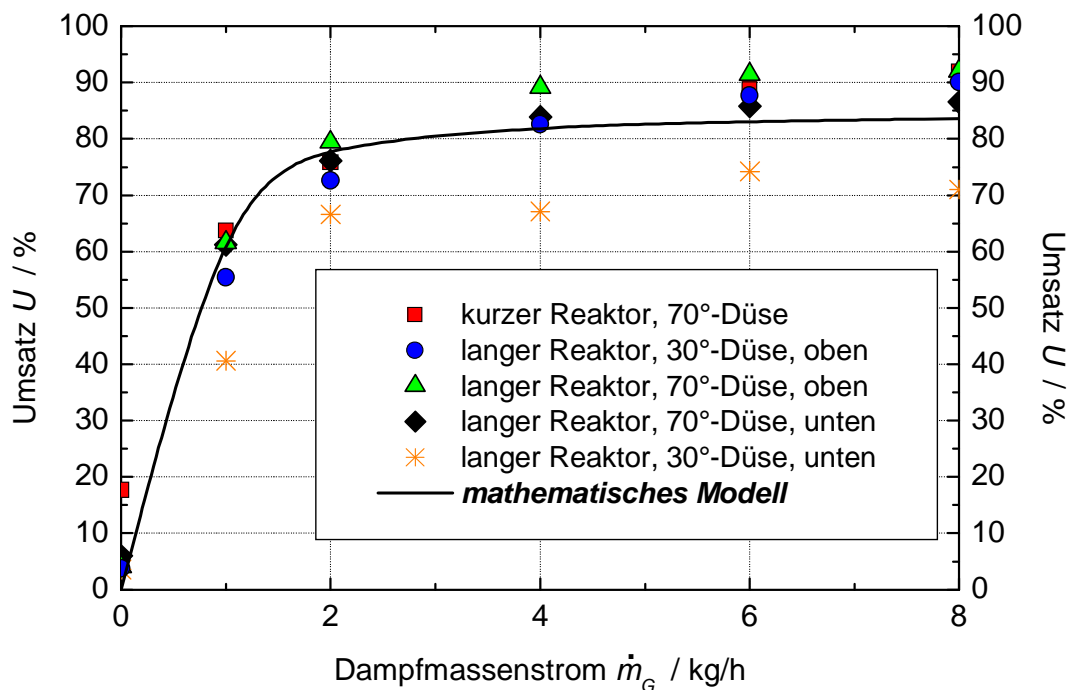


Abbildung 3-17: Desodorierung im Aerosol-Gegenstromreaktor bei $\dot{V}_L = 10\text{ L/h}$, $d_N = 0,5\text{ mm}$, $T = 20\text{ °C}$ und $p = 35\text{ mbar}$

Analog zu Kapitel 3.6.1 nimmt der Umsatz mit wachsendem Dampfmassenstrom zunächst stark, dann schwächer werdend zu. Wiederum sind die Umsätze bei konstantem Dampfmassenstrom bei jeder Betriebsform in der gleichen Größenordnung. Trotz Änderung der Temperatur in Kombination mit dem Druck im System und den daraus resultierenden sich ändernden Parametern, gibt das mathematisch-mechanistische Modell die experimentellen Ergebnisse gut wieder. Als Tropfenlebensdauern werden ebenfalls $\tau_L^{Life} := 0,3\text{ s}$ angesetzt. Diese Resultate sprechen für die Plausibilität des angesetzten Modells.

3.6.3 Anzahl der Durchläufe n

Zur weitergehenden Beurteilung der verfahrenstechnischen Leistungsfähigkeit des Aerosol-Gegenstromreaktors sowie zur Verifikation des mathematischen Modells werden Desodorierungsexperimente mit mehreren Durchläufen ausgeführt (Abbildung 3-18). Es besteht die Möglichkeit, das desodorierte Produkt eines jeden Durchlaufs sequenziell erneut zu behandeln (*dreieckige Symbole*). Alternativ dazu kann die gesamte desodorierte Lösung unverzüglich mit der undesodorierten Lösung rückvermischt werden (*runde Symbole*). Die letztgenannte Betriebsweise ist in Abbildung 3-19 dargestellt. Als Betriebsparameter werden eine Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ bei einem Druck von $p = 35\text{ mbar}$ sowie ein Flüssigkeitsvolumenstrom von $\dot{V}_L = 10\text{ L/h}$ bei einer Düsenbohrung von $d_N = 0,5\text{ mm}$ gewählt.

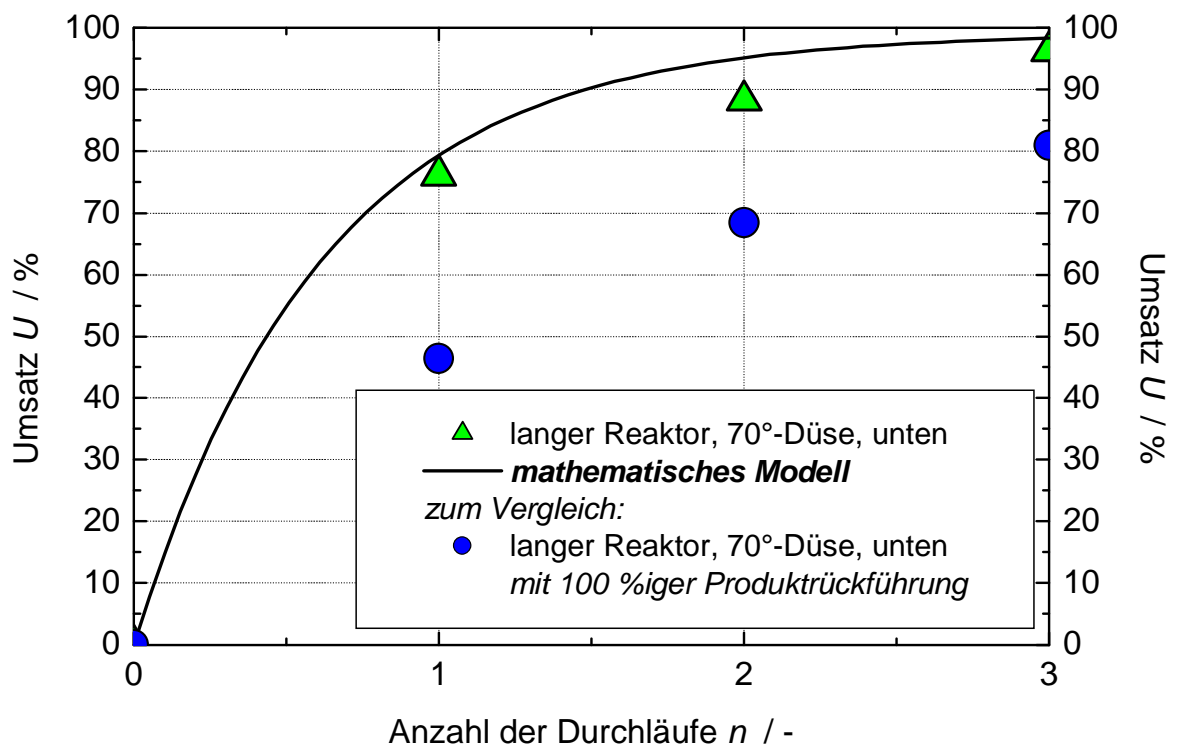


Abbildung 3-18: Einfluss der Durchläufe n auf die Desodorierung

$$\dot{V}_L = 10\text{ L/h}, \quad d_N = 0,5\text{ mm}, \quad \dot{m}_G = 2\text{ kg/h},$$

$$T = 20\text{ °C} \quad \text{und} \quad p = 35\text{ mbar}$$

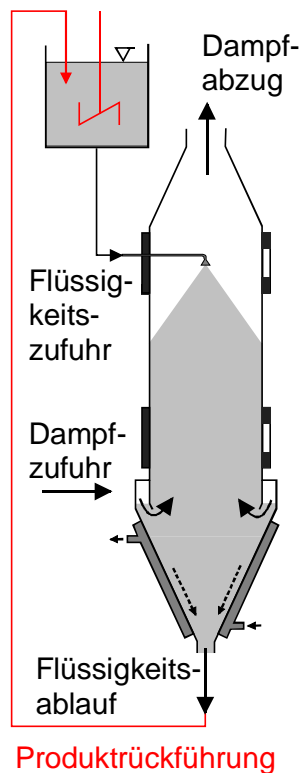


Abbildung 3-19: : Schematische Darstellung des modifizierten Aerosol-Gegenstromreaktors mit 100 %iger Produktrückführung

Wie in *Abbildung 3-18* zu sehen ist, nimmt der gesamt betrachtete Umsatz U mit wachsender Umlaufzahl zu, der Umsatzgewinn pro Durchlauf nimmt jedoch ab. Im Vergleich ist die sequenzielle Behandlung (*dreieckige Symbole*) effektiver; in diesem Fall ist das treibende Konzentrationsgefälle vergleichsweise hoch, da die zu behandelnde Lösung eine in Relation gesehen hohe Konzentration aufweist und nicht sofort mit bereits desodorierte Lösung verdünnt wird, wie im zweiten dargestellten Fall (*runde Symbole*). Das mathematische Modell gibt die sequenziell durchgeführten Versuche gut wieder, was für die Qualität des Modells spricht.

3.6.4 Flüssigkeitsvolumenstrom und Düsenparameter

Der Einfluss des Flüssigkeitsvolumenstroms \dot{V}_L in Verbindung mit der Düsenbohrung d_N und des -vordrucks Δp auf den Umsatz U wird untersucht (*Tabelle 3-6*). Zur Beurteilung der Ergebnisse sind ferner der Tropfendurchmesser d_L wie auch die resultierende spezifische Oberfläche $6/d_L$ aufgeführt; die Daten für d_L sind Literaturwerte [*Schlick 1997*], die durch Versuche mit Wasser als Flüssigkeitsphase ermittelt wurden (*Index #*). Der Betrieb der Desodorierungsanlage erfolgt bei einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ sowie einem korrelierenden Druck von $p = 35 \text{ mbar}$. Der Dampfmassenstrom beträgt $\dot{m}_G = 2 \text{ kg/h}$.

$\dot{V}_L / L/h$	d_N / mm	$\Delta p / bar$	$U / \%$	$d_L^\# / \mu m$	$6/d_L / \mu m^{-1}$
10	0,5	10	76	45	0,13
6,7	0,5	4	77	57	0,11
10	0,4	20	76	34	0,18
6,7	0,4	10	85	39	0,15

Tabelle 3-6: Einfluss des Flüssigkeitsvolumenstroms \dot{V}_L , Düsenbohrung d_N und Düsenvordruck Δp auf die Desodorierung

Die Reduktion des Flüssigkeitsvolumenstroms von $\dot{V}_L = 10 L/h$ auf $6,7 L/h$ führt zu keiner merklichen Umsatzsteigerung. Das Flüssigkeitsvolumen-/Dampfmassestrom-Verhältnis \dot{V}_L/\dot{m}_G wird zwar um etwa 50 % verbessert und entspräche einem Versuchspunkt bei $\dot{V}_L = 10 L/h$ und $\dot{m}_G = 3 kg/h$ (Abbildung 3-17). Dies verspricht eine leichte Umsatzverbesserung, jedoch die leichte Zunahme des Tropfendurchmessers d_L und die damit verbundene rückläufige Entwicklung der spezifischen Oberfläche $6/d_L$ wirken diesem Effekt entgegen. Aus der Herabsetzung der Düsenbohrung von $d_N = 0,5 mm$ auf $0,4 mm$ bei $\dot{V}_L = 10 L/h$ resultiert ebenfalls keine Verbesserung im Umsatzverhalten, obwohl der Tropfendurchmesser d_L spürbar abnimmt und folglich die spezifische Oberfläche $6/d_L$ deutlich zunimmt. Dies zeigt, dass die Auslegung der Desodorierungsanlage mit $\dot{V}_L = 10 L/h$ und $d_N = 0,5 mm$ sowie einem damit verbundenen gut handhabbaren Düsenvordruck von $\Delta p = 10 bar$ verfahrenstechnisch, ökologisch und wirtschaftlich treffend ist, selbst unter Berücksichtigung des zuletzt aufgeführten Versuchspunktes: Wird der Flüssigkeitsvolumenstrom von $\dot{V}_L = 10 L/h$ auf $6,7 L/h$ bei einer Düsenbohrung von $d_N = 0,4 mm$ reduziert, so steigt der Umsatz zwar spürbar an, dagegen nicht in dem Maße wie das Flüssigkeitsvolumen-/Dampfmassestrom-Verhältnis zurückgenommen wird.

4 Semibatch-Rührreaktor: Entfernung von Ammoniak

Die Entfernung von Ammoniak ist eine wichtige Grundoperation in der Wasser- und Abwassertechnik. Der Umweltschutz tritt im zunehmenden Maße in den Vordergrund, daher ist der Eintrag von Ammoniak in die Biosphäre zu vermeiden. Das stellt folglich wachsende Anforderungen an die Verfahrenstechnik.

Durch Kläranlagen, Deponien und Landwirtschaft werden größere Mengen an Ammoniak in die Umwelt abgegeben. Dies verursacht Probleme: Gewässer werden überdüngt und aufgrund partieller Oxidation zu Nitrat wird das Trinkwasser belastet. Bei Kläranlagen fallen bei der Entwässerung des ausgefaulten Klärschlammes hochbelastete wässrige Lösungen an, die als Zentratwasser bezeichnet werden. Auf Deponien wird abgelagerter Abfall allmählich u.a. unter Einwirkung von Mikroorganismen umgewandelt, so dass letztlich ebenfalls hochbelastetes Sickerwasser den Deponiekörper verlässt [Heggemann 1997]. Aufgrund der zunehmenden Spezialisierung in der Landwirtschaft – wie z.B. in den U.S.A., aber auch in europäischen Ländern - treten auch in diesem Bereich vermehrt Probleme mit nennenswert ammoniakbelasteten Abwässern auf. Ferner werden ebenfalls in der Industrie stark ammoniakhaltige Abwässer erzeugt, wie beispielsweise bei der Batterie- und Akkumulatorenherstellung.

4.1 Stand der Forschung und Technik

Diverse physikalisch-chemische Verfahren zur Entfernung von Ammoniak finden weltweit Anwendung:

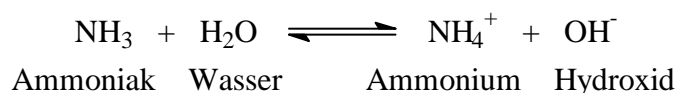
Der biologische Prozess (Nitrifikation/Denitrifikation) [Rentrop 1993, Grömping 1997] bietet sich lediglich für geringe Ammoniumkonzentrationen an. Mikroorganismen oxidieren unter aeroben Bedingungen Ammoniak zu Nitrat. Im daran anschließenden Schritt wird Nitrat anoxidisch zu elementarem Stickstoff reduziert. Diese Verfahrensschritte verlaufen gewöhnlich chargenweise; letzterer wird teilweise auch kontinuierlich durchgeführt. Abgesehen vom Überschussschlamm entstehen keine weiteren Reststoffe. Die Nachteile dieses Verfahrens sind: Die anfängliche Höchstkonzentration an Ammonium beläuft sich auf nur etwa 0,1 g/L ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$); ansonsten ist das Milieu toxisch für die Mikroorganismen. Des weiteren als negativ zu bewerten ist, dass bei diesem Verfahren Ammoniak, das unter hohem Aufwand mittels des *Haber-Bosch*-Verfahrens oder anderer Prozesse aus Luftstickstoff synthetisiert wird [Holle-mann 1985], gleichermaßen mit hohem Aufwand in elementarem Stickstoff umgewandelt wird. Ammoniak als Wertstoff geht somit verloren. Ferner ist die Auslegung und der Betrieb der biologischen Aufbereitung nicht unproblematisch, und die Entfernung des Ammoniaks ist im Vergleich zu konkurrierenden Verfahren langsam.

Die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) [Rentrop 1993] ist eine weitere Methode zur Entfernung von Ammoniak. Die Hauptinvestitionskosten reduzieren sich auf ein Misch- und Absetzbecken (Mixer-Settler), die Betriebskosten sind dagegen vergleichsweise hoch zu im Wettbewerb stehenden Verfahren, was diesen Prozess unrentabel macht. Magnesiumphosphat muss zugekauft werden; speziell bei der Behandlung von Industrieabfällen gelingt die Kommerzialisierung des Fällungsproduktes als Dünger im Allgemeinen nicht.

Membrantechniken wie die Umkehrosmose [Rautenbach 1988, Beg 1989, Jakobs 2001] sind generell schmutzempfindliche kontinuierliche Verfahren. In der zu behandelnden Flüssigkeit vorhandene Feststoffe müssen zuvor entfernt werden - beispielweise durch Sandfiltration. Abwässer wie z.B. die eingangs erwähnten Zentrat-, Sicker- und Waschwässer enthalten gewöhnlich hohe Salzkonzentrationen. Dies erfordert für diesen Prozess hohe Betriebsdrücke, was dieses Verfahren unwirtschaftlich werden lässt.

Die Luftstrippung [Rentrop 1993, Saracco 1994, Maier 1996, Grömping 1997, Sackewitz 1999] wird ebenso zur Ammoniakentfernung genutzt. Dabei kommen gewöhnlich Kolonnen mit einer großen Vielfalt an Einbauten und Füllkörpern zur Anwendung. Ein exotischerer Reaktortypus ist ein Plattenwäscher [Beg 1989]. Der *pH*-Wert der Flüssigkeit wird durch Zugabe einer Base angehoben, um das Ammoniak/Ammonium-Gleichgewicht in Richtung der erstgenannten Komponente zu verschieben. Das Ammoniak wird durch die eingeblasene Luft entfernt. Die Enthalpie zur Verdampfung des in Lösung befindlichen Ammoniak muss der Lösung entzogen werden. Ein weiteres Problem dieses Prozesses ist die mit Ammoniak beladene Luft am Auslass, die mittels Mineralsäuren wie z.B. Schwefelsäure ausgewaschen werden muss, die in der Regel zugekauft wird.

Die Dampfstrippung [Fritzmann 1992, Rentrop 1993, Maier 1996, Grömping 1997, Sackewitz 1999] ist der zuvor erwähnten Luftbehandlung ähnlich. Ferner wurde dieses Verfahren unter Verwendung eines Aerosol-Gegenstromreaktors – ein neuartiger Reaktortypus hinsichtlich der Ammoniakentfernung – erfolgreich umgesetzt [Heggemann 1997]. Dabei wird die zuvor gefilterte beladene Flüssigkeit über eine Düse versprüht. Die Düse ist verschmutzungsempfindlich, was Betriebsprobleme verursachen kann. Kolonnen mit einer hohen Bandbreite an Einbauten und Füllkörpern werden überdies zur Dampfstrippung verwendet. Der *pH*-Wert der belasteten Flüssigkeit wird analog zum Luftstrippprozess durch Zugabe einer Base wie Kalkmilch angehoben, so dass das Protolysegleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium in Richtung NH_3 verschoben wird.



Beim betrachteten Verfahren wird Dampf zur Entfernung des Ammoniaks verwendet, wobei der Stoffaustausch von der Flüssigkeits- in die Dampfphase erfolgt. Der pH -Wert fällt während der Entfernung und somit ändert sich auch das o.g. Protolysegleichgewicht. Dabei ist zu beachten, dass ein vergleichsweise schmaler Bereich existiert, in dem sich dieses Gleichgewicht sprunghaft ändert. Wenn also ein gewisser pH -Wert unterschritten wird, ist eine chemisch-physikalische Abreicherungsgrenze erreicht. Das Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4^+ ist darüber hinaus temperaturabhängig (Abbildung 4-1).

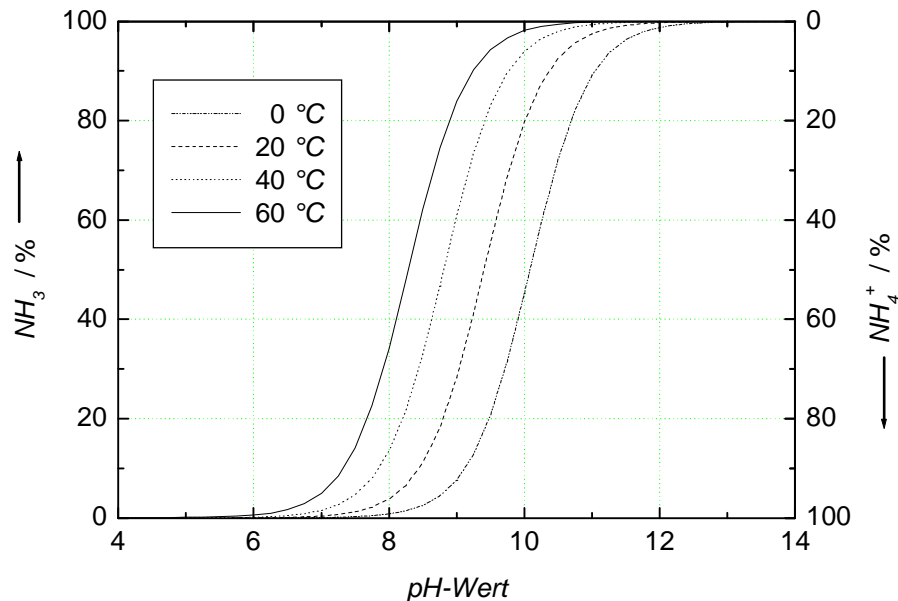


Abbildung 4-1: Einfluss von pH -Wert und Temperatur auf die Verteilung von NH_3 und NH_4^+ in Wasser

Gewöhnlich ist der pH -Wert der zu behandelnden Abwässer zu gering, so dass dieser wie oben beschrieben angehoben wird, bevor Dampf in den Reaktor eingespeist wird. Nach dem Verlassen des Reaktors wird der ammoniakenthaltene Dampf kondensiert, und es entsteht hochkonzentriertes Ammoniakwasser, sogenanntes Starkwasser, das für weitere Prozesse eingesetzt werden kann. Katalytische Entstickungsanlagen von Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen sind da exemplarisch zu nennen. Das Dampfstrippverfahren ist insbesondere dann wirtschaftlich, wenn Abdampf zur Verfügung steht, die Dampferzeugung günstig erfolgen kann oder die Kondensationswärme zu einem großen Teil zurückgewonnen werden kann.

4.2 Zielsetzung

Es soll ein innovatives Dampfstrippverfahren in einem im Hinblick auf die Entfernung von Ammoniak neuartigen Reaktortypus entwickelt werden. Die Dampfstripptechnologie ist eine wirkungsvolle Methode zur Entfernung flüchtiger Komponenten, daher für hohe Ammoniak-

konzentrationen besonders geeignet. Diverse Techniken die Flüssigkeits- und Gasphase in Kontakt zu bringen, führten zu einer Vielzahl von Reaktordesigns und Betriebsweisen. In Rahmen dieser Arbeit wird die Dampfstrippung von Ammoniak aus Abwasser im Semibatch-Rührreaktor betrachtet. Als wässriges Modellsystem wird eine $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung mit einer Konzentration von ca. $4 \text{ g}(NH_4^+-N)/L$ verwendet. Experimente mit Sickerwasser zeigten ein analoges Abreicherungsverhalten [Heggemann 1997]. Darüber hinaus wird ein etwa $7,5 \text{ g}(NH_4^+-N)/L$ enthaltenes Waschwasser eines Batterieherstellers als Realsystem behandelt. In einer Technikumsapparatur werden experimentell Konzentrationszeitverläufe bei unterschiedlichen pH -Werten, Flüssigkeitsvolumina, Dampfmassenströmen sowie Temperaturen ermittelt. Mathematisch-mechanistische Modelle werden entwickelt. Die theoretischen Resultate werden mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

4.3 Aufbau und Betriebsweise der Versuchsanlage

Bei der Versuchsanlage handelt es sich um einen Semibatchprozess. Die Flüssigkeit wird chargenweise vorgelegt, die Dampfphase ist kontinuierlich. Für einen effektiven Stoffübergang wird eine große Phasengrenzfläche benötigt. Dies wird durch Einleiten des Dampfes durch ein kleines Röhrchen realisiert. Die so erzeugten Dampfblasen stellen die disperse Phase dar. Um Blasendispergierung zu fördern sowie Koaleszenz zu vermeiden wird das Gemisch gerührt.

Das Fließbild (Abbildung 4-2) zeigt die Semibatch-Anlage, die einen etwa 7 L fassenden temperierten Rührkessel **R** als Kernstück enthält. Das Rührwerk **S** unterstützt – wie oben erwähnt - die Aufrechterhaltung der spezifischen Phasengrenzfläche. Der Thermostat **TH** versorgt den Temperiermantel des Kessels, um die erforderliche Betriebstemperatur zu gewährleisten. Die Vakuumpumpe **VP** erzeugt mit Unterstützung der Vakuumregelung **VR** sowie des Ventils **VV** den gewünschten Druck in der Anlage nach Zugabe der zu behandelnden Flüssigkeit. Über das Manometer **M** kann der Druck kontrolliert werden. Die Pumpe **P** transportiert Wasser vom Vorratstank **VT** durch den Dampferzeuger **DE**. Dampf mit einer Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von etwa 4 bar wird generiert. Das Ventil **V** hält diesen Druck aufrecht, so dass eine vorzeitige Kondensation des Dampfes bereits im Kessel unterbunden wird. Die Pumpenregelung **PR** realisiert einen konstanten Dampfstrom, der über den Hahn **H** zugeschaltet wird. Die effektive Versuchzeit beginnt in diesem Moment ($t=0$). Der Stofftransport von der Flüssigkeits- in die Dampfphase findet während des Durchströmens des Kesselreaktors **R** statt. Der angereicherte Dampf wird im Kondensator **K** verflüssigt und im Vorratsgefäß **VG** aufgefangen. Die Probennahme erfolgt über Hahn **PN**, wobei vorher das Probennahmegefäß zu evakuieren ist, um eine Störung des Reaktorbetriebs zu vermeiden.

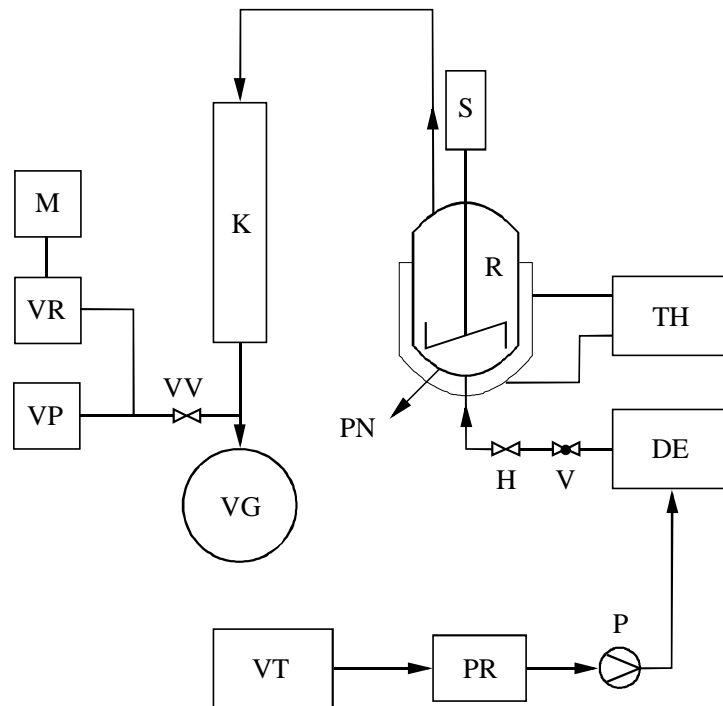


Abbildung 4-2: Fließbild der Semibatch-Anlage mit Rührreaktor

Analytische Bestimmung der NH_3/NH_4^+ -Gesamtkonzentration

Bei der quantitativen Analyse wird in aller Regel die Summenkonzentration des Ammoniaks (NH_3) plus Ammonium (NH_4^+) angegeben. Durch das Protolysegleichgewicht zwischen den beiden genannten Komponenten resultiert eine spürbare Änderung der relativen molaren Masse; um Missverständnissen bei der Angabe von Massenkonzentrationen vorzubeugen, wird diese generell lediglich auf das Stickstoffatom im Molekül bzw. Ion bezogen. In der Terminologie wird von Masse *Ammonium-Stickstoff* (NH_4^+-N) oder seltener von Masse *Ammoniak-Stickstoff* (NH_3-N) pro Volumeneinheit gesprochen [Heggemann 1997]. Im folgenden wird zur Kennzeichnung in der Symbolschreibweise in diesem Zusammenhang der Index T verwendet.

Zur Ermittlung der Konzentration an *Ammonium-Stickstoff* (NH_4^+-N) im Rahmen der Experimente werden die *photometrische Bestimmung* sowie die aufwendigere *maßanalytische Bestimmung nach Destillation* verwendet. Letztere erfolgt stichprobenartig kontrollierend gemäß des Standardwerks „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ nach DIN 38 406 [Heggemann 1997].

Versuchsplan

Zur Charakterisierung der Entfernung von Ammoniak im Semibatch-Rührreaktor wird die jeweils aktuelle Gesamtkonzentration c_T gegen die Zeit t aufgenommen. Um die Leistungsfähigkeit der einzelnen Prozesse noch transparenter zu gestalten, wird sich auf das konzentriert, was entfernt wird. Daher wird der Umsatz U eingeführt, der wie folgt definiert ist:

$$U = 1 - \frac{c_T}{c_{T,in}}. \quad (4-1)$$

c_T ist jeweils die aktuelle, $c_{T,in}$ ist die zu Beginn vorhandene Konzentration an Ammonium-Stickstoff (NH_4^+-N). Über einen Zeitraum von 90 *min* bzw. 180 *min* werden Proben genommen und analysiert. Dies erfolgt in zunehmenden Zeitschritten, da die Konzentration sich zu Anfang stärker ändert. Als gut handhabbare Temperaturen der Flüssigkeit wurden 60 °C bzw. 40 °C gewählt; die korrelierenden Drücke liegen bei 150 *mbar* bzw. 70 *mbar* (Kapitel 2.4). Es ist wichtig bei wässrigen Systemen – wie im vorliegenden Fall – Temperatur und Druck so anzupassen, dass der Siedepunkt von Wasser erreicht ist, da sonst entweder Flüssigkeit verdampft oder Dampf bereits im Reaktor kondensiert.

Untersucht wird der Einfluss:

- Ø des *pH*-Wertes,
- Ø des Flüssigkeitsvolumens V_L ,
- Ø des Dampfmassenstroms \dot{m}_G sowie
- Ø der Temperatur T in Wechselbeziehung mit dem Druck p .

4.4 Grundlagen der Modellierung

Die entwickelten mathematisch-mechanistischen Modelle zur Beschreibung der Entfernung von Ammoniak aus Abwässern in einem Semibatch-Rührreaktor stützen sich auf verschiedene Annahmen bzw. Vorgaben bezüglich des Stoffsystems, der berücksichtigten Stofftransportphänomene sowie Betriebscharakteristika und lauten im einzelnen wie folgt:

- Das betrachtete Stoffsystem wird als ein Zweiphasensystem beschrieben. Dabei wird die gasförmige Dampfphase (*Index G*) als in der Flüssigkeit (*Index L*) dispers verteilt betrachtet.
- Für die Dampfblasen wird Kugelsymmetrie angenommen.
- Es wird lediglich ein mittlerer Blasendurchmesser berücksichtigt, der sich weder über die Zeit t noch über den Ort x verändert.
- Das temperatur- und *pH*-abhängige Protolysegleichgewicht zwischen Ammoniak (NH_3) und Ammonium (NH_4^+) wird während des Prozesses berücksichtigt. Sonstige chemische Reaktionen werden ausgeschlossen. Für den Stofftransport zwischen den Phasen wird lediglich Ammoniak (NH_3) als Austauschkomponente betrachtet.

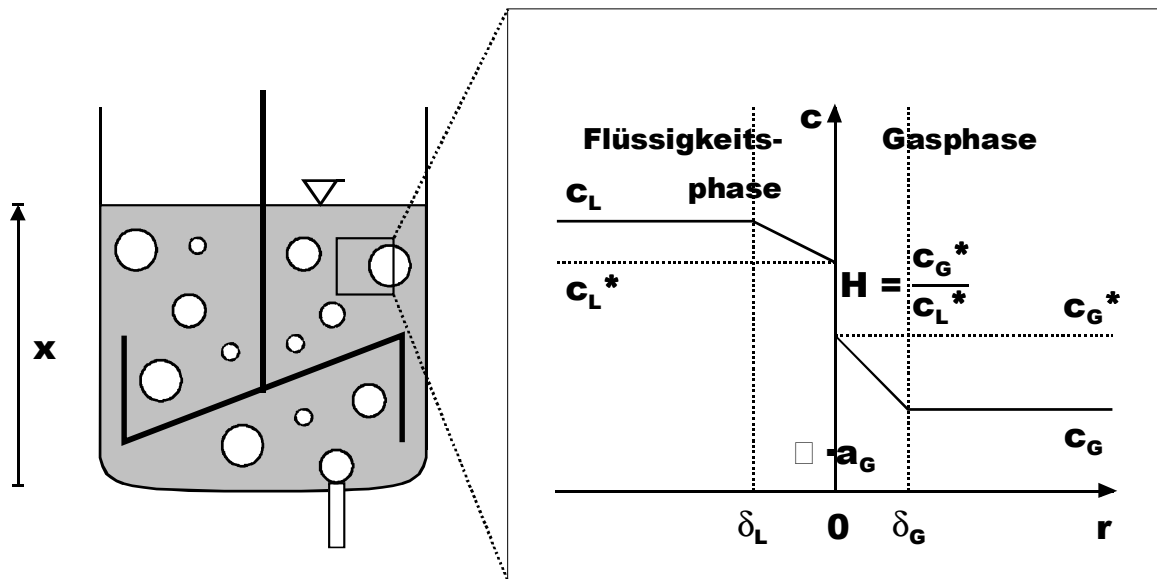


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung des Stoffaustausches im Semibatch-Rührreaktor nach der Zweifilmtheorie

- Der Stoffaustausch zwischen den betrachteten Phasen wird basierend auf der Zweifilmtheorie von *Lewis* und *Whitman* behandelt [*Lewis 1924*].
- An der Phasengrenze gilt das *Nernst'sche* Verteilungsgesetz:

$$H = \frac{c_G^*}{c_L^*}. \quad (4-2)$$

- Die Semibatch-Anlage wird als isotherm und isobar betrieben betrachtet.
- Die diskontinuierliche Flüssigkeitsphase erfährt hinsichtlich des Stofftransportes eine Senke durch den Stoffaustausch mit der Gasphase.
- Die kontinuierlich geführte Gasphase hat bezüglich des Stofftransportes eine Quelle durch den Stoffaustausch mit der Flüssigkeitsphase sowie eine Senke durch Konvektion aus dem Bilanzraum.
- Dem Reaktor wird eine mit der Austauschkomponente unbeladene Gasphase zugeführt ($c_{G,in} = 0$).

4.5 Reaktormodell

Eine schematische Darstellung des Semibatch-Rührreaktors ist gegeben in *Abbildung 4-3*. Dampf wird im unteren Teil des Rührreaktors mit der Rate $\dot{n}_{G,in}$ eingespeist. Entlang der

Strömungsrichtung x wird bilanziert, so dass für die Ammoniakkonzentration in der Gasphase folgende Gleichung gilt:

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c_G}{\partial x} + K \cdot a \cdot \left(c_L - \frac{c_G}{H} \right) \quad (4-3)$$

v bezeichnet die Blasengeschwindigkeit im konvektiven Term und wird im folgenden genauer diskutiert. Der darauffolgende Ausdruck beschreibt den Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen. Die Grenzschichtdicke auf der Flüssigkeitsseite ist δ_L , auf der Gasseite δ_G . Der Stofftransport innerhalb dieser Grenzschichten wird beschrieben durch das *erste Fick'sche* Gesetz [Baerns 1999, Brauer 1971]. Der Verteilungskoeffizient H ist eine Gleichgewichtskonstante. Im stationären Zustand sind die Molströme \dot{n}_L und \dot{n}_G gleich:

$$\dot{n} = \dot{n}_L = \dot{n}_G = \frac{k_L k_G H}{k_L + k_G H} A \cdot \left(\frac{c_G}{H} - c_L \right) = K \cdot A \cdot \left(\frac{c_G}{H} - c_L \right). \quad (4-4)$$

Nach Einführung der spezifischen Phasengrenzfläche $a = \frac{A}{V_G}$ resultiert:

$$\frac{\dot{n}}{V} = K \cdot \frac{A}{V_G} \cdot \left(\frac{c_G}{H} - c_L \right) = K \cdot a \cdot \left(\frac{c_G}{H} - c_L \right). \quad (4-5)$$

Die Summe der Konzentration an Ammoniak c_L und Ammonium $c_{NH_4^+}$ in der Flüssigkeitsphase wird als c_T bezeichnet:

$$c_T = c_L + c_{NH_4^+} \quad (4-6)$$

Für die Bilanz der Flüssigkeitsphase wird Dispersion berücksichtigt. Somit gilt:

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = E_L \cdot \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} - K \cdot a \cdot \eta \cdot \left(c_L - \frac{c_G}{H} \right) \quad (4-7)$$

Der Dispersionskoeffizient E_L ist gewöhnlich deutlich größer als der molekulare Diffusionskoeffizient, was auf die Rührtätigkeit zurückzuführen ist. Die Blasenkonzentration wird hinsichtlich der Reaktorhöhe x als sich ändernd beschrieben. Daher ist das Phasenverhältnis η ortsabhängig:

$$\eta(x) = \frac{V_G(x)}{V_L(x)} \quad (4-8)$$

Die elektrische Neutralität muss während des gesamten Prozesses gewährleistet sein. In der Gasphase befinden sich lediglich ungeladene Teilchen, für die Flüssigkeitsphase wird folgendermaßen bilanziert:

$$c_{H^+} + c_{NH_4^+} + c_{Y^+} = c_{OH^-} + c_{X^-} \quad (4-9)$$

Die Bilanz berücksichtigt die Konzentration der Kationen c_{Y^+} - beispielsweise die Natriumionenkonzentration bei Zugabe von $NaOH$ - die den jeweils gewünschten pH -Wert repräsentiert. Die Konzentration der Anionen c_{X^-} errechnet sich vor Anpassung des pH -Wertes sowie bei Kenntnis des Ursprungs- pH -Wertes einer beliebigen Lösung gemäß Gleichung (4-9). In diesem Fall folgt: $c_{Y^+} = 0$.

Ferner handelt es sich generell um wässrige Systeme; daher gilt das Wassergleichgewicht:

$$K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}, \quad (4-10)$$

sowie das Ammoniakgleichgewicht:

$$K_A = \frac{c_{NH_4^+}}{c_{H^+} \cdot c_L}. \quad (4-11)$$

Nach Einsetzen der umgestellten Gleichung (4-11) in (4-6) resultiert:

$$c_L = \frac{c_T}{K_A \cdot c_{H^+} + 1}. \quad (4-12)$$

Die elektrische Neutralitätsbedingung (4-9) kann somit wie folgt formuliert werden:

$$c_{H^+} + K \cdot c_{H^+} \cdot \frac{c_T}{K \cdot c_{H^+} + 1} + c_{Y^+} - \frac{K_W}{c_{H^+}} - c_{X^-} = 0 \quad (4-13)$$

Es handelt sich hierbei um eine kubische Gleichung in c_{H^+} und bildet mit den Gleichungen (4-3), (4-7) und (4-12) ein gekoppeltes differential-algebraisches Gleichungssystem, welches das Verhalten des Semibatch-Rührreaktors beschreibt. Um die numerische Genauigkeit zu unterstützen, wird Gleichung (4-13) unter Berücksichtigung von (4-10) für c_{OH^-} gelöst, wenn der pH -Wert größer 7 ist.

Unter der Annahme, dass die Dichte des Dampfes sowie der Blasendurchmesser konstant bleiben, folgt die Bilanzierung des Dampfes aus der Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \left(c_B \cdot \frac{\pi}{6} \phi^3 \cdot \rho_{s,in} \right)}{\partial t} + \frac{\partial \left(c_B \cdot v \cdot \frac{\pi}{6} \phi^3 \cdot \rho_{s,in} \right)}{\partial x} = \frac{\partial c_B}{\partial t} + \frac{\partial (c_B \cdot v)}{\partial x} = 0 \quad (4-14)$$

Für den stationären Zustand gilt:

$$c_B v = c_{B,in} v_{in} = \frac{\dot{n}_{G,in} \cdot M_{H_2O}}{\rho_{s,in} \cdot A_T \cdot \frac{\pi}{6} \phi^3} \quad (4-15)$$

Es wird vereinfacht vorausgesetzt, dass der Dampf sich augenblicklich nach Verlassen der Zuleitung gleichmäßig verteilt. Somit wird für die Berechnung folgende Dampfgeschwindigkeit für den Eintritt ins Bilanzgebiet angenommen:

$$v_{in} = \frac{\dot{n}_{G,in} \cdot M_{H_2O}}{\rho_{s,in} \cdot A_T} \quad (4-16)$$

Die Masse einer Blase errechnet sich wie folgt: $m_B = \frac{\pi}{6} \phi^3 \cdot c_s \cdot M_{H_2O}$; für die äquivalente Masse an ersetzter Flüssigkeit gilt: $m_L = \frac{\pi}{6} \phi^3 \cdot \rho_{H_2O}$. Die zu berücksichtigenden Terme für die Beschreibung der Blasenströmung sind neben der Schwerkraft, der Auftrieb, die Kraft an einem beschleunigten Körper sowie der Strömungswiderstand (*Gleichung (4-17)*) [Chow 1979]. Blasenwechselwirkungen untereinander werden vernachlässigt.

$$\left(m_B + \frac{1}{2} m_L \right) \cdot \dot{v} = (m_L - m_B) \cdot g - \frac{\pi}{8} \rho_L \cdot v \cdot |v| \cdot \phi^2 \cdot \Psi(v) \quad (4-17)$$

Da der Blasendurchmesser als konstant angenommen wird, kann *Gleichung (4-17)* zur Bestimmung der Flüssigkeits-/Gasgesamthöhe x_T , der Gasverweilzeit τ_G und der Gasgeschwindigkeit $v(x)$ a-priori durch Integration bestimmt werden. Die Widerstandsbeiziffer Ψ ist abhängig von der Gasgeschwindigkeit v und kann als Funktion von Re in verschiedenen Intervallen beschrieben werden [Chow 1979]. Die berechneten Gasgeschwindigkeiten $v(x)$ sowie die Anzahl von Blasen pro Gesamtvolumen $c_B(x)$ sind an einem Beispiel gegen die auf die Gesamthöhe x_T normierte Höhe x aufgetragen (*Abbildung 4-4*).

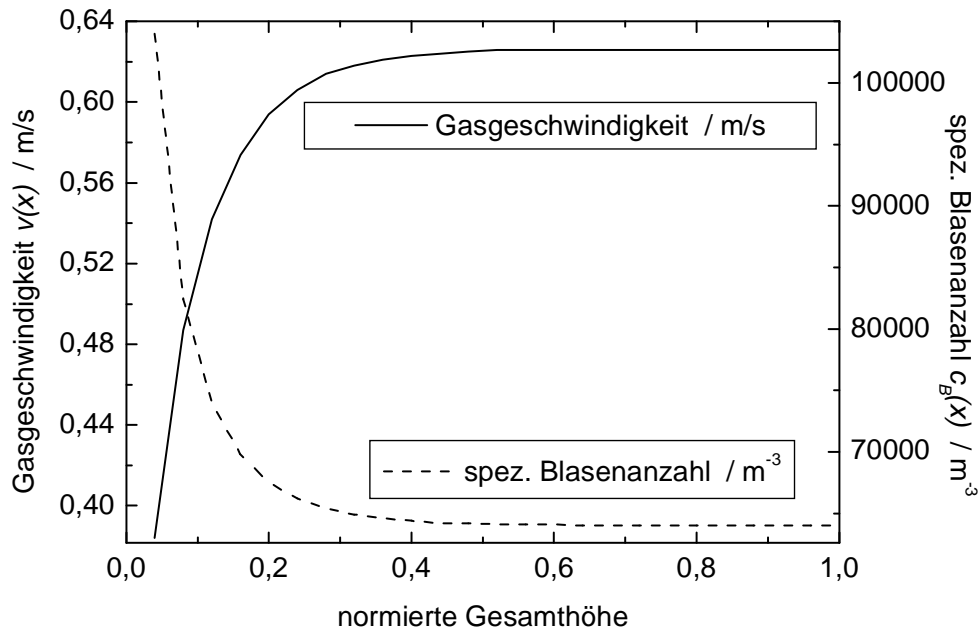


Abbildung 4-4: Gasgeschwindigkeit v und Blasenkonzentration c_B in Abhängigkeit der Gesamthöhe x_T

Die Blasenkonzentration $c_B(x)$ resultiert direkt aus Gleichung (4-15). Die Gegenwart der Gasphase ändert die Gesamthöhe x_T wie folgt:

$$x_T = x_L + x_G = \frac{V_L}{A_T} + \int_0^{x_T} c_B \frac{\pi}{6} \phi^3 dx = \frac{V_L}{A_T} + \frac{\pi}{6} \phi^3 c_{B,in} v_{in} \int_0^{x_T} \frac{dx}{v(x)} \quad (4-18)$$

Wegen der Bedingung $\int_0^{x_T} \frac{dx}{v(x)} = \int_0^{\tau_G} dt$ kann Gleichung (4-18) geschrieben werden als:

$$x_T = \frac{V_L}{A_T} + \frac{\dot{n}_{G,in} \cdot M_{H_2O}}{\rho_{s,in} \cdot A_T} \cdot \tau_G \quad (4-19)$$

Die Gasverweilzeit τ_G ergibt sich direkt aus Gleichung (4-19):

$$\tau_G = \frac{\left(x_T - \frac{V_L}{A_T} \right) \cdot \rho_{G,in} \cdot A_T}{\dot{n}_{G,in} \cdot M_{H_2O}} \quad (4-20)$$

Das Phasenverhältnis $\eta(x)$ kann nun unter Verwendung des Blasendurchmessers ϕ folgendermaßen formuliert werden:

$$\eta(x) = \frac{c_B \frac{\pi}{6} \phi^3}{1 - \frac{\pi}{6} \phi^3 c_B}, \quad (4-21)$$

da $c_B(x)$ bekannt ist.

$$\bar{\eta} = \frac{1}{x_T} \cdot \int_0^{x_T} \eta(x) dx = \frac{V_G}{V_L}, \quad (4-22)$$

ist das durchschnittliche Phasenverhältnis, welches im Modell Anwendung findet, bei dem beide Phasen als ideal durchmischt angenommen werden.

		$\dot{m}_G \text{ (g} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$		
		250	500	750
$V_L \text{ (L)}$	$v_0 = \dot{V}_G / A_T \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,035	0,071	0,106
2	$\tau_G \text{ (s)}$		0,20	
2	$x_T \text{ (m)}$		0,114	
2	$\bar{\eta} \text{ (-)}$		0,141	
4	$\tau_G \text{ (s)}$	0,36	0,38	0,40
4	$x_T \text{ (m)}$	0,212	0,226	0,242
4	$\bar{\eta} \text{ (-)}$	0,064	0,135	0,214

Tabelle 4-1: Parameter für die Berechnungen bei $T = 60^\circ\text{C}$ und $p = 150 \text{ mbar}$

Zur Ermittlung des Stoffdurchgangskoeffizienten wird eine Beziehung nach *Frössling* herangezogen (Gleichung (4-23)), die für $Re > 100$ gültig ist [Brauer 1971]. Dies ist über den gesamten betrachteten Geschwindigkeitsbereich gewährleistet.

$$Sh = 2 + 0,552 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} = 365 \quad \text{für } Re > 100. \quad (4-23)$$

In *Tabelle 7-5* sind die notwendigen Parameter für die Bestimmung von Re und Sc aufgeführt. Der Blasendurchmesser, der bei den Berechnungen zu der besten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen führt, liegt bei $\phi = 0,015 \text{ m}$; der weder durch pH -Wert noch Dampfmassestrom noch Flüssigkeitsvolumen beeinflusst wird. Das Produkt aus Stoffdurchgangskoeffizient und spezifischer Phasengrenzfläche resultiert wie folgt:

$$K \cdot a = \frac{Sh \cdot D_{NH_3,L}}{\phi} \cdot \frac{6}{\phi} = 0,05 \text{ s}^{-1}. \quad (4-24)$$

Gleichung (4-3) und (4-7) legen das **F**inite-**D**ispersions-/**P**lug-**F**low-Modell für den Semibatch-Reaktor fest. Nachfolgend wird in diesem Zusammenhang vom **FDPF**-Modell gesprochen. Falls die Gasphase als perfekt durchmischt angenommen wird, vereinfacht sich der Konvektionsterm folgendermaßen:

$$v \frac{\partial c_G}{\partial x} \approx \frac{1}{\tau_G} \cdot (c_G - c_{G,in}), \quad (4-25)$$

wobei τ_G aus Gleichung (4-20) resultiert und in Tabelle 4-1 aufgeführt ist.

Wird auch die Flüssigkeitsphase als ideal durchmischt angesehen, ist dies gleichbedeutend mit:

$$\lim_{E_L \rightarrow \infty} E_L \frac{\partial c_T}{\partial x} = 0 \quad (4-26)$$

Somit resultiert für das **p**erfekt durch**m**ischte Modell:

$$\frac{dc_G}{dt} = -\frac{1}{\tau_G} \cdot (c_G - c_{G,in}) + K \cdot a \cdot \left(c_L - \frac{c_G}{H} \right), \quad (4-27)$$

$$\frac{dc_T}{dt} = -K \cdot a \cdot \bar{\eta} \cdot \left(c_L - \frac{c_G}{H} \right) \quad (4-28)$$

Dieses Gleichungssystem wird geschlossen durch die algebraischen Beziehungen nach Gleichung (4-12) sowie (4-13) und wird im folgenden als **PM**-Modell bezeichnet. In Gleichung (4-28) wird das mittlere Phasenverhältnis verwendet, das sich aus Gleichung (4-22) ergibt.

4.6 Simulationsergebnisse und Diskussion

Das **FDPF**-Modell wurde diskretisiert unter Verwendung hinterer Differenzen erster und zentraler Differenzen zweiter Ordnung. Die für die Berechnungen berücksichtigten Parameter sind in den Tabelle 7-3 und Tabelle 7-4 aufgeführt. Die erforderliche rechnerische Genauigkeit wird bereits bei 10 Zellen über der Reaktorhöhe erreicht. Exemplarische Kalkulationen mit 25 Zellen führten zu den gleichen Resultaten. Der Dispersionskoeffizient E_L ist für die Berechnungen mit Dampfmassenströmen größer 100 g/h auf $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ gesetzt worden. Das entspricht einer *Bodenstein-Zahl* von $Bo \geq 65$. Begründet wird dies über die Krümmung der berechneten Kurve im Vergleich zu den experimentell gewonnenen Ergebnissen. Insgesamt sind die Dispersionskoeffizienten so klein bzw. die *Bodenstein-Zahlen* so groß, dass von einem erheblichen Rohrcharakter gesprochen werden kann. Die Unterschiede

sind darüber hinaus lediglich leicht in der Krümmung der Kurve spürbar, führen aber nicht zu deutlich abweichenden Ergebnissen. Sowohl für das **FDPF**- wie auch für das **PM**-Modell werden explizite Methoden für die numerische Integration des Anfangswertproblems verwendet. Die Zeitschrittweiten werden solange verändert, bis die Änderungen der Resultate vernachlässigbar sind (relativer Fehler $\leq 10^{-6}$).

4.6.1 pH-Wert

Die erste Versuchsreihe untersucht den Einfluss des *pH*-Wertes. Das Flüssigkeitsvolumen wird bei 2 L, der Dampfmassenstrom bei 500 g/h konstant gehalten. Ebenso wird eine feste Temperatur von 60 °C sowie ein zugehöriger Druck von 150 mbar für diese Versuchsfolge gewählt. Die experimentellen Resultate bei vier verschiedenen Anfangs-*pH*-Werten, dargestellt als *Symbole* in *Abbildung 4-5*, werden mit dem **FDPF**-Modell (*gestrichelte Linien*) und dem **PM**-Modell (*durchgezogene Linien*) verglichen. Es fällt auf, dass bei allen Anfangs-*pH*-Werten mit zunehmender Zeit asymptotisch jeweils eine Endkonzentration angestrebt wird. Die Entfernung des Ammoniaks verbessert sich mit zunehmenden Anfangs-*pH*-Wert. Dies ist auf das stark *pH*-abhängige Protolysegleichgewicht zwischen Ammoniak (NH_3) und Ammonium (NH_4^+) zurückzuführen (*Kapitel 4.1*).

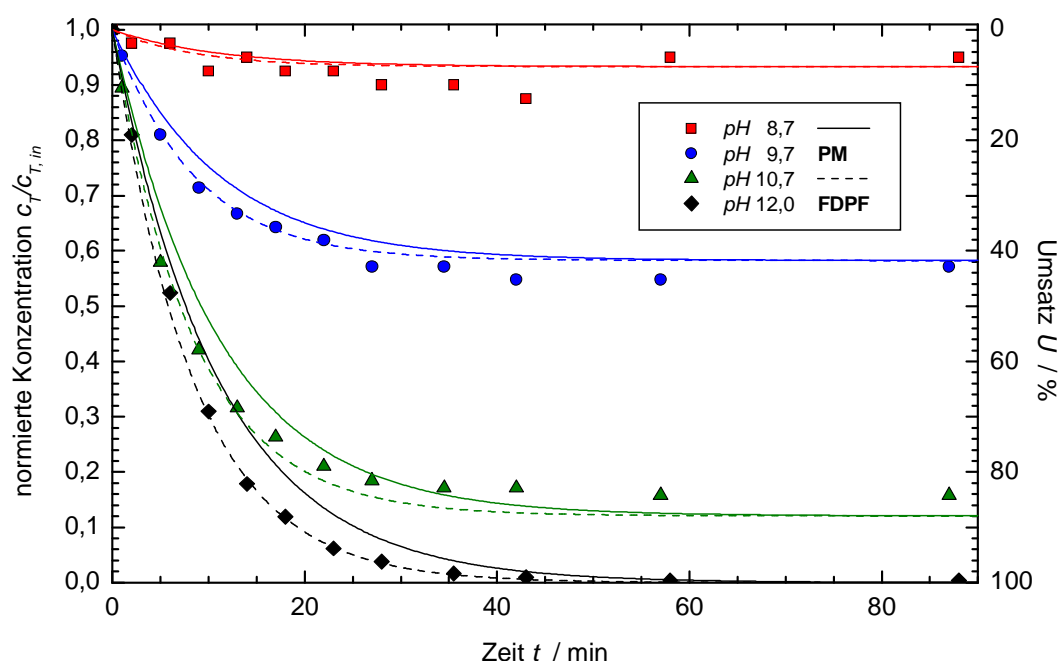


Abbildung 4-5: Einfluss des *pH*-Wertes auf die Ammoniakentfernung

$$V_L = 2 \text{ L}, \quad \dot{m}_G = 500 \text{ g/h}, \quad T = 60 \text{ °C}, \quad p = 150 \text{ mbar}$$

Das **PM**-Modell (*durchgezogene Linien*) beschreibt die experimentellen Daten bereits sinnvoll. Weil ideale Durchmischung in beiden Phasen angenommen wird, ergibt sich ein kleineres treibendes Konzentrationsgefälle als in Realität, so dass die berechneten Kurven des

PM-Modells eine langsamere Entfernung des Ammoniaks voraussagen. Im **FDPF**-Modell (*gestrichelte Linien*) wird dies berücksichtigt; folglich resultiert eine bessere Wiedergabe der Experimente. Der Dispersionskoeffizient wird auf $E_L = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ gesetzt; die entsprechende *Bodenstein-Zahl* beläuft sich auf $Bo \geq 65$. Eine Variation dieses Parameters zwischen $10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ und $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ($Bo \geq 6,5$ und $Bo \geq 6500$) hat nur geringen Einfluss auf den Verlauf der berechneten Kurven. Es werden dieselben Endkonzentrationen erreicht, lediglich die Krümmung der Kurven ändert sich leicht. Daher liegt ein großes Rohrverhalten vor und es könnte vereinfacht in beiden Phasen Pfropfenströmung angenommen werden, was der Rechenzeit zugute käme.

4.6.2 Flüssigkeitsvolumen

Die zweite Folge von Experimenten betrachtet die Einflussnahme des Flüssigkeitsvolumens bei Konstanthaltung des Dampfmassenstrom auf 500 g/h sowie des *pH*-Wertes auf $10,7$, der messbare Unterschiede im Abreicherungsverhalten erwarten lässt. Die Entfernung des Ammoniaks aus 4 L benötigt etwas mehr Zeit gegenüber 2 L , da absolut gesehen doppelt soviel Ammoniak ausgetrieben werden muss. Die Verweilzeit ist im zylindrischen Reaktor zwar aufgrund der etwa zweimal so großen Füllhöhe fast verdoppelt, das treibende Konzentrationsgefälle nimmt jedoch mit zunehmendem Durchschreiten der Dampfblasen ab. Da es sich in beiden Fällen um denselben *pH*-Wert handelt, gelten dieselben Bedingungen für das Protolysegleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium, und es wird daher auch dieselbe Endkonzentration erreicht (*Kapitel 4.1*).

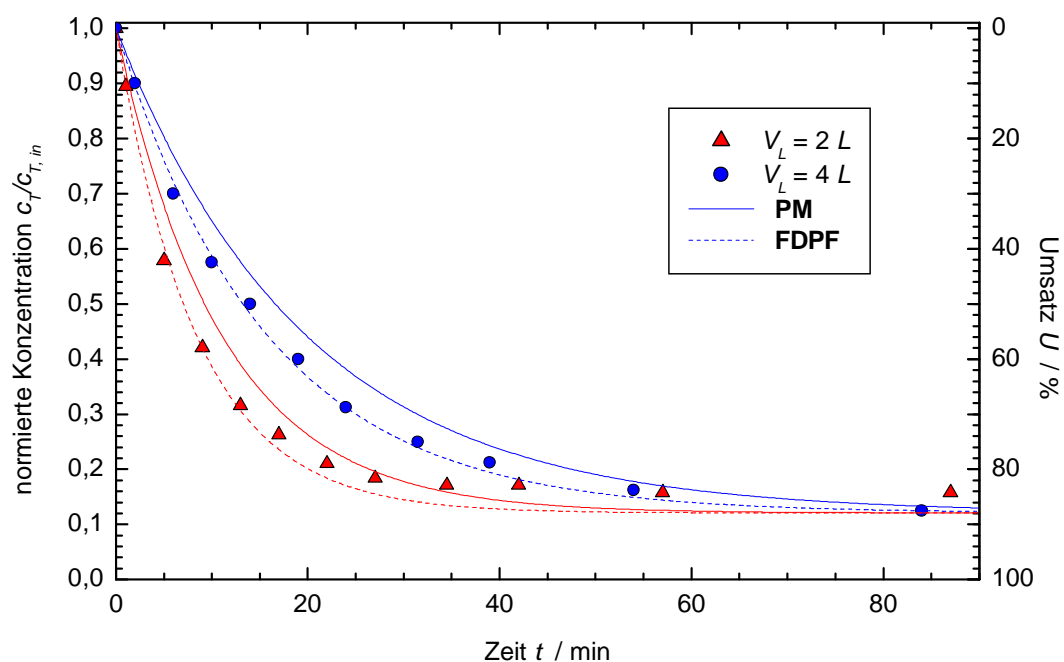


Abbildung 4-6: Einfluss des Flüssigkeitsvolumens V_L auf die Ammoniakentfernung
 $\dot{m}_G = 500 \text{ g/h}$, $pH = 10,7$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 150 \text{ mbar}$

Das **FDPF**-Modell simuliert den experimentellen Verlauf besser. Die langsamere Entfernerungsrate im **PM**-Modell ist konsistent mit dem kleineren treibenden Konzentrationsgefälle.

4.6.3 Dampfmassenstrom

Die dritte Versuchsfolge konzentriert sich auf den Einfluss des Dampfmassenstroms. Ein pH -Wert von 10,7 und ein Flüssigkeitsvolumen von 4 L wird gewählt. Je größer der Dampfmassenstrom desto schneller der Abreicherungsprozess, weil mehr Dampfvolumen pro Zeiteinheit zur Verfügung steht und so das treibende Konzentrationsgefälle steiler ist. Es ist jedoch zu sagen, dass bei wachsendem Dampfmassenstrom die erzielte Verbesserung bei der Ammoniakentfernung kleiner wird. Da bei den vorliegenden Fällen ausnahmslos ein pH -Wert von 10,7 verwendet wird, streben sowohl die experimentellen Daten als auch die berechneten Kurven asymptotisch gegen dieselbe Endkonzentration. Dies ist wiederum mit dem identischen Protolysegleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium zu erklären (Kapitel 4.1).

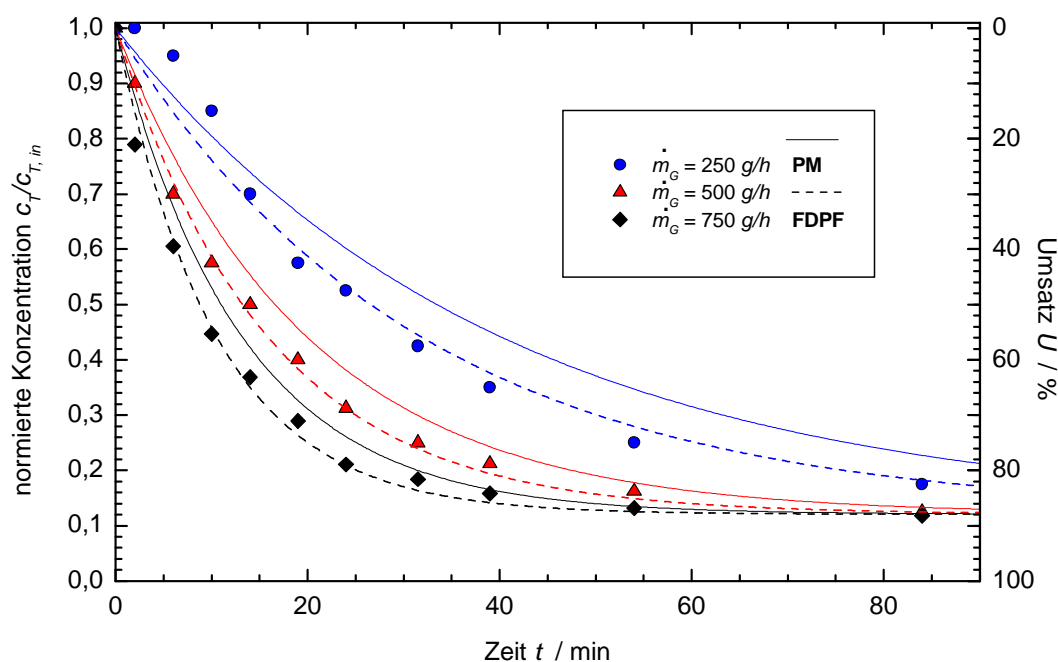


Abbildung 4-7: Einfluss des Dampfmassenstrom \dot{m}_G
auf die Ammoniakentfernung
 $V_L = 4 \text{ L}$, $pH = 10,7$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 150 \text{ mbar}$

Der Vergleich des **PM**-Modells mit dem **FDPF**-Modell zeigt wiederum, dass das letztgenannte im Vergleich die bessere Übereinstimmung mit den Experimenten liefert. Ebenso verlaufen die Kurven des **PM**-Modells stets oberhalb der des **FDPF**-Modells, was aufgrund der angenommenen idealen Durchmischung und dem resultierenden etwas schwächeren treibenden Konzentrationsgefälle erklärt werden kann. Es sei an dieser Stelle nochmals

erinnert, dass außer den jeweils angesprochenen kein weiterer Parameter für die Berechnungen verändert wurde.

4.6.4 Modellierung der Ammoniakentfernung aus Industrieabwässern

Auf Basis der drei zuvor genannten Versuchsreihen werden gezielt weitere Experimente durchgeführt. Dabei wird beleuchtet, inwieweit eine weitere Steigerung des pH -Wertes Einfluss auf die Ammoniakentfernung hat. Ebenso wird untersucht, welche Effekte sich durch eine weitere Senkung des Flüssigkeitsvolumen/Dampfmassenstrom-Verhältnis ergeben. Ferner soll aus Praktikabilitätsüberlegungen eine Temperatur von 40 °C nicht überschritten und wird somit auf diesen Wert festgelegt. Der korrespondierende Druck beläuft sich auf 70 mbar . Gerade bei Großanlagen mit batchweise vorgelegter Flüssigkeit wird im Rahmen des Zeitmanagements beim Temperieren auf möglichst kleine Temperaturintervalle geachtet, da die spezifische Temperiermantelfläche im Vergleich zur Technikumsapparatur deutlich kleiner wird und folglich dieser Vorgang länger dauert.

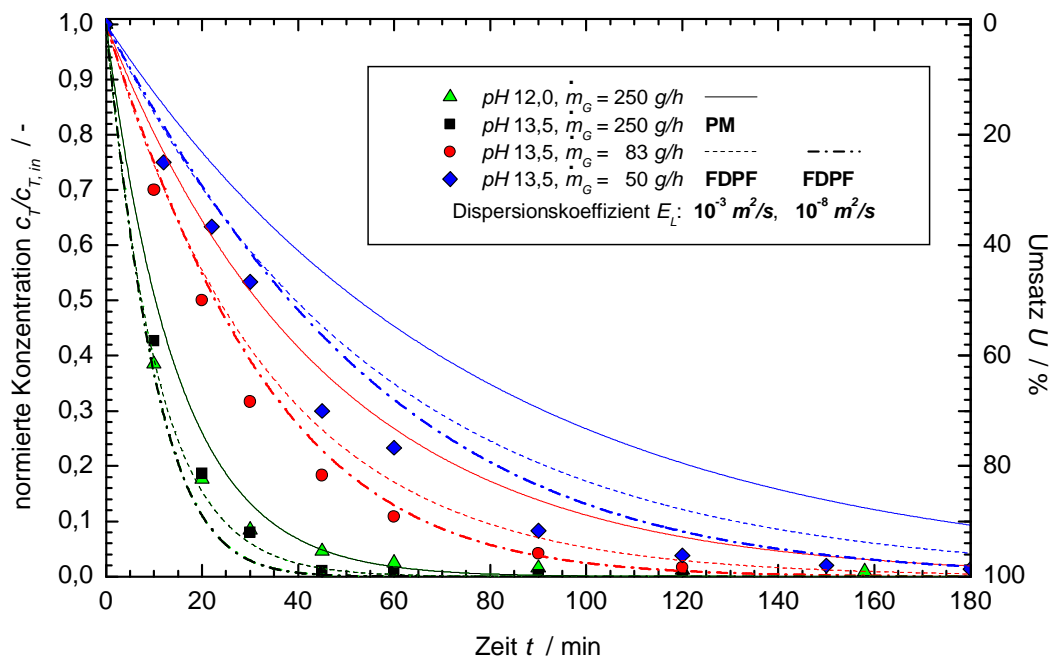


Abbildung 4-8: Einfluss des pH -Wertes und des Dampfmassenstroms \dot{m}_G auf die Ammoniakentfernung
 $V_L = 2,5\text{ L}$, $T = 40\text{ °C}$, $p = 70\text{ mbar}$

Das Anheben des pH -Wertes von 12 auf 13,5 führt hinsichtlich der Ammoniakentfernung weder im Experiment noch im Modell zu einer signifikanten Verbesserung. Mit Abnahme des Dampfmassenstroms verlangsamt sich der Abreicherungsprozess, was auch konsistent mit unseren bisher gewonnen Erkenntnissen ist. Es fällt jedoch auf, dass die Abweichungen des **PM**-Modells im Vergleich zu den Experimenten mit Abnahme des Dampfmassenstroms

wachsen. Das **FDPF**-Modell folgt dieser Tendenz ebenfalls leicht, führt jedoch immer noch zu guter Übereinstimmung. Dies kann noch weiter verbessert werden, indem bei sehr kleinen Dampfmassenströmen mit einem noch weiter reduzierten Dispersionskoeffizienten gerechnet wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Zunahme des Rohrcharakters und lässt sich durch die vergleichsweise kleinen Dampfmassenströme, die weniger Turbulenzen verursachen, begründen. Überdies nimmt die Krümmung der Kurven zu, welche eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefert, was wiederum für diese Annahme spricht. Bei einem Dampfmassenstrom von 50 g/h ist dieser bereits in einem so kleinen Bereich, dass ein nicht ganz vermeidbarer Eintrag von Leckluft einen spürbaren Anteil an der Ammoniakentfernung hat, was im Experiment zu geringfügig besseren Ergebnissen führt. Dieser unspezifische, nicht fassbare Leckluftanteil wird in den Modellen hingegen nicht berücksichtigt.

Obwohl bei dieser Versuchsreihe eine andere Temperatur sowie ein anderer Druck gewählt wird, was diesbezüglich sich ändernde Parameter nach sich zieht (*Tabelle 4-2*), werden sowohl mit dem **PM**- als auch mit dem **FDPF**-Modell solide Ergebnisse erzielt.

		$\dot{m}_G \text{ (g} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$		
		50	83	250
$V_L \text{ (L)}$	$v_0 = \dot{V}_G / A_T \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,014	0,024	0,071
2.5	$\tau_G \text{ (s)}$	0,25	0,25	0,27
2.5	$x_T \text{ (m)}$	0,128	0,130	0,144
2.5	$\bar{\eta} \text{ (-)}$	0,028	0,048	0,156

Tabelle 4-2: Parameter für die Berechnungen bei $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ mbar}$

Bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 70 mbar ändert sich das Produkt aus Stoffdurchgangskoeffizient und spezifischer Phasengrenzfläche auf:

$$K \cdot a = \frac{Sh \cdot D_{NH_3,L}}{\phi} \cdot \frac{6}{\phi} = 0,035 \text{ s}^{-1}. \quad (4-29)$$

Anmerkend zu den gewonnenen berechneten Ergebnissen möchte der Autor hervorheben, dass für die Ermittlung der Konzentrationen an $c_{NH_4^+}$ und schließlich c_{Y^+} , die für die Beschreibung der verschiedenen pH-Werte im Modell benötigt werden, die Ammoniak-Gleichgewichtskonstante K_A bei Raumtemperatur benötigt wird. Dieser Wert ist in der Literatur etwas kleiner als der für die Berechnungen gewählte. Die Tatsache, dass alle Berechnungen sowohl für die Entfernung von Ammoniak aus $(NH_4)_2SO_4$ -Lösungen bei 60 °C als auch für die Behandlung von realen Industrieabwässern bei 40 °C unter Verwendung dieses korrigierten, konstant gehaltenen Parameters zu realistischen Ergebnissen führen, rechtfertigt diese Anpassung. Der Autor denkt, dass dies eine geeignete Methode ist, die

Modelle handhabbar zu machen. Bereits das $(NH_4)_2SO_4$ -System, einschließlich des für die pH -Anhebung benötigten $NaOH$, stellt ein komplexes System mit mehreren Gleichgewichten dar, welches nur sehr aufwendig zu beschreiben ist. Noch weit schwieriger ist die theoretische Beschreibung eines realen Industrieabwassers; die exakte Zusammensetzung ist sehr kompliziert und gewöhnlich nicht genau bekannt.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Desodorierung wässriger Systeme in verschiedenen Reaktoren. Unter Desodorierung wird die Entfernung von übel riechenden, oft flüchtigen Komponenten verstanden. Zum Einsatz kommt das Dampfstrippverfahren, welches einen thermischer Trennprozess darstellt. Dampf wird kontinuierlich im Gegenstrom zur Flüssigkeitsphase bzw. durch die chargenweise vorgelegte Flüssigkeit geleitet und nimmt die zu entfernende Komponente auf. Der zunehmende Anspruch an Produktqualität sowie wachsendes Umweltsensibilität erfordern immer weiter verbesserte innovative Strippverfahren. Die Entwicklung mathematisch-mechanistischer Modelle fördert das Verständnis der betrachteten Prozesse und trägt zur zügigeren Optimierung der Prozesse bei.

Der erste Hauptabschnitt betrachtet die Desodorierung in einem Aerosol-Gegenstromreaktor. Es handelt sich dabei um ein kontinuierliches Verfahren. Die Entfernung von Ammoniak aus Sickerwasser in diesem Reaktortypus war bereits Gegenstand einer Diplomarbeit [Heggemann 1997]. Mit dem Ziel die Leistungsfähigkeit dieser Anlage zu steigern, wurde der Reaktor im zylindrischen Teil merklich verlängert. Dieser modifizierte Aerosol-Gegenstromreaktor wird verfahrenstechnisch charakterisiert, und es werden die gewonnenen Daten mit den zuvor ermittelten Resultaten der Desodorierung im ursprünglichen Reaktor verglichen. Cyclohexanon wird als zu entfernende Modellsubstanz verwendet, da es sich vergleichsweise einfach analytisch quantifizieren lässt.

Zur Beschreibung der Desodorierung im Aerosol-Gegenstromreaktor wird ein mathematisch-mechanistisches Modell der dispersen sphärischen Flüssigkeitstropfen in der kontinuierlichen Gasphase entwickelt. Die Stoffbilanz berücksichtigt eine Konzentrationsänderung in axialer Sprühhichtung und beschreibt darüber hinaus die Änderung der Konzentration innerhalb des Tropfens sowie den Stoffübergang von der Flüssigkeits- in die Gasphase an der Phasengrenzfläche.

Die Lebenszeit der Flüssigkeitstropfen, welche als sensitiver Parameter in das Modell eingeht, ist experimentell nicht fassbar. Daher werden zur Ermittlung dieser Einflussgröße Methoden des *Computational Fluid Dynamics (CFD)* (numerische Strömungssimulation) eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein – analog zum klassischen Modell – zweiphasiges Problem, welches unter Verwendung des *Euler-Lagrange*-Ansatzes gelöst wird. Die ermittelten Parameter werden als Eingangsgrößen im oben beschriebenen klassischen Modell verwendet. Das klassische und das *CFD*-Modell bilden zusammen ein Hybridmodell.

Das mathematisch-mechanistische Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und ist für die Reaktorauslegung geeignet. Als Schlüsselparameter geht

die Lebensdauer der Flüssigkeitstropfen ein. Die experimentell ermittelte Verweilzeit der Flüssigkeit charakterisiert *nicht* die experimentell ermittelten Desodorierungsergebnisse. Die Ursache begründet sich in der Tatsache, dass die Flüssigkeitsphasenverweilzeit sich aus der oben genannten Tropfenlebensdauer und der Verweilzeit des Flüssigkeitsfilms an der Reaktorwandung zusammensetzt. Ein Flüssigkeitsfilm hat jedoch eine im Vergleich zu feinen Flüssigkeitströpfchen wesentlich kleinere spezifische Phasengrenzfläche. Die Strömungssimulation des Aerosol-Gegenstromreaktors mittels *CFD* zeigt, dass die Lebensdauern der Tropfen erheblich kürzer als die Verweilzeiten der Flüssigkeit sind. Nur während der Existenz dieser kleinen Partikel wird dem Stoffaustausch eine so große spezifische Phasengrenzfläche zur Verfügung gestellt, die sich spürbar auf die Desodorierung auswirkt. Die Tropfenlebensdauern in den Reaktorvarianten sind in der gleichen Größenordnung. Daher werden die guten Desodorierungsergebnisse des ursprünglichen im modifizierten Aerosol-Gegenstromreaktor lediglich bestätigt. Die Verlängerung des Desodorierungsbehälters führt somit zu keiner Leistungssteigerung, was auch durch das Modell bestätigt wird.

Der zweite Hauptabschnitt beschäftigt sich mit der Entfernung von Ammoniak aus Abwasser in einem Semibatch-Rührreaktor. Dieser Prozess ist halbkontinuierlich; die Flüssigkeit wird vorgelegt, Dampf wird zur Desodorierung durchgeleitet. Es wird das Ziel verfolgt, eine innovative Methode zur Ammoniakentfernung unter Nutzung der bewährten Dampfstripp-technologie zu entwickeln, die insbesondere für Klein- und mittelständische Betriebe interessant ist. Der Semibatch-Rührreaktor erlaubt aufgrund seiner Betriebsweise eine dem Bedarf nach variable Nutzung. Ferner ist dieser Reaktortypus wenig verschmutzungs- und stör anfällig, da keine Einbauten – wie beispielsweise Stoffaustauschpackungen oder Zerstäuberdüsen – verwendet werden und weitgehend auf teure Mess- und Regelungstechnik verzichtet werden kann.

Für die theoretische Charakterisierung werden zwei mathematisch-mechanistische Modelle mit unterschiedlicher Komplexität entwickelt. Es handelt sich auch hier um ein zweiphasiges System; es wird jedoch von einer als sphärische Blasen dispers verteilten Gasphase in der Flüssigkeit ausgegangen. Von besonderem Interesse ist die Änderung der Konzentration mit der Zeit, da dies unmittelbar auf die Leistungsfähigkeit der Ammoniakentfernung in diesem Reaktor schließen lässt. Im komplexeren Fall wird für die Flüssigkeit Dispersion in Gasströmungsrichtung angenommen und die Gasphase als Pfropfenströmung betrachtet. Im einfacheren Fall werden beide Phasen als ideal durchmischt vorausgesetzt.

Beide mathematisch-mechanistischen Modelle beschreiben die experimentellen Ergebnisse gut, wobei das komplexere Modell die Experimente noch merklich besser wiedergibt, bedarf aber höherer Rechenzeiten. Elementar für beide Modelle ist die Berücksichtigung des *pH*-abhängigen Gleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammonium. Innerhalb der Flüssigkeit

wird über die Summe aus beiden Verbindungen bilanziert, für den Stoffübergang jedoch darf lediglich das momentan vorhandene Ammoniak betrachtet werden. Diese Unterscheidung ist jedoch bei pH -Werten von 12 und höher nicht mehr erforderlich, da in diesen alkalischen Milieus während des gesamten Desodorierungsprozesses ohnehin nahezu ausschließlich das desodorierbare, nicht-ionische Ammoniak vorliegt. Die Modellierung könnte somit diesbezüglich vereinfacht werden. Ferner werden bei diesen pH -Werten die besten Desodorierungsergebnisse erzielt.



6 Literaturverzeichnis

Atkins, P. W.; 1990

Physikalische Chemie,

2., korr. Nachdr. d. 1. Aufl.; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim

Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.; 1999

Chemische Reaktionstechnik,

3., durchgesehene Aufl.; Thieme-Verlag, Stuttgart

Beg, S. A.; Obaid-ur-Rehman, S.; Hassan, M. M.; 1989

Studies of Ammonia Stripping in a Cocurrent Orifice Plate Scrubber,

Chem.-Ing.-Tech. 61 Nr. 4; 338-339

Bin, A. K.; Machniewski, P.; 1998

Removal of trace amounts of volatile pollutants from liquids

using stripping to an inert gas,

Inz. chem. i proces.; **19**, 2; 371-390

Birtigh, A.; Lauschke, G.; Schierholz, W. F.; Beck, D.; Maul, Ch.; Gilbert, N.;

Wagner, H.-G.; Werninger, C. Y.; 2000

CFD in der chemischen Verfahrenstechnik aus industrieller Sicht,

Chem.-Ing.-Tech.; 72 Nr. 3; 175-193

Brauer, H.; 1971

Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen,

Verlag Sauerländer; Aarau und Frankfurt an Main

Chow, Ch.-Y.; 1979

An Introduction to Computational Fluid Mechanics,

Wiley; New York

Emerson, K.; Russo, R. C.; Lund, R. E.; Thurston, R. V.; 1975

Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature,

J. Fish. Res. Board Can.; **32**(12); 2379-2383

Feldmann, D.; 1993

Repetitorium der Ingenieurmathematik – Teil 2: Numerische Mathematik,
4. Auflage, Binomi Verlag, Springe

Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G.; 1995

Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik,
4., vollst. überarb. und erw. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin

Fritzmann, J.; Meckl, S.; Wunder, R.; 1992

Strippen von Ammoniak aus Abwässern,
Verfahrenstechnik der Mechanischen, Chemischen und Biologischen Abwasser-
behandlung. Preprints (GVC-Kongress; 2, 1); 129-137

Griebel, M.; Dornseifer, Th.; Neunhoffer, T.; 1998

Numerical Simulation in Fluid Dynamics – A practical introduction,
Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia

Grömping, M.; Rautenbach, R.; Kollbach, J.-S.; 1997

*Separate Stickstoffelimination aus dem Prozesswasser der Schlammwässerung
entlastet kommunale Kläranlagen,*
wlb Wasser, Boden und Luft 41, Nr. 11-12; 34-38

Heggemann, M. H.; 1997

*Untersuchungen zur Abreicherung von Ammoniak aus wäßrigen Systemen
in verschiedenen Reaktoren,*
Diplomarbeit, Universität-GH Paderborn

Hirschberg, H. G.; 1999

Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau – Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit,
Springer-Verlag; Berlin

Iglauer, St.; 1998

*Anwendung von Computational Fluid Dynamics (CFD) auf einen
Aerosol-Gegenstromreaktor,*
Diplomarbeit, Universität-GH Paderborn

Jakobs, D.; 2001

Membranverfahren – Stofftransport durch Nanofiltrationsmembranen unter Berücksichtigung von Biofilmen,

Dissertation in Vorbereitung, Universität Paderborn

Jakubith, M. J. F.; 1992

Memofix – Chemie und Chemietechnik,

VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim

Jakubith, M. J. F.; 1998

Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik

– *Einführung in die Technische Chemie,*

VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim

Knapp, H.; Döring, R.; Oellrich, L.; Plöcker, U.; Prausnitz, J. M.; 1981

Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances,

Chemistry Data Series, Vol. VI, DECHEMA, Frankfurt

Lewis, W. K.; Whitman, W. G.; 1924

Principles of Gas Absorption,

Ind. Engng. Chem. 16 (1924) 12, 1215-20

Lauder, B. E.; Spalding, D. B.; 1974

The Numerical Computation of Turbulent Flows,

Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering,

Vol. 3, pp. 269-289, North-Holland Publishing Company, Imperial College of Science and Technology, Dept. of Mechanical Engineering, Exhibition Road, S. W. 7, UK

Maier, K.-H.; 1996

Stickstoffelimination durch thermisches Strippen,

wlb Wasser, Luft und Boden 40, Report – Sonderausgabe zur IFAT ,96; 18-21

Meier, D. 1998

Abreicherung niedermolekularer flüchtiger Substanzen aus Polymerdispersionen und -granulaten, Dissertation, Universität-GH Paderborn

Noll, B.; 1993

Numerische Strömungsmechanik

Springer-Verlag, Berlin

Oertel, H.; Laurien, E.; 1995

Numerische Strömungsmechanik,
Springer-Verlag, Berlin

Pereyra, V.; 1979

PASVA3: An Adaptive Finite-Difference Fortran Program for First Order Nonlinear, Ordinary Boundary Problems,
in: *Codes for Boundary Value Problems in Ordinary Differential Equations,*
Childs, B.; Scott, M.; Daniel, J. W.; Denman, E.; Nelson, P. (eds.),
Springer-Verlag, Lecture Notes in Computer Science, 76

Post-processing; 1997

AEA Technology: *CFX-4.2 Post-processing Manual,* AEA Technology plc,
Harwell, U.K.

Pre-processing; 1997

AEA Technology: *CFX-4.2 Pre-processing Manual,* AEA Technology plc,
Harwell, U.K.

Rautenbach, R.; Machhammer, O.; 1988

Aufbereitung Ammoniak enthaltender Abwässer – Verfahrens- und Kostenvergleich,
Chem.-Ing.-Tech. 60 Nr. 1; 23-31

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.; 1987

The Properties of Gases and Liquids,
Fourth Edition, McGraw-Hill, Inc., New York

Reipschläger, O.; 1998

*Anwendung von Computational Fluid Dynamics (CFD) auf ein
Zweiphasen-Strömungsrohr,*
Diplomarbeit, Universität-GH Paderborn

Reipschläger, O.; 2001

*Modellierung und Simulation des Prozesses der Feststoffpartikelherstellung – speziell
von Pulverlacken - durch Zerstäuben von Polymerschmelzen in einem Ultraschall-
Stehwellenfeld,*
Dissertation in Vorbereitung, Universität Paderborn

Rentrop, M.; Gossel, C.; Merrath, S.; 1993

Ammoniakstrippung in der Wasser- und Abwassertechnik mit Energie-rückgewinnungssystem und Erzeugung eines leicht zu vermarktenden Wertstoffes,
Forsch. Plan. Betrieb; **18**(18); 29-32

Sacarro, G.; Genon, G.; 1994

High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes,
J. Hazard. Mater. **37**(1); 191-206

Sackewitz, M.; Maier, K.-H.; 1999

Strippverfahren zur Teilstrombehandlung auf Kläranlagen,
Wasser, Luft u. Boden; WLB; Mainz **43** 1 & 2; 34-37

Scharmer, K.; Golbs, G.; Muschalek, I.; Zimalla, K.; 1993

Verbundprojekt Kraftstoff aus Raps,
Bereich 3: Chemische Umwandlung; Abschlussbericht;
Vergleich der Verfahren zur Umesterung und zur Aufreinigung des Hauptproduktes,
GET – Gesellschaft für Entwicklungstechnologie mbH, Aldenhoven

Schlick, G. GmbH & Co.; 1997

Katalog: Schlick-Düsen, Filter, Apparatebau,
Untersiemau bei Coburg

Schönung, B. E.; 1990

Numerische Strömungsmechanik
Springer-Verlag, Berlin

Schwarz, H. R.; 1997

Numerische Mathematik
vierte, überarb. und erweiter. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart

Solver; 1997

AEA Technology: *CFX-4.2 Solver Manual*, AEA Technology plc,
Harwell, U.K.

VDI-GVC; 2000

VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen,
Verfahrenstechnik / Chemieingenieurwesen,
Fachausschuss Aus- und Weiterbildung in Verfahrenstechnik, Düsseldorf

Wagner, W.; Kruse, A.; 1998

Properties of Water and Steam – Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf,
Springer-Verlag; Berlin

7 Anhang

7.1 Parameter: Aerosol-Gegenstromreaktor

Parameter	Definition und Wert	Quelle
Druck im Reaktor	$p_R = 150 \text{ mbar}$	
Temperatur im Kessel	$T_R = 56 \text{ }^\circ\text{C}$	
Flüssigkeitsvolumenstrom	$\dot{V}_L = 10 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$	
Anfangskonzentration	$c_{in} = \frac{7 \text{ g}}{1000 \text{ g}} = 0,7 \text{ wt.-%}$	
abgeschätzter Diffusionskoeffizient von Cyclohexanon in Wasser nach <i>Wilke-Chang</i>	$D_L^{56^\circ\text{C}} = 2,1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[<i>Jakubith 1998</i>]
abgeschätzter Diffusionskoeffizient von Cyclohexanon in der Gasphase nach der <i>kinetischen Gastheorie</i>	$D_G^{56^\circ\text{C}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[<i>Atkins 1990</i>]
Verweilzeit der Flüssigkeit	$\tau_L := 0,3 \cong \tau_L^{\text{Life}}$	
Verweilzeit der Gasphase	$\tau_G = \frac{V_G}{\dot{V}_G} = \frac{V_R - V_L}{\dot{V}_G} = \frac{V_R - (\dot{V}_L \cdot \tau_L)}{\dot{V}_G}$	
<i>Bodenstein-Zahl</i> der Flüssigkeit	$Bo_L = 15$	
abgeschätzte <i>Bodenstein-Zahl</i> der Gasphase	$Bo_G := 50$	
Phasenverhältnis im Reaktor	$\eta = \frac{V_L}{V_G} = \frac{\dot{V}_L \cdot \tau_L}{V_R - (\dot{V}_L \cdot \tau_L)} = 3,9 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 7-1: Desodorierung bei 56 °C: Parameter

7.1 Parameter: Aerosol-Gegenstromreaktor

Parameter	Definition und Wert	Quelle
Druck im Reaktor	$p_R = 31 \text{ mbar}$	
Temperatur im Kessel	$T_R = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	
Flüssigkeitsvolumenstrom	$\dot{V}_L = 10 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ bzw. $\dot{V}_L = 6,7 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 1,86 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$	
Anfangskonzentration	$c_{in} = \frac{7 \text{ g}}{1000 \text{ g}} = 0,7 \text{ wt. - \%}$	
abgeschätzter Diffusionskoeffizient von Cyclohexanon in Wasser nach Wilke-Chang	$D_L^{20^\circ\text{C}} = 8,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[Jakubith 1998]
abgeschätzter Diffusionskoeffizient von Cyclohexanon in der Gasphase nach kinetischen Gastheorie	$D_G^{20^\circ\text{C}} = 1,26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[Atkins 1990]
Verweilzeit der Flüssigkeit	$\tau_L := 0,3 \cong \tau_L^{Life}$	
Verweilzeit der Gasphase	$\tau_G = \frac{V_G}{\dot{V}_G} = \frac{V_R - V_L}{\dot{V}_G} = \frac{V_R - (\dot{V}_L \cdot \tau_L)}{\dot{V}_G}$	
Bodenstein-Zahl der Flüssigkeit	$Bo_L = 15$	
abgeschätzte Bodenstein-Zahl der Gasphase	$Bo_G := 50$	
Phasenverhältnis im Reaktor	$\eta = \frac{V_L}{V_G} = \frac{\dot{V}_L \cdot \tau_L}{V_R - (\dot{V}_L \cdot \tau_L)} = 2,6 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 7-2: Desodorierung bei 20 °C: Parameter

7.2 Parameter: Semibatch-Rührreaktor

Parameter	Definition und Wert	Quelle
Anfangskonzentration	$c_{in} = \frac{4 \text{ g/L}}{14 \text{ g/mol}} = 0,286 \frac{\text{mole}}{\text{L}} \text{ bzw.}$ $c_{in} = \frac{7,5 \text{ g/L}}{14 \text{ g/mol}} = 0,536 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	
Wasser-Gleichgewichtskonstante	$K_W = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	
Ammoniak-Gleichgewichtskonstante bei Raumtemperatur	$K_A = \frac{1}{K_{\text{Säure}}} := 7 \cdot 10^9$	
Ammoniak-Gleichgewichtskonstante	$K_A = \frac{1}{K_{\text{Säure}}} = 6,4 \cdot 10^8 \text{ bei } 40 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_A = \frac{1}{K_{\text{Säure}}} = 1,9 \cdot 10^8 \text{ bei } 60 \text{ }^\circ\text{C}$	[Emerson 1975]
Konzentration an Anionen X^- { berechnet bei $pH = 6$ <input type="checkbox"/> keine Zugabe von $NaOH$ $c(Na^+) = 0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ }	$c(X^-) = c(H^+) + c(NH_4^+) + c(Na^+) - c(OH^-)$ $= (10^{-6} + 0,286 + 0 - 10^{(14-6)}) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $= 0,286 \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \text{ bzw. } c(X^-) = 0,536 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	
Konzentration an Kationen Y^+ (hier: Natrium Na^+) für $c(X^-) = 0,286 \text{ mol/L}$ <ul style="list-style-type: none"> • $pH = 8,7$ • $pH = 9,7$ • $pH = 10,7$ • $pH = 12$ für $c(X^-) = 0,536 \text{ mol/L}$ <ul style="list-style-type: none"> • $pH = 12$ • $pH = 13,5$ 	<input type="checkbox"/> $c(Na^+) = c(X^-) - c(H^+) - c(NH_4^+) + c(OH^-)$ $c(Na^+) = 0,01911 \text{ mol/L}$ <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> $c(Na^+) = 0,1194 \text{ mol/L}$ <input type="checkbox"/> $c(Na^+) = 0,2515 \text{ mol/L}$ <input type="checkbox"/> $c(Na^+) = 0,2940 \text{ mol/L}$ <input type="checkbox"/> $c(Na^+) = 0,5423 \text{ mol/L}$ <input type="checkbox"/> $c(Na^+) = 0,8521 \text{ mol/L}$ 	
Verteilungskoeffizient H nach Vapor-Liquid-Phase-Equilibrium	$H = \frac{c_G}{c_L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 40 \text{ }^\circ\text{C}$ $H = \frac{c_G}{c_L} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 60 \text{ }^\circ\text{C}$	[Knapp 1981]

Tabelle 7-3: Entfernung von Ammoniak: Parameter

Parameter	Definition und Wert	Quelle
Druck im Kessel	$p_R = 150 \text{ mbar}$ bzw. $p_R = 70 \text{ mbar}$	
Temperatur im Kessel	$T_R = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$	
Querschnittsfläche des Kessels	$A_T = 0,02 \text{ m}^2$	
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$	
Dispersionskoeffizient der Flüssigkeit	$E_L = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$	

Tabelle 7-4: Betriebs-, Reaktor- und Strömungsparameter

Parameter	Definition und Wert	Quelle
mittlere Blasengeschwindigkeit	$\bar{v} = 0,6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$	
Blasendurchmesser	$\phi \cong 0,015 \text{ m}$	
Dichte der Flüssigkeit	$\rho_L^{60^\circ\text{C}} = 983 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ $\rho_L^{40^\circ\text{C}} = 992 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	[Atkins 1990]
Viskosität der Flüssigkeit	$\eta_L^{60^\circ\text{C}} = 4,67 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$ $\eta_L^{40^\circ\text{C}} = 6,53 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$	[Atkins 1990]
abgeschätzter Diffusionskoeffizient von Ammoniak in Wasser nach Wilke-Chang	$D_{\text{NH}_3,\text{L}}^{60^\circ\text{C}} = 5,24 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ $D_{\text{NH}_3,\text{L}}^{40^\circ\text{C}} = 3,52 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[Jakubith 1998]
Reynolds-Zahl	$Re^{60^\circ\text{C}} = \frac{v \cdot \phi \cdot \rho_L}{\eta_L} = 2,15 \cdot 10^4$ $Re^{40^\circ\text{C}} = \frac{v \cdot \phi \cdot \rho_L}{\eta_L} = 1,41 \cdot 10^4$	
Schmidt-Zahl	$Sc^{60^\circ\text{C}} = \frac{\eta_L}{D_{\text{NH}_3,\text{L}} \cdot \rho_L} = 91$ $Sc^{40^\circ\text{C}} = \frac{\eta_L}{D_{\text{NH}_3,\text{L}} \cdot \rho_L} = 187$	

Tabelle 7-5: Parameters für die Abschätzung von $K \cdot a$
