

Technische Hogeschool Delft.

Contactoppervlak en verversingssnelheid
in één geroerde gasbelwasser.

Slecht origineel

P.W. Ouwehand.
Afstudeerverslag.
Juni 1966.

Laboratorium voor Fysische Technologie.

Contactoppervlak en vorversingssnelheid

in één geroerde gasbelwaasser.

afstudeerverslag

P. H. Ouwehand

Utrecht, juni 1966.

Laboratorium voor Fysische Technologie.

Inhoud.

	pag.
Samenvatting	1
1. Inleiding	2
2. Theorie	5
2.1. Gasabsorptie met chemische reactie	5
2.2. De modelreactie	7
2.3. De ladingsgewijs bedreven geroerde gasbelwasser	8
2.4. De doorstroomde geroerde gasbelwasser	9
3. Meetopstelling en condities waaronder gemeten is	11
3.1. De ladingsgewijs bedreven geroerde gasbelwasser	11
3.2. De doorstroomde geroerde gasbelwasser	12
3.3. Wijze van berekenen	13
4. Resultaten	19
4.1. Metingen met zuivere zuurstof in de doorstroomde geroerde gasbelwasser	19
4.2. Metingen met lucht in de doorstroomde reactor	25
4.3. Metingen met zuivere zuurstof bij verlaagde druk in de ladingsgewijs bedreven reactor	28
5. Discussie over de verversingsfrequentie	42
6. Conclusies en aanbevelingen	46
appendix 1. Berekening van de wachttijd voor het bereiken van de stationaire toestand in de doorstroomde geroerde gasbelwasser	47
appendix 2. De bepaling van het sulfietgehalte in de monsters en de uitvoering van de proeven	49
appendix 3. Het Algolprogramma voor de PR4	50
Literatuur	51
Symbolenlijst	52
Foto's	54

Samenvatting.

Het doel van dit onderzoek was het bepalen van het contactoppervlak (σ) en de verversingsnelheid (s) in één geroerde gasbelwasser bij één gasdebiet als functie van het toerental van de roerder. De resultaten werden geïnterpreteerd met behulp van het verversingsmodel van Danckwerts [1]. De verversing van het contactoppervlak tussen de gas- en de vloeistoffase is dan een maat voor de fysische absorptie.

Deze twee grootheden (σ en s) werden experimenteel bepaald door de absorptiesnelheid te meten van zuurstof in een waterige sulfietoplossing, waarbij de sulfiet-ionen werden geoxydeerd met cobalto-ionen als katalysator.

De experimenten werden uitgevoerd in een ladingsgewijs bedreven en in een doorstroomde geroerde gasbelwasser.

De proeven werden met zuivere zuurstof uitgevoerd, omdat uit proeven waarbij met lucht werd gewerkt, bleek dat de drijvende kracht van de gasabsorptie slecht bekend was; met name mag de gasfase niet als ideaal gemengd worden opgevat.

Uit de experimenten met zuivere zuurstof vonden we dat bij toerentalen hoger dan het minimaal toerental waarbij het gas volledig werd redispergeerd het contactoppervlak bij een verdubbeling van het toerental ongeveer 4x zo groot werd. ($130 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bij $n = 500 \text{ omw/min}$ tot $843 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bij 1100 omw/min).

Bij de proeven nam voor een zelfde toerental de gasfractie ($f = \epsilon$) af bij toenemende cobaltconcentraties (d.w.z. bij toenemende k_p -waarden), tengevoege van het grotere zuurstofverbruik. Dit grote zuurstofverbruik bij absorptieproeven met zuurstof is ernstig, omdat de bollen tijdens het verblijf in de reactor sterk krimpen; waarschijnlijk worden hierdoor lagere specifieke oppervlakken gemeten dan in situaties waarin deze krimp niet optreedt.

1. Inleiding

In het verleden werd door Westerterp [2] en Schermerhorn [3] het contactoppervlak tussen de gas- en vloeistoffase in een geroerde gasbelwasser bepaald.

Westerterp bepaalde het contactoppervlak met behulp van het lucht-sulfietstelsel met cupri-ionen als katalysator.

De door Westerterp gebruikte eerste orde reactiesnelheidsconstante k_1 was, zoals later uit het werk van Abrahams [5] bleek, veel te hoog.

Schermerhorn deed het zelfde met behulp van het lucht-sulfietstelsel met cobalto-ionen als katalysator. Dit stelsel werd onderzocht door De Waal en Okseson. [4]. Dankzij deze onderzoekers is k_1 als functie van de cobalto-ionen concentratie, de pH en de temperatuur bekend. Doordat de k_1 -waarden van De Waal en Okseson lager zijn dan die welke Westerterp gebruikte, vond Schermerhorn contactoppervlakken die een factor 2,5 (bij $n=1100$ omw./min.) tot 7,5 (bij $n=600$ omw./min.) groter zijn dan die welke door Westerterp werden gevonden.

Bij de berekeningen van Westerterp en Schermerhorn werd de gemiddelde drijvende kracht voor de absorptie gelijk gesteld aan de zuurstofconcentratie in het afgas van de reactor.

Dit is waar, wanneer de gasfase in de reactor perfect gemengd is. Westerterp nam aan dat de gasfase perfect gemengd was op grond van het werk van Hanhart [6], die vond dat de gasfase in de reactor zich als een eerste orde proces gedroeg.

Aangezien uit het werk van Bik [7] bleek dat de contactoppervlakken gemeten met lucht ca. tweemaal zo klein zijn als de contactoppervlakken gemeten met zuivere zuurstof, moest geconcludeerd worden, dat de veronderstelling van Westerterp dat de gasfase in de reactor perfect gemengd is, niet juist is. Bij gebruik van lucht is dus de drijvende kracht niet bekend. Bij gebruik van zuivere zuurstof is de drijvende kracht wel bekend en dit is de reden dat wij met zuivere zuurstof hebben gewerkt. Door het gebruik van zuivere zuurstof neemt de warmteontwikkeling ten gevolge van de verhoogde omzettingssnelheid sterk toe, waardoor de temperatuur in de ladingsgewijs bedreven reactor niet meer constant (30°C) te houden is.

Door te gaan werken bij verlaagde zuurstofdruk (ongeveer 7 cm Hg) werd het koelprobleem opgelost.

De aldus gemeten contactoppervlakken bleken ongeveer een factor 3 kleiner te zijn dan die welke bij atmosferische druk waren gemeten. Aangezien dit verschijnsel niet verklaard kon worden, werd besloten de metingen bij onderdruk te staken en de proeven met zuivere zuurstof bij atmosferische druk voort te zetten.

Om bij atmosferische druk de temperatuur in de reactor op 30°C te kunnen houden, werd een doorstroomde geroerde gasbelwasser ontwikkeld, waarbij de ontwikkelde reactiewarmte gedeeltelijk werd gebruikt om de koude ingaande sulfietoplossing op de juiste temperatuur te brengen, terwijl het resterende deel van de reactiewarmte met behulp van een koelspiraal werd afgevoerd.

De aldus gemeten oppervlakken bleken een factor 1,3 (bij $n=700$ omw./min.) tot 1,5 (bij $n=1100$ omw./min.) groter te zijn dan de door Schermerhorn bepaalde oppervlakken.

Om slot werden voor enkele toerentallen metingen verricht in de doorstroomde reactor met het lucht-sulfietstelsel. De op deze wijze gemeten oppervlakken komen goed overeen met die van Schermerhorn.

Om de vergelijking met het werk van Westerterp en Schermerhorn mogelijk te maken, werden de hierboven beschreven experimenten uitgevoerd in een gasbelwasser die identiek was aan die welke door deze onderzoekers werd gebruikt, en werd de zelfde gasbelasting toegepast. ($Q_g=336 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$). De argumenten die Westerterp in zijn dissertatie aanvoert om met een chemische methode i.p.v. met bijvoorbeeld een fotografische methode contactoppervlakken te bepalen, golden ook voor ons onderzoek.

In hoofdstuk 2 worden het verversingsmodel van Dankwerts (2.1), de modelreactie (2.2) en de reactorberekeningen beschreven. De beschrijving van de meetopstellingen en de verwerking van de meetgegevens vindt men in hoofdstuk 3. De resultaten van het onderzoek worden beschreven in hoofdstuk 4, waarna in hoofdstuk 5 een discussie wordt gegeven

over de verversingsfrequentie. Het verslag wordt afgesloten met de conclusies en aanbevelingen, en een aantal appendices waarin omtrent de volgende worden beschreven: de uitvoering van de proeven, de berekening van de wachttijd die nodig is om bij de doorstroomde geroerde gasbelwasser de statio naire toestand te bereiken en een Algolprogramma voor de verwerking van de meetresultaten met de methode van de kleinste kwadraten.

2. De theorie

2.1. Gasabsorptie met een eerste orde chemische reactie.

Stel dat het in de vloeistof opgeloste gas A volgens een matig snelle eerste orde reactie reageert met een in de vloeistof opgeloste component. De penetratie-theorie, gebaseerd op niet-stationaire één-dimensionale diffusie in een half-oneindig stilstaand medium gevolgd door een chemische reactie van de eerste orde in de gasconcentratie, geeft de volgende differentiaalvergelijking voor de gasconcentratie in de vloeistoffase als functie van de penetratiediepte x en de tijd t :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - k_r c_A \quad (1)$$

met als begin- en randvoorwaarden:

$$t=0, \quad x \geq 0 \quad : c_A = 0$$

$$t > 0, \quad x = 0 \quad : c_A = c_A^*$$

$$t > 0, \quad x \geq \delta_h \quad : c_A = 0$$

De laatste voorwaarde betekent dat de reactie zich geheel in de grenslaag moet afspelen en dat de gasconcentratie in de bulk van de vloeistof nul moet zijn.

Vanckwerts [8] berekent uit deze differentiaalvergelijking de massastroomdichtheid door het contactoppervlak:

$$\left. \phi_{m_A}''(t) \right|_{x=0} = c_A^* \sqrt{k_r D_A} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{k_r t} + \frac{e^{-k_r t}}{\sqrt{\pi k_r t}} \right\} \quad (2)$$

In de praktijk heeft men meestal niet te maken met een stilstaand medium, maar is de vloeistof in beweging en worden vloeistofelementen vanuit de bulk van de vloeistof naar het

contactoppervlak getransporteerd, blijven daar een tijd en verdwijnen dan weer in de bulk van de vloeistof. Om dit gebeuren te beschrijven zijn in de loop der tijd onder andere de volgende modellen voorgesteld:

- 1) het penetratiemodel (Higbie), waarbij aangenomen wordt dat elk vloeistofelement een even grote tijd aan het contactoppervlak verblijft.
- 2) het verversingsmodel van Danckwerts, waarin wordt aangenomen dat het tijdstip van verversing van een zeker oppervlak-element onafhankelijk is van het tijdstip van aankomst van dit element aan het contactoppervlak.

Daar het verversingsmodel van Danckwerts voor de absorptie in een geroerde gasbelwasser waarschijnlijk de realiteit het best benadert, wordt verder met dit model gewerkt. Overigens blijkt dat beide theorieën praktisch de zelfde uitkomsten geven.

De gemiddelde snelheid waarmee het oppervlak wordt verversed is constant en gelijk aan s . De leeftijdsverdeling van vloeistofelementen aan het contactoppervlak wordt dan gegeven door de functie:

$$\Psi(t) = s e^{-st} \quad (3)$$

waarin $\Psi(t)$ de fractie van de vloeistofelementen is met een leeftijd tussen t en $t + dt$.

De totale massastroom door het contactoppervlak is nu:

$$\Phi_{m_A} = 0 \int_0^{\infty} \Psi(t) \cdot \phi_{m_A}''(t) dt = c_A^* \cdot 0 \cdot \sqrt{(k_P + s) D_A} \quad (4)$$

uit vergelijking (4) blijkt dat:

$$k_L = \sqrt{(k_P + s) D_A} \quad (5)$$

beschouwing van (5) leert:

1^e. wanneer $k_r \gg s$, is de partiële stofoverdrachtscoëfficiënt:

$$k_L = \sqrt{k_r D_A} \quad (6)$$

2^e. wanneer $k_r = 0$ (zuiver fysische absorptie) is de partiële stofoverdrachtscoëfficiënt:

$$k_L = \sqrt{s D_A} \quad (7)$$

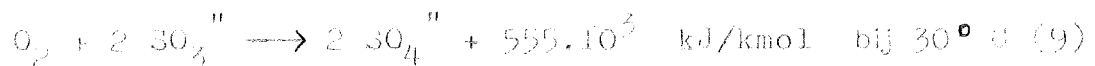
Wanneer de grootheden k_r , D_A en c_A^* bekend zijn, is het door experimentele bepaling van de absorptiesnelheid ϕ_{m_A} mogelijk om het contactoppervlak 0 en de verversingsfrequentie s te bepalen. (zie hoofdstuk 3).

2.2. De modelreactie.

Door De Waal en Okeson is een modelreactie onderzocht, met behulp waarvan het mogelijk is om met gebruikmaking van (4) de twee onbekenden 0 en s , voor een bepaald toestel voor gas-vloeistofcontact, te vinden.

Deze modelreactie berust op de oxydatie van sulfiet- ionen in waterige oplossing met zuurstof, waarbij cobalto- ionen als katalysator fungeren.

De reactie van het opgeloste zuurstof met de sulfiet- ionen verloopt volgens de bruto- reactievergelijking:



De Waal en Okeson bepaalden in een kleine filmreactor de afhankelijkheid van k_r van de katalysatorconcentratie, de pH en de temperatuur. Door variatie van deze grootheden kon de k_r gevarieerd worden van 50 s^{-1} tot 10000 s^{-1} . De

auteurs vonden dat de oxydatie van sulfiet- ionen met zuurstof een pseudo- eerste orde reactie in zuurstof is, zolang de sulfietconcentratie tussen $0,4 \text{ kmol/m}^3$ en $0,8 \text{ kmol/m}^3$ ligt.

Ook werden door De Waal en Okeson voor het zuurstof- sulfiet systeem de diffusiecoëfficiënten voor de diffusie van zuurstof in de sulfietoplossing en de Henry- coëfficiënten bij verschillende temperaturen berekend.

Met de numerieke gegevens van De Waal en Okeson kunnen de weerstanden tegen stofoverdracht aan de vloeistofzijde van het grensvlak berekend worden (vergel. (5) en (6)).

Bij gebruik van lucht kunnen de gasfase- weerstanden berekend worden uit α is 10 à 25 voor gasbellen [10] . Vergelijking van deze weerstanden leert dat de weerstand tegen stofoverdracht zich geheel aan de vloeistofzijde van het grensvlak bevindt. Bij gebruik van zuivere zuurstof is er uiteraard geen gasfaseweerstand.

2.3. De ladingsgewijs bedreven geroerde gasbelwasser.

De bij verlaagde druk uitgevoerde experimenten werden ladingsgewijs verricht.

Voor dit type reactor wordt nu m. b. v. (4) de niet- stationaire massabalans opgesteld:

$$\phi_{mO_2} = - V_L \frac{dc_{O_2}}{dt} = - \frac{1}{2} V_L \frac{dc_{SO_2}''}{dt} = c_{O_2}^* \cdot 0. \sqrt{(k_r + s) D} \quad (8)$$

De zuurstofconcentratie aan de vloeistofzijde van het grensvlak wordt met behulp van de wet van Henry uitgedrukt in de zuurstofdruk in de gasfase:

$$c_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}}{H_e K T} \quad (9)$$

Verder wordt ingevoerd het specifiek contactoppervlak S :

$$S = \frac{O}{V_{disp}} \quad (10)$$

en de volumefractie vlocistof in dispersie ϵ :

$$V_L = \epsilon V_{disp} \quad (11)$$

Substitutie van (9), (10) en (11) in (8) geeft:

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{SO_2}}{dt} = \frac{s}{\epsilon} \cdot \frac{P_{O_2}}{HeRT} \cdot \sqrt{(k_r + s) D} \quad (12)$$

De grootheid dc_{SO_2}/dt wordt bepaald door de sulfietconcentratie in de reactor als functie van de tijd te meten. De manier waarop s/ϵ en s uit (12) worden bepaald, wordt beschreven in 3.3.

2.4. De doorstroomde geroerde gasbelwasser.

wanneer de concentratie van de ingaande sulfietstroom c_i en die van de uitgaande sulfietstroom c_u is (c_u is bij perfecte menging in de reactor gelijk aan de concentratie in de reactor) en ϕ_v het doorstroomdebiet, dan is de niet-stationaire massabalans voor dit type reactor:

$$V_L \frac{dc_u}{dt} = \phi_v c_i - \phi_v c_u - 2.0 \sqrt{(k_r + s) D} \cdot \frac{P_{O_2}}{HeRT} \quad (13)$$

We voeren in:

$$\frac{\epsilon V_{disp}}{\phi_v} = \frac{V_L}{\phi_v} = \tau_L = \text{gemiddelde verblijftijd in de vloeistoffase} \quad (14)$$

In appendix 1 wordt afgeleid dat na het starten van de reactie na een wachttijd van 3 à 5 verblijftijden τ_L met voldoende nauwkeurigheid geldt:

$$\phi_v c_i = \phi_v c_u + 2.0 \sqrt{(k_r + s) D} \cdot \frac{P_{O_2}}{HeRT} \quad (15)$$

Substitutie van (10), (11), en (14) in (15) geeft:

$$\frac{c_i - c_u}{\tau_L} = \frac{\Delta c}{\tau_L} = \frac{s}{\varepsilon} \sqrt{(k_p + s)D} \frac{P_{O_2}}{\text{HET}} \quad (16)$$

Hier valt op dat de formules voor beide typen reactor ((12) en (16)) op de termen $\frac{\Delta c}{\tau_L}$ en $\frac{dc_{O_2}}{dt}$ na, identiek zijn.

De manier waarop S/ε en s uit (16) worden bepaald, loopt geheel parallel met de wijze van berekening uit (12) en wordt in hoofdstuk 3 paragraaf 3 beschreven.

De vlocistoffase in de reactor is, ondanks de invoer van de sulfietstroom, ideaal gemengd. Dit is geconcludeerd uit het feit dat de pompcapaciteit van de roerder, berekend uit de correlatie van Voncken [11], een factor 150 à 200 groter is dan het doorstroomdebiet.

3. Meetopstelling en condities waaronder gemeten is.

3.1. De ladingsgewijs bedreven geroerde gasbelwasser.

In fig. 1 is de meetopstelling schematisch weergegeven. In de ladingsgewijs bedreven reactor werden de experimenten bij verlaagde druk uitgevoerd. De verlaagde druk in de reactor werd verkregen door aansluiting van de reactor op de vacuümleiding van het laboratorium. De zuurstofstroom werd via een rotsmeter, een waterdamverzadiger en een ringvormige gasverdeler vlak onder de roerder in de vloeistof geleid. Daar sommige metaalionen (vooral koper) katalyserende werken op de zuurstof- sulfiet reactie en een waterige sulfietoplossing een nogal corrosieve werking heeft, werd er voor gezorgd dat de sulfietoplossing niet in contact kwam met metalen. De wand van de reactor, de keerschotten en de gasverdeler werden van terspex en PVC gemaakt. De roestvrij stalen roerder werd beschermd door een laag opgespoten nylon en de koperen koelspiraai werd door enkele lagen Epikote beschermd.

De temperatuur van het reactiemengsel werd met behulp van een contactthermometer, een relais en een magneetklep in de koelwaterleiding op 30°C gehouden.

De druk in de reactor werd met een kwikmanometer gemeten. De belangrijkste gegevens van de reactor zijn:

D	: 191.10^{-3} m
d/D	: 0,4
breedte keerschot/D	: 0,1

In de ladingsgewijs bedreven reactor is slechts voor één Co- concentratie het specifiek oppervlak S/g als functie van het toerental gemeten, omdat reeds spoedig bleek dat de oppervlakken met deze methode bepaald, veel kleiner zijn dan de oppervlakken die we bij atmosferische druk hebben kunnen meten.

Benadve de toepassing van verlaagde druk en zuivere zuurstof zijn de condities waaronder gemeten is, gelijk aan die bij de metingen van Westerterp en Schermerhorn.
Deze condities zijn:

Aanvangsconcentratie sulfiet	: 100gr/l water
Temperatuur	: $30,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$
Gas	: zuurstof
Druk in de reactor	: $\sim 10 \text{ cm Hg}$
pH	: 8
v_s	: $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$
H/D	: 1
h/H	: 0,5
v_L	: $5,28 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

3.2. De doorstroomde geroerde gasbelwasser.

De meetopstelling is in fig. 2 schematisch weergegeven. In de doorstroomde reactor werden de proeven bij atmosferische druk uitgevoerd. De uitvoering van de reactor is, op de aan- en afvoervoorzieningen voor de doorgevoerde sulfietoplossing na, gelijk aan die welke voor de ladingsgewijs uitgevoerde proeven werd gebruikt.

De ingaande sulfietstroom werd door een slangpompje vanuit een voorraadvat, voorzien van een roerwerk en een koelspiraal, via een rotameter in de reactor gepompt. Het gewenste doorstroomdebiet kon met behulp van een by-pass geregeld worden. De afvoer van de sulfietstroom geschiedde via drie gaten in de bodem van de reactor. Het behulp van een kraan in de afvoerleiding en de dispersiehoogte in de reactor als indicatiepunt, gelukte het de hoeveelheid vloeistof in de reactor met een fout van $\pm 5\%$ constant te houden. Later werd het niveau in een stijgbuisje, dat aan de buitenwand van de reactor was bevestigd, als indicatiepunt voor de niveau-regeling gebruikt, waardoor de afwijkingen van de **gewenste** hoeveelheid oplossing in de reactor beperkt bleven tot $\pm 2\%$.

De reactietemperatuur werd constant gehouden met behulp van de ingaande gekoelde sulfietstroom en met de koelspiraal, op de reeds eerder beschreven manier. Een pH- regelaar zorgde voor de juiste zuurgraad van de oplossing.

In de doorstroomde reactor is voor een aantal Co- concentra- ties (dus voor een aantal k_L - waarden, variërend van 1000 s^{-1} tot 9500 s^{-1}) het specifiek oppervlak S/ϵ en de verversings- frequentie s als functie van het toerental van de roerder bepaald. Voor negen verschillende toerentalen (van 130 omw./min. tot 1100 omw./min.) is dit gedaan met het zuurstof- sulfiet- systeem en voor drie verschillende toerentalen (300, 900 en 1100 omw./min.) is dit gedaan met het lucht- sulfiet- systeem. De lucht werd via een filter betrokken uit de persluchtleiding van het laboratorium. De verdere condities zijn gelijk aan die welke in 3.1 voor de ladingsge- wijs uitgevoerde proeven werden vermeld.

3.2. Wijze van berekenen.

De berekening van het specifieke contactoppervlak S/ϵ en de verversingsfrequentie s geschiedde voor de ladingsgewijs bedreven reactor met vergel. (12) en voor de doorstroomde reactor met vergel. (16).

De term dc_{30}/dt werd uit het lineaire verloop van de sul- fietconcentratie met de tijd bepaald. De term $\Delta c/\tau_L$ volgde uit het concentratieverschil tussen de in- en uitgaande sul- fietstroom en de gemiddelde verblijftijd τ_L van de vloeistof in de reactor.

De voor de berekening benodigde numerieke gegevens zijn bekend uit het onderzoek van De waal en Okseson. De waarde voor k_L die bij een bepaalde Co- concentratie behoort, werd afgelezen uit een grafiek, die het verband geeft tussen k_L en de Co- concentratie. De door De waal en Okseson berekende Henry- coëfficiënt voor een sulfietoplossing van 30°C zijn:

en de diffusiecoëfficiënt

$$H_e = 69$$

$$D = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Daar we bij verlaagde druk slechts voor één k_r -waarde (4700 s^{-1}) de absorptiesnelheid als functie van het toeren-tal hebben gemeten, kunnen we hieruit het contactoppervlak S/ε alleen berekenen wanneer we aannemen dat de verversings-frequentie s verwaarloosd mag worden t.o.v. de k_r .

Bij gebruik van zuivere zuurstof, werd uit de zuurstofdruk de drijvende kracht berekend. De zuurstofdruk in de gasbellen werd gelijk gesteld aan de druk in de reactor verminderd met de waterdampspanning van een sulfietoplossing bij 30°C (is $3,0 \text{ cm Hg}$).

Bij gebruik van lucht werd de gemiddelde zuurstofconcentratie geschreven als $\left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)$ uitgaand gas. In de inleiding hebben we onze bezwaren hiertegen uiteengezet. De werkelijke drijvende kracht is echter niet bekend en om onze resultaten uit de proeven met lucht in de doorstroomde reactor te kunnen vergelijken met de resultaten van Westertorp en Schermerhorn werd toch de gemiddelde zuurstofconcentratie gelijk gesteld aan $\left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)$ uitgaand gas.

Vergelijking (16) wordt dan:

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta c}{\tau_L} = \frac{s}{\varepsilon} \cdot \frac{\sqrt{(k_r + s) D}}{He} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)_{\text{uit}}$$

be $\left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)_{\text{uit}}$ werd berekend uit de volgende materiaalbalans:

$$\left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)_{\text{in}} - \left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)_{\text{uit}} = \frac{V_L}{\phi_g} \cdot \frac{1}{2} \frac{\Delta c}{\tau_L}$$

waarin:

$$\begin{aligned} V_L &= 5,28 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ \phi_g &= 336 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \\ \left(\frac{p_{O_2}}{RT}\right)_{\text{in}} &= 8,14 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3. \end{aligned}$$

bij het opstellen van deze materiaalbalans gingen we ervan uit, dat de ingaande volumestroom gas gelijk was aan de uitgaande volumestroom gas. Berekening wees uit dat maximaal 8% van de ingaande volumestroom als zuurstof verbruikt wordt.

Het specifieke oppervlak S/ϵ en de verversingsfrequentie s werden op de volgende manier uit vergel. (12) of (16) bepaald. Onder gelijke aero- en hydrodynamische omstandigheden (dus bij een bepaald toerental) zijn S/ϵ en s constant. Door nu voor één toerental k_r te variëren, moet een lineair verband bestaan tussen $\left(\frac{-\frac{1}{2}dc_{SO_2}}{\frac{\partial t}{\partial t} \frac{P_{O_2}}{HeRT}} \right)^2$ en k_r (zie fig. 3).

Door voor twee k_r -waarden de absorptiesnelheid te meten krijgen we twee vergelijkingen met twee onbekenden S/ϵ en s , waaruit deze onbekenden zijn op te lossen. Om de bepaling van S/ϵ en s nauwkeuriger te maken werd voor een zevental k_r -waarden de absorptiesnelheid gemeten. We moesten dus uit een zevental strijdige vergelijkingen de beste oplossing vinden voor S/ϵ en s . Op advies van Lieben werd dit gedaan met de methode van de kleinste kwadraten. Uit de helling $\left(\frac{S}{\epsilon} \right)^2 D$ van de op deze manier bepaalde rechte lijn werd het contactoppervlak S/ϵ berekend en uit het stuk $\left(\frac{S}{\epsilon} \right)^2 D.s.$, dat deze lijn van de ordinaat afsnijdt, werd de verversingsfrequentie s berekend. De berekeningen werden uitgevoerd met een rekenprogramma dat in Appendix 3 wordt behandeld.

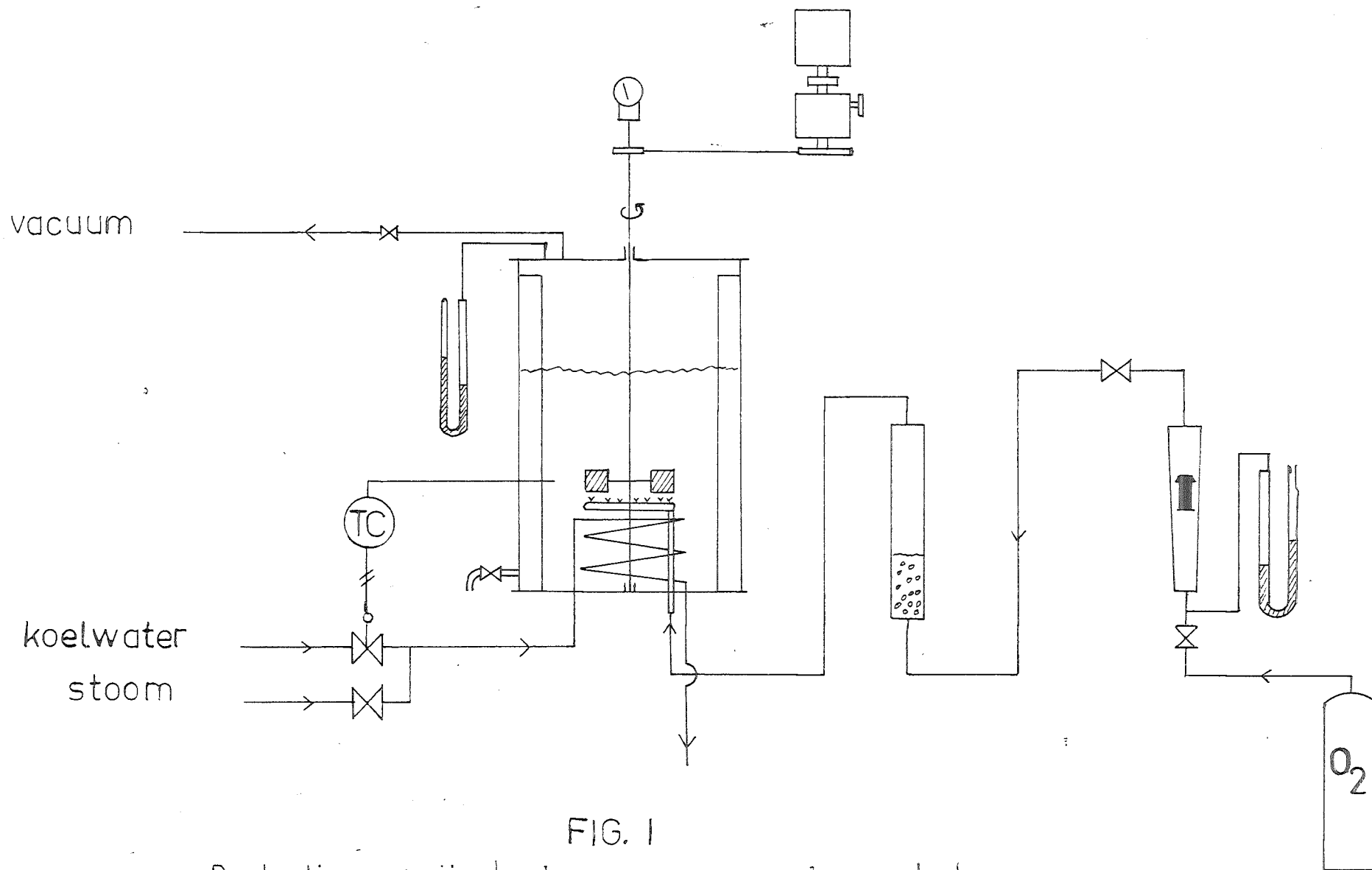


FIG. 1

De ladingsgewijs bedreven geroerde gasbelwasser

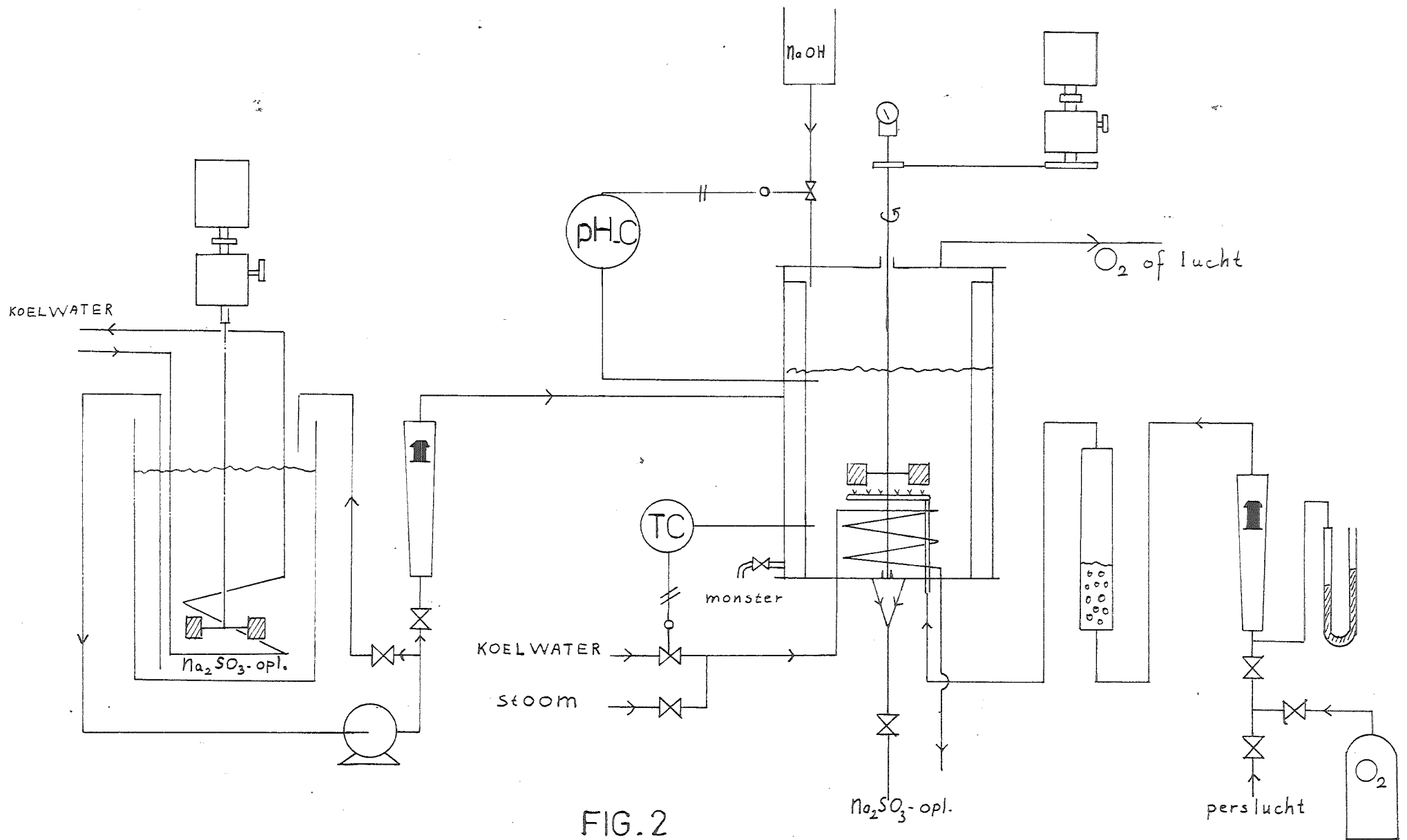


FIG. 2

De doorstroomde geroerde gasbelwasser

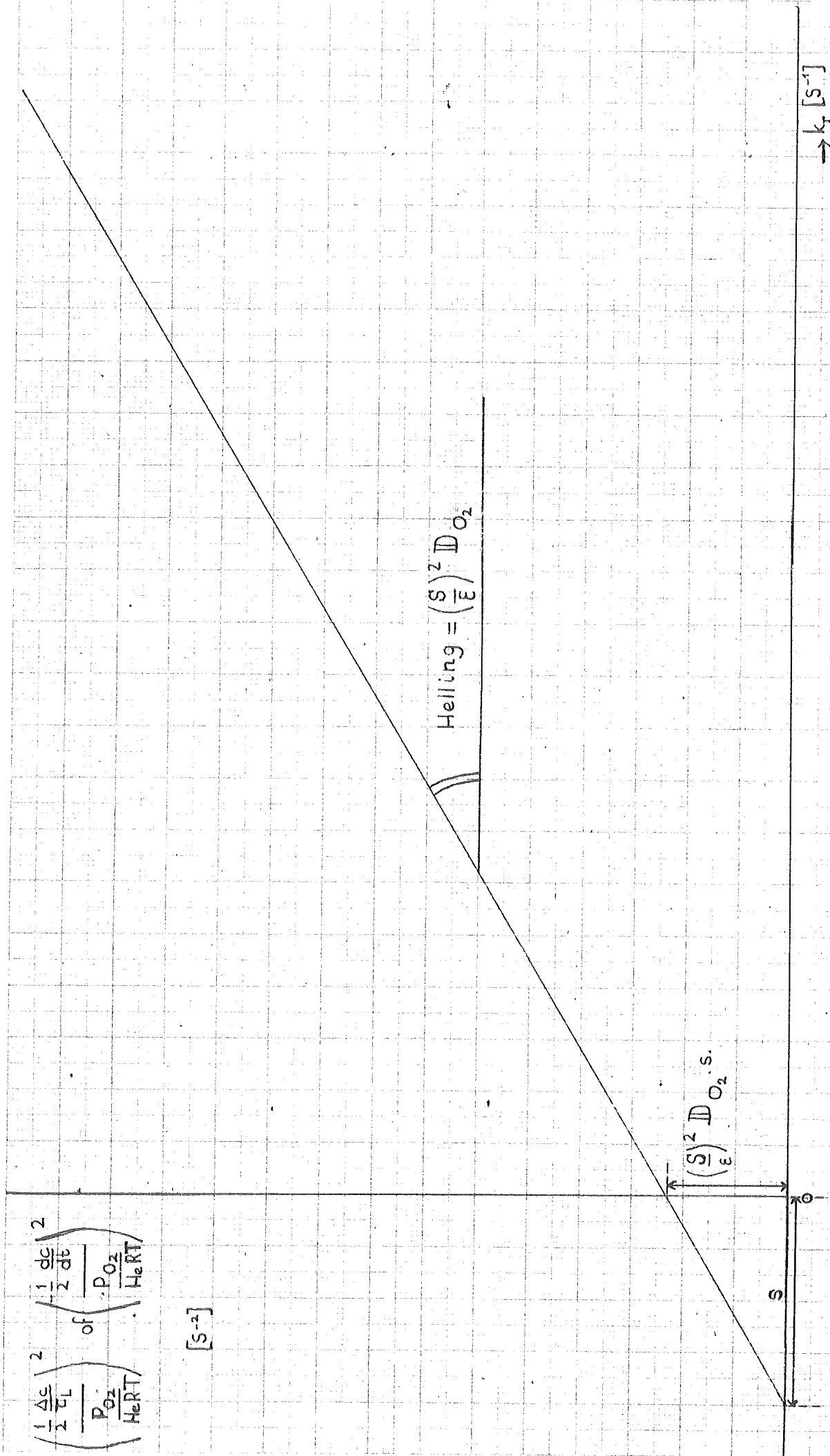


FIG. 3

Absorptie snelheid als functie van k_2

4. Resultaten

4.1 Metingen met zuivere zuurstof in de doorstroomde geroerde gasoelwasser.

De gas hold-up.

Voor zes verschillende k_r -waarden werd uit foto's, waarvan er vier achterin het verslag zijn geplakt, van het reactiemengsel de gasfractie in de reactor bepaald als functie van het toerental. Voor elk toerental werden twee gasfracties bepaald: één gasfractie gebaseerd op de dispersiehoogte ($(1-\epsilon)_d$) en één op de dispersiehoogte plus de dikte van de schuimkag ($(1-\epsilon)_g$). De resultaten zijn in tabel 1. verzameld.

Tabel 1.

Gasfractie als functie van het toerental bij verschillende k_r 's.

$k_r [s^{-1}]$	$n [omw/min]$	120	260	500	600	700	800	900	1000	1100
250	$(1-\epsilon)_d$	0,035	0,040	0,050	0,075	0,083	0,090	0,102	0,120	0,135
	$(1-\epsilon)_g$	0,055	0,077	0,103	0,116	0,132	0,139	0,165	0,133	0,173
420	$(1-\epsilon)_d$	0,040	0,040	0,050	0,064	0,073	0,086	0,104	0,120	0,125
	$(1-\epsilon)_g$	0,050	0,083	0,090	0,098	0,123	0,125	0,144	0,159	0,160
550	$(1-\epsilon)_d$	0,040	0,040	0,050	0,060	0,083	0,073	0,099	0,120	0,115
	$(1-\epsilon)_g$	0,040	0,050	0,064	0,090	0,115	0,103	0,150	0,150	0,150
4550	$(1-\epsilon)_d$	0,040	0,050	0,060	0,063	0,060	0,073	0,094	0,112	0,123
	$(1-\epsilon)_g$	0,050	0,067	0,060	0,060	0,112	0,112	0,139	0,150	0,159
6200	$(1-\epsilon)_d$	0,050	0,060	0,060	0,063	0,060	0,073	0,094	0,103	0,100
	$(1-\epsilon)_g$	0,050	0,067	0,067	0,063	0,063	0,103	0,123	0,152	0,125
7500	$(1-\epsilon)_d$	0,050	0,060	0,060	0,063	0,060	0,073	0,083	0,104	0,112
	$(1-\epsilon)_g$	0,060	0,055	0,067	0,090	0,063	0,117	0,117	0,135	0,144

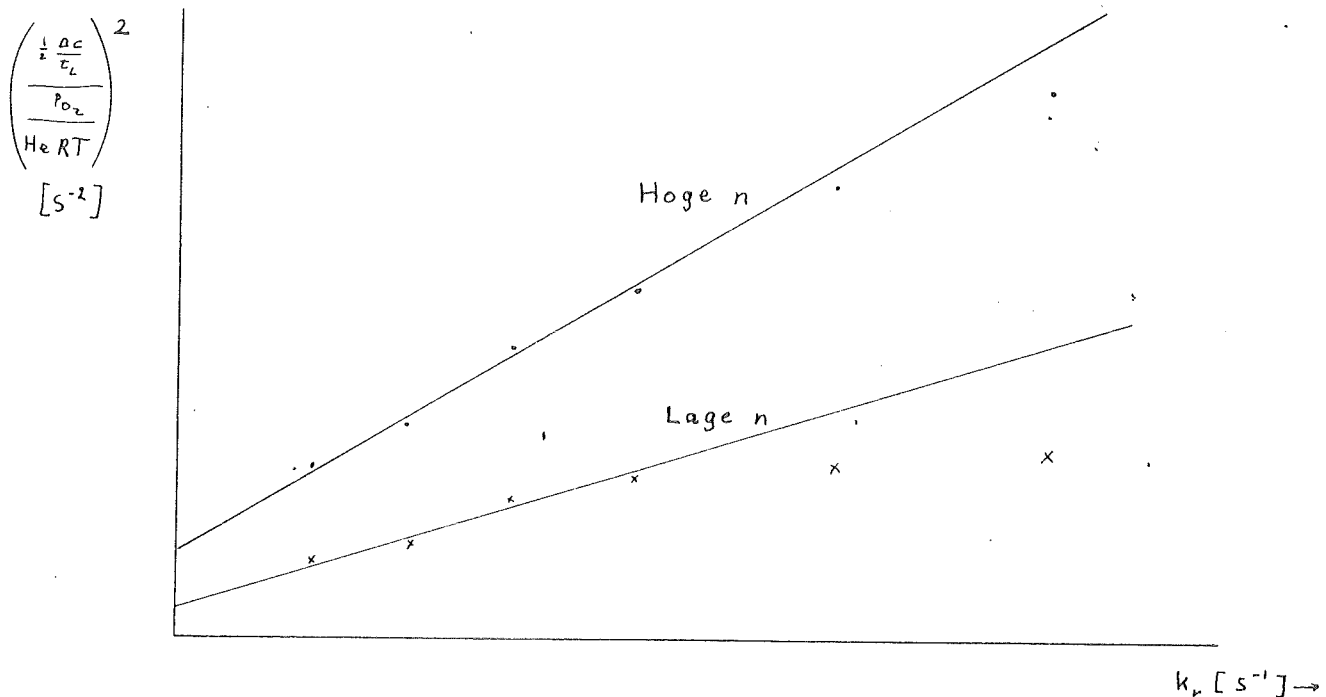
In fig. 4 zijn de twee soorten gasfracties als functie van het toerental uitgezet voor de laagste en hoogste waarde van de toegepaste k_p 's.

In fig. 5 is de berekende fractie van de ingaande zuurstofstroom, die werd verbruikt, voor verschillende k_p -waarden uitgezet als functie van het toerental. Uit deze figuur blijkt dat bij de hogere toerentalen een zeer aanzienlijk deel van de ingaande zuurstof verbruikt werd. Op grond hiervan zou men een grotere afname van de gasfractie bij toenemende k_p en toerental verwachten, dan gemeten is. Hieraan moet de conclusie verbonden worden dat bij de door ons toegepaste hogere toerentalen het aanzuigen van boven het reactiemengsel aanwezig gas door de roerder reeds een belangrijke rol speelt.

Het specifieke oppervlak S/ε

Uit de figuren 6, 7, 8 en 9 blijkt dat, vooral bij de lagere toerentalen, de waarden voor de term $\left(\frac{\frac{1}{2} \frac{dc}{c_L}}{P_{O_2}/HeRT} \right)^2$

zoals die gemeten zijn voor $k_p = 6200 \text{ s}^{-1}$ en $k_p = 9560 \text{ s}^{-1}$, kleiner zijn dan we verwachtten op grond van bij de lagere k_p 's gemeten waarden voor deze term. (zie onderstaande fig.)



Bij de bepaling van het contactoppervlak δ/ϵ en de verversingsfrequentie s voor de verschillende toerentallen, hebben we daarom de meetpunten voor $k_r = 6200 \text{ s}^{-1}$ en $k_r = 9560 \text{ s}^{-1}$ buiten beschouwing gelaten. De in tabel 2 verzamelde resultaten zijn in fig. 10 grafisch weergegeven.

Tabel 2

Ongecorrigeerde oppervlakken als functie van het toerental.

$n \text{ [omw/min]}$	$\delta/\epsilon \text{ [m}^2/\text{m}^3]$
180	64
360	104
500	180
600	263
700	379
800	438
900	552
1000	677
1100	843

Het is moeilijk voor bovengenoemde afwijkingen een verklaring te geven. Aanvankelijk vermoedden we, dat de schuimlaag in de reactor een belangrijke rol speelde. Uit de gemaakte foto's bleek namelijk dat de dikte van de schuimlaag, wanneer met een zelfde toerental werd geroerd, afnam bij toenemende k_r 's. Maar juist voor de hogere toerentallen is de afname van de dikte van de schuimlaag het grootst (zie tabel 1: $(1-\epsilon)_s$ en de foto's achter in het verslag), terwijl de afwijkingen van de naar hogere k_r -waarden geëxtrapoleerde absorptiesnelheden hier het kleinst zijn. (Zie. vorige pagina en fig. 6, 7, 8, en 9). De volgende verklaring voor dit verschijnsel is waarschijnlijk realistischer. Het contactoppervlak δ/ϵ hangt in belangrijke mate samen met de gasfractie $(1-\epsilon)_d$ in de reactor. Uit tabel 1 en fig. 4 blijkt dat van $n = 500 \text{ omw/min}$ tot $n = 1100 \text{ omw/min}$ de relatieve afname van de gasfractie kleiner wordt; hierdoor wordt de relatieve afname van het contactoppervlak kleiner bij toenemend toerental. Op grond hiervan hebben we een correctiefactor voor de afname van de gasfractie afgeleid, die hi-ronder be-

spraken zal worden. Bij de laagste k_r is de fractie van de ingaande zuurstofstroom, die verbruikt werd, het kleinst voor alle toegepaste toerentallen (fig. 5), zodat voor de laagste k_r de gasfracties het minst zijn afgenomen door zuurstofverbruik. De waarde voor de term

$$\left| \frac{\frac{1}{2} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_L}}{\frac{p_{O_2}}{He RT}} \right|^2$$

voor de laagste k_r nemen we als referentiepunt en het contactoppervlak, dat berekend wordt uit de helling van de rechte lijn die, volgens de methode van de kleinste kwadraten, het best bij de gecorrigeerde meetpunten aansluit, noemen we S_0/ε_0 . Stel dat er in de dispersie, met contactoppervlak S en gasfractie $(1 - \varepsilon)$, n bellen/ m^3 dispersie met gemiddelde diameter d_b aanwezig zijn. We kunnen dan schrijven:

$$n \pi d^2 = S$$

$$\text{en} \quad \frac{1}{6} n \pi d^3 = (1 - \varepsilon)$$

Eliminatie van n geeft algemeen:

$$\frac{S}{\varepsilon} = \frac{6 (1 - \varepsilon)}{d_b \cdot \varepsilon} \quad (17)$$

Voor het gecorrigeerde contactoppervlak schrijven we:

$$\frac{S_0}{\varepsilon_0} = \frac{6 (1 - \varepsilon_0)}{d_{b0} \cdot \varepsilon_0} \quad (18)$$

Wanneer we aannemen dat voor een zelfde toerental de belldiameter onafhankelijk is van de k_r -waarde, geeft combinatie van (17) en (18) :

$$\frac{S}{\varepsilon} = \frac{S_0}{\varepsilon_0} \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \varepsilon_0}{(1 - \varepsilon_0) \varepsilon} \quad (19)$$

Substitutie van (19) in (16) geeft:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta c}{\tau_L} = \frac{p_0}{\varepsilon_0} \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \varepsilon_0}{(1 - \varepsilon_0) \varepsilon} \cdot \sqrt{(k_r + s) D} \cdot \frac{p_{O_2}}{HeRT} \quad (20)$$

Wanneer we vergelijking (20) kwadrateren krijgen we de vergelijking van de theoretische rechte, die het verband geeft tussen de gecorrigeerde term $\left| \frac{\frac{1}{2} \frac{\Delta c}{\tau_L}}{p_{O_2}/HeRT} \right|^2 \left\{ \frac{(1 - \varepsilon_0) \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \varepsilon_0} \right\}^2$ en k_r .

De correctie $\left\{ \frac{(1 - \varepsilon_0) \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \varepsilon_0} \right\}^2$ werd op alle meetpunten toegepast en uit de helling van de lijn, die het best bij de meetpunten aansluit, werd het contactoppervlak bepaald. De resultaten zijn verzameld in tabel 3 en grafisch weergegeven in fig. 10. De gecorrigeerde meetpunten zijn tezamen met de het best aansluitende rechte lijn, in de figuren 6, 7, 8 en 9 weergegeven.

Tabel 3

Gecorrigeerde oppervlakken als functie van het toerental.

n [omw/min]	S/ε $\left[m^2 / m^3 \right]$
180	41
360	96
500	234
600	314
750	495
800	494
900	783
1000	815
1100	1009

De gemiddelde beeldiameter.

Vergelijking (17) biedt de mogelijkheid om met behulp van de gemeten contactoppervlakken en de uit de foto's bepaalde gasfracties, een indruk te krijgen van de gemiddelde beeldiameter. Met behulp van de ongecorrigeerde contactoppervlakken en de gasfracties voor twee k_r 's, zoals die in tabel 1 zijn weergegeven, zijn gemiddelde beeldiameters berekend. In fig. 11 zijn de resultaten van deze berekeningen weergegeven. De uitschie-

vers voor het lage toerental $n = 180$ omw/min zijn waarschijnlijk het gevolg van een foutieve meting van de gasfractie.

De verversingsfrequentie.

De verversingsfrequenties voor de verschillende toerentallen zoals die zijn bepaald uit de ongecorrigeerde meetpunten, zijn in tabel 4 en fig. 12 verzameld.

Tabel 4

de verversingsfrequentie uit de ongecorrigeerde meetpunten als functie van het toerental.

n [omw/min]	s [s^{-1}]
180	-273
360	353
500	-28
600	96
700	462
800	1358
900	1813
1000	1973
1100	1459

uit fig. 12 blijkt dat er bij de hogere toerentallen wel een zekere systematiek in de verversingsfrequenties aanwezig is. Voor de lagere toerentallen zijn de verversingsfrequenties waarschijnlijk van de orde van grootte van $100 \text{ à } 300 \text{ s}^{-1}$. Om voor deze lage toerentallen de verversingsfrequenties nauwkeuriger te kunnen bepalen, moet bij lagere k_p 's worden gemeten dan waarbij we hebben gemeten ($k_p \gg 750 \text{ s}^{-1}$).

In tabel 5 zijn de verversingsfrequenties, bepaald uit de gecorrigeerde meetpunten, verzameld. Er blijkt geen enkele systematiek in deze waarden te zitten en het vertrouwen in de correctieterm is dan ook niet groot.

Tabel 2.

De verversingsfrequentie uit de gecorrigeerde meetpunten als functie van het toerental.

n [omw/min]	s [s-1]
150	4896
300	376
500	-705
600	277
700	-39
800	1975
900	-174
1000	651
1100	1002

4.2. Metingen met lucht in de doorstromde reactor.

Gas hold-up

De gasreactie in de reactor bij een zelfde toerental bleek onafhankelijk van de k_r te zijn. In hoofdstuk 5 paragraaf 2 is opgemerkt dat maximaal 8% van de ingande volumestroom als zuurstof beschikbaar werd, zodat het niet verwonderlijk is dat we geen verandering in de gasreactie geconstateerd hebben bij toenemende k_r . In fig. 13 is voor de drie toerentalen, waar- bij met lucht gemeten werd, de gasreactie gegeven als functie van het toerental.

het specifieke contactoppervlak a/E .

In fig. 14 zijn de meetpunten verzameld. Op de bekende manier worden afziet de contactoppervlakken bepaald, welke in fig. 15 zijn weergegeven. Het blijkt dat de gevonden oppervlakken goed overeenstemmen met die welke door geheimethorn [2] met het lucht-nuttiesysteem, behaald zijn met cobalto-ionen, werden gevonden. Dit liet ons ook overeen dat de met het zuur-

stof- sulfiet systeem gevonden oppervlakken groter zijn dan die welke met het lucht- sulfiet systeem werden bepaald. Hieruit moet misschien geconcludeerd worden, dat de veronderstelling van Westerterp [2], dat de gasfase in de dispersie perfect gemengd is, niet juist is. De drijvende kracht voor de absorptie mag dan niet berekend worden uit de zuurstofconcentratie in het afgas, maar is lager. Een verklaring zou kunnen zijn dat kleine bellen sneller uitgeput raken dan grote bellen.

Wat de door Westerterp bepaalde oppervlakken (zie fig. 15) nog weer lager zijn dan die welke met het lucht- sulfiet systeem met cobalto- ionen als katalysator werden gevonden, vindt zijn oorzaak in het feit dat de door Westerterp gebruikte k_p -waarden te hoog waren, zoals later uit het werk van Abrahams [5] bleek.

De verversingsfrequentie.

De gevonden verversingsfrequenties zijn verzameld in tabel 6. Ook hier blijkt geen enkele systematiek aanwezig te zijn in de gevonden waarden.

Tabel 6.

De verversingsfrequentie als functie van het toerental.

n [omw/min]	s [s^{-1}]
800	1556
900	1453
1100	110

4.5. Metingen met zuivere zuurstof bij verlaagde druk in de ladingsgewijs bedreven reactor.

De gas hold-up.

In fig. 16 is het verband tussen de gasfractie, zoals die is berekend uit de dispersiehoogte, en het toerental weergegeven.

In dezelfde figuur zijn ook de gasfracties gebaseerd op de dispersiehoogte en op de dispersiehoogte plus de dikte van de schuimlaag voor $k_p = 4350 \text{ s}^{-1}$ uit tabel 1 weergegeven.

Het specifieke oppervlak S/ε .

Daar reeds spoedig bleek, dat de oppervlakken gemeten bij verlaagde druk aanmerkelijk lager waren dan die welke bij atmosferische druk waren gemeten, is dit werk na één meetserie ($k_p = 4700 \text{ s}^{-1}$) gestaakt. Om nu met behulp van vergl. (12) het contactoppervlak te kunnen berekenen moest de verversingsfrequentie s verwaarloosd worden t. o. v. de k_p . De resultaten van de metingen bij verlaagde druk zijn weergegeven in fig. 17. Daarom de oppervlakken, gemeten bij verlaagde druk, lager zijn dan die gemeten bij atmosferische druk met zuurstof en tocht, is niet duidelijk. Uit fig. 16 blijkt dat de oorzaak niet gezocht moet worden in de gasfractie. Visueel werd voor de lage toerentalen waargenomen dat de belLEN bij verlaagde druk groter waren dan bij atmosferische druk. Hier is nog geen systematische verklaring voor.

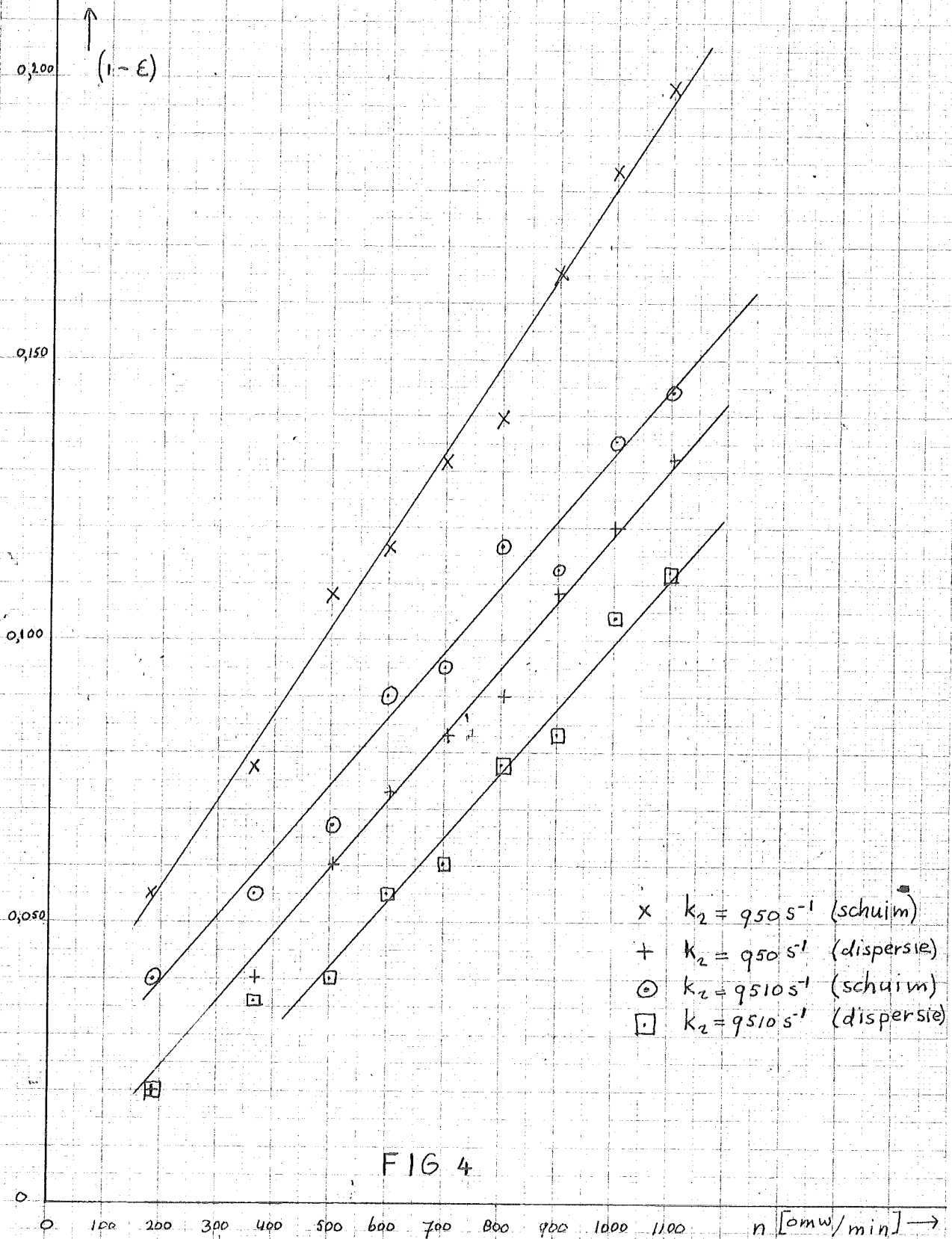


FIG 4

Gasfractie als functie van het toerental bij verschillende k_2 -waarden in de met zuurstof bedreven doorstroomde reactor.

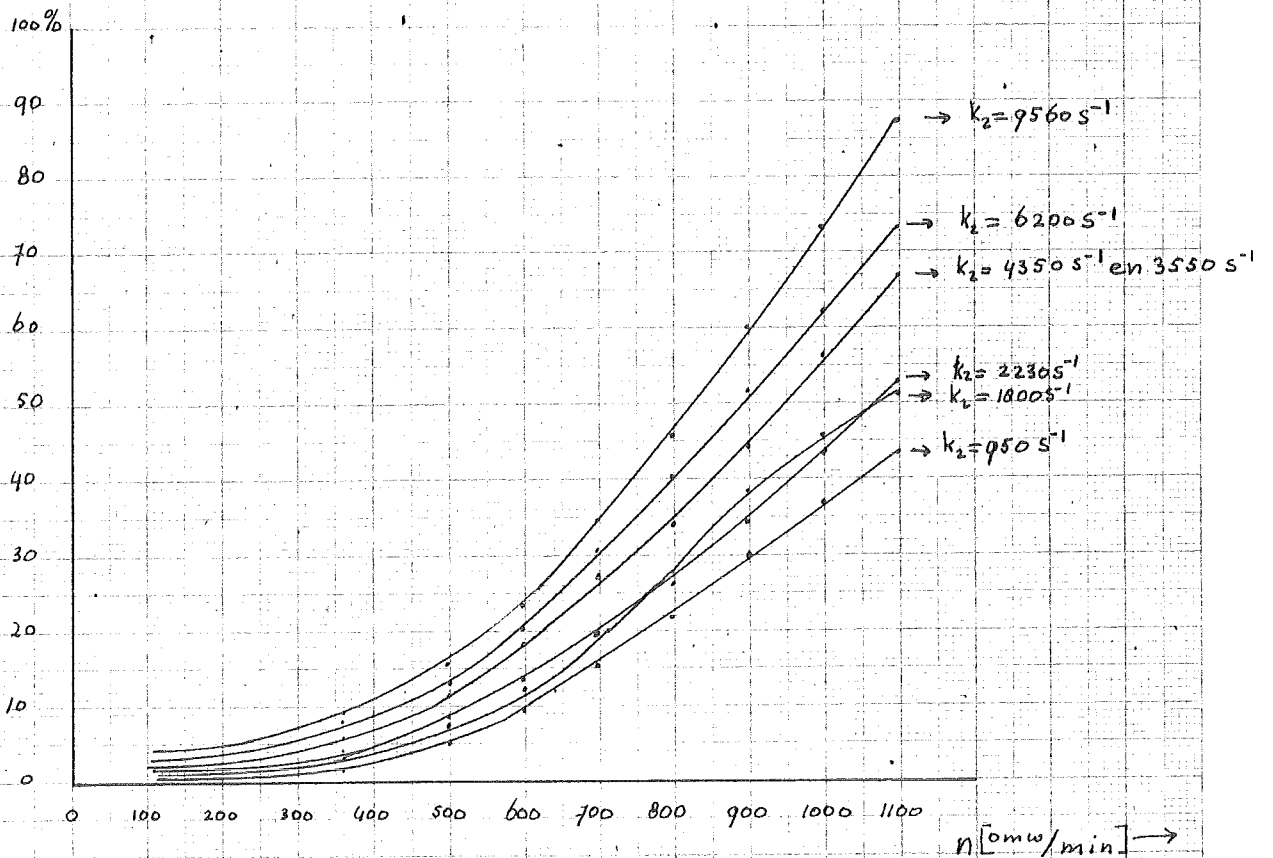


FIG 5.

Het percentage dat van de ingaande zuurstof stroom verbruikt werd. als functie van het toerental bij verschillende k_2 's.

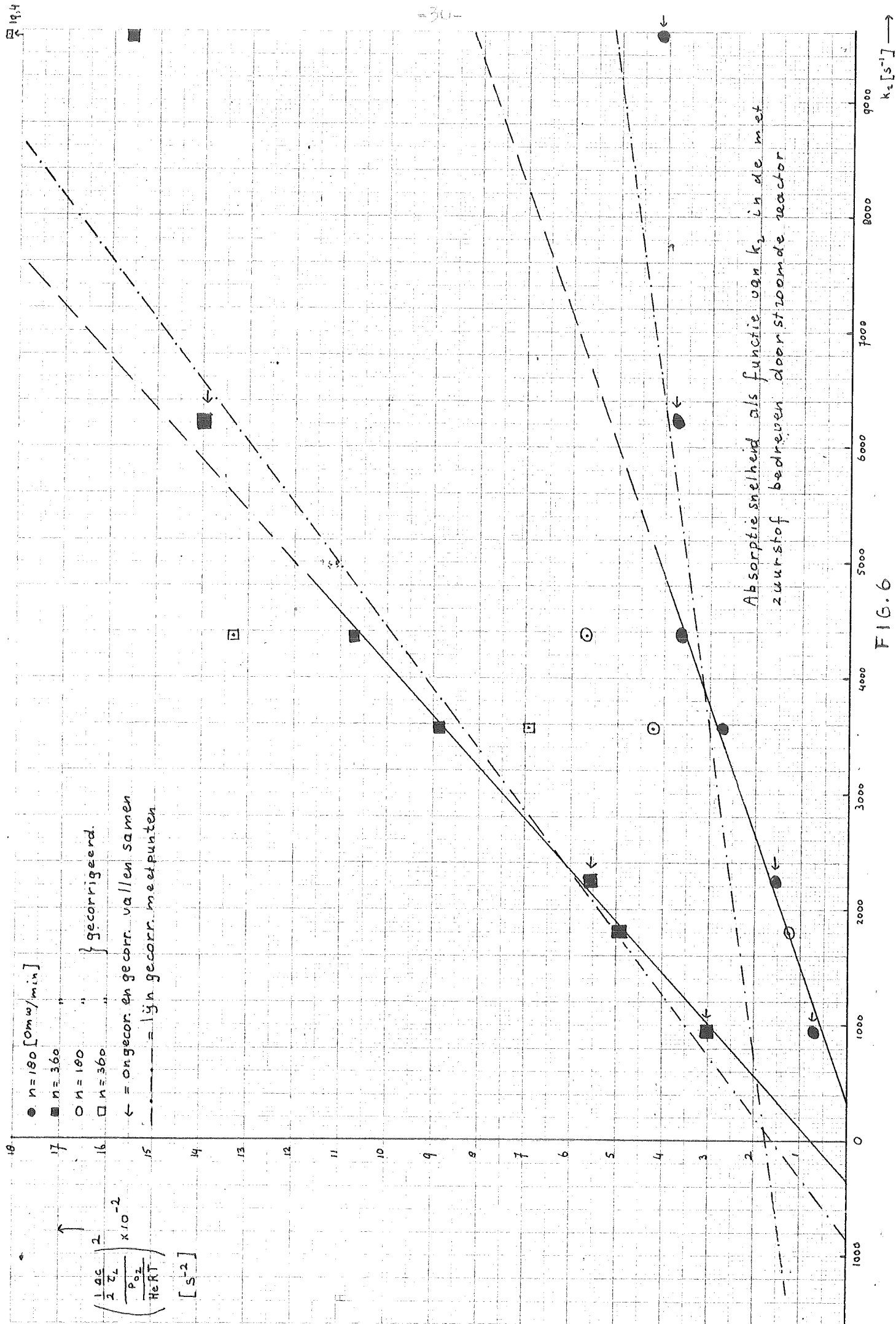
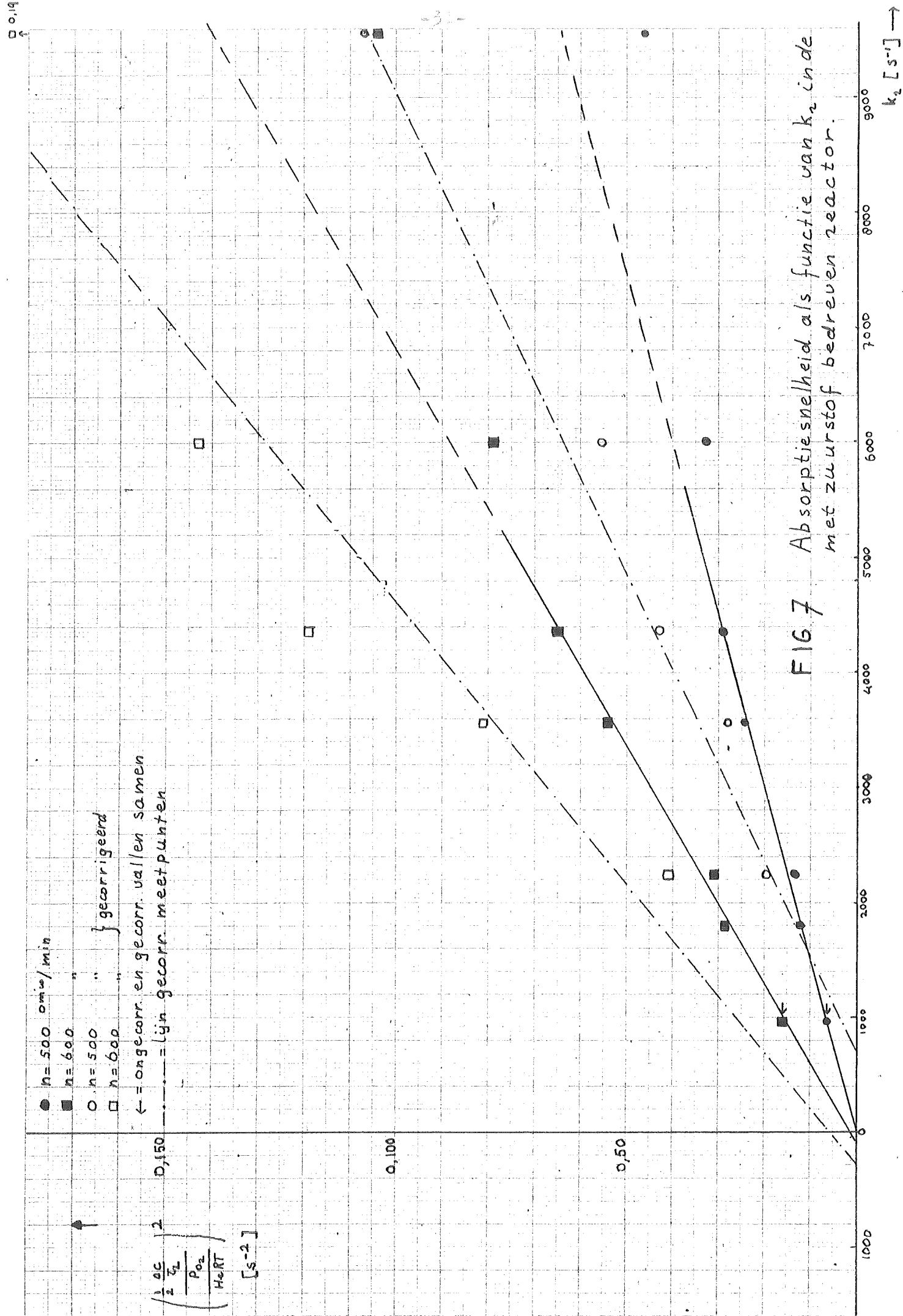


FIG. 6



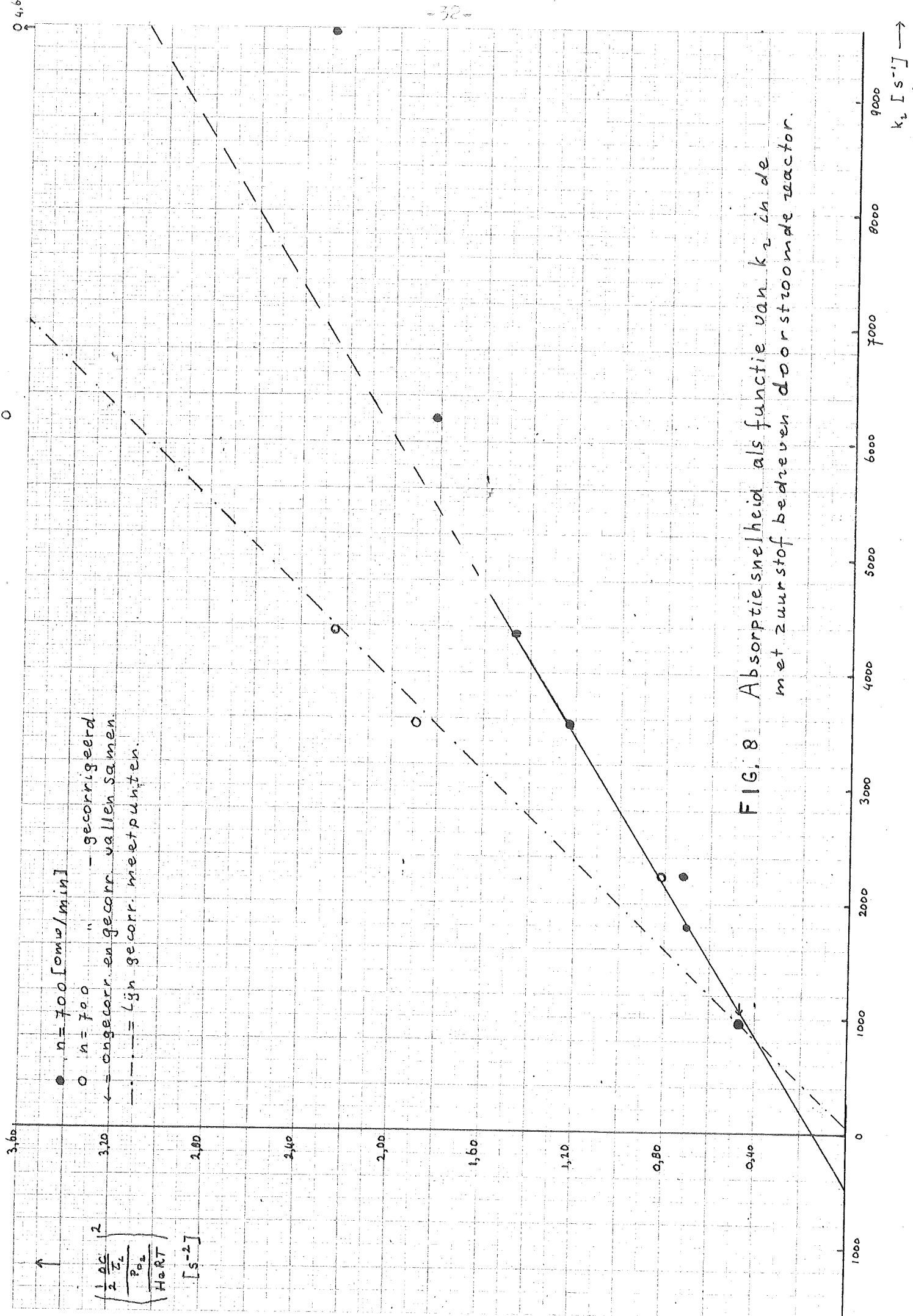


FIG. 8 Absorptiesnelheid als functie van k_2 in de met zuurstof bedreven doorstroomde reactor.

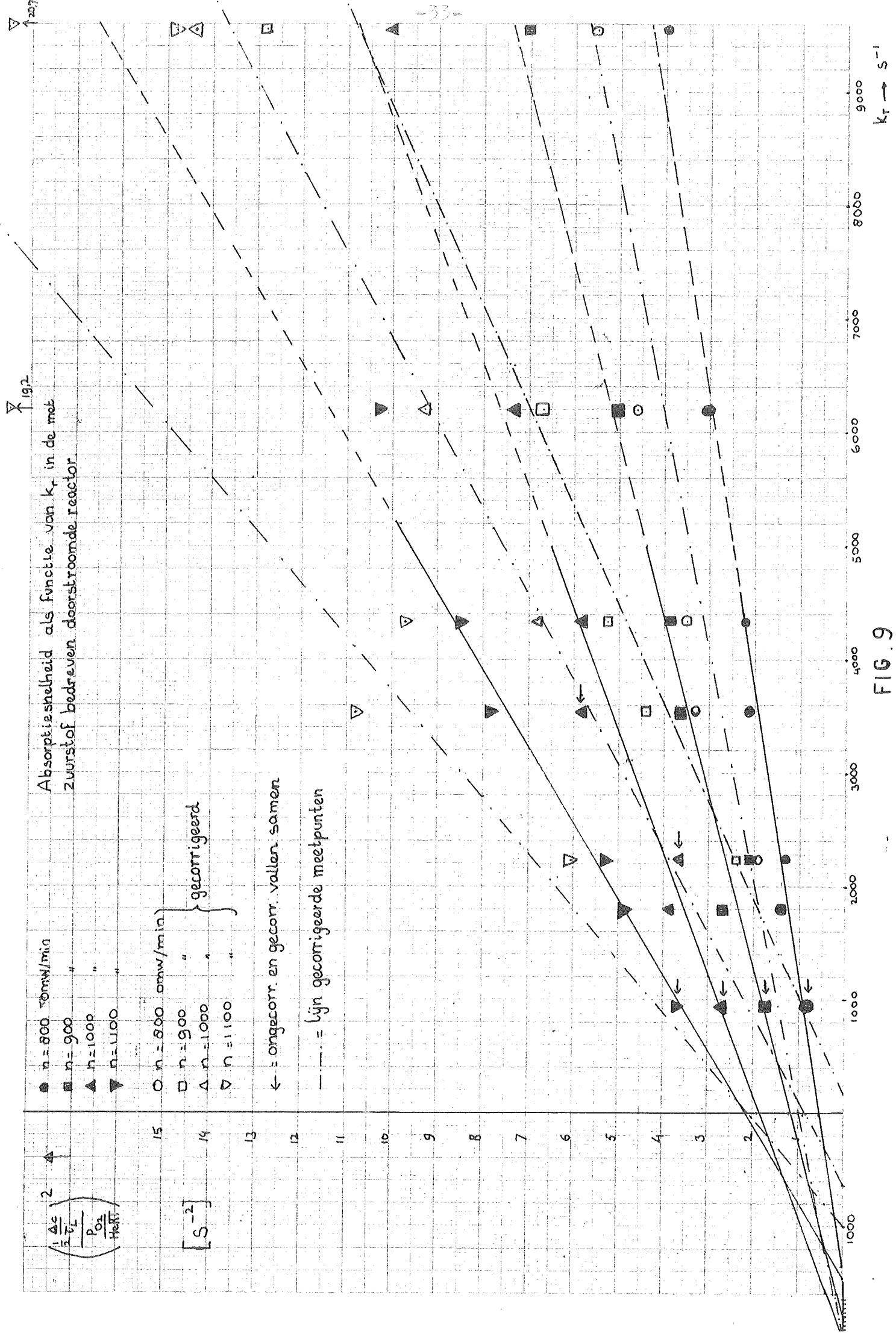


FIG. 9

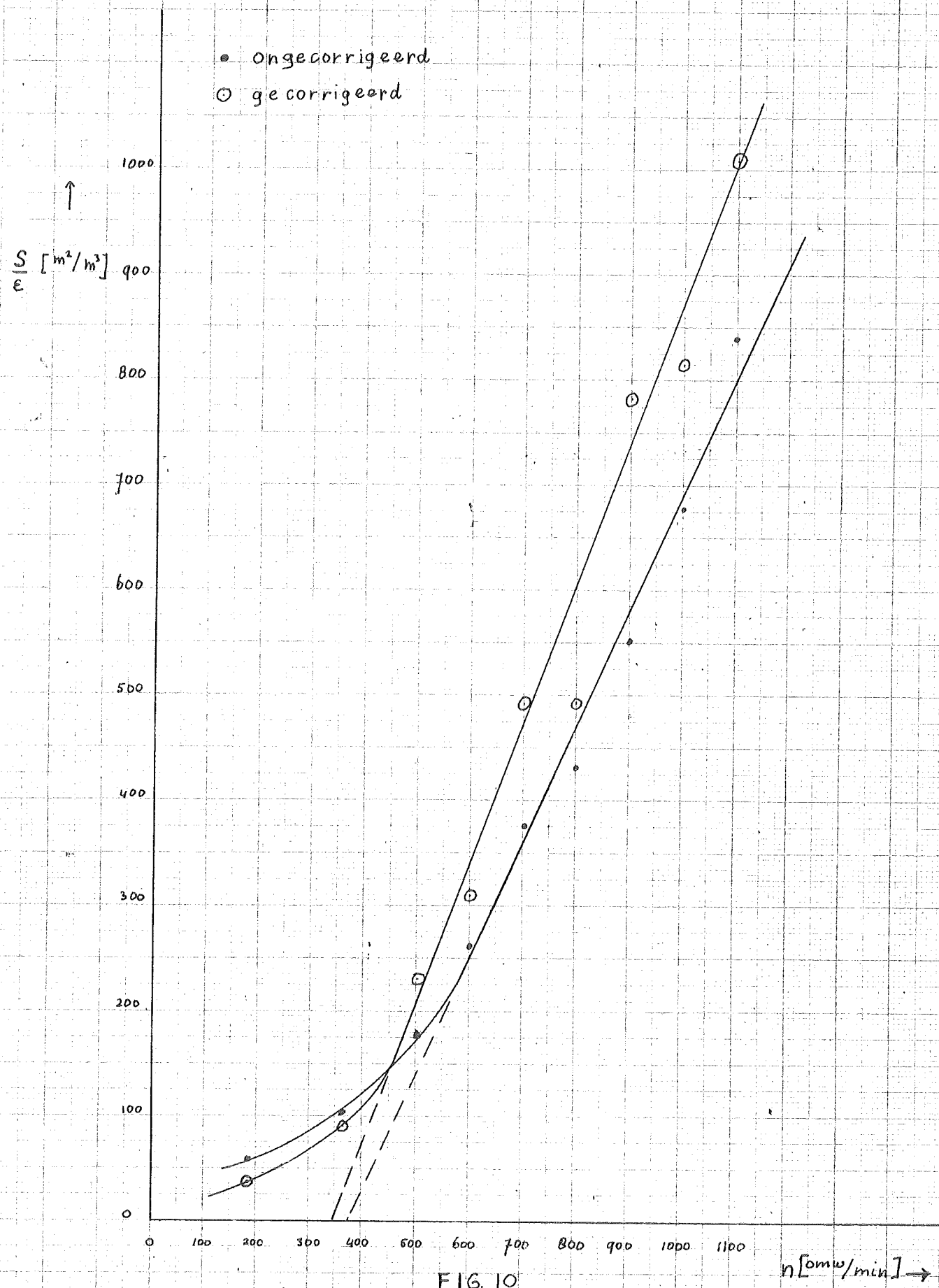


FIG. 10

Specifiek oppervlak als functie van het toerental

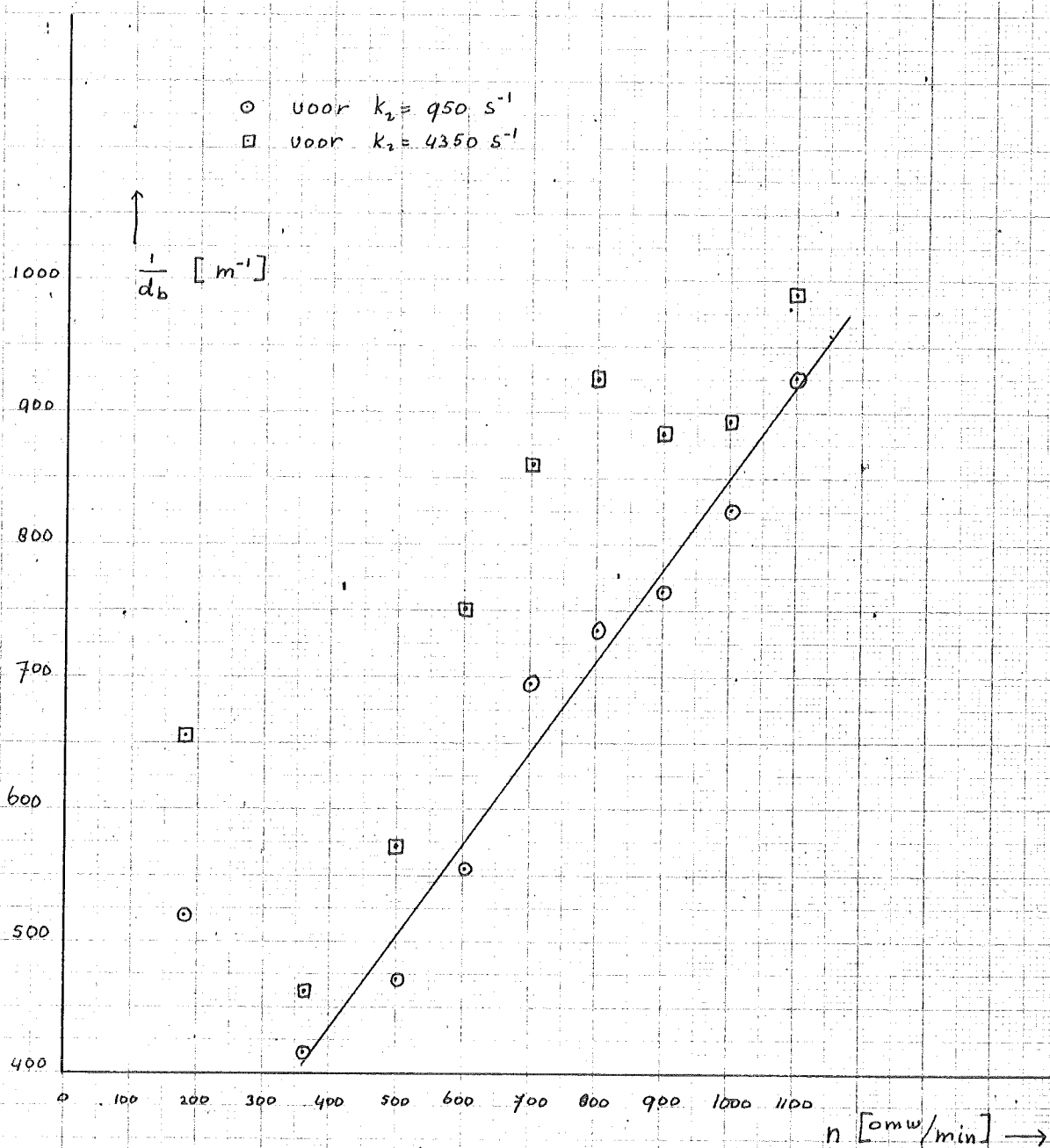


FIG. II
 Reciproke beldiameter als functie van het toerental

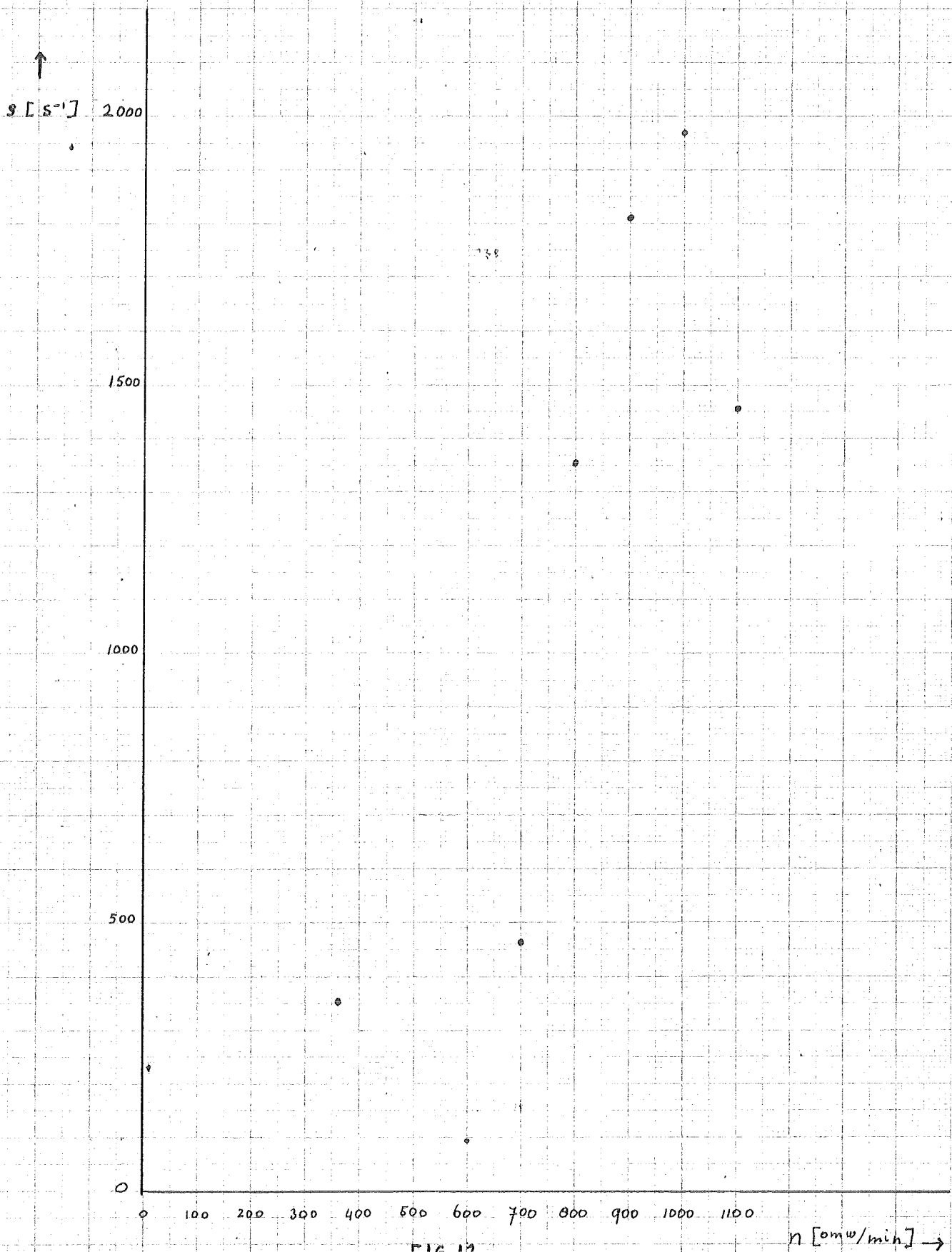


FIG.12

De verversingsfrequentie als functie van toerental. (ongecorrigeerd)

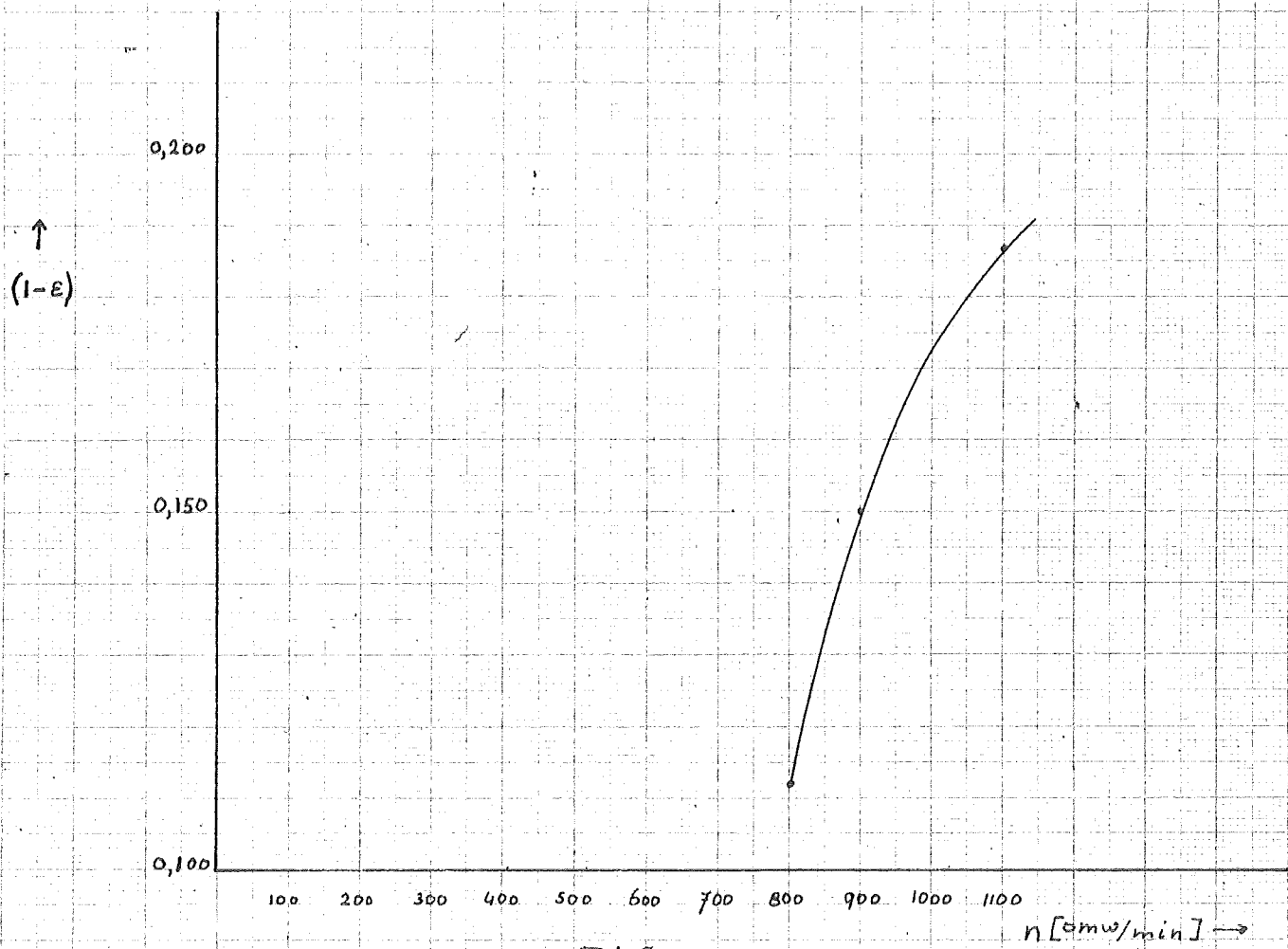


FIG. 13

Gasfractie als functie van het toerental bij gebruik van lucht in de doorstroomde reactor

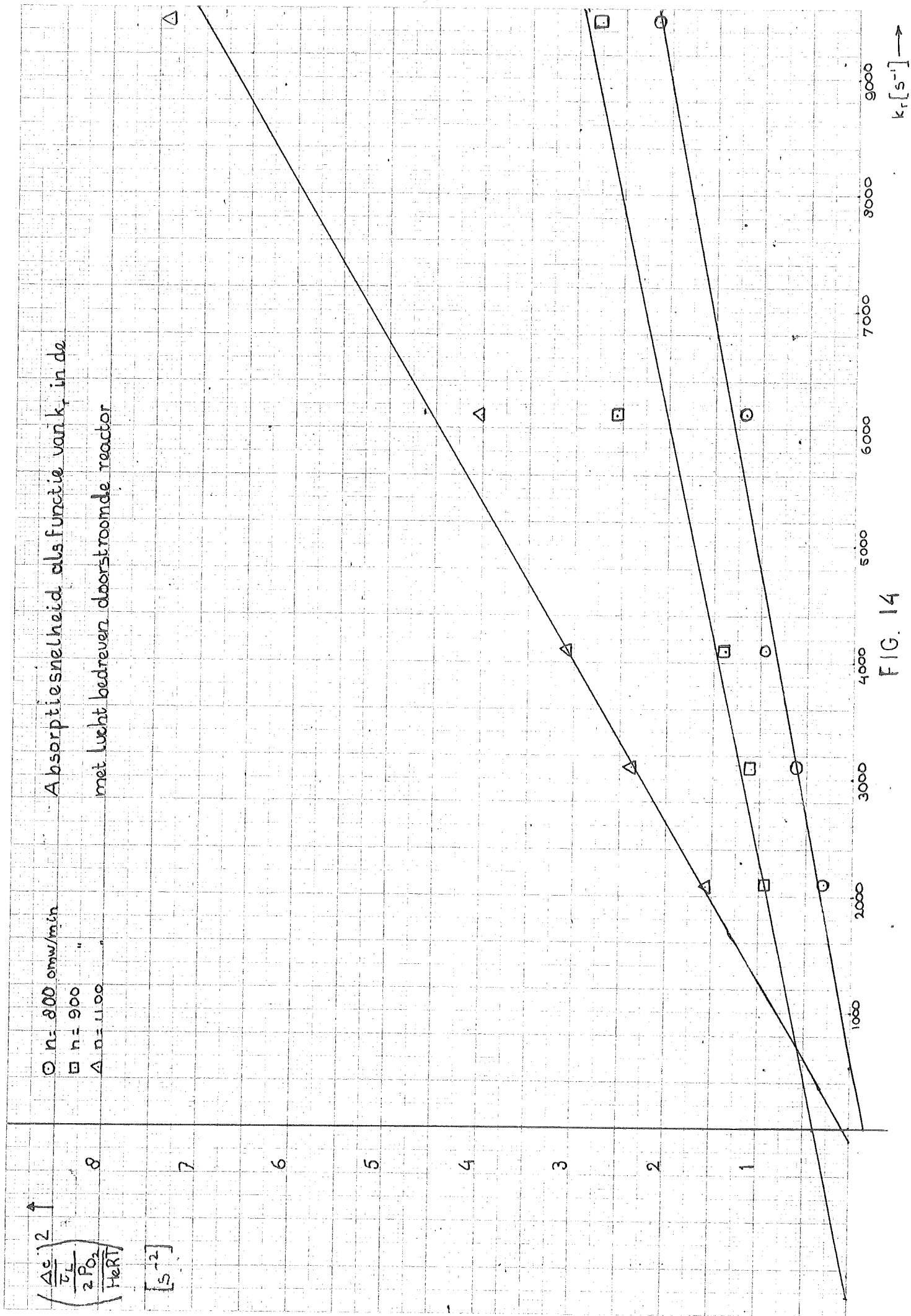
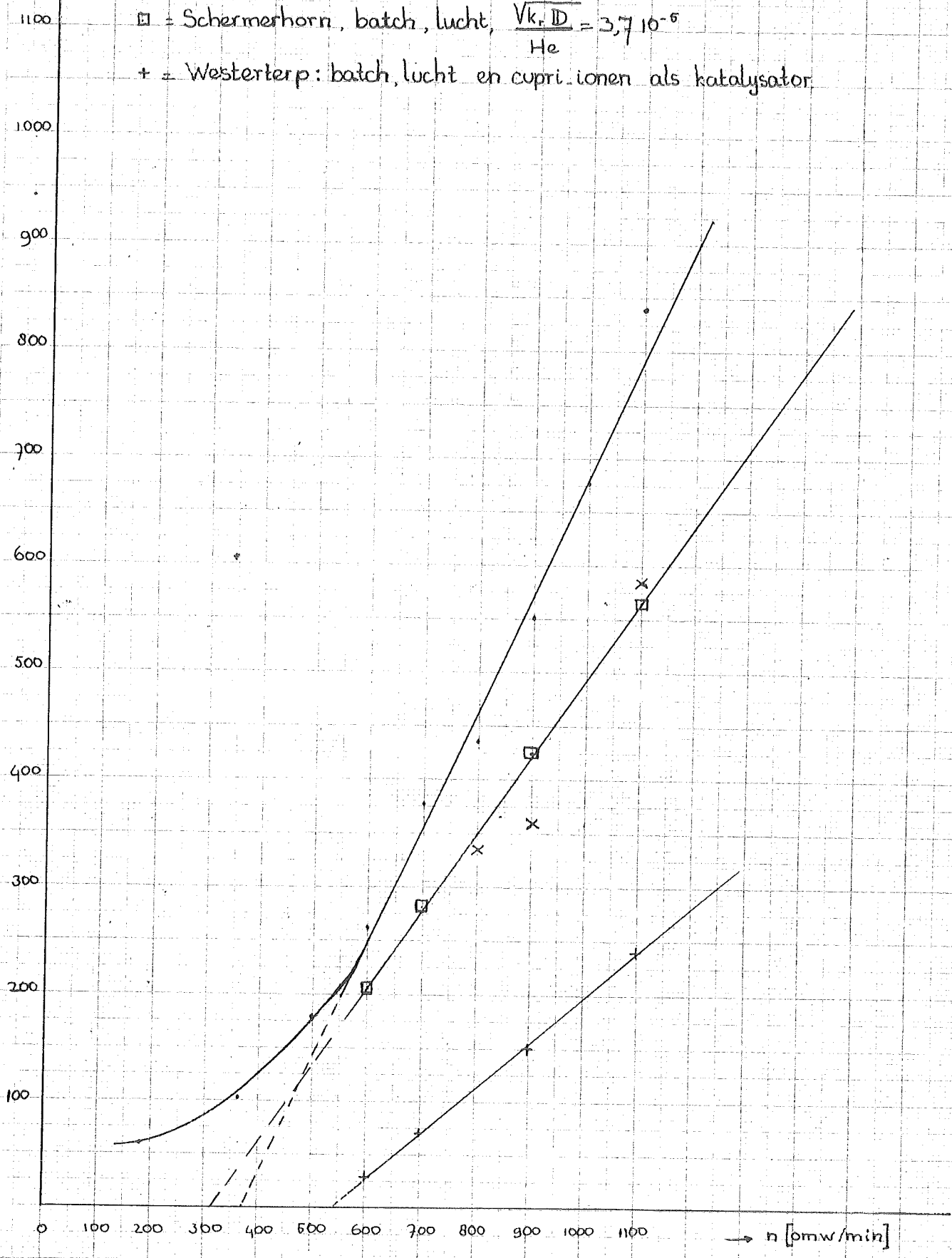


FIG. 14

$\frac{m}{m} \left[\frac{m^2}{m^2} \right]$
↑

- = doorstroomde met zuivere zuurstof bedreven reactor (ongecorrigeerd)
- x = doorstroomde met lucht bedreven reactor
- = Schermerhorn, batch, lucht, $\frac{V_{k, D}}{H_e} = 3,7 \cdot 10^{-6}$
- + = Westerterp: batch, lucht en cupri-ionen als katalysator

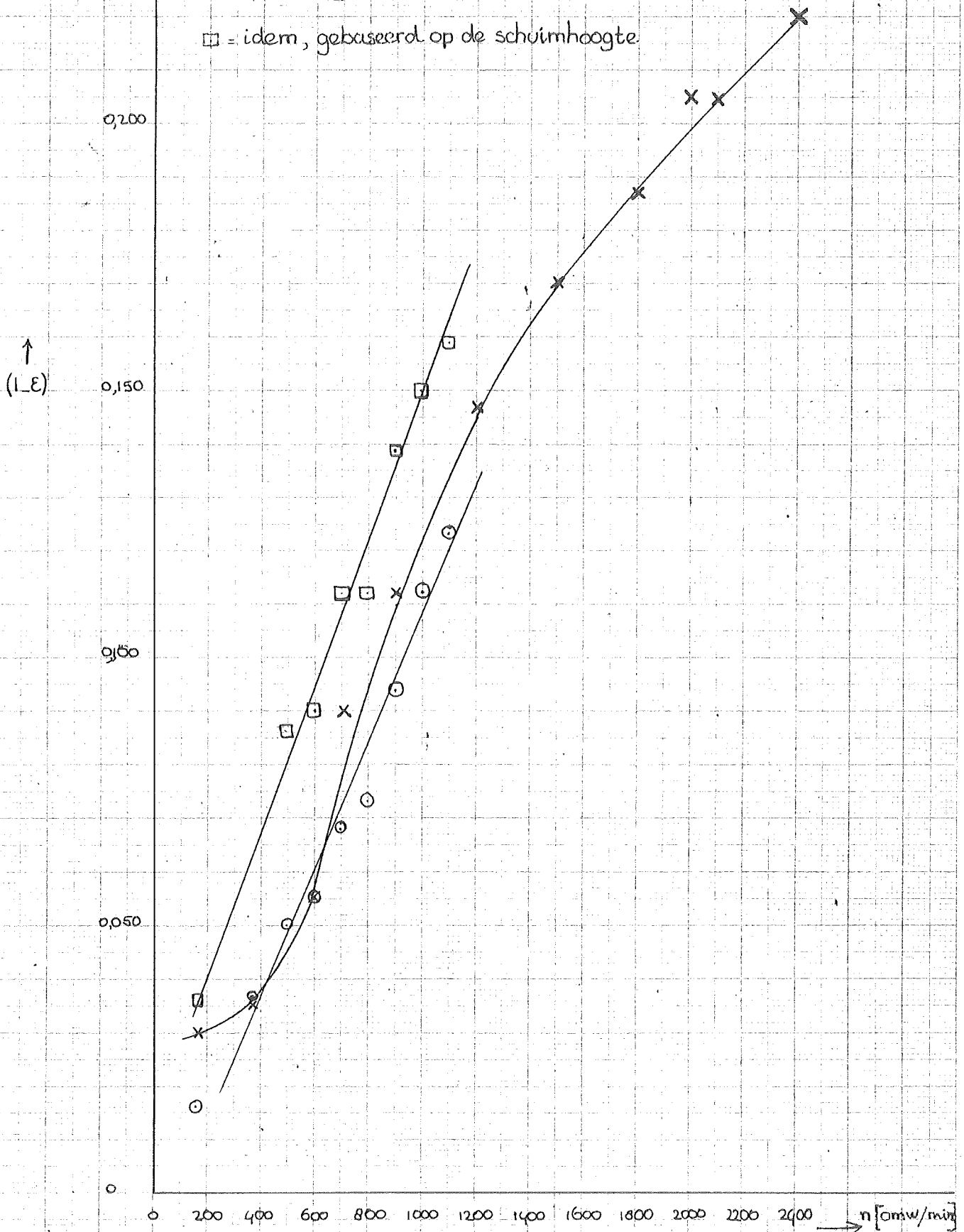


Specifieke contactoppervlak als functie van het toerental onder verschillende omstandigheden gemeten.
FIG 15

x = gasfractie in de bij verlaagde druk bedreven reactor

⊙ = gasfractie in de met zuivere zuurstof bedreven doorstroomde reactor, gebaseerd op de dispersatiehoogte bij $k_f = 4350 s^{-1}$

□ = idem, gebaseerd op de schuimhoogte



Gasfractie in de bij onderdruk bedreven reactor als functie van het toerental.

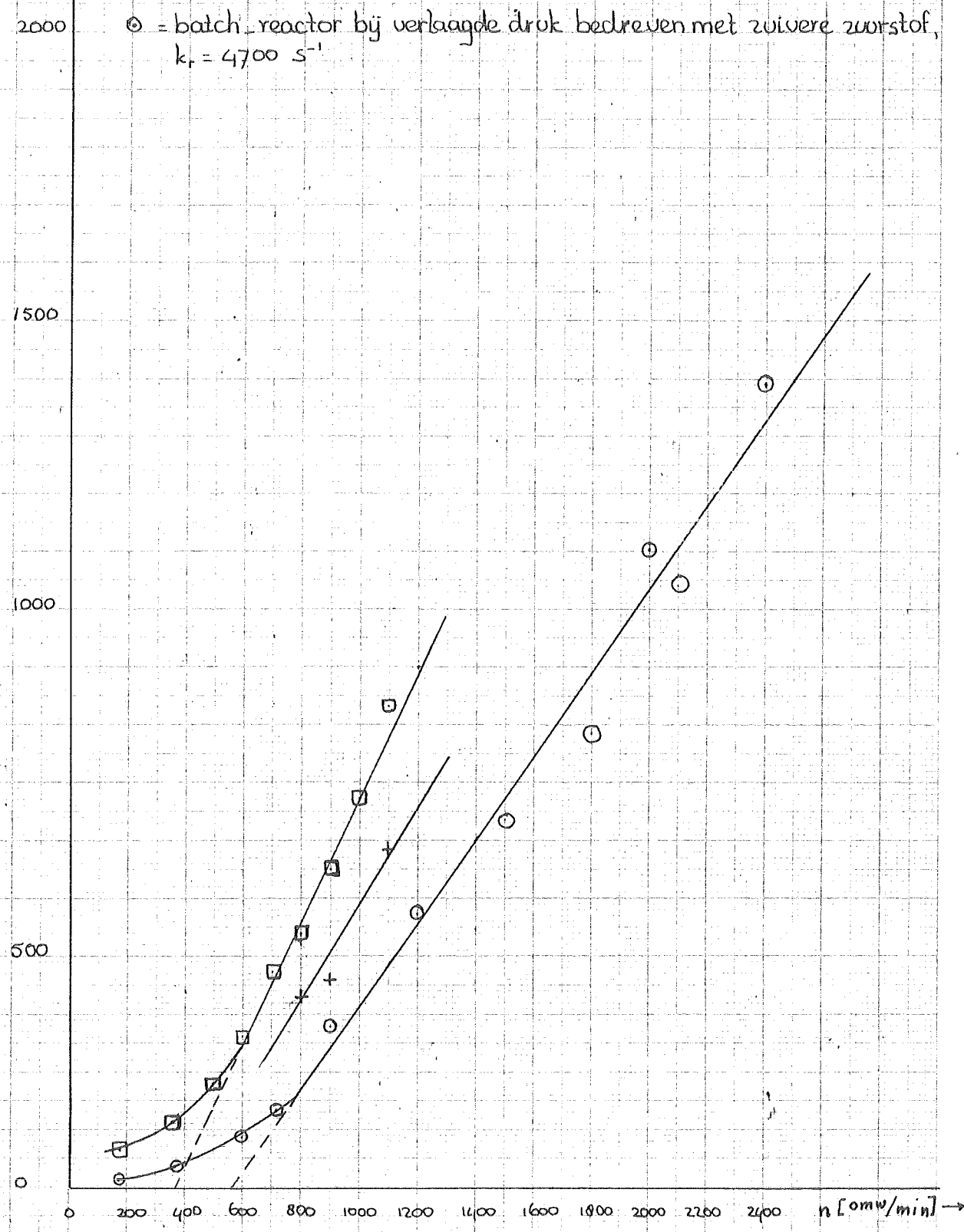
FIG. 16

S/ϵ [m^2/m^3]

$\square$ = doorstroomde reactor bedreven met zuivere zuurstof (ongecorrigeerd)

$+$ = doorstroomde reactor bedreven met lucht

$\odot$ = batch-reactor bij verlaagde druk bedreven met zuivere zuurstof,
 $k_t = 4700 \text{ s}^{-1}$



Het specifieke contactoppervlak als functie van het toerental onder verschillende omstandigheden gemeten

FIG. 17

5. Discussie over de verversingsfrequentie.

In deze discussie zullen een aantal mechanismen worden besproken waaraan de verversing van het oppervlak zou kunnen worden toegeschreven.

1. Vlak na het verlaten van het roerderblad, zullen de belLEN tengevolge van het dispergerend effect van de roerder, de kleinste diameter hebben. Wanneer we nu aannemen dat deze kleine belLEN tijdens de circulatie in de circulatiestroming in het vat weer tot grote belLEN coalesceren, kan men als grensgeval stellen dat het contactoppervlak na één circulatie totaal ververst wordt. Voor de circulatietijd t_c in een vat gevuld met vloeistof vond Voncken [11] :

$$n t_c \left(\frac{d}{D} \right)^2 = 0,85$$

Neemt men aan dat dit ook juist is voor een gas- vloeistof-dispersie, dan volgt hieruit:

$$s = \frac{1}{t_c} = 0,19 \text{ n.}$$

De met deze formule berekende verversingsfrequenties zijn zeer klein, zodat deze beschrijving niet juist kan zijn.

2. Wanneer we veronderstellen dat de contacttijd $\frac{1}{s}$ van een vloeistofelement aan het contactoppervlak gelijk gesteld mag worden aan de tijd die een vrij vallend vloeistofelement nodig heeft om zich van de top van de bel naar de onderkant van de bel te verplaatsen, dan volgt hieruit voor de bel diameter:

$$d_b = \frac{1}{2} g \left(\frac{1}{s} \right)^2$$

met $d_b = \frac{6(1-\epsilon)}{s}$ volgt hieruit:

$$s = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot s}{12(1-\epsilon)}}$$

De met dit model berekende verversingsfrequenties s zijn lager dan die welke zijn gemeten. Dit model is verder niet aanvaardbaar omdat het voorspelt dat s^2 evenredig is met d_p^{-1} ; dit is in strijd met de berekende d_p 's die vrijwel constant waren (ongeveer 1,2 mm), terwijl de verversingsfrequentie sterk van het toerental afhangt.

3. Dit model is gebaseerd op de veronderstelling dat de contacttijd $\frac{1}{s}$ gelijk is aan de tijd die een vloeistofelement aan het contactoppervlak nodig heeft om met een snelheid gelijk aan de snelheid v_b van een bel, van de top naar de onderkant van de bel te stromen.

De verversingsfrequentie s is dan:

$$s = \frac{v_b}{d_b}$$

De snelheid v_b volgt uit de gasfractie $(1-\epsilon)$ en v_s , de gassnelheid betrokken op de lege doorsnede van de reactor.

$$v_b = \frac{v_s}{(1-\epsilon)}$$

Met $d_b = \frac{6(1-\epsilon)}{s}$ kunnen we dan voor de bovengenoemde uitdrukking voor s schrijven:

$$s = \frac{v_s \cdot s}{6(1-\epsilon)^2} = \frac{v_s}{(1-\epsilon)d_b}$$

Bij dit model komt de invloed van roeren op s zowel via de gasfractie als via de bel diameter tot uiting. De verticale stijgsnelheid van de belen is echter nog slechts verantwoordelijk voor de verversing van het contactoppervlak en niet een snelheid welke duidelijk samenhangt met de circulatiestroming in het vat.

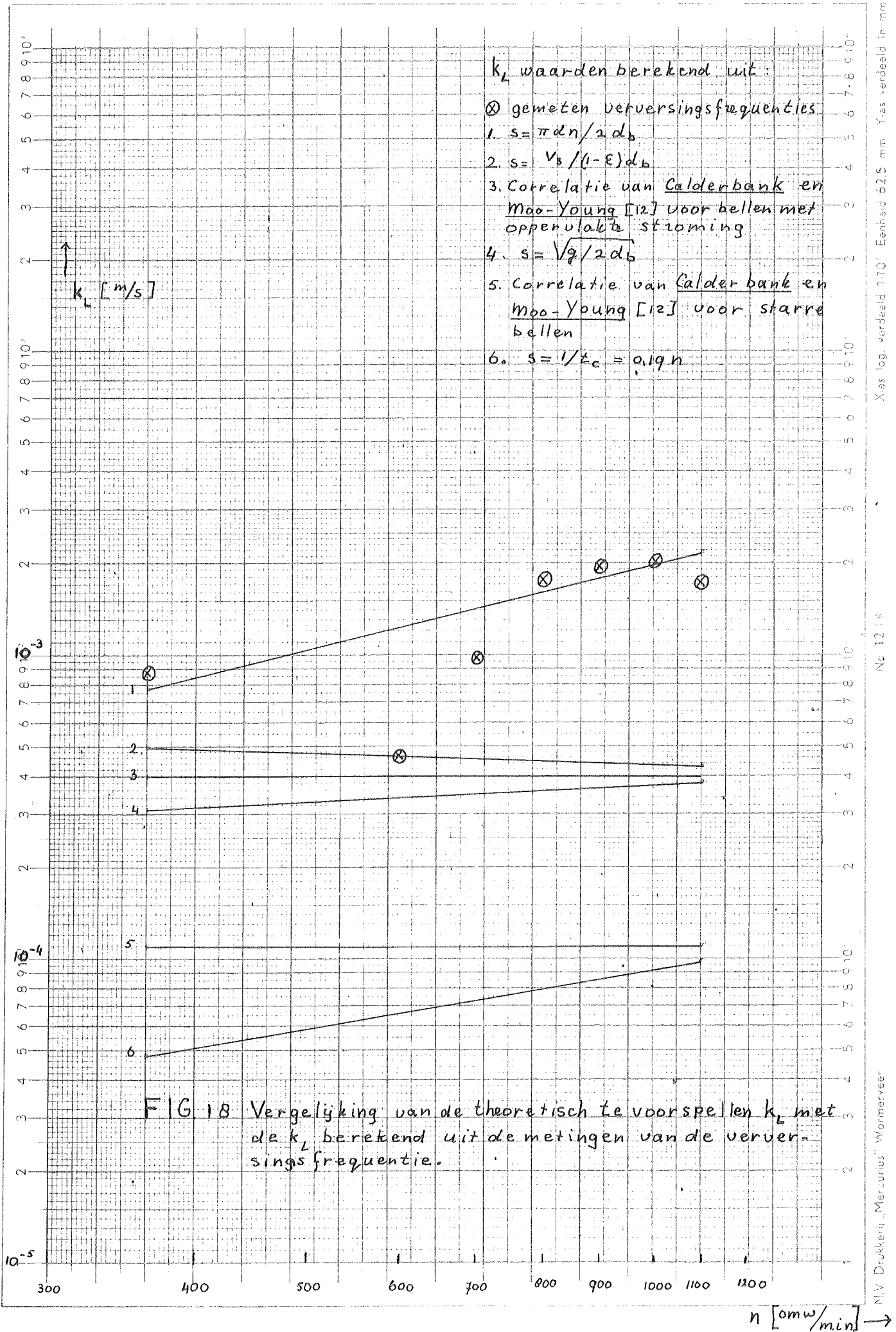
In fig. 18 worden de uit deze drie modellen berekende waarden voor k_L ($= \sqrt{s D}$) vergeleken met de k_L -waarden die met de gemeten verversingsfrequenties zijn berekend. (lijnen 2, 4, 6). Bij deze berekeningen werd gebruik gemaakt van de gasfracties $(1 - \varepsilon)_g$ die zijn gemeten bij $k_p = 950 \text{ s}^{-1}$ (zie tabel 1). Er blijkt uit fig. 18 wel heel duidelijk dat de gemeten fysische absorptie aanzienlijk groter is dan die welke uit de drie besproken modellen zou volgen.

4. Het is fysisch aannemelijk dat naast de verversing van het contactoppervlak door dispersie en coalescentie, vrije val en opstijgen, ook verversing van het contactoppervlak door turbulente stroming rond de bel moet plaats vinden. De snelheden in deze turbulente wervels zullen evenredig zijn met de snelheid van de tip van de roerderbladen $\pi d \cdot n$. Veronderstelt men nu:

$$s = \frac{\pi d n}{2 d_b}$$

dan blijken de met deze s berekende k_L -waarden het best de k_L -waarden, berekend met de gemeten s , te benaderen. Het is echter moeilijk in te zien, dat de turbulente wervels precies een snelheid $\frac{\pi d n}{2}$, d. w. z. de helft van de snelheid van de tip van de roerder, aan het contactoppervlak zouden moeten hebben.

De correlaties van Calderbank en Soo-Young [12] voor fysische absorptie voorspellen voor belLEN met vrije oppervlaktestroming een grotere waarde voor k_L dan voor starre belLEN, zoals uit fig. 18 blijkt. De uit deze correlaties berekende k_L -waarden zijn echter veel lager dan die welke uit de gemeten verversingsfrequenties werden berekend; de correlatie voor starre belLEN geeft duidelijk veel te lage k_L -waarden. In de correlaties komt noch de bel diameter noch de roersnelheid voor; dit is moeilijk te begrijpen.



6. Conclusies en aanbevelingen.

De veronderstelling van Westerterp, dat bij gebruik van lucht de gasfase in de dispersie van een geroerde gasbelwasser perfect gemengd is, is waarschijnlijk niet juist. Hierdoor is de drijvende kracht voor absorptie lager dan verondersteld is.

Bij gebruik van het lucht- sulfiet systeem met cobalto- ionen als katalysator, voor de bepaling van het contact- oppervlak tussen de gas- en vloeistoffase in een geroerde gasbelwasser, vindt men daardoor te lage waarden voor dit contactoppervlak. De absorptiesnelheden bij hoge k_p - waarden, vooral voor de lagere toerentallen, waren duidelijk lager dan we mochten verwachten. De belangrijkste oorzaak is ons inziens de relatief grote afname van de gasfractie in de dispersie ten gevolge van het hoge zuurstofverbruik. Het verdient daarom aanbeveling de proeven bij een veel hogere gasbelasting dan door ons is gebruikt te herhalen!!

In de door ons gevonden verversingsfrequenties hebben we niet veel vertrouwen. Het is daarom nuttig om bijvoorbeeld met behulp van fysieke absorptiemetingen meer informatie proberen te verkrijgen over de verversingsfrequentie!

Appendix 1.Berekening van de wachttijd voor het bereiken van de stationaire toestand in de doorstroomde geroerde gasbelwasser.

De niet- stationaire massabalans voor de doorstroomde reactor is:

$$c_i - c_o = c_u + \tau_L \frac{dc_u}{dt}$$

$$\text{met } c_o = \frac{2 \cdot 0, \sqrt{(k_r + s)D}}{\phi_v} \cdot \frac{P_{O_2}}{\text{nerf}}.$$

Strikt gesproken zal de stationaire toestand (waarbij $c_i - c_o = c_u$) nooit bereikt worden.

Door het starten van de reactie (door het plotseling aanzetten van de zuurstofstroom) op te vatten als een sprongvormige verandering c_o aan de ingang (dit is de ernstigste storing die we kunnen aanbrengen) en de responsie aan de uitgang op deze storing na te gaan, krijgt men een indruk van de tijd, die nodig is om de stationaire toestand in voldoende mate te bereiken.

De oplossing van de differentiaalvergelijking voor $t > 0$ en met als beginvoorwaarde $c_i = c_u$ voor $t \leq 0$ is:

$$\frac{c_u}{c_i - c_o} = 1 - \exp. - t/\tau_L.$$

Na enige omwerking kan men hiervoor schrijven:

$$\frac{c_i - c_u}{c_o} = 1 + \left(\frac{c_i}{c_o} - 1 \right) \exp. - t/\tau_L.$$

Indien aan de voorwaarde

$$\left(\frac{c_i}{c_o} - 1 \right) \exp. - t/\tau_L \ll 1$$

voldaan wordt, geldt met voldoende nauwkeurigheid de relatie $c_o = c_i - c_u$, die geldt voor de stationaire toestand.

aangezien bij de experimenten altijd voldaan werd aan de voorwaarde

$$2 \ll \frac{c_i}{c_o} \ll 8$$

moet in het ongunstigste geval

$$7 \exp -t/\tau_L \ll 1.$$

Voor $t = 5 \tau_L$ volgt dan :

$$7 \exp -5 = \frac{7}{148} \ll 1.$$

De maximale fout in $c_i - c_u$ is dan 5%.

In vele gevallen was het quotiënt $\frac{c_i}{c_o}$ aanmerkelijk kleiner dan 8, zodat in die gevallen met een kleinere wachttijd volstaan kon worden.

Appendix 2.

De bepaling van het sulfietgehalte in de monsters en de uitvoering van de proeven.

De bepaling van het sulfietgehalte.

Het sulfietgehalte in de monsters werd bepaald door 2 ml af te pipetteren, dit toe te voegen aan een bekende hoeveelheid overmaat jodiumoplossing, en terug te titreren met een natriumthiosulfaatoplossing en stijfsel als indicator.

De uitvoering van de proeven.

Voor de proeven in de ladingsgewijs bedreven reactor werd voor elke proef een nieuwe hoeveelheid oplossing gemaakt, terwijl voor de proeven in de doorstroomde reactor 90 l oplossing tegelijk werd gemaakt. In ongeveer 90% van de benodigde hoeveelheid gedestilleerd water (uit de pijpverdamer) werd de totale gewenste hoeveelheid watervrij natriumsulfiet opgelost. Met 9 N H_2SO_4 werd de gewenste pH ingesteld. (pH-meter). De gepipetteerde hoeveelheid $CoSO_4$ oplossing werd met de resterende ongeveer 10% van het benodigde water nog extra verdund om bij het toevoegen onder goed roeren van de $CoSO_4$ oplossing aan de sulfietoplossing het neerslaan van de cobalto-ionen als $Co(OH)_2$ te voorkomen.

De oplossing in de reactor werd met stoom op $30^\circ C$ gebracht. Er werd met de meting begonnen nadat het toerental, de gasstroom en, bij de doorstroomde reactor, het doorstroomdebiet goed waren ingesteld. Daar tijdens de reactie de pH van de oplossing afneemt, werd bij de ladingsgewijs uitgevoerde proeven een deel van de monsters gebruikt om een pH-meting te verrichten, waarna zo nodig met 4N NaOH de pH van het reactiemengsel gecorrigeerd werd. Na de pH-meting werd het monster teruggepompd in de reactor. Bij de doorstroomde reactor zorgde een pH-regelaar voor de juiste pH van de oplossing.

Appendix 4.

het Algolprogramma voor de TR4.

Het rekenprogramma voor de TR4 voor de methode van de kleinste kwadraten ziet er als volgt uit:

```

==al,

'begin'  'integer' m; 'procedure' nu l; 'code';
        read(m);
        'begin'  'array' x,y[1:m],p,sigma[0:1];
                read(x,y);
                nu l (x,y,m,l,sigma,p);
                print('p is',p);
                print('a is',sqrt(p[1]/2.*10-9));
                print('s is',p[0]/p[1]);
        'end'
'end'

```

Hierin is:

m= aantal meetpunten

x= bij het meetpunt behorende k

y= bij het meetpunt behorende $\left(\frac{F_0 \frac{\Delta c}{\tau_L}}{F_{0,2} \frac{1}{\text{HeK}^2}} \right)^2$

'p is' = het stuk dat van de ordinaat wordt afgesneden

p= de helling van de lijn.

'a is' = het specifieke oppervlak B/ϵ .

's is' = de verversingsfrequentie s.

De getalband ziet er als volgt uit:

$m, x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, y_1, y_2, y_3, \dots, y_n.$

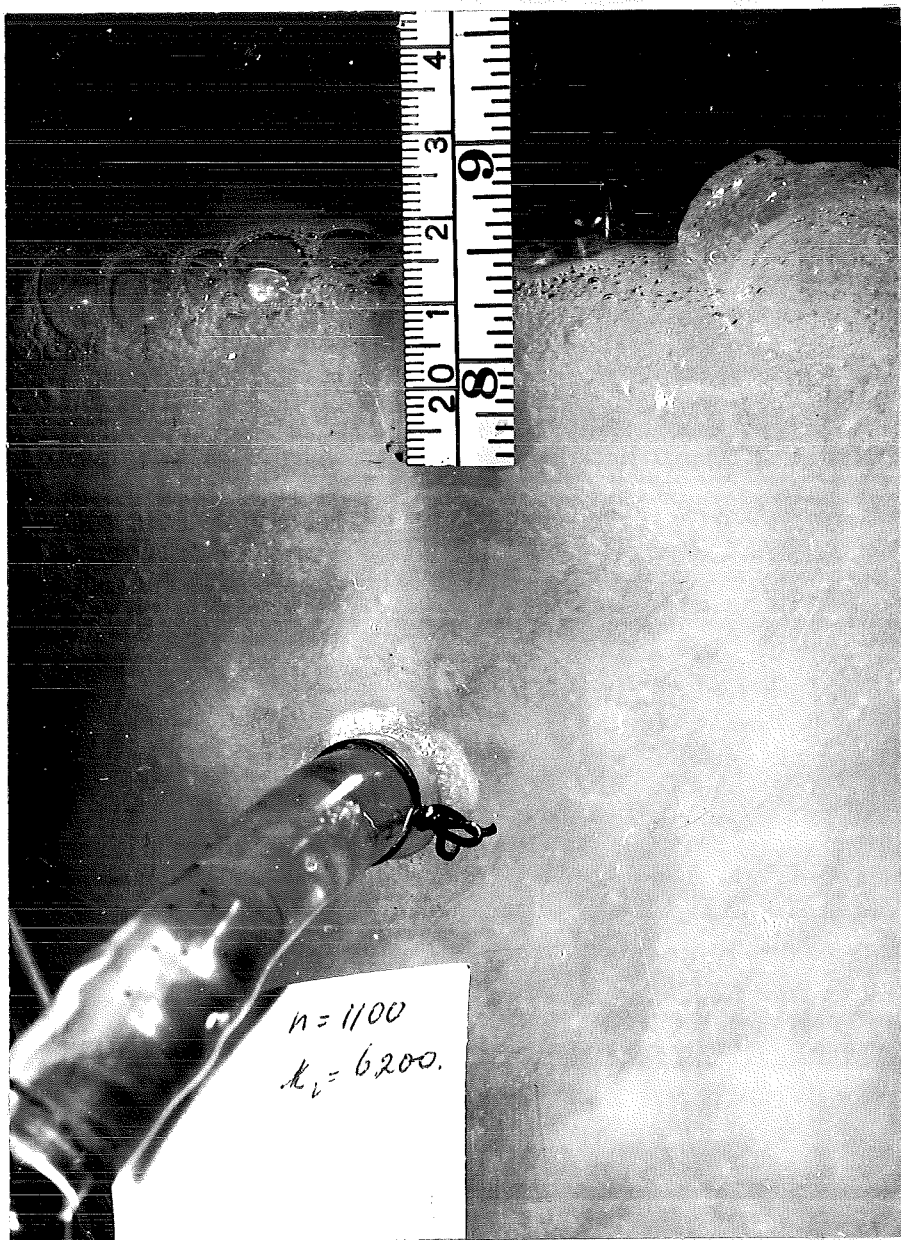
Literatuur

1. Danckwerts, P.V., Ind. Eng. Chem. 43 (1951) 1460.
2. Westerterp, K.A., Dissertatie, Delft, 1962.
3. Schermerhorn, J., Afstudeerverslag, Delft, 1964.
4. De waal, K.J.A., en Okeson, J., nog te publiceren in Chem. Eng. Sci.
5. Abrahams, G.E., Afstudeerverslag, Delft, 1963.
6. Jannhart, J., Afstudeerverslag, Delft, 1961.
7. Bik, J.D., P_4 verslag, Delft, 1968.
8. Danckwerts, P.V., Trans Faraday Soc. 46 (1950) 300.
9. Rossini, F.D., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1952.
10. Beek, A.G., en Ramers, H., Stoffoverdracht met en zonder chemische reactie, Coll. dictaat, Fys. Techn. B.O. (1961).
11. Voncken, H.H., Dissertatie, Delft, 1960.
12. Calderbank, P.H., en Moo-Young, K.C., Chem. Eng. Sci. 16 (1961), 39.

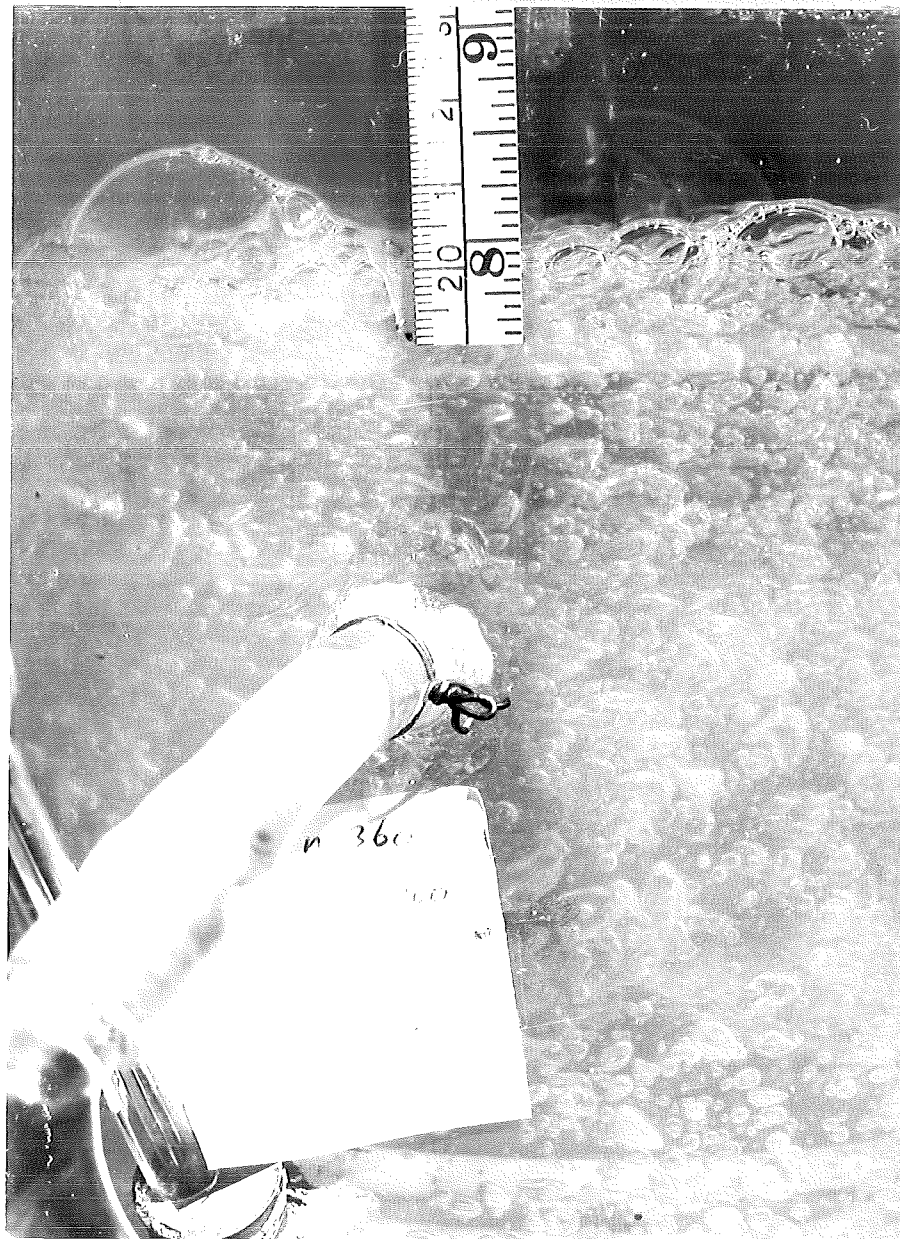
Symbolenlijst.

c_A	- concentratie van component A in de vloeistoffase	-kmol/m ³
c_A^*	-evenwichtsconcentratie van component A in de vloeistoffase	-kmol/m ³
D_A	- diffusiecoëfficiënt van component A in de vloeistoffase	-m ² /s
d	- diameter van de reactor	-m
d_b	- diameter van een bel	-m
ε	- vloeistoffractie in de dispersie	--
g	- versnelling van de zwaartekracht	- m/s ²
H_e	- Henrycoëfficiënt	---
H	- hoogte van de vloeistof in de reactor boven de bodem	-m
h	- hoogte van de roerder boven de bodem	-m
k_c	- eerste orde chemische reactiesnelheidsconstante	-1/s
k_L	- partiële stofoverdrachtscoëfficiënt aan de vloeistofzijde van het grensvlak	-m/s
n	- toerental van de roerder	-1/s
O	- contactoppervlak tussen de gas- en vloeistoffase in de reactor	-m ²
P_{O_2}	- zuurstofdruk	-N/m ²
R	- gasconstante	-8,31 · 10 ³ J/kmol · °K
σ	- contactoppervlak tussen de gas- en vloeistoffase in de reactor per eenheid van dispersievolume	-m ² /m ³
s	- verversingsfrequentie	-1/s
T	- temperatuur	-°K, °C
t	- tijd	-s
τ_L	- gemiddelde verblijftijd van de vloeistoffase in de reactor	-s
t_c	- circulatietijd	-s
V_L	- hoeveelheid vloeistof in de reactor	-m ³
V_{disp}	- volume van de dispersie in de reactor	-m ³
v_s	- gasnelheid betrokken op de lege doorsnede van de reactor	-m/s
v_b	- relatieve snelheid van de gasstroom	-m/s
ϕ_A	- massastroom van component A per oppervlakte-eenheid door het grensvlak	-kmol/m ² · s.

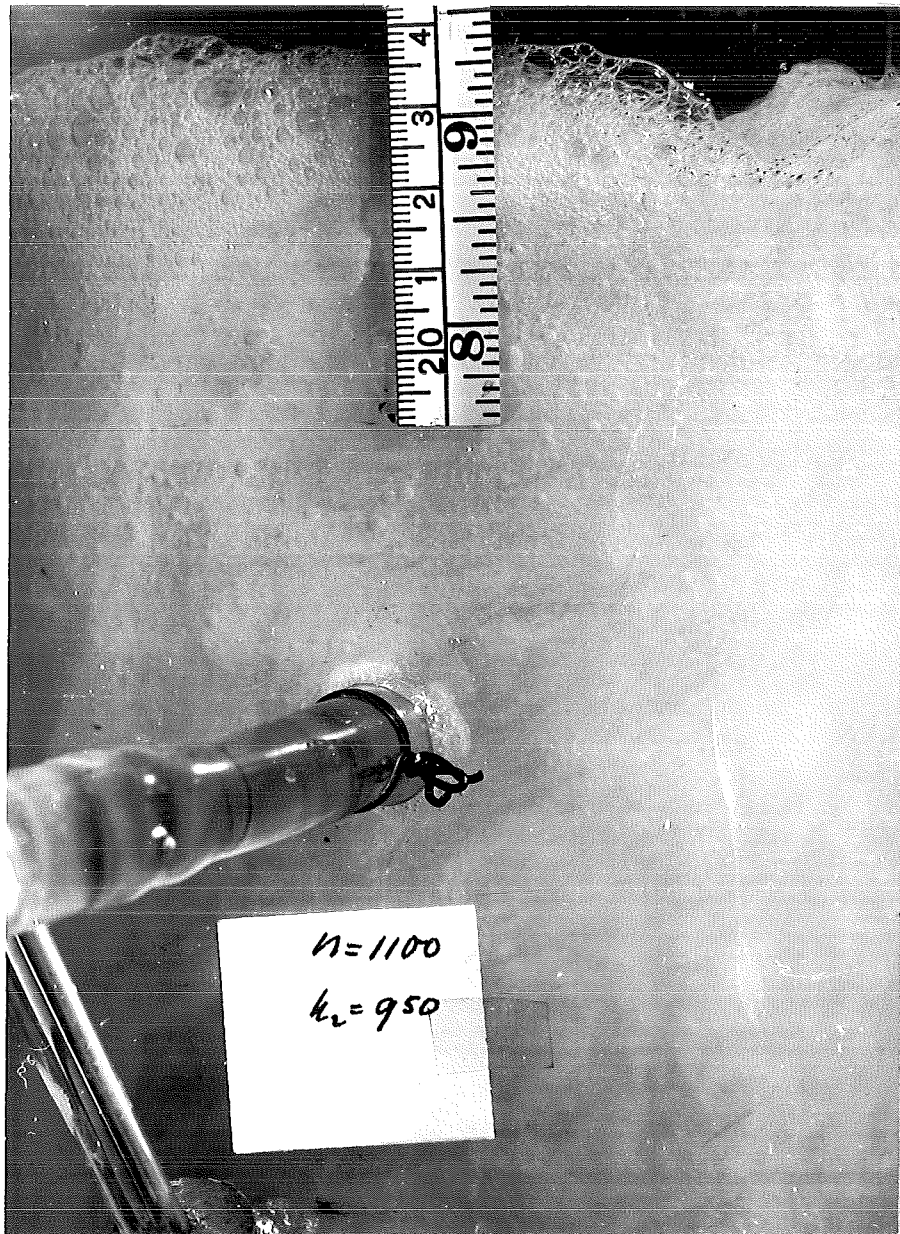
ϕ	- massastroom van component α door het grensvlak	- kmol/s
ϕ_g	- gasdebiet	- m ³ /s
ϕ_v	- vloeistofdebiet	- m ³ /s
δ_h	- dikte grenslaag	- m



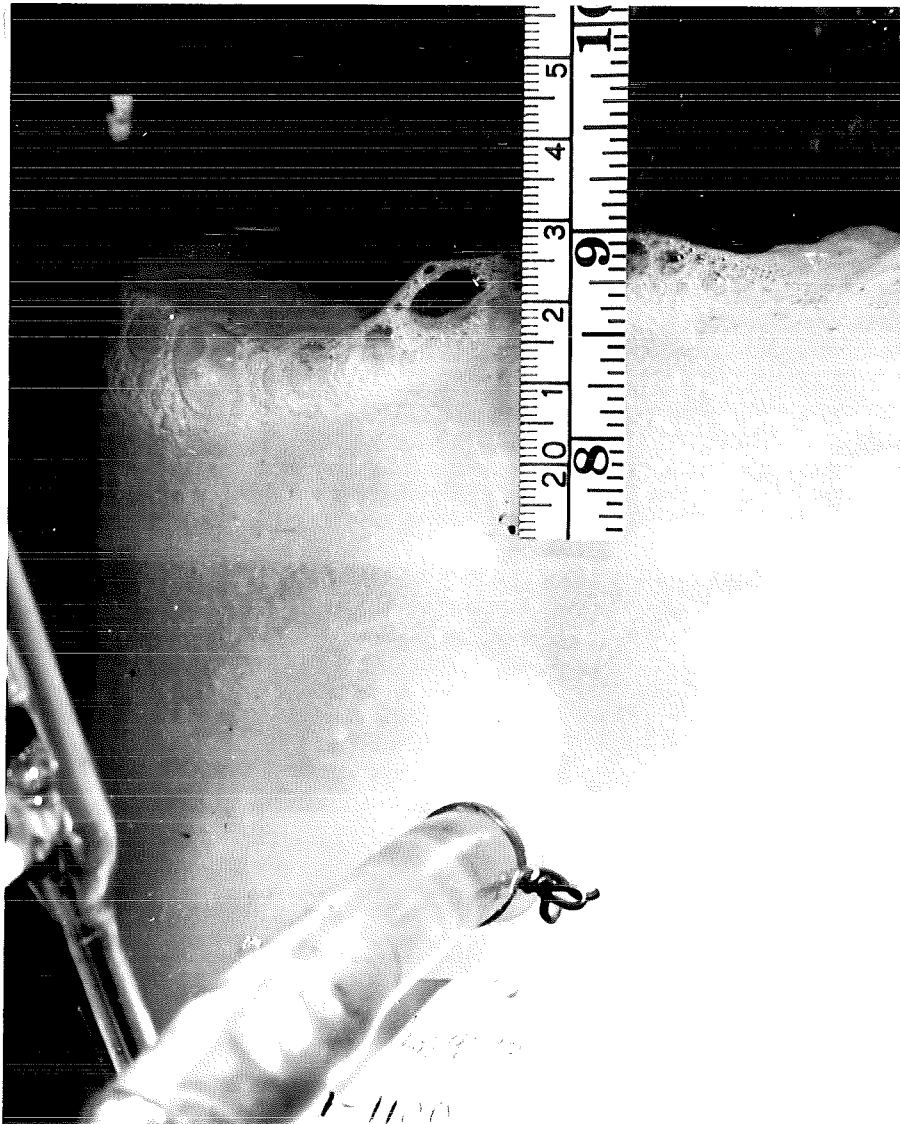
Het effect van roeren en van de k_r op de schuimvorming



Het effect van roeren en van de k_r op de schuimvorming



Het effect van roeren en van de k_L op de schuimvorming



Het effect van roeren en van de k_r op de schuimvorming

$k_L =$ s.o. weff vst.-fase [m/s]

$S/E =$ contact oppervlak
per m³ vloeistof

