

Application Report

Grenzflächenspannung in nicht-standard Druckbereichen

Application report: AR235d
 Industry section: Petroleum, chemical, food technology
 Author: Dr.-Ing. Philip Jaeger (Eurotechnica GmbH)
 Date: 2003



Drop Shape Analysis System
 DSA10

Method:  

Keywords: High pressure, interfacial tension, surface tension, wetting, vacuum, extraction, fractionation

Grenzflächenspannung und Benetzung in der flüssig-flüssig-Trenntechnik

Einleitung

Neben der Kenntnis von Dichte und Viskosität ist die der Grenzflächenspannung bedeutend für die Auslegung von flüssig-flüssig-Trennapparaten. Für nahezu unmischbare Systeme, z.B. aus Wasser und einem gesättigten Kohlenwasserstoff ohne funktionelle Gruppen lässt sich die Grenzflächenspannung aus den Oberflächenspannungen der einzelnen Phasen durch Mittelwertbildung abschätzen. Besitzt der Kohlenwasserstoff dagegen funktionelle Gruppen, wie z.B. bei organischen Säuren oder Alkoholen, so kann der Wert der Grenzflächenspannung deutlich unterhalb der Oberflächenspannung des Kohlenwasserstoffs liegen. Tabelle 1 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Flüssigkeit	σ_{lg} [mN/m]	σ_{l,H_2O} [mN/m]
Wasser	72,79	-
N-Hexan	18,4	51,1
N-Heptan	20,3	52,6
N-Oktan	21,8	50,8
Benzol	28,9	34,96
Ölsäure	32,5	7,0
n-Oktanol	27,5	8,5

Tabelle 1: Werte von Ober- und Grenzflächenspannung

Unter Umgebungsbedingungen - Standarddruck und Raumtemperatur - lässt sich die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten mit der Wilhelmy-Platten- oder Du Noüy-Ringmethode ermitteln. Sind jedoch leicht flüchtige Bestandteile beteiligt, muss das System gekapselt, zuvor evakuiert bzw. mit Druck beaufschlagt werden. Die Messung der Benetzungskraft wird technisch aufwändig, da Probenraum und Kraftmesssystem voneinander getrennt sind. Eine Kraftdurchführung ist dabei schwierig zu realisieren. Zudem kann der im extraktiven Verfahren stattfindende Stofftransport nur ungenügend definiert und beschrieben werden.

Die Eurotechnica GmbH hat in Zusammenarbeit mit der Firma KRÜSS GmbH eine Apparatur entwickelt, die auf der Messmethode des hängenden bzw. stehenden oder liegenden Tropfens basiert [1] und von daher nahe an der Funktionsweise von im Tröpfchen- und Fallfilmregime betriebenen flüssig-flüssig Trennkolonnen arbeitet. Vor dem Zusammenführen zweier fluider Phasen können definierte Bedingungen von Druck, Temperatur und Zusammensetzung eingestellt werden. Damit kann die insbesondere von der Zusammensetzung der angrenzenden Phasen abhängige Grenzflächenspannung unter prozessrelevanten Bedingungen ermittelt werden.

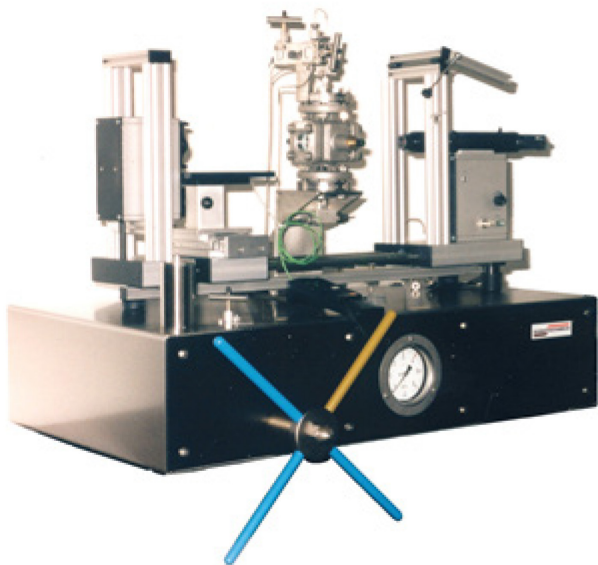


Abbildung 1: PD-E40 zur Messung von Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel

In Abbildung 1 ist die PD-E40 zur Untersuchung von flüssig-flüssig bzw. gas-flüssig Systemen unter Drücken bis 40 bar dargestellt. Der Innenraum mit dem großen Sichtbereich (lichte Weite 32 mm) kann neben der Ermittlung der Grenzflächenspannung etwa in flüchtigen KW-Gemischen auch für Benetzungsuntersuchungen an Packungsmaterialien verwendet werden. In Tabelle 2 sind einige Anwendungsbeispiele aufgeführt.

Technische Anwendung	Tropfenphase	Umgebende Phase	Typischer Druck- und Temperaturbereich
Feinchemie	Wässrige Phase + Übergangskomponente	Organische Phase + Übergangskomponente	5 – 20 bar, 40° bis 120°C
Petrochemie	Bitumen, Asphaltene	Aliphate, Aromaten (Xylol)	30 bar, 180°C
Schmierstoffe (Emulsionen)	Wasser	Organische Phase	3-5 bar, 180°C
Absorption, Gaswäsche	Wasser + Additive	CO ₂ , H ₂ S	1 – 10 bar, 20°C
Lebensmitteltechnik	Speiseölfraction	Lösungsmittel	Vakuum (bis 5 mbar) Bis 80°C
Kältetechnik	Getriebeöl	Tetrafluorethan (R134a), Propan	1 – 40 bar - 30° bis 40°C
Destillation, Rektifikation	Alkohol, flüchtige org. Lösungsmittel	Dampfphase	50 mbar – 1 bar 60° bis 80°C
Beschichtungs-technik	Klebstoff	Lösungsmittel (Wasser, Hexan, Benzol)	1 bar, 20°C

Tabelle 2: Technische Anwendungen für die Messung der Grenzflächenspannung

Experimentelle Vorgehensweise

Zunächst muss die Tropfenphase entsprechend der Anwendung bzw. der Dichteverhältnisse ausgewählt werden. Handelt es sich bei der Tropfenphase um die leichtere Phase, so ist die Methode des stehenden Tropfens anzuwenden. In Abbildung 2 sind Beispielaufnahmen für beide Methoden dargestellt, aus denen mittels entsprechender Bilderfassungs- und Auswertesoftware (z.B. DSA der Firma KRÜSS GmbH) die Grenzflächenspannung bestimmt wird. Der Druck der den Tropfen umgebenden Phase muss extern aufgebracht werden (Gasreservoir, Pumpe, etc.). Alternativ kann ein zweites Kolbensystem in der Messapparatur integriert werden.



Abbildung 2: Stehende Blase und hängender bzw. liegender Tropfen.

Aus der Tropfenkontur werden Informationen bezüglich Grenzflächenspannung, Benetzung und zeitlicher Veränderung etwa von Volumen oder Phasengrenzfläche herausgelesen [2].

Beispiel: Fettspaltung

In der Verarbeitung von Speiseölen und -fetten, z.B. zur Gewinnung bestimmter Fettsäurefraktionen, werden Fallfilmverdampfer eingesetzt. Diese werden unter Vakuum betrieben, um unter schonenderen Temperaturen arbeiten zu können. Dabei wird der zur Verdampfung benötigte Wärmeübergang wesentlich durch die Benetzung bzw. eventuelle Rinnsalbildung beeinflusst. Tendenziell verbessert sich die Benetzung unter Vakuum mit abnehmender Oberflächenspannung. In Abbildung 3 ist die Oberflächenspannung einer Triglyceridölfraction beispielhaft für den Vakuumbereich und bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

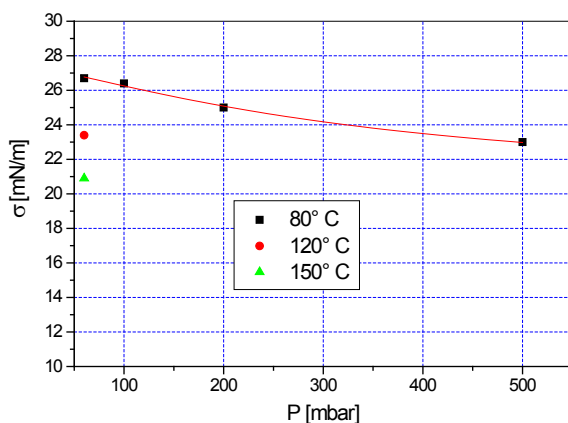


Abbildung 3: Grenzflächenspannung einer Triglyceridölfraction unter Vakuum

Beispiel: flüssig – flüssig Extraktion

Das Verhalten von Trennkolonnen ist in hohem Maße durch Benetzung an Kolonneneinbauten, Tröpfchenspektren und Phasentrennung bestimmt. Neben der Dichtedifferenz ist die Grenzflächenspannung ein wichtiger Systemparameter, dessen Wert ein Hinweis auf die Dispergierbarkeit und Rückvermischung gibt. So sind bei Dichtedifferenzen von mehr als 500 kg/m^3 und Grenzflächenspannungen größer als 20 mN/m zusätzliche Dispergiereinrichtungen (drehende Einbauten, Paddel) vorzusehen. Andererseits können sich diese Werte vom Kolonnenkopf bis zum Sumpf erheblich ändern, was zunächst die Dispergierung erschweren, an anderer Stelle dann aber ein Phasentrennproblem bergen kann. Die Ermittlung der jeweils herrschenden Grenzflächenspannung ist gerade in solchen Fällen bedeutsam, jedoch insbesondere für die Auslegung von Gegenstromkolonnen mit der Betrachtung genau definierter Phasenzusammensetzungen verbunden, die

sich zudem nur unter Prozessbedingungen einstellen lassen.

Für den Fall der Extraktion einer organischen Säure wurden Proben der wässrigen und organischen Phasen sowohl aus dem Kolonnenkopf als auch vom Kolonnensumpf über die Methode des hängenden Tropfens unter Prozessbedingungen von 90 bis 125°C und 3 bis 6 bar in der beschriebenen Apparatur in Kontakt gebracht. Ziel war es die Grenzflächenspannung zu bestimmen. Während die Dichtedifferenzen jeweils in der gleichen Größenordnung liegen, stellt sich am Kolonnensumpf ein dem Kolonnenkopf gegenüber um das Dreifache erhöhter Wert der Grenzflächenspannung ein. Insgesamt liegt die Grenzflächenspannung mit 2 bis 6 mN/m niedrig ebenso wie die Dichtedifferenz mit 120 kg/m^3 , was zu einer verstärkten axialen Rückvermischung und damit erniedrigten Trennwirkung der Kolonne führt. Darüber hinaus wird die Benetzung an Kolonneneinbauten durch eine der beiden Phasen begünstigt. Soll die disperse Phase an den Einbauten in viele möglichst kleine Tröpfchen zerteilt werden, so ist diese entsprechend der schlechteren Benetzung auszuwählen.

Zusammenfassung

Bei der Messvorrichtung PD-E40 handelt es sich um ein hinsichtlich der Prozessbedingungen universell einsetzbares Instrument zur Bestimmung von Grenzflächeneigenschaften in flüssig-flüssig bzw. gas-flüssig Systemen, mit Hilfe dessen insbesondere für Flüssig-Trennaufgaben relevante Parameter prozessnah ermittelt werden können. Damit handelt es sich um ein wichtiges Werkzeug für die Auslegung und den Betrieb der entsprechenden industriellen Anlagen.

References

- [1] Andreas, J.M., Hauser, E.A., Tucker, W.B., J. Phys. Chem., 42 (1938), 1001-1019.
- [2] Jaeger, P.T., R. Eggers, H. Baumgartl, J. Supercrit. Fluids, 24 (2002), 203-217.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>