

Modellierung der Hüllenbildung beim Suspensions-Polyvinylchlorid infolge der Tropfenrotation in Rührbehältern

B. Platzer, W. Schmidt, I. Henschel, G. Weickert, K.-D. Weißenborn

1. Einleitung

In den letzten Jahren werden verstärkte Anstrengungen unternommen, die Polymerisationsprozesse nicht nur bezüglich der Reaktionskinetik zu charakterisieren, da immer mehr die Gewährleistung und gezielte Beeinflussung der Produktqualität an Bedeutung gewinnt. Die Modellierung der Produktqualität erfordert jedoch einerseits eine wesentlich umfassendere Kenntnis über die Wechselwirkung Transportprozesse/chemische Reaktion auf den verschiedenen Prozessebenen [1] und andererseits eine anspruchsvolle experimentelle Technik zur Aufklärung der sich einstellenden Morphologie. Auf der Grundlage dieser experimentellen Untersuchungen ist zur Zeit für Polyvinylchlorid (PVC) schon eine recht gute qualitative Beschreibung der Herausbildung der Morphologie möglich (vgl. z. B. [2]). Dabei kann davon ausgegangen werden, daß kinetisch die Polymerisationsmechanismen von Suspensions- und Masse-PVC-Prozess identisch sind.

Auch bei der Herausbildung der Morphologie treten Gemeinsamkeiten auf, ein wesentlicher Unterschied besteht aber in der Hüllenbildung um die PVC-Körner beim Suspensionsverfahren.

Entsprechend der Struktur der Hülle müssen zwei Mechanismen bei ihrer Entstehung betrachtet werden:

- Die Suspensionspolymerisationskörner sind von einer 0,25 bis 1 μm dicken rauhen Membran (Bild 1) umgeben [3], die aus etwa 0,1 μm großen Partikeln besteht und die auch bei ungerührten Systemen auftrat, wenn PVA zum Dispergieren verwendet wurde. Beim Herauslösen des PVC aus dieser Haut blieb eine etwa 0,01 μm starke Membran übrig, was auf eine Pffropf-Kopolymerisation zwischen Dispergator und PVC an der Phasengrenzfläche hinweist. Ähnliche experimentelle Ergebnisse werden auch von [4] bis [7] angeführt. Diese Vorgänge bei der Pffropfpolymerisation sollen jedoch kein Gegenstand dieser Arbeit sein.
- Ungerührte Suspensionen weisen auch bei hohem Umsatz eine gleichmäßige Kornmorphologie auf. In gerührten Systemen stellt sich jedoch nach Umsätzen größer 2 % eine unregelmäßige Struktur ein [3], [4]. Dabei kommt es zu einer stärkeren Anreicherung der im Tropfen ausgefallenen und aggregierten PVC-Partikeln an der Tropfenperipherie (Bild 2), während im Inneren eine lockere, poröse Struktur entsteht. Die gleichmäßige Struktur in ungerührten Systemen wird



Bild 1
Membranbildung in der Hülle des PVC (S) nach [3]



Bild 2
Hüllenbildung beim PVC (S) bei einem Umsatz von 4,9 % und einer Reaktionstemperatur von 340 K (300fache Vergrößerung)

einer elektrischen Ladung der PVC-Partikeln zugeschrieben, die gegenüber der Brown'schen Bewegung als stabilisierender Faktor wirkt [3], [5], [6], [8].

Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag sein, die bisher in der Literatur qualitativ diskutierten Zusammenhänge zwischen Strukturbildung im Tropfen (bzw. dem daraus entstehenden Korn) durch eine Kopplung mit den im Rührbehälter auf den Tropfen wirkenden Zentrifugalkräften auch quantitativ berechenbar zu machen.

2. Modellvorstellungen

2.1. Analyse der Quellen für die Rotationsbewegung der dispersen Phase

Durch die Versuchsanordnung von [5], ein VC-Einzeltropfen wurde in einem rotierenden Rohr bis zur Umkehr der Dichteverhältnisse bei einem Umsatz von 28 % polymerisiert, wurde anschaulich die Wirkung der Zentrifugalkräfte auf die Hüllenbildung nachgewiesen. Da bei dieser Versuchsanordnung die Zentrifugalkräfte ständig in der gleichen Richtung angreifen, haben sich an den Polgebieten der Tropfen im Gegensatz zum Äquator keine PVC-Partikeln abgesetzt. Im gerührten System ist diese Richtungsabhängigkeit nicht zu erwarten, da hier die Kräfte infolge des stochastischen Charakters der Bewegungsbahnen zufallsbedingt angreifen werden und somit keine bevorzugte Rotationsachse besteht.

Für die Verhältnisse im Rührbehälter muß aber zunächst analysiert werden, wodurch Zentrifugalkräfte auf den Tropfen hervorgerufen werden können. Dabei müssen mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

- Auswirkungen von Geschwindigkeitsgradienten der Hauptströmung. Bewegt sich ein disperses Teilchen in einem Geschwindigkeitsfeld, das einen Schergradienten aufweist, so wird es durch die angreifenden Schubspannungen in Rotation versetzt. Der Tropfen rotiert nach der Einstellung des Gleichgewichtszustandes (bei ungestörten Verhältnissen) dann mit

$$\omega_T = \frac{1}{2} \frac{\delta_v}{\delta_x} \quad (1)$$

Da neben dieser Rotationsbewegung die disperse Phase gegenüber der kontinuierlichen einen Schlupf aufweist (Aussagen darüber für eine wandnahe Strömung enthält [12]), kommt es zum Magnus-Effekt (vgl. z. B. [9]), also zur seitlichen Ablenkung der Teilchen von ihrer Bahn. Die Wirkung dieses Effektes zeigt sich durch Entmischungsvorgänge, die von [10] für eine laminare Rohrströmung auch nachgerechnet wurden. [11] begründet damit qualitativ bei der Modellierung des suspensionsseitigen Wärmeübergangs in Rührbehältern, daß sich bei einem Dichteverhältnis $\rho_D/\rho_K = 0,85 \dots 1,2$ eine feststofffreie Flüssigkeitsschicht an der Wand ausbildet. Erst bei einem Verhältnis $\rho_D/\rho_K > 2,2$ kommt es nicht mehr zum Entmischen in Wandnähe. [14] weist darauf hin, daß die durch die Querbewegung und Drehung transportierten Massen wesentlich größere Effekte als die molekulare Diffusion und molekulare Wärmeleitung bringen müßten.

- Auswirkungen von Wandstößen

Eine weitere Quelle für die Rotationsbewegung der Körner sind Zusammenstöße mit der festen Wand (Rührer, Behälterwand). [13] konnte für Probleme der pneumatischen Förderung durch Auswertung von Filmaufnahmen zeigen, daß durch die Stöße erhebliche Rotationsgeschwindigkeiten auftreten. In Abhängigkeit von der Wandbeschaffenheit und der Geschwindigkeit wurden Werte bis zu $\omega_T = 14600 \text{ s}^{-1}$ angegeben.

- Auswirkungen turbulenter Geschwindigkeitsschwankungen

Dem zeitlich gemittelten Geschwindigkeitsgradienten sind bei turbulenten Strömungen infolge der dabei auftretenden Wirbelballen stochastische kleinmaßstäbige Gradienten überlagert. Bezugnehmend auf die Wirbel des Dissipationsbereiches schätzte [15] die Eindrehung von etwa $10 \mu\text{m}$ großen Hefezellen im Rührbehälter mit $\omega_T = 60 \dots 320 \text{ s}^{-1}$ ab.

2.2. Übertragung auf die Verhältnisse der Suspensionspolymerisation von VC

Nachdem verschiedene Mechanismen aufgezeigt wurden, die zur Rotation eines dispersen Teilchens führen können, muß ihre Bedeutung für das Suspensions-PVC untersucht werden. Dabei braucht es nicht unerheblich zu sein, welche Dimension der Rührbehälter hat. Im folgenden soll deshalb eine Gegenüberstellung zwischen verschiedenen Maßstäben erfolgen. Zur Charakterisierung der Verhältnisse im Rührbehälter müssen folgende Aussagen herangezogen werden:

Stoffwerte:

Die Dichte eines Zweiphasensystems berechnet sich nach:

$$\bar{\rho} = \varphi_K \rho_K + (1 - \varphi_K) \rho_D = \frac{1}{\frac{y_K}{\rho_K} + \frac{1 - y_K}{\rho_D}} \quad (2)$$

Die Viskosität im Rührbehälter soll in dem für die Hüllenbildung wichtigen Bereich kleiner Umsätze näherungsweise durch die Viskosität des Systems Wasser/VC beschrieben werden.

$$\bar{\eta} = \eta_K^{y_K} \eta_D^{1 - y_K} \quad (3) \quad [16]$$

Die Viskositäten und Dichten der reinen Stoffe enthält Tabelle 1, die Werte für das Zweiphasensystem VC/Wasser für 60°C Tabelle 2 ($y_K = 0,65$).

Geometrische Daten:

Die für die Rechnungen benutzten charakteristischen Größenverhältnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Charakteristische Größen der Strömung im Rührbehälter:

Einige für die späteren Rechnungen benötigten Angaben enthält ebenfalls Tabelle 2. Berechnungsmöglichkeiten für örtliche Verteilungen der Geschwindigkeit und der Turbulenzeigenschaften sind in [19], [20] enthalten.

Aufbauend auf diesen Kenntnissen wird es nun möglich, die durch die oben beschriebenen Effekte hervorgerufe-

Tabelle 1
Stoffwerte reiner Stoffe (T in °C) [17]

Stoff	Stoffwert	Gleichung	Dimension	Gültigkeitsbereich
Wasser	Dichte	$1001,23 / (1 + 7,95 \cdot 10^{-5} T + 3,74 \cdot 10^{-6} T^2)$	kg m^{-3}	0 ... 100 °C
	Viskosität	$2,78 \cdot 10^{-5} \left(\frac{528}{126,52 + T} \right)$	kg (ms)^{-1}	0 ... 100 °C
VC (flüssig)	Dichte	$947,1 - 1,746 T - 3,24 \cdot 10^{-3} T^2$	kg m^{-3}	-20 ... +70 °C
	Viskosität	$1,352 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{745}{T + 273,15} \right)$	kg (ms)^{-1}	-60 ... +100 °C
PVC	Dichte	1300	kg m^{-3}	20 ... 70 °C

Tabelle 2
Charakteristische Größen der Rührsysteme

V_R	d_R	h_R/d_R	d_R/D	n_R	U_R	$\bar{\eta}_{60} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\bar{\rho}_{60} \text{ } ^\circ\text{C}$	Re_R	$\bar{\epsilon}$	Λ
m^3	m	-	-	s^{-1}	ms^{-1}	(kg (ms)^{-1})	kg m^3	-	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$	m
0,001	0,05	0,2	0,6	15	2,35	$3 \cdot 10^{-4}$	924	$1,15 \cdot 10^5$	0,9	0,004
1	0,5	0,2	0,6	3	4,7	$3 \cdot 10^{-4}$	924	$2,3 \cdot 10^6$	0,4	0,04
100	2	0,2	0,6	1,5	9,4	$3 \cdot 10^{-4}$	924	$1,85 \cdot 10^7$	1,4	0,16

neu Winkelgeschwindigkeiten der Tropfen wie folgt abzuschätzen:

Geschwindigkeitsgradienten der Hauptströmung

Die größten Änderungen der Geschwindigkeiten treten in Wandnähe und im Rührerstrom auf. Die Geschwindigkeitsableitung kann in Wandnähe ersetzt werden durch

$$\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{\text{Wand}} \approx \frac{v_{\text{WS}}}{\delta_m} \quad (4)$$

Nach [21] kann dafür wiederum

$$\frac{v_{\text{WS}}}{\delta_m} = \frac{v_{\text{WS}}^{1,2}(z)}{0,37 z^{0,8} \nu^{0,2}} \quad (5)$$

geschrieben werden. Setzt man für die in Tabelle 2 aufgeführten Rührsysteme vollständige geometrische Ähnlichkeit voraus, sind die Wandstrahlprofile völlig identisch. Bedingt durch die Axialabhängigkeit von v_{WS} stellt sich zwischen Zirkulationspunkt und Rührer ein Maximum von v_{WS}/δ_m ein. Nähert man in diesem Bereich zur einfacheren Rechnung den v_{WS} -Verlauf durch eine Parabel an

$$\frac{v_{\text{WS}}}{u_R} = \frac{v_{\text{WS, max}}}{u_R} \frac{z}{z_z} \left(2 - \frac{z}{z_z} \right) \quad (6)$$

und setzt entsprechend [22] für den teilbewehrten Rührbehälter $v_{\text{WS, max}}/u_R \approx 0,3$ und $z_z \approx 0,2 H$, so erhält man

$$\left(\frac{v_{\text{WS}}}{\delta_m} \right)_{\text{max}} \approx 1,64 \frac{u_R^{1,2}}{\nu^{0,2} H^{0,8}} \quad (7)$$

Für den Rührerstrahl kann die Geschwindigkeitsableitung ersetzt werden durch

$$\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{\text{Rührerstrahl}} \approx \frac{\partial (\sqrt{v_{r, \text{TS}}^2 + v_{t, \text{TS}}^2})}{\partial z} = \frac{\partial v_{\text{rt, TS}}}{\partial z} \quad (8)$$

(TS = Tangentialstrahl)

Mit den Gesetzmäßigkeiten für den Rührerstrahl nach [19] kann man dafür schreiben

$$\frac{\partial v_{\text{rt, TS}}}{\partial z} = \frac{A \sigma^{1,5}}{2r^{0,5} (r^2 - a^2)^{0,75}} \tanh \frac{\sigma z}{2r} \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{\sigma z}{2r} \right) \right] \quad (9)$$

Eine einfache Abschätzung der oberen Grenze in Rührernähe liefert aber schon

$$\left(\frac{\partial v_{\text{rt, TS}}}{\partial z} \right)_{\text{max}} \approx \frac{u_R}{h_R} \quad (10)$$

Die Werte nach Gleichung (7) und (10) liegen in der gleichen Größenordnung. Im folgenden soll Gleichung (10) gelten. Alle anderen im Rührbehälter auftretenden Geschwindigkeitsgradienten sind wesentlich kleiner als die bisher berechneten Werte.

Zusammenstöße mit der Wand

Die Dichteverhältnisse zwischen der kontinuierlichen und dispersen Phase liegen bei der Suspensionspolymeri-

sation von VC über weite Umsatzbereiche in dem Gebiet, in dem nach [11] keine Zusammenstöße mit der Behälterwand zu erwarten sind. Aussagen, inwieweit Zusammenstöße mit dem Rührer Einfluß haben, sind derzeit nicht möglich. Dieser Effekt wird daher zunächst vernachlässigt.

Wirkung der Turbulenz

In einer turbulenten Strömung sind dem mittleren Geschwindigkeitsprofil stochastische Schwankungen überlagert. Bezieht man sich auf die Vorstellung, daß diese Turbulenzeffekte über eine mehrstufige Wirbelkaskade darstellbar sind [23], so werden Kopplungen zwischen Turbulenz und Teilchenbewegung berechenbar. Für ein homogenes Medium kann man folgende Aussagen treffen:

- Die Wirbelkaskade wird durch die laminar fließenden Wirbel begrenzt. Die kritische Reynoldszahl des Wirbels beträgt $Re_{K, W} = 36$. Auch hinsichtlich der Radien der Turbulenzelemente existiert eine kritische Größe

$$r_K \approx 3 l_D = 3 (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \quad (11)$$

Außerdem kann angenommen werden, daß Turbulenzelemente mit $r < 10 l_D$ vorwiegend laminar, solche mit $r > 20 l_D$ turbulent fließen [24].

- Nach [23] kann unter der Annahme, daß jeder Wirbel in n_1 Unterwirbel zerfällt, für die Stufen einer Wirbelkaskade geschrieben werden

$$\frac{Re_W^n}{Re_W^{n+1}} = K_1 \quad ; \quad \frac{r_W^n}{r_W^{n+1}} = K_2 \quad (12)$$

Außerdem gilt für jeden Wirbel

$$\frac{Re_W}{Re_{k, W}} = \frac{\nu_W}{\nu} \quad (13)$$

Für $n_1 = 8$ erhält man $K_2 = 3,6$ und $K_1 = 4,75$.

In Tabelle 3 sind mehrere Stufen einer Wirbelkaskade nachgerechnet. Der Kolmogorovsche Längenmaßstab wurde mit $\bar{\epsilon} = \frac{P}{m}$ berechnet.

Durch die Potenz von $1/4$ in Gleichung (11) ergeben sich für die verschiedenen Behältergrößen keine großen Abweichungen. In Rührernähe würden sich bei Berücksichtigung der örtlichen Verteilung außerdem kleinere, in Rührerferne größere l_D ergeben. Eine obere Begrenzung für die Kaskade würde jedoch der Makromaßstab sein ($\Lambda/h_R \approx 3/8$ [20]), was eine starke Abhängigkeit der Stufenzahl von der Behälterdimension bewirkt (z. B. $n_{max} \approx 6 \dots 7$ im 100 m^3 – Behälter, $n_{max} \approx 4$ im 1 l – Behälter).

Inwieweit das disperse Teilchen jedoch diese Winkelgeschwindigkeit erreicht, wird aber noch stark von der Zerfallszeit der Wirbel und der Trägheit der Partikeln abhängen. Die Halbwertszeit eines Oseenwirbels beträgt nach [9]

$$\text{laminar: } t_{1/2, l} = \frac{r^2}{4 \nu \ln 1,56} \quad (14)$$

$$\text{turbulent: } t_{1/2, t} = t_{1/2, l} \cdot \frac{\nu}{\nu_W} = \frac{r Re_{Kr}}{4 \nu_t \ln 1,56} \quad (15)$$

[13] ermittelte für den laminaren Fall das Abklingverhalten von rotierenden Kugeln ($Re_K, K = 105\,000$) zu

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{15 a_1 \nu \rho_K}{16 \pi \rho_D r^2} t\right) \quad (16)$$

Der Parameter a_1 ist dabei eine Funktion vom Anblase- druck und der Rauigkeit der Kugeloberfläche. Sind beide Größen Null, erhält man $a_1 = 6000$ [13], so daß das Abklingen der Rotation des Tropfens (Gl. 16) wesentlich schneller als beim Wirbel (Gl. 14 und 15) erfolgt. Somit kann man davon ausgehen, daß der Tropfen sehr schnell

Tabelle 3
Verhältnisse in einer Wirbelkaskade

Stufe n	Re^n (= 4,75 Re^{n+1})	r_W^n (= 3,6 r_w^{n+1})	$\frac{\nu^n}{r_w^n}$ (= $\frac{\nu H_2O}{r_w^n} Re^n$)	ω^n (= $\frac{\nu^n}{r_w^n} \frac{V}{t}$)	Vergleich mit charakteristischen Abmessungen
–	–	mm	$m s^{-1}$	s^{-1}	
N	36 ⁺)	0,09 ⁺⁺)	0,189	2100	d_T
N–1	171	0,324	0,248	772	
N–2	812	1,166	0,328	281	
N–3	3858	4,2	0,433	103	$\Lambda 0,001 \text{ m}^3$
N–4	18326	15,1	0,572	37,9	
N–5	87050	54,4	0,754	13,86	
N–6	413500	195,9	0,995	5,08	$\Lambda 100 \text{ m}^3$

⁺) $Re_{k, W}$ ⁺⁺) mit $5 l_D$ als charakteristischen Wert aus $3 l_D < r_{lam} < 10 \dots 12,5 l_D$

die Verhältnisse des Wirbels, in dem er sich befindet, annimmt.

Vergleicht man die in der Wirbelkaskade erreichbaren Winkelgeschwindigkeiten mit den nach Gl. (7), (10) berechneten, so sind bis auf den Laborrührbehälter letztere wesentlich kleiner. Im Laborrührbehälter werden in etwa die gleichen Größenordnungen erreicht. Da jedoch diese Werte nur eine obere Grenze darstellen und im Großteil des Behälters nur wesentlich kleinere Werte zu erreichen sind, dominiert auch hier die Wirkung der Wirbelkaskade. Diese sichert über den gesamten Behälter ein hohes ω_T , so daß für die weiteren Rechnungen trotz des Fehlens detaillierterer Informationen über die Wechselwirkung Tropfen/Wirbelelement $\omega_T \approx 10^2 \dots 10^3 \text{ s}^{-1}$ angesetzt werden kann. Somit bestehen im Rührbehälter analoge Verhältnisse bzgl. der Zentrifugalbeschleunigung wie bei den Versuchen von [5] ($\approx 10 \text{ g}$ am Tropfenäquator), jedoch gibt es keine bevorzugte Drehrichtung.

2.3. Verhältnisse im VC-Tropfen

Schon nach einem sehr kleinem Umsatz ($U_M \approx 0,5$ [18]) fällt das PVC im Monomertropfen infolge des Erreichens der Sättigungskonzentration aus. Stellt man für diese Partikeln, für die eine Kugelgestalt angenommen wird, die Kräftebilanz auf, so erhält man

$$F_G = F_W + F_A \quad (17)$$

d. h.

$$c_W \rho_{VC} v^2 \pi d_p^2 / 8 = a_r \rho_{PVC} \pi d_p^3 / 6 - a_r \rho_{VC} \pi d_p^3 / 6$$

mit

$$c_W = \frac{24}{Re_p} \text{ und } Re_p = \frac{v d_p \rho_{VC}}{\eta_{VC}} < 0,5 \quad [24]$$

Dabei wurde die Brownsche Molekularbewegung bei der Bilanz außer Betracht gelassen, weil es sich hierbei um eine ungerichtete Bewegung handelt. Mit $a_r = r\omega_T^2$ erhält man nun

Tabelle 4

Zeiten (in s) für das Zurücklegen einer Strecke $\frac{d_T}{2} - r$ infolge der Zentrifugalkraft und der Brownschen Bewegung in einem rotierenden Monomertropfen

Gl.	Bemerkungen	$\frac{d_T}{2r}$						
		∞	100	10	1,1	1,01	1	
19	$\omega_T = 10^3 \text{ s}^{-1}; \quad d_p = 1 \mu\text{m}$	∞	19,2	9,6	0,4	0,04	0	
	$\omega_T = 10^2 \text{ s}^{-1}; \quad d_p = 0,1 \mu\text{m}$	∞	191780	95890	3968	415	0	
20	$\omega_T = 10^3 \text{ s}^{-1}; \quad \alpha = 1 \mu\text{mh}^{-1}$	∞	907	720	249	117	0	
21	$d_T = 100 \mu\text{m}; \quad d_p = 1 \mu\text{m}$	325	319	264	2,69	0,0319	0	
	$d_T = 100 \mu\text{m}; \quad d_p = 0,1 \mu\text{m}$	32,5	32	26	0,27	0,0032	0	

$$v = \frac{dr}{dt} = r\omega_T^2 d_p^2 (\rho_{PVC} - \rho_{VC}) / (18 \eta_{VC})$$

Für einen konstanten Partikeldurchmesser erhält man für die Zeit, die ein Partikel benötigt, um sich vom Radius r bis zum Tropfenradius $d_T/2$ zu bewegen

$$t = \frac{18 \eta_{VC}}{\omega_T^2 d_p^2 (\rho_{PVC} - \rho_{VC})} \ln \left(\frac{d_T}{2r} \right) \quad (19)$$

Berücksichtigt man, daß die PVC-Partikeln ihr Volumen durch die ablaufende Reaktion und Aggregationsvorgänge vergrößern und setzt man der Einfachheit halber $d_p(t) = \alpha t$, so geht Gl. (19) über in

$$t = \sqrt[3]{\frac{54 \eta_{VC}}{\omega_T^2 \alpha^2 (\rho_{PVC} - \rho_{VC})} \ln \left(\frac{d_T}{2r} \right)} \quad (20)$$

Dabei bietet sich auch ein Vergleich mit der Zeit für die Ortsänderung infolge der Brownschen Bewegung an, die sich unter Benutzung des Stokesschen Gesetzes nach

$$t = \frac{3 \pi \eta_{VC} d_p (d_T/2 - r)^2}{2 KT} \quad [25] \quad (21)$$

berechnen läßt. In Tabelle 4 sind einige Ergebnisse aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, daß bei größeren Partikeln die Zentrifugalwirkung die Brownsche Bewegung, die außerdem eine ungerichtete Bewegung darstellt, weit übertrifft. Durch die Brownsche Bewegung werden jedoch die Partikeln aus dem Tropfenzentrum heraustransportiert, so daß auch für Partikeln nahe des Zentrums die Zentrifugalwirkung wirksam wird.

3. Schlußfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, daß durch das Rühren bei der Suspensionspolymerisation von VC eine Rotationsbewegung der Tropfen hervorgerufen wird. Durch Abschät-

zung der Größenordnungen erwies sich unter diesen Bedingungen die Wirkung der turbulenten Wirbel als bestimmend für die Tropfenrotation. Die dadurch hervorgerufenen Zentrifugalkräfte auf die Polymerpartikeln im Monomertropfen haben zu Beginn der Reaktion infolge der sehr kleinen PVC-Partikeln nur einen geringen Einfluß auf ihre Bewegung.

Die von verschiedenen Autoren ausgewiesene Membran entsteht somit im wesentlichen durch das Festhalten der PVC-Partikeln, die durch die Brownsche Bewegung und die Zentrifugalbewegung aus der unmittelbaren Wandnähe kommen. Außerdem ist in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Dispergators an der äußersten Schicht noch eine Haut aus Pfropfpolymerisaten möglich. Bei größeren PVC-Partikeln kommt es jedoch durch die Zentrifugalkräfte zu einer verstärkten Entmischung im Zentrum des Tropfens. Diese wird um so intensiver sein

- je größer die PVC-Partikeln im Monomertropfen (bei bleibender Beweglichkeit) sind,
- je intensiver die Rührung ist und
- je kleiner die Monomertropfen sind, da sie dadurch von kleineren, intensiveren Wirbeln der turbulenten Wirbelkaskade erfaßt werden.

Bei einer Vergrößerung des Reaktors verändert sich im wesentlichen der Aufbau der turbulenten Wirbelkaskade. Da bei größeren Behältern die Wirbelabmessungen ansteigen und damit die Winkelgeschwindigkeit in diesen Wirbeln abfällt, muß hier mit einer kleineren mittleren Tropfenrotation gerechnet werden, so daß die Hüllenbildung verzögert ablaufen wird.

Bei mehrzelligem PVC ist der Zeitpunkt des Zusammenhanges der Tropfen sehr wichtig für die Hüllenbildung:

- Laufen die Tropfen durch ungenügende Stabilisierung schon zu Beginn der Reaktion zusammen, können die Einzeltröpfchen keine Membranen ausbilden und es wird ein einzelliges, jedoch jetzt stark vergrößertes PVC-Korn entstehen. Die Zentrifugalkräfte wirken dann wie oben beschrieben.
- Lagern sich die Tropfen zu dem Zeitpunkt zusammen, bei dem die Zentrifugalkräfte beginnen, die Brownsche Bewegung zu übertreffen, so haben sich schon Membranen ausgebildet. Die Wirkung der Rotation auf dieses Agglomerat führt jedoch dazu, daß sich die Hülle an der Agglomeratperipherie stärker als an jenen Membranbereichen der Einzeltröpfchen ausbildet, deren Flächennormale zum Zentrum des Agglomerats zeigt. Hierbei kann es durch die teilweise Auflockerung in diesen Gebieten zu einer erhöhten Porosität zusätzlich zu der Porositäts-erhöhung durch die reine Agglomeration kommen.
- Aggregieren die Tropfen erst, nachdem durch die Zentrifugalkräfte die Hüllenbildung schon abgeschlossen ist, kommt es durch die sich jetzt im Agglomerat unterscheidenden Zentrifugalkräfewirkungen zu keiner wesentlichen Änderung der Hüllenstruktur. Obwohl zukünftig noch weiterführende Untersuchungen über die Wechselwirkung Strömung/Turbulenz/Bewegung der dispersen Phase notwendig sind, konnten durch obige Abschätzung die Vorgänge bei der

Hüllenbildung quantifiziert werden. Somit können Schlußfolgerungen über die Eigenschaften des entstehenden Produktes gezogen werden. Gleichzeitig eröffnet sich aber auch die Möglichkeit, auf der Basis dieser Vorstellungen und gezielter Experimente tiefer in die Herausbildung der Produktmorphologie einzudringen.

Symbolverzeichnis

A, a, σ	Tangentialstrahlparameter	$m^2 s^{-1}, m, -$
a_1	Koeffizient in Gl. (16)	
a_r	Beschleunigung	$m s^{-2}$
c_w	Widerstandsbeiwert	
D	Behälterdurchmesser	m
d_p	Durchmesser des Polymerpartikels in Monomertropfen	m
d_R	Rührerdurchmesser	m
d_T	Tropfendurchmesser	m
F_A	Auftriebskraft	N
F_G	Gewichtskraft	N
F_W	Widerstandskraft	N
H	Behälterhöhe	m
h_R	Rührerhöhe	m
k	Boltzmannkonstante	$Nm K^{-1}$
K_1, K_2	Konstanten in Gl. (12)	
l_D	Kolmogorovscher Längenmaßstab	m
m	gerührte Masse	
$N = n_{max}$	maximale Stufenzahl der Wirbelkaskade	
n	Stufenzahl der Wirbelkaskade	
n_1	Zahl der Unterwirbel	
n_R	Rührerdrehzahl	s^{-1}
P	Rührerleistung	W
r	Radialkoordinate	m
$r_{k,W}$	kritischer Wirbelradius	m
r_W	Wirbelradius	m
$Re_{k,K} = \frac{\omega r^2}{\nu}$	kritische Reynoldszahl rotierender Kugeln	
$Re_{k,K}$	kritische Reynoldszahl des Wirbels	
Re_p	Reynoldszahl für das Partikel (Gl. 24)	
$Re_R = \frac{n_R d_R^2 \bar{\rho}}{\eta}$	Reynoldszahl für den Rührer	
$Re_W = \frac{v_t, \max r_W, \max}{\nu}$	Reynoldszahl für den Wirbel	
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
$t_{1/2}, l; t_{1/2}, t$	Halbwertszeit der laminar/turbulent zerfallenden Wirbel	s
u_R	Rührerumfangsgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
U_M	Monomerumsatz	
v	Geschwindigkeit	$m s^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen	m^3
v_r	Radialgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
v_r, t	Resultierende aus Radial- und Tangentialgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
v_t	Tangentialgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
v_{WS}	Wandstrahlgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
$v_{WS, \max}$	axialer Maximalwert der Wandstrahlgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
x	Ortskoordinate	m

γ_K	Massenanteil der kontinuierlichen Phase	
z	Axialkoordinate	m
z_z	Axialabstand des Zirkulationspunktes	m
α	mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerpartikel	$m s^{-1}$
δ_m	Abstand des radialen Maximalwertes der Wandstrahlgeschwindigkeit	m
ϵ	örtliche Dissipation	$m^2 s^{-3}$
$\bar{\epsilon} = P/m$	mittlere Dissipation im Rührbehälter	$m^2 s^{-3}$
$\eta_D, \eta_K, \bar{\eta}$	dynamische Viskosität der dispersen/ kontinuierlichen Phase bzw. des Gemisches	$kg m^{-1} s^{-1}$
Λ	Eulerscher Makromaßstab der Turbulenz	m
$\nu = \eta/\rho$	kinematische Viskosität	$m^2 s^{-1}$
ν_W	effektive kinematische Viskosität des Wirbels	$m^2 s^{-1}$
$\rho_D, \rho_K,$ ρ_{VC}, ρ_{PVC} ρ	Dichte der dispersen/kontinuierlichen Phase, des VC/PVC und des Gemisches	$kg m^{-3}$
φ_K	Volumenanteil der kontinuierlichen Phase	
$\omega, \omega_T, \omega_0$	Winkelgeschwindigkeit, \sim des Tropfens und zum Zeitpunkt Null	s^{-1}

LITERATUR

- [1] Platzer, B., Salzer, Ch.: Einfluß der Strömungsmechanik auf den Ablauf chemischer Reaktionen. *Chemische Technik* 35 (83) S. 506 – 509.
- [2] Butters, G. (Herausgeber): *Particulate Nature of PVC-Formation, Structure and Processing*. London, Applied Science Publishers, 1982.
- [3] Daviddon, J. A., Witenhafer, D. E.: Particle structure of suspension polyvinyl chloride and its origin in the polymerization process. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18 (1980) S. 51 – 69.
- [4] Allsopp, M. W.: The development and importance of suspensions PVC morphology. *Pure and Applied Chemistry* 53 (1981) 2 S. 449 – 465.
- [5] Zichy, E. L.: Studies of nascent polymer morphology in inertially suspended vinyl chloride drops. *Journal of Macromolecular Science – Chemistry A* 11 (1977) 7, S. 1205 – 1221.
- [6] Sanderson, A. K.: Aspects of vinyl chloride suspension polymerization. *The British Polymer Journal* 12 (1980) 4, S. 186 – 191.
- [7] Tregan, R., Bonnemayre, A.: Morphology of bulk-polymerized vinyl chloride. *Revue plastiques modernes* 23 (1971) 7, S. 230 – 246.
- [8] Rance, D. G., Zichy, E. L.: The life-cycle of the two phase system in vinyl chloride polymerisation. *Pure and Applied Chemistry* 53 (1981) 2, S. 377 – 384.
- [9] Albring, W.: *Angewandte Strömungslehre*. 5. Aufl. Berlin, Akademie-Verlag, 1978.
- [10] Bauckhage, K.: Die Rolle der Teilchenrotation bei den Entmischungsvorgängen schwach sedimentierender, hochverdünnter Kugelsuspensionen in vertikaler Poiseuille-Strömung. *Chemie-Ingenieur-Technik* 55 (1983) 9, S. 734 – 735.
- [11] Kwasniak, J.: Wärmeübertragung beim Rühren von Suspensionen und Emulsionen. *Verfahrenstechnik* 7 (1973) S. 287 – 292.
- [12] Goldmann, A. J., Cox, R. G., Brenner, H.: Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall – II Couette flow. *Chemical Engineering Science* 22 (1967) S. 653 – 660.
- [13] Sawatzki, O.: Über den Einfluß der Rotation und der Wandstöße auf die Flugbahnen kugliger Teilchen im Luftstrom. Diss. A, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

- [14] Wolf, K.-H.: Autorotation von Partikeln im laminaren und turbulenten Strömungsfeld. Vortrag auf der Arbeitstagung Mehrphasenströmung, Köthen, 5./6. 6. 1980.
- [15] Wolf, K.-H.: Beitrag zur Modellierung anaerober Fermentationsprozesse, dargestellt am Beispiel der Gärung und Reifung von Bier in der Apparateinheit Rührkessel – Rührkolonne. Diss. A, TH Magdeburg, 1973.
- [16] Perry, R. H., Chilton, C. H.: *Chemical Engineers Handbook*. Mc Graw Hill Book Company, New York-London-Toronto 1963.
- [17] Henschel, G., Platzer, B., Weißenborn, K.-D.: Artikel in Vorbereitung.
- [18] Кучанов, С. И., Борт, Д. Н.: Кинетика и механизм полимеризации винилхлорида в массе. Высокомолекулярные соединения А 15 (1973) 10, 2393 – 2412.
- [19] Platzer, B., Noll, G.: Gegenwärtiger Stand der Modellierung der Strömungsverhältnisse in Rührbehältern. *Maschinenbautechnik* 32 (1983) 5, S. 206 – 210.
- [20] Platzer, B., Noll, G.: Berechnung der örtlichen Verteilung einiger Turbulenzeigenschaften im Rührbehälter mit analytischen Näherungslösungen. *Maschinenbautechnik* 33 (1984) 5, S. 221 – 226.
- [21] Platzer, B., Noll, G.: Modellierung des örtlichen rührgutseitigen Wärmeübergangs in bewehrten Rührkesseln. *Chemische Technik* 35 (1983) 3, S. 140 – 144.
- [22] Platzer, B., Noll, G.: Möglichkeiten zur analytischen Beschreibung der turbulenten Strömung in unbewehrten und teilbewehrten Rührkesseln mit radialfördernden Rührern. *Chemische Technik* 35 (1983) 5, S. 235 – 239.
- [23] Hamann, J., Orzschig, W.: Ein Beitrag zur Modellierung der Turbulenz auf der Grundlage geordneter dissipativer Strukturen. Diss. A, TH Leuna-Merseburg, 1983.
- [24] Schubert, H., Heidenreich, E., Liepe, F., Neeße, T.: *Mechanische Verfahrenstechnik I*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977.
- [25] Grimsehl: *Lehrbuch der Physik*. Band 1. BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1977.

Anschriften der Verfasser:

Dr.-Ing. Bernd Platzer
 Dr.-Ing. Wolfgang Schmidt
 Dipl.-Ing. Ines Henschel
 Dr. sc. techn. Günter Weickert
 Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“
 Sektion Verfahrenstechnik

DDR-4200 Merseburg
 Otto-Nuschke-Str.

Dr. rer. nat. Klaus-Dieter Weißenborn
 Kombinat Chemische Werke Buna

DDR-4212 Schkopau