Stoffaustausch und Fluiddynamik am bewegten Einzeltropfen unter dem Einfluss von Marangonikonvektion

vorgelegt von Diplom Ingenieur Kai Schulze

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. G. Wozny

Berichter: Prof. Dr.-Ing. M. Kraume

Berichter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Bart

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. August 2007

Berlin 2007 D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Berlin bei Prof. Dr.-Ing. M. Kraume am Institut für Verfahrenstechnik und wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziell unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Kraume für seine persönliche und fachliche Unterstützung sowie für seine Geduld bei der Fertigstellung des Manuskripts. Das Vertrauen und die gewährten Freiräume in der Bearbeitung des Projektes haben diese Arbeit erst ermöglicht und erwiesen sich für mich als große Bereicherung.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Bart für die Übernahme der Funktion des Zweitgutachters sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Wozny für den Prüfungsvorsitz des Promotionsausschusses.

Bei Herrn W. Bäcker von der Bayer Technology Services GmbH bedanke ich mich für die Bereitstellung der Stoffaustauschzelle und die Unterstützung dieses Projekts.

Meinen ehemaligen Arbeitskollegen am Fachgebiet, insbesondere Dr. A. Paschedag, A. Pawelski und M. Wegener gilt ebenfalls mein Dank, die für viele anregende und konstruktive Diskussionen zur Verfügung standen.

Bei den Studenten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle noch einmal für ihre Mühe und ihr Engagement bedanken.

Schließlich danke ich besonders herzlich meiner Familie und meinen Freunden für ihre liebevolle Unterstützung während der Fertigstellung dieser Arbeit.

Graz, September 2007

Kai Schulze

Abstract

Das Ziel der Arbeit bestand in der experimentellen Untersuchung der für Extraktionsprozesse relevanten Stofftransportmechanismen am Einzeltropfen sowie deren mathematischen Beschreibung mit Hilfe eines geeigneten Modells. Zur Lösung der Modellgleichungen kam das kommerzielle CFD Programm STAR-CD zum Einsatz.

Der Schwerpunkt der Arbeit richtete sich dabei auf einen aus der Literatur bekannten Effekt, der Marangonikonvektion, welcher auf Grund von Grenzflächenspannungsänderungen eine überlagerte Konvektion der Phasengrenzfläche zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung induziert.

Experimentelle Untersuchungen in verschiedenen Stoffsystemen zeigten, dass auf Grund von Marangonikonvektion die Relativgeschwindigkeit des Tropfens zu seiner Umgebung beeinflusst wird, die bei genügend großen übergehenden Massenströmen näherungsweise der Geschwindigkeit einer dichtegleichen Kugel mit starrer Phasengrenze entspricht. Weiterhin wurde ein erhöhter Massenstrom der Übergangskomponente im Vergleich zu CFD Modellen ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion gefunden.

Die mathematische Implementierung der Marangonikonvektion in das Stoffaustauschmodell resultiert in einer Kopplung zwischen dem Geschwindigkeits- und dem Konzentrationsfeld im Tropfen und seiner Umgebung. Als Ergebnis der numerischen Simulationen in einem zweidimensionalen Gitter konnte einerseits die experimentell gefundene, reduzierte Relativgeschwindigkeit des Partikels zur umgebenden Phase als auch der durch Marangonikonvektion hervorgerufene erhöhte Massenstrom der Übergangskomponente bestätigt werden.

Eine weitere Verbesserung der numerischen Beschreibung des Stofftransports am Einzeltropfen ist durch die Berücksichtigung des dreidimensionalen Charakters der Marangonikonvektion sowie der Modellierung des Einflusses von grenzflächenaktiven Substanzen, die in vielen praktisch eingesetzten Stoffsystemen vorkommen, zu erwarten.

Abstract

An experimental and numerical investigation of relevant mass transfer mechanisms on single drops has been carried out in order to describe extraction processes occurring in many industrial applications. The solution of the mathematical model implemented was yielded by using the commercial CFD code STAR-CD.

This work focuses on the description of the well-known Marangoni convection effect. A superposed convection at the interface is induced due to changes of the interface tension on the interface between the dispersed and the surrounding bulk phase.

Experimental investigations in different systems show the influence of Marangoni convection on the relative velocity between the drop and the surrounding environment. By exceeding a certain mass transfer rate, the drop velocity can be approximated by the movement of a rigid sphere. In addition, an increased mass flux of the transported component can be found in comparison with numerical data obtained by a model not accounting the Marangoni convection.

The mathematical implementation of the Marangoni convection in the mass transfer model results in a coupling of the velocity and concentration field. As a result of the numerical simulation using the improved model applied to a two-dimensional grid, the reduction of the drop velocity as well as the increased mass transfer across the interface have been confirmed.

However, a further improvement of the model can be achieved by accounting the threedimensional structure of the Marangoni convection and describing the influence of surface active agents that are present in most industrial processes.

IV

Inhaltsverzeichnis

S	SymbolverzeichnisIX				
1	Zielstellung1				
2	Stan	d des Wissens	3		
	2.1	Bekannte Phänomene	3		
	2.2	Vereinfachende Annahmen	7		
	2.3	Dimensionslose Kennzahlen			
	2.4	Fluiddynamik umströmter Einzeltropfen	11		
	2.5	Stofftransport an Einzeltropfen	14		
	2.5.1	Innenproblem	15		
	2.5.2	Außenproblem			
	2.5.3	Additionsregel	17		
	2.5.4	Konjugiertes Problem			
	2.6	Marangonikonvektion	21		
	2.6.1	Grundlagen			
	2.6.2	Einfluss der Marangonikonvektion auf die Fluiddynamik von Einzeltropfen			
	2.6.3	Stofftransportmodelle zur Quantifizierung der Marangonikonvektion			
3	Exp	erimentelle Methoden			
	3.1	Stoffsysteme			
	3.2	Messung der übergehenden Stoffströme am Einzeltropfen			
	3.2.1	Stoffaustauschzelle			
	3.2.2	Analyse der Konzentration der Übergangskomponente			
	3.2.3	Kontrolle der Reproduzierbarkeit der gewonnenen Messergebnisse	40		
	3.3	Messung der instationären Aufstiegsgeschwindigkeit			
	3.4	Entfärbungsversuche			

4	Nur	nerische Methoden	45
	4.1	Mathematische Beschreibung des Stofftransports durch bewegte Phasengrenzen	n45
	4.2	Diskretisierung	48
	4.2.1	Diskretisierung des Rechengebietes	49
	4.2.2	Diskretisierung der Modellgleichungen	50
	4.2.3	Zeitliche Diskretisierung	52
	4.3	Ruhende Systeme - Stoffaustauschzelle von Molenkamp	53
	4.4	Systeme mit ebener Phasengrenze und überlagerter erzwungener Konvektion -	
		Stoffaustauschzelle nach Wolf	56
	4.5	Einzeltropfen	61
5	Exp	erimentelle Ergebnisse	69
	5.1	Vorbetrachtungen	69
	5.2	Stoffsystem ohne Marangonikonvektion	70
	5.2.1	Quantifizierung des Stofftransports	70
	5.2.2	Fluiddynamik der Einzeltropfen	74
	5.2.3	Entfärbungsversuche	76
	5.3	Systeme mit Marangonikonvektion	77
	5.3.1	Quantifizierung des Stofftransportes	77
	5.3.2	Fluiddynamik am Einzeltropfen unter dem Einfluss von Marangonikonvektion	84
	5.3.3	Kopplung des Stoffaustausches mit der Fluiddynamik am Einzeltropfen	91
	5.3.4	Entfärbungsversuche	93
6	Nur	nerische Ergebnisse	97
	6.1	Stofftransport unter dem Einfluss der Marangonikonvektion	97
	6.1.1	Das instationäre Konzentrationsfeld unter dem Einfluss von Marangonikonvektion	97
	6.1.2	Verlauf der Sherwoodzahl	100
	6.1.3	Instationärer Verlauf der mittleren Konzentration	103
	6.2	Fluiddynamik unter dem Einfluss von Marangonikonvektion	104
	6.2.1	Zusammenhang zwischen Aufstiegsgeschwindigkeit und Stofftransport	107
7	Zus	ammenfassung und Ausblick	110
L	iteratu	rverzeichnis	110

Abbildungsverzeichnis	
Tabellenverzeichnis	

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
а	m/s^2	Beschleunigung
α	-	Kontaminationsfaktor
A_F	m^2	Projektionsfläche eines Partikels oder eines Tropfens
A_P	m^2	Partikel/Tropfenoberfläche
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
β	m/s	modifizierter Stoffübergangskoeffizient
С	mol/L	Konzentration
Со	-	Courantzahl
C_{IP}	-	Konstante
d_P	т	Partikeldurchmesser
$d_{P,max}$	т	maximaler Tropfendurchmesser
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D^*	-	Verhältnis der Diffusionskoeffizienten
\mathcal{E}_m	m^2/s	turbulenter Austauschkoeffizient
Fo	-	Fourierzahl
ρ	kg/m³	Dichte
Δho	kg/m³	Dichtedifferenz
F_w	N	Widerstandskraft
F_A	N	Auftriebskraft
F_T	N	Trägheitskraft
F_B	N	Beschleunigungskraft
<i>φ, Θ,</i> r	°, °, m	Kugelkoordinaten
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
γ	N/m	Grenzflächenspannung
k	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient
K_s	$L mol^{-1}$	Gleichgewichtskonstante

К	mS/cm	Leitfähigkeit
L	т	charakteristische Länge
Λ	mol/cm ² mS	molare Leitfähigkeit
Λ_{∞}	mol/cm ² mS	molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
m	-	Verteilungskoeffizient
'n	kg/m²s	Massenstromdichte
n	-	Zellnummer
η	kg/ms	dynamische Viskosität
$\eta *$	-	Viskositätsverhältnis
Pe	-	Pecletzahl
R	т	Radius eines Partikels oder Tropfens
Re	-	Reynoldszahl
Sc	-	Schmidtzahl
Sh	-	Sherwoodzahl
Sh`	-	modifizierte Sherwoodzahl
t	S	Zeit
и, v, w	m/s	Geschwindigkeitskomponenten
<i>x, y, z</i>	т	kartesische Koordinaten
ζ	[-]	Widerstandsbeiwert

Index

d	disperse Phase
С	kontinuierliche Phase
1	Phase 1
2	Phase 2
*	dimensionslose Kenngröße
PG	Phasengrenze
IP	Innenproblem
AP	Außenproblem
Р	Partikel
Ü	Übergangskomponent

1 Zielstellung

Die Anreicherung von Wertstoffen auf Grundlage ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wurde schon 3500 v. Chr. genutzt, um Aromen aus Pflanzen zu extrahieren (Blaß et al., 1997). Während zu dieser Zeit der Konzentrationsprozess in kleinen Tongefäßen batchweise durchgeführt wurde, verwendet man heute in der chemischen und pharmazeutischen Industrie kontinuierlich arbeitende Mixer Settler Anlagen oder Extraktionskolonnen mit Flüssigkeitsdurchsätzen von mehreren m³/h.

Die Auslegung solcher Anlagen für eine bestimmte Extraktionsaufgabe erfolgt dabei über Laborversuche bis hin zu Versuchen im Technikumsmaßstab mit dem Ziel, alle relevanten Prozessparameter für den Bau der Anlage im Produktionsmaßstab zu bestimmen. Das Scale up der dabei gewonnenen Kenngrößen kann dabei bis heute noch nicht zuverlässig durchgeführt werden und stellt ein Risiko für die korrekte Anlagenauslegung dar.

Ein tieferes Verständnis der Extraktionsprozesse führt einerseits zu einer Reduktion der entstehenden Risiken, die sich bei Änderungen des Maßstabes oder eines der Prozessparameter ergeben und soll schließlich dazu genutzt werden, zukünftig weitgehend auf die beschriebenen kosten- und zeitintensiven Vorversuche im Technikumsmaßstab verzichten zu können.

Die wichtigste Prozessgröße stellt dabei der übergehende Stoffstrom der zu extrahierenden Komponente zwischen den beiden Phasen dar. Dieser Stoffstrom ergibt sich aus der Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen, dem zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten und der treibenden Konzentrationsdifferenz.

Da bei den meisten Extraktionsprozessen eine möglichst große Stoffaustauschfläche angestrebt wird, bringt man eine Phase unter Energieeintrag in einen dispersen Zustand, in dem diese dann in Form von Tropfen in der umgebenden kontinuierlichen Phase vorliegt. Der stattfindende Extraktionsprozess basiert daher auf dem Stoffübergang an einem Einzeltropfen. Für die Beschreibung des Gesamtprozesses muss die Tropfengröße bzw. die sich einstellende Tropfengrößenverteilung bekannt sein. Diese bildet sich aus dem dynamischen Gleichgewicht aus Zerfalls- und Koaleszenzvorgängen und steht im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen in der Literatur.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Beschreibung der Stoffaustauschvorgänge an Einzeltropfen und der Rückwirkung dieser auf die Fluiddynamik. Einen wesentlichen Ausgangspunkt stellen dabei vorangegangene Untersuchungen von Piarah (2001), Waheed (2001) u.a. dar, welche sich die numerische Beschreibung dieses Stoffaustauschproblems zum Ziel gesetzt hatten. Die in der Vergangenheit getrennte Betrachtung der Stofftransportvorgänge in der kontinuierlichen und dispersen Phase wurde in diesen Arbeiten durch die Berechung der gekoppelten Stofftransportvorgänge (konjugiertes Problem) ersetzt und ermöglicht dadurch eine genauere Berechnung der übergehenden Stoffströme. Im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur zeigte sich aber noch eine erhebliche Diskrepanz zu den erhaltenen numerischen Daten, wobei als eine Ursache ein bis dahin noch nicht berücksichtigter Effekt, die Marangonikonvektion, vermutet wurde. In nachfolgenden Arbeiten wurde dieser Effekt in die numerische Beschreibung von Burghoff (2005) integriert, die Rückwirkung auf die Fluiddynamik des Tropfens, insbesondere auf dessen Relativgeschwindigkeit zur kontinuierlichen Phase, blieb aber unberücksichtigt. Als Konsequenz für nachfolgende Untersuchungen ergab sich daher einerseits die experimentelle Quantifizierung dieses Effektes und andererseits die Implementierung in ein mathematisches Modell.

In dieser Arbeit wird zunächst der Effekt der Marangonikonvektion hinsichtlich des Stoffaustausches und der Fluiddynamik an einem Einzeltropfen experimentell näher untersucht. In einem weiteren Schritt werden die dazu notwendigen Modellgleichungen in einen kommerziellen CFD Code (STAR CD) implementiert und am Ende der Arbeit die erhaltenen numerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

2 Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden zunächst die für den Stofftransport am Einzeltropfen möglichen Einflussfaktoren und Phänomene dargestellt, die insbesondere für die Analyse von experimentellen Daten berücksichtigt werden müssen. Anschließend werden einige für die Modellierung getroffene, vereinfachende Annahmen dargestellt, um eine für die Lösung der Modellgleichungen praktisch realisierbare Rechenzeit zu ermöglichen. Ausgehend von diesen Annahmen erhält man eine Anzahl von Einflussgrößen, die in Kap. 2.3 in dimensionsloser Form vorgestellt werden. Schließlich werden einige wichtige bekannte Modelle zur Fluiddynamik und zum Stofftransport am Einzeltropfen aus der Literatur vorgestellt, wobei im letzten Abschnitt gesondert auf den hier betrachteten Effekt der Marangonikonvektion eingegangen wird.

2.1 Bekannte Phänomene

Betrachtet wird hier der Stofftransport einer Übergangskomponente zwischen einem Einzeltropfen und einem unendlich ausgedehnten Fluid. Wand- und Schwarmeffekte bleiben unberücksichtigt. Außerdem wird in dieser Arbeit von einer sowohl örtlichen als auch zeitlich konstanten Konzentration der Übergangskomponente in der kontinuierlichen Phase in unendlicher Entfernung vom Tropfen ausgegangen.

Der Extraktionsprozess beginnt zunächst mit der Erzeugung des Tropfens an einer Lochplatte, Zweistromdüse, Kapillare oder ähnlichen Vorrichtung. Während der Tropfenbildungszeit vergrößert sich das Tropfenvolumen bzw. die Stoffaustauschfläche, und es werden je nach Bildungsmechanismus Konvektionsströme im Inneren des Tropfens erzeugt. Der zu dieser Zeit übergehende Stoffstrom soll hier vernachlässigt werden, kann aber je nach Stofftransportmechanismus zu relevanten Abweichungen im Vergleich zu experimentell ermittelten Daten führen. Dieser Einfluss wurde u.a. von Marr und Moser (1976) für das System Isobutanol/Essigsäure/Wasser untersucht und in einem zeitabhängigen Modell quantifiziert. Es wird gezeigt, dass in Abhängigkeit der Anfangskonzentrationsdifferenz zwischen beiden Phasen bis zu 20 % der Übergangskomponente in einem Zeitraum von einer Sekunde übertragen werden können.

Experimentelle Untersuchungen für drei Flüssig/flüssig-Systeme wurden von Zheleznyak und Brounstein (1965) durchgeführt. Hier zeigte sich, dass der übergehende Stoffstrom insbesondere für Systeme mit einem charakteristischen Stofftransportwiderstand in der Tropfenphase sensibel auf die Tropfenerzeugung reagiert.

Nach der Tropfenbildung beschleunigt der Tropfen je nach Dichtedifferenz zwischen den beiden fluiden Phasen in Richtung oder entgegengesetzt zum Schwerefeld der Erde. Dabei erreicht er schließlich eine stationäre Endgeschwindigkeit, die sich aus dem Gleichgewicht aller angreifenden Kräfte ergibt (siehe Kap. 2.4). In den meisten Fällen ist diese Beschleunigungszeit wesentlich kürzer als die Gesamtstofftransportzeit und kann daher vernachlässigt werden. Numerische Lösungen zur Abhängigkeit der Partikelreynoldszahl als Funktion der Fourierzahl gibt Brauer (1978) an. Eine einfache, analytische Lösung für den Stokeschen Bereich ist bei Kraume (2003) zu finden.

Der Großteil der Stofftransportmodelle von Kronig und Brink (1949), Handlos und Baron (1957), Piarah (2001), Waheed (2001), Henschke und Pfennig (1999) gehen von einem stationär ausgebildeten Geschwindigkeitsfeld aus, welches die Basis für die Berechnung des Stofftransports darstellt. Entscheidenden Einfluss auf diese sich ausbildende stationäre Relativgeschwindigkeit hat dabei die Beweglichkeit der dispersen Phase. Durch die am Tropfen übertragenen Schubspannungen an der Phasengrenze entsteht eine innere Zirkulation der dispersen Phase (siehe Abbildung 2.2), welche eine Reduktion des Widerstandsbeiwertes im Stokesschen Bereich ($Re \ll 1$) bis zu 2/3 des Wertes einer starren Kugel bewirkt. Hierbei spielt vor allem das Viskositätsverhältnis zwischen beiden Phasen eine große Rolle. Mit zunehmender Viskosität der dispersen Phase nähert sich die Geschwindigkeit des Tropfens der einer dichtegleichen Kugel mit starrer Phasengrenze an. Die Beweglichkeit der Phasengrenze kann außerdem durch die Akkumulation von grenzflächenaktiven Substanzen reduziert werden, welche die Phasengrenze auf Grund von sterischen Behinderungen und Marangonieffekten immobilisieren (Stebe und Eggleton, 1999).

Neben der Dichte und der Viskosität der beiden Phasen wird die stationäre Endgeschwindigkeit zusätzlich durch die Form des Tropfens bestimmt. Während bei hohen Grenzflächenspannungen der Tropfen eine minimale Fläche ausbildet und damit Kugelform besitzt, beginnt der Tropfen sich mit zunehmender Größe d_p bzw. abnehmender Grenzflächenspannung γ zu verformen. Für genügend große Durchmesser beobachtet man Oszillationen, die schließlich zu einem Tropfenzerfall führen können.

Die Relativgeschwindigkeit eines Tropfens in einer tensidfreien fluiden Umgebung wird von seinem Durchmesser d_P, dem Viskositätsverhältnis η^* , der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ und der Tropfenform bestimmt. Dabei beschränkt sich die maximale Größe für Tropfen mit geringen Viskositäten nach Mersmann et al. (1983) zu:

$$d_{P_{\text{max}}} = 3 \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta \rho \cdot g}}$$
(2.1)

Höhere Viskositäten in der dispersen Phase bewirkten eine weitere Stabilisierung des Tropfens und tragen damit zu größeren maximalen Durchmessern bei.

Als Kriterium für die Ausprägung der Kugelform des Tropfens oder einer Gasblase wird von Mersmann die folgende graphische Korrelation angegeben (Abbildung 2.1). Dieser Zusammenhang gilt für Viskositäten von $10^{-2} < \eta_c/\eta_d < 2.10^6$. Eine Darstellung für größere Viskositäten der dispersen Phase ist bei Mersmann et al. (1983) zu finden. Die bei oszillierenden Tropfen relevanten Stofftransportmechanismen wurden u.a. von Dandy und Leal (1989), Lohner und Bauckhage (2000), Brunson et al. (1970) sowie Wellek und Skelland (1965) untersucht.

Der mit Beginn der Bildung des Einzeltropfens stattfindende Stofftransport der Übergangskomponente bewirkt eine Änderung der Masse und der Konzentration im Tropfen. Die Konzentrationsänderung verursacht dabei neben der Änderung der Dichte und der Viskosität der dispersen Phase auch eine Änderung des Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponente. Bedingt durch die Löslichkeitsenthalpie können diese Änderungen zusätzlich mit Temperaturänderungen verbunden sein. Die dadurch sich veränderte Auftriebskraft wirkt sich direkt auf die Relativgeschwindigkeit aus. Dichtegradienten, die eine zusätzliche freie Konvektion bewirkten, wurden detailliert von Waheed (2001) und Glaeser (1976) untersucht. Der Einfluss der Massen- bzw. der daraus resultierenden Volumenänderung des Tropfens wurde u.a. von Sato et al. (2000) und Burghoff (2005) numerisch untersucht. Für praktische Anwendungen kann dieser Einfluss meist vernachlässigt werden kann, das selbst große Volumenänderungen des Tropfens durch den übergehenden Stoffstrom in vergleichsweise geringe Änderungen des Durchmessers resultieren (10 Vol.- % des Tropfens entsprechen einer Änderung des Durchmessers um ca. 3 %).



Abbildung 2.1: Stabilitätsgrenze und Kriterium für Kugelförmigkeit von fluiden Partikeln (Mersmann et al., 1983)

Da die Löslichkeit der beiden Phasen ineinander eine Funktion der Temperatur und der Konzentration ist, kann selbst bei vorheriger Sättigung der beiden Phasen ein zusätzlicher sekundärer Stoffstrom der dispersen Phase induziert werden, welcher in Wechselwirkung mit dem Stoffstrom der Übergangskomponenten steht.

Letztlich führt die Konzentrationsänderung im Tropfen zu lokalen Unterschieden der Grenzflächenspannung. Die dabei entstehenden konzentrationsabhängigen Schubspannungen an der Phasengrenze resultieren in einer grenzflächennahen Konvektion von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen mit hohen Grenzflächenspannungen, bekannt als Marangonikonvektion. Diese steht im Mittelpunkt dieser Arbeit im wird im Folgenden detailliert beschrieben. Am Ende des Extraktionsprozesses wird der Tropfen schließlich aus der kontinuierlichen Phase entfernt. Auch in der Zeit bis zur Analyse der Konzentration, können u.a. durch Diffusionsprozesse im Sammeltrichter der Stoffaustauschzelle (siehe Kap. 3) zusätzliche Stoffströme auftreten, die bei einem Vergleich mit Modelldaten zu Abweichungen führen können. Untersuchungen von Schröter et al. (1998) ergaben, dass dieser Anteil am Stofftransport weitgehend vernachlässigt werden kann.

2.2 Vereinfachende Annahmen

Die Berücksichtigung aller Effekte, wie sie im Kap. 2.1 beschrieben wurden, würde die Komplexität des Modells derart erhöhen, dass durch den hohen zeitlichen Aufwand für die Lösung der entstehenden Modellgleichungen das Modell an praktischer Bedeutung verliert. Daher werden einige vereinfachende Annahmen getroffen, die den Gültigkeitsbereich des Modells zwar einschränken, für viele technische Anwendungen aber noch relevante Aussagen ermöglichen. Alle in diesem Kapitel dargestellten Modelle aus der Literatur unterliegen diesen, im Folgenden näher beschriebenen Annahmen.

- Die kontinuierliche und disperse Phase verhalten sich newtonsch, sind inkompressibel und zu Beginn des Stoffaustauschprozesses miteinander gesättigt. Da die gegenseitige Löslichkeit der beiden Phasen von der Konzentration der Übergangskomponente abhängt, darf die Änderung der Konzentration der Übergangskomponente in beiden Phasen nur so groß sein, dass durch die sich ändernde Löslichkeit keine zusätzlichen relevanten Stoffströme beim Stoffübergang induziert werden.
- 2. Alle Stoffdaten ausgenommen die Konzentration der Übergangskomponente werden zunächst als konstant angenommen. Diese vereinfachende Annahme bedingt für die meisten Stoffsysteme kleine übergehende Stoffströme, d.h. geringe Konzentrationsänderungen im Tropfen. So sollten sich beispielsweise durch den Stoffübergang sowohl die Dichte als auch die Viskosität im Tropfen nur so stark ändern, dass keine für den Prozess relevanten Änderungen der Aufstiegs- /Sinkgeschwindigkeit hervorgerufen werden. Die Bedingung der Konstanz der Grenzflächenspannung wird im Weiteren aufgehoben (Effekt durch Marangonikonvektion) und der daraus resultierende Einfluss beschrieben.
- Der Tropfen hat die Form einer idealen Kugel. Diese Bedingung verlangt f
 ür eine festgelegte Tropfengr
 ö
 ße eine hinreichend gro
 ße Grenzfl
 ächenspannung bzw. bei einem gegebenen Stoffsystem kleine Tropfendurchmesser.

- 4. Die Änderung der Tropfengröße durch den Stofftransport bleibt unberücksichtigt. Je nach Stoffaustauschrichtung soll die Massen- und Volumenänderung vernachlässigt werden. Diese Annahme ist für kleine übergehende Stoffströme weitgehend erfüllt.
- 5. Es wird von einem System ausgegangen, welches frei von grenzflächenaktiven Substanzen ist. Die Erfüllung dieser Bedingung ist für reale Systeme schwer quantifizierbar, da für den Stoffaustauschprozess relevante Konzentrationen oft unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Daher kann ihr Einfluss lediglich in der Art ausgeschlossen werden, als dass sie keinen messbaren Einfluss auf die Aufstiegs-/Sinkgeschwindigkeit des betrachteten Tropfens haben sollen.
- 6. Die Phasengrenze wird als zweidimensionales Gebilde angesehen, d.h. die Konzentrationen der Übergangskomponente für Verteilungskoeffizienten ungleich eins ändern sich sprunghaft. Untersuchungen zur Struktur der Phasengrenze während des Stoffübergangs wurden u.a. von Wadewitz et al. (1996) durchgeführt. Ebenso werden Adsorptionseffekte der Übergangskomponente an der Phasengrenze vernachlässigt. Der Einfluss dieser Effekte wurde u.a. von Tokarz (2001) untersucht. Ein experimenteller Nachweis konnte aber u.a. durch den vergleichsweise starken Einfluss von überlagerten Marangonikonvektionen nicht erbracht werden.

2.3 Dimensionslose Kennzahlen

Bedingt durch die in Kap. 2.2 gemachten Annahmen, ergibt sich für die Beschreibung der Fluiddynamik und des Stofftransports eines kugelförmigen Einzeltropfens ohne Berücksichtigung der Marangonikonvektion folgende Liste von Einflussparametern:

$$f(d_p, g, \eta_1, \eta_2, \rho_1, \rho_2, w_p, t, c_1, c_2, \beta) = 0$$
(2.2)

Dabei sind d_p der Tropfendurchmesser, g die Erdbeschleunigung, η_1 die dynamische Viskosität der Tropfenphase, η_2 die dynamische Viskosität der Umgebungsphase, ρ_1 die Dichte der Tropfenphase, ρ_2 die Dichte der Umgebungsphase, $\Delta \rho$ die Dichtedifferenz, w_p die Geschwindigkeit des Tropfens und t die Zeit. Zielgrößen sind die Tropfengeschwindigkeit w_p und der Stoffübergangskoeffizient β , der zur Berechnung des auf die Tropfenfläche A_p bezogenen Massenstroms \dot{m} benötigt wird (vgl. Abbildung 2.2).



Abbildung 2.2: Einflussgrößen auf den Stofftransport und die Fluiddynamik am Einzeltropfen

Aus einer Dimensionsanalyse lassen sich dimensionslose Kennzahlen ableiten, wobei sich in der Literatur die Folgenden etabliert haben:

$$\operatorname{Re} = \frac{w_{p} \cdot d_{p} \cdot \rho_{1}}{\eta_{1}}$$
(2.3)

$$\eta^* = \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{2.4}$$

Die Reynoldszahl *Re* charakterisiert in Verbindung mit dem Viskositätsverhältnis η^* das Geschwindigkeitsfeld im Tropfen und seiner Umgebung. Die dabei auftretenden Druck- und Reibungskräfte an der Grenzfläche des Partikels werden in der Widerstandskraft F_w zusammengefasst. Bezieht man diese Kraft auf eine Druckkraft, welche auf die angeströmte Schattenfläche $A_P = \pi/4 d_p^2$ des Tropfens wirkt, erhält man den so definierten Widerstandsbeiwert ζ .

$$\zeta = \frac{F_w}{\frac{\rho_2}{2} \cdot w_p^2 \cdot A_p} \tag{2.5}$$

Zur Beschreibung des Stofftransports ergibt sich neben der Reynoldszahl *Re* die Schmidtzahl *Sc*, welche als Produkt *Re Sc* zur Pecletzahl *Pe* zusammengefasst wird.

$$Sc = \frac{\eta_1}{\rho_1 \cdot D_1} \tag{2.6}$$

$$Pe = Re \cdot Sc \tag{2.7}$$

Der Stofftransportvorgang wird weiterhin vom Verteilungskoeffizienten m als das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen in der Phasengrenze und dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D^* bestimmt.

$$m = \frac{c_{1,PG}}{c_{2,PG}}$$
(2.8)

$$D^* = \frac{D_1}{D_2}$$
(2.9)

Die Zeitabhängigkeit des Stoffaustauschvorgangs wird mit der dimensionslosen Zeit, der Fourierzahl *Fo*, beschrieben:

$$Fo = \frac{t \cdot D_1}{R^2} \tag{2.10}$$

Die Zielgröße ist die Sherwoodzahl:

$$Sh = \frac{k_1 \cdot d_p}{D_1} \tag{2.11}$$

Der dabei verwendete Stoffdurchgangskoeffizient k_1 ergibt sich aus der mittleren Massenstromdichte bezogen auf die am Tropfen wirkende treibende Konzentrationsdifferenz:

$$k_1(t) = \frac{\dot{m}(t)}{\bar{c}_1 - m \cdot c_{2\infty}} \tag{2.12}$$

Als treibende Konzentrationsdifferenz wird hier willkürlich die Konzentrationsdifferenz aus der mittleren Konzentration im Tropfen \bar{c}_1 und der Konzentration in der Umgebungsphase in unendlicher Entfernung $c_{2\infty}$ verwendet (siehe Abbildung. 2.3). Das Produkt $m \cdot c_{2\infty}$ stellt dabei die Konzentration der Übergangskomponente auf der Tropfenseite der Phasengrenze dar, welche sich im thermodynamischen Gleichgewicht nach unendlicher Zeit in der gesamten Tropfenphase einstellt.



Abbildung 2.3: Konzentrationsverlauf beim Stoffübergang einer Übergangskomponente vom Tropfen in die umgebende kontinuierliche Phase

Da der Massenstrom sich proportional zur treibenden Konzentrationsdifferenz verhält, führt diese Definition nach langen Zeiten zu einem konstanten Stoffdurchgangskoeffizienten.

Der Stoffdurchgangskoeffizient lässt sich auf die an der Phasengrenze bestehenden Teilwiderstande aufteilen. Der innere Stoffübergangskoeffizient auf der Tropfenseite β_l ist definiert als:

$$\beta_1 = \frac{\dot{m}}{\overline{c}_1 - c_{1PG}} \tag{2.13}$$

Der äußere Stoffübergangskoeffizient für die umgebenden Phase ist definiert als:

$$\beta_2 = \frac{\dot{m}}{c_{2\infty} - c_{2PG}}$$
(2.14)

Da der Massenstrom auf beiden Seiten der Phasengrenze gleich ist, lässt sich formal die folgende Additionsregel aus den Gleichungen (2.12), (2.13) und (2.14) ableiten.

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{m}{\beta_2}$$
(2.15)

2.4 Fluiddynamik umströmter Einzeltropfen

Da die Kenntnis der Relativgeschwindigkeit bzw. des Geschwindigkeitsfeldes im Tropfen und seiner Umgebung einerseits eine wesentliche Basis für die Berechnung des Stofftransports darstellt, andererseits auch die Grundlage für die Berechnung von Verweilzeiten in Extraktionsapparaten ist, findet man in der Literatur hierzu eine Vielzahl von analytischen, experimentellen und numerisch ermittelten Gleichungen. Schwerpunkt bildet dabei die kugelförmige feste, gasförmige oder fluide Partikel. Einen Überblick für andere Partikelformen mit den dazu vorhandenen Korrelationen findet man bei Clift et al. (1978), Harper (1972) sowie Shengen und Kintner (1955).

Die Geschwindigkeit des kugelförmigen Tropfens resultiert aus folgender Kräftebilanz:

$$F_T = F_G - F_A - F_W \tag{2.16}$$

$$\rho_{1} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{p}^{3} \cdot \frac{dw_{P}}{dt} = (\rho_{1} - \rho_{2}) \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{p}^{3} \cdot g - \zeta \cdot \frac{\pi}{4} d_{P} \frac{\rho_{2}}{2} \cdot w_{P}^{2}$$
(2.17)

Die Trägheitskraft F_T ergibt sich aus der um die Gewichtskraft F_G verminderten Auftriebskraft F_A abzüglich der Widerstandskraft F_w . Der Widerstandsbeiwert ζ ist hierbei eine Funktion der instationären Tropfengeschwindigkeit. Für feste Partikel werden von Brauer (1978) numerische Lösungen angegeben.

Im stationären Fall vereinfacht sich Gleichung (2.17) und man erhält für die Tropfengeschwindigkeit w_p :

$$w_p = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot d_p}{\rho_2 \cdot \zeta}}$$
(2.18)

Für schleichende Strömung, d.h. unter Vernachlässigung der Trägheitsterme der Navier-Stokes-Gleichung ($Re \ll 1$) fand Stokes (siehe Brauer, 1971) für feste Partikel, d.h. für unbewegliche Phasengrenzen:

$$\zeta = \frac{24}{\text{Re}} \tag{2.19}$$

Eine Erweiterung des Gültigkeitsbereiches durch die Berücksichtigung der linearisierten Trägheitsterme der Navier-Stokes-Gleichung gibt Oseen (1919) an (Re < 2)

$$\zeta = \frac{24}{\text{Re}} \left(1 + \frac{3}{16} \cdot \text{Re} \right)$$
(2.20)

Für größere Reynoldszahlen wird für Reynoldszahlen bis 10⁵ von Brauer und Mewes (1972) publiziert:

$$\zeta = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{4}{\sqrt{\text{Re}}} + 0.4 \tag{2.21}$$

Für den Fall einer ideal beweglichen Phasengrenze, d.h. für eine vernachlässigbare Viskosität der Tropfenphase ($\eta^* \rightarrow 0$) ergibt sich der Widerstandsbeiwert nach Hadamard (1911) für schleichende Strömung:

$$\zeta = \frac{16}{\text{Re}} \tag{2.22}$$

Für größere Reynoldszahlen gibt Brauer (1971) folgende Korrelation an:

$$\zeta = \frac{16}{\text{Re}} + \frac{14.9}{\text{Re}^{0.78}} \cdot \left(\frac{1}{1 + 10 \cdot \text{Re}^{-0.6}}\right)$$
(2.23)

Der Widerstandsbeiwert von Tropfen liegt zwischen den beiden Grenzfällen der Blase und der festen Kugel. Für fluide Partikel, d.h. unter Berücksichtigung der inneren Zirkulation im Tropfen berechnet Hadamard (1911) aus der Navier-Stokes-Gleichung unter Vernachlässigung der Trägheitsterme das Geschwindigkeitsfeld und erhält im Bereich der schleichenden Strömung:

$$\zeta = \frac{24}{\text{Re}} \left(\frac{\frac{2}{3} + \frac{\eta_1}{\eta_2}}{1 + \frac{\eta_1}{\eta_2}} \right)$$
(2.24)

Für größere Reynoldszahlen findet man bei Hu und Kintner (1955) Korrelationen aus experimentellen Daten aus 10 verschiedenen Flüssig/flüssig-Stoffsystemen. Diese in der industriellen Praxis oft verwendeten Gleichungen beziehen sich auf Systeme, welche durch grenzflächenaktive Substanzen beeinflusst werden, die in dieser Arbeit nicht betrachtet werden sollen. Dies wird ersichtlich, da der Widerstandsbeiwert einer Kugel mit starrer Phasengrenze nach Gleichung (2.21) für nahezu alle Systeme (außer Anilin/Wasser) als Minimalwert angegeben wird. Für das System Anilin/Wasser, welches demnach frei von grenzflächenaktiven Substanzen war, wird die Erniedrigung des Widerstandsbeiwertes durch die innere Zirkulation im Tropfen deutlich. Numerische Ergebnisse für Reynoldszahlen von Re = 0,01 - 250 liegen von Piarah (2001) und Waheed (2001) vor (Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4: Bezogener Widerstandsbeiwert in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses (Piarah, 2001, S. 68, Abb.9.5)

Es zeigt sich, dass das Verhältnis $\xi_{\text{Tropfen}} / \xi_{\text{festes Partikel}}$ für $\eta^* > 10$ gegen 1 konvergiert, d.h. sich der Tropfen näherungsweise wie eine Kugel mit starrer Phasengrenze verhält. Für Viskositätsverhältnisse $\eta^* < 0,01$ kann das Verhältnis für Reynoldszahlen Re > 10 auch kleiner als 2/3 $\xi_{\text{festes Partikel}}$ werden, da sich unter diesen Bedingungen der Widerstandsbeiwert der festen Kugel bezüglich des Wertes $\xi = 24 / Re$ erhöht.

2.5 Stofftransport an Einzeltropfen

In diesem Abschnitt werden zunächst Stofftransportmodelle der Literatur dargestellt, welche den Einfluss von Grenzflächeneffekten vernachlässigen. Das wesentliche Merkmal der verwendeten Modelle besteht darin, dass das Konzentratrationsfeld auf der Basis eines stationären Geschwindigkeitsfeldes ermittelt wird. Die Lösung des dimensionslosen, auf eine charakteristische Konzentration bezogenen Konzentrationsfeldes ist in dem Fall unabhängig von der gewählten Anfangskonzentrationsdifferenz und der Stoffaustauschrichtung.

Die Lösung dieses Stofftransportproblems ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung, der Navier-Stokes-Gleichung und einer Stoffbilanz für die Übergangskomponente. Analytische Lösungen wurden in der Vergangenheit entkoppelt für die innere Tropfenphase (Innenproblem) und die äußere Phase (Außenproblem) ermittelt. Unter Verwendung der Additionsregel (Gleichung (2.15)) lässt sich dann nach Piarah (2001) näherungsweise aus den berechneten Teilwiderständen der Gesamtwiderstand berechnen. Abweichungen von der exakten Lösung des konjugierten Problems treten nach Angaben des Autors insbesondere dann auf, wenn die Grenzflächenkonzentrationen der Übergangskomponente an der Phasengrenze von den als konstant angenommenen Konzentrationen des Innen- bzw. Außenproblems abweichen.

Einen Überblick über die in der Literatur enthaltenen Lösungen für die mathematische Beschreibung des Stoffübergangs am Einzeltropfen findet man unter anderen in Piarah (2001), Clift et al. (1978) sowie Kumar und Hartland (1999). Hier sollen nur einige ausgewählte Lösungen wiedergegeben werden.

2.5.1 Innenproblem

Für ein ruhendes Partikel (Pe = 0) ermittelt Newman (1931) eine analytische Lösung, die für große Zeiten zu einer asymptotischen Sherwoodzahl konvergiert:

$$Sh = 6,58$$
 (2.25)

Auf der Basis des von Hadamard (1911) berechneten Geschwindigkeitsfeldes für schleichende Strömung finden Kronig und Brink (1949) eine analytische Lösung für hohe Pecletzahlen (ab Pe > 10.000). Hierbei wird der Stofftransport nur senkrecht zu den Stromlinien im Inneren des Tropfens berücksichtigt, d.h. die Isolinien der Konzentration sind mit den Stromlinien identisch. Für große Zeiten konvergiert die Lösung zu:

$$Sh = 17,7$$
 (2.26)

Johns und Beckmann (1966) geben weitere numerische Lösungen auch für mittlere Pecletzahlen an, wobei die Lösung für kleine und große Pecletzahlen zu den oben genannten Grenzwerten konvergiert. Für mittlere Pecletzahlen von Pe = 100 erhalten sie für schleichende Strömungen eine Sherwoodzahl von Sh = 15; für Pe = 40 konvergiert die Sherwoodzahl zu Sh = 10.

Handlos und Baron (1957) sowie Olander (1966) gehen für große Reynoldszahlen von Oszillationsbewegungen der Fluidelemente im Inneren des Tropfens aus. Für lange Kontaktzeiten erhalten sie:

$$Sh = \frac{0,00375 \cdot Pe}{\left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c}\right)}$$
(2.27)

Wellek und Skelland (1965) erweitern das Modell, indem sie zusätzlich den Stofftransportwiderstand in der äußeren Phase berücksichtigen. Hierbei wird die Konstante in Gleichung 2.27 als Funktion des Stofftransportkoeffizienten in der äußeren Phase beschrieben. Sie erreichen damit zwar eine verbesserte Beschreibung der experimentell bestimmten Stoffdurchgangskoeffizienten von 17 Stoffsystemen im Vergleich zu dem Modell von Handlos und Baron, der absolute Fehler liegt aber noch immer in einer Größenordnung von ca. 25 %.

2.5.2 Außenproblem

Für die mathematische Beschreibung des Außenproblems wird zunächst ähnlich wie beim Innenproblem von einer zeitlich konstanten, über die Phasengrenze gemittelten Phasengrenzflächenkonzentration ausgegangen. Nimmt man ferner in genügend großer Entfernung eine konstante Konzentration der Übergangskomponente in der Umgebungsphase an, erhält man für ein ruhendes Partikel (Pe = 0)

$$Sh = 2 \tag{2.28}$$

Für größere Pecletzahlen fand Boussinesq (1905) für fluide Partikel mit idealer innerer Zirkulation folgende theoretische Lösung:

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{Pe} \tag{2.29}$$

Der konstante Faktor in Gleichung (2.29) wurde von Garner und Teyeban (1960) auf der Basis experimenteller Daten zu 0,6 korrigiert. Temos et al. (1996) bestätigen diese Gleichung durch weitere experimentelle Daten mit radioaktiv markiertem Wasser und MIBK. Slater (1995) modifiziert diese Gleichung zusätzlich mit einem Korrekturfaktor, welcher den Einfluss grenzflächenaktiver Substanzen und das Viskositätsverhältnis η^* berücksichtigen soll. Dieser Faktor muss experimentell bestimmt werden.

Für den Fall einer sich ändernden Grenzflächenkonzentration werden für ruhende Tropfen numerische Ergebnisse von Plöcker und Schmidt-Traub (1972) sowie für Potentialströmungen analytische Lösungen von Ruckenstein (1967) angegeben:

$$Sh' = \frac{\beta' \cdot d_P}{D_1} = \left(\frac{3 \cdot Pe}{4 \cdot \pi}\right)^{0.5} \cdot \frac{1}{m\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{0.5} + 1} \cdot \psi(T)$$
(2.30)

wobei $\psi(T)$ definiert ist als:

$$\psi(T) = \int_{\theta=0}^{\pi} \frac{\sin^{3} \theta d\theta}{\left(\cos \theta - \frac{1}{3} \cdot \cos^{3} \theta - \frac{1 - \tan^{2} \frac{\theta}{2} e^{2T}}{1 + \tan^{2} \frac{\theta}{2} e^{2T}} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1 - \tan^{2} \frac{\theta}{2} e^{2T}}{1 + \tan^{2} \frac{\theta}{2} e^{2T}}\right)^{3}\right)^{1/2}}$$
(2.31)

sowie

$$T = 3 \cdot t \cdot \frac{w_P}{d_P} \tag{2.32}$$

Sh' ist dabei mit einem Stoffübergangskoeffizienten β' definiert, der als treibende Konzentrationsdifferenz die Anfangskonzentrationsdifferenz der Übergangskomponente zum Zeitpunkt *t* = 0 wählt.

$$\beta' = \frac{\dot{m}}{m \cdot c_{2,t=0} - c_{1,t=0}}$$
(2.33)

Für große Zeiten konvergiert die Lösung zu der von Gleichung (2.29) von Boussinesq.

2.5.3 Additionsregel

Sowohl die Lösungen des Innenproblems als auch die des Außenproblems beziehen sich auf den Stofftransport am Tropfen mit einer konstanten örtlichen Konzentration entlang der Phasengrenze. Haben die Stofftransportwiderstände auf beiden Seiten der Phasengrenze die gleiche Größenordnung, ist die Konzentration der Übergangskomponente bei kleinen Pecletzahlen stark ortsabhängig (Abbildung 2.5). Daraus folgt, dass das Konzentrationsfeld im Inneren des Tropfens vom Konzentrationsfeld in der umgebenden Phase derart beeinflusst wird, dass es nicht mehr mit dem Konzentrationsfeld des Innen- bzw. Außenproblems (konstante Konzentration an der Phasengrenze) übereinstimmt. Die Addition der Teilwiderstände zur Berechnung des konjugierten Problems erweist sich daher nur in den Fällen als sinnvoll, wenn das Konzentrationsfeld von der korrespondierenden Phase unbeeinflusst bleibt. Dies gilt für

große Verteilungskoeffizienten, und für $Pe \rightarrow \infty$. In allen anderen Fällen können Abweichungen bis zu 10 % der exakt berechneten Sherwoodzahl auftreten (Piarah, 2001).



Abbildung 2.5: Verlauf der Grenzflächenkonzentration an der Phasengrenze in Abhängigkeit des Umfangswinkels θ für Re = 100 und Pe = 10^4 , $\eta^* = D^* = 1$ (aus Piarah, 2001, S. 92)

Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen lassen sich Parameterbereiche ermitteln, in denen sich der Gesamtstofftransportwiderstand näherungsweise unter Vernachlässigung eines Stofftransportwiderstandes berechnen lässt. In den anderen Bereichen (konjugiertes Problem) ist man auf numerische Lösungen angewiesen.

Für reine Diffusion geben Plöcker und Schmidt-Traub (1972) den Bereich für das konjugierte Problem wie folgt an:

$$0.03 < m \left(D_1 / D_2 \right)^{1/2} < 30 \tag{2.34}$$

Piarah (2001) berechnet den Bereich des konjugierten Problems für $Pe = 10^4$ und Re = 100 und erhält:

$$0, 1 < m \left(D_1 / D_2 \right)^{1/2} < 10 \tag{2.35}$$

In Abbildung 2.6 sind die Gültigkeitsbereiche (2.34) und (2.35) angegeben. Unter Verwendung der Additionsregel lassen sich für $D^*=1$ und $\eta^*=1$ weitere Bereiche bestimmen.



Abbildung 2.6: Lage der Stofftransportwiderstände für $D^* = 1$ und $\eta^* = 1$

Unter der Bedingung, dass die asymptotische Sherwoodzahl bei der Berücksichtigung eines Teilwiderstandes 90 % der asymptotischen Sherwoodzahl des konjugierten Bereiches entspricht, erhält man unter Verwendung von Gleichung (2.15) für den Grenzbereich zum Au-Benproblem (Sh_{AP} : Sh für das Außenproblem, Sh_{IP} : Sh für Innenproblem):

$$\frac{m}{0.9 \cdot Sh_{AP}} = \frac{1}{Sh_{IP}} + \frac{m}{Sh_{AP}}$$
(2.36)

Analog gilt für den Grenzbereich des Innenproblems:

$$\frac{1}{0.9 \cdot Sh_{IP}} = \frac{1}{Sh_{IP}} + \frac{m}{Sh_{AP}}$$
(2.37)

Diese Gleichungen sind nur dann anwendbar, wenn die Grenzflächenkonzentration ortsunabhängig ist. Die Bedingung ist einerseits bei $Pe \rightarrow \infty$ und $Pe \rightarrow 0$ erfüllt, andererseits auch dann, wenn ein Stofftransportwiderstand deutlich größer ist.

Für hohe Pecletzahlen ($Pe > 10^4$) können somit in die Gleichungen (2.36) und (2.37) für Sh_{IP} die Gleichung (2.26) von Kronig und Brink (1949) sowie für Sh_{AP} Gleichung (2.29) von Garner und Tayeban (1960) eingesetzt werden. Der sich daraus ergebende Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und der Pecletzahl ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die

beiden berechneten Grenzkurven für das konjugierte Problem schneiden bei $Pe = 10^4$ den von Piarah angegebenen Gültigkeitsbereich, wobei die Grenze für das Innenproblem nach Gleichung (2.26) den Übergang zum konjugierten Problem bei höheren Verteilungskoeffizienten vorhersagt.

Für $Pe \rightarrow 0$ wurden die Gleichungen (2.25) und (2.28) für die Berechnung des Übergangs zum konvergierten Problem verwendet. Auch hier wird näherungsweise der von Plöcker und Schmidt-Traub (1972) angegebene Bereich abgebildet.

Insgesamt lässt sich somit, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, ein Bereich abschätzen, in dem beide Stofftransportwiderstände gleichermaßen berücksichtigt werden müssen. Da sich die Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze für diese betrachtete Parameterkonstellation stärker ändern können, ist hier im besonderen Maße ein überlagerter Einfluss von Marangonikonvektion auf den Stofftransport zu erwarten.

2.5.4 Konjugiertes Problem

Für die Berechnung des konjugierten Problems sind keine analytischen Lösungen für $Pe \rightarrow 0$ verfügbar. Hierfür findet man numerische Lösungen, u.a. bei Piarah (2001), Waheed (2001) Burghoff (2005). Es wird aber von Piarah (2001) gezeigt, dass man im Vergleich mit experimentellen Daten nur sehr unbefriedigende Ergebnisse erhält. Als Ursache werden Grenzflächeneffekte wie Marangonikonvektion vermutet, die im Modell bisher unberücksichtigt geblieben sind.

Piarah (2001) stellt den Verlauf für Re = 100, $Pe = 10^4$ der dimensionslosen Grenzflächenkonzentration für verschiedene Fourierzahlen als Funktion des Umfangswinkels ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion dar (siehe Abbildung 2.5).

Je nach Stoffsystem kann dabei jeder Grenzflächenkonzentration eine entsprechende Grenzflächenspannung zugeordnet werden. Die daraus entstehenden Grenzflächenspannungsgradienten bewirken eine zusätzliche Schubspannung entlang der Phasengrenze. Hieraus resultiert potentiell eine Marangonikonvektion der Phasengrenze, welche das Geschwindigkeitsfeld der anliegenden Phasen wesentlich beeinflusst. In den folgenden Abschnitten wird dieser Effekt näher beschrieben und aus der Literatur bekannte Modelle zur Quantifizierung dieses Effektes vorgestellt werden.

2.6 Marangonikonvektion

2.6.1 Grundlagen

Marangonikonvektion entsteht durch lokal unterschiedliche Grenzflächenspannungen an einer Phasengrenze. Durch die auftretenden Grenzflächenspannungsgradienten dehnt sich die Phasengrenze von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung hin zu Regionen höherer Grenzflächenspannung. Diese unterschiedlichen Grenzflächenspannungen können durch Änderungen der Temperatur, der Konzentration oder eines elektrischen bzw. magnetischen Feldes hervorgerufen werden. Im Fall der Temperatur wird die daraus resultierende Strömung auch als Thermokapillarkonvektion bezeichnet.

Die Gradienten an der Phasengrenze können einerseits direkt durch asymmetrische Konzentrations-, Temperatur oder Magnetfelder entlang der Phasengrenze hervorgerufen werden. Hierbei entstehen meist großräumige Strömungen, wie sie u.a. von Molenkamp (1998) untersucht wurden.



Abbildung 2.7: Experimenteller Nachweis von Rollzellen im System Wasser/ Natriumethylsulfat/ Isoamylol (Sawistowsky, 1975)

Für Konzentrations- oder Temperaturgradienten senkrecht zur Phasengrenze können Marangonikonvektionen durch infinitesimal kleine Störungen hervorrufen werden. Hierbei entstehen wie in Abbildung 2.7 dargestellt, Rollzellen auf beiden Seiten der Phasengrenze. Die bedeutendste theoretische Arbeit auf diesem Gebiet wurde von Sterling und Scriven (1959) im Rahmen einer Stabilitätsanalyse erstellt. Die Autoren gehen von zwei zunächst ruhenden halbunendlich ausgedehnten, nicht miteinander mischbaren Phasen aus, wobei der Stofftransport durch eine in y Richtung unbewegliche Phasengrenze unter isothermen Bedingungen betrachtet wird (Abbildung 2.8). Weiterhin wird eine

Unabhängigkeit der Dichten, Viskositäten, Diffusions- und Verteilungskoeffizienten von der Konzentration der Übergangskomponente angenommen und der Stofftransport zweidimensional betrachtet. Sie nehmen weiterhin einen linearen Konzentrationsgradienten über die Phasengrenze an, der sich bei einem stationären Stofftransport ausbilden würde.

Unter Vernachlässigung der Trägheitsterme in der Navier-Stokes-Gleichung (schleichende Strömung), die bei kleinen Störungen im Geschwindigkeitsfeld gerechtfertigt ist, erhalten sie nach Einführung einer Störfunktion die Kriterien für die Stabilität des Systems. Diese beinhalten:

- 1. Stoffaustauschrichtung
- 2. Gradient der Grenzflächenspannung dy/ dc
- 3. Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D*
- 4. Verhältnis der Viskositäten η^*

Für die Benennung der Phasen wird im Rahmen dieser Betrachtung nach Abbildung 2.8 für die obere Phase der Index 1 und für die untere der Index 2 gewählt.



Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Rollzellen entlang der Phasengrenze

Für $D_1 > D_2$ und $\eta_1 > \eta_2$ ist das System für beide Stoffaustauschrichtungen unabhängig vom Vorzeichen des Grenzflächenspannungsgradienten instabil, wobei diese Konstellation nur für wenige Flüssig/flüssig-Systeme vorzufinden ist.

Für den typischen Fall von $d\gamma/dc < 0$ können folgende weitere Parameterkombinationen entstehen:

Gleiche Viskositäten auf beiden Seiten der Phasengrenze, $\eta^* = 1$

$$D_1 > D_2$$

Für gleiche Viskositäten auf beiden Seiten der Phasengrenze sind die Strömungsmuster, die bei Bewegungen der Phasengrenze entstehen, gleich. Bewegt sich ein Fluidelement auf Grund einer kleinen Störung im Geschwindigkeitsfeld auf dem Weg von a nach b (Abbildung 2.8) entlang der Phasengrenze, verringert sich seine Konzentration auf Grund des schnelleren Abtransportes durch den höheren Diffusionskoeffizienten in Phase 1. Die damit verbundene Erhöhung der Grenzflächenspannung hält die Störung aufrecht und es bilden sich stabile Konvektionszellen aus. Das System ist instabil.

$$D_1 = D_2$$

Für diese Konstellation ändert sich die Konzentration an der Phasengrenze nicht und die Störung kommt durch die wirkenden Reibungskräfte im System zum Erliegen.

$$D_1 < D_2$$

In diesem Fall erhöht sich die Konzentration an der Phasengrenze, was auf Grund der Erniedrigung der Grenzflächenspannung zu einer Dämpfung des Systems führen kann. Ist der Gradient der Grenzflächenspannung bzw. der Konzentrationsänderung groß genug, kann das System überschwingen, d.h. mit einer Bewegung in entgegengesetzter Richtung reagieren. Dieses Verhalten wird als oszillatorisch instabil bezeichnet.

Gleiche Diffusionskoeffizienten auf beiden Seiten der Phasengrenze, $D_1 = D_2$

$$\eta_1 < \eta_2$$

Ist die Viskosität der Phase 2 größer als in Phase 1, sind die sich ausbildenden Ringwirbel auch größer als in Phase 1. Daraus resultiert, dass bei einer Störung Fluidelemente aus tieferen Schichten mit höheren Konzentrationen aus Phase 2 antransportiert werden, als aus Phase 1. Die sich ausbildende Konzentration an der Phasengrenze ist dadurch höher als die Konzentration, welche sich auf Grund der reinen Diffusion aus den Kernphasen ergibt. Diese wird erst bei der Bewegung entlang der Phasengrenze von a nach b erreicht. Die daraus resultierende Konzentrationsverringerung hält die Bewegung aufrecht.

$$\eta_1 > \eta_2$$

Dieser Fall verhält sich umgekehrt zur oben genannten Konstellation. Eine oszillatorische Instabilität tritt hier aber wie im Fall ($\eta^* = 1$, $D_1 < D_2$) nicht auf – das System verhält sich stabil.

Eine wesentliche Einschränkung aus dem Modell von Scriven ergibt sich aus der Betrachtung des stationären Stofftransportzustandes, d.h. des linearen Konzentrationsprofils an der Phasengrenze. Diese Bedingung wurde von Marsh et al. (1965) modifiziert und durch die Gleichungen der Penetrationstheorie ersetzt:

$$c_{1} = \frac{c_{2\infty}}{(1 + m/\sqrt{D^{*}})} \left[1 + \left(m/\sqrt{D_{1}/D_{2}} \right) \cdot erf\left(x/\sqrt{4D_{1}t} \right) \right]$$
(2.38)

$$c_{2} = \frac{c_{2\infty} \cdot m}{(1 + m/\sqrt{D_{1}/D_{1}})} \operatorname{erf}\left(-x/\sqrt{4D_{1}t}\right)$$
(2.39)

Im Vergleich zum Modell von Scriven und Sterling ergibt sich als Konsequenz der Stabilitätsuntersuchung ein größerer Bereich des Auftretens von Instabilitäten. Für typische Stoffparameterkonstellationen von Flüssig/flüssig-Systemen erhalten sie nur stabile Systeme für $(0.95 < D^* < 1.05)$. In allen anderen Fällen erhalten sie für den Stofftransport aus der Phase mit höheren Diffusionskoeffizienten stationäre Instabilität und oszillatorische Instabilität für die umgekehrte Stoffaustauschrichtung.

Neben den genannten Kriterien für Stabilität existieren weitere sekundäre Parameter für die quantitative Beschreibung der Marangonikonvektion:

- 1. Steilheit des Grenzflächenspannungsgradienten
- 2. treibende Konzentrationsdifferenz Δc
- 3. Verteilungskoeffizient m
- 4. die konkreten Werte der Diffusionskoeffizienten
- 5. die konkreten Werte der Viskositäten

Für viele Gas/flüssig-Systeme lässt sich der Einfluss der Gasphase vernachlässigen und die Stärke der Marangonikonvektion dimensionslos mit Hilfe der Marangonizahl Ma beschreiben (Molenkamp, 1989):

$$Ma = \frac{\frac{d\gamma}{dc} \cdot \Delta c_0 \cdot H}{D \cdot \eta}$$
(2.40)
Hierbei kennzeichnet *H* eine charakteristische Länge, die für das betrachtete System sinnvoll festgelegt werden muss. Der Diffusionskoeffizient und die Viskosität beziehen sich hierbei auf die flüssige Phase. Damit stellt die Marangonizahl das Verhältnis der charakteristischen Diffusionszeit zur Konvektionszeit für die Marangonikonvektion dar. Für die meisten Flüssig/flüssig-Systeme ist diese Beschreibung jedoch allein unzureichend, da beide Kernphasen den Stoffaustauschmechanismus wesentlich beeinflussen können. Somit muss zur eindeutigen Charakterisierung eines Systems bezüglich der Marangonikonvektion neben der Marangonizahl nach Gleichung (2.40) zusätzlich das Verhältnis der Viskositäten und das der Diffusionskoeffizienten angegeben werden.

Eruptionen

Ein weiterer Effekt, der durch Marangonikonvektion hervorgerufen wird, wird als so genannte Eruption an der Phasengrenze bezeichnet. Die lineare Stabilitätsanalyse nach Scriven und Sterling basiert auf der Annahme eines ruhenden Mediums. Größere Störungen etwa durch freie Konvektionen an der Phasengrenze oder der Einfluss von antransportierten Turbulenzballen werden nicht erfasst (Sawistowsky, 1975). Unter der Annahme, dass $d\gamma/dc < 0$ ist, führt der Antransport eines Fluidelementes A aus der Kernphase mit einer hohen Konzentration der Übergangskomponente (siehe Abbildung 2.9, a) an der Phasengrenze zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung, so dass diese sich ausdehnt. Anders als bei den beschriebenen Rollzellen aus Kap. 2.6.1 wird durch diese Konvektion Fluid mit niedrigerer Konzentration zur Phasengrenze transportiert.



Abbildung 2.9: Mechanismus von Eruptionen

Durch diesen Transportmechanismus ergibt sich je nach Viskosität und Diffusionskoeffizient in den Kernphasen eine Bewegung der Phasengrenze zurück zum Ausgangspunkt (siehe Abbildung 2.9, b). Dieser Transportmechanismus senkrecht zur Phasengrenze wird als Eruption bezeichnet. Auch wenn in dieser Arbeit keine turbulenten Strömungen betrachtet werden sollen, kann durch Marangonikonvektion ein ähnlicher Zustand an der Phasengrenze induziert werden, so dass auch derartige Mechanismen wirksam werden können.

Die experimentelle Validierung der Theorie von Sterling und Sriven (1959) für Flüssig/flüssig-Systeme wurden von Agble und Mendes-Tatsis (2001) für fünf verschiedene Flüssig/flüssig-Systeme mit Hilfe einer Schlierenoptik unternommen. Ebenso wurde der Einfluss von Tensiden auf die Marangonikonvektion untersucht. Hierbei zeigte sich, dass grenzflächenaktive Substanzen in der Lage sind, die auftretenden Fluktuationen an der Phasengrenze zu dämpfen.

2.6.2 Einfluss der Marangonikonvektion auf die Fluiddynamik von Einzeltropfen

Auf Grund von Konzentrationsgradienten verursachenden Schubspannungen an der Phasengrenze wirken sich diese direkt auf das Geschwindigkeitsfeld im Tropfen und seiner Umgebung aus. Levich (1952) befasste sich theoretisch mit der Beschreibung des Einflusses der Marangonikonvektion auf den Stofftransport und die Aufstiegsgeschwindigkeit von Gasblasen, wobei der Stofftransport in der dispersen Phase vernachlässigt wird. Diese Theorie erweiterte Ruckenstein (1967) unter Verwendung der Gleichungen von Hadamard für $Re \ll 1$ (siehe Abbildung 2.10) Wenn die Änderung der Grenzflächenspannung $d\gamma/dz > 0$ ist, wird die Zirkulation im Inneren des Tropfens reduziert und der Tropfen wird langsamer.



Abbildung 2.10: Auswirkung der Marangonikonvektion auf die Aufstiegsgeschwindigkeit w_p

Daraus folgt Ruckenstein, dass der Stofftransport reduziert wird. Für einen Gradienten $d\gamma/dz < 0$ sollte der Tropfen dagegen beschleunigt werden und der Stofftransport verbessert werden. Daraus resultiert eine Abhängigkeit der Fluiddynamik und des Stoffaustausches von der Stoffaustauschrichtung. Für eine in den meisten Fällen vorkommende Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration $d\gamma/dc < 0$, sollte sich bei einem Stofftransport der Übergangskomponente aus dem Tropfen heraus die Geschwindigkeit des Tropfens beliebig erhöhen, für die andere Austauschrichtung dagegen eine Geschwindigkeitsabnahme zu beobachten sein.

Die Aufstiegsgeschwindigkeit ergibt sich nach Ruckenstein für ($Re \ll 1$)zu:

$$w_{p} = \frac{2}{3} \cdot \frac{R^{2} \cdot g}{\eta} \cdot \Delta \rho \cdot \frac{\eta_{d} + \eta_{c}}{2 \cdot \eta_{d} + 3 \cdot \eta_{c}} - \frac{2}{3} \cdot \frac{R}{2 \cdot \eta_{d} + 3 \cdot \eta_{c}} \cdot \frac{d\gamma}{dz}$$
(2.41)

Ersichtlich wird, dass der Einfluss der Marangonikonvektion für abnehmende Tropfenradien größer wird. Diese Gleichung gilt für einen konstanten Grenzflächenspannungsgradienten $d\gamma/dz$ entlang der Phasengrenze und ist daher nur eingeschränkt gültig. Derart konstante Gradienten entlang der Phasengrenze können durch die Überlagerung eines linearen Temperaturfeldes in der kontinuierlichen Phase erreicht werden. Experimentelle Untersuchungen in Gas/flüssig-Systemen, die den oben genannten Bedingungen entsprechen, wurden u.a. von Xie et al. (1998) unternommen. Die Autoren untersuchten die Migration von Gasblasen und Tropfen in einem linearen Temperaturfeld unter den Bedingungen der Schwerelosigkeit. Es zeigten sich Differenzen, die um eine Größenordnung höher waren, als nach Gleichung (2.41) erwartet. Als Ursache werden von den Autoren u.a. die Vernachlässigung von nichtlinearen Effekten, die bei Reynoldszahlen Re > 1 auftreten. In diesem Reynoldszahlbereich können Trägheitskräfte nicht mehr vernachlässigt werden.

Numerische Untersuchungen zur Migration von Gasblasen und Tropfen in einem linearen Temperaturfeld wurden u.a. von Geng und Wu (1997) unternommen. Da die Anwendbarkeit der Gleichung (2.41) sich auf $Re \ll 1$ und kleine Marangonizahlen beschränkt, erweiterte er seine Untersuchungen für Re > 1 und berechnete Trajektorien und Geschwindigkeiten der Gasblasen mit Hilfe der finiten Differenzenmethode in einem zweidimensionalen Gitter. Die numerischen Ergebnisse zeigen starke Richtungsänderungen in der Trajektorie der fluiden Partikel. Für Tropfen zeigte sich ein oszillatorisches Verhalten, welches durch die Ablösung der Wirbel auf der strömungsabgewandten Seite ausgelöst wird.

Experimentelle Untersuchungen zur Fluiddynamik eines Einzeltropfens in Flüssig/flüssig-Systemen unter dem Einfluss der Marangonikonvektion wurden u.a. von Linde und Sehrt (1965) für das System Benzaldehyd / Essigsäure / Wasser (kontinuierliche Phase / Übergangskomponente/disperse Phase) durchgeführt. Sie bestimmten den Widerstandsbeiwert für zwei verschiedene Stoffaustauschrichtungen in Abhängigkeit von der Reynoldszahl. Es zeigt sich in beiden Fällen, dass sich der Widerstandsbeiwert durch den Stofftransport erhöht. Für die Stoffaustauschrichtung von der Tropfenphase in die kontinuierliche Phase wurde ein stärkerer Einfluss gemessen als in die umgekehrte Stoffaustauschrichtung. Es wurde außerdem deutlich, dass der Einfluss auf den Widerstandsbeiwert für große Reynoldszahlen abnimmt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Hoting (1996) sowie Henschke und Pfennig (1999) für das System Toluol/Aceton/Wasser. Es wird gezeigt, dass in Abhängigkeit von der gewählten Anfangskonzentrationsdifferenz die Geschwindigkeit des Tropfens zunehmend reduziert wird, die Geschwindigkeit der starren Kugel aber eine untere Grenze darstellt.

Ein weiterer Effekt, der ebenfalls zu einer veränderten Relativgeschwindigkeit der Einzeltropfens führen kann, wird durch grenzflächenaktive Substanzen hervorgerufen. Diese werden bei der Bewegung des Tropfens auf die Rückseite des Tropfens abgeschert, so dass sich dort die flächenbezogene Konzentration erhöht. Da in den meisten Fällen die Grenzflächenspannung mit zunehmender Konzentration abnimmt, entsteht in diesen Gebieten eine verringerte Grenzflächenspannung, die der Zirkulation des Tropfens entgegenwirkt. Dieser Mechanismus wird in der Literatur als "stagnant cap" Modell beschrieben. Bei genügend hoher Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz wird somit die innere Zirkulation im Tropfen vollständig unterbunden und das fluide Partikel verhält sich wie eine starre Kugel. Experimentelle Untersuchungen wurden hierzu von Agble und Mendes-Tatsis (2000) und für Gas/flüssig-Systeme mit SDS als Tensid von Nguyen (1998) sowie Lu et al. (1998) unternommen.

Der gekoppelte Einfluss von Tensiden und Grenzflächeneffekten durch die Übergangskomponente wurde von Slater (1995) durch einen Kontaminationsfaktor α zusammengefasst und in einen Gesamtdiffusionskoeffizienten einbezogen. Dieser Faktor muss experimentell ermittelt werden.

2.6.3 Stofftransportmodelle zur Quantifizierung der Marangonikonvektion

Von den in Abschnitt 2.5 vorgestellten Modellen zeigt sich im Vergleich mit experimentellen Daten, dass die experimentell ermittelten Stoffströme um bis zu eine Größenordnung größer sein können (Schröter et al. (1998), Temos et al., 1996). Daher wurde u.a. von Steiner et al. (1990), Slater (1995), Hamilec und Johnson (1962) der Begriff der turbulenten Diffusion eingeführt. Hierbei geht man ähnlich wie Handlos und Baron (1957) von einer turbulenten Strömung im Inneren des Tropfens aus. Der in den Modellen verwendete Faktor

$$R_F = \frac{D_{Turbulenz}}{D_{Diffusion}}$$
(2.42)

wird von Steiner et al. (1990) mit

$$R_F = 3,26 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{d_P \cdot w_P}{D_{Diffusion}} \cdot \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c} \right) \right)$$
(2.43)

angegeben.

Henschke und Pfennig (1999) vernachlässigen den Stofftransportwiderstand in der äußeren Phase und verwenden das Newman Modell (Newman, 1931) für den instationären Stofftransport einer ruhenden Tropfens, erweitern aber den Diffusionskoeffizienten um einen turbulenten Austauschkoeffizienten ε_m . Der Konzentrationsverlauf im Tropfen lässt sich beschreiben als:

$$c^{*}(Fo') = 6 \frac{6}{\pi \cdot r^{*}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{n} \cdot \sin(n \cdot \pi \cdot r^{*}) \cdot \exp[-(n \cdot \pi)^{2} \cdot Fo']$$
(2.44)

Hierbei ist $r^* = r/R$ der dimensionslose Radius des Tropfens und *Fo*['] eine modifizierte Fourierzahl:

$$Fo' = \frac{(D_{Diffusion} + \varepsilon_m) \cdot t}{R^2}$$
(2.45)

Den turbulenten Austauschkoeffizienten erhalten Henschke und Pfennig (1999) über:

$$\varepsilon_m = \frac{w_P \cdot d}{C_{IP} \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)} \tag{2.46}$$

Die Konstante C_{IP} muss experimentell ermittelt werden und wird als unabhängig von der Zeit und vom Tropfendurchmesser angenommen.

Uribe-Ramirez und Korchinsky (2000) berechnen zunächst die Stromlinien für das Geschwindigkeitsfeld über die Methode der gewichteten Residuen für Reynoldszahlen $(10 \le Re \le 250)$. Die erhaltenen Geschwindigkeitsprofile in der Nähe der Phasengrenze werden vereinfacht und in die Stoffbilanz eingesetzt. Dabei wird der Stofftransportwiderstand nur über eine dünne Grenzschicht an der Phasengrenze berücksichtigt, außerhalb dieser Grenzschicht wird von einem vollständig durchmischten Tropfenvolumen ausgegangen. Ein Vergleich mit experimentellen Daten liefert eine gute Übereinstimmung, da für die betrachteten Stoffsysteme Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser auf Grund von überlagerten Marangonikonvektion ähnliche Vermischungszustände im Inneren des Tropfens erreicht werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Stoffsysteme

Die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Flüssig/flüssig-Systeme, welche für die experimentelle Verifizierung der numerisch erhaltenen Ergebnisse verwendet wurden, unterlag Kriterien, die mit den für die Modellierung gemachten Einschränkungen in Übereinstimmung gebracht werden mussten.

- Die Übergangskomponente darf weder mit der dispersen noch mit der kontinuierlichen Phase eine chemische Reaktion eingehen. Weiterhin soll das Zweiphasensystem chemisch beständig gegen UV Strahlung und Temperatureinflüsse sein.
- Die Löslichkeit zwischen der kontinuierlichen und dispersen Phase soll durch die Übergangskomponente nur gering geändert werden, um eine Induktion von sekundären Stoffströmen während des Transports der Übergangskomponente zu vermeiden.
- Die Grenzflächenspannung muss im Bereich der gewählten Konzentrationsbereiche der Übergangskomponente hoch genug sein, um bei einem gewählten Tropfendurchmesser die Kugelform des Tropfens zu gewährleisten.
- 4. Die Quantifizierung der Konzentration der Übergangskomponente muss für das gewählte Stoffsystem hinreichend genau und für kleine Analysemengen realisierbar sein.
- 5. Die verwendeten Einsatzstoffe sollen möglichst keine grenzflächenaktiven Substanzen enthalten.

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Stoffdaten der verwendeten Einsatzstoffe dargestellt:

Stoffsystemnummer	1	2	3	4
Substanzen:				
disperse Phase	Toluol	Butylacetat	Wasser	Wasser
Übergangskomponente	Aceton	Aceton	Essigsäure	Essigsäure
kontinuierliche Phase	Wasser	Wasser	Cyclohexanol	Toluol
disperse Phase				
Dichte [kg/m ³]	859	875	993	993
Viskosität [Pas]	0,57 10 ⁻³	0,68 10 ⁻³	0,975 10 ⁻³	0,975 10 ⁻³
Diffusionskoeffizient [m ² /s]	2,825 10-9	2,358 10-9	1,24 10 ⁻⁹	1,24 10 ⁻⁹
kontinuierliche Phase				
Dichte [kg/m ³]	992	993	954	859
Viskosität [Pas]	1,13 10 ⁻³	0,975 10 ⁻³	16.35 10 ⁻³	0,57 10 ⁻³
Diffusionskoeffizient [m ² /s]	1,175 10 ⁻⁹	1,163 10 ⁻⁹	1,24 10 ⁻⁹	2,26 10-9
Verteilungskoeffizient m:	0,63	0,9	0,4	5,1
dimensionslose Kennzahlen:				
η*	0,50	0,7	0,06	1,7
D*	2,40	2,0	1,0	0,54
Grenzflächenspannung [mN/m] ohne Übergangskom-	36	14	3,4	36
ponente				

Tabelle 3.1: Dichten und Viskositäten der verwendeten Einsatzstoffe bei 25°C

Während die Systeme 1 und 2 zu den von der EFCE empfohlenen Standardtestsystemen für Extraktionsprozesse gehören, für die alle relevanten Stoffeigenschaften in Misek et al. (1985) dokumentiert sind, eignen sich die Systeme 3 - 4 besonders zur Visualisierung der im Tropfen ablaufenden Stofftransportprozesse, da für diese eine Entfärbungsreaktion überlagert werden kann (siehe Kap. 3.4).

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Übergangskomponente wurde für die Standardtestsysteme Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser der Literatur (Misek et al., 1985) entnommen und in Abbildung 3.1. dargestellt.



Abbildung 3.1: Grenzflächenspannungen der verwendeten Zweiphasensysteme (Misek et al., 1985)

Für das System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser konnte mit dieser Messmethode die Grenzflächenspannung nicht zuverlässig bestimmt werden, da die Dichtedifferenz für dieses System zu gering ausgeprägt ist. Der Wert ohne Essigsäure im System wurde von Schwarz (1967) entnommen. Da bei den verwendeten Essigsäurekonzentrationen keine nachweisbare Marangonikonvektion festgestellt werden konnte, wurde von einer Messung mit alternativen Messmethoden abgesehen.

Die Verteilungskoeffizienten für die Systeme 1 und 2 wurden ebenfalls aus Misek et al. (1985) entnommen. Auf Grund der starken Streuung der dort angegebenen Daten für System 1 wurde eine Vergleichsmessung durchgeführt. Für geringe Konzentrationen konvergiert der erhaltene Wert gegen 0,63 und stimmt weitgehend mit den Daten von Hackl et al. (1975) überein. Dieser Messwert unterliegt aber, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, einem eingeschränkten Gültigkeitsbereich für Konzentrationen bis zu 1 Gew.- % des Acetons. Für höhere Konzentrationen kann näherungsweise eine lineare Korrelation verwendet werden.



Abbildung 3.2: Verteilungskoeffizient im System Toluol/Aceton/Wasser

Für die Systeme 3 und 4 wurde der Verteilungskoeffizient experimentell mit der in Kap. 3.2 beschriebenen Methode ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Es zeigte sich für diese Systeme eine weitgehende Unabhängigkeit von der Konzentration der Essigsäure (siehe Abbildung 3.3).



Konzentration der Essigsäure [mol/L]

Abbildung 3.3: Verteilungskoeffizient für das System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser und Toluol/Essigsäure/Wasser

Für sehr niedrige Konzentrationen spielt das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure eine bedeutende Rolle. Da in diesem Bereich die Essigsäure in ihrer dissoziierten Form vorliegt, welche auf Grund ihrer Polarität in organischen Lösungsmitteln nicht lösbar ist, geht der Verteilungskoeffizient für kleiner werdende Konzentrationen gegen unendlich. Für das System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser liegt diese Konzentration der Essigsäure bei ca. 10⁻⁴ mol/L.

3.2 Messung der übergehenden Stoffströme am Einzeltropfen

3.2.1 Stoffaustauschzelle

Der Stoffaustauschprozess zwischen dem Einzeltropfen in einer nicht mischbaren Umgebung wurde mit Hilfe einer Gegenstrom Messzelle experimentell untersucht. Es handelt sich hierbei um eine Apparatur, die in der Vergangenheit bereits von Schröter et al. (1998) sowie Henschke und Pfennig (1999) entwickelt und eingesetzt wurde. Den schematischen Aufbau der Apparatur zeigt Abbildung 3.4. Für den gesamten Aufbau der Versuchsanlage wurden ausschließlich die Materialien Glas, PTFE und Edelstahl eingesetzt. Diese verhalten sich gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln inert und geben keine grenzflächenaktiven Substanzen in die kontinuierliche Phase ab. Zu Beginn einer Versuchsreihe wird die Anlage mehrmals mit der kontinuierlichen Phase gespült und anschließend mit der gesättigten Phase gefüllt.



Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der Stoffaustauschzelle

Im Weiteren werden je nach Tropfengröße und notwendigem Probevolumen ca. 50 - 500Tropfen jeweils einzeln erzeugt und für eine festgelegte Verweilzeit mit der kontinuierlichen Phase in Kontakt gebracht. Der hierbei ablaufende sich wiederholende Zyklus soll im Folgenden erläutert werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die disperse Phase eine geringere Dichte als die umgebende kontinuierliche Phase hat. Bei umgekehrten Dichteverhältnissen kann die Gegenstrommesszelle entsprechend um 180° gedreht werden.

Zunächst wird über eine Dosierpumpe der Fa. Hamilton (P2) aus der Vorlage der dispersen Phase ein für den jeweiligen Tropfendurchmesser notwendiges Volumen in eine Glaskapillare am Boden der Messzelle gepumpt. Der Tropfen bildet sich dabei an der Spitze der Kapillare, welche von einem Glasrohr umhüllt ist. Die in diesem Glasrohr enthaltene kontinuierliche Phase steht nahezu im Gleichgewicht mit der erzeugten dispersen Phase, so dass zu diesem Zeitpunkt der Stoffübergang vernachlässigt werden kann. Durch die Überlagerung eines schwachen Impulses auf die Zuführung der dispersen Phase löst sich der Tropfen von der Kapillare und steigt auf Grund seiner Auftriebskraft aus dem Glasrohr auf und bewegt sich in das Zentrum der Gegenstrommesszelle, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt wird eine Zahnradpumpe P1 (Fa. Ismatec) für die kontinuierliche Phase aktiviert, die einen Gegenstrom der kontinuierlichen Phase erzeugt. Durch die konische Form der Stoffaustauschzelle nimmt die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase im oberen Teil der Zelle zu. Der Tropfen bewegt sich daher an die Position im Konus, an welcher die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase betragsmäßig seiner Aufstiegsgeschwindigkeit entspricht. Nach einem festgelegten Zeitpunkt schaltet sich die Zahnradpumpe ab und der Tropfen gelangt weiter in den oberen Teil der Messzelle, in dem sich ein Glaszylinder befindet. Der obere Teil des Zylinders ist mit einer Glaskapillare verbunden, welche über einen Teflonschlauch über die Dosierpumpe P3 (Fa. Hamilton) zum Vorratsbehälter der zu analysierenden Probe führt. Pumpe P3 transportiert den koaleszierten Tropfen so weit ab, dass die verbleibende Kontaktfläche zur kontinuierlichen Phase dem Querschnitt der Kapillare entspricht.

Am Ende des Zyklus wird für eine kurze Zeit die Zahnradpumpe erneut aktiviert, um eine Anoder Abreicherung der Übergangskomponente in der Gegenstromzelle zu vermeiden. Die gesamte Stoffaustauschzeit ergibt sich aus der Zeitdifferenz zwischen dem Austritt des Tropfens aus dem Glasrohr und dem Auftreffen und der Koaleszenz mit der dispersen Phase im Glaszylinder.

Das Volumen der kontinuierlichen Phase im Vorratsbehälter ist im Vergleich zum Volumen der erzeugten Tropfen und der jeweiligen Verteilungskoeffizienten groß genug, um eine Abreicherung der Übergangskomponente aus der kontinuierlichen Phase zu vermeiden.

3.2.2 Analyse der Konzentration der Übergangskomponente

Für die Zweiphasensysteme Toluol/Wasser und Butylacetat/Wasser wurde als Übergangskomponente Aceton gewählt. Die Acetonkonzentration in Toluol wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard bestimmt. Die minimale Probemenge betrug für die Analyse der Übergangskomponente ca. 1 ml. Daher mussten für die Analyse eines Einzeltropfens von 2 mm ca. 250 Tropfen für eine bestimmte Stoffaustauschzeit erzeugt werden, um die Konzentration der Übergangskomponente für diese Zeit bestimmen zu können. Ziel war es dabei, auf möglichst geringen Konzentrationsniveaus zu arbeiten, um die Stoffeigenschaften der dispersen Phase durch den Stoffaustauschprozess wenig zu verändern. Die minimale Konzentration zur Quantifizierung des Azetons betrug für diese Messmethode ca. 10 mg/L (siehe Abbildung 3.5). In diesem Bereich ist die Peakfläche des Acetonsignals am Gaschromatographen noch proportional zur Acetonkonzentration.



Abbildung 3.5: Kalibrierkurve des Acetons für die Gaschromatographie

Für die Systeme 3 - 4 kam Essigsäure zum Einsatz. Für diese Übergangskomponente wurde die Messung der Leitfähigkeit als Messmethode zur Konzentrationsbestimmung gewählt. Da die üblichen Leitfähigkeitssonden mehrere Milliliter Probevolumen benötigen, wurde für die-



se Messung eine spezielle Sonde für kleine Probevolumen konstruiert (siehe Abbildung 3.6, links).

Abbildung 3.6: Aufbau der Leitfähigkeitssonde und Korrekturfunktion

Die gesamte Zelle mit einem Durchmesser von 10 mm besteht aus PTFE, wobei sich im Proberaum zwei V4A Edelstahl Elektroden befinden, mit deren Hilfe die Leitfähigkeit bestimmt werden konnte. Der mit dieser Minisonde ermittelte Wert wurde über eine lineare Korrekturfunktion in die reale Leitfähigkeit umgerechnet (Abbildung 3.6, rechts).

Die Essigsäure ist ein schwacher Elektrolyt, d.h. die Konzentration der dissoziierten Form hängt stark von der Konzentration der Gesamtmenge ab. Die Leitfähigkeit solcher schwachen Elektrolyte lässt sich mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes beschreiben. Hierbei wird die spezifische Leitfähigkeit κ als Funktion der Gleichgewichtskonstante K_s zwischen der dissoziierten und undissoziierten Form der Essigsäure, der molare Leitfähigkeit der Essigsäure Λ sowie der molaren Grenzleitfähigkeit der Essigsäure bei unendlicher Verdünnung Λ_{∞} wie folgt abgebildet:

$$\kappa = -K_s \cdot \Lambda_{\infty} + \frac{K_s \cdot \Lambda_{\infty}^2}{\Lambda}$$
(3.1)

Trägt man κ als Funktion des Kehrwertes von Λ auf, erhält man, wie in Abbildung 3.7 dargestellt, einen linearen Verlauf der Messwerte.



Abbildung 3.7: Verifikation des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes



Abbildung 3.8: Leitfähigkeit der Essigsäure als Funktion der Konzentration

Die aus dem Anstieg gefundene negative, logarithmische Gleichgewichtskonstante hat einen Wert von $pK_s = log(K_s) = 4,67$ und stimmt mit dem in der Literatur (Atkins, 1994) gefundenen Wert von $pK_s=4,75$ gut überein. Abbildung 3.8 zeigt abschließend den Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit der Essigsäure als Funktion der Gesamtkonzentration der Essigsäure.

3.2.3 Kontrolle der Reproduzierbarkeit der gewonnenen Messergebnisse

Vorversuche im System 1 ergaben, dass für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse die Reinheit des Systems insbesondere in Bezug auf grenzflächenaktive Substanzen eine bedeutende Einflussgröße ist. Derartige Stoffe verfügen schon bei geringsten Konzentrationen über einen sehr starken Einfluss auf die spezifischen Eigenschaften der Phasengrenzfläche. Da die Konzentration dieser Stoffe in der wässrigen und organischen Phase analytisch nur schwer zugänglich ist, musste eine Möglichkeit geschaffen werden, die Systemreinheit auf indirektem Weg zu bestimmen. Eine zuverlässige Methodik bietet hierfür die Verwendung einer Sedimentationszelle, in welcher die Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen gemessen werden kann. Dazu wird am Boden der Zelle ein Tropfen mit Hilfe einer Glaskapillare erzeugt und nach seiner Ablösung die Zeit bis zum Erreichen der oberen Grenzfläche vermessen. Da grenzflächenaktive Substanzen sehr stark die Beweglichkeit der Phasengrenze beeinflussen, wirken sie sich direkt auf die Aufstiegsgeschwindigkeit aus. Dies ist ein zeitabhängiger Prozess, wobei sich am hintern Pol des Tropfens auf Grund der wirkenden Schubspannungen die Tenside anlagern und mit zunehmender Zeit eine starre Kappe ausbilden. Von Stebe und Eggleton (1999) wird dieser Prozess mit Hilfe des "stagnant cap" Models beschrieben (siehe Abbildung 3.9).



Abbildung 3.9: Stagnant cap Modell

Nach genügend großen Kontaktzeiten bildet sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen der Adsorption der Tenside an der Strömungsvorderseite und der Desorption an der Kappe aus, so dass der Kappenwinkel konstant bleibt. Bei genügend hohen Konzentrationen an Tensid ist der Kappenwinkel groß genug, so dass sich der Tropfen mit der Geschwindigkeit einer dichtegleichen starren Kugel nach Gleichung (2.21) bewegt.

Die Sedimentationszelle hat eine Höhe von 273 mm, so dass bei mittleren Tropfengrößen Kontaktzeiten von 3 - 4 Sekunden entstehen. Da sie gleichzeitig als Vorratsbehälter für die Stoffaustauschzelle dient, können diese Messungen während der Versuche zum Stoffaustausch durchgeführt werden können.

In Abbildung 3.10 sind drei Versuchsreihen zur Abhängigkeit der Aufstiegsgeschwindigkeit vom Tropfendurchmesser gegenübergestellt.



Abbildung 3.10: Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Dabei wurde nach jeder Versuchsreihe das Meßsystem gereinigt und mit neuer kontinuierlichen und dispersen Phase befüllt. Vermutlich waren nach dem Neuaufbau der Anlage Verschmutzungen im System, die nach jeder Reinigungsprozedur weiter ausgetragen wurden. Deutlich wird, dass sich mit zunehmender Reinheit des Systems die Messergebnisse an den theoretisch berechneten Verlauf der Tropfengeschwindigkeit aus den CFD Simulationen angleichen. Weiterhin wird ersichtlich, dass für kleinere Tropfen der Effekt der Tensidakkumulation größer wird, d.h. für diese Durchmesser eher der Wert der Geschwindigkeit der starren Kugel erreicht wird. Dies liegt zum einen an den geringeren Schubspannungen, mit denen die Tenside abgeschert werden, andererseits aber auch an den längeren Kontaktzeiten der Tropfen in der Messzelle aufgrund des zeitabhängigen Adsorptionsprozesses. In der Literatur wurde in der Vergangenheit aus diesem Phänomen geschlossen, dass kleinere Tropfen unbewegliche Phasengrenzen aufweisen (Bond, 1928)

Zur Unterstützung des Reinigungsprozesses wurde ein PTFE Adsorber eingesetzt. Die zu Grunde liegenden Mechanismen zur Adsorption von anionischen und kationischen Tensiden an PTFE Materialien sind in Kamaya (1997) und Kamaya (1998) beschrieben.

3.3 Messung der instationären Aufstiegsgeschwindigkeit

Sedimentationszelle

Für die Messung des Einflusses von Stoffaustauschprozessen auf die Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen erwies sich die Höhe der kleinen Sedimentationszelle aus Abbildung 3.4 zu niedrig, um zeitlich aufgelöst instationäre Bewegungsvorgänge quantifizieren zu können. Daher wurde zusätzlich eine größere Zelle mit einer Gesamthöhe von 2 m bei gleichem Innendurchmesser konstruiert und verwendet (siehe Abbildung 3.11).



Abbildung 3.11: Sedimentationszelle zur Bestimmung von instationären Tropfengeschwindigkeiten

Am Boden dieser Zelle befindet sich eine Glaskapillare, welche mit einer Hamilton Dosierpumpe verbunden ist. Die gesamte Zelle ist von einem transparenten Temperiermantel mit quadratischem Querschnitt umgeben, um einerseits konstante Temperaturen zu gewährleisten, anderseits einen optisch verzerrungsfreien Blick auf den Tropfen zu gewährleisten. Neben der Zelle befindet sich eine Traversiereinrichtung, an welcher eine Videokamera befestigt ist. Mit Hilfe dieser Traversierung wird ein konstanter Abstand der Kamera zum aufsteigenden Tropfen gewährleistet, um für diesen zu festgelegten Zeitintervallen den zurückgelegten Weg zu vermessen. Als Ergebnis der Messung erhält man die Geschwindigkeit des Tropfens als Funktion der vermessenen Zeitintervalle.

3.4 Entfärbungsversuche

Mit den bisher dargestellten Messmethoden ist es möglich, Informationen über die mittlere Konzentration der Übergangskomponente und der Geschwindigkeit des Tropfens als Funktion der Zeit zu erhalten. Ortsaufgelöste Informationen können nicht gewonnen werden. Daher wurde für die Systeme 3-4 eine Entfärbungsreaktion überlagert, mit Hilfe derer Konzentrationsfronten visualisiert werden können (siehe Abbildung 3.12).



Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Entfärbungsversuche

Diese Versuche wurden erstmals von Tyroler et al. (1971) unternommen, der im System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser zeitlich abhängige Konzentrationsfronten vermessen hat. Weitergehende Untersuchungen in diesem System wurden von Pawelski (2005) durchgeführt, der zusätzlich Vergleiche mit numerisch erhaltenen Konzentrationsprofilen anstellt.

Zu Beginn des Versuchs wurde dem Wassertropfen Natronlauge und Phenolphthalein zugegeben. Im basischen Bereich färbt sich das Phenolphthalein rot bis violett. Ab einem pH-Wert von ca. 8 entfärbt sich dieser Indikator. Diese pH-Wert Änderung und die daraus resultierende Entfärbung des Einzeltropfens während des Stofftransportvorgangs wird durch den Transport der Essigsäure in das Innere des Tropfens bewirkt. Während zu Beginn des Versuchs der Tropfen noch vollständig rot gefärbt ist, beginnt sich dieser im System 3 von außen dann zu entfärben, wenn durch den Transport der Essigsäure der pH-Wert pH < 8 ist. Die Konzentration der Natronlauge beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 10⁻⁴ mol/L. Auf Grund der laminaren Strömung im Inneren des Tropfens bildet sich schließlich ein rot gefärbter Torus aus, der im Laufe des Stofftransportprozesses kontinuierlich kleiner wird. Am Ende des Prozesses liegt der Tropfen vollständig entfärbt vor.

Für geringe Konzentrationen der Natronlauge und hohe Konzentrationen der Essigsäure kann eine Beschleunigung des physikalischen Stofftransports auf Grund der stattfindenden überlagerten chemischen Reaktion weitgehend vernachlässigt werden. In dieser Arbeit soll diese Methode lediglich dazu genutzt werden, um qualitative Informationen über die im Tropfen ablaufenden Stofftransportprozesse zu gewinnen. Während sich das laminare Strömungsprofil ohne Marangonikonvektion direkt auf die Konzentrationsfronten auswirkt und eine Torusform erzeugt, hat der Entfärbungsprozess durch überlagerte Marangonikonvektion einen eher turbulenten Charakter (siehe Kap 5).

4 Numerische Methoden

Das Ziel des numerischen Teils dieser Arbeit besteht in der Implementierung der Modellgleichungen zur Beschreibung von Marangonikonvektion in das Stofftransportmodell für einen bewegten Einzeltropfen. Da ein kommerzieller CFD Code für die Lösung der Modellgleichungen zum Einsatz kommt, soll in einem ersten Schritt geprüft werden, inwiefern das Programm in der Lage ist, auftretende Effekte durch Marangonikonvektion hinsichtlich Stabilität und Genauigkeit der Rechenergebnisse beschreiben zu können. Da eine Verifizierung mit experimentellen Daten keine hinreichende Garantie für die Genauigkeit des Modells zulässt (numerische Diffusion, Oszillationen im Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld), wurde daher zunächst ein in der Literatur schon numerisch untersuchtes, ruhendes System von Molenkamp (1998) für einen Vergleich herangezogen.

In einem weiteren Schritt wird ein System mit ebener Phasengrenze und einer überlagerten erzwungenen Konvektion numerisch untersucht, für welches detaillierte experimentelle Daten (u.a. Konzentrationsprofile an der Phasengrenze) von Wolf (1998) zur Verfügung stehen. Derart ortsaufgelöste Daten bieten eine gute Basis für eine Optimierung des CFD Codes hinsichtlich der Wahl des Diskretisierungsverfahrens für den Ort und die Zeit, die für einen Einzeltropfen mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik nicht erhalten werden können.

Auf der Basis der bis dahin erhaltenen Erfahrungen aus den Voruntersuchungen mit Systemen ebener Phasengrenzen wurde schließlich in einem letzten Schritt das Stofftransportmodell mit Marangonikonvektion in das Modell für Einzeltopfen integriert. Auf die hierbei notwendige zusätzliche Implementierung der Rückkopplung des Stofftransportes auf die Anströmgeschwindigkeit wird in Kap. 4.5 eingegangen.

4.1 Mathematische Beschreibung des Stofftransports durch bewegte Phasengrenzen

Ziel der mathematischen Beschreibung des Stofftransportproblems am Einzeltropfen ist die Berechnung des Geschwindigkeits- und des Konzentrationsfeldes. Aus diesen Daten lassen sich alle für einen Vergleich mit experimentellen Daten notwendigen Kennzahlen wie die mittlere Sherwoodzahl oder die Reynoldszahl ableiten.

Da in allen betrachteten Fällen von einer zweidimensionalen Betrachtung des Strömungsfeldes ausgegangen wird, werden die hier dargestellten Modellgleichungen entsprechend verkürzt dargestellt. Abbildung 4.1 zeigt ein stark vereinfachtes Schema des Geschwindigkeitsund Konzentrationsfeldes eines Zweiphasensystems mit einer ebenen Phasengrenze.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Rechengebietes eines zweidimensionalen Zweiphasensystems

Die Berechung des Geschwindigkeitsfeldes für jede Phase ergibt sich aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible, newtonsche Fluide:

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \cdot \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)$$
(4.1)

$$\rho\left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\right) = \rho \cdot g - \frac{\partial p}{\partial y} + \eta \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right)$$
(4.2)

und der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \tag{4.3}$$

Das gesamte Lösungsgebiet wird von Randbedingungen umschlossen, wobei die Phasengrenze beide Fluide voneinander trennt. Die numerische Beschreibung dieser Phasengrenze erfolgt über die Implementierung zweier Wände (zweidimensional). Sowohl die orts- und zeitabhängige Geschwindigkeit als auch die Konzentration der Übergangskomponente an der jeweiligen Wand wird aus den Zustandsvariablen der angrenzenden Phase berechnet. Die Berechnung wird zur Laufzeit des Programms über spezielle Kopplungsbeziehungen realisiert, die in *user- defined subroutines* implementiert sind.

Da in allen Fällen von einer in ihrer Form unveränderlichen Phasengrenze ausgegangen wird, kann auf eine Kopplung der Normalspannungen an der Phasengrenze verzichtet werden, d.h. die Normalgeschwindigkeit der Phasengrenze wird vernachlässigt. Die Beträge der Tangentialspannungen sind auf beiden Seiten der Phasengrenze gleich groß und man erhält ohne Berücksichtung von Marangonikonvektion an der Phasengrenze:

$$\eta_1 \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{1PG} = \eta_2 \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{2PG},\tag{4.4}$$

wobei die Geschwindigkeit auf beiden Seiten gleich groß sein muss ($u_{IPG} = u_{2PG}$), d.h. es gibt keinen Schlupf zwischen den beweglichen Wänden. Wird außerdem Marangonikonvektion berücksichtigt, muss in Gleichung (4.4) ein zusätzlicher Term, der eine weitere Schubspannung auf Grund von Grenzflächenspannungsgradienten entlang der Phasengrenze berücksichtigt, betrachtet werden. Diese Gradienten entstehen aus unterschiedlichen Konzentrationen der Übergangskomponente an der Phasengrenze.

$$\eta_1 \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_1 = \eta_2 \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_2 + \frac{\partial \gamma}{\partial x}$$
(4.5)

Ist die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung γ von der Konzentration *c* der Übergangskomponente bekannt, lässt sich diese Schubspannung als Produkt des Konzentrationsgradienten und des Gradienten der Grenzflächenspannung folgend beschreiben:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial x} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial c}$$
(4.6)

Aus diesem Ansatz ergibt sich die direkte Kopplung des Geschwindigkeits- und des Konzentrationsfeldes, so dass eine zeitgleiche Lösung der Felder notwendig wird.

Für den Fall von kugelförmigen Phasengrenzen, wie das beim Einzeltropfen der Fall ist, bietet sich für die Beschreibung der Kopplungsbeziehung des Geschwindigkeitsfeldes die Transformation von Gleichung (4.5) in Kugelkoordinaten (r, Θ, ϕ) an und man erhält

$$\eta_{1} \left(\frac{\partial u_{\Theta}}{\partial r} - \frac{u_{\Theta}}{r} \right)_{1} = \eta_{2} \left(\frac{\partial u_{\Theta}}{\partial r} - \frac{u_{\Theta}}{r} \right)_{2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta}$$
(4.7)

mit dem Radius des Tropfens R.

Das Konzentrationsfeld beider Phasen leitet sich aus einer Massenbilanz für die betrachtete Übergangskomponente unter der Annahme der Gültigkeit des Fickschen Gesetzes ab:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u\frac{\partial c}{\partial x} - v\frac{\partial c}{\partial y} + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$
(4.8)

Die Kopplung der Konzentrationsfelder an der Phasengrenze entsteht in diesem Fall aus der Bedingung, dass die Massenströme auf beiden Seiten der Phasengrenze gleich groß sein müssen:

$$D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_1 = D_2 \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_2 \tag{4.9}$$

Hierbei wird angenommen, dass sich die Konzentration an der Phasengrenze sprunghaft ändert und das Verhältnis der beiden Konzentrationen über einen konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten *m* beschrieben werden kann:

$$c_{1PG} = m \cdot c_{2PG} \tag{4.10}$$

Um eine geschlossene Lösung zu erhalten, müssen weiterhin die Anfangsbedingungen für das System zum Zeitpunkt t = 0 vorgegeben werden. Diese ergeben sich aus den Startwerten der Konzentration und der Geschwindigkeit zu diesem Zeitpunkt.

4.2 Diskretisierung

Da für die Lösung der Differentialgleichungen mit den zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen aus Kap. 4.1 nur in Spezialfällen analytische Lösungen erhalten werden können, sind numerische Lösungsverfahren notwendig. Hierzu wird das Rechengebiet vollständig in diskrete Volumina bzw. Flächen eingeteilt, wobei für jedes Element ein diskreter Wert des Geschwindigkeitsvektors und der Konzentration bestimmt wird. Die Modellgleichungen werden ebenfalls diskretisiert und in algebraische Gleichungen umgewandelt, so dass sich aus der Summe der algebraischen Gleichungen für die Kontrollvolumina des numerischen Gitters ein Gleichungssystem ergibt, welches für jeden Zeitschritt gelöst werden muss.

4.2.1 Diskretisierung des Rechengebietes

Der CFD Code STAR-CD verwendet zur Diskretisierung der Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls die Methode der Finiten Volumina. Hierbei wird das Berechnungsgebiet in diskrete Volumina aufgeteilt, innerhalb deren sowohl die Erhaltungsgrößen als auch die Gradienten entlang der Zellflächen als konstant angenommen werden. Die zu wählende Art der Einteilung des Rechengebietes in diskrete Kontrollvolumina innerhalb eines numerischen Gitters orientiert sich dabei an geometrischen, physikalischen und numerischen Gesichtspunkten (Paschedag, 2004). Hierbei sollte das Gitter u.a. die höchste Auflösung, d.h. die kleinsten Kontrollvolumina, in Bereichen steiler Gradienten der Geschwindigkeit bzw. Konzentration haben. Da hierfür ein a priori Wissen über die Felder notwendig ist, wird zunächst mit Hilfe eines groben Gitters die Struktur des Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldes ermittelt, um anschließend das Gitter in kritischen Bereichen strukturell zu verbessern. Bleibt am Ende der iterativen Gitteroptimierung die Lösung innerhalb eines gewählten Toleranzbereiches unverändert, bezeichnet man die Lösung für das gewählte Diskretisierungsverfahren als gitterunabhängig.

STAR-CD bietet zusätzlich die Möglichkeit, das numerische Gitter adaptiv während der Laufzeit an Gradienten anzugleichen – im Fall der Simulation unter Berücksichtigung von Marangonikonvektion konnte diese Möglichkeit nicht genutzt werden, da eine gleich bleibende Zellnummerierung an der Phasengrenze aufrecht gehalten werden musste.

Weiterhin sollten die Kanten der Zellen mit den Isolinien der Konzentration weitgehend in Übereinstimmung gebracht werden, um Effekte durch numerische Diffusion zu verringern. Da im Fall der Marangonikonvektion das Konzentrationsfeld stark instationär ausgeprägt ist, kann dieses Kriterium nur beschränkt erfüllt werden.

Da STAR-CD mit unstrukturierten Gittern rechnet, unterlag die Gestaltung des Gitters nur geringen Einschränkungen. Um die numerischen Fehler bei der Lösung zu minimieren, wurde weitgehend auf die Verwendung von hängenden Knoten und Zellen mit hohen Länge-Breite Verhältnissen verzichtet. Detailliertere Ausführungen werden bei den einzelnen konkreten Modellen gegeben.

4.2.2 Diskretisierung der Modellgleichungen

Örtliche Diskretisierung

Die Diskretisierung der Gleichungen sowohl hinsichtlich der Impulsbilanz als auch der Stoffbilanz ergibt sich aus der Integration der Modellgleichungen über jedes Kontrollvolumen. Die bei dieser Integration benötigten Werte an den Rändern des Kontrollvolumens müssen über die Werte im Inneren der Zelle bzw. der Nachbarzellen approximiert werden. Hierbei lässt sich die Diskretisierung der diffusiven, der konvektiven und der Quellterme unterscheiden. Je nach Aufgabenstellung sind hierbei unterschiedliche Methoden einsetzbar, die in einer Übersicht u.a. bei Paschedag (2004) dargestellt sind. Im Rahmen der Möglichkeiten des CFD Codes STAR-CD konnte für die Diskretisierung der konvektiven Terme das Upwind-, MARSsowie das QUICK Verfahren, die jeweils unterschiedliche Fehlerordnungen aufweisen, zum Einsatz kommen (siehe Piarah, 2001).

Randbedingungen

Das gebildete Gleichungssystem ist nur unter Verwendung von Anfangs- und Randbedingungen geschlossen lösbar. Während an den Grenzen des Rechengebietes der betrachteten Systeme jeweils konstante Konzentrationen bzw. Geschwindigkeiten vorgegeben werden, müssen zur Beschreibung des Impuls- und Stofftransportes an der Phasengrenze gekoppelte Beziehungen verwendet werden. Auf die Diskretisierung dieser Gleichungen soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

Die Randbedingung für das Geschwindigkeitsfeld an der Phasengrenze ergibt sich aus der Geschwindigkeit der angrenzenden Kontrollvolumen an der Phasengrenze und hat auf beiden Seiten den gleichen Betrag.

$$u_{1PG} = u_{2PG} \tag{4.11}$$

Diese lässt sich aus Gleichung (4.5) durch Diskretisierung der Kopplungsbeziehung ableiten. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Zellen an der Phasengrenze eine konstante Höhe von $2 \Delta y$ und eine konstante Breite von Δx haben. Diese Bedingung ist für die Diskretisierung nicht zwingend notwendig. Da aber eine ortsabhängige, höhere Auflösung der Zellen entlang der Phasengrenze nicht notwendig ist, wird sie im Weiteren verwendet, was zu einer zusätzlichen Vereinfachung der Therme führt.

Die Zellen werden gemäß Abbildung 4.2 nummeriert:



Abbildung 4.2: Kontrollvolumina an der Phasengrenze

Durch Umwandlung der Differenzialquotienten in Differenzenquotienten leitet sich aus Gleichung (4.5) unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung folgende Beziehung ab:

$$\left(\frac{\Delta u_1}{\Delta y}\right)\eta_1 = \left(\frac{\Delta u_2}{\Delta y}\right)\eta_2 + \frac{\Delta \gamma}{2\Delta x}$$
(4.12)

Den Differenzenquotienten der Geschwindigkeit an der Phasengrenze erhält man aus der Differenz der Geschwindigkeit im Inneren der Zelle und an der Geschwindigkeit an der Phasengrenze bezogen auf die Höhe Δy . Der liniearisierte Gradient der Grenzflächenspannung wird als zentraler Differenzenquotient ausgedrückt:

$$\left(\frac{u_{n1} - u_{PG}}{\Delta y}\right)\eta_1 = \left(\frac{u_{PG} - u_{n2}}{\Delta y}\right)\eta_2 + \frac{\gamma_{n+1} - \gamma_{n-1}}{2\Delta x}$$
(4.13)

Unter Verwendung einer funktionalen Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Übergangskomponente (hier bezogen auf die Konzentration in Phase 1) lässt sich die Änderung der Grenzflächenspannung an der Phasengrenze in erster Näherung wie folgt darstellen:

$$\gamma_{n+1} - \gamma_{n-1} = (c_{n+1} - c_{n-1}) \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$
(4.14)

wobei der Gradient der Grenzflächenspannung $d\gamma/dc$ als konstant angenommen wurde. Umgeformt nach der Geschwindigkeit an der Phasengrenze, ergibt sich schließlich aus den Gleichungen (4.14), (4.13) und (4.15) die Geschwindigkeit:

$$u_{PG} = \frac{\eta_1}{\eta_1 + \eta_2} \cdot u_1 + \frac{\eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \cdot u_2 + \frac{(c_{n-1} - c_{n+1}) \cdot \Delta y/2}{\Delta x \cdot (\eta_1 + \eta_2)} \frac{d\gamma}{dc}$$
(4.15)

Unter Verwendung von sphärischen Koordinaten wird die Höhe der Zellen Δy durch Δr ersetzt, die Breite der Zellen hingegen durch die Winkeldifferenz $\Delta \Theta$ bei dem Radius R. Man erhält damit für die Winkelgeschwindigkeit u_{Θ ,PG} analog

$$u_{\Theta,PG} = \frac{1}{\frac{\eta_1}{\Delta r/2} + \frac{\eta_2}{\Delta r/2} - \frac{\eta_1}{R} + \frac{\eta_2}{R}} \cdot \left(\frac{\eta_1}{\Delta r/2} u_{\Theta 1} + \frac{\eta_2}{\Delta r/2} u_{\Theta 2} + \frac{(c_{n-1} - c_{n+1})}{\Delta \Theta} \frac{d\gamma}{dc} \frac{1}{R}\right)$$
(4.16)

Die Randbedingung an der Phasengrenze für das Konzentrationsfeld ergibt sich aus einer Diskretisierung der Kopplungsbeziehungen (4.9) und (4.10) für sowohl kartesische wie auch sphärische Koordinaten:

$$c_{1,PG} = \frac{c_{1,n} \cdot D_1 + c_{2,n} \cdot D_2}{D_1 + D_2 / m}$$
(4.17)

wobei sich $c_{2,PG}$ aus (4.10) berechnen lässt.

Für die Gleichungen (4.15) und (4.16) werden die Werte der Geschwindigkeiten und Konzentrationen der angrenzenden Zellen an der Phasengrenze benötigt. Im Rahmen der Möglichkeiten von STAR-CD können diese Daten nur aus dem zuvor berechneten Iterationsschritt ausgelesen werden. Der sich daraus ergebende explizite Zusammenhang hat starke Auswirkungen auf die Zeitschrittweite, die in den nächsten Abschnitten noch diskutiert wird.

4.2.3 Zeitliche Diskretisierung

STAR-CD bietet sowohl die Möglichkeit eines impliziten Euler-Verfahrens zur Zeitdiskretisierung als auch die Verwendung eines semi-impliziten Verfahrens nach Crank-Nicolson (Paschedag (2004). Da durch die Implementierung der Übergangsbedingungen an der Phasengrenze eine explizite Diskretisierung notwendig wurde, ergeben sich hinsichtlich der Wahl der Zeitschrittweite starke Limitierungen, so dass die Vorteile impliziter Verfahren nicht relevant sind. Ein wichtiges Kriterium ist die numerische Courant Zahl Co_{num}, welche bei expliziten Verfahren kleiner 1 sein muss.

$$Co_{num} = \frac{|v| \cdot \Delta t}{\Delta x} \tag{4.18}$$

Innerhalb des Programmcodes wurde daher zu jedem Zeitschritt die maximale Co _{num} ermittelt und die Zeitschrittweite Δt an das oben genannte Kriterium angepasst.

4.3 Ruhende Systeme - Stoffaustauschzelle von Molenkamp

Zunächst wurde ein einfaches, aus der Literatur bekanntes System von Molenkamp (1998) in STAR-CD implementiert. Detaillierte Daten zu diesem System findet man in Molenkamp (1998). An dieser Stelle soll lediglich eine kurze Zusammenfassung wiedergegeben werden.

Auf der linken Seite in Abbildung 4.3 ist schematisch der Aufbau der von diesem Autor untersuchten Stofftransportzelle abgebildet.



Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau und numerisches Gitter der Stoffaustauschzelle

Die hier dargestellte Stoffaustauschzelle hat eine Dreiecksform wurde bis zur halben Höhe mit einem Wasser/Aceton Gemisch gefüllt. Darüber befindet sich eine aus Luft bestehende Gasphase, die zu Beginn des Versuchs frei von Aceton gehalten wird. Die obere Begrenzung der Zelle besteht aus einem Drahtgitter, über dem sich ein Aktivkohlefilter befindet, durch den das Aceton aus der Luft entfernt werden kann. Um überlagerte Effekte durch freie Konvektion zu vermeiden, wurden diese Versuche unter den Bedingungen der Schwerelosigkeit durchgeführt. Der einsetzende Stofftransport des Acetons in die Gasphase bewirkt auf Grund der Geometrie dieser Zelle eine stärkere Abreicherung des Acetons an den Rändern der Zelle als in deren Mitte. Da sich die Grenzflächenspannung zwischen Luft und Wasser mit abnehmender Acetonkonzentration erhöht, entsteht damit an der Phasengrenze ein Grenzflächenspannungsgradient. Aus diesem resultiert eine Bewegung der Phasengrenze hin zu den Rändern der Zelle Konzentrationsdifferenzen in jeder Phase zwei Rollzellen induziert, die nach einer von der Konzentrationsdiffernz abhängigen Anfangszeit über einen längeren Zeitraum ein konstantes Geschwindigkeitsfeld ausbilden. Dieses experimentell untersuchte System wurde von

Molenkamp mit einem in dieser Arbeitsgruppe verwendeten Gleichungslöser numerisch untersucht. Die daraus erhaltenen Lösungen wurden in dieser Arbeit mit den mit STAR-CD erhaltenen Ergebnissen verglichen. Abbildung 4.3 (rechte Abbildung) zeigt das verwendete numerische Gitter. Die seitlichen Umrandungen stellen feste, stoffundurchlässige Wände dar, wobei für die obere Wand als Randbedingung eine konstante Acetonkonzentration ($c_{Aceton}=0$) implementiert wurde. Für die Vorder- und Rückseite wurde eine Symmetrierandbedingung gewählt. Die Randbedinungen für die Phasengrenze entsprechen denen der Gleichungen (4.15) und (4.17). Das Ergebnis einer Simulation mit STAR-CD für *Ma=10.000* ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Marangonizahl Ma ist hierbei definiert als

$$Ma = \frac{d\gamma/dc \cdot c_{Ac,w,t=0} \cdot L}{\eta_W \cdot D_W}$$
(4.19)

wobei als charakteristische Länge L die Höhe der Wasserphase gewählt wurde. Diese Definition erweist sich als sinnvoll, da der Stofftransport und die Fluiddynamik dieses Systems wesentlich von den Eigenschaften der Wasserphase geprägt ist. Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Acetonkonzentration im Wasser wurde als linear angenommen und ist bei Molenkamp (1998) zu finden.

Deutlich wird in Abbildung 4.4 das gekrümmte Konzentrationsfeld sichtbar, welches die unterschiedlichen Acetonkonzentrationen an der Phasengrenze induziert. In der Abbildung wurde dabei die Konzentration des Acetons auf die Anfangskonzentration in der wässrigen Phase bezogen:

$$c^{*}(t) = \frac{c_{Ac}}{c_{Ac,w}(t=0)}$$
(4.20)

Die maximale Geschwindigkeit findet man dabei an der Phasengrenze. In Abbildung 4.5 sind diese Maximalgeschwindigkeiten für verschiedene Marangonizahlen aufgetragen und werden mit den Daten von Molenkamp verglichen. Hierbei hat sich in Übereinstimmung mit den numerischen Daten von Molenkamp gezeigt, dass die experimentell ermittelten Daten (LDA Messungen) an der Phasengrenze um Größenordnungen kleiner waren als die numerisch bestimmten Daten.



Abbildung 4.4: Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeld der Stoffaustauschzelle von Molenkamp (1998)



Abbildung 4.5: Maximalgeschwindigkeiten an der Phasengrenze – Vergleich der numerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten von Molenkamp (1998)

Die Ursachen für diese Differenzen sind in der Wirkung von grenzflächenaktiven Substanzen zu suchen, die sich über diesen Versuchszeitraum von mehreren Minuten an der Phasengrenze angelagert haben und die Beweglichkeit der Phasengrenze stark reduzieren.

Der Vergleich der eigenen numerisch erhaltenen Daten mit denen von Molenkamp zeigt dagegen eine gute Übereinstimmung, so dass größere numerische Fehler durch Oszillationen im Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld bzw. numerische Diffusion ausgeschlossen werden können.

Als Konsequenz für die Diskussion der Ergebnisse für Einzeltropfen läßt sich damit feststellen, dass mit zunehmender Stofftransportzeit eine Verfälschung der experimentellen Ergebnisse durch grenzflächenaktive Substanzen möglich ist, da der Einfluss dieser Substanzen nicht ausgeschlossen werden kann.

4.4 Systeme mit ebener Phasengrenze und überlagerter erzwungener Konvektion - Stoffaustauschzelle nach Wolf

Nach der Verifizierung der numerischen Ergebnisse in einem ruhenden System soll in einem weiteren Schritt ein in der Literatur experimentell untersuchtes System von Wolf (1998) berechnet werden. Die von diesem Autor verwendete Stoffaustauschzelle ist schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt.



Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau der Zelle nach Wolf (1998)

In einem rechteckigen Kanal treffen nach einem Einlaufbereich zwei nicht mischbare Phasen, Toluol und Wasser aufeinander. In der Toluolphase befindet sich zusätzlich die Übergangskomponente Aceton, die im Laufe des Stofftransportprozesses in die Wasserphase übergeht. Nach Ablauf des Stoffaustauschprozesses werden am Ende der Zelle beide Phasen voneinander getrennt. Nach der quantitativen Bestimmung der mittleren Ablaufkonzentrationen in beiden Phasen konnte der übergehende Massenstrom der Übergangskomponente von Wolf (1998) bestimmt werden. Zusätzlich zu diesen Daten stehen am Ende der Zelle vermessene Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofile für einen Vergleich mit eigenen numerischen Daten zur Verfügung. Der Vorteil dieses Systems besteht darin, das die Phasengrenze durch die erzwungene Konvektion ständig erneuert wird und im Gegensatz zur Stoffaustauschzelle von Molenkamp (1998) eine zeitliche Anreicherung von grenzflächenaktiven Substanzen vermieden werden kann. Weiterhin stehen detaillierte Daten bezüglich des Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldes zur Verfügung, wie sie für einen Einzeltropfen auf Grund der geringen Abmessungen nicht erhalten werden können.

Für die Simulation kam ein quasi zweidimensionales Gitter in der Symmetrieebene des Kanals zum Einsatz. Im Rahmen der Möglichkeiten von STAR-CD wurde dazu ein Berechnungsgitter in der Mitte des Kanals implementiert, welches aus einer Schicht von dreidimensionalen Zellen besteht. In Abbildung 4.7 ist die Struktur des verwendeten numerischen Gitters senkrecht über die Phasengrenze abgebildet.



Abbildung 4.7: Auflösung des Berechnungsgitters als Funktion des Abstandes von der Phasengrenze

Hierbei wurde die Anzahl der Zellen pro mm Kanalhöhe über den Abstand zur Phasengrenze aufgetragen. Es ist erkennbar, dass zur Simulation des Messaufbaus die höchste Dichte der Kontrollvolumina des numerischen Gitters in der Nähe der Phasengrenze implementiert wird. Dies geschieht aus zweierlei Gründen. Einerseits ist der maximal mögliche Stoffstrom durch die Phasengrenze auf Grund des linearisierten Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze umgekehrt proportional zur Dicke der ersten an der Phasengrenze anliegenden Zellschicht. Der sich daraus ergebende maximal mögliche Massenstrom der Übergangskomponente in der Toluolphase ergibt sich aus:

$$\dot{m}_{\max} = D_{\hat{U}} \cdot \frac{c_{\hat{U},t=0}}{\Delta y}$$
(4.21)

und muss größer sein als der experimentell ermittelte Stoffstrom.

Weiterhin muss für eine hinreichende numerische Beschreibung der Strömungsstrukturen durch Marangonikonvektion, die meist durch Rollzellen an der Phasengrenze gekennzeichnet ist, das numerische Gitter für jede sich ausbildende Rollzelle aus mindestens 9 Kontrollvolumina bestehen. Da Informationen zur Größe dieser Rollzellen nicht a priori vorlagen, konnte die optimale Gitterauflösung nur durch eine schrittweise Verfeinerung der Zellen in diesem Bereich erzielt werden. Die Gesamtzahl der Zellen in der Mittelebene des Strömungskanals betrug in diesem Fall 80.000.

In einem ersten Schritt wurde der Stofftransport im laminar durchströmten Kanal ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion numerisch mit Hilfe von STAR-CD untersucht. In Abbildung 4.8 sind die erhaltenen Geschwindigkeitsprofile am Ende der Messzelle (Länge der Phasengrenze 280 mm) dargestellt.



Abbildung 4.8: Geschwindigkeitsprofile am Ende der Messzelle für verschiedene Massenströme

Während die Geschwindigkeit der Phasengrenze nach dem ersten Kontakt der beiden Phasen auf Grund der Haftbedingung im Einlaufbereich noch gegen null geht, beschleunigt die Phasengrenze bis zum Ende der Messzelle auf ihren Maximalwert. Für alle drei experimentell von Wolf (1998) untersuchten Massenströme konnte für beide Phasen eine zufriedenstellende

Übereinstimmung erzielt werden. Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Daten resultieren vermutlich aus einer Asymmetrie im experimentell ermittelten Geschwindigkeitsfeld entlang der z-Achse. Ausgehend von diesen Daten lässt sich eine mittlere Kontaktzeit zwischen den beiden Phasen berechnen. Diese wurde für einen mittleren Volumenstrom (Massenstrom des Toluols beträgt 17,3 kg/h) numerisch bei 33 Sekunden bestimmt. Unter Verwendung der Penetrationstheorie, die von reiner Diffusion senkrecht zur Phasengrenze für eine vorgegebene Kontaktzeit ausgeht, kann das Konzentrationsprofil am Ende der Messzelle analytisch bestimmt werden. Dieses ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Ein Vergleich mit der CFD-Rechnung ohne Marangonikonvektion ($d\gamma / dc = 0$) mit dem Ergebnis aus der Penetrationstheorie zeigt eine weitgehende Übereinstimmung beider Konzentrationsprofile. Die Unterschiede in der Toluolphase ergeben sich vermutlich aus der geringeren Viskosität des Toluols und den daraus resultierenden erhöhten Geschwindigkeitsgradienten an der Phasengrenze. Der dadurch bedingte zusätzliche konvektive Term wird in der Penetrationstheorie nicht berücksichtigt. Trotz der Unterschiede lässt die weitgehende Übereinstimmung der Konzentrationsprofile den Schluss zu, dass der Stofftransport ohne Marangonikonvektion in diesem System vorwiegend auf Diffusionsprozessen basiert.

In Abbildung 4.9 ist weiterhin das von Wolf (1998) experimentell bestimmte Konzentrationsprofil und der mit Hilfe von STAR-CD simulierte Verlauf für eine Konzentrationsdifferenz von 1 kg/m³ der Übergangskomponente Aceton dargestellt.



Abbildung 4.9: Konzentrationsprofile am Ende der Messzelle

Ein direkter Vergleich ist für diese Profile nur über Mittelwerte möglich. Da das experimentell bestimmte Konzentrationsprofil durch holographische Interferometrie nur eine Momentaufnahme darstellt, Fluktuationsbewegungen an der Phasengrenze aber instationär sind, verhalten sich die Konzentrationsprofile am Ende der Zelle auch instationär. Abgesehen von diesen Abweichungen konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Dies wird auch aus Abbildung 4.10 deutlich, in der die über die Kanallänge gemittelten Stofftransportkoeffizienten als Funktion der Stoffaustauschzeit für verschiedene Konzentrationen der Übergangskomponente dargestellt werden.



Abbildung 4.10: Instationärer Verlauf des über die Kanallänge gemittelten Stofftransportkoeffizienten in der Stoffaustauschzelle

Zunächst wurde die stationäre Lösung des Konzentrationsfeldes ohne Marangonikonvektion ermittelt. Der Stoffübergangskoeffizient hat einen Wert von $\beta = 3,8 \ 10^{-6}$ m/s ist von der Zeit unabhängig. Da sich die Konzentrationen des Acetons entlang der Phasengrenze durch diesen Stofftransportprozess kaum ändern, existiert auch keine Triebkraft für das Einsetzen einer Marangonikonvektion. Dieser Fall ist aber nur theoretisch realisierbar, da bei realen Experimenten schon durch das Befüllen der Anlage oder durch geringste Schwingungen, ausgelöst durch die Förderpumpen für den Transport der beiden Phasen, Störungen im Konzentrationsfeld erzeugt werden, die durch das Einsetzen von Marangonikonvektion schließlich erhalten bleiben. Daher wurde, ausgehend von der stationären Lösung des Konzentrationsfeldes, nach einer Berechnungszeit von 0,001 Sekunden eine überlagerte Störung im Konzentrationsfeld
an der Phasengrenze vorgegeben. Diese Störung ist von einem Zufallsgenerator erzeugt worden, der somit eine numerisch erzeugte Initialisierung der Marangonikonvektion bewirkt. Nach einer Zeit von ca. einer Sekunde stellt sich je nach gewählter Konzentrationsdifferenz ein konstanter Stoffübergangskoeffizient ein, welcher unabhängig von der Größe der Anfangsstörung ist. In der rechten Abbildung sind zum Vergleich die Messungen von Wolf (1998) für verschiedene Konzentrationsdifferenzen dargestellt. Auf Grund der Limitierungen des bisher gewählten Stofftransportmodells, vor allem durch die Annahme konstanter Stoffdaten (Dichte und Verteilungskoeffizient), konnte nicht das gesamte Spektrum der experimentell ermittelten Daten mit numerischen Daten verglichen werden. Andererseits ließen sich auf Grund der messtechnischen Beschränkungen der holographischen Interferometrie auch keine Konzentrationsdifferenzen unter 1 g/L vermessen. Diese wären aber nach Auswertung der numerischen Daten notwendig gewesen, um ein stabiles System ohne Marangonikonvektion gewährleisten zu können. In dem Bereich, in dem Vergleiche möglich sind, zeigen sich aber mit den experimentell ermittelten Daten von Wolf (1998) zufriedenstellende Übereinstimmungen sowohl hinsichtlich des Konzentrationsprofils als auch der übergehenden Stoffströme.

4.5 Einzeltropfen

Das in der Vergangenheit von Piarah (2001) in STAR-CD implementierte Stofftransportmodell für Einzeltropfen dient als Basis für die Erstellung des hier verwendeten Modells mit der zusätzlichen Integration der Gleichungen für Marangonikonvektion. Der prinzipielle Aufbau des Rechengebietes ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Simulation beschränkt sich auch in diesem Fall aus Gründen der Rechenzeit auf zwei Dimensionen. Da reine zweidimensionale Rechungen im Programm STAR-CD nicht realisierbar sind, wurde das Geschwindigkeitsund Konzentrationsfeld in einer Zellschicht berechnet, welche auf Basis eines Kugelkoordinatensystems ein 5° Segment des Tropfens repräsentiert. Dieses Tropfensegment ist von einer kontinuierlichen Phase umgeben. Umrandet wird das Rechengebiet einerseits von einem Inlet mit der Vorgabe einer konstanten Anströmgeschwindigkeit, welche der Relativgeschwindigkeit des Tropfens zu seiner Umgebung entspricht.



Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau des Numerischen Gitters für Einzeltropfen

Für die Seitenflächen des Segmentes wurde eine Symmetrie-Randbedingung gewählt, d.h. es wird angenommen, dass keine Gradienten der Geschwindigkeiten oder Konzentrationen auftreten. Diese Vereinfachung ist bei den zu erwartenden Marangonikonvektionen prinzipiell unzulässig, da, wie in den Voruntersuchungen in der Stoffaustauschzelle nach Wolf (1998) gezeigt wurde, eine unregelmäßige Störung im Geschwindigkeitsfeld zu erwarten ist. Es kann aber zunächst davon ausgegangen werden, dass diese Bedingung zumindest bis zu einer kritischen Konzentrationsdifferenz Δc_{krit} , ab welcher Marangonikonvektion auftritt, ihre Gültigkeit bewahrt, d.h. eine zuverlässige Vorhersage von kritischen Konzentrationsdifferenzen sollte mit diesem Modell möglich sein. In einem weiteren Schritt wird dann geprüft, inwiefern die gemachte Annahme der Symmetrie das Ergebnis unter dem Einfluss von Marangonikonvektion verkion verfälscht.

Da die Lösung der Modellgleichungen durch die Kopplung des Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldes einen erheblichen zeitlichen Mehraufwand zur Folge hat und sich die Strömungsstrukturen im Tropfen und seiner Umgebung erheblich von denen ohne Marangonikonvektion unterscheiden, mussten einige zusätzliche prinzipielle Modifikationen im Vergleich zum Modell von Piarah (2001) vorgenommen werden.

In Abbildung 4.12 sind diese Modifikationen dargestellt. Auf Grund der Ergebnisse von Piarah (2001) konnte das Rechengebiet um den Tropfen wesentlich verkleinert werden, da die Ausdehnung der Änderungen im Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeld für verschiedene Stoffparameter bekannt sind. Als ein Mindestabstand zur oberen Wand wurde daraufhin der 7-fache Radius gewählt. Problematisch wird diese Verkleinerung der Umgebungsphase nur für den Fall $Pe \rightarrow 0$, der aber in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt werden soll.



Abbildung 4.12: Modifizierter Gitteraufbau im Vergleich zum Modell von Piarah (2001)

Die in Klammern angegebenen Werte entsprechen für einen Vergleich den verwendeten Geometriedaten von Piarah (2001).

Die kontinuierliche Phase verlässt das Gebiet am Outlet und wird im oberen Teil von einer reibungsfreien Wand eingeschlossen. Mit dieser Randbedingung wird eine geringfügige Erhöhung der Geschwindigkeit kompensiert, welche durch die vom Tropfen ausgelöste Querschnittsverengung im Gitter entsteht. Bei Piarah (2001) konnte für diese Wand eine konstante Geschwindigkeit gewählt werden, da bei einem Abstand des 100-fachen Radius keine nennenswerten Änderungen der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase in diesem Bereich zu erwarten waren.

Die durch diese Geometrieänderungen resultierende verkleinerte Zellzahl in der Umgebungsphase wird benötigt, um die durch Marangonikonvektion auftretenden kleinen Strömungsstrukturen im Tropfen und der näheren Umgebung hinreichend genau auflösen zu können. Dabei sollte die Zellform weitgehend von der Richtung der Strömung unabhängig sein. Die Zellstruktur in diesem Berech ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Um die Effekte durch Marangonikonvektion auf das Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld, die an der Phasengrenze induziert werden, richtig abbilden zu können, wurde die Zelldichte in diesem Bereich am höchsten gewählt, da in diesem Bereich die größten Gradienten zu erwarten sind.



Abbildung 4.13: Aufbau des numerischen Gitters im Tropfen (Gitter 1) und der näheren Umgebung

Da a priori nicht bestimmt werden kann, inwiefern das Gitter Einfluss auf die numerische Lösung hat, wurde zusätzlich ein zweites Gitter mit einer höheren Zelldichte erstellt (siehe Abbildung 4.14). Wenn die Lösungen der beiden Gitter sich nur geringfügig unterscheiden, kann für das gewählte Diskretisierungsschema von einer gitterunabhängigen Lösung ausgegangen werden.



Abbildung 4.14: Gitter mit hoher Zellauflösung (Gitter 2)

Grundlage einer ersten Validierung des Modells ohne Marangonikonvektion waren die von Piarah (2001) erstellten Lösungen für das konjugierte Problem. In diesen Rechnungen zeigte sich, dass bei hohen Pecletzahlen (für m = 1, $D^* = 1$) die Sherwoodzahl *Sh* für große Zeiten gegen einen Maximalwert konvergiert, der sich auch bei weitere Erhöhung der Pecletzahl nicht mehr ändert. Dies ergibt sich aus dem Zusammenhang, dass der Stofftransportwiderstand in der kontinuierlichen Phase mit größeren Pecletzahlen abnimmt, der Widerstand im Inneren aber auf Grund der geschlossenen Stromlinien nahezu konstant bleibt. Kronig und Brink (1949) ermittelte für Reynoldszahlen Re < 1 für das Innenproblem eine Sherwoodzahl von 17,7. Da für steigende Pecletzahlen der Stofftransportwiderstand in der Umgebungsphase gegen null geht, stellt dieser Wert einen Grenzwert dar und kann für eine Abschätzung von numerischen Fehlern verwendet werden. Die dabei auftretende erhöhte Reynoldszahl hat nach den Berechnungen von Paschedag (2005) nur geringfügige Auswirkungen auf den Stofftransport.

Einen Vergleich der erhaltenen Daten für Gitter 1, Gitter 2 und dem Modell von Piarah zeigt Abbildung 4.15.



Abbildung 4.15: Vergleich der asymptotischen Pecletzahl mit Daten von Piarah (2001)

Es wird erkennbar, dass die Lösungen von Piarah (2001) mit den Ergebnissen für Gittervariante 1 nahezu übereinstimmen, da die Anzahl der Gitterzellen im Tropfen nahezu gleich sind. Die Lösung für das Gitter 2 mit der höheren Zelldichte unterscheidet sich zunehmend ab Pecletzahlen Pe > 10.000. Diese Differenz ist auf den Einfluss numerischer Diffusion zurückzuführen. Die hohen Konzentrationsgradienten, welche bei diesen Pecletzahlen an der Phasengrenze entstehen, können von Gitter 1 bzw. dem Gitter von Piarah nicht mehr hinreichend genau abgebildet werden so dass durch die zu grobe Auflösung der Zellen in diesem Bereich ein zusätzlicher, numerisch bedingter Stoffstrom berechnet wird. Es werden Sherwoodzahlen berechnet, die bei Pe = 100.000 nahezu doppelt so hoch ist, wie die von Kronig und Brink vorhergesagte maximale Sherwoodzahl von 17,7. Die Berechnung auf Basis des Gitters 2 kann auf Grund der höheren Zellzahl diesen Effekt zwar minimieren, aber nicht vollständig beseitigen.

Da sich die Rechengeschwindigkeit bei der Verwendung der beiden Gitter um den Faktor 4 unterscheidet, werden die folgenden Simulationen mit Marangonikonvektion zunächst mit dem groben Gitter (Gitter 1) durchgeführt. Nur für ausgewählte Parametersätze wird eine Kontrollrechung mit dem höher aufgelösten Gitter unternommen.

Im Rahmen des CFD Codes STAR-CD können spezielle selbst definierbare Unterprogramme (*user-defined subroutines*) verwendet werden, um die Standardfunktionen mit eigenen Berechnungen ersetzen zu können. Diese stehen einerseits für die Beschreibung der Randbedingungen, der Zeitschrittweite als auch für die Berechnung von selbst definierbaren integralen Größen zur Verfügung.

In Abbildung 4.16 ist ein grober Ablaufplan der iterativen Berechung des instationären Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldes dargestellt. Die in Klammern dargestellten Ausdrücke geben die der *subroutines* an, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.



Abbildung 4.16: Programmablauf in STAR-CD für die instationäre Berechnung des Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldes im Tropfen und seiner Umgebung

Wie in Kap 4.1 dargestellt, erfolgt die Kopplung der beiden Phasen an der Phasengrenze über spezielle Unterprogramme in STAR-CD.

Hierbei werden am Ende jedes Iterationsschrittes zunächst die Geschwindigkeiten und Konzentrationen der benachbarten Zellen an der Phasengrenze mit Hilfe der Subroutine *posdat* in eine Matrix eingelesen. Mit Hilfe der Gleichungen (4.15) und (4.17) lässt sich dann die Geschwindigkeit der Phasengrenze für den nächsten Zeitschritt bestimmen. Die Übergabe dieser Werte erfolgt in der Subroutine *bcdefw*.

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass sich durch die Rückkopplung des Konzentrationsfeldes auf das Geschwindigkeitsfeld der Widerstandsbeiwert des Tropfens und damit seine Relativgeschwindigkeit zur kontinuierlichen Phase ändert. Dies gilt sowohl für die Strömungsrichtung als auch für laterale Bewegungen. In dieser Arbeit werden Geschwindigkeitsänderungen lediglich in Strömungsrichtung berücksichtigt, da diese im Vergleich mit den lateralen Bewegungen um Größenordnungen höher sind. Weiterhin stehen für diese Daten experimentelle Ergebnisse für einen Vergleich zur Verfügung. Zu diesem Zweck werden in der Subroutine *posdat* die an der Phasengrenze angreifenden Kräfte in Strömungsrichtung ausgelesen und zur einer Gesamtkraft F_w summiert. Die Differenz zwischen der Auftriebskraft F_A und dieser Widerstandskraft F_w stellt die Beschleunigungskraft F_B dar, welche eine Geschwindigkeitsänderung des Tropfens bewirkt:

$$a = \frac{dw_P}{dt} = \frac{F_B}{Masse_{Tropfen}}$$
(4.22)

Um Instabilitäten des Programms durch eine direkte Rückkopplung zu vermeiden, werden die Beschleunigungswerte von jeweils 10 Zeitschritten für eine Mittelwertbildung herangezogen. Die Geschwindigkeit des *Inlets* ergibt sich für jeden Zeitschritt zu:

$$w_{p(t+1)} = w_{p(t)} + a \,\Delta t \tag{4.23}$$

Dieser Wert wird schließlich an die Subroutine *bcdefi* weitergegeben und als neue Randbedingung für das *Inlet* implementiert. Das Zusammenwirken der einzelnen Unterprogramme ist zusammenfassend in Abbildung 4.17 dargestellt. Die veränderliche Anströmgeschwindigkeit des Tropfens hat direkten Einfluss auf die maximal mögliche Zeitschrittweite. Dieser Umstand resultiert aus der Courant Zahl Co_{num}, welche die mittlere Verweilzeit von Fluidelementen in einer Zelle beschreibt und in jedem Kontrollvolumina kleiner eins sein muss. Die entsprechende Umsetzung erfolgt in der Subroutine *dtstep*.



Abbildung 4.17: Kopplung der verwendeten user-defined subroutines

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1 Vorbetrachtungen

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen bestand in der Klärung der Frage, unter welchen Bedingungen und in welchem quantitativen Ausmaß Marangonikonvektion den Stofftransport und die Fluiddynamik am Einzeltropfen beeinflussen kann. Parameter sind auf Grund der Ausführungen in Kap 2.6 für ein gegebenes Stoffsystem die Stoffaustauschrichtung, die Konzentration der Übergangskomponente, die Tropfengröße und der Grenzflächenspannungsgradient. Da sich die Viskositäten der Fluide sowie die Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen nur sehr beschränkt variieren lässt, wird auf diesen Einfluss im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Es werden zunächst die Daten für ein Stoffsystem dargestellt, bei dem keine Marangonikonvektion beobachtet werden konnte. Diese experimentellen Ergebnisse dienen der Verifizierung eines numerischen Modells, bei dem die Terme für Marangonikonvektion nicht implementiert wurden, welches im Weiteren als CFD_{oM} bezeichnet werden soll. Das Modell berücksichtigt die Stofftransportvorgänge auf beiden Seiten der Phasengrenze (konjugiertes Problem) und basiert auf der Arbeit von Piarah (2001). Das verifizierte Modell bildet die Grundlage für eine Modellerweiterung, bei dem zusätzlich die Effekte der Marangonikonvektion Berücksichtigung finden, welches als CFD_{mM} bezeichnet wird.

Im Weiteren werden die experimentellen Ergebnisse zu Systemen dargestellt, bei denen eine Rückwirkung von Marangonikonvektion auf den Stoffübergang und die Fluiddynamik nachgewiesen werden konnte. Ein Vergleich mit numerischen Ergebnissen des Modells CFD_{oM} wird dabei zeigen, in welchem Maße sich diese Effekte auf das Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld auswirken. Die systematische Quantifizierung der gemessenen Stoffströme und der Aufstiegsgeschwindigkeiten werden später in Kapitel 6 genutzt, um einen Vergleich mit den numerischen Ergebnissen des Modells CFD_{mM} herzustellen.

5.2 Stoffsystem ohne Marangonikonvektion

Zunächst sollen experimentelle Ergebnisse des Stoffsystems Wasser/Essigsäure/Cyclohexanol vorgestellt werden. Wasser bildet die disperse Phase, Cyclohexanol die umgebende kontinuierliche Phase und Essigsäure die Übergangskomponente. Da Wasser für den gewählten Temperaturbereich von 25°C schwerer als Cyclohexanol ist, fällt der Tropfen im Schwerfeld der Erde nach unten. Die Stoffaustauschzelle der Messapparatur aus Abbildung 3.4 wurde entsprechend gedreht, so dass sich der Tropfenauffangtrichter am Boden der Zelle befindet, die Kapillare zur Erzeugung dagegen am Kopf der Zelle.

5.2.1 Quantifizierung des Stofftransports

Abbildung 5.1 zeigt das Ergebnis der chemischen Analyse der mittleren Konzentration von Essigsäure im Tropfen als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser. Der Tropfendurchmesser beträgt $d_p = 2,5$ mm. Zu Beginn des Stoffaustauschvorgangs wurde eine definierte Konzentration an Essigsäure im Tropfen $c_{1(t=0)}$ eingestellt. Die kontinuierliche Phase enthielt dagegen keine Übergangskomponente, so dass der Stoffstrom von der dispersen Phase in die kontinuierliche Phase gerichtet ist. Im Diagramm ist der zeitliche Verlauf der dimensionslosen mittleren treibenden Konzentrationsdifferenz $\Delta c^*(t)$ der Essigsäure dargestellt.

$$\Delta c^{*}(t) = \frac{\overline{c}_{1}(t) - mc_{2\infty}}{c_{1(t=0)}}$$
(5.1)

Hierzu wurde die mittlere treibende Konzentrationsdifferenz $\Delta c(t) = \overline{c_1}(t) - m c_{2\infty}$ auf die Anfangskonzentration $c_{1(t=0)}$ im Tropfen bezogen.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der numerischen Berechnung mit Hilfe des Modells CFD_{oM} dargestellt. Es wird deutlich, dass die numerische Berechnung des Konzentrationsfeldes für das Stoffsystem Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht. In Abbildung 5.1 ist weiterhin ein Graph für den Verlauf der dimensionslosen mittleren Konzentration dargestellt, welcher sich nach dem Modell von Kronig und Brink (1949) für *Re* << *1* ergibt.



Abbildung 5.1: Verlauf der mittleren Konzentration der Essigsäure als Funktion der Stoffaustauschzeit

In diesem Modell wird der Stofftransportwiderstand nur im Inneren des Tropfens berücksichtigt. Die gute Übereinstimmung der Kurven für das konjugierte Problem (CFD_{oM}) und das Innenproblem ist ein Hinweis darauf, dass der Widerstand in der äußeren Phase vergleichsweise klein ist. Der Vergleich ist aber nur bedingt zulässig, da die Bedingung für die Reynoldszahl (Re << 1) nicht erfüllt ist. Die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe verdeutlicht aber den Stofftransportmechanismus, der für Systeme mit hohen Pecletzahlen ohne Beeinflussung durch Marangonikonvektion charakteristisch ist.

Dies zeigt auch Abbildung 5.2, in welcher das numerisch, mit dem Modell CFD_{oM} berechnete Konzentrationsfeld dargestellt ist. Es wird ersichtlich, dass durch die innere Zirkulation im Tropfen sich das Konzentrationsfeld in Form eines Torus ausbildet. Der Stofftransportwiderstand wird durch Diffusion entlang der Isokonzentrationslinien in Richtung des Zentrums des Ringwirbels geprägt. Mit zunehmender Pecletzahl nimmt der Widerstand in der äußeren Phase ab, der Widerstand in der inneren Phase bleibt dazu im Vergleich nahezu konstant. Eine weitere Änderung der Stofftransportcharakteristik bei höheren Anströmgeschwindigkeiten wird nur noch durch die Änderung der Reynoldszahl durch eine geringfügige Änderung der Strömungsform im Inneren des Tropfens erreicht.



Abbildung 5.2: Numerisch berechnetes Konzentrationsfeld der Essigsäure im Tropfen und seiner Umgebung nach einer Stoffaustauschzeit von 10 Sekunden

Den Einfluss der Reynoldszahl auf den Stofftransport ist in Abbildung 5.3 dargestellt.



Abbildung 5.3: Einfluss der Reynoldszahl auf den Stofftransport

Gezeigt wird die Abhängigkeit des Verlaufs der mittleren Konzentration von Essigsäure für zwei verschiedene Tropfendurchmesser, wobei der zeitliche Verlauf als Funktion der dimensionslosen Fourierzahl Fo aufgetragen ist, um den geometrischen Einfluss auf den Stofftransport, der für größere Tropfen eine höhere Stoffaustauschzeit bewirkt, zu eliminieren. Der größere Tropfendurchmesser erhöht die Sinkgeschwindigkeit des Tropfens führt damit zu einer Erhöhung der Reynolds- und der Pecletzahl.

Da der Stofftransportwiderstand zum größten Teil im Inneren des Tropfens liegt, hat eine Erhöhung der Pecletzahl nur geringe Auswirkungen auf den Stofftransport. Die Konzentration der Übergangskomponente bleibt an der Phasengrenze nahezu konstant und entspricht der Konzentration in der Umgebungsphase, so dass die Diffusion senkrecht zu den Isokonzentrationslinien im Tropfen die Geschwindigkeit des Stofftransportes bestimmt. Diese Feststellung entspricht den numerischen Untersuchungen von Piarah (2001) für Pecletzahlen *Pe* > 1000 bei einem Viskositätsverhältnis $\eta^* = 1$. Das in diesem Fall niedrigere Viskositätsverhältnis von $\eta^* = 0,06$, bedingt durch die hohe Viskosität der kontinuierlichen Phase, verändert die Stofftransportcharakteristik kaum, da sich das Geschwindigkeitsfeld der dispersen Phase nur unwesentlich ändert (Piarah, 2001).



Abbildung 5.4: Stromlinien für einen Tropfendurchmesser von 2 mm, Re = 1,1 (graue Linie) und 3,5 mm, Re = 3,7 (schwarze Linie)

In Abbildung 5.4 sind die mit dem CFD_{oM} Modell berechneten Stromlinien für Tropfendurchmesser von $d_p = 2$ und $d_p = 3,5$ mm dargestellt. Es zeigt sich, dass sich das Wirbelzentrum im Inneren des Tropfens zum vorderen Teil des Tropfens in Anströmrichtung verschiebt. Diese Formänderung wird im Modell von Kronig und Brink (1949) nicht berücksichtigt und trägt zu einer Veränderung des Stofftransportes bei.

Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich der Daten von der bisher dargestellten Stoffaustauschrichtung $d \rightarrow c$ mit Daten für die Stoffaustauschrichtung $c \rightarrow d$ für einen Tropfendurchmesser von 2,5 mm. Für Systeme, in denen keine Marangonikonvektion auftritt, hat die Stoffaustauschrichtung keinen Einfluss auf den übergehenden Massenstrom. Die Gradienten an der Phasengrenze sind gleich groß mit jeweils unterschiedlichen Vorzeichen. Für den Fall, dass Marangonikonvektion den Stoffaustausch beeinflusst, kann dagegen die Stoffaustauschrichtung über die Stabilität von minimalen Störungen im Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld entscheiden (siehe Kap. 2.6).

Ein Vergleich der Daten zeigt eine weitgehende Übereinstimmung beider Verläufe der mittleren Konzentrationen und ist ein weiterer Hinweis für das Fehlen von Marangonikonvektion.



Abbildung 5.5: Einfluss der Stofftransportrichtung auf den Verlauf der mittleren dimensionslosen Konzentration im Tropfen

5.2.2 Fluiddynamik der Einzeltropfen

Die experimentellen Daten wurden mit Hilfe der Sedimentationszelle aus Abbildung 3.4 gewonnen. In Abbildung 5.6 ist der Verlauf der Sinkgeschwindigkeit für Tropfendurchmesser von $d_p = 2 - 3,5$ mm Durchmesser dargestellt. Es zeigt sich auch hier im Vergleich mit den numerischen Daten eine gute Übereinstimmung. Lediglich für größere Tropfendurchmesser ab $d_p > 3,5$ mm Durchmesser wird eine zunehmende Abweichung erkennbar. Dieser Befund resultiert aus der Verformung des Tropfens bei größeren Durchmessern, so dass die Annahme der Kugelform nicht mehr gerechtfertigt ist.



Abbildung 5.6: Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen als Funktion des Tropfendurchmessers

Zusätzlich ist in Abbildung 5.6 die mittlere Geschwindigkeit des Tropfens eingetragen, die sich nach dem Modell von Hadamard (1911) ergibt. Die resultierenden Geschwindigkeitswerte entsprechen der Sinkgeschwindigkeit des Tropfens bei Reynoldszahlen $Re \ll 1$. Es wird deutlich, das der Widerstandsbeiwert für Tropfendurchmesser $d_p > 1$ mm zunehmend von den realen Werten abweichen wird.

Um zu prüfen, in welchem Maße Marangonikonvektion die Fluiddynamik beeinflussen kann, wurde zusätzlich dem Tropfen Essigsäure zugegeben und die Geschwindigkeit des Tropfens wiederholt vermessen. Abbildung 5.7 zeigt, dass der überlagerte Stofftransport keinen Einfluss auf das Ergebnis der Messung hat.



Abbildung 5.7: Einfluss des Stofftransports auf die Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen

5.2.3 Entfärbungsversuche

Im letzten Teil der experimentellen Versuchsreihe für Systeme ohne Marangonikonvektion wurden Entfärbungsversuche unternommen. Diese sollen zusätzlich zu den Daten des Verlaufs der mittleren Konzentration und der mittleren Aufstiegsgeschwindigkeit zeigen, dass das Konzentrationsfeld qualitativ mit dem numerisch berechneten Verlauf in Übereinstimmung steht und das Fehlen von Marangonikonvektion bestätigen. Abbildung 5.8 zeigt die Entfärbungsfront nach einer Stoffaustauschzeit von ca. 7 Sekunden.



Abbildung 5.8: Entfärbungsversuch mit Zusatz von Natronlauge und Phenolphthalein (d_p=3,5 mm)

Es wird auch hier die Torusform erkennbar, welche auf Grund der geschlossenen Stromlinien im Inneren des Tropfens entsteht. Die Diffusion der Essigsäure in das Innere des Tropfens erfolgt dabei senkrecht zu der sich entfärbenden Konzentrationsfront der Natronlauge. Ein Vergleich mit den berechneten Stromlinien aus Abbildung 5.4 für einen Tropfendurchmesser von 3,5 mm zeigt Abbildung 5.9. Die weitgehende Übereinstimmung der Form bestätigt auch hier die Richtigkeit der numerischen Rechnung. Eine genaue quantitative Analyse dieses Stofftransportprozesses, bei der zusätzlich der Einfluss der chemischen Reaktion berücksichtigt wird, ist bei Pawelski et al. (2005) zu finden.



Abbildung 5.9: Überlagerung der mit CFD_{oM} berechneten Stromlinien mit der Entfärbungsfront des Natronlauge/ Phenolphthalein Indikators

Zusammenfassend kann zu den Ergebnissen für das System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser festgestellt werden, dass keine Auswirkungen von Marangonikonvektion auf den Stofftransport und die Fluiddynamik beobachtbar sind. Sowohl das numerisch berechnete Geschwindigkeits- als auch das Konzentrationsfeld kann im Vergleich mit den experimentellen Daten zum mittleren Konzentrationsverlauf und der mittleren Sinkgeschwindigkeit in Übereinstimmung gebracht werden. Entfärbungsversuche in diesem System bestätigen außerdem das fehlen jeglicher Fluktuationsbewegungen im Inneren des Tropfens als Hinweis für das Auftreten von Marangonikonvektion.

5.3 Systeme mit Marangonikonvektion

5.3.1 Quantifizierung des Stofftransportes

Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zeigen Stofftransportmessungen aus dem Systemen Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser.



Abbildung 5.10: Dimensionslose mittlere Konzentration des Acetons als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Toluol/Aceton/Wasser



Abbildung 5.11: Dimensionslose mittlere Konzentration des Acetons als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Butylacetat/Aceton/Wasser

Da Toluol und Butylacetat eine geringere Dichte im Vergleich zu Wasser haben, steigt der Tropfen im System auf. Das Aceton wird in diesem Versuch in der dispersen Phase vorgelegt und wird instationär in die kontinuierliche Phase transportiert. Der Tropfendurchmesser betrug in beiden Fällen $d_p = 2$ mm. Auffallend während dieser Versuche war zunächst die instabile Lage des Tropfens im Konus der Stoffaustauschzelle während des Stoffaustauschvorganges. Es wurde eine deutliche instationäre, laterale Bewegung des Tropfens von der Konusmitte hin zur Konuswand beobachtet. Diese Bewegungen führten in einigen Fällen zu einem Wandkontakt des Tropfens.

Aus Abbildung 5.10 und 5.9 geht hervor, dass die übergehenden Massenströme, die eine Reduzierung der mittleren Konzentration der Essigsäure im Tropfen bewirken, bei den experimentell ermittelten Daten deutlich höher liegen, als numerisch mit dem Modell ohne Marangonikonvektion berechnet. Unter der Vermutung, dass Marangonikonvektion die Ursache darstellt, wurde dieser Versuch für verschiedene Konzentrationen an Aceton durchgeführt. Für genügend kleine Anfangskonzentrationen, d.h. genügend kleinen möglichen Konzentrationsänderungen an der Phasengrenze des Tropfens, die einen Gradienten der Grenzflächenspannung an der Phasengrenze induzieren können, muss der Effekt der Marangonikonvektion schwächer werden und schließlich in eine Übereinstimmung mit den numerischen Daten resultieren. Wie in Abbildung 5.10 erkennbar, konnte dieser Effekt im betrachteten Konzentrationsbereich nicht beobachtet werden. Niedrigere Konzentrationsniveaus waren aus messtechnischen Gründen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit realisierbar. Falls Marangonikonvektion die Ursache für den erhöhten Stofftransport darstellt, resultiert aus dieser Beobachtung, dass die kritische Konzentrationsdifferenz für das Auftreten von Marangonikonvektion um Größenordungen niedriger liegt oder die vergleichsweise zur CFD Rechnung höheren Stoffströme eine andere Ursache haben.

Abbildung 5.12 zeigt den numerisch berechneten Einfluss der Reynoldszahl auf den Stofftransport im System Toluol/Aceton/Wasser ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion. Da auch in diesem Fall der Stofftransportwiderstand zum größten Teil im Inneren des Tropfens vorliegt, wirkt sich die schnellere Umströmung des Tropfens nur schwach auf einen verbesserten Stofftransport aus. Dieses Verhalten kann experimentell bestätigt werden, auch wenn die Stoffströme höher sind (siehe Abbildung 5.13) Es liegt die Vermutung nahe, dass auch unter der Annahme des Einflusses von Marangonikonvektion, der Hauptwiderstand im Inneren des Tropfens vorzufinden ist.



Abbildung 5.12: Numerische Berechnung des Einflusses der Reynoldszahl auf den Verlauf der bezogenen Konzentrationsdifferenz c*



Abbildung 5.13: Einfluss der Reynoldszahl auf den Stofftransport am Einzeltropfen

Die eigenen Messdaten zum Stofftransport stehen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen Daten von Henschke und Pfennig (1999). Der von diesem Autor gemessene, ten-

denziell leicht niedrigere Stoffstrom könnte sich darin begründen, dass in diesem Fall technisches Toluol verwendet wurde. Die Wahrscheinlichkeit, dass grenzflächenaktive Substanzen den Stofftransport beeinflussen, ist damit deutlich höher und könnte die gemessenen Unterschiede erklären.

Änderung des Grenzflächenspannungsgradienten

Eine weitere Möglichkeit, bei einem gegebenen Stoffsystem Einfluss auf die Stärke der Marangonikonvektion zu nehmen, besteht in der Änderung des Grenzflächenspannungsgradienten. Abbildung 5.14 zeigt den Verlauf der Grenzflächenspannung im System Toluol/Aceton/Wasser und im System Toluol/Ethylmethylketon/Wasser für verschiedene Konzentrationen der jeweiligen Übergangskomponente. In einem weiteren Versuch wurde dem System Toluol/Aceton/Wasser zusätzlich die Komponente Ethylmethylketon zugegeben, so dass im Gleichgewichtszustand eine Konzentration des Ethylmethylketons von 40 g/L in der wässrigen Phase vorlag. Auch in diesem System wurde der Verlauf der Grenzflächenspannung für verschiedene Acetonkonzentrationen vermessen. Es zeigt sich, dass der Gradient der Grenzflächenspannung für Acetonkonzentrationen gegen 0 g/L kleiner wird.



Konzentration der Übergangskomponente im Wasser [g/L]



Mit Hilfe dieser Vorgehensweise lässt sich der Gradient der Grenzflächenspannung weitgehend ändern, wobei berücksichtigt werden muss, dass sich mit zunehmender Konzentration von Methylethylketon die Stoffeigenschaften der dispersen und der kontinuierlichen Phase ändern und damit eine Vergleichbarkeit mit Daten ohne Ethylmethylketon nicht mehr zulässig ist.

Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der dimensionslosen mittleren Acetonkonzentration für verschiedene Fourierzahlen in einem Tropfen mit einem Durchmesser von $d_p = 2,3$ mm.



Abbildung 5.15: Einfluss der Änderung des Grenzflächenspannungsgradienten auf den Stofftransport im System Toluol/Aceton/Wasser

Mit zunehmender Konzentration von Ethylmethylketon verschlechtert sich der Stofftransport und die Messdaten nähern sich den Ergebnissen der CFD Rechnung ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion an. Da eine Triebkraft der Marangonikonvektion der Grenzflächenspannungsgradient $d\gamma/dc$ ist, wird somit durch diese Zugabe von Ethylmethylketon ihr Einfluss auf den Stofftransport reduziert. Das Experiment bestätigt die Abhängigkeit des Stofftransportes vom Grenzflächenspannungsgradienten. Eine weitere Absenkung des Gradienten sollte schließlich zu einer Übereinstimmung mit dem Ergebnis der CFD Simulation führen. Es wurde aber auf eine weitere Erhöhung der Konzentration von Ethylmethylketon verzichtet, da ab dieser Konzentration eine nennenswerte Änderung der Stoffeigenschaften der kontinuierlichen und dispersen Phase zu erwarten ist, die nicht vom Modell berücksichtigt werden.

Einfluss der Stoffaustauschrichtung

Schließlich wurde der Einfluss der Stoffaustauschrichtung in beiden Systemen für einen Tropfendurchmesser von $d_p = 2,3$ mm untersucht (Abbildung 5.16).



Abbildung 5.16: Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf den Stofftransport im System Butylacetat/Aceton/Wasser

Während man im System Butylacetat/Aceton/Wasser, wie in Abbildung 5.16 dargestellt, eine signifikante Änderung des Stofftransportes feststellen kann, konnte im System Toluol/Aceton/Wasser kein Einfluss nachgewiesen werden (Abbildung 5.17). Auf Grund der komplexen Wechselwirkungen zwischen der Fluiddynamik und des Stoffaustausches am bewegten Einzeltropfen ist eine vollständige Klärung dieses Verhaltens nur auf Basis detaillierter numerischer Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Stoffaustauschrichtung möglich, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden.



Stoffaustauschzeit t [s]

Abbildung 5.17: Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf den Stofftransport im System Toluol/Aceton/Wasser

5.3.2 Fluiddynamik am Einzeltropfen unter dem Einfluss von Marangonikonvektion

Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit

Die Verifizierung des Geschwindigkeitsfeldes mit Hilfe der Messung der mittleren Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen erfolgte zunächst in der kleinen Sedimentationszelle. Hier wurde über eine Weglänge von 273 mm die dazu benötigte Zeit vermessen und die Durchschnittsgeschwindigkeit für unterschiedliche Tropfendurchmesser ermittelt.

Abbildung 5.18 zeigt die erhaltenen Ergebnisse zum System Toluol/Aceton/Wasser. Zunächst wurde die Geschwindigkeit ohne gleichzeitig stattfindenden Stofftransport vermessen ($\Delta c_o = 0 \text{ g/L}$) Hier konnte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem numerischen Modell ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion für Tropfendurchmesser bis 3 mm erzielt werden.



Abbildung 5.18: Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen als Funktion des Tropfendurchmessers

In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluss des überlagerten Stofftransportes untersucht. Schon geringe Mengen des von der dispersen in die kontinuierliche Phase übergehenden Acetons reduzierten die Geschwindigkeit der Tropfen bis auf den halben Wert der Geschwindigkeit ohne übergehenden Stofftransport. Bei sehr hohen Konzentrationen ergibt sich schließlich eine weitere Grenzkurve, welche mit Gleichung (2.21) identisch ist und das Verhalten einer dichtegleichen Kugel mit starrer Phasengrenze beschreibt.

Ähnliche Ergebnisse konnten im System Butylacetat/Aceton/Wasser ermittelt werden. Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis für die Stoffaustauschrichtung $c \rightarrow d$. Während ohne gleichzeitig stattfindenden Stofftransport ($c_0 = 0$ g/L) die Messdaten gut mit der Numerik in Übereinstimmung gebracht werden konnten, reduziert sich auch hier die Geschwindigkeit bis zum Erreichen der Grenzkurve, die auch hier mit Gleichung (2.21) für die starre Kugel deckt. Man kann außerdem feststellen, dass der Effekt vom Tropfendurchmesser abhängt. Dies wird besonders in Abbildung 5.19 bei hohen Anfangskonzentrationen des Acetons (28 – 36 g/L) deutlich. Bei kleinen Durchmessern ($d_p < 2$ mm) liegen die Messpunkte auf der von Gleichung (2.21). Je nach Anfangskonzentrationsdifferenz lösen sich dann die Kurven für größere Tropfendurchmesser von dieser theoretischen Grenzkurve ab.



Abbildung 5.19: Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit von Butylacetattropfen in Wasser für verschiedene

Tropfendurchmesser Stoffaustauschrichtung $c \rightarrow d$



Tropfendurchmesser d_p [mm]

Abbildung 5.20: Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit von Butylacetattropfen in Wasser für verschiedene Tropfendurchmesser, Stoffaustauschrichtung $d \rightarrow c$

Da die hier gemessene mittlere Geschwindigkeit über eine konstante Strecke gemessen wurde, müsste man das Gegenteil erwarten. Kleine Tropfen haben auf Grund ihrer kleineren Aufstiegsgeschwindigkeit für den festgelegten Weg mehr Zeit für den Stoffaustausch und ihre Konzentration nimmt vergleichsweise schneller ab (vgl. Abbildung 5.13.). Damit sollten die Konzentrationsgradienten auf der Phasengrenze und damit die Triebkraft der Marangonikonvektion für kleinere Tropfen eher ihre Wirkung verlieren als für große Tropfen. Aus dem gemessenen Verlauf muss daher vermutet werden, dass bei gleicher Anfangskonzentration der Übergangskomponente der Einfluss der Marangonikonvektion auf die Aufstiegsgeschwindigkeit mit abnehmendem Tropfendurchmesser zunimmt.

Für die umgekehrte Stoffaustauschrichtung von $d \rightarrow c$, wie in Abbildung 5.20 dargestellt, zeigte sich der gleiche Effekt mit dem Unterschied, dass die jeweiligen Acetonkonzentrationen, die eine entsprechende Reduzierung der mittleren Geschwindigkeit des Tropfens bewirken, um den Faktor 2 höher sind. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann nur im Rahmen einer detaillierten numerischen Untersuchung dieses Effektes erhalten werden.

Änderung des Konzentrationsniveaus

Um auszuschließen, dass die Reduktion der Aufstiegsgeschwindigkeit nicht durch grenzflächenaktiver Substanzen hervorgerufen wird, welche sich in geringen Spuren in der Übergangskomponente befinden könnten, wurde der Versuch aus Abbildung 5.18 für unterschiedliche Konzentrationsniveaus wiederholt. Diesem Versuch liegt der Gedanke zu Grunde, dass die Änderung der Aufstiegsgeschwindigkeit nicht abhängig von der Konzentration der Übergangskomponente ist (und damit von der Konzentration des Tensides) sondern lediglich von der Konzentrationsänderung im Tropfen abhängt, die eine Änderung der Grenzflächenspannung an der Phasengrenze bewirken kann.

Abbildung 5.21 zeigt den Einfluss der Anfangskonzentration des Acetons im Tropfen auf die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit des Tropfens. Im System Toluol/Aceton/Wasser wurde in der kontinuierlichen Phase eine Acetonkonzentration von 5,93 g/L vorgelegt. Dies entspricht einer korrespondierenden Gleichgewichtskonzentration im Tropfen für m = 0,63 von 3,7 g/L Aceton in der Toluolphase. Bei einer Acetonkonzentration der dispersen Phase von 0 g/L findet der Stofftransport von der kontinuierlichen in die disperse Phase statt. Erhöht man die Anfangskonzentration im Tropfen und verringert damit die übergehenden Massenströme am Tropfen, lässt sich auch eine Erhöhung der Aufstiegsgeschwindigkeit beobachten. Die Maximalgeschwindigkeit wird genau bei 3,7 g/L Aceton im Tropfen erreicht, d.h. ohne gleichzeitig

stattfindenden Stofftransport. Eine weitere Erhöhung der Acetonkonzentration dreht die Stofftransportrichtung um. Die Geschwindigkeit des Tropfens reduziert sich wieder und bei genügend hohen Konzentrationen nähert sich die Kurve dem Grenzwert für die starre Kugel an. Mit diesem Versuch wird der Einfluss grenzflächenaktiver Substanzen, die eine Immobilisierung der Phasengrenze verursachen ausgeschlossen.



Abbildung 5.21: Einfluss des Konzentrationsniveaus auf die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen

Eine Erhöhung des Konzentrationsniveaus in der kontinuierlichen Phase führte zu ähnlichen Ergebnissen. Die Änderung der Aufstiegsgeschwindigkeit mit der Acetonkonzentration wird mit steigendem Konzentrationsniveau geringer. Dies ist ein weiterer wichtiger Hinweis für Marangonikonvektion, da mit zunehmender Acetonkonzentration im System der Gradient der Grenzflächenspannung abnimmt (siehe Abbildung 5.14). Zum Vergleich ist in Abbildung 5.21 eine Kurve für das System Butylacetat/Aceton/Wasser eingetragen. Der Gradient der Grenzflächenspannung ist in diesem System geringer als im System Toluol/Aceton/Wasser. Damit ist auch die Änderung der Aufstiegsgeschwindigkeit mit der Acetonkonzentration am geringsten.

Einfluss von Tensiden

Da der Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen bei diesen Experimenten nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Molenkamp, 1998) soll anhand eines Tensides geklärt werden, bei welchen Konzentrationen diese Rückwirkung auf die Geschwindigkeit zu erwarten ist. Abbildung 5.22 zeigt die Aufstiegsgeschwindigkeit von Toluoltropfen in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen von SDS für drei verschiedene Tropfendurchmesser.

SDS Konzentrationen von 10⁻⁵ mol/L erwiesen sich als ausreichend, um die Geschwindigkeit auf die Geschwindigkeit der Kugel mit starrer Phasengrenze zu reduzieren. Diese Beeinflussung der Fluiddynamik kann auf Grund eines instationären Adsorptionsprozesses des Tensides zeitlich abhängig sein.





Abbildung 5.22: Einfluss von SDS auf die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit von Einzeltropfen in einer Sedimentationszelle von 273 mm Höhe

Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit

Die Messung der mittleren Geschwindigkeit der Tropfen im System Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser zeigte, dass die Aufstiegsgeschwindigkeit in beiden Systemen von der gewählten Anfangskonzentrationsdifferenz abhängt. Da sich diese Konzentrationsdifferenz im Laufe des Stofftransportprozesses stetig verringert, muss diese Rückwirkung auf die Aufstiegsgeschwindigkeit nach Ablauf einer definierten Stoffaustauschzeit zum Erliegen kommen. D. h. nach einer Stoffaustauschzeit, bei der eine kritische Konzentrationsdifferenz unterschritten wird, muss die Geschwindigkeit des Tropfens mit der Maximalgeschwindigkeit eines beweglichen Tropfens übereinstimmen.

Dieser Zusammenhang wurde experimentell in der großen Sedimentationszelle, wie in Kap. 3 dargestellt, vermessen, um genügend große Stoffaustauschzeiten realisieren zu können. Das Ziel dieser Messung besteht in der Bestimmung einer kritischen Konzentrationsdifferenz, ab der eine Rückwirkung des Stofftransports auf die Aufstiegsgeschwindigkeit nachweisbar ist.

Abbildung 5.23 zeigt die gemessene Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit als Funktion der Aufstiegszeit.



Abbildung 5.23: Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit von Toluoltropfen in Wasser bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Aceton

Der Tropfendurchmesser beträgt 2 mm, die Stofftransportrichtung ist von der dispersen Phase in die kontinuierliche Phase gerichtet. Für geringe Stoffaustauschzeiten bewegt sich der Tropfen zunächst annähernd mit der Geschwindigkeit einer dichtegleichen Kugel mit starrer Phasengrenze. In Abhängigkeit von der gewählten Anfangskonzentration von Aceton im Tropfen beschleunigt der Tropfen schließlich auf seine Maximalgeschwindigkeit, die der Geschwindigkeit des numerischen Modells entspricht, bei der keine Marangonikonvektion berücksichtigt wurde. Je höher die gewählte Anfangskonzentrationsdifferenz zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung gewählt wurde, desto länger wird vom Tropfen die Geschwindigkeit der starren Kugel beibehalten. Stofftransportmessungen (vgl. Abbildung 5.13) zeigen, dass bei dem gewählten Tropfendurchmesser die kritische Konzentrationsdifferenz, bei der noch eine anfängliche Reduktion der Aufstiegsgeschwindigkeit detektiert werden konnte, ca. 1 g/L Aceton beträgt.

Abbildung 5.24 zeigt den gleichen Versuch mit dem System Butylacetat/Aceton/Wasser. Auch in diesem System konnte ein ähnliches Verhalten gemessen werden. Die kritischen Konzentrationsdifferenzen für die Rückwirkung auf die Fluiddynamik sind hier im Vergleich mit dem System Toluol/Aceton/Wasser um eine Größenordnung höher. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da der Grenzflächenspannungsgradient in diesem Stoffsystem bei gleicher Acetonkonzentration geringer ist.



Abbildung 5.24: Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit von Butylacetattropfen in Wasser bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Aceton

5.3.3 Kopplung des Stoffaustausches mit der Fluiddynamik am Einzeltropfen

Mit Hilfe der Daten zum Stofftransport aus Abbildung 5.11 und Abbildung 5.10 und den Daten zur instationären Aufstiegsgeschwindigkeit lassen sich den instationären Aufstiegsgeschwindigkeiten die korrespondierenden mittleren Konzentrationsdifferenzen der Übergangskomponente Aceton zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung zuordnen.



Abbildung 5.25: Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit als Funktion der mittleren Konzentration im Tropfen

Abbildung 5.25 stellt den Verlauf der instationären Aufstiegsgeschwindigkeit als Funktion der treibenden Konzentrationsdifferenz in den beiden betrachteten Systemen für alle experimentell untersuchten Anfangskonzentrationen dar. Für die jeweiligen Stoffsysteme wird erkennbar, dass die Graphen der instationären Aufstiegsgeschwindigkeit einen annähernd gleichen Verlauf aufweisen. Daraus ergibt sich, dass die Änderung der Geschwindigkeit stets bei der gleichen, vom Stoffsystem abhängigen, mittleren treibenden Konzentrationsdifferenz erfolgt. Im System Toluol/Aceton/Wasser liegt diese kritische Konzentration in einem Bereich von 1 g/L. Bei niedrigeren Konzentrationen verringert sich der Einfluss des Stofftransports auf die Fluiddynamik deutlich. Im System Butylacetat/Aceton/Wasser liegt die kritische Konzentrationsdifferenz dagegen bei ca. 10 g/L.

Experimentelle Untersuchungen im System Toluol/Aceton/Wasser von Wegener et al. (2007), die während der Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlicht wurden, bestätigen den gemessenen Konzentrationsbereich. Die Autoren untersuchten die Acetonkonzentration, bei welcher der Toluoltropfen beginnt, von der Geschwindigkeit einer dichtegleichen Kugel mit starrer Phasengrenze zu höheren Geschwindigkeiten zu beschleunigen. Als Konzentrationsbereich wurde eine Konzentration des Acetons von 0,2 - 0,5 g/L angegeben. Die experimentell gefundenen Ergebnisse zeigen die direkte Kopplung des Stoffübergangverhaltens mit der Fluiddynamik der Tropfen, was ein deutlicher Hinweis für die Marangonikonvektion als Ursache darstellt. Die dargestellten mittleren Konzentrationen im Tropfen stehen in direkter Beziehung zu den Konzentrationen der Übergangskomponente an der Phasengrenze, die wiederum Grenzflächespannungsunterschiede induzieren. Offensichtlich ist eine minimale Änderung der Grenzflächenspannung notwendig, um einen messbaren Einfluss auf die Aufstiegsgeschwindigkeit zu bewirken.

Im Vergleich mit den Stofftransportdaten zeigt sich, dass in dem Konzentrationsbereich, in dem keine Rückkopplung auf die Aufstiegsgeschwindigkeit mehr nachweisbar ist, weiterhin ein deutlich verbesserter Stofftransport gegenüber den CFD Daten ohne Marangonikonvektion feststellbar ist. Inwiefern hier die Messapparatur für die Bestimmung des Stofftransportes (veränderte Strömungsprofile durch Konusform) sich auf die Sensibilität bezüglich der Grenzflächenspannungseffekte auswirkt, konnte in dieser Arbeit nicht abschließend ermittelt werden. In Kap. 6 werden hierzu noch einige Erläuterungen über mögliche Ursachen weitergehend erörtert.

5.3.4 Entfärbungsversuche

Vorversuche zum Stofftransport und zur Fluiddynamik

Um einen besseren Einblick in die Vorgänge im Inneren des Tropfens zu gewinnen, werden auch für Systeme mit Marangonikonvektion zusätzlich Entfärbungsversuche unternommen. Ein Vergleich mit den Entfärbungsversuchen für Systeme ohne Marangonikonvektion soll klären, welchen Einfluss dieser Grenzflächeneffekt auf das instationäre Konzentrationsfeld hat.

Da für das System Toluol/Aceton/Wasser und Butylaceton/Aceton/Wasser keine geeigneten Entfärbungsreaktionen gefunden werden konnten, wurde ein weiteres Stoffsystem Wasser/Essigsäure/Toluol für eine Untersuchung herangezogen. Auch in diesem System wurde eine Kopplung des Stofftransports mit der Relativgeschwindigkeit des Tropfens zu seiner Umgebung beobacht. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Detail bei Köhler (2003) dargestellt.

Hinsichtlich der Fluiddynamik werden für dieses Stoffsystem exemplarisch einige instationäre Geschwindigkeitsmessungen durchgeführt.



Abbildung 5.26: Instationäre Sinkgeschwindigkeit von Wassertropfen in Toluol (kontinuierliche Phase) beim Stoffübergang der Essigsäure von der dispersen in die kontinuierliche Phase

Abbildung 5.26 zeigt die Fallgeschwindigkeit von Essigsäure beladenen Wassertropfen für zwei verschiedene Tropfendurchmesser. Ohne Einfluss von Stofftransport, d.h. bei einer treibenden Konzentrationsdifferenz von 0 mol/L, zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Sinkgeschwindigkeit über die Zeit. Dies ist auf eine Anlagerung von grenzflächenaktiven Substanzen an die Phasengrenze erklärbar, die auch nach mehrmaligen Versuchen in der gleichen Größenordnung Einfluss auf die Messung hatte. Für höhere treibende Konzentrationsdifferenzen zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie es schon bei den Systemen Toluol/Aceton/Wasser oder Butylacetat/Aceton/Wasser beobachtet wurde. Nach einer reduzierten Geschwindigkeit, die der Geschwindigkeit der starren Kugel entspricht, beschleunigt der Tropfen nach einer bestimmten Zeit auf seinen Maximalwert, der in diesem System allerdings durch den Einfluss von Verunreinigungen zeitabhängig ist. Auffällig ist aber, dass insbesondere bei dem vermessenen Tropfendurchmesser von 1,5 mm beide Kurven, diejenigen mit Stofftransport im Vergleich mit den Daten ohne Stofftransport, nach einer bestimmten Stoffaustauschzeit zusammenfallen.

Es wird weiterhin erkennbar, dass kleinere Tropfen für die Beschleunigung auf ihren Maximalwert fast den gleichen Zeitraum benötigen. Unter der Voraussetzung, dass der Stofftransport auf Grund der Geometrie in der gleichen Zeit zu einer geringeren mittleren Konzentrationsdifferenz führt, lässt dies die gleiche Schlussfolgerung schon in Abschnitt 5.3.2 dargestellt zu - die Änderung der Grenzflächenspannung hat auf kleinere Tropfen einen größeren Einfluss. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die Auftriebskraft für größere Tropfen mit der dritten Potenz des Durchmessers zunimmt und der an einer Fläche ($\sim d_p^2$) wirkenden Grenzflächenkraft, Marangonikonvektion entgegenwirkt.

Bezüglich des Stofftransportes zeigte sich für das betrachtete Stoffsystem eine starke Abhängigkeit von der Stofftransportrichtung. In Abbildung 5.27 ist die dimensionslose Konzentrationsdifferenz nach einer Stoffaustauschzeit von 1,7 Sekunden für verschiedene Anfangskonzentrationen dargestellt.



treibende Konzentrationsdifferenz [mol/L]

Abbildung 5.27: Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf den Stoffaustausch im System Toluol/Essigsäure/Wasser

Während für eine Stoffaustauschrichtung von der dispersen in die kontinuierliche Phase keine Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz nachgewiesen werden konnte, zeigt sich für die umgekehrte Stoffaustauschrichtung, dass ab einer treibenden Konzentrationsdifferenz von 0,05 mol/L Essigsäure eine deutliche Verbesserung des Stofftransportes nachweisbar wird. Auf eine numerische Nachrechnung dieser experimentellen Ergebnisse wurde verzichtet, da ein zu starker Einfluss durch grenzflächenaktive Substanzen festgestellt werden musste, die eine quantitative Gegenüberstellung der Daten unter diesen Randbedingungen nicht mehr zulässig machen würde.

Nachdem experimentell die gleichen Phänomene festgestellt werden konnten, wie in den Systemen Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser wurden schließlich Entfärbungsversuche unternommen, die in Vergleich mit Abbildung 5.8 zeigen sollen, in welcher Weise Marangonikonvektion das Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld beeinflusst. Abbildung 5.28 zeigt eine Momentaufnahme für einen Wassertropfen in Toluol/Essigsäure. Es wird ersichtlich, dass die bisher bekannte Torusform im Tropfen durch innere Fluktuationen vollständig zerstört wird.



Abbildung 5.28: Entfärbungsversuch im System Toluol/Essigsäure/Wasser für einen Tropfendurchmesser von 2,5 mm

Die Limitierung des Stofftransportes durch Diffusion der Essigsäure zum Zentrum des Torusringes ist aufgehoben, was eine erhebliche Steigerung der übergehenden Massenströme erklärbar macht. Auf Grund der ähnlichen Stoffparameter zu den Systemen Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser kann in diesen Systemen auf ein ähnliches Verhalten geschlossen werden.

Es zeigt sich außerdem, dass trotz der starken Fluktuationen an der Grenzfläche die Form des Tropfens vollständig erhalten bleibt, d.h. die Annahme der Kugelform für die in dieser Arbeit betrachteten Änderungen der Grenzflächenspannung auch unter dem Einfluss der Marangonikonvektion gerechtfertigt ist.
6 Numerische Ergebnisse

Im letzten Teil dieser Arbeit sollen die numerisch erhaltenen Ergebnisse, welche auf Basis der Modellgleichungen aus Kap. 4 mit Hilfe des kommerziellen CFD Codes STAR CD erhalten wurden, dargestellt werden. Um eine Verifizierung der numerisch erhaltenen Daten mit experimentellen Ergebnissen ermöglichen zu können, werden die Systeme Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser für einen Vergleich herangezogen.

6.1 Stofftransport unter dem Einfluss der Marangonikonvektion

Zunächst werden die numerischen Daten bezüglich des instationären Konzentrationsfeldes eines Tropfens und seiner Umgebung zum Stoffsystem Toluol/Aceton/Wasser für einen Tropfendurchmesser von 2 mm vorgestellt, um die wirkenden Stoff- und Impulstransportmechanismen qualitativ beschreiben zu können. In den weiteren Abschnitten sollen die erhaltenen Ergebnisse anhand des instationären Verlaufs der Sherwoodzahl, der Abnahme der mittleren Konzentration der Übergangskomponente im Tropfen sowie der vom Stofftransport beeinflussten Tropfengeschwindigkeit quantitativ dargestellt und mit experimentellen Daten verglichen werden.

6.1.1 Das instationäre Konzentrationsfeld unter dem Einfluss von Marangonikonvektion

Die folgenden Ergebnisse wurden mit Hilfe des numerischen Gitters 1 mit niedriger Zellzahl (siehe Abschnitt 4.5) erhalten, um in realisierbaren Zeitabschnitten eine numerische Lösung zu erhalten, die eine Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten zulässt. Die Zeitschrittweite wird variabel eingestellt und liegt im Durchschnitt bei 10⁻⁵ Sekunden. Hierbei kann mit der eingesetzten Hardware eine maximale Stoffaustauschzeit von 10 bis 15 Sekunden in ca. 7 - 9 Tagen Rechenzeit realisiert werden.

Die Stoffaustauschrichtung wird von der dispersen Phase (Toluol) in die kontinuierliche Phase (Wasser) mit einer Anfangskonzentration des Acetons im Tropfen von 0,5 g/L gewählt. Als Anfangsbedingung für das Geschwindigkeitsfeld soll zunächst ein ruhender Tropfen angenommen werden, welcher auf Grund der geringeren Dichte gegenüber der wässrigen Phase einer Beschleunigungskraft entgegen dem Schwerefeld der Erde ausgesetzt ist. Da zu diesem Zeitpunkt am ruhenden Tropfen das Konzentrationsfeld lediglich durch Diffusion in alle Richtungen gleichmäßig ausbildet ist, können an der Tropfengrenzfläche zunächst keine Konzentrationsgradienten ausgebildet werden, welche Marangonikonvektionen induzieren. Für Zeiten t > 0 beschleunigt der Tropfen in Richtung des Wertes seiner Maximalgeschwindigkeit, die sich aus dem Gleichgewicht der Reibungs-, Druck- und Auftriebskräfte ergibt.

Nach einer Stoffaustauschzeit von ca. 0,03 Sekunden entstehen auf Grund des lokal unterschiedlich ausgebildeten Stofftransports des Acetons an der Phasengrenzfläche Konzentrationsgradienten, welche genügend große Schubspannungen induzieren, um erste wirbelartige Strukturen in den Flüssigphasen auszubilden. Diese Wirbelstrukturen transportieren die vom Aceton abgereicherte Phase in das Innere des Tropfens (siehe Abbildung 6.1, t = 0,03)

Auf Grund der bestehenden Symmetrieannahme bildet sich der größte Konzentrationsgradient am hinteren Staupunkt des Tropfens aus, da dort eine Erneuerung der Konzentration durch angrenzende Bereiche vergleichsweise schlecht erfolgen kann. Somit wird in dieser Zone eine besonders stark ausgebildete Tangentialkraft an der Phasengrenze induziert, welche schließlich in einer Phasengrenzflächenbewegung und damit in einem dort erhöhten Stofftransport resultiert (siehe Abbildung 6.1, t = 0,06).

Die Konzentrationsschlieren werden durch die anfänglich einsetzende interne Zirkulation in das Innere des Tropfens transportiert und gelangen am hinteren Staupunkt des Tropfens wiederholt in die Umgebung der Phasengrenze (siehe Abbildung 6.1, t = 0,1).

Die antransportierten Fluidelemente weisen Konzentrationsunterschiede auf, verstärken die Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze und erhöhen damit die Intensität der Fluktuationsbewegungen durch Marangonikonvektion. Der sich anfänglich ausbildende Torus wird durch die einsetzende Marangonikonvektion zunehmend zerstört, so dass die Strömung im Inneren des Tropfens nahezu vollständig durch die Fluktuationen auf Grund von Marangonikonvektion bestimmt wird. Die Fluktuationen reichen dabei bis zu den Kernbereichen des Tropfens und durchmischen diesen nahezu vollständig. (siehe Abbildung 6.1, t = 0,3)

Die Ausbildung einer Vielzahl kleinerer Zirkulationszellen bewirkt, dass die Bewegung an der Phasengrenze keine bevorzugte Richtung mehr ausbildet. Daraus wird ersichtlich, dass die

Aufstiegsgeschwindigkeit des Tropfens durch die an ihm wirkenden Kräfte stark beeinflusst wird. Eine quantitative Auswertung erfolgt in den nächsten Abschnitten.



Abbildung 6.1: Konzentrationsfeld des Acetons in einem Toluoltropfen nach verschiedenen Stoffaustauschzeiten, $d_p = 2 \text{ mm}, d \rightarrow c$

Die Summe der an der Phasengrenze angreifenden Kräfte steht im Gleichgewicht mit der Auftriebskraft und bestimmt die Beschleunigung bzw. die Endgeschwindigkeit des Tropfens. Dies wurde in der Simulation dahingehend berücksichtigt, dass mit Hilfe der Gleichung (4.23) der Wert der Geschwindigkeit am Inlet nach jedem Schritt der berechneten Aufstiegsgeschwindigkeit entsprechend angepasst wird.

6.1.2 Verlauf der Sherwoodzahl

System Toluol/Aceton/Wasser



Abbildung 6.2: Verlauf der mittleren Sherwoodzahl als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Toluol/Aceton/Wasser, $d_p = 2 \text{ mm}, d \rightarrow c$

In Abbildung 6.2 ist der Verlauf der Sherwoodzahl als Funktion der Stofftransportzeit für zwei verschiedene Anfangskonzentrationsdifferenzen dargestellt. Während für die kleinste gewählte Anfangskonzentrationsdifferenz von 0,05 g/L der Stofftransport sich ähnlich der Stofftransportcharakteristik ohne Marangonikonvektion verhält und gegen ein stationäre Sherwoodzahl von $Sh \rightarrow 30$ konvergiert, löst sich der Kurvenverlauf mit einer anfänglichen Konzentrationsdifferenz von 0,5 g/L nach 0,03 Sekunden ab und oszilliert zunächst um einen Mittelwert der Sherwoodzahl von Sh = 80. Nach 20 Sekunden nähert sich der Konzentrationsverlauf wieder dem stationären Endwert von Sh = 30. Diese Sherwoodzahl ist höher als es theoretisch maximal möglich wäre, da bei unendlich schneller Zirkulation im Tropfen ($Pe \rightarrow \infty$) lediglich eine Sherwoodzahl von 17,7 erreichbar wird. Die sich ergebende Differenz zu Sh = 30 lässt sich leicht mit der für dieses Gitter zu berücksichtigenden numerischen Diffusion erklären. Durch die vergleichsweise grobe Gitterstruktur im Inneren des Tropfens treten

numerisch bedingte Mischungseffekte senkrecht zu den Stromlinien des Tropfens auf, die eine scheinbare Erhöhung des Stofftransportes bewirken. Eine Verbesserung der numerisch erhaltenen Ergebnisse lässt sich mit einer höheren Auflösung der Zellen in diesem Bereich leicht erhalten, wie dies schon in Kap. 4 dargestellt wurde. Da dies aber für die hier betrachteten Simulationen einen unverhältnismäßig großen Rechenaufwand bedeuten würde, wurde in dieser Arbeit davon abgesehen, um sich auf die mit dem Gitter 1 erhaltenen grundsätzlichen Aussagen zu beschränken.

Wie in Abbildung 6.3 dargestellt, liefert eine weitere Erhöhung der Anfangskonzentrationsdifferenz des Acetons größere Sherwoodzahlen im betrachteten Zeitbereich. Auf Grund der hohen Rechenzeiten für diese Simulationen, welche sich aus den für zunehmende Marangonikonvektionen abnehmenden Zeitschrittweiten ergibt, musste für diesen Konzentrationsbereich die Simulation nach 10 Sekunden abgebrochen werden.



Abbildung 6.3: Instationärer Verlauf der mittleren Sherwoodzahl für Anfangskonzentrationsdifferenzen von 5 g/L und 50 g/L

Auf Grund des gewählten Gitters kann auf Basis der Linearisierung des Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze in dieser Simulation lediglich eine maximale Sherwoodzahl von Sh = 510 numerisch abgebildet werden. Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze hat dann, beschränkt durch die Dicke der Zellen in diesem Bereich, seinen Maximalwert erreicht. Daher wurde von einer Simulation mit höheren Anfangskonzentrationsdifferenzen abgesehen, da die Ergebnisse den daraus resultierenden maximalen Stofftransport nicht abbilden können.

Weiterhin wird ein Vergleich mit experimentellen Daten in diesem Konzentrationsbereich unzulässig, da durch den Stoffübergang des Acetons eine erhebliche Volumenänderung resultieren würde, welche das hier verwendete Modell nicht beschreiben kann.

System Butylacetat/Aceton/Wasser

Die numerisch erhaltenen Ergebnisse zum System Butylacetat/Aceton/Wasser sind ähnlich denjenigen des Systems Toluol/Aceton/Wasser (siehe Abbildung 6.4). Es zeigt sich aber, dass die minimale Anfangskonzentrationsdifferenz des Acetons, welche eine Erhöhung der übergehenden Stoffströme durch Marangonikonvektion bewirken würde, deutlich höher liegt. Bis zu einer Konzentrationsdifferenz von 0,85 g/L konnte kein Einfluss durch Marangonikonvektion nachgewiesen werden. Bei höheren Konzentrationsdifferenzen wird eine Fluktuation der Sherwoodzahl beobachtbar, welche nach ca. 15 Sekunden auf eine stationäre Sherwoodzahl von Sh = 28 abfällt. Der Einfluss der numerischen Diffusion wird somit auch hier erkennbar.



Abbildung 6.4: Instationärer Verlauf der mittleren Sherwoodzahl im System Butylacetat/Aceton/Wasser

Ein Vergleich mit experimentellen Daten zur kritischen Konzentrationsdifferenz der Übergangskomponente, ab welcher eine Rückwirkung der Marangonikonvektion auf die Aufstiegsgeschwindigkeit des Tropfens messbar wurde (vgl. Abschnitt 5.3.3) zeigt, das in Übereinstimmung mit den hier erhalten numerischen Daten die Sensitivität des Systems Toluol/Aceton/Wasser auf Marangonikonvektion gegenüber dem System Butylacetat/Aceton/Wasser um eine Faktor 10 höher ist. Ursache für dieses Verhalten ist der unterschiedliche Grenzflächenspannungsgradient bezüglich des Acetons, der im System Butylacetat/Aceton/Wasser geringer ist und somit bei gleichen Konzentrationsdifferenzen entlang der Phasengrenze geringere Änderungen der Grenzflächenspannung verursacht.

6.1.3 Instationärer Verlauf der mittleren Konzentration

Toluol/Aceton/Wasser

Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der numerisch ermittelten mittleren Konzentration des Acetons im Tropfen als Funktion der Stoffaustauschzeit für bestimmte Anfangskonzentrationsdifferenzen.



Abbildung 6.5: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der experimentell ermittelten mittleren Acetonkonzentration im Tropfen mit numerischen Daten im System Toluol/Aceton/Wasser

Zum Vergleich werden die experimentellen Daten aus Abschnitt 5.3 gegenübergestellt. Während für kleine Konzentrationen der zeitliche Konzentrationsabfall des Acetons noch wesentlich geringer ausfällt als experimentell ermittelt, nähert sich die numerisch berechnete Kurve mit steigender Konzentrationsdifferenz den experimentell ermittelten Werte an und führt erst bei Anfangskonzentrationen von 5 g/L zu einer annähernden Übereinstimmung. Damit zeigt sich, dass zwar die Grenzflächeneffekte durch Marangonikonvektion in der Lage sind, die experimentell ermittelten Effekte zu beschreiben, die numerischen Berechnungen aber für vergleichbare Konzentrationsdifferenzen noch zu niedrige Stoffströme vorhersagen.

Butylacetat/Aceton/Wasser

Einen ähnlichen Verlauf für das Verhalten der instationären mittleren Konzentration im Tropfen zeigt Abbildung 6.6 für das Stoffsystem Butylacetat/Aceton/Wasser. Simuliert wurden Konzentrationen in einem Bereich von 0,85 g/L bis 85 g/L. Auch hier zeigt sich, dass für hohe Konzentrationsdifferenzen ähnlich hohe Stoffströme, wie im Experiment berechnet werden. Für niedrige Konzentrationsdifferenzen von 8,5 g/L sind die übergehenden Stoffstrome dagegen vergleichsweise zu gering.



Abbildung 6.6: Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen für das Stoffsystem Butylacetat/Aceton/Wasser, $d_p = 2$ mm,

6.2 Fluiddynamik unter dem Einfluss von Marangonikonvektion

Toluol/Aceton/Wasser

Abbildung 6.7 stellt den instationären Verlauf der Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit als Funktion der Stoffaustauschzeit für die jeweils gewählten Anfangskonzentrationsdifferenzen dar. Während für eine Minimalkonzentration von 0,05 g/L der Tropfen seine Maximalgeschwindigkeit von 78 mm/s nach ca. einer Sekunde erreicht hat, zeigt sich für eine Konzentrationsdifferenz von 0,5 g/L eine Ablösung der Kurven und eine starke Schwankung der instationären Geschwindigkeit um eine mittlere Geschwindigkeit, welche der einer starren Kugel entspricht. Nach einer Stoffaustauschzeit von ca. 12 Sekunden wird schließlich ein mittleres Konzentrationsniveau im Tropfen erreicht, bei dem die induzierten Marangonikonvektionen nicht mehr in der Lage sind, die durch die Auftriebskraft hervorgerufenen Geschwindigkeitsfluktuationen zu überlagern. Der Tropfen erreicht schließlich eine Endgeschwindigkeit, welcher der Geschwindigkeit eines Tropfens ohne Einfluss von Marangonikonvektion entspricht.



Abbildung 6.7: Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeit des Tropfens im System Toluol/Aceton/Wasser

Der numerisch bestimmte zeitliche Verlauf der Aufstiegsgeschwindigkeit des Tropfens unter dem Einfluss von Marangonikonvektion stimmt qualitativ mit den experimentellen Daten überein (vgl. Abbildung 5.23). Die reduzierte Geschwindigkeit des Tropfens resultiert aus den durch Konzentrationsschwankungen an der Phasengrenze verursachen Geschwindigkeitsfluktuationen an der Phasengrenze. Da diese Fluktuationen keine Vorzugsrichtung besitzen, verhält sich die Phasengrenze hinsichtlich der Summe aller Geschwindigkeitsvektoren ähnlich wie eine starre Wand, wenngleich auch der Stoffaustausch wesentlich erhöht ist. Der Konzentrationsbereich, ab welchem dieses Verhalten numerisch vorhergesagt wird, ist vergleichsweise zu klein. Eine mögliche Ursache könnte darin begründet sein, dass auf Grund des zweidimensionalen Gitters sowohl das Geschwindigkeits- als auch das Konzentrationsfeld noch ungenügend genau abgebildet werden. Ferner ist in zu prüfen, inwiefern die erhaltene Lösung gitterabhängig ist.

Butylacetat/Aceton/Wasser

Im System Butylacetat/Aceton/Wasser zeigt sich, wie in Abbildung 6.8 dargestellt, ein zum System Toluol/Aceton/Wasser vergleichbares Verhalten der Aufstiegsgeschwindigkeit, nur dass in diesem System auf Grund des kleineren Gradienten der Grenzflächenspannung der Einfluss der Marangonikonvektion erst bei höheren Anfangskonzentrationen sichtbar wird.



Abbildung 6.8: Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeit des Tropfens für Anfangskonzentrationen von 0,85 g/L und 8,5 g/L im System Butylacetat/Aceton/Wasser

In Abbildung 6.9 ist zusätzlich der Verlauf der gemittelten Aufstiegsgeschwindigkeit über eine Strecke von 273 mm ausgewertet, um einen Vergleich mit den experimentellen Daten aus Kap. 3 herzustellen. Es wird deutlich, dass für die gewählte Lauflänge der Einfluss der anfänglichen Beschleunigung des Tropfens vernachlässigbar ist. Unter der Annahme, dass das Verhalten des Tropfens sich so verhält, wie numerisch bestimmt, können aus den experimentell ermittelten Daten (siehe Abbildung 5.18) weitere Schlussfolgerungen gezogen werden.

1. Die Geschwindigkeit der starren Kugel ist für alle Tropfendurchmesser unter dem Einfluss der Marangonikonvektion eine untere Grenzgeschwindigkeit

- Mit abnehmenden Tropfendurchmesser verringert sich die kritische Konzentrationsdifferenz, ab der eine Rückwirkung der Marangonikonvektion auf die Aufstiegsgeschwindigkeit messbar wird
- Die Stoffaustauschrichtung hat auf diesen Effekt in beiden Systemen keinen großen Einfluss (s. Abschnitt 5.3)



zurückgelegter Weg s [mm]

Abbildung 6.9: Verlauf der mittleren Geschwindigkeit eines Butylacetattropfens als Funktion des zurückgelegten Weges bei unterschiedlichen Acetonkonzentrationen

6.2.1 Zusammenhang zwischen Aufstiegsgeschwindigkeit und Stofftransport

Wie in Kap. 5 dargestellt, konnte experimentell ein Zusammenhang zwischen der Aufstiegsgeschwindigkeit und der mittleren Konzentrationsdifferenz im Tropfen hergestellt werden. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden mit den numerisch erhaltenen Daten hergestellt und schließlich mit experimentellen Daten verglichen werden. Abbildung 6.10 zeigt die numerisch erhaltenen Daten für die Stoffsysteme Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser im Vergleich. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt sich, dass bedingt durch die unterschiedlichen konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannungen der beiden Systeme, für Toluol/Aceton/Wasser eine Änderung der Geschwindigkeit bei um eine Größenordnung niedrigeren Acetonkonzentrationen erreicht wird. Der Abfall der Geschwindigkeit bei einer entsprechenden mittleren Acetonkonzentration im Tropfen erfolgt im annähernd gleichen Konzentrationsbereich. Der von Wegener et al. (2007) angegebene Bereich von 0,2-0,5 g/L für den Übergangsbereich vom Verhalten der starren Kugel hin zu höheren Geschwindigkeiten im System Toluol/Aceton/Wasser stimmt ebenfalls mit den eigenen numerischen Daten überein.



Abbildung 6.10: Vergleich der numerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten zur Abhängigkeit der Aufstiegsgeschwindigkeiten von der treibenden Konzentrationsdifferenz des Acetons

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass numerisch der Zusammenhang zwischen Marangonikonvektion und Aufstiegsgeschwindigkeit bestätigt werden konnte. Außerdem zeigt sich, dass der Tropfen sich unter dem Einfluss von Marangonikonvektion bezüglich der Aufstiegsgeschwindigkeit wie ein Tropfen mit starrer Phasengrenze verhält. Dieses Verhalten wird durch die ungerichtete Bewegung von Geschwindigkeitsfluktuationen an der Phasengrenze hervorgerufen. Während numerisch der Einfluss der Marangonikonvektion nach Erreichen der Maximalgeschwindigkeit verschwindet und damit der Stofftransport dem eines Tropfens ohne Einfluss von Marangonikonvektion entspricht, zeigt sich aus dem Vergleich mit experimentellen Daten, dass selbst für wesentlich kleinere Konzentrationsdifferenzen, bei denen kein Einfluss auf die Aufstiegsgeschwindigkeit messbar war, immer noch erhöhte Stoffströme im Vergleich zu den numerisch ermittelten Daten feststellbar waren. Es konnte daher keine Übereinstimmung der experimentellen und numerischen Daten für niedrige Konzentrationsdifferenzen der Übergangskomponente Aceton gefunden werden. Als Ursache für die Differenzen, welche zwischen den experimentellen und den numerischen Daten aufgezeigt werden, können die folgenden Punkte in Betracht gezogen werden:

- Geschwindigkeitsfluktuationen in der Stoffaustauschzelle: Diese können durch Schwankungen, welche von der Zahnradpumpe ausgelöst wurden, entstehen und durch die Wirkmechanismen der Marangonikonvektion verstärkt werden. Außerdem entsteht auf Grund der Strömungsprofile im Konus der Zelle keine vollständige parallele Anströmung an den Tropfen, wie im numerischen Modell angenommen. Die daraus resultierenden Geschwindigkeitsgradienten in der Strömung können das Konzentrationsfeld im Tropfen beeinflussen.
- Annahme einer 2D Simulation: Die Bedingung einer Rotationssymmetrie unter dem Einfluss von Marangonikonvektion kann nicht mehr aufrecht gehalten werden. Die sich ausbildenden Wirbel haben eine räumliche Ausdehnung, so dass Verfälschungen durch die 2D Annahme entstehen. Besonders deutlich wird der Fehler durch die Abreicherung der Konzentration an der hinteren, strömungsabgewandten Seite. Die hierbei entstehenden starken Fluktuationen würden sich in einer 3D Simulation nicht stabil an diesem Ort erhalten bleiben. Erste weitergehende numerische Untersuchungen mit einem 3D Modell, die auf dieser Arbeit basieren, sind von Wegener und Paschedag (2007) durchgeführt worden, die diese Vermutung bestätigen. Auf Grund der berücksichtigten zusätzlichen Dimension musste aber ein vergleichsweise grobes Gitter verwendet werden, so dass überlagerte Effekte, die durch numerische Diffusion verursacht werden, noch nicht quantifiziert werden können.
- Einfluss der numerischen Diffusion im Tropfen und seiner Umgebung: Da sich schon bei der Betrachtung des Stofftransportes ohne Marangonikonvektion im Vergleich mit analytischen Lösungen gezeigt hat, dass mit dem verwendeten numerischen Gitter auf Grund von numerischer Diffusion das Ergebnis verfälscht wird, muss sich dieser Effekt um so mehr unter dem Einfluss von Marangonikonvektion bemerkbar machen, da auf Grund der Fluktuationen an der Phasengrenze deutlich höhere Konzentrationsgradienten auftreten, welche durch eine zu grobe Zellauflösung nur ungenügend abgebildet werden können. Im Rahmen von zukünftig immer größer zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten, kann dieser Einfluss durch eine Simulation mit deutlich höheren Gitterauflösungen quantifiziert werden.

- **Einfluss von Tensiden** sowohl auf das Geschwindigkeits- als auch das Konzentrationsfeld. Dieser Aspekt wurde vor allem experimentell aufgezeigt, da in allen Versuchen nur nach sehr vielen Reinigungszyklen der Apparatur die mögliche Maximalgeschwindigkeit des Tropfens gemessen werden konnte. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass diese grenzflächenaktiven Substanzen das Messergebnis erheblich beeinflussen können.

Einfluss von Tensiden

Um eine Abschätzung vornehmen zu können, welchen Einfluss Tenside auf die Stofftransportcharakteristik am Einzeltropfen haben können, werden in diesem Abschnitt einige erste numerische Untersuchungen vorgestellt. Es handelt sich dabei um erste Voruntersuchungen, die lediglich einer Abschätzung der Einflussfaktoren zulässt, welche zu einer Abweichung der in Kap. 6.3 dargestellten numerischen Ergebnisse von den experimentellen Daten führen.

Hierbei wird angenommen, dass ein Tensid die Phasengrenzfläche derart immobilisiert, dass die Geschwindigkeit der Phasengrenze in dem vom Tensid belegten Bereich v_{Phasengrenze}= 0 ist. Mit Hilfe des hier dargestellten numerischen Modells wurde für verschiedene Winkel der sich ausbildenden "stagnant cap" die Aufstiegsgeschwindigkeit eines Toluoltropfens bestimmt. Wie in Abbildung 6.11 dargestellt, zeigt sich, dass bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 60° keine merkliche Änderung der Aufstiegsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

Das dazu berechnete Konzentrationsfeld ist in Abbildung 6.12 für eine Stoffaustauschzeit von 10 Sekunden dargestellt.

Es wird erkennbar, dass das Konzentrationsfeld in dem Bereich bis 60° eine merkliche Veränderung durch die Bedeckung mit Tensiden erfährt. Hieraus lässt sich ableiten, dass dieser experimentell schwer nachweisbare Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen für geringe Konzentrationen einen Einfluss auf die Messdaten nehmen kann. Inwiefern sich aus der Kopplung von Marangonikonvektion und dem Einfluss von Tensiden weitere Effekte ergeben, muss zukünftig noch weiter untersucht werden.



Abbildung 6.11: Numerische Berechnung des Einflusses von Tensiden auf die Fluiddynamik von Einzeltropfen



Abbildung 6.12: Konzentrationsfeld des Acetons in einem Toluoltropfen für verschiedene Bedeckungsgrade der Phasengrenze mit einem Tensid

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Beschreibung der Stoffaustauschvorgänge am Einzeltropfen und seiner Fluiddynamik stellt eine wesentliche Grundlage für das Verständnis der Vorgänge in Extraktionskolonnen dar. Das Ziel dieser Arbeit bestand in der experimentellen Untersuchung der relevanten Stofftransportmechanismen am Einzeltropfen und deren Beschreibung mit Hilfe eines geeigneten mathematischen Modells. Zur Lösung der Gleichungen kam der kommerzielle CFD - Code STAR-CD zum Einsatz.

Der Schwerpunkt der Arbeit richtete sich dabei auf einen aus der Literatur bekannten Effekt, der Marangonikonvektion, welcher auf Grund von konzentrationsbedingten Grenzflächenspannungsänderungen während des Stoffaustauschvorganges eine überlagerte Konvektion der Phasengrenzfläche zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung induziert.

Ausgangspunkt stellte die experimentelle Untersuchung des Systems Wasser/Essigsäure/Cyclohexanol dar. Die in einer Stoffaustauschzelle gefundenen Ergebnisse konnten mit hoher Genauigkeit mit bekannten Stoffaustauschmodellen, bei denen der Effekt der Marangonikonvektion nicht berücksichtigt wird, numerisch beschrieben werden. Mit Hilfe einer überlagerten Entfärbungsreaktion konnte das numerisch bestimmte torusförmige Konzentrationsfeld im Tropfen visualisiert werden, welches die Abwesendheit überlagerter Grenzflächenspannungseffekte bestätigte. Die Sinkgeschwindigkeit des Tropfens zeigte sich in guter Übereinstimmung mit den vom Modell gemachten Vorhersagen.

In einem weiteren Schritt wurden die Stoffsysteme Toluol/Aceton/Wasser und Butylacetat/Aceton/Wasser untersucht. In beiden Systemen konnte eine transiente Konzentrationsänderung des Acetons im Tropfen gemessen werden, die weit höher lag, als von Modellen ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion berechnet wurde. Dieser erhöhte Massenstrom zeigte sich in den untersuchten Systemen nahezu unabhängig von der Stoffaustauschrichtung, dem gewählten Konzentrationsniveau sowie der Reynoldszahl des Tropfens.

Eine Erniedrigung des Grenzflächenspannungsgradienten durch Zugabe von Ethylmethylketon bewirkte dagegen eine Reduktion des übergehenden Massenstroms von Aceton.

Zur Quantifizierung der Fluiddynamik wurde die Relativgeschwindigkeit des Tropfens zur kontinuierlichen Phase in einer Sedimentationszelle bestimmt. Experimentelle Daten ohne gleichzeitig stattfindenden Stofftransport konnten in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus

Modellen ohne Berücksichtigung von Marangonikonvektion gebracht werden. Nach Zugabe der Übergangskomponente Aceton zeigte sich in beiden Stoffsystemen eine Abhängigkeit der Aufstiegsgeschwindigkeit von der gewählten Anfangskonzentration. Bei genügend hohen Konzentrationsdifferenzen zwischen beiden Phasen konnte beobachtet werden, dass der Tropfen eine Grenzgeschwindigkeit annimmt, welcher der einer dichtegleichen Kugel mit starrer Phasengrenze entspricht. Der Effekt ist dabei nahezu unabhängig von der gewählten Stoffaustauschrichtung. Es konnte aber nachgewiesen werden, dass mit höherem Konzentrationsniveau die Konzentrationsdifferenzen zunehmen, um die gleiche Änderung in der Relativgeschwindigkeit zu bewirken.

Die experimentelle Bestimmung der Relativgeschwindigkeit der Tropfen als Funktion der Zeit ergab, dass der Tropfen sich zunächst mit der Geschwindigkeit einer Kugel mit starrer Phasengrenze bewegt, um dann in Abhängigkeit der gewählten Anfangskonzentrationsdifferenz auf eine stationäre Endgeschwindigkeit zu beschleunigen, die man mit Modellen ohne Berücksichtigung des Stoffaustausches erhalten würde.

Eine Überlagerung der instationären Geschwindigkeiten des Tropfens mit den dazugehörigen Stofftransportdaten führt zu dem Ergebnis, dass die Änderung der Tropfengeschwindigkeit stets bei den gleichen Konzentrationen erfolgt. Hiermit wurde die Kopplung des Stoffaustausches mit der Fluiddynamik als Hinweis der Einflussnahme durch Marangonikonvektion bestätigt.

Entfärbungsversuche im Stoffsystem Toluol/Essigsäure/Wasser zeigten die prinzipielle Wirkung von überlagerten Geschwindigkeitsfluktuationen auf das Konzentrationsfeld im Inneren des Tropfens.

Die Implementierung der Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration an der Phasengrenze in das bisher verwendete Stoffaustauschmodell resultiert in einer Kopplung zwischen dem Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeld im Tropfen und seiner Umgebung. Als Ergebnis der numerischen Simulationen bestätigte sich, dass die experimentell gefundene Grenzgeschwindigkeit der starren Kugel sich aus den durch Marangonikonvektion induzierten Fluktuationen an der Phasengrenze ergibt. Auch die daraus resultierende Zunahme des Massenstroms der Übergangskomponente durch Marangonikonvektion konnte durch das Modell abgebildet werden. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten wurde jedoch erst ab einer treibenden Konzentrationsdifferenz von 5 g/L im System Toluol/Aceton/Wasser und 85 g/L im System Butylacetat/Aceton/Wasser erreicht. Als Ursache für die gemessenen Differenzen werden bisher unberücksichtigte Effekte vermutet, die sich aus Geschwindigkeitsfluktuationen in der Stoffaustauschzelle sowie der Annahme eines rotationssymmetrischen, zweidimensionalen Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldes ergeben. Außerdem müssen Einflüsse, die durch numerische Diffusion und den Einfluss grenzflächenaktiver Substanzen entstehen, noch genauer untersucht werden.

In zukünftigen Arbeiten kann auf Basis einer zunehmend zur Verfügung stehenden Rechenleistung insbesondere die dreidimensionale Ausbildung des Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldes im Tropfen berücksichtigt werden wobei sichergestellt werden muss, dass die Auflösung des Rechengitters hoch genug ist, um numerisch bedingte Effekte auszuschließen.

Literaturverzeichnis

- Agble D., Mendes-Tatsis M. A. (2000): The effect of surfactans on interfacial mass transfer in binary liquid-liquid systems, International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, 1025-1034
- Agble D., Mendes-Tatsis M. A. (2001): The prediction of Marangoni convection in binary liquid-liquid systems with added surfactans, Heat and Mass Transfer, 44, 1439-1449
- Atkins P. W. (1994): Physikalische Chemie, VCH Verlag Chemie, Weinheim
- Brauer H. (1971): Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, Verlag Sauerläder, Aarau
- Brauer H., Mewes D. (1972): Chem. Ing. Tech. 44, 865-868
- Brauer H. (1978): Unsteady State mass transfer through the interface of spherical particles I in: International Journal of Heat and Mass Transfer, 21, 445-453, Pergamon Press
- Brunson M., Wellek R. J., Robert (1970): Mass Transfer Within Oscillating Liquid Droplets in: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 48, 267-274
- Bond K. (1928): Bubbles, Drops and Stokes Law. Phil. Mag. Journal of Sci., 7, 31, 794-800
- Brandt H.W., Schröter J., Strauss G. (1975): Testsysteme für die "Flüssig/flüssig-Extraktion" Farbenfabriken Bayer
- Blaß E., Liebl, T. Häberl, M. (1997): Extraktion ein historischer Rückblick, Chem.-Ing.-Techn., 69, 431- 437
- Burghoff S. (2005): Stofftransport und Grenzflächenphänomene an Einzeltropfen in Flüssigflüssig Mehrkomponentensystemen, Dissertation Dortmund
- Boussinesq M. J. (1905): Calcul du pouvoir refroidissant des courants fluides, J. Math. PureS. Appl., 6, 1, 285-332
- Clift R., Grace J. R., Weber M.E. (1978): Bubbles, Drops and Particles, Academic Press, New York

- Dandy L. G., Leal D. S. (1989): Buoyancy-driven motion of a deformable drop through a quiescent liquid at intermediate Reynolds numbers; Journal of Fluid Mech., 208, 161-192
- Garner F. H., Tayeban M. (1960): The importance of the wake in mass transfer from both continuous and dispersed phase systems, An. Real. Soc. Espan. FiS. Quim (Madrid) 56, 379-490
- Geng R. H., Hu W. R (1997): Asymmetric drop Marangoni migration of larger Reynolds numbers, Acta Astronautica 41, 11, 757-762
- Glaeser H. (1976): Berechnung des Impuls- und Stofftransportes durch die Grenzfläche einer formveränderlichen Blase, Dissertation Berlin
- Hackl A., Solar W., Ziebland G. (1975): Determination of the Test System Water-Acetone-Toluene, Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe, TH Wien
- Handlos T., Baron A. E. (1957): Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction in: AIChE Journal, 3, 1, 127-136
- Harper J. F. (1972): The motion of bubbles and drops through liquids in: Adv. Appl. Mech., 12, 59, 59-129
- Hadamard J. (1911): Movement permanent lent d'une sphere liquid et visqueuse dans un liquid viquex, Compt. Rend. 152, 1735-1738
- Hamilec A. I., Johnson A. E. (1962): Viscous Flow Around Fluid Spheres at Intermediate Reynolds Numbers, Canadian J. of Chemical Eng., 41-45
- Henschke M., Pfennig A. (1999): Mass transfer enhancement in single-drop extraction experiments in: AIChE Journal, 10, 45, 2079-2086
- Hoting F. (1996): Untersuchung zur Fluiddynamik und Stoffübergang in Extraktionskolonnen in strukturierten Packungen; Fortschritts Berichte VDI, Series III, 439, VDI Verlag Düsseldorf
- Hu, S., Kintner R. C. (1955): The fall of single liquid drops through water, AICHE Journal, 1, 1, 42-48
- Johns R. B., Beckmann L. E. (1966): Mechanism of Dispersed Phase Mass Transfer in Viscous, Single-Drop Extraction Systems in: AIChE Journal, 12, 1, 10-16
- Kamaya C. (1998): Spectrophotometric method for the determination of anionic surfactant without liquid-liquid extraction, Anaytica Chimica Acta, 362,157-161

- Kamaya C. (1999): Simple method for spectrophotometric determination of cationic surfactans without liquid-liquid extraction, Analytica Chimica Acta 384, 213-218
- Köhler D. (2002): Untersuchung des Einflusses der Marangonikonvektion auf den Stofftransport am Einzeltropfen, Diplomarbeit TU Berlin
- Kraume M. (2003): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik Grundlagen und apparative Umsetzungen, Springer Verlag
- Kronig J. C., Brink R. (1949): On the theory of extraction from falling droplets, Appl. sci. Res., A2, 142-154, 1949
- Kumar S., Hartland A. (1999): Correlations for prediction of mass transfer coefficients in single drop systems and liquid-liquid extraction columns: Trans IChemE, 77, Part A, 372-384
- Levich V. G. (1952): Physicochemical Hydrodynamics, Idz. Akad. Nauc. SSSR
- Linde H., Sehrt B. (1965): Mber. dt. Akad. Wiss. Berlin, 7, 341
- Lohner K., Bauckhage H. (2000): Untersuchung der Verformung umströmter Tropfen in Flüssig/Flüssig Systemen in: Chemie Ingenieur Technik, 72, 231-234, WILEY-VCH Verlag GmbH
- Lu T., Min Y., Maa R., Wu H. (1998): Transient heat and mass transfer in a drop experiencing absorption with internal circulation, Int. Comm. Heat Mass Transfer, 25, 8, 1115-1126
- Marr F., Moser R. (1976): Der instationäre Stoffaustausch bei der Tropfenbildung in Flüssig/Flüssig - Systemen in: Chemie Ingenieur Technik, 9, 48
- Marsh B. D., Sleicher C. A., Heideger W. J. (1965): Interfacial Phenomena, 57th Annual Meeting of the American Inst. of Chem. Engs; Philadelphia
- Mersmann A., Beyer von Morgenstern I., Deixler A. (1983): Deformation, Stabilität und Geschwindigkeit fluider Partikel, Chemie Ingenieur Technik, 55, 11, 865 – 867
- Misek T., Berger R., Schröter J. (1985): Standard Test Systems for Liquid Extraction, EFCE Publication Series No.46, sec. Edition
- Molenkamp T. (1998): Marangoni convection, mass transfer and microgravity, University of Groningen, Dissertation (<u>http://dissertations.ub.rug.nl/</u> <u>faculties/science/1998/</u> t.molenkamp/)

- Nguyen V. (1998): Prediction of bubble terminal velocities in contaminated water in: AIChE Journal, 44, 1, 226-230
- Newman A. B. (1931): The drying of porous solid. Diffusion and surface emission effects, TranS. AICHE 27, 203
- Olander D. R. (1966): The Handlos-Baron drop extraction model, AIChE Journal, 12, 5, 1018-1019
- Oseen C. W. (1919): Über die Stokes'sche Formel und über eine verwandte Aufgabe in der Hydrodynamik; Ark. F. Mat. Astron. Och Fysik, 6, 29
- Paschedag, A. R., Piarah, W. H., Kraume, M. (2005): Sensitivity study fort he mass transfer at a single droplet; Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 3402-3410
- Paschedag A. R (2004): CFD in der Verfahrenstechnik: Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen, Wiley-VCH, ISBN 3-527-30994-2
- Pavasovic V. (1974): Equilibrium Properties of the System Water-Acetone-Toluene, Chemical Dynamics Laboratory
- Pawelski A., Paschedag A. R., Kraume M. (2005): Unsteady mass transfer in single droplets with a superimposed chemical reaction, Proceedings of the 3rd International Berlin Workshop on Transport Phenomena with Moving Boundaries
- Piarah W. (2001): Numerische Untersuchung des instationären Stofftransports an und in umströmten Einzeltropfen, Dissertation, TU Berlin
- Plöcker H., Schmidt-Traub U. J. (1972): Instationärer Stofftransport zwischen einer Einzelkugel und einer ruhenden Umgebung: Chemie Ingenieur Technik, 5, 44, 313-319
- Qi M., Haverland H., Vogelpohl A. (2000): Auslegung von pulsierten Siebboden- und Sprühkolonnen für die Extraktion auf der Basis von Einzeltropfenuntersuchungen in: Chemie Ingenieur Technik, 72, 203-214
- Ramachandran E. R., Kleinsteuer S., Altwicker C. (1985): Coupled two-phase mass transfer to spherical drop - Trace gas absorption and oxidation by a single drop in: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63, 911-918
- Raymond J. M., Rosant F. (2000): A numerical and experimental study of the terminal velocity and shape of bubbles in viscous liquids in: Chem. Eng. Sc., 5, 55, 943-955
- Ruckenstein E. (1967): Mass transfer between a single drop and a continuous phase in: Int. Comm. Heat Mass Transfer, Vol. 10, 1785-1792, Pergamon Press

Sato R. T., Jung T., Abe S. (2000): Direct Simulation of Droplet Flow with mass transfer at Interface, Journal of Fluids Engineering, 122, 510-517, ASME

Sawistowsky H. (1975): Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, S. 319

- Schröter J., Bäcker W., Hampe M. J. (1998): Stoffaustausch-Messungen an Einzeltropfen und an Tropfenschwärmen in einer Gegenstrom-Messzelle, Chemie Ingenieur Technik 70 S. 279 – 283
- Schwarz (1970): Zum Auftreten von Marangoni-Instabilität, Wärme und Stoffübertragung, 3,131-133
- Slater M. J. (1995): A Combined Model of Mass Transfer Coefficients for Contaminated Drop Liquid-Liquid Systems in: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 73, 462-469
- Stebe J. K., Eggleton C.D (1999): Surfactants and Stress conditions at Fluid Interfaces, Foams and Emulsions, 237-258
- Steiner G., Özdemir L., Hartland S. (1990): Single-Drop Mass Transfer in the Water-Toluene-Acetone System; Ind. Eng. Chem. Res, 29, 1313-1318
- Sterling C.V., Sriven L. E. (1959): Interfacial Turbulence: Hydrodynamic Instability and the Marangoni Effect, American. Inst. Chem. Engrs. J. 5, 4, 514-523
- Temos H. R. C., Pratt J., Stevens G. W. (1996): Mass Transfer to freely-moving drops; Chemical Engineering Science, 51, 1, 27-36
- Tokarz A. (1998): Stofftransport durch gedehnte Phasengrenzen, Fortschrittsberichte VDI Reihe 3, Nr. 552, Düsseldorf, VDI Verlag
- Tyroler G., Hamielec A. E., Johnson A. I., Leclair B. P.(1971): Mass Transfer with Fast Chemical Reaction in Drops, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 49, 56– 61
- Uribe-Ramirez W. J., Korchinsky A. R. (2000): Fundamental theory for prediction of multicomponent mass transfer in single-liquid drops at intermediate Reynolds numbers (10<=Re<=250), Chem. Eng. Sci, 55, 3319-3328
- Wadewitz T., Mecke M., Winkelmann J. (1996): Grenzflächeneigenschaften und Stoffübergang – Struktur und Konzentrationsverteilung in fluiden Phasengrenzen, Chem. Ing. Tech, 68, 1594-1598

- Waheed M. A. (2001):Fluiddynamik und Stoffaustausch bei freier und erzwungener Konvektion umströmter Tropfen, Dissertation, TH Aachen
- Wegener, M., Paschedag, A. R. (2007): Experimentelle Untersuchungen sowie 2D- und 3D-Simulationen zum Stofftransport an Einzeltropfen mit Marangonikonvektion, Chemie Ingenieur Technik, 79, 1-2, 73-81
- Wegener, M., Grünig, J., Stüber, A. R., Paschedag, A.R., Kraume, M. (2007): Transient rise velocity and mass transfer of a single drop with interfacial instabilities experimental investigations, Chemical Engineering Science (in press)
- Wellek A. H. P., Skelland R. M. (1965): Extraction with single turbulent Droplets in: AIChE Journal, 11, 3, 557-560
- Wolf C. (1998): Phasengrenzkonvektionen beim Stoffübergang in Flüssig-flüssig-Systemen, Dissertation TU München
- Xie J. C., Lin H. J., Han H., Dong X. Q., Hu W. R., Hirata A., Sakurai M. (1998): Experimental investigation on Marangoni drop migrations using drop shaft facility, Int. J. Heat Transfer, 41, 14, 2077-2081
- Zheleznyak B. I., Brounstein A. S. (1965): Problem of the effect on the intake of the dispersed phase in liquid extraction processes in: Zhurnal Prikladnoi Khimii, 38, 2, 423-426

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Stabilitätsgrenze und Kriterium für Kugelförmigkeit von fluiden Partikeln (Mersmann et al., 1983)		
Abbildung 2.2:	Einflussgrößen auf den Stofftransport und die Fluiddynamik am Einzeltropfen	9	
Abbildung 2.3:	Konzentrationsverlauf beim Stoffübergang einer Übergangskomponente vom Tropfen die umgebende kontinuierliche Phase	in 11	
Abbildung 2.4:	Bezogener Widerstandsbeiwert in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses (Piarah, 2 S. 68, Abb.9.5)	2001, 14	
Abbildung 2.5:	Verlauf der Grenzflächenkonzentration an der Phasengrenze in Abhängigkeit des Umfangswinkels θ für Re = 100 und Pe = 10 ⁴ , η^* = D*=1 (aus Piarah, 2001, S. 92)	18	
Abbildung 2.6:	Lage der Stofftransportwiderstände für $D^* = 1$ und $\eta^* = 1$	19	
Abbildung 2.7:	Experimenteller Nachweis von Rollzellen im System Wasser/ Natriumethylsulfat/ Isoamylol (Sawistowsky, 1975)	21	
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung der Rollzellen entlang der Phasengrenze	22	
Abbildung 2.9:	Mechanismus von Eruptionen	25	
Abbildung 2.10:	Auswirkung der Marangonikonvektion auf die Aufstiegsgeschwindigkeit w _p	26	
Abbildung 3.1:	Grenzflächenspannungen der verwendeten Zweiphasensysteme (Misek et al., 1985)	33	
Abbildung 3.2:	Verteilungskoeffizient im System Toluol/Aceton/Wasser	34	
Abbildung 3.3:	Verteilungskoeffizient für das System Cyclohexanol/Essigsäure/Wasser und Toluol/Essigsäure/Wasser	34	
Abbildung 3.4:	Schematischer Aufbau der Stoffaustauschzelle	35	
Abbildung 3.5:	Kalibrierkurve des Acetons für die Gaschromatographie	37	
Abbildung 3.6:	Aufbau der Leitfähigkeitssonde und Korrekturfunktion	38	
Abbildung 3.7:	Verifikation des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes	39	
Abbildung 3.8:	Leitfähigkeit der Essigsäure als Funktion der Konzentration	39	
Abbildung 3.9:	Stagnant cap Modell	40	
Abbildung 3.10:	Reproduzierbarkeit der Messergebnisse	41	
Abbildung 3.11:	Sedimentationszelle zur Bestimmung von instationären Tropfengeschwindigkeiten	42	
Abbildung 3.12:	Schematische Darstellung der Entfärbungsversuche	43	
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung des Rechengebietes eines zweidimensionalen Zweiphasensystems	46	
Abbildung 4.2:	Kontrollvolumina an der Phasengrenze	51	
Abbildung 4.3:	Schematischer Aufbau und numerisches Gitter der Stoffaustauschzelle	53	
Abbildung 4.4:	Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeld der Stoffaustauschzelle von Molenkamp (1	.998) 55	
Abbildung 4.5:	Maximalgeschwindigkeiten an der Phasengrenze – Vergleich der numerischen Ergebn mit experimentellen Daten von Molenkamp (1998)	isse 55	
Abbildung 4.6:	Schematischer Aufbau der Zelle nach Wolf (1998)	56	

Abbildung 4.7:	Auflösung des Berechnungsgitters als Funktion des Abstandes von der Phasengrenze 57			
Abbildung 4.8:	Geschwindigkeitsprofile am Ende der Messzelle für verschiedene Massenströme			
Abbildung 4.9:	Konzentrationsprofile am Ende der Messzelle			
Abbildung 4.10:	Instationärer Verlauf des über die Kanallänge gemittelten Stofftransportkoeffizienten in der Stoffaustauschzelle			
Abbildung 4.11:	Schematischer Aufbau des Numerischen Gitters für Einzeltropfen			
Abbildung 4.12:	Modifizierter Gitteraufbau im Vergleich zu Modell von Piarah (2001)			
Abbildung 4.13:	Aufbau des numerischen Gitters im Tropfen (Gitter 1) und der näheren Umgebung 64			
Abbildung 4.14:	Gitter mit hoher Zellauflösung (Gitter 2)			
Abbildung 4.15:	Vergleich der asymptotischen Pecletzahl mit Daten von Piarah (2001)			
Abbildung 4.16:	Programmablauf in STAR-CD für die instationäre Berechnung des Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldes im Tropfen und seiner Umgebung			
Abbildung 4.17:	Kopplung der verwendeten user-defined subroutines			
Abbildung 5.1:	Verlauf der mittleren Konzentration der Essigsäure als Funktion der Stoffaustauschzeit71			
Abbildung 5.2:	Numerisch berechnetes Konzentrationsfeld der Essigsäure im Tropfen und seiner Umgebung nach einer Stoffaustauschzeit von 10 Sekunden			
Abbildung 5.3:	Einfluss der Reynoldszahl auf den Stofftransport			
Abbildung 5.4:	Stromlinien für einen Tropfendurchmesser von 2 mm, Re = 1,1 (graue Linie) und 3,5 mm, Re = 3,7 (schwarze Linie)			
Abbildung 5.5:	Einfluss der Stofftransportrichtung auf den Verlauf der mittleren dimensionslosen Konzentration im Tropfen			
Abbildung 5.6:	Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen als Funktion des Tropfendurchmessers			
Abbildung 5.7:	Einfluss des Stofftransports auf die Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen			
Abbildung 5.8:	Entfärbungsversuch mit Zusatz von Natronlauge und Phenolphthalein (d_p =3,5 mm) 76			
Abbildung 5.9:	Überlagerung der mit CFD _{oM} berechneten Stromlinien mit der Entfärbungsfront des Natronlauge/ Phenolphthalein Indikators			
Abbildung 5.10:	Dimensionslose mittlere Konzentration des Acetons als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Toluol/Aceton/Wasser			
Abbildung 5.11:	Dimensionslose mittlere Konzentration des Acetons als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Butylacetat/Aceton/Wasser			
Abbildung 5.12:	Numerische Berechnung des Einflusses der Reynoldszahl auf den Verlauf der bezogenen Konzentrationsdifferenz c*			
Abbildung 5.13:	Einfluss der Reynoldszahl auf den Stofftransport am Einzeltropfen			
Abbildung 5.14:	Änderung des Gradienten der Grenzflächenspannung durch Zugabe von Ethylmethylketon 81			
Abbildung 5.15:	Einfluss der Änderung des Grenzflächenspannungsgradienten auf den Stofftransport im System Toluol/Aceton/Wasser			
Abbildung 5.16:	Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf den Stofftransport im System Butylacetat/Aceton/Wasser			
Abbildung 5.17:	Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf den Stofftransport im System Toluol/Aceton/Wasser			
Abbildung 5.18:	Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit der Tropfen als Funktion des Tropfendurchmessers 85			
Abbildung 5.19:	Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit von Butylacetattropfen in Wasser für verschiedene Tropfendurchmesser Stoffaustauschrichtung $c \rightarrow d$			
Abbildung 5.20:	Mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit von Butylacetattropfen in Wasser für verschiedene Tropfendurchmesser, Stoffaustauschrichtung $d \rightarrow c$			

Abbildung 5.21:	Einfluss des Konzentrationsniveaus auf die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen
Abbildung 5.22:	Einfluss von SDS auf die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit von Einzeltropfen in einer Sedimentationszelle von 273 mm Höhe
Abbildung 5.23:	Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit von Toluoltropfen in Wasser bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Aceton
Abbildung 5.24:	Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit von Butylacetattropfen in Wasser bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Aceton
Abbildung 5.25:	Instationäre Aufstiegsgeschwindigkeit als Funktion der mittleren Konzentration im Tropfen 92
Abbildung 5.26:	Instationäre Sinkgeschwindigkeit von Wassertropfen in Toluol (kontinuierliche Phase) beim Stoffübergang der Essigsäure von der dispersen in die kontinuierliche Phase
Abbildung 5.27:	Einfluss der Stoffaustauschrichtung auf den Stoffaustausch im System Toluol/Essigsäure/Wasser
Abbildung 5.28:	Entfärbungsversuch im System Toluol/Essigsäure/Wasser für einen Tropfendurchmesser von 2,5 mm
Abbildung 6.1:	Konzentrationsfeld des Acetons in einem Toluoltropfen nach verschiedenen Stoffaustauschzeiten, $d_p = 2 \text{ mm}, d \rightarrow c$
Abbildung 6.2:	Verlauf der mittleren Sherwoodzahl als Funktion der Stoffaustauschzeit im System Toluol/Aceton/Wasser, $d_p = 2 \text{ mm}, d \rightarrow c$
Abbildung 6.3:	Instationärer Verlauf der mittleren Sherwoodzahl für Anfangskonzentrationsdifferenzen von 50 g/L und 500 g/L
Abbildung 6.4:	Instationärer Verlauf der mittleren Sherwoodzahl im System Butylacetat/Aceton/Wasser 102
Abbildung 6.5:	Vergleich des zeitlichen Verlaufs der experimentell ermittelten mittleren Acetonkonzentration im Tropfen mit numerischen Daten im System Toluol/Aceton/Wasser
Abbildung 6.6:	Verlauf der mittleren Konzentration im Tropfen für das Stoffsystem Butylacetat/Aceton/Wasser, d _p = 2mm,
Abbildung 6.7:	Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeit des Tropfens im System Toluol/Aceton/Wasser 105
Abbildung 6.8:	Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeit des Tropfens für Anfangskonzentrationen von 0,85 g/L und 8,5 g/L im System Butylacetat/Aceton/Wasser
Abbildung 6.9:	Verlauf der mittleren Geschwindigkeit eines Butylacetattropfens als Funktion des zurückgelegten Weges bei unterschiedlichen Acetonkonzentrationen
Abbildung 6.10:	Vergleich der numerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten zur Abhängigkeit der Aufstiegsgeschwindigkeiten von der treibenden Konzentrationsdifferenz des Acetons 108
Abbildung 6.11:	Numerische Berechnung des Einflusses von Tensiden auf die Fluiddynamik von Einzeltropfen
Abbildung 6.12:	Konzentrationsfeld des Acetons in einem Toluoltropfen für verschiedene Bedeckungsgrade der Phasengrenze mit einem Tensid

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1. Dichten und	Viskositäten der ve	erwendeten Einsatzstoffe bei 25°	°C 32
rabelle 5.1. Dienten und	v iskosituten der ve		C