

Planare Laserinduzierte Fluoreszenz zur experimentellen Analyse des Gastransports in Filmströmungen in Anwesenheit einer einzelnen Mikrostruktur

vorgelegt von

M.Sc.

Viktoria Kapoustina

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. Jadran Vrabec

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Matthias Rädle

3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Uwe Hampel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.11.2019

Berlin 2019

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Prozessmesstechnik und innovative Energiesysteme (seit 01/2018: CeMOS - Center of Mass Spectrometry and Optical Spectroscopy) der Hochschule Mannheim im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahrens mit dem Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen der Technischen Universität Berlin.

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. rer. nat. Matthias Rädle sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke für die Bereitstellung des Themas und die Betreuung meiner Promotionsarbeit sowie für die stets konstruktiven und wertvollen Diskussionen.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen Institutskollegen für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Speziell gilt mein Dank meinen Freunden und Kollegen Andreas Hien, Isabel Medina, Felix Kübel-Heising, Tobias Teumer, Daniel Schock-Kusch, Michael Hitschler und Frank Braun für die wunderbare Büro- und Arbeitsatmosphäre, die großartige Unterstützung und für viele anregende Diskussionen. Johann Strischakov gilt ebenfalls mein besonderer Dank für viele wertvolle Anregungen und für die hervorragende Detail-Umsetzung konstruktiver Ideen. Marina Bohn und Tri Mai möchte ich dafür danken, dass ich stets die Räumlichkeiten und Gerätschaften des Labors nutzen durfte und für ihre stets freundliche und hilfsbereite Art.

Auch den Studenten, die über die Jahre in Form von Studien- und Abschlussarbeiten zum Erfolg der Promotionsarbeit beigetragen haben, möchte ich für die sehr gute Arbeit danken.

Schließlich gilt mein Dank meinen Eltern, ohne deren Unterstützung ich nicht so erfolgreich hätte studieren können und Alexander Roland für seinen unentbehrlichen Beistand in allen Lebenslagen.

Abstract

In the present work, the influence of a single microstructure on the local gas-liquid mass transport is described experimentally for the first time to the knowledge of the author. This clearly distinguishes the work from the experimental work of other research groups which have so far dealt exclusively with the analysis of integral mass transport parameters. A non-invasive and spatially resolved optical measurement is performed using Planar Laserinduced Fluorescence with fluorescence quenching.

The investigations are carried out on an inclined plate. A thin liquid film is overflowed by a gas (synthetic air or oxygen). The experimental parameters have been chosen in such a way that a laminar and stationary liquid film is formed. The gas transport into the liquid is made visible by a light sheet illumination, recorded by a camera and evaluated by image analysis.

In direct comparison to a completely smooth surface it can be shown that significant mass transport increase occurs along a microstructure. The decrease of local film thickness due to the presence of the structure can be associated with the increase of local mass transfer coefficients. It can also be shown that the influence of the structure is more pronounced the less the liquid is already enriched with gas, when reaching the microstructure's position.

The flow measurements are carried out by varying the liquid-side Reynolds number, the gas composition and the gas flow rate. For each measurement, the integral mass transfer coefficient is measured as a reference. This way, causal relationships are determined (e. g. mass transport intensification by increasing the gas flow rate). However, the integral measurement does not provide any information on how the individual contributions to the total mass transport are distributed within the measuring chamber. Only the measurement of local mass transfer coefficients can provide this information.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird, nach Wissen des Autors, erstmalig der Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den lokalen Gas-Flüssig-Stofftransport experimentell beschrieben. Damit ist die Arbeit klar abzugrenzen von experimentellen Studien anderer Forschungsgruppen, die sich bislang ausschließlich mit der Analyse integraler Stofftransport-Parameter beschäftigen. Eine nicht-invasive, optische Messung auf Basis der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz mit Fluoreszenzquenching liefert orts aufgelöste Bilder zur Beschreibung des Gaseintrags in eine Filmströmung.

Die Untersuchungen erfolgen an geneigter Platte in einer dünnen Rieselfilmströmung, die von einem Gas (synthetische Luft bzw. Sauerstoff) überströmt wird. Die Versuchsparameter sind derart gewählt, dass sich eine laminare und stationäre Flüssigkeitsströmung ausbildet. Der Gaseintrag in die Flüssigkeit wird mittels Kamera erfasst und bildanalytisch ausgewertet.

Im direkten Vergleich zu einer komplett glatten Oberfläche kann gezeigt werden, dass signifikante lokale Stofftransport-Steigerungen entlang einer einzelnen Mikrostruktur stattfinden. Die höchsten lokalen Stofftransportkoeffizienten werden dort gemessen, wo die lokale Filmhöhe, bedingt durch die Anwesenheit der Struktur, erniedrigt ist. Auch kann gezeigt werden, dass der den Stofftransport intensivierende Einfluss der Struktur bei schwächer gasbeladener Flüssigkeit deutlicher ist als bei gasreicher Flüssigkeit.

Die Fließmessungen finden unter Variation der flüssigseitigen Reynoldszahl, der Gasphasenzusammensetzung sowie des Gasvolumenstroms statt. Zu jeder Messung wird der integrale Stofftransportkoeffizient als Referenz mitgemessen. Auf diese Weise werden kausale Zusammenhänge bestimmt (z. B. Stofftransportintensivierung durch Erhöhung des Gasvolumenstroms). Allerdings liefert die integrale Messung keinerlei Aussagen darüber, wie die Einzelbeiträge zum Gesamt-Stofftransport innerhalb der Messkammer verteilt sind. Diese Informationen kann nur die Messung lokaler Stofftransportkoeffizienten liefern.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
Symbolverzeichnis	xiv
1 EINLEITUNG	1
1.1 Motivation und Hintergrund	1
1.2 Ziel der Arbeit	2
1.3 Überblick zur Arbeit	3
2 STAND DES WISSENS	5
2.1 Stofftransport an glatten Oberflächen	5
2.2 Stofftransport an mikrostrukturierten Oberflächen	7
2.3 Übersicht Messtechniken für Stofftransportmessungen	12
2.4 Wissenschaftliche Lücke und Folgerung für vorliegende Arbeit	15
3 GRUNDLAGEN ZUM STOFFTRANSPORT IN FILMSTRÖMUNGEN	17
3.1 Der Nußeltsche Flüssigkeitsfilm	17
3.2 Stofftransport in Filmströmungen	20
3.2.1 Stofftransportkoeffizienten	20
3.2.2 Stofftransportmodelle	24
3.3 Mikrostrukturen	28
4 MATERIAL UND METHODEN	31
4.1 Messmethode	31
4.1.1 Physikalische Grundlagen der Fluoreszenz	31
4.1.2 Planare Laserinduzierte Fluoreszenz mit Fluoreszenzquenching	36
4.2 Stoffsystem	38

4.2.1	Optische Eigenschaften des Fluoreszenzindikators	38
4.2.2	Physikalische Eigenschaften des Lösemittels	39
4.2.3	Ableitungen für optischen Aufbau	40
4.3	Versuchsaufbau und Durchführung Diffusionsmessungen	42
4.3.1	Teststand für Diffusionsmessungen	43
4.3.2	Auswertemethode Diffusionsmessungen	44
4.4	Teststand Stofftransportmessungen	48
4.4.1	Teststand für Stofftransportmessungen	48
4.4.2	Kalibrierung und Datenbearbeitung	51
4.5	Fehlerbetrachtung	55
4.5.1	Fehler der Messmethodik	55
4.5.2	Einfluss verschiedener Versuchsparameter	57
5	UNTERSUCHUNGEN UND DISKUSSION ZUM STOFFTRANSPORT IN RIESELFILMSTRÖMUNGEN	61
5.1	Ergebnisse und Diskussion der Diffusionsmessungen	61
5.1.1	Diffusionskoeffizienten in Wasser	62
5.1.2	Diffusionskoeffizienten in Indikatorlösung	66
5.1.3	Diskussion der Diffusionsmessungen	71
5.2	Ergebnisse und Diskussion der Stofftransportmessungen	73
5.2.1	Einfluss des Flüssigvolumenstroms auf den Stofftransport	73
5.2.2	Einfluss der Gasphase und des Gasvolumenstroms auf den Stofftransport	79
5.2.3	Einfluss der Mikrostruktur auf den Stofftransport	86
5.3	Vergleich lokaler und integraler Stoffübergangskoeffizienten	93
5.4	Fazit der Stofftransportmessungen	95
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	97
	Anhang	101
	Literaturverzeichnis	111

Abbildungsverzeichnis

2.1: Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den flüssigseitigen integralen Stoffübergangskoeffizienten nach Mahyar et al. (2017).	6
2.2: (a) Rombopak® (Bild aus Sulzer Chemtech (2019)), (b) Einfluss der Packungsoberfläche (gerippte im Vergleich zu glatter Oberfläche) auf die Trennleistung (NTSM) der Rombopak® aus Bühlmann (1987).	8
2.3: Nach Zhao und Cerro (1992): Zweidimensionale Oberflächenstrukturen für Strömungsexperimente, gezeigt als Querschnitt.	8
2.4: Geometrie Rippenstruktur	9
2.5: Prozentuale Änderung der $(k_L A)$ -Werte bei mikrostrukturierter Oberfläche gegenüber glatter Oberfläche für das niedrig viskose Silikonöl ($\nu_{28,5^\circ\text{C}}=0,97 \text{ mm}^2/\text{s}$). Rechts sind schematisch die verwendeten Strukturarten (2d und 3d) dargestellt (aus Kohrt et al., 2011 und Kohrt, 2012).	10
2.6: Verlauf der dimensionslosen lokalen Stoffübergangszahl. Links: ausgedrückt als $Sh/Sc^{0,5}$, aufgetragen über die Lauflänge und bei verschiedenen Wellen-Anregungsfrequenzen. Rechts: ausgedrückt als $k/\langle k \rangle$ ($\langle k \rangle$ als Mittelwert der lokalen Stoffübergangskoeffizienten k), aufgetragen gegen die Zeit und im Vergleich zum Verlauf der dimensionslosen Oberflächenkontur $h/\langle h \rangle$ ($\langle h \rangle$ als Mittelwert der lokalen Filmhöhe h) bei verschiedenen Wellen-Anregungsfrequenzen (Schagen, 2014).	14
3.1: Nußelt-Strömung an einer um den Winkel φ gegen die Horizontale geneigten Platte mit halbparabolischem Geschwindigkeitsprofil $u(y)$.	19
3.2: Zweifilmmodell zur Beschreibung des Stofftransports von einer Gas- in eine Flüssigphase unter Einbeziehung der Stofftransportwiderstände.	21
3.3: Links: Skizzierter Konzentrationsverlauf eines gelösten Gases in einer Flüssigkeit. Rechts: Stoffbilanz an einem Fluid-Volumenelement mit $dV=dA \, dF$ (Darstellung angelehnt an Kohrt, 2012).	22
3.4: Konzentrationsprofil eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases, aufgetragen über die Entfernung y zur Phasengrenzfläche. Gezeigt sind ein idealisierter Verlauf gemäß der Filmtheorie von Lewis und Whitman (1924) sowie ein realer Konzentrationsverlauf.	26
3.5: Beispiele strukturierter Packungen in Detail- und Gesamtansicht. b)-d)+f) sind Produkte der Fa. Sulzer Chemtech (Bilder b)+c): eigene Fotografien aus dem Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Hochschule Mannheim; d)+f) aus: Sulzer Chemtech (2019)), e) ist ein Produkt der Fa. Koch-Glitsch (Bild aus: Koch-Glitsch (2015)).	29
4.1: Jablonski-Diagramm zur Darstellung von molekularen Prozessen im angeregten Zustand. Fluoreszenz ($h f_F$) und Phosphoreszenz ($h f_P$) als strahlungsemittierende Übergänge sowie die Absorption ($h f_A$) sind hervorgehoben.	32

4.2: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Quantenausbeute als Verhältnis aus emittierten zu absorbierten Photonen und der Lebensdauer im angeregten Zustand nach Lakowicz (2010).	34
4.3: Fluoreszenzabklingkurve und grafische Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer τ .	35
4.4: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der durch dynamisches Quenching verringerten Quantenausbeute (Verhältnis aus emittierten zu absorbierten Photonen) und damit der Fluoreszenzintensität nach Lakowicz (2010).	37
4.5: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (MSC, Carl Zeiss Spectroscopy GmbH, Jena/Deutschland). Rechts im Bild: Strukturformel von $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$.	39
4.6: Pixelkalibrierung, gezeigt am Beispiel der Diffusionsmesszelle. Das Stahlraster (oben) hat eine 500 μm -Skala. Es werden die Abstände der Grauwert-Tiefpunkte gemessen und gemittelt.	41
4.7: Teststand für Diffusionsmessungen als bemaßte Skizze (links) und Foto (rechts)	43
4.8: Visualisierung der Fehlerfunktion $\text{erf}(z)$ für einen Wertebereich von $z=[0:3]$. Der gesamte Wertebereich kann mithilfe eines Polynoms fünfter Ordnung angenähert werden.	46
4.9: Fließbild zu den Stofftransportmessungen in Rieselfilmströmungen.	48
4.10: (a) Skizze der Messkammer für Stofftransportmessungen in Vorderansicht und (b) Foto der Messkammer.	50
4.11: Zeichnung des Korpus der Messkammer: a1) Ausführung ohne Struktur (komplett glatte Oberfläche), a2) Ausführung mit Mikrostruktur. Rechts sind die geometrischen Maße der dreidimensionalen Mikrostruktur in Seitenansicht (b1) und Draufsicht (b2) dargestellt.	51
4.12: Kalibrationsschema zur Ermittlung der örtlich aufgelösten Gelöstsauerstoff-(DO)-Konzentration aus Fluoreszenzintensitäten entlang eines vertikalen Profils innerhalb der Filmströmung.	52
4.13: Verlauf der Rohdaten eines Grauwertprofils, dargestellt als relative Helligkeit I_0/I (I_0 : Fluoreszenzintensität in sauerstofffreier Rieselfilmströmung, I : Fluoreszenzintensität in sauerstoffangereicherter Rieselfilmströmung). Die Flüssigkeitsoberfläche befindet sich an der Position mit minimaler relativer Helligkeit. Der Messkammerboden beginnt an der Position, an der die relative Helligkeit den Wert 1 übersteigt.	53
4.14: Konzentrationsprofil, gemessen an einer glatten Oberfläche an der Referenzposition ($Re_R=3,3$, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 190 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$). Die nicht ausgefüllten Punkte kennzeichnen oberflächennahe und durch optische Verzerrungen kontaminierte Messpunkte mit abflachender Steigung, die für die Auswertung nicht berücksichtigt werden. Die gepunktete Linie kennzeichnet den korrigierten Konzentrationsverlauf nach Korrektur der angenommenen oberflächennahen optischen Verzerrungen.	54
4.15: Abhängigkeit der relativen Helligkeit I/I_0 von der Temperatur der Indikatorlösung.	58
4.16: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur des Lösemittels. Die Diffusionskoeffizienten sind Literaturwerte (Wilke und Chang, 1955; Wise und Houghton, 1966; Roetzel et al., 1997) und werden jeweils auf den Diffusionskoeffizienten bei 20°C bezogen.	59

- 4.17: Messung der Laserstabilität. Zeitliche Änderung der gemessenen Fluoreszenzintensität. 60
- 5.1: Diffusion von Luft in Wasser, beispielhaft gezeigt für $t=1,33$ min: gemessene (schwarze Punkte; siehe Gleichung (4.12)) und berechnete Werte (orange Linie; siehe Gleichung (4.11)). Die Messwerte oberhalb von 0,3 mm sind vom Meniskus überlagert und werden für die Auswertung nicht berücksichtigt. Der Messwertebereich $z>3$ (z als graue Linie gezeichnet) wird ebenfalls nicht berücksichtigt, da die Fehlerfunktion $erf(z)$ hier nicht mehr definiert ist. 64
- 5.2: Oben: Diffusionskoeffizienten für Luft (Symbole nicht ausgefüllt) bzw. Stickstoff (Symbole ausgefüllt). Unten: Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in Wasser. Gezeigt sind experimentelle (Sitaraman et al., 1963; Wise und Houghton, 1966; Ferrell und Himmelblau, 1967; Krieger et al., 1967; Duda und Vrentas, 1968; Roetzel et al., 1997; Xu et al., 2017) und theoretische (berechnet nach Wilke und Chang (1955), gestrichelte Linie) Literaturwerte sowie eigene Messergebnisse. 65
- 5.3: Gemessene (schwarze Punkte, gefüllt) und berechnete (orange Linie, durchgezogen) Intensitätsverläufe I^*_{DO} bei Messung der Diffusion von Luft in Wasser/Ethanol/Glycerin (20:30:50 w.-%) bei 28°C und Atmosphärendruck, gezeigt an drei Zeitpunkten t der Diffusionsmessung. Die Minimierung der Fehlerquadrate durch Variation des Diffusionskoeffizienten erfolgt ab 0,3 mm Eindringtiefe bis zu der Tiefe, an der die Kontrolllinie $z(y)$ den Wert 3 übersteigt. Jeweils oben: Bildausschnitt, aufgenommen zum Zeitpunkt t und dargestellt in Falschfarben. 67
- 5.4: Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen entgastem und luftgesättigtem Wasser mit Messpunkten und Fitting nach Harvey et al. (2005). In Rot dargestellt: $\Delta\rho$ berechnet für 28°C. 69
- 5.5: Gemessene dimensionslose Kurvenverläufe im zeitlichen Verlauf mit Konzentrationsspitzen, die in tiefere Flüssigkeitsschichten wandern. 70
- 5.6: Links: Änderung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten entlang einer glatten Oberfläche für eine Filmströmung mit $Re_{\Pi}=4,09$. Rechts: Messbild (Beispiel) für $Re_{\Pi}=4,09$ der Filmströmung mit Markierung der ausgewerteten Positionen. 75
- 5.7: Oben: Änderung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten entlang einer Mikrostruktur für verschiedene Re -Zahlen der Filmströmung. Unten: Verhältnis $\delta=\delta_F/A_S$ aus Filmdicke zu Strukturamplitude ("*" kennzeichnet die lokale Filmdicke). Rechts: Messbilder (Beispiele) für drei Re -Zahlen der Filmströmung mit Markierung der ausgewerteten Positionen. 76
- 5.8: Qualitativer Vergleich des Gaseintrags bei unterschiedlicher Viskosität der Indikatorlösung. Die DO-Konzentrationsfelder sind als Falschfarbenbilder dargestellt. Die Struktur ist in weiß dargestellt (aus Kapoustina et al., 2016). 78
- 5.9: Referenz- (REF) und Messpositionen 1-5 entlang einer Mikrostruktur (schwarz umrandet, gestrichelte Linie) zur Analyse des Stoffeintrags in die Rieselfilmströmung. Dieselben Positionen werden auch innerhalb der Messkammer-oS ausgewertet. 79
- 5.10: Verhältnis $\delta=\delta_F/A_S$ aus Filmdicke ("*" kennzeichnet die lokale Filmdicke) zu Strukturamplitude mit Vergleich zwischen den Einstellungen aus Abschnitt 5.2.1 ($Re_{\Pi}=4,08$) und Abschnitt 5.2.2 ($Re_{\Pi}=3,3$). 80
- 5.11: Dimensionslose DO-Konzentrationsprofile (Messstelle: Position REF, Messkammer-oS) für zwei Gasphasenzusammensetzungen (Sauerstoff und synthetische Luft) und drei Gasvolumenströme (190 ml_N/min, 380 ml_N/min, 760 ml_N/min). 82

- 5.12: Dimensionslose DO-Konzentrationsprofile (Messstelle: MES-5, Messkammer-oS) für zwei Gasphasenzusammensetzungen (Sauerstoff und synthetische Luft) und drei Gasvolumenströme (190 ml_N/min, 380 ml_N/min, 760 ml_N/min). 83
- 5.13: Dimensionsloses DO-Konzentrationsprofil, beispielhaft gezeigt für MES-5 in der Messkammer-oS (Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min). Der Konzentrationsverlauf ist zur Verdeutlichung in einen Bildausschnitt mit zweidimensionaler Konzentration-Falschfarbendarstellung eingezeichnet. 84
- 5.14: Dimensionslose DO-Konzentrationsprofile, gemessen in der Messkammer-mS, beispielhaft gezeigt für einen Gasvolumenstrom von 380 ml_N/min (Gasphase: synthetische Luft). Das Gas wurde im Gleichstrom zur Filmströmung geführt. Zum Vergleich sind entsprechende DO-Profile für Gas-Gegenstrombetrieb dargestellt. 85
- 5.15: Dimensionslose Konzentrationsprofile der internen Referenz (REF) sowie an den Messstellen 1, 3 und 5, gemessen in der Messkammer-oS. Die Gasphase ist synthetische Luft (Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min). 87
- 5.16: Dimensionslose Konzentrationsprofile der internen Referenz (REF) sowie an den Messstellen 1, 3 und 5, gemessen in der Messkammer-mS. Die Gasphase ist synthetische Luft (Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min). 87
- 5.17: Lokale Stofftransportkoeffizienten (Mittelwerte, N=4), gemessen an glatter Oberfläche (Quadrate) und entlang einer Mikrostruktur (Dreiecke, gefüllt) für einen Gasvolumenstrom von 190 ml_N/min (oben), 380 ml_N/min (Mitte) und 760 ml_N/min (unten). Die Gasphase ist synthetische Luft. Die lokalen Stofftransportkoeffizienten sind als absolute Werte gegeben. Für beide Messkammern ist die jeweilige interne Referenz als durchgezogene (mit Struktur) und gestrichelte (ohne Struktur) Linie dargestellt. Sind die Unterschiede zwischen $\beta_{\text{lok,glatt}}$ und $\beta_{\text{lok,Struktur}}$ signifikant ($p < 0,05$), ist der jeweilige Messpunkt mit einem "*" gekennzeichnet. 89
- 5.18: Relative Änderung der lokalen Stofftransportkoeffizienten $\beta_{\text{lok,1-5}}/\beta_{\text{lok,REF}}$ in Bezug auf die interne Referenz ($\beta/\beta=1$) bei glatter Oberfläche (Quadrate) und entlang einer Mikrostruktur (Dreiecke) für drei Gasvolumenströme (190 ml_N/min, 380 ml_N/min, 760 ml_N/min). Die Gasphase ist synthetische Luft. 90
- 5.19: Alternative Auswertung zur Konversion der Fluoreszenzintensität in DO-Konzentrationen (Messkammer-mS / Messposition 5, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min). Gezeigt sind der korrigierte Verlauf der Fluoreszenzintensität sowie (rechts) der resultierende Konzentrationsverlauf. 92
- 5.20: Integrale und lokale Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms bei glatter Oberfläche (Quadrate) und in Anwesenheit einer Mikrostruktur (Dreiecke). Die Gasphase ist synthetische Luft. 94
- 5.21: Vergleich von integralen (β_{int}) und lokalen (β_{lok}) Stoffübergangskoeffizienten, dargestellt als Quotient $\beta_{\text{lok}}/\beta_{\text{int}}$ in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms bei glatter Oberfläche (Quadrate) und in Anwesenheit einer Mikrostruktur (Dreiecke). Die Gasphase ist synthetische Luft. 94

Tabellenverzeichnis

4.1: Charakteristische Aufenthaltszeiten auf elektronischen Zuständen sowie Übergangszeiten innerhalb von und zwischen elektronischen Zuständen.	33
4.2: Zusammensetzung und Stoffwerte der Indikatorlösung (eigene Messungen).	40
5.1: Parameter für Diffusionsmessungen der Gase Sauerstoff und Luft in Wasser und in der Indikatorlösung (Wasser/Ethanol/Glycerin (20:30:50 w-%)).	62
5.2: Bestimmung des Assoziationsfaktors der verwendeten Indikatorlösung	71
5.3: Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Luft in einem Lösemittelgemisch aus Wasser, Ethanol und Glycerin. Aufgelistet sind die Ergebnisse der eigenen Messung in der Indikatorlösung und zum Vergleich Messergebnisse von Jimenez et al. (2013) und theoretische Werte gemäß der Wilke-Chang-Korrelation.	71
5.4: Parameter zur Untersuchung des Einflusses des Flüssigvolumenstroms auf den Stofftransport in eine Rieselfilmströmung.	74
5.5: Parameter zur Untersuchung des Einflusses des Gasvolumenstroms auf den Stofftransport in eine Rieselfilmströmung.	81
5.6: Bestimmung des lokalen Stofftransportkoeffizienten: Vergleich zweier Auswertemethoden.	93

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Absorption	-
A_Q	Querschnittsfläche	m^2
A_S	Amplitude der Oberflächenstruktur	m
B	Breite	m
c	Konzentration	g/l
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
d	Durchmesser	m
D_{ij}	Diffusionskoeffizient (i in j)	m^2/s
E	Energie elektromagnetischer Strahlung	J
f	Frequenz der Lichtquelle	Hz
F	F-Faktor	$Pa^{1/2}$
g	Erdbeschleunigung (=9,81 m/s ²)	m/s^2
h	Planck'sches Wirkungsquantum (=6,626·10 ⁻³⁴ J s)	J s
H	Höhe	m
$\Delta_{vap}H$	Verdampfungsenthalpie	kJ/mol
i	Komponente i	-
I	Lichtintensität, Fluoreszenzintensität	-
j	Komponente j	-
k_{fl}	flüssigseitiger Stoffdurchgangskoeffizient	m/s
k_{LA}	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient	m^3/s
k_Q	Quenching-Konstante	l/(mg s)
K_H	Henry-Konstante	Pa
K_{SV}	Stern-Volmer-Konstante	l/mg
l	Abstand	m
L	Länge	m
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Absorptionsrate	kg/(s m ²)
$\dot{M}$	Massenstrom	kg/s
M	Molekulargewicht	kmol/kg

n	Brechungsindex	-
N	Anzahl	-
NTSM	number of theoretical stages per meter	1/m
p	Druck	Pa
p _g	Partialdruck Gaskomponente (z. B. O ₂ =Sauerstoff)	Pa
P	Leistung (Laser)	W
P _S	Periode (Struktur)	m
q	Flüssigvolumenstrom, bezogen auf Plattenbreite	m ³ /(s m)
Q	Quantenausbeute	-
r	Radius	m
S	Singulett-System	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T	Transmission	%, -
T	Triplett-System	-
u	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
V _m	molares Volumen	m ³ /mol
$\dot{V}$	Volumenstrom	m ³ /s
x	Ortskoordinate in Fließrichtung	m
y	Ortskoordinate in Tiefenrichtung	m
z	Ortskoordinate in Breitenrichtung	m

Griechische Buchstaben

β_{fl}	flüssigseitiger Stoffübergangswiderstand	m/s
β_g	gasseitiger Stoffübergangswiderstand	m/s
β_{int}	integraler Stoffübergangskoeffizient	m/s
β_{lok}	lokaler Stoffübergangskoeffizient	m/s
Γ	Geschwindigkeitskonstante	1/s
δ	relative Filmdicke ($=\delta_N/A_S$)	-
δ^*	lokale relative Filmdicke ($=\delta_F/A_S$)	-
δ_c	Dicke der Konzentrationsgrenzschicht	m
δ_F	Filmdicke	m
δ_N	Nußelt-Filmdicke	m

ϵ	molarer Extinktionskoeffizient	l/(m mg)
ϵ_{kA}	relative Steigerung des (k_{LA})-Wertes	%
η	dynamische Viskosität	Pa s
ϑ	Temperatur	°C
λ	Wellenlänge	nm
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	Fluoreszenzlebensdauer	s
τ	Kontaktzeit	s
φ	Neigungswinkel (der Messkammer)	°
ϕ	Assoziationsfaktor (des Lösemittels)	-

Indizes

0	sauerstofffrei, in Abwesenheit eines Quenchers
abs	absolut
aus	Austritt
B	Blase
bulk	Bulkregion, Kernkonzentrationsregion
ein	Eintritt
em	Emission, emittierend
fl	flüssig, Flüssigkeit, Flüssigphase
F	Fluoreszenz
g	gasförmig, Gas, Gasphase
GG	im Phasengleichgewicht
Ind	Indikator, Fluoreszenzindikator
LM	Lösemittel
max	maximal
nr	non-radiative, strahlungslos
opt	optisch
P	Phosphoreszenz
Q	Quencher, in Anwesenheit eines Quenchers
r	radiative, strahlend
sat	Sättigung, gesättigt

Dimensionslose Kennzahlen

Fi	Filmkennzahl	$\frac{\rho \sigma^3}{g \eta^4}$
Re	Reynoldszahl (für Filmströmungen)	$\frac{u \delta}{\nu}$
Sc	Sherwood-Zahl	$\frac{\beta \delta}{D}$
Sh	Schmidt-Zahl	$\frac{\nu}{D}$

Abkürzungen

CCD	Charged-Coupled Device
CFD	Computational Fluid Dynamics
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DNS	Direct Numerical Simulation
DO	dissolved oxygen, Gelöstsauerstoff
EtOH	Ethanol
Glyc	Glycerin
IC	internal conversion, interne Konversion
ISC	intersystem crossing, Interkombination
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
MES 1-5	Messposition 1-5
MLC	transition metal-ligand complex, Übergangs-Metall-Ligand-Komplex
O ₂	Sauerstoff
Os	Osmium
PGF	Phasengrenzfläche
PLiF	Planare Laserinduzierte Fluoreszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat, Plexiglas
Re	Rhenium
REF	Referenzposition
Ru	Ruthenium
Ru(dpp) ₃ Cl ₂	Tris-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-Rutheniumdichlorid
UV	ultravioletter Spektralbereich
VIS	visueller Spektralbereich
VR	vibratorische Relaxation

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt die nicht-invasive Messung des Gastransports in Rieselfilmströmungen bei laminaren und stationären Strömungsbedingungen der flüssigen Phase und untersucht im Speziellen den Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport. Im Folgenden werden zunächst die Motivation zur Bearbeitung der vorliegenden Fragestellung sowie der thematische Rahmen, in den die Arbeit einzuordnen ist, dargestellt. Daraus ergeben sich schließlich explizite Ziele für die Arbeit. Zum Schluss soll eine Übersicht zur Arbeit die Orientierung im Dokument erleichtern.

1.1 Motivation und Hintergrund

In verfahrenstechnischen Prozessen tritt bei Gas-Flüssig-Kontaktapparaten die flüssige Phase häufig als gravitationsgetriebene Filmströmung (Filmdicke < 1 mm) entlang einer schrägen oder senkrechten Oberfläche auf. Die hohe spezifische Oberfläche wirkt sich verstärkend auf den Stoff- und Wärmetransport zwischen der Gas- und Flüssigphase aus. Dies ist besonders vorteilhaft bei stark exothermen Prozessen, wo die entstehende Wärme schnell abgeführt werden muss. Auch thermische Trennprozesse, die ein hohes Maß an Energie benötigen, profitieren von dieser Art der Flüssigkeitsführung. Destillations- und Absorptions-/Desorptionskolonnen werden häufig mit Hochleistungspackungen bestückt, die von dünnen Filmen überströmt werden und durch einen niedrigen Druckverlust bei hoher Trennleistung charakterisiert sind. Die Effizienz der Hochleistungspackungen wird maßgeblich von deren Geometrie bestimmt. Über die Jahre wurden immer wieder neue Möglichkeiten untersucht, mehr Oberfläche zu generieren, z. B. in Form von gefalteten oder sinusförmigen Geometrien (Makrostrukturen), und damit die Phasengrenzfläche zu vergrößern. Einen ausführlichen Überblick dazu gibt Wehrli (2011). Moderne Packungen weisen zusätzlich mikrostrukturierte Oberflächen (Texturen) auf. Bühlmann (1987) und Schultes (2008) haben festgestellt, dass die Aufbringung von Texturen zu erheblichen Steigerungen der Trenneffizienz bis zu 30 bzw. 100% gegenüber glatten Oberflächen führen. Die Stofftransportmessungen waren allerdings alle von integralem Charakter. Daher sind die Gründe der Stofftransportintensivierung, die lokal im Bereich der Mikrostrukturen zu suchen sind, bisher nicht genauer verstanden. Eine Untersuchung fluiddynamischer

Mechanismen, die zum Verständnis des Mikrostruktur-Einflusses beitragen sollen, wurde von Kohrt (2012) durchgeführt. Eine Steigerung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten um bis zu 90% gegenüber einer glatten Oberfläche konnte hier gemessen werden. Durch Filmdickenmessungen konnte belegt werden, dass diese Steigerung nicht allein auf die Erhöhung der Phasengrenzfläche zurückgeführt werden kann. Geschwindigkeitsmessungen konnten verschiedene Strömungsphänomene aufzeigen, und qualitativ deren Beitrag zum Stofftransport einordnen. Allerdings erfolgten die Stofftransportmessungen auch hier lediglich integral. Um den Mikrostruktur-Einfluss auch quantitativ erfassen zu können, müssen zunächst die lokalen Vorgänge an den Einzelstrukturen verstanden werden. Solch eine Betrachtung von Transportphänomenen auf kleiner Skala ist unabhängig von nicht-trennwirksamen Einbauten (z. B. Flüssigkeitsverteiler) und soll Messdaten liefern, die u. a. zur Entwicklung und Validierung von Auslegungsmodellen für z. B. Packungsgeometrien beitragen. Computational Fluid Dynamics (CFD) ist ein vielseitiges und aussagekräftiges Werkzeug zur Vorhersage komplexen Strömungsverhaltens, das keinerlei Beschränkungen infolge von Prozess-Unzugänglichkeit oder Sicherheitsaspekten unterworfen ist. Valide CFD-Simulationen sind aber nur auf Basis präziser Vorhersagemodelle sowie der Kenntnis lokaler Parameter wie lokalen Stoffübergangskoeffizienten möglich, und müssen experimentell bestätigt werden.

1.2 Ziel der Arbeit

In den letzten Jahren konnte u. a. dank der Verfügbarkeit moderner Kamerasysteme mit hoher Lichtempfindlichkeit und immer besserer Aufnahmezeit die Erforschung von lokalen Stofftransport-Vorgängen deutlich vorangebracht werden. Die bisherigen Bemühungen fokussieren sich dabei zum Großteil auf die örtlich aufgelöste Messung von Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldern von welligen Filmströmungen über glatte Oberflächen oder an freien Wasseroberflächen (z. B. Münsterer und Jähne, 1998; Schagen und Modigell, 2005). Zum Einfluss mikrostrukturierter Oberflächen auf den Stofftransport sind erst wenige Studien vorhanden (z. B. Kohrt et al., 2011; Repke et al., 2011). Diese konnten ausnahmslos signifikante Stofftransport-Steigerungen gegenüber glatten Oberflächen zeigen. Die Stofftransport-Messungen erfolgten in allen Fällen integral. Lokale Phänomene entlang einzelner Mikrostrukturen sind nach Wissen des Autors bisher nicht untersucht worden. Die vorliegende Arbeit soll daher an dieser Stelle ansetzen. Ein nicht-invasives optisches Verfahren soll etabliert werden, um Gelöstsauerstoff-Konzentrationsfelder (kurz: DO-Konzentrationsfelder, "dissolved oxygen") örtlich hochaufgelöst entlang einer einzelnen Mikrostruktur zu messen und daraus lokale Stoffübergangskoeffizienten abzuleiten. Zum Vergleich werden Messungen über eine komplett glatte Oberfläche durchgeführt, sodass der Mikrostruktur-Einfluss systematisch abgeleitet und statistisch bewertet werden kann. Ein interner Referenzpunkt, der sich außerhalb des Einflussbereichs der Struktur befindet, liefert zusätzliche Informationen zum Gesamt-Verlauf des lokalen Stoffübergangskoeffizienten.

Im Sinne einer Parameterstudie werden die Fließgeschwindigkeit und der Gasvolumenstrom sowie die Zusammensetzung der Gasphase variiert und im Kontext einer mikrostrukturbedingten Stofftransport-Intensivierung beurteilt.

1.3 Überblick zur Arbeit

Das Kapitel 2 liefert einen ausführlichen Literaturüberblick, der den aktuellen Kenntnisstand zum Stofftransport an glatten (Abschnitt 2.1) und mikrostrukturierten (Abschnitt 2.2) Oberflächen aufzeigt. Der Abschnitt 2.3 beschäftigt sich speziell damit, wie andere Autoren Stofftransportmessungen durchgeführt haben, welche Erkenntnisse daraus entstanden sind, aber auch welchen Beschränkungen diese unterliegen. Der Überblick zum Stand des Wissens mündet schließlich in der Herausarbeitung der unerforschten Teilgebiete, der sogenannten wissenschaftlichen Lücke, die die Basis für die vorliegende Arbeit bildet (Abschnitt 2.4).

Theoretische Überlegungen und mathematische Grundlagen zu Filmströmungen und speziell zum Stofftransport in Filmströmungen sind in Kapitel 3 beschrieben. Die Berechnungsgrundlagen lokaler und integraler Stoffübergangskoeffizienten werden hergeleitet (Abschnitt 3.2.1) und verschiedene Stofftransportmodelle vorgestellt (Abschnitt 3.2.2). Ebenfalls wird der Begriff Mikrostruktur, wie er im Kontext der vorliegenden Arbeit verstanden wird, erläutert (Abschnitt 3.3).

Kapitel 4 beschreibt zunächst die Messmethode der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz mit Fluoreszenzquenching (Abschnitt 4.1), die für alle Messungen zum Einsatz kommt. Im Anschluss wird das verwendete Stoffsystem charakterisiert (Abschnitt 4.2). Die Teststände für die Diffusions- und Stofftransportmessungen werden in den Abschnitten 4.3 und 4.4 beschrieben. Zusätzlich werden die jeweiligen Auswertemethoden erläutert sowie die Kalibrier-Routine für die Stofftransportmessungen. Die Auswertemethoden werden zum Schluss noch einer ausführlichen Fehlerbetrachtung unterzogen (Abschnitt 4.5).

Kapitel 5 beinhaltet alle Ergebnisse der Diffusions- (Abschnitt 5.1) und Stofftransportmessungen (Abschnitt 5.2). Ein Vergleich lokaler und integraler Stofftransportkoeffizienten erfolgt in Abschnitt 5.3. Ein abschließendes Fazit liefert Abschnitt 5.4.

Der Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport wird im Rahmen dieser Arbeit nach Wissen des Autors erstmalig aufgezeigt. Weitere einflussnehmende Parameter wie Fließgeschwindigkeit und Gasvolumenstrom werden systematisch untersucht und in den Kontext des Struktur-Einflusses gesetzt.

2 Stand des Wissens

Gas-Flüssig-Kontaktapparate, so z. B. Destillations- oder Absorptions-/Desorptionskolonnen, arbeiten häufig mit dünnen Flüssigfilmen mit <1 mm Filmdicke. Das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis wirkt sich verstärkend auf den Energie- und Stofftransport aus.

Bei thermischen Trennprozessen, wo i. d. R. ein hoher Energieeintrag benötigt wird, kommen häufig rieselfilmüberströmte Hochleistungspackungen zum Einsatz, die sich durch einen niedrigen Druckverlust bei gleichzeitig hoher Trennleistung auszeichnen. Die Trennleistung ist abhängig von einer Vielzahl an Parametern. Großen Einfluss hat beispielsweise die Packungsgeometrie, und dabei speziell die Beschaffenheit der überströmten Oberfläche. Im Folgenden wird daher der Stand des Wissens zum Stofftransport an verschiedenen Oberflächen beschrieben. Hierbei wird zwischen glatten und mikrostrukturierten Oberflächen unterschieden. Danach wird vorgestellt, welche Möglichkeiten es für Stofftransportmessungen gibt und welche grundlegenden Beobachtungen bereits von anderen Forschungsgruppen gemacht worden sind. Das Kapitel schließt mit der Diskussion zur wissenschaftlichen Lücke und welche Folgerungen für die vorliegende Arbeit vorgenommen werden können.

2.1 Stofftransport an glatten Oberflächen

Zahlreiche Studien wurden durchgeführt zur Optimierung von makrostrukturellen Packungsgeometrien sowie zur Auswahl passender Materialien (Santos et al., 1991; Olujić et al., 2009; Wehrli, 2011). Eine systematische Vermessung wichtiger Parameter zur Beurteilung der Trenneffizienz (NTSM, Druckverlust, Kapazitätsgrenzen) verschiedener Packungstypen wird beispielsweise von Fischer et al. (2003) beschrieben.

Stofftransportuntersuchungen in Filmströmungen über glatte Oberflächen wurden unter Variation fluiddynamischer Parameter wie der Reynoldszahl der Flüssig- oder der Gasphase durchgeführt. Mahyar et al. (2017) messen beispielsweise integrale Stofftransportkoeffizienten bei der Ozon-Absorption in Wasser bei zwei verschiedenen Betriebsweisen (halb-kontinuierlich und kontinuierlich, $Re_{\text{fl}}=120$) und u. a. unter Variation der Gasgeschwindigkeit. Der Vergleich der integralen Stofftransportkoeffizienten β_{int} bei niedrigster ($1,92 \cdot 10^{-4}$ m/s) und β_{int} bei höchster

($9,58 \cdot 10^{-4}$ m/s) Gasgeschwindigkeit (beide in Gegenstrom-Richtung) zeigt eine Stofftransportintensivierung um 483% bei halb-kontinuierlicher und um 90% bei kontinuierlicher Betriebsweise (siehe Abbildung 2.1). Der Anstieg von β_{int} wird auf die Zunahme der durch den Gasstrom induzierten Scherkräfte, die an der Phasengrenzfläche wirken, zurückgeführt. Dieser Zusammenhang wurde ebenfalls durch Oliver und Atherinos (1968) für $Re_{\text{fl}} \approx 30-300$ berichtet.

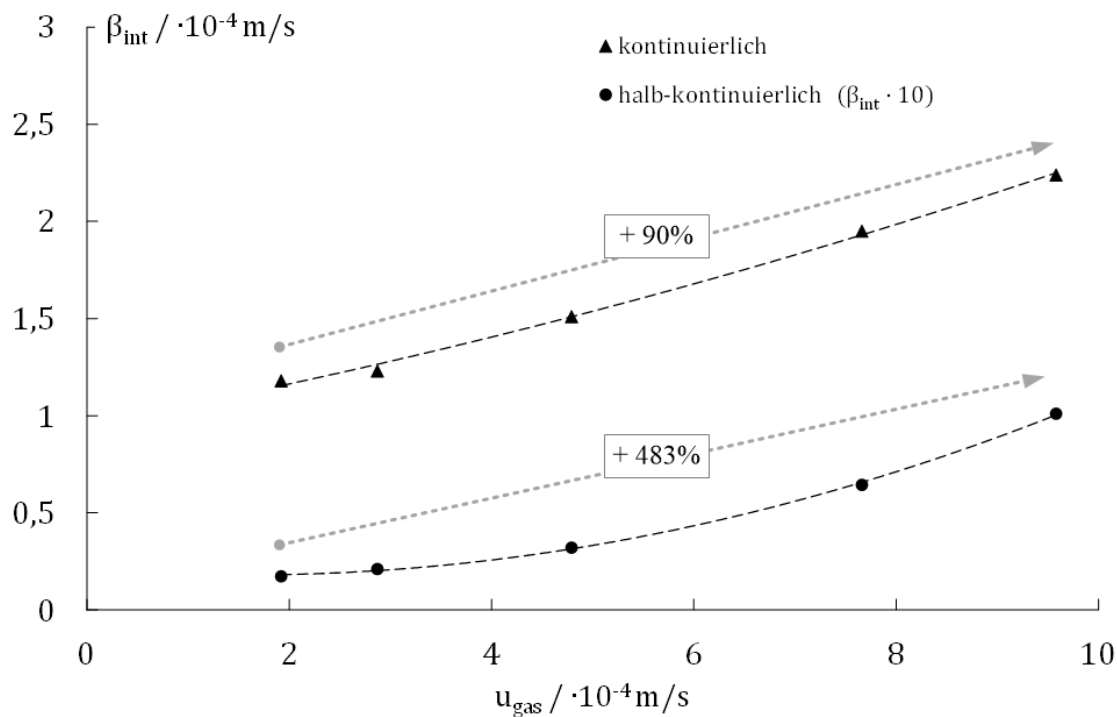


Abbildung 2.1: Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den flüssigseitigen integralen Stoffübergangskoeffizienten nach Mahyar et al. (2017).

Bei zunehmendem Gasgegenstrom werden die oberen Flüssigkeitsschichten gebremst. Solange keine Tropfen mitgerissen werden (Entrainment), führt dies zu weiterer Stofftransportintensivierung. Die Reduktion der Filmströmungsgeschwindigkeit beschränkt sich auf die oberflächennahen Regionen. Dies geht aus experimentellen Versuchen von Yu et al. (2006) und Paschke (2011) hervor.

Autoren, die bei höheren Re -Zahlen ($Re_{\text{fl}} \approx 1800-8000$) gemessen haben, berichten wiederum von einer Abnahme von β_{int} mit steigender Gasgeschwindigkeit (Chung und Mills, 1976; Yih, 1989). Eine mögliche Erklärung wäre die Zunahme der Filmdicke, die von Yih (1989) unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei Gas-Gegenstromführung gemessen wurde.

Da in industriellen Anwendungen i. d. R. turbulente Strömungsbedingungen der flüssigen Phase vorliegen, beschäftigen sich viele Forschungsgruppen mit der Untersuchung von welligen Filmströmungen. Da wellige Strömungen mit klassischen Vorhersagemethoden nicht hinreichend beschrieben werden können, finden sich zu deren experimentellen Beschreibung viele Veröffentlichungen (Emmert und Pigford, 1954; Brauer, 1958;

Bakopoulos, 1980; Roberts und Chang, 2000; Park und Nosoko, 2003; hier überall Sauerstoff-Absorption in Wasser betrachtet). Wiederholt wurde berichtet, dass die Erhöhung der Flüssigkeitsoberfläche bei Auftreten von Wellen keine ausreichende Erklärung für die beobachtete Stofftransportintensivierung gegenüber dem glatten Film ist (Portalski, 1960; Banerjee et al., 1967). Sie wird demnach auf Wirbel zurückgeführt, die eine hohe Durchmischung der vertikalen Flüssigkeitsschichten verursachen, welche mit der Wellenamplitude zunimmt. Gase, die in oberflächennahen Schichten gelöst sind, werden auf diese Weise in die unbeladene Kernregion der Strömung transportiert, was wiederum den Stofftransport an der Phasengrenze erhöht (Portalski, 1964; Wasden und Dukler, 1989; Yoshimura et al., 1996; Karimi und Kawaji, 1999; betrachtete Stoffsysteme: Sauerstoff-Absorption in Wasser und bei Karimi und Kawaji (1999) Sauerstoff-Absorption in desodoriertes Kerosin).

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit dem Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport bei laminaren Strömungsbedingungen. Zur Interpretation der Ergebnisse sind Vergleichsmessungen an glatter Oberfläche zwingend. Der Mikrostruktur-Einfluss wird dann schließlich unter Variation der Film- und Gasgegenströmung gezeigt.

2.2 Stofftransport an mikrostrukturierten Oberflächen

Moderne Hochleistungspackungen weisen neben Makrostrukturen, die u. a. Einfluss nehmen auf die Gasstromführung, den Druckverlust über die Kolonnenhöhe sowie auf die Art und Effizienz der Flüssigverteilung (Olujić et al., 2009), heutzutage fast immer auch mikrostrukturierte Oberflächen auf. Es wird angenommen, dass diese sowohl die Oberflächenbenetzung als auch die Durchmischung der Flüssigkeit beeinflussen (Plüss, 1991; Schultes, 2008; Kohrt et al., 2011; Repke et al., 2011; Wehrli, 2011). Zur Definition von Mikrostrukturen wird auf Abschnitt 3.3 verwiesen.

Stofftransportuntersuchungen an mikrostrukturierten Oberflächen wurden entweder an kommerziell erhältlichen Hochleistungspackungen zur Charakterisierung der Fluidodynamik und zur Beurteilung der Trenneffizienz durchgeführt (Bühlmann, 1987; Fischer et al., 2003; Schultes, 2008) oder es wurden vereinfachte Geometrien (Platte mit entsprechender Textur) untersucht, um allgemein gültige Zusammenhänge zu identifizieren (Davies und Warner, 1969; Zhao und Cerro, 1992). Die hier aufgeführten Studien basieren alle auf integralen Stofftransportmessungen und werden z. T. im Folgenden näher ausgeführt.

Bühlmann (1987) konnte anhand der Untersuchung der Rombopak® eine Steigerung der Trenneffizienz bei mikrostrukturierter Oberfläche im Vergleich zu glatter Oberfläche nachweisen (siehe Abbildung 2.2).

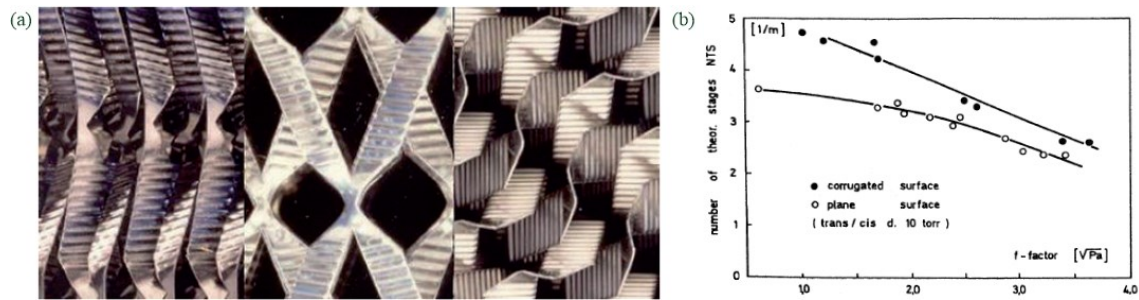


Abbildung 2.2: (a) Rombopak® (Bild aus Sulzer Chemtech (2019)), (b) Einfluss der Packungsoberfläche (gerippte im Vergleich zu glatter Oberfläche) auf die Trennleistung (NTSM) der Rombopak® aus Bühlmann (1987).

Als Grund für die Effizienzsteigerung werden durch die Textur induzierte zusätzliche Turbulenzen vermutet und so auch eine bessere Vermischung der Flüssigkeit gerade bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten. Die genauen Mechanismen, die lokal entlang der Strukturen wirken, konnten dabei allerdings nicht nachvollzogen werden.

Etwas grundlegendere Experimente wurden von Zhao und Cerro (1992) an zweidimensional strukturierten Platten bei kleinen Re -Zahlen ($Re_{\text{fil}}=0,0006-9,1$) unter Variation der Filmhöhe und Fließgeschwindigkeit verschiedener Lösemittel (Glycerin, Wasser und Glycerin-Wasser-Gemische, $\eta_{\text{LM}}=6,8-938 \text{ mPa s}$) durchgeführt. Auf Basis umfangreicher Experimente an verschiedenen Oberflächentopografien und unter Variation des dimensionslosen charakteristischen Parameters δ konnten Heuristiken zur Beurteilung des Einflusses der Oberfläche auf die Filmströmung abgeleitet werden. Der Parameter

$$\delta = \frac{\delta_N}{A_S} \quad (2.1)$$

setzt die Nußelt-Filmdicke δ_N ins Verhältnis zur Amplitude A_S der Oberflächenstruktur.

Es wurden fünf verschiedene Oberflächentopografien untersucht (siehe Abbildung 2.3:

(a) $A_S=d$, (b)+(e) $A_S=h$, (c)+(d) $A_S=r$).

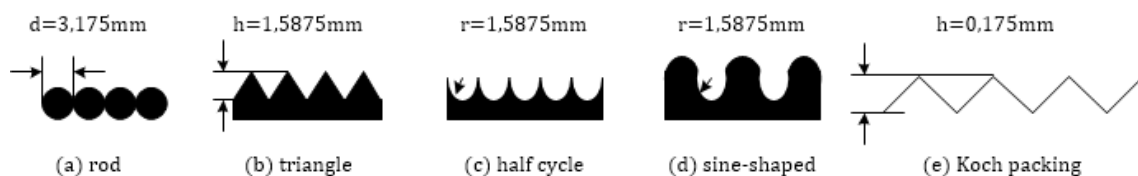


Abbildung 2.3: Nach Zhao und Cerro (1992): Zweidimensionale Oberflächenstrukturen für Strömungsexperimente, gezeigt als Querschnitt.

Für kleine Re -Zahlen ($Re_{\text{fl}} < 10$) wurden die im Folgenden aufgelisteten Aussagen in Abhängigkeit von δ getroffen. Die Re -Zahl wird hier definiert als $Re = \frac{\rho q}{\eta}$. Dabei ist ρ die Dichte (kg/m^3), η die dynamische Viskosität der Flüssigkeit (Pa s) und q der Flüssigkeitsvolumenstrom ($\text{m}^3/(\text{s m})$), bezogen auf die Breite der überströmten Einheit.

- $\delta < 0,1$ Die Filmströmung folgt der Oberflächenstruktur und nähert sich der Form einer quasi-vollentwickelten Strömung auf geneigten Platten.
- $0,1 < \delta < 1$ Hier liegt der Einflussbereich von Oberflächenstrukturen. Für industriell interessante Fließraten wird eine Strömungsführung im mittleren bis hohen Bereich ($\delta \approx 1$) für Mikrostrukturen empfohlen. Für Makrostrukturen wird eine Strömungsführung im mittleren bis kleinen Bereich ($\delta \approx 0,1$) empfohlen.
- $\delta > 1$ Die Filmströmung weist eine nahezu glatte Oberfläche auf. Die Oberflächenstruktur nimmt keinen Einfluss auf die Strömung.

Davies und Warner (1969) haben eine zweidimensionale Rippenstruktur (siehe Abbildung 2.4) mit konstanter Rippenhöhe H_S und -länge in Hinblick auf die CO_2 -Absorption in Wasser untersucht. Dabei wurden die Re -Zahl ($Re_{\text{fl}} = 200-1600$) der Filmströmung sowie der Rippenabstand l_S variiert.

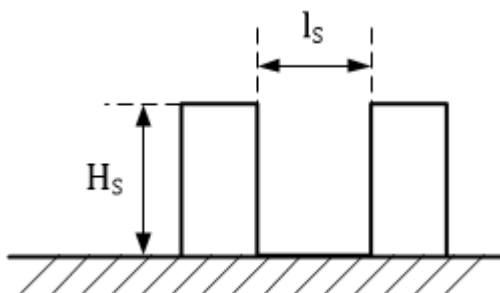


Abbildung 2.4: Geometrie Rippenstruktur

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Gegensatz zur Studie von Davies und Warner (1969) Messungen an einer einzelnen, isolierten Struktur durchgeführt werden, sind Überlegungen zu den Abständen zwischen mehreren Strukturen hier nicht anwendbar. Die Messungen von Davies und Warner (1969) werden daher nicht näher ausgeführt. Es soll aber auch hier hervorgehoben werden, dass in allen untersuchten Fällen eine deutliche Steigerung des integralen Stofftransportkoeffizienten um bis zu einen Faktor von 3,5 gegenüber einer glatten Oberfläche ($l_S = 0$) gemessen wurde.

Eine systematische experimentelle Untersuchung des Oberflächentextur-Einflusses auf den Stofftransport von CO₂ in drei Silikonöle unterschiedlicher Viskosität wurde durch Kohrt (2012) unter Variation von Flüssigkeitsbeladung und F-Faktor an verschiedenen Struktur-Geometrien sowie an glatter Oberfläche durchgeführt. Als Vergleichsgröße diente der volumetrische Stoffübergangskoeffizient ($k_L A$) bzw. die Änderung ε_{kA} des ($k_L A$)-Wertes beim Vergleich von mikrostrukturierter zu glatter Oberfläche:

$$\varepsilon_{kA} = 100 \cdot \left(\frac{(k_L A)_{\text{Textur}}}{(k_L A)_{\text{glatt}}} - 1 \right). \quad (2.2)$$

Bei den untersuchten Oberflächen handelt es sich zum einen um zweidimensionale Texturen (2d) in Form von wellenförmigen Erhebungen mit Amplituden, die kleiner sind als die eingestellten Nußelt-Filmdicken und zum anderen um dreidimensionale Texturen (3d) in Form von pyramidenförmigen Erhebungen verschiedener Größe (3d-A: fein, 3d-B: mittel, 3d-C: grob, $A_S \approx 60\text{--}1000 \mu\text{m}$, $P_S \approx 1,5\text{--}8 \mu\text{m}$). Die Ergebnisse für das niedrig-viskose Silikonöl ($\nu_{28,5^\circ\text{C}} = 0,97 \text{ mm}^2/\text{s}$, $0,22 \text{ mm} \leq \delta_N \leq 0,32 \text{ mm}$) sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

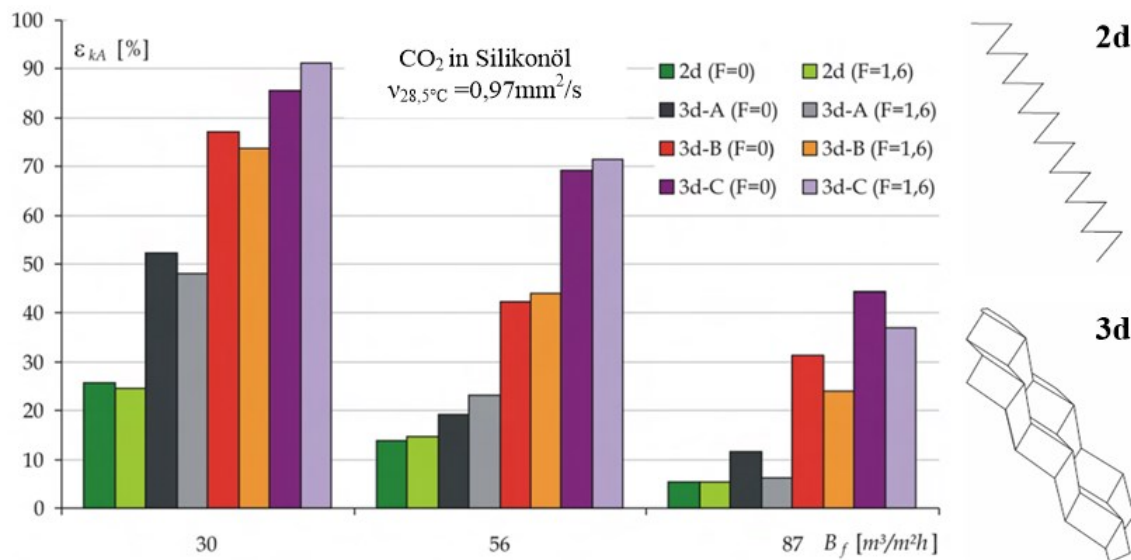


Abbildung 2.5: Prozentuale Änderung der ($k_L A$)-Werte bei mikrostrukturierter Oberfläche gegenüber glatter Oberfläche für das niedrig viskose Silikonöl ($\nu_{28,5^\circ\text{C}} = 0,97 \text{ mm}^2/\text{s}$). Rechts sind schematisch die verwendeten Strukturarten (2d und 3d) dargestellt (aus Kohrt et al., 2011 und Kohrt, 2012).

Für alle 2d- und 3d-Strukturen wurde eine Steigerung des integralen Stofftransports ($\varepsilon_{kA} > 0$) im Vergleich zur glatten Oberfläche bei Untersuchung des niedrig-viskosen Öls festgestellt. Der stärkste Anstieg wird dabei jeweils bei der größten Texturierung (3d-C)

gemessen. Weiterhin wird im Vergleich zur glatten Oberfläche eine deutliche Abnahme (k_{LA})-Wertes bei Erhöhung der Flüssigkeitsbeladung B_f gemessen.

Bei Vergleich der verschiedenen Silikonöle wurde festgestellt, dass sich niedrige Filmhöhen vorteilhaft auf den CO_2 -Eintrag in die Filmströmung auswirken (Abnahme von ε_{kA} bei steigender Viskosität und zunehmender Flüssigkeitsbeladung). Gleichzeitig wurde die Heuristik von Zhao und Cerro (1992), nach der das Verhältnis δ für die Beobachtung signifikanter Stofftransporteffekte zwischen 0,1 und 1 liegen soll, bestätigt. Kohrt (2012) hat in seiner Arbeit allerdings mit einer Struktur-Amplitude $A=A_s/2$ (Amplitude A als halbe Lotstrecke zwischen Strukturspitze und Boden) gerechnet. Konsequenterweise konnten noch für $\delta \leq 2$ signifikante Stofftransportintensivierungen registriert werden. Für höhere δ -Werte werden die Strukturen zunehmend unwirksam.

Kohrt (2012) konnte insgesamt zeigen, dass sich der Einsatz von Texturen besonders bei niedrig-viskosen Flüssigkeiten effektiv gestaltet. Auf diese Weise kann die Filmhöhe weiter geringgehalten werden, während hohe Re -Zahlen erreicht werden. Aus fluiddynamischen Simulationen von Trifonov (2004) ist bekannt, dass sich bereits für moderate Re -Zahlen (hier: $Re_H=45$) Wirbelstrukturen ausbilden, die den Transport eines Absorbats in die Flüssigkeit weiter erhöhen.

Lokale Stofftransportbetrachtungen an Oberflächenstrukturen wurden bislang nur in Form von Strömungssimulationen veröffentlicht. So hat beispielsweise Trifonov (2004) das Strömungsverhalten von flüssigem Stickstoff an einer zweidimensional texturierten Oberfläche ($A_s=0,175$ mm) simuliert. Die Simulation zeigte u. a. den Zusammenhang zwischen Oberflächengeometrie und lokaler Filmhöhe. Die Strukturtäler bildeten dabei Gebiete gestauter Flüssigkeit, während sich eine niedrige Filmhöhe an den Oberflächenerhöhungen ausbilden. Bei steigender Re -Zahl bildet sich eine zunehmend glatte Flüssigkeitsoberfläche aus; die Textur wird geflutet. Weitergehende Simulationen an dreidimensionaler Geometrie (Makrostruktur, $A_s=6,5$ mm, angelehnt an die Packung Sulzer 500Y) mit texturierter Oberfläche zeigten außerdem eine Grenzamplitude der Texturen zur Oberflächenbenetzung. Wird diese überschritten, bilden sich zunehmend trockene Bereiche aus.

Haroun et al. (2010) zeigen mittels Direkter Numerischer Simulation (DNS) für Packungselemente mit glatter Oberfläche lokale Veränderungen der Absorptionsrate bei der Untersuchung der physikalischen und reaktiven Absorption in Gas-Flüssig-Filmströmungen. Xu et al. (2009) entwickelten ein dreidimensionales CFD-Modell zur Charakterisierung von gasüberströmten Flüssigkeitsfilmen und untersuchen dabei die Hydrodynamik sowie den lokalen Gas-Flüssig-Stofftransport bei Gasgegenstromführung an einer glatten Oberfläche. Die Ergebnisse werden experimentell durch die Messung der Austritts-Absorbat-Konzentration (integrale Messung) überprüft. Ebenfalls mittels eines dreidimensionalen CFD-Modells konnten Sebastia-Saez et al. (2013) bei strukturierten Packungselementen einen starken Einfluss der Oberflächentextur auf die Oberflächenbenetzung herausarbeiten, die sich wiederum auf die für den reaktiven

Stofftransport effektiv verfügbare Kontaktfläche auswirkt. Die Validierung der Simulationsergebnisse erfolgt auf Basis theoretischer Stofftransportmodelle sowie durch den Vergleich mit den von Xu et al. (2009) veröffentlichten Messdaten.

Verlässliche CFD-Simulationen zur korrekten Vorhersage des Stofftransportverhaltens in Filmströmungen sind immer nur auf Basis von Modellen mit geeigneten Korrelationen für lokale Stoffübergangskoeffizienten möglich. Integrale Messungen können dabei nur bis zu einem gewissen Grad zur Modellvalidierung dienen. Örtlich aufgelöste Stofftransportmessungen würden hier wichtige Beiträge liefern.

2.3 Übersicht von Messtechniken für Stofftransportmessungen

Zur Bestimmung lokaler und integraler Stoffübergangskoeffizienten muss die Konzentration der gelösten Gaskomponente in der Flüssigkeit bekannt sein. Die Konzentrationsmessung kann auf verschiedene Arten erfolgen. Amperometrische Sensoren messen die Stromstärke an einer Arbeitselektrode, die sich in Anwesenheit bestimmter Gase ändert. Halbleiteroxide ändern bei Gaskontakt ihren elektrischen Widerstand, was durch Widerstandssensoren erfasst wird. Außerdem haben sich in den letzten Jahren optische Sensoren etabliert, die das Lichtabsorptionsverhalten bestimmter Analyten nutzen. So kann beispielsweise Kohlenstoffdioxid im mittelinfraroten Spektralbereich detektiert und quantifiziert werden. Sauerstoff besitzt eine schwache, sehr scharfe Absorptionsbande im Grenzbereich zwischen visuellem und nahinfrarotem Spektralbereich bei ca. 760 nm. Für die Messung sind lange Messstrecken und teure Laser, die den Bereich um die Absorptionsbande hochaufgelöst abfahren ("sweepen", z. B. Quantenkaskadenlaser) notwendig, was häufig nicht rentabel ist. Zur DO-Messung werden daher i. d. R. Sensoren eingesetzt, die das Prinzip des Fluoreszenzquenching nutzen. Dieses Detektionsprinzip wurde erstmalig durch Vaughan und Weber (1970) für die Sauerstoffbestimmung in Wasser mit Pyrenbuttersäure als Fluoreszenzindikator genutzt. Diese Sensoren messen im Gegensatz zu den Absorptionssensoren nicht die Absorption durch das Gas, sondern die durch einen speziellen Indikator emittierte Fluoreszenz bzw. deren Abschwächung, die proportional zur DO-Konzentration ist (siehe Abschnitt 4.1.2).

Alle genannten Sensoren haben verschiedene Nachteile, die den Einsatz zur Bestimmung orts aufgelöster Konzentrationsfelder einschränken oder komplett verbieten. Für spektrometrische Messungen ist i. d. R. eine Probenahme, was bei der Messung von Absorbat-Konzentrationen schwierig ist, oder die Installation eines Bypasses, der durch eine entsprechende Durchflussküvette geführt wird, erforderlich. In beiden Fällen können lediglich integrale Messungen durchgeführt werden. Aktuelle Entwicklungsbestrebungen befassen sich mit der Entwicklung spezieller Sonden mit hoher Brennweite, die, sofern optische Zugänge (z. B. Saphirfenster) vorhanden sind, direkt am Prozess angebracht werden können (Braun et al., 2016; Schalk et al., 2017). Auch Schagen (2014) verwendet glasfaserbasierte Lichtwellenleiter, die außerhalb der Messkammer angebracht sind. Die

örtliche Auflösung ist definiert durch die resultierende Spot-Size. Eine präzise Ortsbestimmung ist nicht trivial. Außerdem muss die Sonde bewegt werden, um verschiedene Messstellen anzufahren (Scanning).

Kommerziell erhältliche amperometrische und Quenching-Sensoren sind i. d. R. stabförmig und als Tauchsensoren ausgeführt. Durch die hohen Durchmesser kann im Falle einer Rieselfilmströmung mit geringen Filmdicken keine Ortsauflösung gewährt werden. Außerdem würde der Sensor die Filmströmung stören und sowohl Fluidodynamik als auch den Stoffeintrag verfälschen.

Aus den genannten Gründen wird in den letzten Jahren zunehmend das kontaktlose und kamerabasierte Messverfahren der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz eingesetzt. So können über die Information der Fluoreszenzintensität fluiddynamische Parameter wie Filmdicke, Fließgeschwindigkeiten und Mischraten (Arratia und Muzzio, 2004; Lel et al., 2005; Farias et al., 2012; Hagemeyer et al., 2012; Alekseenko et al., 2013; Bouche et al., 2013) zur Charakterisierung von Flüssigkeiten untersucht werden. Unter zusätzlicher Ausnutzung des Fluoreszenzquenching (siehe Abschnitt 4.1.2) können zweidimensionale Konzentrationsverteilungen zur Bestimmung lokaler Stofftransportvorgänge gemessen werden. Münsterer (1996) misst den CO₂-Eintrag über eine offene Wasseroberfläche mit einer Ortsauflösung von 20 µm. Der eingesetzte Indikator Fluorescein ist empfindlich gegenüber Änderungen des pH-Wertes. Mit einer Ortsauflösung von 6 µm messen Herlina und Jirka (2004) den Luft-Eintrag in einen gerührten Behälter über die zeitliche Änderung der DO-Konzentration.

Ein bekanntes Problem bei bildhaften orts aufgelösten Messungen ist die Abflachung der Konzentrationsprofile im Bereich der Phasengrenzfläche, die, basierend auf der Annahme, der Gaseintrag an der Phasengrenze sei rein diffusiv (Filmtheorie nach Lewis und Whitman (1924), siehe Abschnitt 3.2.2), linear verlaufen sollten. Die Abflachung an der Phasengrenzfläche ("optical blurring") wird von allen Autoren, die bildhaft und mit hinreichend hoher Auflösung messen, berichtet. Eine Korrektur des optical blurring erfolgt in der Regel durch Identifikation und Extrapolation des höchsten Konzentrationsgradienten (Münsterer, 1996; Woodrow und Duke, 2001; Herlina und Jirka, 2004). Walker und Peirson (2008) extrapolieren ebenfalls ihre Konzentrationsprofile vom Punkt der höchsten Steigung hin zur Phasengrenze. Die Extrapolation erfolgt allerdings über eine Fehlerfunktion statt linear.

Einige Autoren haben den Zusammenhang zwischen integral (durch Messung der Kern- oder Austrittskonzentration) und lokal bestimmten Stoffübergangskoeffizienten (durch Auswertung orts aufgelöster Konzentrationsfelder) betrachtet. So berichten sowohl Woodrow und Duke (2001) als auch Walker und Peirson (2008), dass die lokalen Stoffübergangskoeffizienten die integralen Werte bei flachen (ruhigen) Wasseroberflächen übersteigen, während sie bei welliger Wasseroberfläche niedriger sind. Da die lokalen Messungen nur an jeweils einer Messstelle innerhalb der Flüssigkeit durchgeführt worden sind, kann aus den Ergebnissen weder ein Verlauf der lokalen Werte noch ein direkter Zusammenhang mit integralen Messungen abgeleitet werden.

Charakteristische Messstellen entlang einer Einzelwelle werden experimentell durch Schagen und Modigell (2005) und entlang mehrerer Wellen über Direkte Numerische Simulation (DNS) durch Albert et al. (2014) ausgewertet. Beide Studien belegen einen gegenläufigen Verlauf von lokalen Stoffübergangskoeffizienten und lokaler Filmdicke (siehe Abbildung 2.6, rechts). So werden in Wellentälern Maxima im Stoffübergang gemessen. Dies wird dadurch begründet, dass die Bereiche minimaler Filmdicke mit den Bereichen minimaler Fließgeschwindigkeit zusammenfallen. Darüber hinaus hat Schagen (2014) definierte Messstellen entlang der gesamten Lauflänge eines Gas-Flüssig-Kontaktapparates ausgewertet. Sowohl bei ruhiger als auch bei welliger Filmströmung wurden im vorderen Teil des Apparates die höchsten lokalen Stoffübergangskoeffizienten, ausgedrückt als $Sh/Sc^{0.5}$, gemessen, die in Fließrichtung abnehmen (siehe Abbildung 2.6, links). Die Werte liegen für wellige Strömungen durchgängig oberhalb des Niveaus für den Nußelt-Film. Integrale Stoffübergangskoeffizienten als Vergleichswerte wurden allerdings in diesem Zusammenhang nicht gemessen.

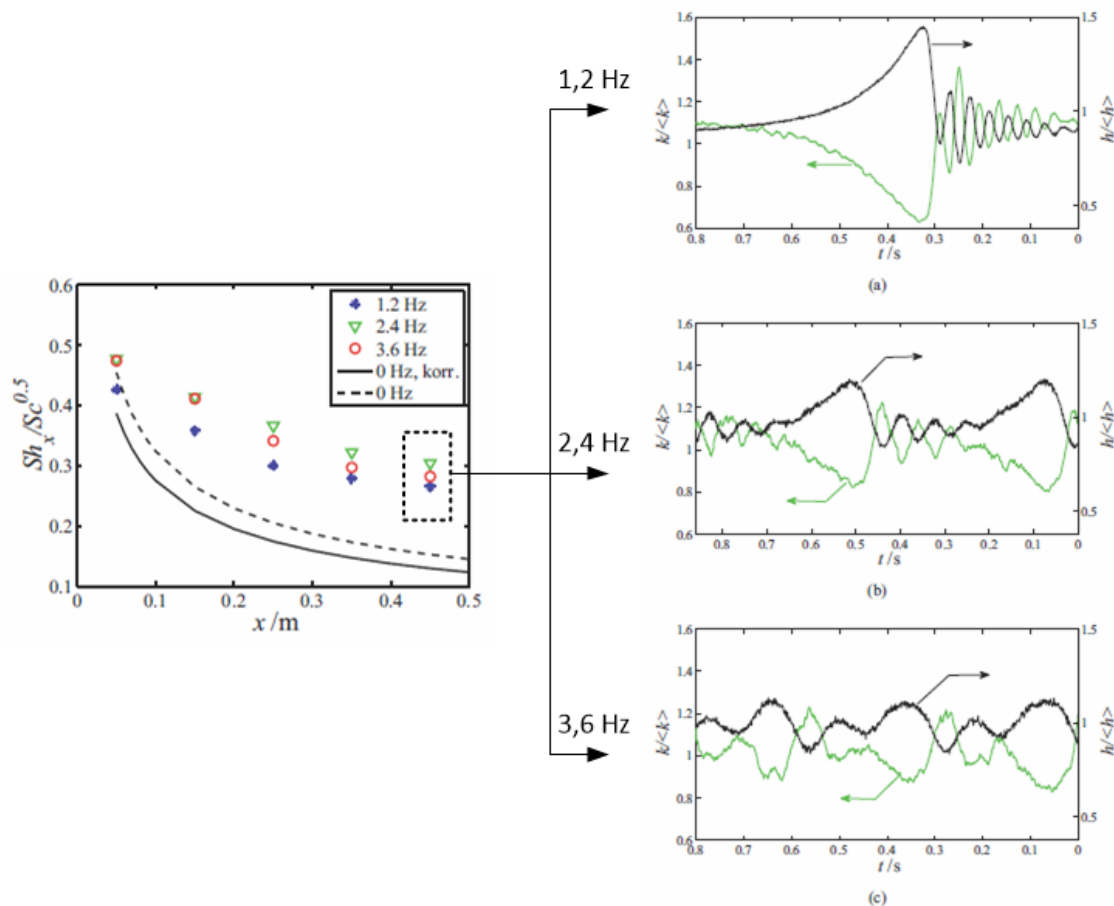


Abbildung 2.6: Verlauf der dimensionslosen lokalen Stoffübergangszahl. Links: ausgedrückt als $Sh/Sc^{0.5}$, aufgetragen über die Lauflänge und bei verschiedenen Wellen-Anregungsfrequenzen. Rechts: ausgedrückt als $k/\langle k \rangle$ ($\langle k \rangle$ als Mittelwert der lokalen Stoffübergangskoeffizienten k), aufgetragen gegen die Zeit und im Vergleich zum Verlauf der dimensionslosen Oberflächenkontur $h/\langle h \rangle$ ($\langle h \rangle$ als Mittelwert der lokalen Filmhöhe h) bei verschiedenen Wellen-Anregungsfrequenzen (Schagen, 2014).

2.4 Wissenschaftliche Lücke und Folgerung für vorliegende Arbeit

Bislang wurden alle Studien, in denen örtlich aufgelöste Konzentrationsfelder in Filmströmungen gemessen und neben integralen zum Teil auch lokale Stoffübergangskoeffizienten abgeleitet worden sind, an glatten Oberflächen durchgeführt. Dabei wurde i. d. R. der Einfluss von Wellen auf den Stofftransport bewertet (siehe Abschnitt 2.3) oder der Stofftransport an Gasblasen (z. B. Roy und Duke, 2004; Dani et al., 2007) gemessen. Mikrostrukturierte Oberflächen wurden bislang lediglich anhand integraler Parameter bewertet, z. B. durch Kohrt (2012). Trifonov (2004) hat Simulationen zur Fluidodynamik entlang von Texturen durchgeführt, Folgerungen für den Stofftransport wurden allerdings nicht veröffentlicht. Lokale Betrachtungen des Stofftransports an mikrostrukturierter Oberfläche sind bisher ausschließlich in Form von Strömungssimulationen vorhanden. Experimentelle Daten wurden hierzu nach Kenntnis des Autors bislang nicht veröffentlicht. Hier tut sich folglich eine wissenschaftliche Lücke auf, die die Motivation für die vorliegende Arbeit bildet. Erstmalig werden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die den Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den Stofftransport in eine Filmströmung in Form von lokal aufgelösten Konzentrationsmessungen und daraus abgeleitet lokalen Stoffübergangskoeffizienten zeigen. Der Mikrostruktur-Einfluss wird statistisch und durch Vergleich mit Messungen über glatte Oberflächen beurteilt. Die lokalen Parameter werden weiterhin mit integral gemessenen Stoffübergangskoeffizienten verglichen. Das Verständnis zu lokalen Stofftransport-Vorgängen soll so erweitert werden und die Basis zur Validierung von künftigen Simulationsmodellen bilden. Dies ist notwendig zur Entwicklung neuer Auslege-Methoden für Hochleistungspackungen in Gas-Flüssig-Kontaktapparaten.

3 Grundlagen zum Stofftransport in Filmströmungen

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen und mathematischen Grundlagen, die zum Verständnis der in Kapitel 5 durchgeführten Experimente notwendig sind, erläutert.

3.1 Der Nußeltsche Flüssigkeitsfilm

Fließt eine Flüssigkeit nur unter Einwirkung der Gravitation laminar eine geneigte, ebene und glatte Platte hinab, bildet sie, abhängig vom Kontaktwinkel und von der Flüssigkeitsbelastung, ein Rinnsal oder einen dünnen Film. Eine laminare Filmströmung kann mit ausreichender Genauigkeit durch die Nußeltsche Wasserhauttheorie (Nußelt, 1916) beschrieben werden, solange die Oberfläche glatt und schubspannungsfrei ist. Dies tritt bei kleinen Reynoldszahlen Re auf. Die Re -Zahl wird hier in der Definition für Filmströmungen angegeben:

$$Re = \frac{\dot{V}_{fl}}{B \cdot \nu_{fl}} = \frac{u_N \cdot \delta_N}{\nu_{fl}}. \quad (3.1)$$

Der Flüssigkeitsvolumenstrom $\dot{V}_{fl} = u_N A_Q = u_N \delta_N B$ (m^3/s) wird für das jeweilige Experiment eingestellt. B (m) definiert die Ausbreitung der überströmten Platte in z -Richtung und ν (m^2/s) ist die kinematische Viskosität der Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit u_N (m/s) sowie die Filmhöhe δ_N (m) sind hier für den Nußelt-Film formuliert.

Zur Beschreibung des Strömungsregimes finden sich verschiedene Ansätze in der Literatur. Demekhin et al. (2007) definieren das Strömungsregime über die Re -Zahl anhand von Messungen an Wasser:

- $Re < 3$ -5: glatte Oberfläche
- $Re > 5$: Wellen mit mehreren Abstufungen bis zur ausgebildeten turbulenten Strömung

Ishigai et al. (1972) sowie Al-Sibai (2004) untersuchen neben Wasser noch Wasser-Diethylen glykol-Gemische bzw. Silikonöle, um einen größeren Viskositätsbereich abzubilden. Zur Definition des Strömungsregimes wird daher neben der Re -Zahl die Filmzahl Fi betrachtet:

$$Fi = \frac{\rho \sigma^3}{g \eta^4}. \quad (3.2)$$

Die Fi -Zahl fasst weitere Stoffwerte der Flüssigkeit (Dichte ρ in kg/m^3 , dynamische Viskosität η in Pa s , Oberflächenspannung σ in N/m) zusammen. g ist die Erdbeschleunigungskonstante ($g=9,81 \text{ m/s}^2$).

Je nach Autor werden geringfügig andere Grenzen zwischen den Übergängen angegeben. Nach Ishigai et al. (1972) gilt (Auflistung nicht vollständig):

$$\begin{aligned} Re &\leq 0,47 Fi^{0,1} && (\text{glatter Film}), \\ 0,47 Fi^{0,1} &\leq Re \leq 2,2 Fi^{0,1} && (1. \text{Übergangsbereich}), \\ 2,2 Fi^{0,1} &\leq Re \leq 75 && (\text{stabil welliger Film}). \end{aligned}$$

Al-Sibai (2004) legt die Grenzen etwas höher und bezieht auch zur Festlegung des Wellen-Regimes die Fi -Zahl mit ein (Auflistung nicht vollständig):

$$\begin{aligned} Re &\leq 0,6 Fi^{0,1} && (\text{glatter Film}), \\ 0,6 Fi^{0,1} &\leq Re \leq Fi^{0,1} && (1. \text{Übergangsbereich}), \\ Fi^{0,1} &\leq Re \leq 25 Fi^{0,09} && (\text{stabil welliger Film}). \end{aligned}$$

Eine vollständige Auflistung zur Einordnung des Strömungsregimes mit Grenzen und Übergängen ist den Arbeiten von Ishigai et al. (1972) bzw. Al-Sibai (2004) zu entnehmen. Die obigen Auflistungen sind unvollständig, da das Regime der turbulenten Filmströmung für die vorliegende Arbeit nicht relevant ist.

In der vorliegenden Arbeit wird für die Hauptversuche eine Re -Zahl von $Re_{\text{ff}}=3,3$ eingestellt. Zusammen mit den Stoffeigenschaften der Flüssigkeit ($Fi=9,70 \cdot 10^5$) ist die resultierende Strömung nach den obigen Definitionen im 1. Übergangsbereich einzuordnen.

Nußelt (1923) leitet für ein in z -Richtung unendlich ausgedehntes Fluidelement einer Newtonschen Flüssigkeit für eine stationäre und laminare Strömung an einer geneigten oder senkrechten Platte ein halb-parabolisches Geschwindigkeitsprofil ab (siehe Abbildung 3.1).

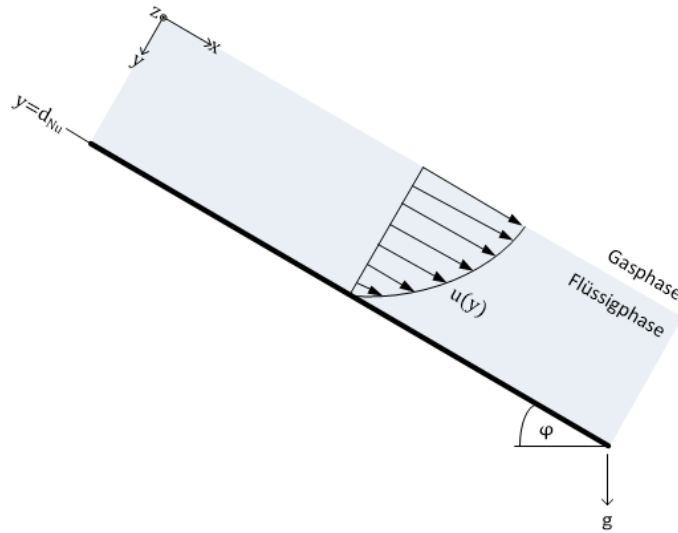


Abbildung 3.1: Nußelt-Strömung an einer um den Winkel φ gegen die Horizontale geneigten Platte mit halbparabolischem Geschwindigkeitsprofil $u(y)$.

Der Einfluss der Gasphase an der freien Oberfläche der Filmströmung wird vernachlässigt (keine Schubspannung). Weiterhin wird Wandhaftung vorausgesetzt. Für die Geschwindigkeit $u(y)$ gilt:

$$u(y) = u_{\text{Oberfläche}} \left[2 \frac{y}{\delta_N} - \left(\frac{y}{\delta_N} \right)^2 \right]. \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeit an der Oberfläche $u_{\text{Oberfläche}}$, die beim glatten Film über einer um den Winkel φ gegen die Horizontale geneigten Ebene der maximalen Geschwindigkeit $u_{N,\max}$ entspricht, lässt sich mit folgender Gl. (3.4) analytisch lösen:

$$u_{\text{Oberfläche}} = u_{N,\max} = \frac{\rho g \sin \varphi}{2 \eta} \delta_N^2. \quad (3.4)$$

Die über die Filmdicke gemittelte Strömungsgeschwindigkeit wird definiert als:

$$\bar{u}_N = \frac{2}{3} u_{N,max} = \frac{\rho g \sin\varphi}{3 \eta} \delta_N^2. \quad (3.5)$$

Die Nußelt-Filmdicke δ_N ist definiert als:

$$\delta_N = \left(\frac{3 \nu^2}{g \sin\varphi} \right)^{1/3} Re^{1/3}. \quad (3.6)$$

Sie ist formal gültig für laminare Filmströmungen mit $Re < 3-5$, stellt aber auch für höhere Reynoldszahlen bis ca. $Re=400$ noch eine gute Näherung dar (Brauer, 1956).

3.2 Stofftransport in Filmströmungen

Werden einfache Strömungsverhältnisse und Geometrien betrachtet, so lassen sich konvektive Stoffübergangsvorgänge unter Kenntnis der Transportprozesse durch fundamentale Bilanzgleichungen beschreiben. Liegen komplexe Strömungsverhältnisse und Geometrien vor, so lassen sich die Stoffübergangsvorgänge nur noch mit hohem numerischen Aufwand darstellen (Kraume, 2012). In beiden Fällen wird der Stoffübergangskoeffizient β berechnet. Dies kann auf unterschiedlichem Wege geschehen. Für einfache Vorgänge finden sich hinreichend exakte analytische Lösungen für β . Außerdem wurden verschiedene Stoffübergangsmodelle postuliert, die z. T. auch zur Beschreibung komplexer Systeme angewendet werden können (siehe Abschnitt 3.2.2).

In der vorliegenden Arbeit wird eine Rieselfilmströmung, die vornehmlich im Gegenstrom von einer Gasphase überströmt wird, mit, wie nachfolgend erläutert, flüssigseitig dominiertem Stofftransport an der Phasengrenzfläche betrachtet. Speziell wird die Aufnahme des Gases in die Flüssigkeitsströmung (Absorption) betrachtet. Desorptionsvorgänge (z. B. bei der Regeneration von Lösemitteln) sind nicht Teil dieser Arbeit.

3.2.1 Stofftransportkoeffizienten

Die Beschreibung des Stofftransportprozesses erfolgt über die einzelnen Stofftransportwiderstände (Zweifilmmodell; siehe Abbildung 3.2). Bei Absorptionsvorgängen gibt es grundsätzlich drei Einzelwiderstände, die eine übergehende Komponente i überwinden muss: beim Übergang durch die Gasphase (genauer: durch die Konzentrationsgrenzschicht der Gasphase $\delta_{c,g}$) zur

Phasengrenzfläche (gasseitiger Stofftransportwiderstand β_g), beim Übergang durch die Phasengrenzfläche sowie beim Übergang von der Phasengrenzfläche (genauer: durch die Konzentrationsgrenzschicht der Flüssigphase $\delta_{c,fl}$) in die Flüssigkeit (flüssigseitiger Stofftransportwiderstand β_{fl}). Da die Phasengrenzfläche über nur wenige Nanometer ausgedehnt ist, kann der Widerstand der Phasengrenzfläche i. d. R. vernachlässigt werden. Es wird unterstellt, dass an der Phasengrenzfläche ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase herrscht.

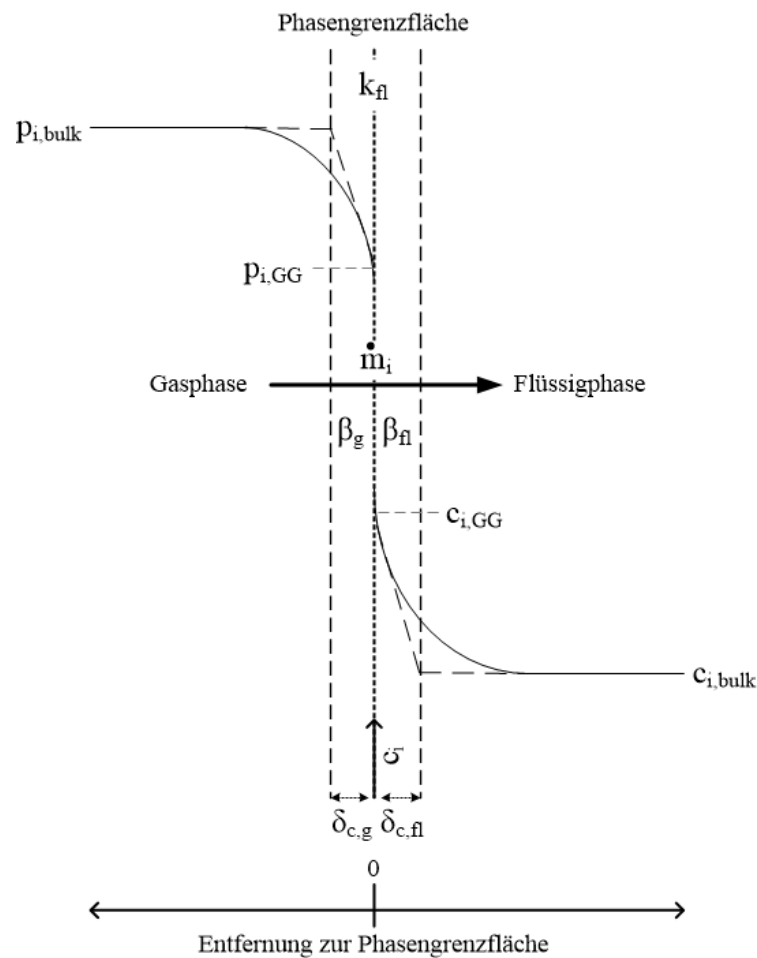


Abbildung 3.2: Zweifilmmodell zur Beschreibung des Stofftransports von einer Gas- in eine Flüssigphase unter Einbeziehung der Stofftransportwiderstände.

Finden keine chemischen Reaktionen statt, kann gemäß der Zweifilmtheorie des Stoffaustausches und unter der Voraussetzung, dass das Henry-Gesetz (K_H : Henry-Flüchtigkeitskonstante in Pa, p_i : Partialdruck in Pa; An Phasengrenzfläche gilt: $p_{i,GG} = K_H \cdot x_{i,GG}$) gültig ist, der Stoffdurchgangskoeffizient k_{fl} (m/s) als Produkt aus den Einzelwiderständen, d. h. den gas- und flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten, dargestellt werden:

$$\frac{1}{k_{fl}} = \frac{1}{\beta_{fl}} + \frac{p_i}{K_H \cdot \beta_g}. \quad (3.7)$$

Der Widerstand der Gasphase kann für Stoffsysteme mit reinem Gas (100 vol-%) vernachlässigt werden ($\beta_g \rightarrow \infty$).

Werden nur sehr geringe Mengen Gas in der Flüssigkeit gelöst (Sauerstoff und Stickstoff sind in dem für diese Arbeit verwendeten Stoffsystem nur sehr schwach löslich, siehe Gaslöslichkeit in Tabelle 4.2), nimmt K_H hohe Werte an. So kann auch ein System mit Misch-Gasphase als flüssigseitig kontrolliert betrachtet werden, da der Gasphasenwiderstand im Vergleich zum flüssigseitigen Widerstand sehr klein ist. Es gilt:

$$k_{fl} \approx \beta_{fl} \cdot \quad (3.8)$$

Die Beschreibung des Stofftransports reduziert sich dadurch auf den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_{fl} (m/s).

Zur Berechnung des integralen Stofftransportkoeffizienten wird der Bilanzraum um ein Fluidelement betrachtet.

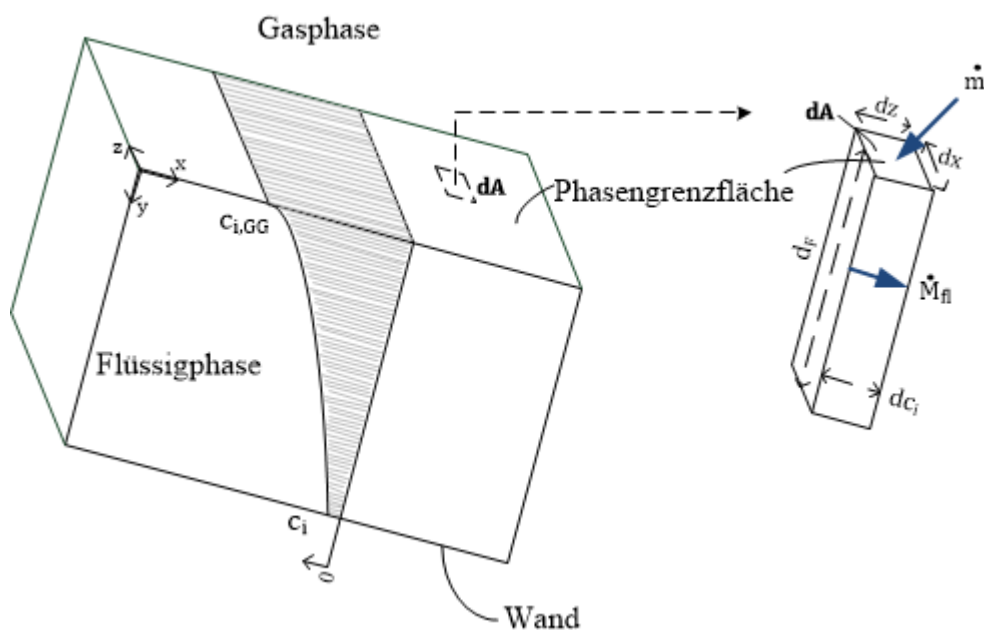


Abbildung 3.3: Links: Skizzierter Konzentrationsverlauf eines gelösten Gases in einer Flüssigkeit. Rechts: Stoffbilanz an einem Fluid-Volumenelement mit $dV = dA \delta_f$ (Darstellung angelehnt an Kohrt, 2012).

Die flächenbezogene Gasabsorptionsrate $\dot{m}_i$ (kg/(s·m²)) in das Fluidelement mit infinitesimaler Oberfläche $dA = dx dz$ (m²) ist das Produkt der über die Filmdicke δ_f (m) gemittelten flüssigseitigen Konzentrationsänderung dc_i (g/l) und des Flüssigkeitsmassenstroms $\dot{M}_{fl}$ (kg/s):

$$\dot{m}_i \rho_{fl} dA = \dot{M}_{fl} dc_i. \quad (3.9)$$

Unter der Voraussetzung, dass an der Phasengrenzfläche Phasengleichgewichtskonzentration des gelösten Gases $c_{i,GG}$ (g/l) vorliegt, kann die Gasabsorptionsrate in linearer Annäherung durch den flüssigseitigen integralen Stofftransportkoeffizienten β_{fl} wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{m}_i = \beta_{fl} (c_{i,GG} - c_i). \quad (3.10)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.10) in Gl. (3.9) folgt:

$$\beta_{fl} (c_{i,GG} - c_i) \rho_{fl} dA = \dot{M}_{fl} dc_i. \quad (3.11)$$

Bei kleinsten Gas-Einlösemengen ergibt sich nach Trennung der Variablen folgender Zusammenhang:

$$\rho_{fl} \int_{\text{ein}}^{\text{aus}} \beta_{fl} dA = \dot{M}_{fl} \int_{\text{ein}}^{\text{aus}} \frac{dc_i}{c_{i,GG} - c_i}. \quad (3.12)$$

Konzentrationsänderungen entlang der Breite der überströmten Oberfläche werden als vernachlässigbar klein angenommen, sodass der Stofftransport unabhängig von der Plattenbreite ist. Gl. (3.12) wird schließlich über die Länge L der überströmten Oberfläche A integriert. Daraus resultiert:

$$\beta_{fl} = \frac{\dot{V}_{fl}}{A} \ln \left(\frac{c_{i,GG} - c_{i,ein}}{c_{i,GG} - c_{i,aus}} \right). \quad (3.13)$$

Die Berechnung des integralen Stofftransportkoeffizienten in Abschnitt 5.3 erfolgt anhand von Gleichung (3.13). Zur besseren Unterscheidung wird der integrale Stofftransportkoeffizient im Folgenden durch β_{int} gekennzeichnet. Der Einfluss auf den Stofftransport kann durch diese Größe eingeschätzt werden. So führen verschiedene

Maßnahmen zur Erhöhung des Stofftransports, z. B. eine Vergrößerung der Gas-Flüssig-Kontaktfläche, die Bildung von Staupunkten und Turbulenzen sowie eine Erhöhung des Gegendrucks in Folge des Einbringens spezieller Geometrien (Kolonneneinbauten). Jedoch wird dabei nur das integrale Verhalten des Absorbers beschrieben. Als Folge davon wird der Stofftransportkoeffizient z. B. bei CFD-Simulationen als über die Lauflänge konstante Größe angenommen, was den Studien zahlreicher Autoren widerspricht (siehe Kapitel 2). Daher ist es notwendig, örtlich aufgelöste Konzentrationsfelder zu messen und lokale Stofftransportgrößen daraus abzuleiten.

Zur dimensionslosen Betrachtung des Stoffübergangs wurde die Sherwoodzahl Sh eingeführt, die den Stoffübergangskoeffizienten ins Verhältnis zum Diffusionskoeffizienten setzt. Es gilt:

$$Sh = \frac{\beta_{int} \delta_F}{D_{ij}}. \quad (3.14)$$

In dieser Form stellt die Sh -Zahl einen integralen Wert dar, der sich auf die komplette Lauflänge der Flüssigkeit bezieht. Ortsaufgelöste Sh -Zahlen können bei Kenntnis lokaler Stoffübergangskoeffizienten dargestellt werden.

Häufig wird die Sh -Zahl zur Einbeziehung der Stoffeigenschaften der untersuchten Filmströmung noch ins Verhältnis zur Schmidt-Zahl $Sc = \nu_l / D_{ij}$ gesetzt:

$$\frac{Sh}{Sc^{0,5}} = \frac{\beta_{int} \delta_F}{D_{ij}} \frac{D_{ij}^{0,5}}{\nu_{fl}^{0,5}}. \quad (3.15)$$

3.2.2 Stofftransportmodelle

Zur Vorhersage des Stofftransportverhaltens einer Strömung wurden verschiedene Stofftransportmodelle entwickelt. Die vorliegende Arbeit stützt sich für die spätere Messdatenauswertung auf die Filmtheorie, weshalb diese im Folgenden ausführlich beschrieben wird. Weitere Stofftransportmodelle werden im Anschluss benannt und kurz erläutert.

Filmtheorie. Die Filmtheorie nach Lewis und Whitman (1924) ist die einfachste Modellvorstellung zur Beschreibung stationärer Stofftransportvorgänge. Der Stofftransportvorgang beschränkt sich hiernach auf eine dünne

Konzentrationsgrenzschicht der Dicke δ_c (m) und ist ein rein diffusiver Vorgang, der sich mithilfe des ersten Fickschen Gesetzes beschreiben lässt, bei dem der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} (m^2/s) die Proportionalitätskonstante zwischen dem flächenbezogenen Massenstrom $\dot{m}_i$ ($\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$) der übergehenden Komponente i und dem lokalen Konzentrationsgradienten dc_i/dy ($\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{m})$) ist. Für den Massenstrom gilt:

$$\dot{m}_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dy}. \quad (3.16)$$

Nach Trennung der Variablen und Integration über die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht bzw. über die Konzentrationsdifferenz zwischen der Phasengrenzfläche und der wandnahen Kernregion (Bulk)

$$\dot{m}_i \int_0^{\delta_c} dy = -D_{ij} \int_{c_{i,GG}}^{c_{i,bulk}} dc_i \quad (3.17)$$

ergibt sich der durch Gleichung (3.18) beschriebene Zusammenhang:

$$\dot{m}_i = -\frac{D_{ij}}{\delta_c} (c_{i,bulk} - c_{i,GG}) = \frac{D_{ij}}{\delta_c} (c_{i,GG} - c_{i,bulk}). \quad (3.18)$$

Die Kernregion ist dadurch gekennzeichnet, dass kein Konzentrationsgradient mehr vorliegt.

Der flüssigseitige (lokale) Stoffübergangskoeffizient β_{lok} (m/s) bildet die Proportionalitätskonstante zwischen dem Massenstrom der Komponente i und der Konzentrationsdifferenz ($c_{i,GG}-c_{i,bulk}$; Einheit: g/l):

$$\beta_{lok} = \frac{D_{ij}}{\delta_c}. \quad (3.19)$$

Ist δ_c bekannt, lässt sich β_{lok} anhand von Gl. (3.19) einfach berechnen. Zur Messung von δ_c ist eine hohe Ortsauflösung von wenigen Mikrometern notwendig, da δ_c erwartungsgemäß eine vertikale Ausbreitung von ca. 50-100 μm aufweist.

Zur eindeutigen Unterscheidung zwischen integralen und lokalen Stoffübergangskoeffizienten werden diese im Folgenden mit β_{int} (int=integral) und β_{lok} (lok=lokal) bezeichnet.

Die Filmtheorie nimmt einen linearen Verlauf der Absorbat-Konzentration innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht an. Diese Vereinfachung ist in vielen Fällen zulässig; selbst bei Systemen, in denen Konvektion auftritt, solange die Geschwindigkeitsgrenzschicht δ_u deutlich größer ist als die Konzentrationsgrenzschicht. Die Verhältnisse sind i. d. R. bei Flüssigkeiten mit $Sc > 1$ anzutreffen (Kraume, 2012).

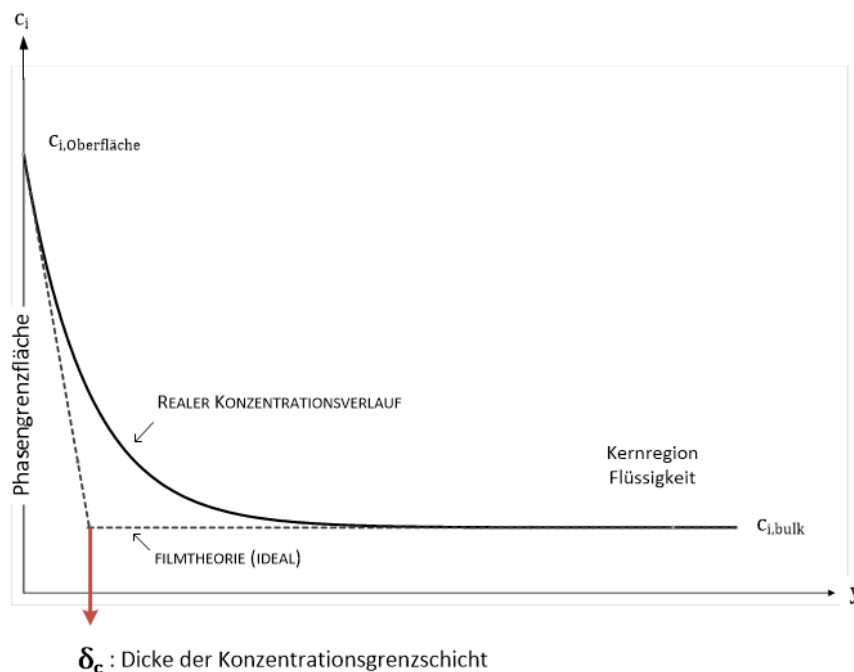


Abbildung 3.4: Konzentrationsprofil eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases, aufgetragen über die Entfernung y zur Phasengrenzfläche. Gezeigt sind ein idealisierter Verlauf gemäß der Filmtheorie von Lewis und Whitman (1924) sowie ein realer Konzentrationsverlauf.

Abbildung 3.4 zeigt einen idealisierten Konzentrationsverlauf (gemäß Filmtheorie) innerhalb einer Flüssigkeitsströmung sowie ein typisch messbares Konzentrationsprofil, das sich durch einen abflachenden Verlauf von der Oberfläche (höchster Konzentrationsgradient) hin zur Kernregion (kein Konzentrationsgradient) auszeichnet.

Sowohl das Konzentrationsgefälle zwischen Oberfläche und Kernregion ($c_{i,\text{Oberfläche}} - c_{i,\text{bulk}}$) als auch der Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche (PGF, $y=0$) dc_i/dy können bei ausreichend hoher Ortsauflösung der verwendeten Messtechnik bestimmt werden, sodass sich β_{lok} aus folgender Gl. (3.20) berechnen lässt:

$$\beta_{lok} = \frac{D_{ij}}{c_{i,Oberfläche} - c_{i,Bulk}} \left. \frac{dc_i}{dy} \right|_{PGF}. \quad (3.20)$$

Grenzschichttheorie. Die Grenzschichttheorie (Schlichting et al., 2006) betrachtet ebenfalls Stofftransportvorgänge innerhalb einer dünnen Schicht. Anders als bei der Filmtheorie werden Änderungen der Konzentration und Geschwindigkeit nicht nur eindimensional betrachtet, sondern zusätzlich entlang der x -Achse. Diese Betrachtung setzt allerdings voraus, dass Konzentrations- und Geschwindigkeitsänderungen in der zusätzlichen Achse sehr viel geringer sind als entlang der y -Achse. Die Grenzschichttheorie ist gut geeignet, um den Zusammenhang von Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofilen in der Nähe fester überströmter Oberflächen zu beschreiben.

Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie. Die Penetrationstheorie wurde von Higbie (1935) für den Stoffaustausch zwischen Dampfblasen und Flüssigkeiten aufgestellt und beschreibt instationäre Vorgänge, die sich durch kurze Kontaktzeiten zwischen Gas und Flüssigkeit auszeichnen. Laut Modellvorstellung gelangt ein Fluidelement während einer definierten Zeit an die Phasengrenzfläche, um dort mit der übergehenden Komponente i beladen zu werden. Im Anschluss gelangt das Fluidelement durch Austausch mit weiteren, unbeladenen Fluidelementen zurück in den Kern der Flüssigkeit. Die Phasengrenze ist demzufolge einer ständigen Erneuerung unterworfen. Die neuen Flüssigkeitselemente weisen eine konstante Startkonzentration auf, die der Konzentration im Flüssigkeitskern entspricht. Der Stofftransport an der Phasengrenze ist auch hier wieder ein diffusiver Vorgang, der die Be- bzw. Entladung des Fluidelements steuert. Zur Beschreibung der Gasabsorption in die Flüssigkeit an der Phasengrenzfläche wird eine Kontaktzeit eingeführt. Sie definiert zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten den mittleren Stoffübergangskoeffizient von der Zeit $t=0$ bis $t=\tau$. Eine Grundannahme des Penetrationsmodells ist, dass die Penetrationstiefe der übergehenden Komponente i sehr klein ist. Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt:

$$\beta_{fl} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_{ij}}{\tau}}. \quad (3.21)$$

Die Kontaktzeit wird i. d. R. als Quotient aus dem Durchmesser der Blasen d_B und deren Steiggeschwindigkeit u_B gebildet: $\tau = d_B / u_B$.

Je länger die Kontaktzeit des Fluidelements an der Phasengrenzfläche ist, desto langsamer läuft der Stofftransportvorgang ab. Der Grund dafür ist die abnehmende Konzentrationsdifferenz bei zunehmend beladenem Fluidelement.

Die Oberflächenerneuerungstheorie wurde von Danckwerts (1951) entwickelt und ist eine Erweiterung der Penetrationstheorie. Während Higbie (1935) davon ausging, dass die Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigphase über den kompletten Stoffaustauschapparat gleich bleibt, wird nun eine statistisch verteilte Verweilzeit an der Phasengrenze angenommen, nach der die Fluidelemente ausgetauscht werden. Die Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigkeitselementen unterliegt einer Verteilungsfunktion. Genau wie bei der Penetrationstheorie ist das Verweilzeitspektrum schwer zu beziffern, sodass die Modellvorstellung zwar zur Veranschaulichung von Stofftransportphänomenen hilfreich ist, eine Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten aber oft nicht möglich ist.

Turbulenztheorie. In turbulenten Strömungsfeldern sind fluiddynamische Parameter und Konzentrationen orts- und zeitabhängig. Die Strömungseigenschaften werden i. d. R. durch die Größe $g_i(t)$ beschrieben, die aus der Summe aus einem zeitlichen Mittelwert $\bar{g}_i$ und einem Schwankungswert g'_i gebildet wird:

$$g_i(t) = \bar{g}_i + g'_i. \quad (3.22)$$

Gemäß Brauer (1979) sind mehrere Turbulenzarten zu unterscheiden. Die Art und Intensität der Turbulenz wird anhand von turbulenten Austauschkoefizienten aufgezeigt.

3.3 Mikrostrukturen

In der vorliegenden Arbeit werden solche Topografien als Mikrostrukturen bezeichnet, deren geometrische Abmessungen in derselben Größenskala liegen wie die Dicke von Rieselfilmströmungen. Für technische Anwendungen sind Rieselfilme mit einer Dicke von $0,1 \text{ mm} < \delta_F < 1 \text{ mm}$ interessant.

Technisch genutzte Mikrostrukturen lassen sich grundsätzlich unterteilen in zwei- und dreidimensionale Strukturen:

- zweidimensional: periodisch angeordnete Rippen oder Wellen (Lamellen)
- dreidimensional: periodisch angeordnete Einzelstrukturen (Pyramiden, Unterart: Tetraeder)

Die zweidimensionalen Strukturen lassen sich anhand von zwei Parametern geometrisch beschreiben: Amplitude A_S und Periode P_S (siehe *a*) in Abbildung 3.5) bzw. Höhe H_S und Abstand l_S (siehe Abbildung 2.4). Beispiele technischer Umsetzungen sind die Packungen Rombopak® und Optiflow® (Sulzer Chemtech Ltd., Winterthur/Schweiz) oder INTALOX® (Koch-Glitsch, LP, Wichita/USA). Sie werden hauptsächlich in einer Richtung angeströmt werden (transversal oder longitudinal). Dreidimensionale Strukturen werden z. B. auf eine Metalloberfläche gestanzt. Technisch umgesetzt sind pyramidenförmige Strukturen (z. B. Mellapak® 250.X/Y, Sulzer Chemtech Ltd.) und als

Spezialform tetraederförmige Strukturen (z. B. B1-Typ, Julius Montz GmbH, Hilden/Deutschland). Beispiele zwei- und dreidimensional texturierter Oberflächen sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Zum Vergleich ist in Abbildung 3.5 (d) noch eine Packungsstruktur mit glatter Oberfläche dargestellt. Glatte Oberflächen sind bei modernen Packungen kaum noch zu finden, da mikrostrukturierte Oberflächen nachweislich eine höhere Stofftransport-Effizienz aufweisen (siehe Kapitel 2). Lediglich für Anwendungen, bei denen mit hohen Verschmutzungsgraden zu rechnen ist, werden noch glatte Oberflächen eingesetzt.

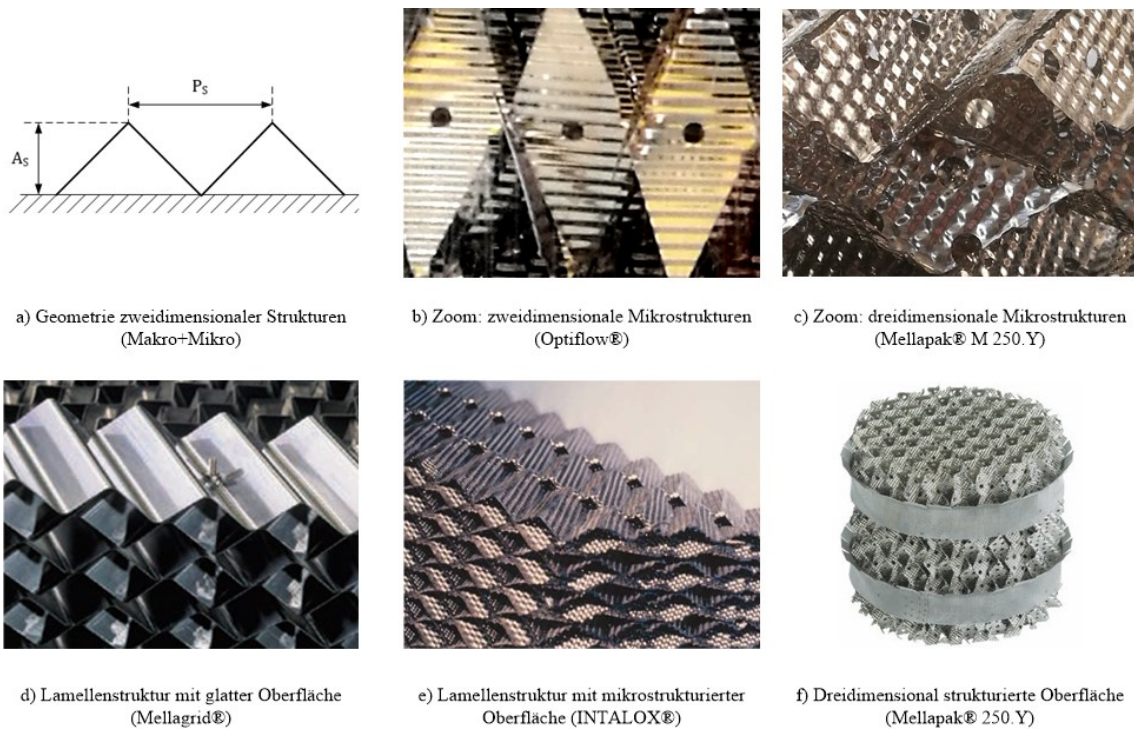


Abbildung 3.5: Beispiele strukturierter Packungen in Detail- und Gesamtansicht. b)-d)+f) sind Produkte der Fa. Sulzer Chemtech (Bilder b)+c): eigene Fotografien aus dem Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Hochschule Mannheim; d)+f) aus: Sulzer Chemtech (2019)), e) ist ein Produkt der Fa. Koch-Glitsch (Bild aus: Koch-Glitsch (2015)).

Die höchsten Stofftransport-Steigerungen im Vergleich zu glatten Oberflächen wurden bei dreidimensionalen Mikrostrukturen gemessen. Daher wurde diese Form für die vorliegende Arbeit gewählt. Alle relevanten geometrischen Abmessungen zu der Einzelstruktur finden sich in Abbildung 4.10.

4 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird die Messmethode der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz unter Ausnutzung des Fluoreszenzquenching-Effekts vorgestellt (Abschnitt 4.1.2) und die hierzu benötigten Grundlagen in Abschnitt 4.1.1 ausgeführt. Weiterhin wird das verwendete Stoffsystem anhand physikalischer und optischer Eigenschaften charakterisiert (Abschnitt 4.2) und die Auswahl begründet. In Abschnitt 4.2.3 wird zunächst die verwendete Laser- und Kameraoptik vorgestellt, die schließlich für die in Abschnitt 4.3.1 und 4.4.1 beschriebenen Teststände zur Diffusions- bzw. zur Stofftransportmessung verwendet wird. Den Abschluss des Kapitels bildet eine allgemeine Fehlerbetrachtung (Abschnitt 4.5), die mögliche Fehlerquellen, die bei den Diffusions- und Stofftransportmessungen zu erwarten sind, identifiziert und beziffert und so eine erste Einschätzung zur Qualität der Messergebnisse erlaubt.

4.1 Messmethode

Zur Bestimmung des lokalen Gastransports in dünnen bewegten Flüssigkeitsfilmen ist eine nicht-invasive Messtechnik mit hoher Ortsauflösung notwendig. Im Folgenden werden zunächst alle Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis der Messmethode notwendig sind.

4.1.1 Physikalische Grundlagen der Fluoreszenz

Die Fähigkeit von Molekülen, die sowohl in gasförmigem, flüssigem als auch festem Aggregatzustand vorliegen können, Energie zu absorbieren und anschließend unter Aussendung von Lichtquanten zu emittieren, wird allgemein als Lumineszenz bezeichnet. Diese wird, abhängig von der Art des angeregten Zustands, formal unterteilt in Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die Prozesse, d. h. die strahlungslosen und strahlungsemitierenden Vorgänge, die zwischen Absorption und Emission stattfinden, werden in Jablonski-Diagrammen, benannt nach Professor Alexander Jablonski (1898-1980), dargestellt. Eine Version des Jablonski-Diagramms ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

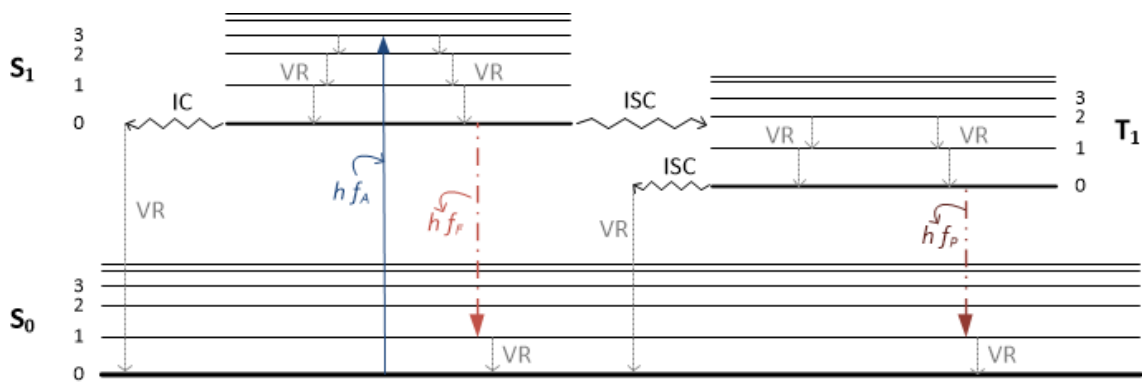


Abbildung 4.1: Jablonski-Diagramm zur Darstellung von molekularen Prozessen im angeregten Zustand. Fluoreszenz (hf_F) und Phosphoreszenz (hf_P) als strahlungsemitierende Übergänge sowie die Absorption (hf_A) sind hervorgehoben.

Die Fluoreszenz, die zum ersten Mal 1845 von William Herschel beschrieben wurde, findet innerhalb des Singulett-Systems (S) statt. Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung definierter Energie $E = hf$ ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js: Planck'sches Wirkungsquantum, f : Frequenz der Lichtquelle in Hz) geht ein Elektron von seinem energetischen Grundzustand S^0_0 aus in eines der elektronisch oder vibratorisch angeregten höheren Quantenniveaus (S^0_1 , S^0_2) über. Die absolute Lage der Energiezustände sowie die Wahrscheinlichkeit für die Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus sind stoffspezifisch. Durch die vergleichsweise hohe Langlebigkeit des angeregten Zustands auf dem Niveau S^0_1 können hier verschiedene, in Konkurrenz stehende Übergänge stattfinden. Durch innere Umwandlung relaxiert (i. d. R. vibratorische Relaxation, VR) das Elektron innerhalb von weniger als einer Picosekunde in den vibratorischen Grundzustand des elektronisch angeregten Niveaus S^0_1 . Von hier aus gibt es verschiedene Möglichkeiten, in den elektronischen Grundzustand S^0_0 zurück zu gelangen. Durch interne Konversion (IC, "internal conversion") erfolgt der als verlustfrei angesehene Übergang vom elektronisch angeregten Singulett-Zustand in ein hoch angeregtes Schwingungsniveau des Singulett-Grundzustands. Hier kann das zunächst möglicherweise noch vibrationsangeregte Molekül über Schwingungsrelaxation strahlungslos weiter bis auf das niedrigste Niveau des elektronischen Grundzustands (S^0_0) zurückkehren. Alternativ kann der Übergang in einen angeregten Unterzustand des Singulett-Grundzustandes, z. B. S^1_0 , unter Aussendung eines Photons definierter Energie hf_F (Fluoreszenz) erfolgen. Die Lebensdauer des angeregten Zustands S^0_1 (Fluoreszenzlebensdauer) beträgt im Mittel 10^{-9} – 10^{-8} s. Sowohl die interne Konversion als auch die Fluoreszenz erfolgen unter Erhaltung des Spins. Eine dritte Möglichkeit zur Änderung des angeregten Singulett-Zustands S^0_1 besteht durch den Übergang in den Triplett-Zustand (T) durch Interkombination (ISC, "intersystem crossing"). Nach den Auswahlregeln für elektronische Zustandsänderungen ist dieser Übergang verboten, da hierbei eine Spin-Umkehr erfolgt. Der Triplett-Grundzustand wird wieder durch strahlungslose vibratorische Relaxation erreicht. Die mittlere Lebensdauer des Triplett-Grundzustands T^0_1 (Phosphoreszenzlebensdauer) ist deutlich länger als der des

angeregten Singulett-Grundzustands S^0_1 und kann im Bereich von Millisekunden bis Stunden liegen. Vom Triplet-Grundzustand aus kann das angeregte Molekül nun entweder nach erneuter Interkombination strahlungslos relaxieren oder unter Abgabe eines Photons Phosphoreszenz-Strahlung emittieren. Sowohl bei der Fluoreszenz als auch bei der Phosphoreszenz gilt, dass die strahlungsbehaftete Rückkehr in den energetischen Grundzustand S_0 , von wenigen Ausnahmen abgesehen, immer vom niedrigsten Niveau des angeregten Zustands S^0_1 bzw. T^0_1 ausgeht (Kasha-Regel).

Zur Verdeutlichung der einzelnen Zeitskalen sind charakteristische Zeiten für den Aufenthalt auf und die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen sowie die Übergänge innerhalb eines elektronischen Zustands in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Charakteristische Aufenthaltszeiten auf elektronischen Zuständen sowie Übergangszeiten innerhalb von und zwischen elektronischen Zuständen.

Bezeichnung	Art	Charakter. Zeit	Emission
Absorption	Übergang $S_0 \rightarrow S_1/S_2$	10^{-16} - 10^{-15} s ^{*1}	<i>Energieaufnahme</i>
vibratorische Relaxation	Übergang innerhalb eines elektronischen Zustands S_x	10^{-12} s ^{*1}	strahlungslos
interne Konversion	Übergang $S_1 \rightarrow S_0$	$\leq 10^{-12}$ s ^{*1}	strahlungslos
Interkombination	Übergang $S_1 \rightarrow T_1$	10^{-12} - 10^{-4} s ^{*2}	strahlungslos
Fluoreszenzlebensdauer	Lebensdauer des Zustandes S^0_1	10^{-9} - 10^{-8} s ^{*1} 10^{-8} - 10^{-5} s ^{*1,3}	Fluoreszenz
Phosphoreszenz-lebensdauer	Lebensdauer des Zustandes T^0_1	10^{-6} - 10^{-1} s ^{*2}	Phosphoreszenz

^{*1} Lakowicz (2010)

^{*2} Atkins und de Paula (2008)

^{*3} Übergangsmetall-Ligand Komplexe (siehe Unterabschnitt Fluoreszenzmarker)

Eigenschaften von Absorptions- und Emissionsspektren. Im Gegensatz zum nahezu verlustfreien Übergang der internen Konversion sind sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz aufgrund von Energieverlusten durch die zuvor ablaufenden strahlungslosen Übergänge von niedrigerer Energie als die absorbierte elektromagnetische Strahlung. Dies macht sich im elektromagnetischen Spektrum gemäß des Zusammenhangs $c=\lambda f$ (c : Lichtgeschwindigkeit in dem Medium, in dem sich der Detektor befindet; i. d. R. Luft) durch eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen λ

(nm) hin bemerkbar (Stokes-Shift). Da verschiedene angeregte Besetzungszustände vorhanden sind, zieht sich das Lumineszenzspektrum über einen breiten Spektralbereich. Die Lumineszenz-Quantenausbeute ist typischerweise unabhängig von der Einstrahlwellenlänge, d. h. dass die Änderung der Anregungswellenlänge keine Änderung der Emissionswellenlänge bewirkt (Kasha-Vavilov-Regel).

Ein häufig auftretendes Phänomen bei der Lumineszenz-Spektroskopie ist die Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum. Je kleiner der Stokes-Shift, desto stärker ist i. d. R. die Überlappung. Die resultierende Absorption des eingestrahlt Lichts durch die emittierten Photonen (Eigenabsorption) verhindert hohe Eindringtiefen in das zu untersuchende Medium. Die benötigte Eindringtiefe stellt somit einen wichtigen Faktor bei der Suche nach einem geeigneten Stoffsystem dar.

Fluoreszenzmarker (Fluorophore). Zwei der wichtigsten Eigenschaften von Fluorophoren sind die Quantenausbeute Q und die Fluoreszenzlebensdauer τ . Als Quantenausbeute wird das Verhältnis aus emittierten zu absorbierten Photonen bezeichnet:

$$Q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + k_{nr}}. \quad (4.1)$$

Γ_r und k_{nr} sind Geschwindigkeitskonstanten, die die Entvölkerung des angeregten Zustands charakterisieren, wobei Γ_r die strahlende (r, "radiative") Verfallskonstante bezeichnet und k_{nr} alle strahlungslosen (nr, "non-radiative") Übergänge zusammenfasst (siehe auch Abbildung 4.2).

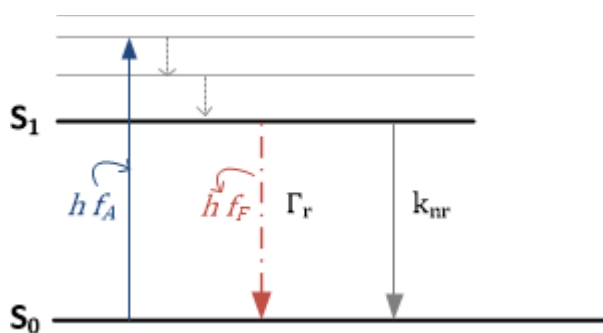


Abbildung 4.2: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Quantenausbeute als Verhältnis aus emittierten zu absorbierten Photonen und der Lebensdauer im angeregten Zustand nach Lakowicz (2010).

Die Lebensdauer des angeregten Zustands (Fluoreszenzlebensdauer) τ ist die mittlere Aufenthaltsdauer des Moleküls im angeregten Zustand, bevor es in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt. Sie ist wie folgt definiert:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_r + k_{nr}}. \quad (4.2)$$

Die Desaktivierung eines angeregten Zustands $[S^*]$ erfolgt als ein Prozess erster Ordnung und kann mit folgender Funktion eines exponentiellen Zerfalls beschrieben werden:

$$[S^*]_t = [S^*]_0 e^{-t/\tau}. \quad (4.3)$$

Die Fluoreszenzemission ist ein Zufallsprozess. Nur einige Moleküle emittieren Photonen nach exakt der Zeit $t=\tau$. Unter Annahme einer exponentiellen Zerfallsfunktion fallen 63% der Moleküle zu einem früheren Zeitpunkt $t<\tau$ zurück in den elektronischen Grundzustand und 37% klingen zu einem späteren Zeitpunkt $t>\tau$ ab (Lakowicz, 2010). Grafisch lässt sich die Fluoreszenzlebensdauer somit aus der Fluoreszenzabklingkurve ableiten als die Zeit, nach der die dimensionslose Fluoreszenzintensität den Wert $1/e$ ($\approx 0,37$) einnimmt (siehe Abbildung 4.3).

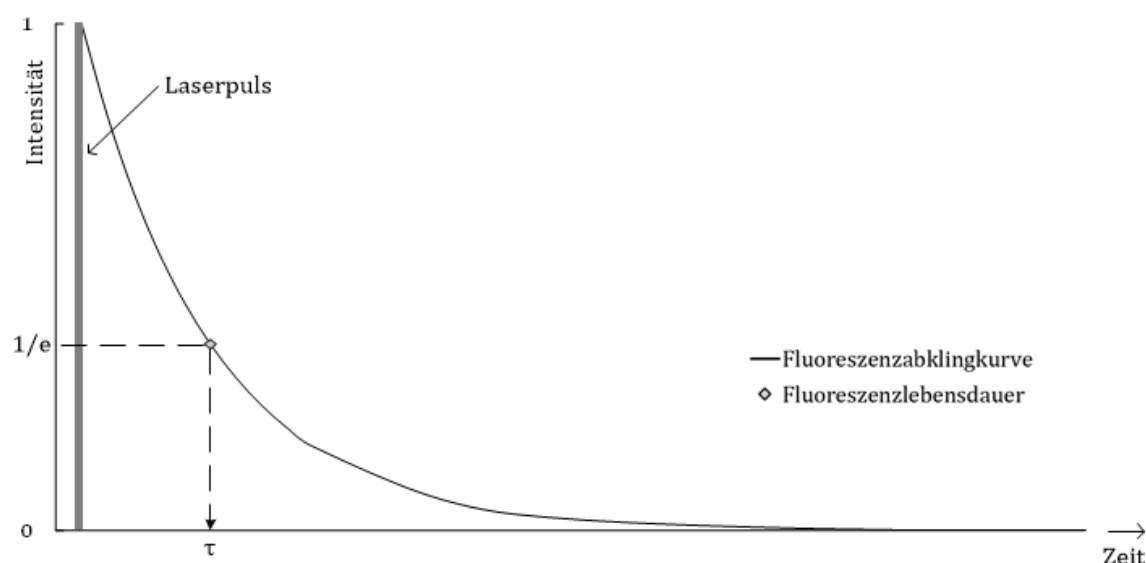


Abbildung 4.3: Fluoreszenzabklingkurve und grafische Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer τ .

Die Einteilung von Farbstoffen in Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzindikatoren ist nicht trivial und kann nicht allein anhand der Lebensdauer im angeregten Zustand beurteilt werden (vgl. Tabelle 4.1). Übergangs-Metall-Ligand-Komplexe (engl.: MLC, transition metal-ligand complex), eine Unterart von Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen, den sog. Charge-Transfer-Komplexen, gehören zu einer Gruppe langlebiger Fluoreszenzindikatoren (i. d. R. Ruthenium *Ru-II*, Rhenium *Re-I* oder Osmium *Os-II*

Komplexe mit einem oder mehreren Diimin-Liganden). Bei der Absorption von Photonen erfolgt der Elektronenübergang von einem am Metall-Atom lokalisierten Orbital auf das eines Liganden. Die Übergänge sind teilweise quantenmechanisch verboten, wodurch lange Fluoreszenzlebensdauern (10 ns bis 10 μ s; siehe z. B. Lakowicz et al., 1997; Shen et al., 2003) resultieren. Der für die vorliegende Arbeit ausgewählte Indikator gehört zur Gruppe der MLCs, weshalb im Folgenden ausschließlich von Fluoreszenz gesprochen wird. MLCs weisen eine hohe Photostabilität auf. Ebenfalls von Vorteil ist ein charakteristisch hoher Stokes-Shift, der eine einfache Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht in optischen Anwendungen erlaubt.

4.1.2 Planare Laserinduzierte Fluoreszenz mit Fluoreszenzquenching

Die Planare Laserinduzierte Fluoreszenz (kurz: PLiF) ist eine nicht-invasive Messtechnik, die vorrangig zur fluiddynamischen Charakterisierung von Strömungen sowie zur Visualisierung von Stoffaustauschvorgängen zwischen zwei fluiden Phasen verwendet wird. Mittels spezieller Optik wird eine zweidimensionale Lichtfläche (Lichtblatt) aufgespannt, die einen speziellen Marker, der i. d. R. in einer Flüssigkeit gelöst oder in einer Feststoffmatrix eingebettet ist, zur Fluoreszenz anregt. Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität I und Fluorophor-Konzentration c folgt der Sättigungsfunktion

$$I(c) = k \cdot (1 - 10^{-A}), \quad (4.4)$$

wobei die Absorption A eine Funktion des wellenlängenabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten ε ($l/(\text{mol cm})$), der Dicke l (cm) des lichtdurchdrungenen Mediums sowie der Fluorophor-Konzentration c (mol/l) ist:

$$A = \varepsilon l c. \quad (4.5)$$

k ist ein Parameter, der u. a. von der Quantenausbeute des Fluorophors, der optischen Laserleistung sowie von der Güte der Lichteinkopplung (z. B. in eine optische Sonde) abhängig ist.

Gleichung (4.4) kann nach Taylorreihen-Entwicklung für kleine Werte für A ($\leq 0,02$) vereinfacht werden zu:

$$I(c) = k \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c. \quad (4.6)$$

Die Fluoreszenzintensität wird durch eine Reihe von Prozessen vermindert. Dieses Phänomen wird allgemein als Quenching (Fluoreszenzlöschung) bezeichnet. Quenching kann z. B. ausgelöst werden durch eine pH-Wert Änderung, die Abschwächung des einstrahlenden Lichts durch weitere Absorber oder durch den fluoreszierenden Marker selbst (Eigenabsorption bei geringem Stokes-Shift, siehe Abschnitt 4.1.1) sowie durch den Kontakt des Fluorophors mit bestimmten Molekülen (Quencher-Moleküle). Fluoreszenzquenching lässt sich unterteilen in statisches und dynamisches Quenching. Beim statischen Quenching geht der Fluorophor eine nicht-fluoreszierende chemische Verbindung mit dem Quencher-Molekül ein. Besser geeignet zur Beobachtung dynamischer Prozesse ist der reversible Vorgang des dynamischen Quenchings. Dabei erfolgt eine strahlungslose Desaktivierung des Fluorophors in den elektronischen Grundzustand bei der Kollision mit dem Quencher-Molekül (kinetische Energie), welche in Konkurrenz zur Fluoreszenz steht (siehe Abbildung 4.4). Anders als beim statischen Quenching bleibt der Fluorophor chemisch unverändert. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität I bei Anwesenheit eines Quenchers Q wird durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben (Stern und Volmer, 1919):

$$\frac{I_0}{I_Q} = 1 + k_q \tau_0 C_Q = 1 + K_{SV} C_Q. \quad (4.7)$$

Die Stern-Volmer-Konstante K_{SV} (l/g) beinhaltet die bi-molekulare Quenching-Konstante k_q (l/(g s)) und die Fluoreszenzlebensdauer in Abwesenheit des Quenchers τ_0 (s).

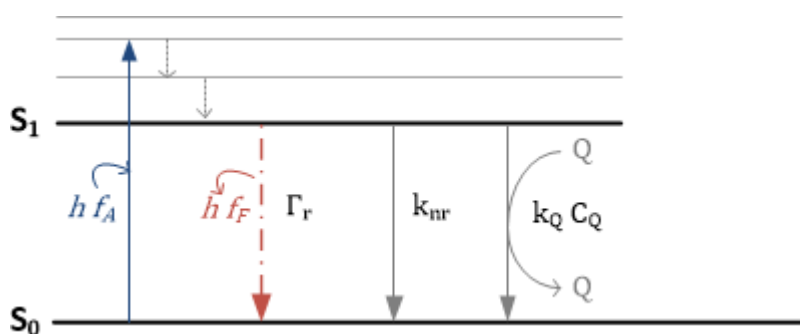


Abbildung 4.4: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der durch dynamisches Quenching verringerten Quantenausbeute (Verhältnis aus emittierten zu absorbierten Photonen) und damit der Fluoreszenzintensität nach Lakowicz (2010).

K_{SV} ist ein Maß für die Sensitivität des Fluorophors auf den Quencher. Stark in eine Makromolekül-Matrix eingebettete Fluorophore führen i. d. R. zu geringen Werten für

K_{SV} . Große Werte für K_{SV} stellen sich ein, wenn der Fluorophor in einer Flüssigkeit gelöst ist oder sich auf der Oberfläche von Biomolekülen befindet.

Verschiedene Moleküle agieren als Fluoreszenzquencher. Dazu gehören z. B. molekularer Sauerstoff, Halogene und Amine.

4.2 Stoffsystem

Für die vorliegende Messaufgabe wurde ein *Ru-II*-Molekülkomplex, der zur Gruppe der MLCs gehört (siehe Abschnitt 4.1.1), als Fluoreszenzindikator ausgewählt. In den folgenden Abschnitten werden der Indikator sowie das Lösemittel charakterisiert.

4.2.1 Optische Eigenschaften des Fluoreszenzindikators

Der Fluoreszenzindikator Tris-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-Rutheniumdichlorid (kurz: $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$, Thermo Fisher Kandel GmbH, Karlsruhe/Deutschland) ist ein kristallines, orangefarbenes Pulver mit einer molaren Masse von 1169 g/mol. Er ist gut in Ethanol und mäßig in Wasser löslich. Fluoreszenz kann sowohl im ultravioletten (UV) als auch im unteren visuellen (VIS) Spektralbereich angeregt werden. Das emittierte Fluoreszenzspektrum liegt im oberen VIS Spektralbereich mit einem Emissionsmaximum bei 612 nm. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des gelösten Fluoreszenzindikators (Lösemitteleigenschaften: siehe Abschnitt 4.2.2) wurden mit einem UV/VIS-Spektrometer (Carl Zeiss Spectroscopy GmbH, Jena/Deutschland) gemessen und sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

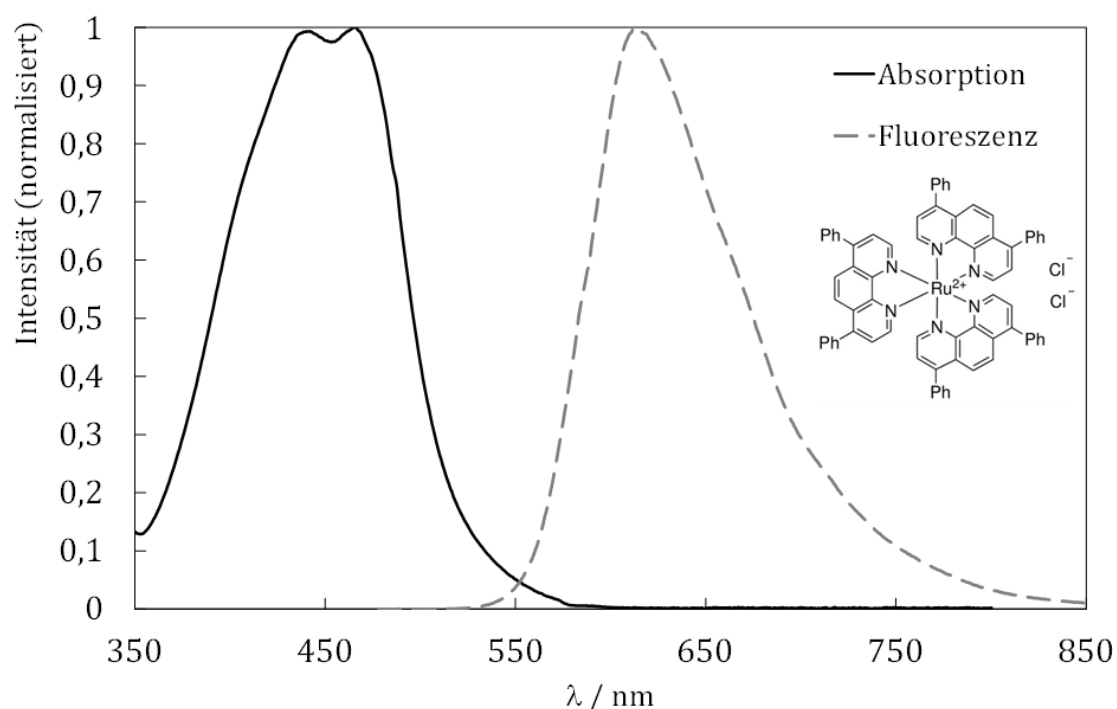


Abbildung 4.5: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (MSC, Carl Zeiss Spectroscopy GmbH, Jena/Deutschland). Rechts im Bild: Strukturformel von $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$.

$\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ gehört zur Gruppe der MLCs (siehe Abschnitt 4.1.1) und weist daher erwartungsgemäß eine hohe Fluoreszenzlebensdauer auf. Die Indikatorlösung, die für die Diffusions- und Fließmessungen verwendet wird, wird mit Gasgemischen unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration (Rest: Stickstoff) gesättigt, um den Verlauf der Fluoreszenzlebensdauer zu bestimmen (siehe Anhang A.1). In sauerstofffreier Lösung wurde die Fluoreszenzlebensdauer zu $\tau=4,2 \mu\text{s}$ bestimmt.

4.2.2 Physikalische Eigenschaften des Lösemittels

Der Fluoreszenzindikator wird in einer definierten Mischung aus Wasser, Ethanol und Glycerin gelöst. Die Zusammensetzung sowie weitere Stoffeigenschaften des Lösemittels (im Folgenden *Indikatorlösung* genannt) sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung und Stoffwerte der Indikatorlösung (eigene Messungen).

Parameter	Einheit	Wert
Massenanteil Wasser ($m_{\text{H}_2\text{O}}/m$)	w-%	20
Massenanteil Ethanol (m_{EtOH}/m)	w-%	30
Massenanteil Glycerin (m_{Glyc}/m)	w-%	50
Dichte ($\rho_{25^\circ\text{C}}$)	kg/m ³	1053
Dynamische Viskosität ($\eta_{25^\circ\text{C}}$)	mPa s	9,4
Kinematische Viskosität ($\nu_{25^\circ\text{C}}$)	mm ² /s	8,91
Brechungsindex ($n_{28^\circ\text{C}}$)	-	1,41
Oberflächenspannung ($\sigma_{28^\circ\text{C}}$)	mN/m	41,32
Sättigungskonzentration 100 vol% O ₂ ($c_{\text{sat},\text{O}_2}$)	mg/l	35,04
Sättigungskonzentration 21,05 vol% O ₂ * ($c_{\text{sat},\text{Air}}$)	mg/l	7,92

* Rest: N₂

Die Dichte wurde mit einem Labor-Pyknometer (DIN ISO 3507) gemessen. Die dynamische Viskosität wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Physica UDS 200, Anton Paar, Graz/Österreich) nach DIN 53019 bestimmt. Das Ergebnis der Viskositätsmessung ist im Anhang A.1 aufgeführt. Die Oberflächenspannung wurde mittels der Kapillarmethode (Glaskapillare: 0,5 mm Innenradius) bestimmt.

4.2.3 Ableitungen für optischen Aufbau

Zur Fluoreszenz-Anregung wird ein blau-emittierender Laser ($\lambda_{\text{em,max}}=488\text{ nm}$, $P_{\text{opt,max}}=50\text{ mW}$, Oxxius, Lannion/Frankreich) ausgewählt, der mit seiner Emissionswellenlänge innerhalb des Absorptionsbereichs des Indikators liegt (siehe Abbildung 4.5). Zur zweidimensionalen Betrachtung von Konzentrationsfeldern muss ein Lichtschnitt aufgespannt werden. Dieser wird durch zwei um 90° gegeneinander verdrehte Zylinderlinsen (Edmund Optics, Mainz/Deutschland) erzeugt. Die Brennweite der zweiten Zylinderlinse wurde mit $f=100$ relativ hoch gewählt, da zum einen ein gewisser Abstand zwischen der Beleuchtungsoptik und dem Messort durch die Geometrie der Messkammer vorgegeben wird. Weiterhin wird durch die lange Brennweite sichergestellt, dass die Dicke des Lichtschnitts ($d\approx 150\text{ }\mu\text{m}$) über die komplette Filmdicke annähernd konstant ist.

Detektionsseitig wird eine Charged-coupled device (CCD) Kamera (monochrom, 12 bit, 1280 px·960 px, The Imaging Source, Bremen/Deutschland) mit Objektiv (MVL50M23, Thorlabs, Dachau/Deutschland) verwendet. Ein Langpassfilter (542 LP ET, AHF Analystechnik AG, Tübingen/Deutschland) blockiert das Laserlicht. Der Filter hat eine Grenzwellenlänge von $\lambda=542\text{ nm}$ und weist eine hohe Transmissions- sowie Blockungseffizienz ($T_{>545\text{ nm}}=99\%$, $T_{<540\text{ nm}}=0,02\%$) auf. So wird eine möglichst hohe Signalausbeute sichergestellt. Die zu betrachtende Mikrostruktur hat eine Höhe von $700\text{ }\mu\text{m}$ und eine horizontale Ausbreitung von ca. $1,7\text{ mm}$. Die Kamera nimmt einen Bildausschnitt von ca. $2,68\text{ mm}\cdot 2,01\text{ mm}$ auf bei einer Pixelauflösung von $2,092\text{ }\mu\text{m/px}$. Die Messung der DO-Konzentration kann somit mit ausreichend hoher Auflösung (vergleiche Abschnitt 3.2.2) im kompletten Bereich entlang der Mikrostruktur erfolgen. Für die Diffusionsmessung war es notwendig, einen größeren Bildbereich (speziell in vertikaler Betrachtungsrichtung) zu erfassen. Mit einer Pixelauflösung von $8,547\text{ }\mu\text{m/px}$ wird ein Bildausschnitt von ca. $10,94\text{ mm}\cdot 8,21\text{ mm}$ angezeigt. Die Pixelkalibrierung erfolgt in beiden Fällen an einem Stahlraster (500 μm -Skala, siehe Abbildung 4.6), welches sich zur Bildaufnahme an der späteren Messposition befindet.

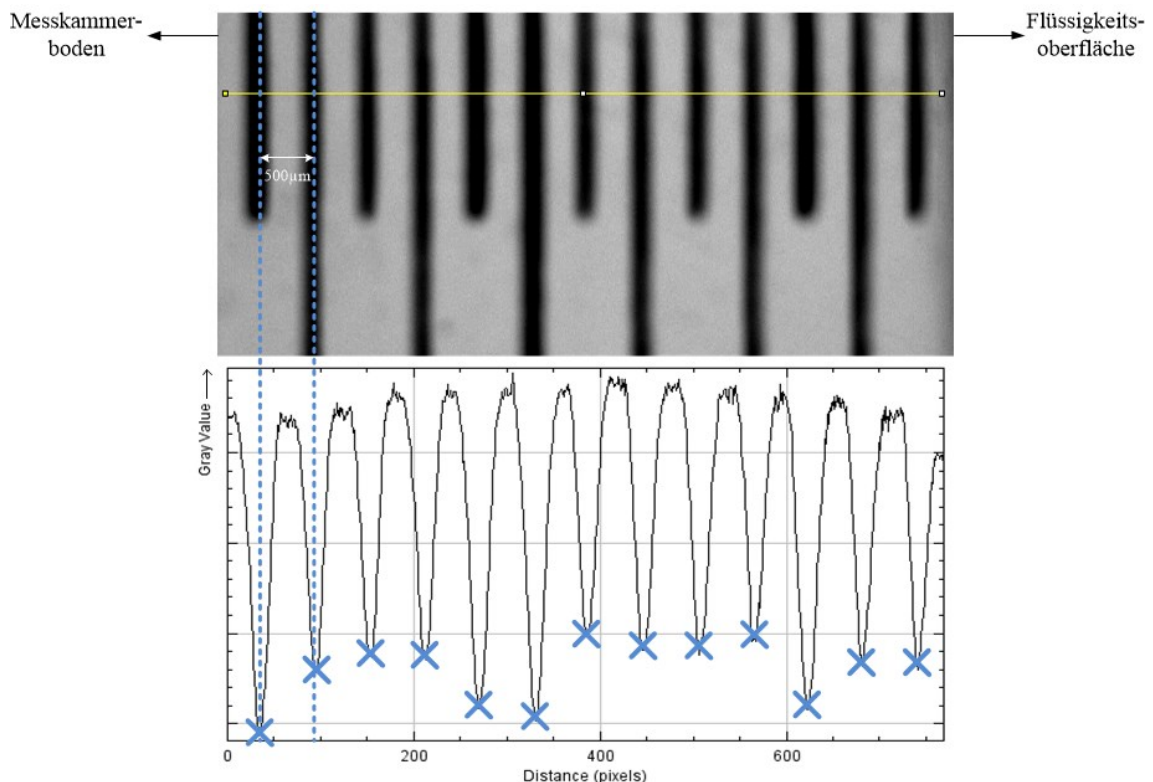


Abbildung 4.6: Pixelkalibrierung, gezeigt am Beispiel der Diffusionsmesszelle. Das Stahlraster (oben) hat eine $500\text{ }\mu\text{m}$ -Skala. Es werden die Abstände der Grauwert-Tiefpunkte gemessen und gemittelt.

4.3 Versuchsaufbau und Durchführung Diffusionsmessungen

Als Diffusion wird der molekulare Transport eines Stoffes entlang eines Konzentrationsgradienten bezeichnet. Eine anfangs ungleichmäßige Verteilung des Stoffes in einer Mischung wird durch den Diffusionsprozess, vereinfacht ausgedrückt, in eine homogene Verteilung überführt. In Anlehnung an die Fourierschen Gleichungen zur Wärmeleitung wird durch das 1. Ficksche Gesetz ein linearer Zusammenhang zwischen dem eindimensionalen Diffusionsfluss und dem lokalen Konzentrationsgradienten vorausgesetzt (siehe Gleichung (3.16)). Der Diffusionskoeffizient bildet dabei die Proportionalitätskonstante. Zeitliche Änderungen des lokalen Konzentrationsgradienten in y -Richtung werden für ein ruhendes System, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen, mittels des 2. Fickschen Gesetzes beschrieben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ij} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}. \quad (4.8)$$

c_i ist die Konzentration (g/l) der diffundierenden Komponente i zur Zeit t (s) im Abstand y (mm) zur Flüssigkeitsoberfläche. D_{ij} ist der Diffusionskoeffizient (m^2/s).

Zur Auswertung der Stofftransportmessungen in Abschnitt 5.2 ist die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff bei (i) reiner Sauerstoff-Gasphase ($p_{\text{O}_2}/p=1$) und (ii) bei einer Gasphase mit 21,05 vol-% Sauerstoff und 78,95 vol-% Stickstoff ($p_{\text{O}_2}/p=0,21$) in der in Tabelle 4.2 definierten Fluoreszenzindikatorlösung notwendig¹. Da keine Literaturwerte für das verwendete Stoffsystem bekannt sind, wurde ein Teststand zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aufgebaut. Die Messung erfolgt in Anlehnung an die Stofftransportmessungen nach der Methode der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz. Eine Validierung der Messergebnisse erfolgt auf zweierlei Weise. Zum einen wird der Diffusionsteststand mit VE-Wasser betrieben, da Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Luft in Wasser literaturbeschrieben sind (siehe Abbildung 5.2) und so die Genauigkeit des Messsystems eingeordnet werden kann. Weiterhin werden die Messergebnisse anhand von literaturbeschriebenen Zusammenhängen (z. B. Abhängigkeit von der Viskosität des Mediums) qualitativ eingeordnet.

¹ Im weiteren Textverlauf werden zur Fallunterscheidung folgende vereinfachende Formulierungen für die Diffusion/den Stoffeintrag von Sauerstoff in eine Flüssigkeit bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase genutzt, um bessere Lesbarkeit zu gewährleisten:

(i) "Sauerstoff in Wasser/Indikatorlösung"; meint: Sauerstoff-Eintrag bei Gasphase $p_{\text{O}_2}/p=1$.

(ii) "Luft in Wasser/Indikatorlösung"; meint: Sauerstoff-Eintrag bei Gasphase $p_{\text{O}_2}/p=0,21$ (Rest: Stickstoff).

4.3.1 Teststand für Diffusionsmessungen

Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bzw. Luft in Wasser sowie in der für die Stofftransportmessungen verwendeten Indikatorlösung (siehe Tabelle 4.2) wurde der in Abbildung 4.7 dargestellte Teststand aufgebaut. Die Messkammer ist aus Polymethylmethacrylat (PMMA, „Plexiglas“) gefertigt. Zwei aneinandergrenzende Seiten sind zur optischen Zugänglichkeit für Kamera und Laser, die um 90° zueinander versetzt sind, poliert. Der Aluminiumdeckel enthält Anschlüsse für eine Vakuumpumpe, die Druckmessung sowie für die Gaszufuhr. Der Korpus hat ein Innenvolumen von 27 ml und wird zu ca. 2/3 mit Flüssigkeit befüllt. Die im Flüssigvolumen gelösten Gase werden durch Anlegen eines Vakuums unter Rühren entfernt. Der Restdruck in der Diffusionskammer beträgt ca. 20 mbar (absolut). Der Fortschritt des Entgasungsvorgangs wird über den Druckverlauf sowie anhand der Fluoreszenzintensitätsänderung entlang einer Kontrolllinie im Bild beurteilt. Die Vakuumphase wird beendet, sobald keine Gasbläschen mehr innerhalb der Kammer erkennbar sind und sich die Grauwerte entlang des Kontrollprofils im Livebild nicht mehr ändern (nur noch statistische Schwankung der Grauwerte). Um den reinen Diffusionsvorgang zu messen, muss die Flüssigkeit unbewegt sein. Daher wird eine Wartezeit von 30 min nach Beendung des Vakuumvorgangs eingehalten, bevor die Messkammer durch Einleiten eines Gases (Sauerstoff bzw. Luft) wieder auf Atmosphärendruck gebracht wird. Das Gas wird über eine an der Unterseite des Deckels befindliche Düse mit radial angeordneten Öffnungen eingeleitet. Auf diese Weise wird ein Druckstoß auf die Flüssigkeitsoberfläche verhindert (technisch ruhige Oberfläche).

Bei geschlossener Messkammer sinkt der Druck infolge des Diffusionsprozesses. Durch die regelmäßige Zufuhr kleinster Gasmengen wird der Druck stabil gehalten. Eine Heizpatrone sowie ein Pt100-Temperaturfühler befinden sich in der Rückwand der Messkammer.

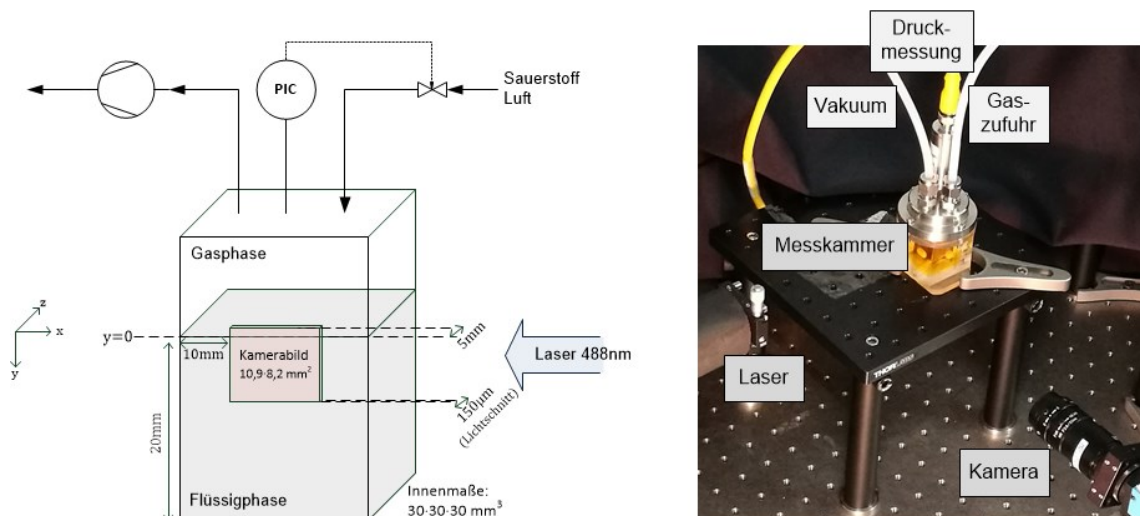


Abbildung 4.7: Teststand für Diffusionsmessungen als bemaßte Skizze (links) und Foto (rechts)

Der Laser wird seitlich in die Messkammer eingekoppelt. Der zweidimensional aufgespannte Lichtschnitt hat eine Dicke von ca. 150 μm und befindet sich in z-Richtung in einem Abstand von 5 mm von der Vorderseite der Messkammer. Die Kamera erfasst einen Gesamtbereich von 10,94·8,21 mm² und gibt diesen als Graubild (1280 px·960 px) mit einer Auflösung von 8,55 $\mu\text{m}/\text{px}$ wider. In y-Richtung erfolgt die Auswertung bis zu einer Tiefe von ca. 5 mm. Der darunter liegende Bereich konnte nicht in ausreichender Güte ausgeleuchtet werden, da sich hier die Oberflächenqualität der durchleuchteten PMMA-Seitenwand verschlechtert. Die ersten 300 μm im Bild können aufgrund einer Überlagerung durch den Meniskus, der sich an den Rändern der Messkammer ausbildet, nicht ausgewertet werden. Zu Beginn des Diffusionsvorgangs werden alle fünf Minuten Bilder aufgenommen (jeweils zehn Bilder zur Mittelung). Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit abnehmender treibender Konzentrationsdifferenz langsamer wird (siehe Gleichung (4.8)), wird die Dauer zwischen zwei Aufnahmen schrittweise verlängert (10 min nach 1 h Versuchsdauer, 30 min nach 2 h Versuchsdauer, 60 min nach 4 h Versuchsdauer). Die Versuchsbedingungen und Einstellungen für die Diffusionsmessungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

4.3.2 Auswertemethode Diffusionsmessungen

Zur analytischen Auswertung der Diffusionsversuche mussten im Vorfeld verschiedene Annahmen getroffen und, soweit notwendig, experimentell bestätigt werden:

- Der Diffusionsprozess ist isotherm (diskutiert in Abschnitt 4.5.2).
- Es findet keine chemische Reaktion statt.
- Das Flüssigvolumen ist während des Diffusionsvorgangs konstant (diskutiert in Abschnitt 4.5.1).
- Es herrscht Phasengleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase.
- Die Flüssigkeit ist unbewegt (technisch ruhige Oberfläche). Es müssen keine konvektiven Terme berücksichtigt werden (sichergestellt durch Versuchsdurchführung, siehe Abschnitt 4.3.1).
- Der DO-Konzentrationsgradient verläuft lediglich entlang der y-Achse (sichergestellt durch Versuchsdurchführung, siehe Abschnitt 4.3.1).

Unter Einhaltung der genannten Voraussetzungen ist das zweite Ficksche Diffusionsgesetz gültig.

Ist die Dauer des Experiments im Vergleich zur Gesamtdauer des Diffusionsprozesses gering, so kann die analytische Lösung des Diffusionsproblems für semi-infinite Medien angewendet werden:

$$\frac{c_i - c_{i,bulk}}{c_{i,sat} - c_{i,bulk}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{D t}}\right). \quad (4.9)$$

Der Index *bulk* kennzeichnet die DO-Konzentration in Bodennähe. Der Index *sat* kennzeichnet die Sättigungskonzentration, die zu Beginn des Experiments nur an der Flüssigkeitsoberfläche und zum Ende des Diffusionsvorgangs im gesamten Flüssigvolumen herrscht. Damit lauten die Anfangs- und Randbedingungen:

Anfangsbedingung: $c_i = c_{i,bulk}$ für $0 < y < \infty$ und $t = 0$,

1. Randbedingung: $c_i = c_{i,sat}$ für $y = 0$ und $t > 0$,

2. Randbedingung: $c_i = c_{i,bulk}$ für $y \rightarrow \infty$ und $t \geq 0$.

Zur Abschätzung der Gesamt-Diffusionsdauer kann die mittlere Wegstrecke, die ein Molekül infolge der Brownschen Molekularbewegung zurücklegt, wie folgt berechnet werden (Jost und Hauffe, 1972):

$$\Delta y^2 = 2 D_{ij} t. \quad (4.10)$$

Für eine Wegstrecke von $y=5$ mm ($D_{Air}=3,76 \cdot 10^{-10}$ m²/s bei Diffusion von Luft in die Indikatorlösung; siehe Tabelle 5.3) ergibt sich damit eine Gesamtdauer des Diffusionsprozesses von ca. $t=9,5$ h. Demnach kann die letzte Bilderfolge, die die Fluoreszenzintensität nach vollständiger Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gas zeigt (I_{sat}), nach ca. 10 h Versuchsdauer aufgenommen werden.

Die Fehlerfunktion $erf(z)$ ist wie folgt definiert:

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du. \quad (4.11)$$

Die Fehlerfunktion ist immer positiv und strebt auf den Wert 1 zu: $\lim_{z \rightarrow \infty} erf(z) = 1$. Zur Lösung der Fehlerfunktion sind Tabellenwerke vorhanden. Der Kurvenverlauf kann in guter Näherung mit Hilfe eines Polynoms fünfter Ordnung dargestellt werden lässt (siehe Abbildung 4.8).

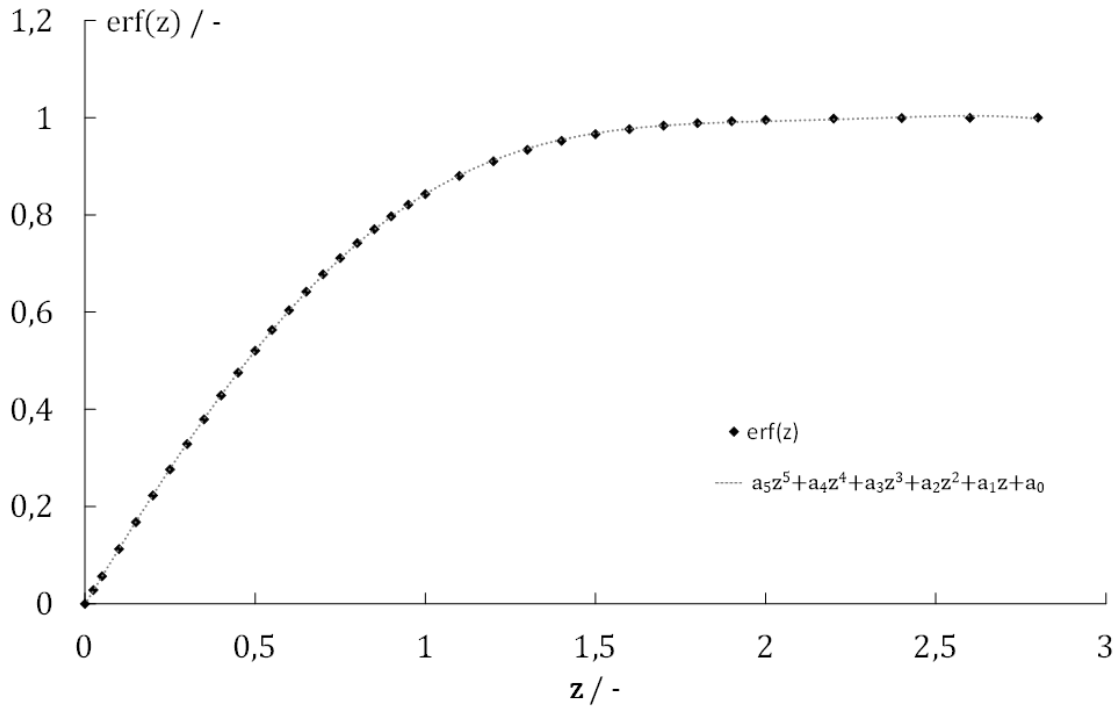


Abbildung 4.8: Visualisierung der Fehlerfunktion $erf(z)$ für einen Wertebereich von $z=[0:3]$. Der gesamte Wertebereich kann mithilfe eines Polynoms fünfter Ordnung angenähert werden.

Die Nutzung der DO-Sonde ist in der Diffusionskammer nicht möglich, da eine Flüssigkeitszirkulation an der Messkopf-Spitze anliegen muss, was durch die Art der Versuchsbedingungen ausgeschlossen ist. Da auf diese Weise keine Kalibrierfunktion zur Umrechnung der Fluoreszenzintensität in DO-Konzentrationen aufgenommen werden kann, muss die Auswertung über die im Folgenden beschriebenen Verhältnisse der Fluoreszenzintensitäten erfolgen.

Gemäß der Stern-Volmer-Gleichung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und DO-Konzentration (siehe Gleichung (4.7)). Dies konnte für das gegebene Stoffsystem im Rahmen der Kalibrier- sowie der Fluoreszenzlebensdauermessungen nachvollzogen werden, sodass das Verhältnis der Konzentrationsterme durch das Verhältnis der Intensitätsterme wie folgt beschrieben werden kann:

$$\frac{c_i(y, t) - c_{i,bulk}}{c_{i,sat} - c_{i,bulk}} = \frac{1/I(y, t) - 1/I_{bulk}}{1/I_{sat} - 1/I_{bulk}}. \quad (4.12)$$

Es werden lediglich örtliche und zeitliche Veränderungen ausgewertet; die Kenntnis absoluter DO-Konzentrationen ist daher nicht zwingend. Gleichung (4.12) macht

nochmals deutlich, dass eine Zunahme der DO-Konzentration eine Abnahme der Fluoreszenzintensität bewirkt.

Vorhersage von Diffusionskoeffizienten. Zur Vermeidung aufwendiger Diffusionsexperimente existieren empirische Ansätze zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten. Neben allgemeinen Versuchsparametern werden die Molekülgröße des diffundierenden Moleküls sowie die Lösemittelviskosität berücksichtigt. Ein häufig verwendetes Modell ist die Wilke-Chang Korrelation (Wilke und Chang, 1955):

$$D_{ij} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{\phi_j M_j} \cdot T}{\eta V_{i,m}^{0,6}} \text{ mit} \quad (4.13)$$

ϕ : Assoziationsfaktor des Lösemittels,

M_j : Molekulargewicht des Lösemittels (kmol/kg),

T : Temperatur (K),

η : dynamische Viskosität des Lösemittels (mPa s),

V_m : Molares Volumen der diffundierenden Komponente an deren Siedepunkt (cm³/mol).

Hier wurde der Assoziationsfaktor ϕ zur Berechnung von D_{ij} eingeführt, der ein Maß für den Grad an Wasserstoffbrückenbindungen des Lösemittels darstellt. Die Anwendbarkeit dieses Ansatzes wird dadurch zunächst stark eingeschränkt, da Wilke und Chang (1955) lediglich Werte für Wasser ($\phi=2,6$), Methanol ($\phi=1,9$) und Ethanol ($\phi=1,5$) angeben. Nicht-assoziierte Verbindungen weisen einen Wert von ($\phi=1,0$) auf. Während bei Lösemitteln mit bekanntem Assoziationsfaktor die Wilke-Chang Korrelation in mehreren Studien als Vergleichswert für eigene Messungen diente (z. B. Sitaraman et al., 1963; Blok and Fortuin, 1981; Jimenez et al., 2013), wurden andere Studien zur Erweiterung der Anwendbarkeit auf weitere Lösemittel durchgeführt (Akgerman und Gainer, 1972; Miyabe und Isogai, 2011). Akgerman und Gainer (1972) konnten zeigen, dass der Assoziationsfaktor eines Lösemittels über dessen Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H$ wie folgt abgeschätzt werden kann:

$$\phi = \left(\frac{\Delta_{vap}H (\text{Verbindung})}{\Delta_{vap}H (\text{Homologe Verbindung})} \right)^{0,6} \quad (4.14)$$

Die homologe Verbindung ist gemäß Bondi und Simkin (1957) definiert als chemische Verbindung, bei der die Hydroxyl-Gruppen (-OH) des Lösemittel-Moleküls durch Methyl-Gruppen (-CH₃) ersetzt werden.

4.4 Teststand Stofftransportmessungen

Im Folgenden wird der Teststand zur Durchführung der Stofftransportmessungen beschrieben sowie die Versuchsdurchführung und -auswertung.

4.4.1 Teststand für Stofftransportmessungen

Die Messungen zur Sauerstoff-Absorption in eine laminare Rieselfilmströmung werden in einer aus PMMA gefertigten Messkammer durchgeführt. Der Neigungswinkel lässt sich stufenweise von 0° bis 60° einstellen. Industriell genutzte Packungsgeometrien weisen üblicherweise Neigungen von 45° oder 30° gegen die Horizontale auf, allerdings hat sich gezeigt, dass zur Beobachtung der Stofftransportvorgänge an einer einzelnen Mikrostruktur in gegebenem Mess-Setup kleinere Strömungsgeschwindigkeiten vorteilhaft sind. Bei einem Neigungswinkel von 18° gegen die Horizontale konnten für das verwendete Stoffsystem Fließgeschwindigkeiten eingestellt werden, die eine Variation der Filmhöhe im Bereich von $500\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ bei laminarem Strömungsbild erlauben. Die Ausbildung einer welligen Strömung war für die vorliegende Arbeit zu vermeiden, um den Einfluss einer Mikrostruktur auf den Stofftransport isoliert, d. h. ohne überlagernde Effekte durch Wellen, messen zu können. Ein Fließbild des Teststandes für die Stofftransportmessungen am Rieselfilm ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

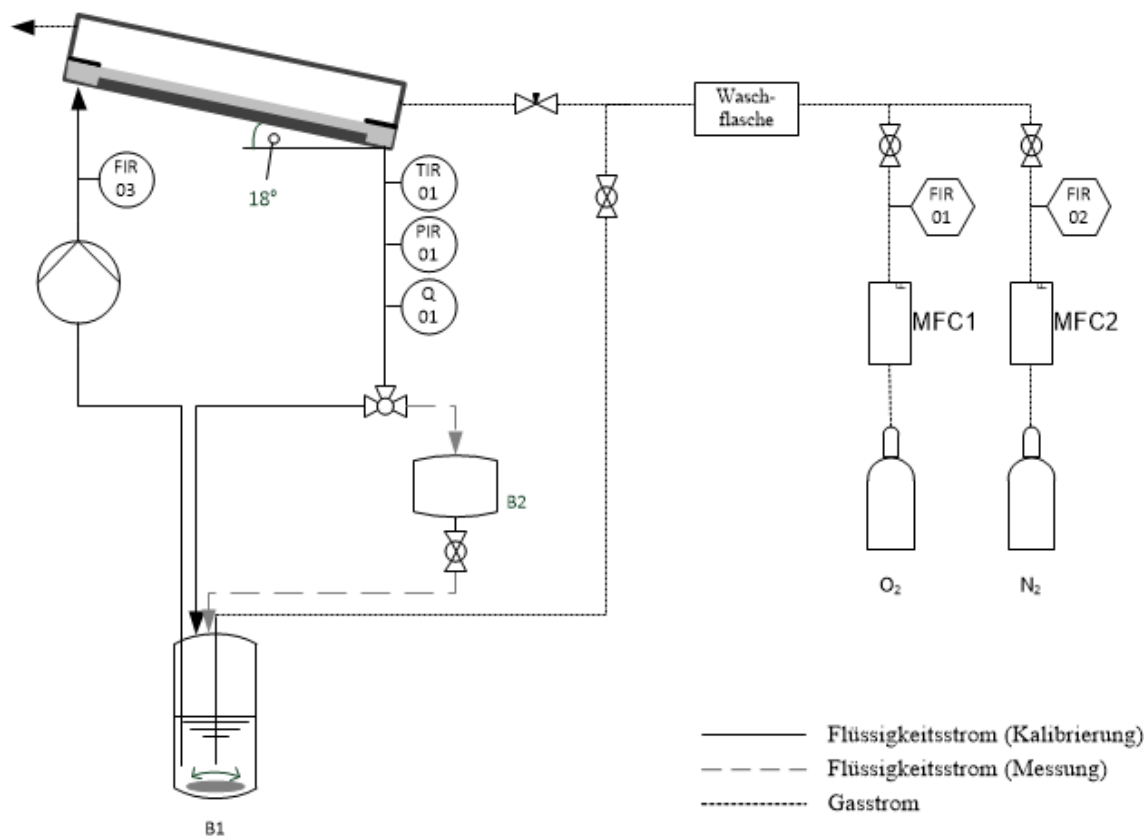


Abbildung 4.9: Fließbild zu den Stofftransportmessungen in Rieselfilmströmungen.

Die Indikatorlösung wird in die Messkammer (siehe Abbildung 4.10) gefördert, wo sie zunächst in einer Vorkammer aufgestaut wird und schließlich als dünner Film mit einer Filmdicke von etwa 700 μm ($Re_{\text{fil}}=3,3$) über den vollständig benetzten, um 18° gegen die Horizontale geneigten Boden herabströmt. Der erste Kontakt der Flüssigkeit mit der Gasphase der Messkammer erfolgt bei Verlassen der Vorkammer. Die überströmte Oberfläche hat eine Länge von 60,9 mm und eine Breite von 38 mm. Die Stofftransportmessungen werden durchgeführt bei einer Temperatur von $T_{\text{I}01}=28^\circ\text{C} \pm 1,0 \text{ K}$. Innerhalb der Messkammer herrscht Atmosphärendruck. Eine DO-Sonde (*Q01*: InLab 605, Mettler Toledo, Gießen/Deutschland) ist am Ausgang der Messkammer installiert und wird zur Kalibrierung des Messsystems sowie zur Ermittlung der integralen Stoffübergangskoeffizienten genutzt. Sauerstoff und Stickstoff werden außerhalb der Messkammer zur Verfügung gestellt. Definierte Mischungsverhältnisse werden über thermische Massendurchflussregler (*MFC1+2*: 5850E series, Brooks) eingestellt. Eine nachgeschaltete Waschflasche, die die Probeflüssigkeit abzüglich des Fluoreszenzindikators enthält, minimiert durch die Befeuchtung des Gasgemisches Verdunstungseffekte innerhalb des Vorlagebehälters (*B1*) und der Messkammer. Das Gasgemisch wird im Gegenstrom zur Flüssigkeit in die Messkammer geleitet. Zu Beginn einer Kalibrierung oder Messung werden der Vorlagebehälter sowie die Messkammer mit Stickstoff durchströmt, bis eine DO-Restkonzentration am Austritt der Messkammer von $c_{\text{DO}}=0,1\text{--}0,3 \text{ mg/l}$ erreicht wird. Die Kalibrierung des Messsystems erfolgt bei kontinuierlicher Fahrweise, bei der die Indikatorlösung im Kreis gefahren wird. Die eigentliche Stofftransportmessung erfolgt bei diskontinuierlicher Fahrweise. Nach erneuter Stickstoffspülung des Vorlagebehälters und der Messkammer (erfolgt noch in kontinuierlicher Fahrweise) wird die Messkammer mit reinem Sauerstoff oder mit einem Gasgemisch aus 21,05 vol-% Sauerstoff und 78,95 vol-% Stickstoff (im Folgenden vereinfacht als "synthetische Luft" oder "Luft" bezeichnet) beaufschlagt. Die annähernd sauerstofffreie Flüssigkeit tritt mit der sauerstoffreichen Atmosphäre innerhalb der Messkammer in Kontakt und wird nach Verlassen der Messkammer in einem weiteren Behälter (*B2*) aufgefangen. Die Anreicherung der strömenden Flüssigkeit mit Sauerstoff wird gemessen.

Zur Messung werden zwei nahezu baugleiche Messkammern verwendet. Der einzige konstruktive Unterschied liegt in der Beschaffenheit des überströmten Bodens. Dieser ist in der ersten Messkammer über die gesamte Länge glatt (siehe *a1* in Abbildung 4.11). Auf dem ebenfalls glatten Boden der zweiten Messkammer ist eine einzelne Mikrostruktur aufgebracht (siehe *a2* in Abbildung 4.11)².

² Zur leichteren Unterscheidung werden die zwei Messkammern im weiteren Textverlauf wie folgt gekennzeichnet:

"Messkammer-oS": Messkammer mit komplett glatter Oberfläche

"Messkammer-mS": Messkammer mit einer einzelnen Struktur auf sonst glatter Oberfläche

Die überströmten Oberflächen beider Kammern wurden nach der Fertigung poliert. Unterschiede in der Qualität der Oberflächenbeschaffenheit können sich in geringem Maße auf die Gesamt-Stoffbilanz der Messkammern auswirken. Zur Berücksichtigung fertigungsbedingter Abweichungen verfügt jede Messkammer über eine interne Referenz-Messstelle, die sich 20 mm entgegen der Strömungsrichtung der flüssigen Phase vom eigentlichen Messfenster befindet. Weiterhin werden mögliche Unterschiede über die am Messkammer-Ausgang befindliche DO-Sonde detektiert.

Für die Bildaufnahme durch die Kamera wurde die Vorderseite der Messkammern ebenfalls poliert. Die optische Zugänglichkeit für den Laser wurde durch zwei Saphirfenster ($\varnothing 12,5$ mm und $\varnothing 25$ mm), die in den Deckel eingeklebt sind, gewährleistet. Die Laserhalterung ist beweglich, sodass jeweils ein definierter Bereich innerhalb der Messkammer ausgeleuchtet wird.

Die zwei optischen Zugänge für den Laser markieren die zwei Beobachtungsebenen der Messkammern: eine Beobachtungsebene umfasst den Bereich um die Mikrostruktur, die zweite Beobachtungsebene befindet sich 20 mm entgegen der Filmströmungsrichtung entfernt und dient als interne Referenz (siehe *a* in Abbildung 4.11). Die interne Referenz ist in beiden Messkammern unbeeinflusst von der Mikrostruktur und zeigt somit den Gaseintrag in die noch ungestörte Rieselfilmströmung im vorderen Bereich der Messkammern (genauer im ersten Viertel der Gesamt-Lauflänge, siehe Abbildung 4.11) und dient als Bezugsgröße zum eigentlichen Messfenster. Unterschiede in der integralen Stoffbilanz der Messkammern werden bereits hier gemessen. Durch Festlegung der internen Referenz als Bezugsgröße werden Fehlinterpretationen durch konstruktive Abweichungen der Messkammern (z. B. Unterschiede in der Qualität der polierten, überströmten Oberflächen) bei der Beurteilung des Mikrostruktur-Einflusses auf den Gaseintrag verhindert.

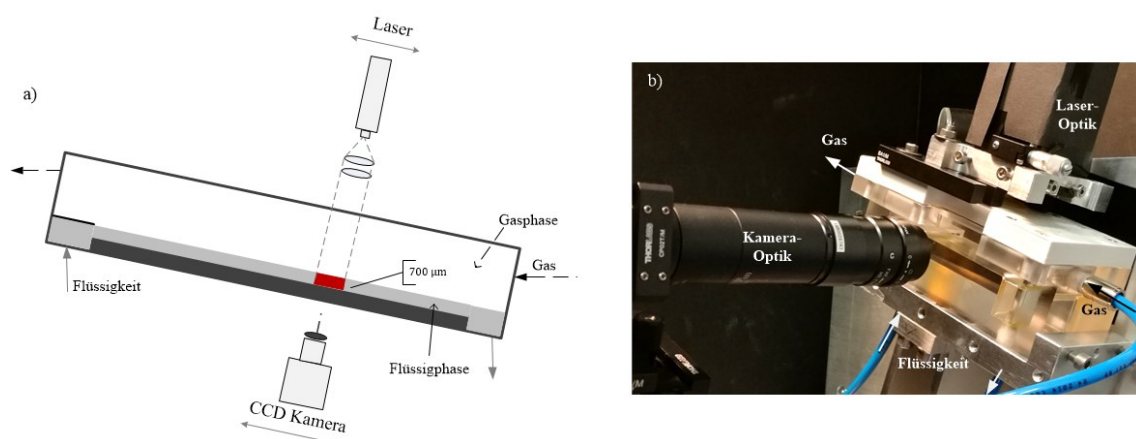


Abbildung 4.10: (a) Skizze der Messkammer für Stofftransportmessungen in Vorderansicht und (b) Foto der Messkammer.

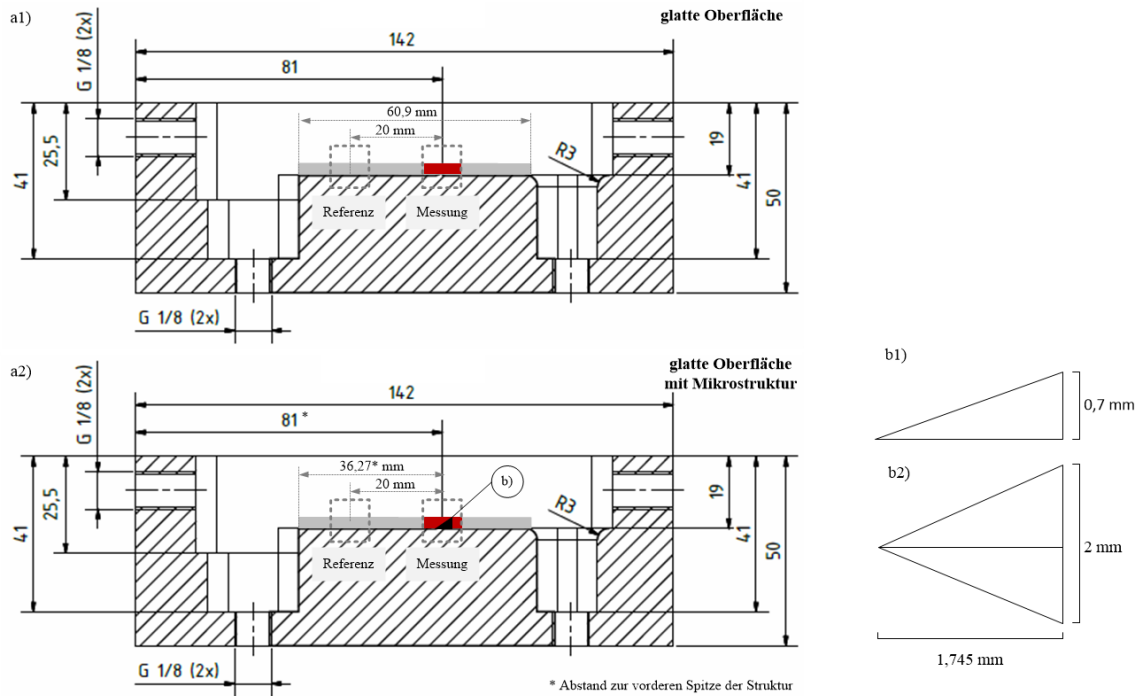


Abbildung 4.11: Zeichnung des Korpus der Messkammer: a1) Ausführung ohne Struktur (komplett glatte Oberfläche), a2) Ausführung mit Mikrostruktur. Rechts sind die geometrischen Maße der dreidimensionalen Mikrostruktur in Seitenansicht (b1) und Draufsicht (b2) dargestellt.

4.4.2 Kalibrierung und Datenbearbeitung

Gemäß der Stern-Volmer-Gleichung (siehe Gleichung (4.7)) steht das Verhältnis aus Fluoreszenzintensität in sauerstofffreier Messumgebung (I_0) zu Intensität in Anwesenheit des Quencher-Moleküls Sauerstoff (I_Q) in linearem Verhältnis zur Quencher-Konzentration c_Q . Zur Aufnahme der Kalibrationspunkte werden sowohl der Vorlagebehälter als auch die Messkammer mit Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen definierter Sauerstoff-Konzentration beaufschlagt. Die resultierenden DO-Konzentrationen werden mittels der am Messkammer-Ausgang befindlichen Referenz-Sonde gemessen. Die CCD-Kamera erfasst die Fluoreszenzintensitäten als Grauwerte. Für jeden Kalibrationspunkt wird zur Mittelung der Grauwerte eine Serie von jeweils zehn Bildern mit je 1280 px·960 px aufgenommen. Die Berechnung der Kalibrationsgeraden erfolgt individuell für jeden Pixel. Dieses Vorgehen ist für eine orts aufgelöste Auswertung der DO-Verteilung notwendig, da die Ausleuchtung der durch die Kamera aufgenommenen Fläche nicht homogen ist.

Zur Ermittlung lokaler Stofftransportkoeffizienten werden an definierten Positionen entlang der Fließrichtung des Rieselfilms vertikale Grauwertprofile ausgewertet, die lokal die komplette Höhe des Films umfassen. Zur Verdeutlichung ist die Kalibrationsroutine in Abbildung 4.12 skizziert.

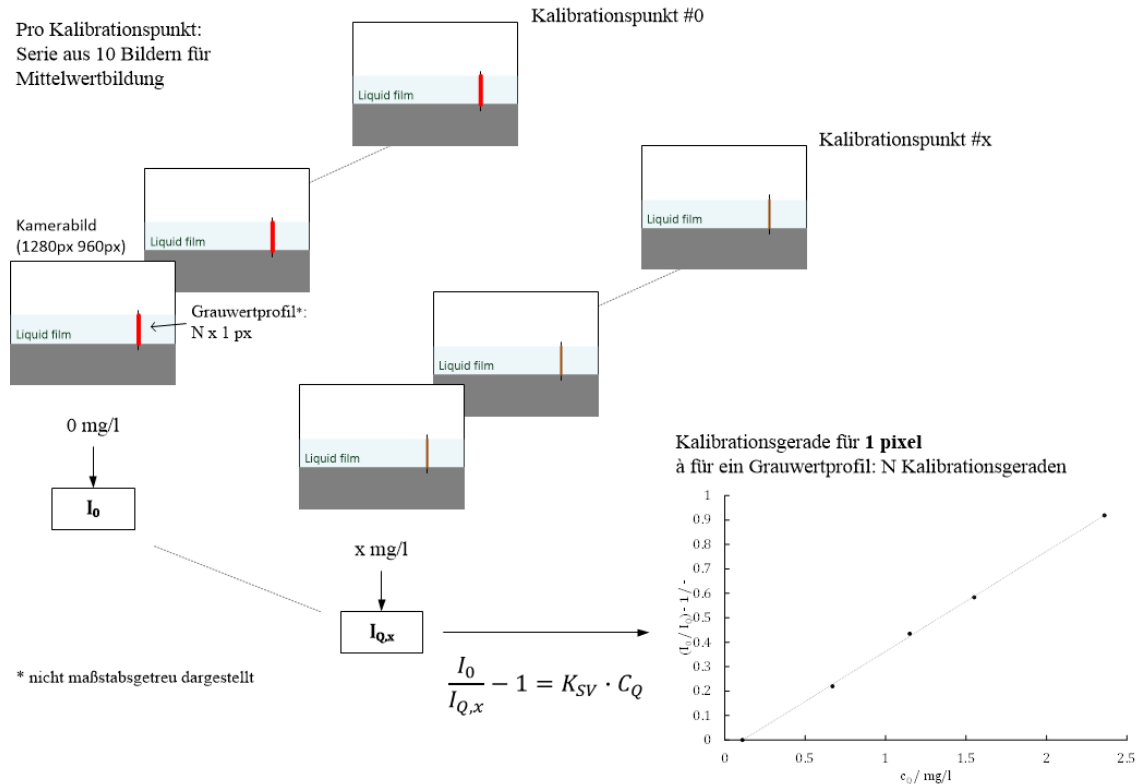


Abbildung 4.12: Kalibrationsschema zur Ermittlung der örtlich aufgelösten Gelöstsauerstoff-(DO)-Konzentration aus Fluoreszenzintensitäten entlang eines vertikalen Profils innerhalb der Filmströmung.

Nachdem die Kalibrationsroutine abgeschlossen ist, werden Vorlagebehälter und Messkammer mit Stickstoff gespült. Bei Erreichen einer DO-Konzentration von 0,1-0,3 mg/l wird ein Nullbild (I_0) aufgenommen. Für die eigentliche Messung wird die Gasphase der Messkammer mit synthetischer Luft oder reinem Sauerstoff beaufschlagt. Die Sauerstoffanreicherung der strömenden Flüssigkeit wird durch die Kamera erfasst.

Zur Transformation eines vertikalen Intensitätsprofils in ein Konzentrationsprofil müssen die Rohdaten vorbereitet (Oberflächen- und Bodendetektion, Umrechnung der Pixelskala in Längeneinheiten) und die Messdaten korrigiert (Glättung der Messdaten, Korrektur optischer Verzerrungserscheinungen an der Filmoberfläche) werden.

Im ersten Schritt werden sowohl die Flüssigkeitsoberfläche als auch der Beginn des Bodens anhand charakteristischer Punkte entlang eines Helligkeitsverlaufs identifiziert. Hierzu wird ein Grauwertprofil an der Position x entlang der Rieselfilm-Fließrichtung aus jeweils einer Bildaufnahme bei sauerstofffreier Filmströmung (I_0) und einer Aufnahme mit sauerstoffdurchdrungener Filmströmung (I) extrahiert. Die relative Helligkeit I_0/I wird in Abhängigkeit der vertikalen Position in der Flüssigkeit aufgetragen (siehe Abbildung 4.13).

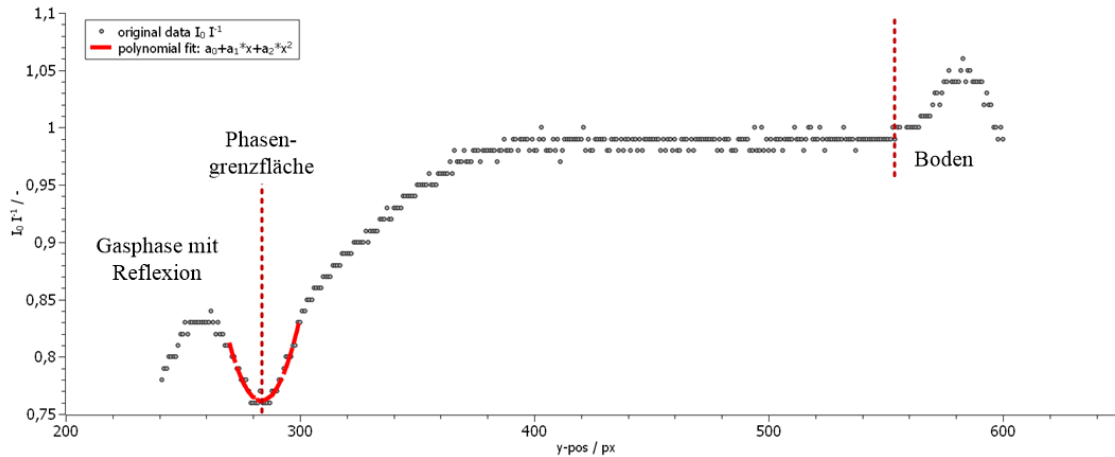


Abbildung 4.13: Verlauf der Rohdaten eines Grauwertprofils, dargestellt als relative Helligkeit I_0/I (I_0 : Fluoreszenzintensität in sauerstofffreier Rieselfilmströmung, I : Fluoreszenzintensität in sauerstoffangereicherter Rieselfilmströmung). Die Flüssigkeitsoberfläche befindet sich an der Position mit minimaler relativer Helligkeit. Der Messkammerboden beginnt an der Position, an der die relative Helligkeit den Wert 1 übersteigt.

Die Flüssigkeitsoberfläche befindet sich an der Position geringster relativer Helligkeit. Zur exakten Berechnung wird der unmittelbare Bereich um die Filmoberfläche mittels Polynomfunktion zweiter Ordnung angenähert. Die Oberfläche befindet sich nun an dem Punkt, an dem die erste Ableitung der Polynomfunktion null ist. Der Bereich oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche ist die Gasphase. Die Gasphase enthält optische Verzerrungen in Form von Spiegelungen, die keinerlei Messinformation enthalten. Die Helligkeitskurve steigt mit zunehmender Tiefe hin zu höheren relativen Helligkeiten. Der Bereich der Kurve mit $I_0/I=1$ kennzeichnet den Kernkonzentrationsbereich (Bulk), in den noch kein Sauerstoff vorgedrungen ist. Steigt die Kurve auf Werte größer 1, ist der Boden der Messkammer erreicht.

Die Umrechnung der Pixelskala in eine Längendimension erfolgt über einen Kalibrierstandard, der vor Beginn der Messung in die Rieselfilmströmung in die Schärfenebene der Kamera gelegt wird. Der Kalibrierstandard weist über die komplette Länge vertikale Linien mit einem Abstand von jeweils 500 μm (siehe Abbildung 4.6) auf. Mit dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen optischen Aufbau wird eine Pixelauflösung von 2,092 μm erreicht. Die Flüssigkeitsoberfläche wird als 0 μm definiert (0% der Filmhöhe). Da es sich um eine bewegte Flüssigkeit handelt, ist die Flüssigkeitshöhe lokal nicht konstant. Sie variiert um ca. 0,3-1,0% (eine Erläuterung zum Umgang mit der flüssigseitigen Re -Zahl findet sich in Abschnitt 5.2.1).

Im Anschluss an die Oberflächendetektion und Konvertierung der Pixelskala werden die durch die Kamera aufgenommenen Grauwerte gemäß Gleichung (4.7) in DO-Konzentrationen umgerechnet. Die resultierenden Konzentrationen werden über einen

gleitenden Durchschnitt ($N=10$) geglättet. Dieses Vorgehen ermöglicht eine Rauschminderung der Werte, ohne die Kurvenform zu verändern.

Die Konzentrationsprofile werden zur Berechnung der lokalen Stofftransportkoeffizienten benötigt. Zur Anwendung der von Lewis and Whitman (1924) aufgestellten Filmtheorie wird ein lineares Konzentrationsprofil innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht verlangt. Möglicherweise aufgrund optischer Verzerrungseffekte direkt an der Phasengrenzfläche flachen die gemessenen Konzentrationsverläufe zur Phasengrenze hin ab (siehe auch Woodrow und Duke, 2001). Zur Korrektur der oberflächennahen Verzerrungen wird die vertikale Position unterhalb der Oberfläche lokalisiert, an der der Konzentrationsgradient maximal ist. Die Messwerte oberhalb dieser Position sind durch optische Verzerrungen kontaminiert und werden für die Auswertung nicht weiter berücksichtigt. Die übrigen Messwerte entlang des abnehmenden Konzentrationsgradienten werden über ein Polynom zweiter Ordnung $c_{DO}(y) = a_2 \cdot y^2 + a_1 \cdot y + a_0$ angenähert, welches schließlich zur Flüssigkeitsoberfläche hin extrapoliert wird. Das Ergebnis einer auf diese Art durchgeführten Korrektur ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Der Konzentrationsverlauf entstammt einer Messung über eine glatte Oberfläche an der Referenz-Messstelle. Die Gasphase ist synthetische Luft, die mit 190 ml_N/min im Gegenstrom zur Flüssigkeitsströmung ($Re_H=3,3$) in die Messkammer geleitet wurde.

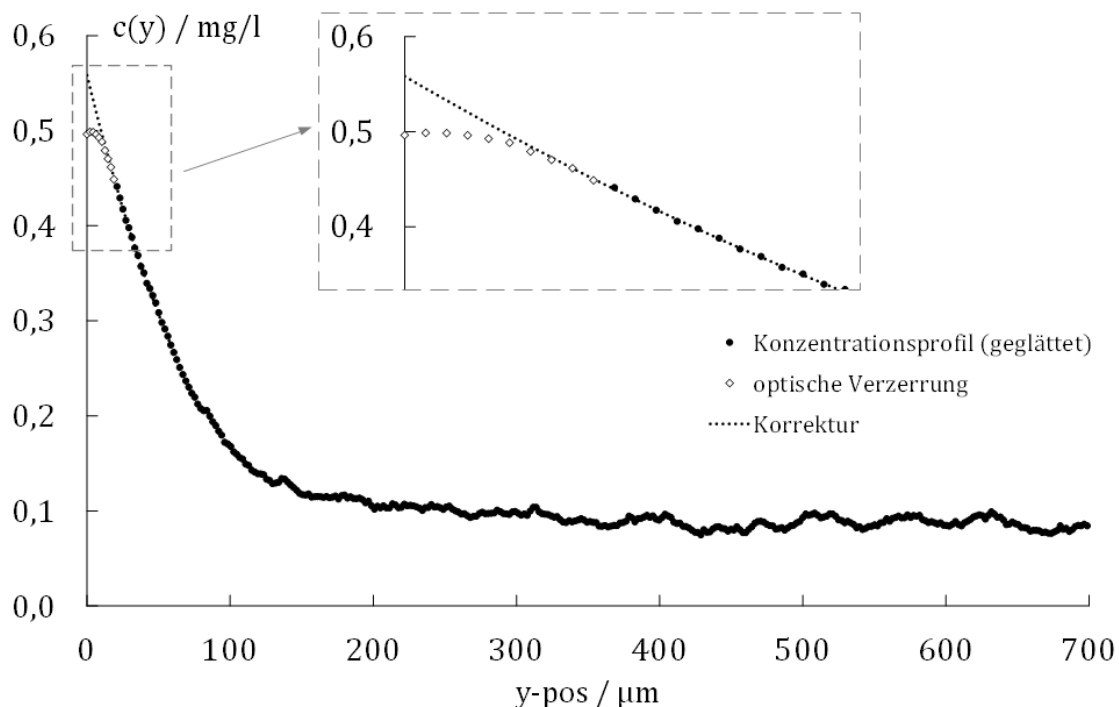


Abbildung 4.14: Konzentrationsprofil, gemessen an einer glatten Oberfläche an der Referenzposition ($Re_H=3,3$, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 190 ml_N/min). Die nicht ausgefüllten Punkte kennzeichnen oberflächennahe und durch optische Verzerrungen kontaminierte Messpunkte mit abflachender Steigung, die für die Auswertung nicht berücksichtigt werden. Die gepunktete Linie kennzeichnet den korrigierten Konzentrationsverlauf nach Korrektur der angenommenen oberflächennahen optischen Verzerrungen.

Die Polynomfunktion nähert die ursprünglichen Daten mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,43% an. Der quadratische Term (a_2) ist von der Größenordnung 10^{-5} . Der lineare Term (a_1) ist bei einer Größenordnung von 10^{-2} um den Faktor 1000 größer und damit der dominante Term der Näherungsfunktion. Die Polynomfunktion kann somit, gerade innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht, als hinreichend linear angesehen werden und erfüllt damit diese Forderung zur Anwendung der Filmtheorie.

4.5 Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt werden Fehlerquellen, die sich aus der Messmethodik oder aus dem Versuchsaufbau ergeben können, diskutiert. Eine Beeinträchtigung auf das Messergebnis wird bewertet.

4.5.1 Fehler der Messmethodik

Oberflächenlokalisierung. Einer der ersten Schritte der in Abschnitt 4.4.2 vorstellten bildanalytischen Auswertung besteht in der Detektion der Flüssigkeitsoberfläche. Da bewegte Flüssigkeitsfilme betrachtet werden, ist, trotz laminarer Strömung, eine vertikale Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche vorhanden. Diese soll im Folgenden abgeschätzt werden. Hierfür wird an einer Position x die Flüssigkeitsoberfläche für 40 direkt hintereinander aufgenommene Bilder einer typischen Messung (hier: Messkammer-oS, Messposition 3, $Re_{\text{fl}}=3,3$, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 190 ml_N/min) bestimmt. Die Bildaufnahmerate der Kamera wird eingestellt auf 20 Bilder pro Sekunde (Integrationszeit 50 ms). Zur zeitaufgelösten Verfolgung der Oberflächenbewegung ist die Integrationszeit hier deutlich niedriger gewählt als bei den späteren Messungen (250 ms). Der Fehler der Oberflächenlokalisierung beträgt $\Delta y = 2,22 \mu\text{m}$. Bezogen auf die Ortsauflösung des Messsystems ($2,092 \mu\text{m}/\text{px}$) schwankt die Oberfläche um ± 1 Pixel. Bezogen auf eine durchschnittliche Filmhöhe von $d_F = 700 \mu\text{m}$ beträgt der relative Fehler $\Delta y/d_F = 0,32\%$. Für Auswertungen an der Mikrostruktur wird die minimale lokale Filmhöhe ($d_{F,\text{min}} = 240 \mu\text{m}$) an Messposition 4 auf der aufsteigenden Flanke der Struktur bestimmt. Hier liegt der maximale Fehler der Oberflächendetektion bei $\Delta y/d_{F,\text{min}} = 0,93\%$.

Bewegungsunschärfe. Aus der Oberflächenbewegung ergibt sich eine vertikale Bewegungsunschärfe bei der Bildaufnahme. Bei einer Integrationszeit der Kamera von 0,25 s und einer Messdauer von 2,5 s (10 Bilder) ergibt sich eine vertikale Bewegungsunschärfe von:

$$\Delta s_y = \frac{\Delta y}{t_{\text{Mess}}} \cdot t_{\text{Int}} = \frac{2,22 \cdot 10^{-6} \text{m}}{2,5 \text{s}} \cdot 0,25 \text{s} = 0,222 \mu\text{m}.$$

Die vertikale Bewegungsunschärfe während der Bildaufnahme liegt unterhalb der örtlichen Auflösung des Messsystems und ist folglich vernachlässigbar. Die horizontale Bewegungsunschärfe bei der Bildaufnahme kann ebenfalls vernachlässigt werden, da die Versuchsführung derart gestaltet ist, dass nur unbeladene Flüssigkeit in die Messkammer eintritt und laminare und stationäre Strömungsverhältnisse vorliegen.

Gelöstsauerstoff(DO)-Konzentration. Zur Bestimmung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten muss die DO-Konzentrationsverteilung orts aufgelöst und möglichst genau gemessen werden. Sie wird gemäß der Stern-Volmer-Korrelation (Gleichung (4.7)) und unter Anwendung der Kalibriergeraden aus den Fluoreszenzintensitäten I und I_0 bestimmt. Die gemessenen Grauwerte (I , I_0) schwanken um ca. 2%. Gemäß der linearen Fehlerfortpflanzung wird der Maximalfehler der Konzentrationsbestimmung aus den Beträgen der Einzelfehler wie folgt bestimmt:

$$\Delta c = \left| \frac{\partial c}{\partial I_0} \right| \Delta I_0 + \left| \frac{\partial c}{\partial I} \right| \Delta I \text{ und somit} \quad (4.15)$$

$$\Delta c = \left| \frac{1}{I \cdot K_{SV}} \right| \Delta I_0 + \left| -\frac{I_0}{K_{SV} \cdot I^2} \right| \Delta I. \quad (4.16)$$

Der Maximalfehler ergibt sich demnach zu durchschnittlich $\Delta c = 0,11 \text{ mg/l}$. Bezogen auf die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in der Indikatorlösung bei Luft-Atmosphäre ($7,92 \text{ mg/l}$) bzw. reiner Sauerstoff-Atmosphäre ($35,04 \text{ mg/l}$) ergibt sich ein relativer Fehler von 1,39% bzw. 0,31%.

Zur Ermittlung einer Kalibrierfunktion werden verschiedene DO-Konzentrationen eingestellt und mit einer DO-Sonde gemessen. Der Fehler der Messsonde wird vom Hersteller mit 0,5% des Messbereichsendwerts ($c_{\text{end}} = 60 \text{ mg/l}$) angegeben. Der Absolutfehler beträgt demnach $0,3 \text{ mg/l}$. Da die Berechnung der Kalibrierfunktion und damit der Stern-Volmer-Konstanten K_{SV} mehrere Stützstellen umfasst, ist die Angabe einer Unsicherheit schwierig. Diese drückt sich als systematischer Fehler in Form eines Offsets auf die orts aufgelösten DO-Messungen aus. Da die gesamte Diskussion auf der Betrachtung von Trends und relativen Verläufen lokaler Stofftransportkoeffizienten basiert, wirkt sich ein systematischer Fehler nicht auf die in dieser Studie getroffenen Aussagen aus.

Oberflächenkonzentration. Ein wiederholt von anderen Autoren, aber auch in dieser Arbeit beschriebenes Phänomen bei der bildanalytischen Betrachtung von

Stoffaustauschprozessen entlang der Phasengrenzfläche ist, dass der Konzentrationsgradient des gelösten Gases innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht keinen linearen Verlauf (Filmtheorie, siehe Abschnitt 3.2.2) annimmt. Stattdessen flacht er zur Phasengrenze hin leicht ab. Dieses Phänomen wird in der Literatur als optische Verzerrung/Verschmierung beschrieben und durch Extrapolation des maximalen Gradienten im Intensitätsverlauf zur Phasengrenze korrigiert (Woodrow und Duke, 2001; Herlina und Jirka, 2004; Walker und Peirson, 2008). Die Umrechnung der Fluoreszenzintensität in Absorbat-Konzentrationen erfolgt hier durch Festlegung der Oberflächen- als Sättigungskonzentration. Da keiner der Autoren tatsächlich eine Sauerstoffkonzentration in der Höhe der Sättigungskonzentration an der Oberfläche gemessen hat und auch in der vorliegenden Studie nur Konzentrationen unterhalb der Sättigung gemessen worden sind, soll dieses Phänomen hier im Folgenden kritisch betrachtet werden.

Legt man einen rein diffusiven Gaseintrag in die Filmströmung zugrunde, so kann in Abhängigkeit der Lauflänge, welche die Verweildauer der Flüssigkeit in der Messkammer wiedergibt, die Penetrationstiefe der Gasmoleküle nach Gleichung (4.10) abgeschätzt werden. Demnach ergibt sich eine ungefähre Penetrationstiefe von $\Delta y = 16,95 \mu\text{m}$ (Verweildauer $t = 0,38 \text{ s}$ bei $u_{\text{ff}} \approx 42,6 \text{ mm/s}$ und $L = 16,27 \text{ mm}$) für den Bereich der Referenzmessung und $\Delta y = 25,31 \mu\text{m}$ (Verweildauer $t = 0,85 \text{ s}$ bei $u_{\text{ff}} \approx 42,6 \text{ mm/s}$ und $L = 36,27 \text{ mm}$) für den Messbereich. In Abschnitt 5.2.2 wird in Form von Konzentrationsprofilen gezeigt, dass auch in tieferen Schichten sowohl im Referenz- (bis zu ca. $100 \mu\text{m}$) als auch im Messbereich (bis zu ca. $200 \mu\text{m}$) bereits signifikante DO-Mengen eingelöst sind. Es muss somit ein konvektiver Abtransport des Gelöstsauerstoffs von den oberflächennahen in tiefere Schichten hin erfolgen. Es ist anzunehmen, dass nur noch innerhalb der Phasengrenzschicht Sättigungskonzentration herrscht. Da die Ausbreitung der Phasengrenzschicht nur wenige Nanometer beträgt, was um einen Faktor 1000 unterhalb der örtlichen Auflösung des eingesetzten Messsystems liegt, wird statt der Sättigungskonzentration ein über den ersten Pixel integrierter Wert gemessen, der deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration liegt. Je mehr Sauerstoff in die Flüssigkeit eingetragen wird, z. B. mit zunehmender Lauflänge, desto höher ist der Konzentrationswert, der tatsächlich gemessen wird.

4.5.2 Einfluss verschiedener Versuchsparameter

Ethanol-Verdunstung. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bzw. Luft in der Indikatorlösung wird die Flüssigkeit durch Anlegen eines Vakuums entgast. Während des Entgasungsvorgangs ist im Bild ein Absenken der Flüssigkeitsoberfläche um $136,75 \mu\text{m}$ durch Verdunstung zu beobachten. Bei einer Oberfläche von $(30 \cdot 30) \text{ mm}^2$ ergibt sich ein Verlustvolumen von $0,123 \text{ ml}$ bei einem ursprünglichen Volumen von 18 ml . Es wird vereinfachend angenommen, dass nur die Komponente mit dem geringsten Dampfdruck (Ethanol) verdunstet. Durch die Verdunstung ergibt sich eine vernachlässigbar kleine Veränderung der

Lösemittelzusammensetzung: 0,201 w-% Wasser (Soll: 0,2 w-%), 0,295 w-% Ethanol (Soll: 0,3 w-%), 0,503 w-% Glycerin (Soll: 0,5 w-%). Der resultierende Fehler liegt innerhalb der Unsicherheit beim Ansetzen der Indikatorlösung. Es ist somit nicht davon auszugehen, dass die geringe Änderung der Lösemittelzusammensetzung Einfluss auf den Diffusionsvorgang nimmt.

Lösemittel-Verdunstung am strömenden Film wird dadurch verhindert, dass das Gas vor Eintritt in die Messkammer durch einen mit Lösemittel (siehe Abschnitt 4.4.1 und Abbildung 4.9) gefüllten Behälter geleitet und dort befeuchtet wird.

Temperatureinfluss. Es ist bekannt, dass die Temperatur des Lösemittels Einfluss auf die Quantenausbeute des Fluoreszenzindikators nimmt und damit auf die gemessene Fluoreszenzintensität. Hier wirken verschiedene Mechanismen, die i. d. R. zur Abnahme der Fluoreszenz führen. Im Falle der Anwesenheit von Quencher-Molekülen (hier: molekularer Sauerstoff) nimmt die Eigenbewegung der Quencher-Moleküle zu. Die Wahrscheinlichkeit einer Kollision mit Indikator-Molekülen nimmt zu; der Quenching-Effekt wird somit verstärkt.

Im Rahmen der Stofftransportmessungen liegt die Temperatur der strömenden Flüssigkeit bei $28^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ K}$. Zur Beurteilung des Temperatureinflusses wird die Indikatorlösung in ruhendem Zustand um 10 K erwärmt. Die Veränderung der Fluoreszenzintensität wird bildanalytisch erfasst. Dafür wird an mehreren Bildpositionen das Verhältnis aus temperaturabhängiger Fluoreszenzintensität $I(\vartheta)$ zur Anfangsintensität I_0 für $\vartheta=22\text{-}32^{\circ}\text{C}$ ausgewertet (siehe Abbildung 4.15). Die Intensitätswerte sind jeweils über einen Bereich von 40 px gemittelt.

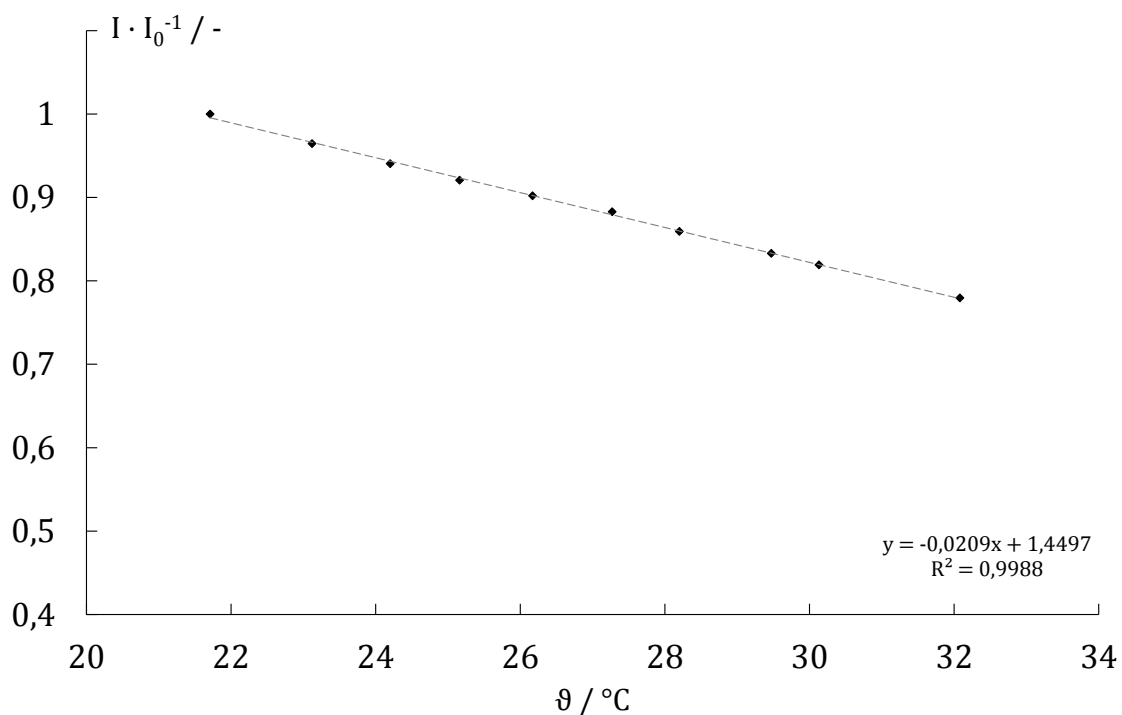


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der relativen Helligkeit I/I_0 von der Temperatur der Indikatorlösung.

Über den betrachteten Temperaturbereich sinkt die Fluoreszenzintensität um ca. 2% pro Kelvin. Für die gemessene Temperaturschwankung von ± 1 K kann somit ein relativer Fehler der Fluoreszenzintensität von $\pm 2\%$ erwartet werden. Dieser liegt im Bereich der Unsicherheit der gemessenen Grauwerte.

Auch der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Temperatur des Lösemittels. Die in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Luft in Wasser bzw. in der Indikatorlösung wurden bei $28^\circ\text{C} \pm 0,1$ K durchgeführt. Da nur bei einer Temperatur gemessen wurde, werden zur Abschätzung der temperaturabhängigen Änderung des Diffusionskoeffizienten Literaturwerte für die Diffusion von Sauerstoff in Wasser über einen Temperaturbereich von $\vartheta = 20\text{--}40^\circ\text{C}$ betrachtet. Die Literaturwerte $D(\vartheta)$ sind auf den jeweiligen Diffusionskoeffizienten bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ bezogen. Die Messpunkte werden vereinfacht über lineare Regression angenähert. Bei den in Abbildung 4.16 dargestellten Messpunkten ergibt sich eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten von ca. 3-4% pro Kelvin.

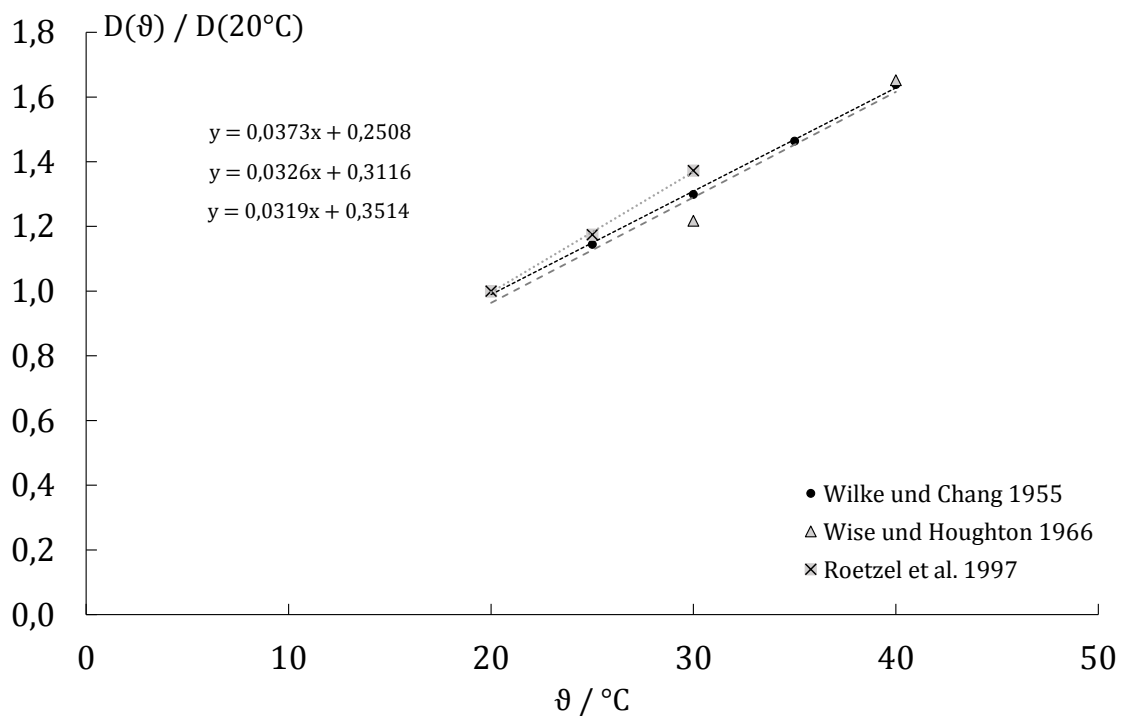


Abbildung 4.16: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur des Lösemittels. Die Diffusionskoeffizienten sind Literaturwerte (Wilke und Chang, 1955; Wise und Houghton, 1966; Roetzel et al., 1997) und werden jeweils auf den Diffusionskoeffizienten bei 20°C bezogen.

Laserstabilität. Die Laserstabilität ist ein wichtiges Kriterium bei der Beurteilung der Messergebnisse, da die DO-Konzentration aus der gemessenen Fluoreszenzintensität abgeleitet wird, die wiederum von der Laserleistung abhängig ist. Zur Bestimmung der Laserstabilität wurden zunächst die Indikatorlösung im Vorlagebehälter sowie die Messkammer bei kontinuierlicher Flüssigkeitsführung mit synthetischer Luft gesättigt.

Auf diese Weise soll ausgeschlossen werden, dass sich die Fluoreszenzintensität durch Änderung der DO-Konzentration ändert. Da die Fluoreszenzindikator-Moleküle dem Laserlicht immer nur eine sehr kurze Zeitspanne lang ausgesetzt sind und außerdem der Vorlagebehälter deutlich mehr Flüssigkeitsvolumen (3 Liter) fasst als durch die Messkammer fließt (ca. 1,6 ml), ist davon auszugehen, dass keine fluoreszenzmindernden Bleaching-Effekte auftreten. Eine mögliche Fluoreszenzabschwächung ist somit ausschließlich auf die Laserleistung zurückzuführen. Die Laserleistung wird auf 20 mW eingestellt. Über einen Zeitraum von ca. 80 min werden Bilder aufgenommen. Die Auswertung erfolgt an zehn über die Bilder verteilten Bereiche. Die über jeweils ca. 40 Pixel und je zehn Bilder gemittelten Grauwerte werden ins Verhältnis zur Fluoreszenzintensität bei Start der Messung ($t=0$) gesetzt. Der zeitliche Verlauf der Messdaten ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

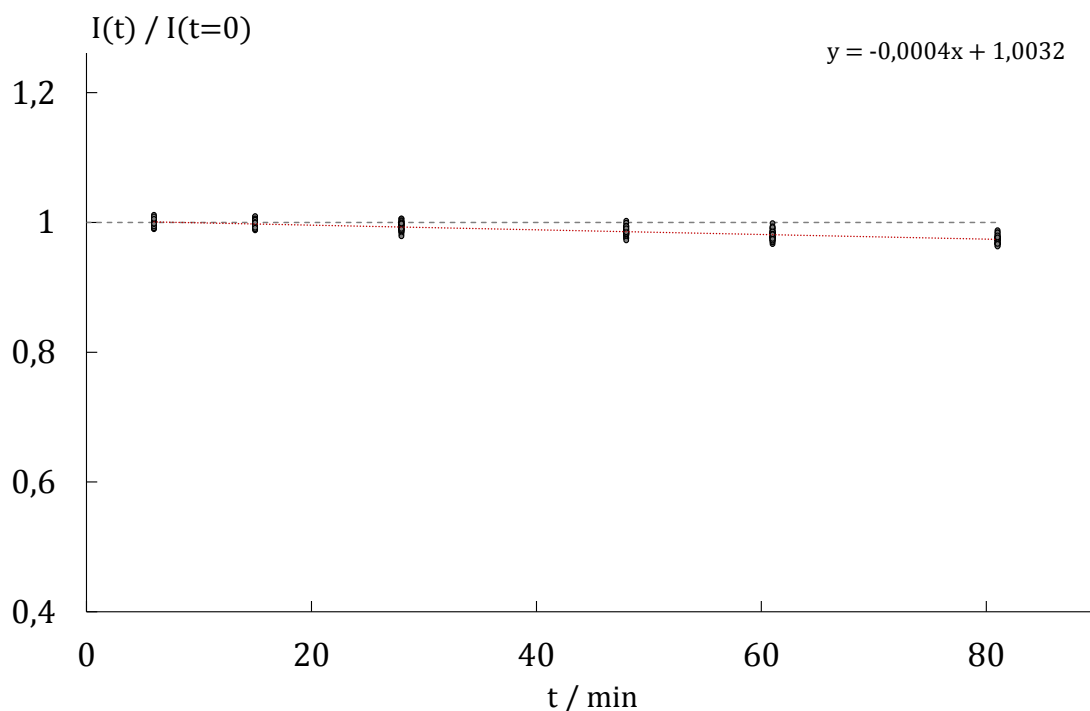


Abbildung 4.17: Messung der Laserstabilität. Zeitliche Änderung der gemessenen Fluoreszenzintensität.

Hier wird noch einmal bestätigt, dass die Schwankung der zu einem Zeitpunkt t gemessenen Fluoreszenzintensitäten gering ist (ca. 0,5-0,7%). Im zeitlichen Verlauf ist eine Schwächung des Fluoreszenzsignals von 0,04%/min bzw. 2,4%/h zu beobachten.

Ein Einlaufverhalten des Lasers wird nicht beobachtet, d. h. es muss keine Wartezeit beim Anschalten des Lasers eingehalten werden. Für alle durchgeführten Experimente wurde der Laser erst zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung zugeschaltet, sodass mit einer über die Versuchsdauer gleichbleibenden Laserleistung zu rechnen ist. Zusätzlich wurde bei den Fließmessungen für jeden Messpunkt ein Kontrollbild aufgenommen, nachdem Vorlagebehälter und Messkammer zur Vorbereitung der jeweiligen Messung mit Stickstoff gespült sind ($c_{\text{DO}} \approx 0$). Dieses wird mit der Stickstoffmessung der Kalibrierung verrechnet.

5 Untersuchungen und Diskussion zum Stofftransport in Rieselfilmströmungen

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse der Diffusions- und Stofftransportmessungen dargestellt und diskutiert. Zunächst werden in Abschnitt 5.1 Diffusionskoeffizienten bestimmt, die zur Auswertung der Fließmessungen benötigt werden. Danach werden in Abschnitt 5.2 der Einfluss der Flüssig- (Abschnitt 5.2.1) und Gas-Strömungsführung (Abschnitt 5.2.2) auf den Stofftransport durch Variation der jeweiligen Volumenströme untersucht. Der Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den Stofftransport in eine Filmströmung wird schließlich in Abschnitt 5.2.3 untersucht. Lokale und integrale Stofftransportkoeffizienten sind in Abschnitt 5.3 zusammengefasst und die Zusammenhänge werden dort diskutiert. Ein abschließendes Fazit zu den Stofftransportmessungen wird in Abschnitt 5.4 gezogen.

5.1 Ergebnisse und Diskussion der Diffusionsmessungen

Der Diffusionskoeffizient eines Moleküls ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig, wobei Temperatur und die Stoffeigenschaften des absorbierenden Mediums die stärksten Einflussfaktoren darstellen. In der Literatur sind zahlreiche Diffusionskoeffizienten sowohl von Sauerstoff als auch von Luft in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken zu finden, wobei die Messergebnisse unterschiedlicher Autoren teilweise stark voneinander abweichen (siehe Abbildung 5.2). Wird ein anderes Medium als Wasser verwendet, so finden sich nur noch wenig bis keine Literaturwerte, sodass eigene Messungen erforderlich werden. Eine Prüfung auf Plausibilität kann dabei über folgende Strategie durchgeführt werden:

- (i) *Prüfung des verwendeten Messsystems durch Diffusionsmessung am bekannten Stoffsystem Sauerstoff/Wasser oder Luft/Wasser und Abgleich mit Literaturwerten.*
Der Löslichkeit des Fluoreszenzindikators muss dabei in beiden Medien gegeben sein. Weiterhin sollten Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluoreszenzmarkers in beiden Medien ähnlich sein, sodass keine Änderungen am optischen Aufbau vorgenommen werden müssen (z. B. Anregungswellenlänge (Laser) und optische Filter).

(ii) *Vergleich mit empirischen Korrelationsgleichungen* (z. B. Wilke und Chang, 1955). Diese Korrelationsgleichungen sind in der Regel für wenige, ausgewählte Stoffsysteme anwendbar. Bei komplexeren Stoffsystemen (z. B. Lösemittel aus mehreren Komponenten) nimmt die Genauigkeit der Vorhersage ab.

(iii) *Prüfung allgemeiner Trends, die durch Charakteristika der absorbierenden Medien erwartet werden.*

Beispielsweise finden sich mehrere Veröffentlichungen, die den Zusammenhang zwischen Lösemittelviskosität und dem Diffusionskoeffizienten beschreiben (z. B. Hayduk und Cheng, 1971). Demnach sinkt der Diffusionskoeffizient bei steigender Viskosität des Lösemittels.

Da die für diese Studie gesuchten Diffusionskoeffizienten bislang nicht literaturbeschrieben sind, wird die beschriebene Strategie verfolgt und im Folgenden zunächst das Messsystem anhand der Diffusion von Sauerstoff und Luft in Wasser überprüft. Die Ergebnisse werden mit (i) experimentellen und (ii) theoretischen Werten abgeglichen. Danach wird die so validierte Messmethode zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Luft in der Indikatorlösung angewendet. Die Ergebnisse werden auf Basis der Lösemittel-Viskosität anhand einer vergleichbaren Studie bewertet.

5.1.1 Diffusionskoeffizienten in Wasser

Die Diffusionsmessungen wurden unter den in Tabelle 5.1 aufgeführten Rahmenbedingungen durchgeführt. Sie wurden anhand der Versuchsbedingungen für die Stofftransportmessungen ausgewählt und sind sowohl für das Lösemittel Wasser als auch für die Indikatorlösung gültig.

Tabelle 5.1: Parameter zur Messung der Sauerstoff-Diffusion in Wasser und in der Indikatorlösung.

Parameter		Wert
Konzentration Fluoreszenzmarker (c_{Ind})	mg/kg	50
Anregungswellenlänge (λ_{Laser})	nm	488
Temperatur (ϑ)	°C	28
Druck (p_{abs})	mbar	1 003-1 005*
Sauerstoffkonzentration Gasphase ($c_{\text{O}_2, \text{gas}}$)	vol-%	100; 21,05
Restdruck nach Desoxygenierung ($p_{\text{abs, rest}}$)	mbar	20

* Atmosphärendruck; im Raum gemessen

Die verwendete Messmethode ist in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wurden die gemessenen mit den berechneten Intensitätsverläufen (siehe Gleichung (4.12)) unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert. Der *best fit* zur Minimierung der quadratischen Differenz zwischen Messung und Rechnung für verschiedene Zeitpunkte t des Diffusionsprozesses ist der gesuchte Diffusionskoeffizient D_{ij} . Als zusätzliche Variable wurde ein zeitlicher Offset definiert, der die Dauer zum Einfüllen des Gases in die zuvor evakuierte Messzelle berücksichtigt und dadurch die Tatsache, dass der Diffusionsvorgang bereits startet, bevor der End-Druck (Atmosphärendruck) erreicht wird.

In Abbildung 5.1 sind der gemessene und berechnete Intensitätsverlauf beispielhaft für die Diffusion von Luft in Wasser nach Fehlerquadrat-Minimierung zum Zeitpunkt $t=1,33$ min dargestellt. Die Fehlerquadrat-Minimierung wurde auf einen Bereich von 0,3-2,5 mm Gas-Eindringtiefe angewendet. Der Messbereich oberhalb von 0,3 mm konnte aufgrund des überlagernden Meniskus an der Vorderseite der Messkammer nicht berücksichtigt werden. In Abbildung 5.1 (oben) ist ein Ausschnitt aus einem Messbild, das zum angegebenen Zeitpunkt aufgenommen wurde, dargestellt. Der Meniskus zeigt sich hier aufgrund von Lichtreflexen als heller Bereich. Der korrespondierende Bereich im Intensitätsverlauf $I^*_{DO}(y=0-0,3 \text{ mm})$ suggeriert daher fälschlicherweise eine zur Phasengrenzfläche hin abnehmende DO-Konzentration.

Die Fehlerfunktion $erf(z)$ wird für den Wertebereich $z=[0:3]$ mit einem Polynom fünfter Ordnung dargestellt (siehe Abbildung 4.8). Für $z>3$ ist die Fehlerfunktion nicht mehr definiert. Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, liegen die Messwerte hier bereits innerhalb der Kernregion, in der kein DO-Gradient vorliegt.

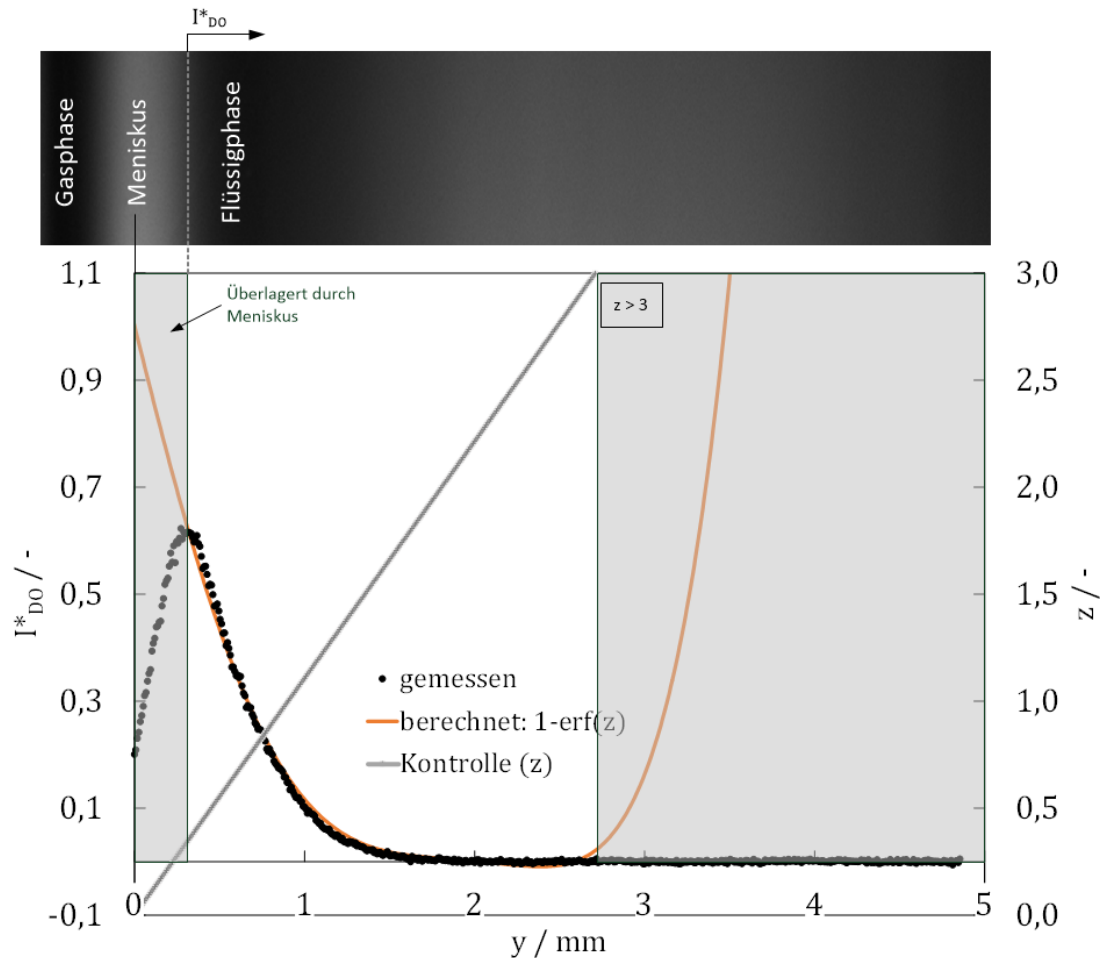


Abbildung 5.1: Diffusion von Luft in Wasser, beispielhaft gezeigt für $t=1,33$ min: gemessene (schwarze Punkte; siehe Gleichung (4.12)) und berechnete Werte (orange Linie; siehe Gleichung (4.11)). Die Messwerte oberhalb von 0,3 mm sind vom Meniskus überlagert und werden für die Auswertung nicht berücksichtigt. Der Messwertebereich $z>3$ (z als graue Linie gezeichnet) wird ebenfalls nicht berücksichtigt, da die Fehlerfunktion $erf(z)$ hier nicht mehr definiert ist.

Die für Sauerstoff und Luft in Wasser bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Zum Vergleich sind literaturbeschriebene, experimentell und theoretisch ermittelte Diffusionskoeffizienten für die Stoffsysteme Luft/Wasser und Sauerstoff/Wasser abgebildet. Der theoretische Verlauf wurde mithilfe der Wilke-Chang Korrelation (siehe Gleichung (4.13)) berechnet. Da für das Stoffsystem Luft/Wasser deutlich weniger Literaturwerte zu finden sind, sind zum Vergleich noch Diffusionskoeffizienten für Stickstoff, welcher mit 78,08 vol-% den Hauptbestandteil der Atemluft ausmacht, in Wasser eingetragen.

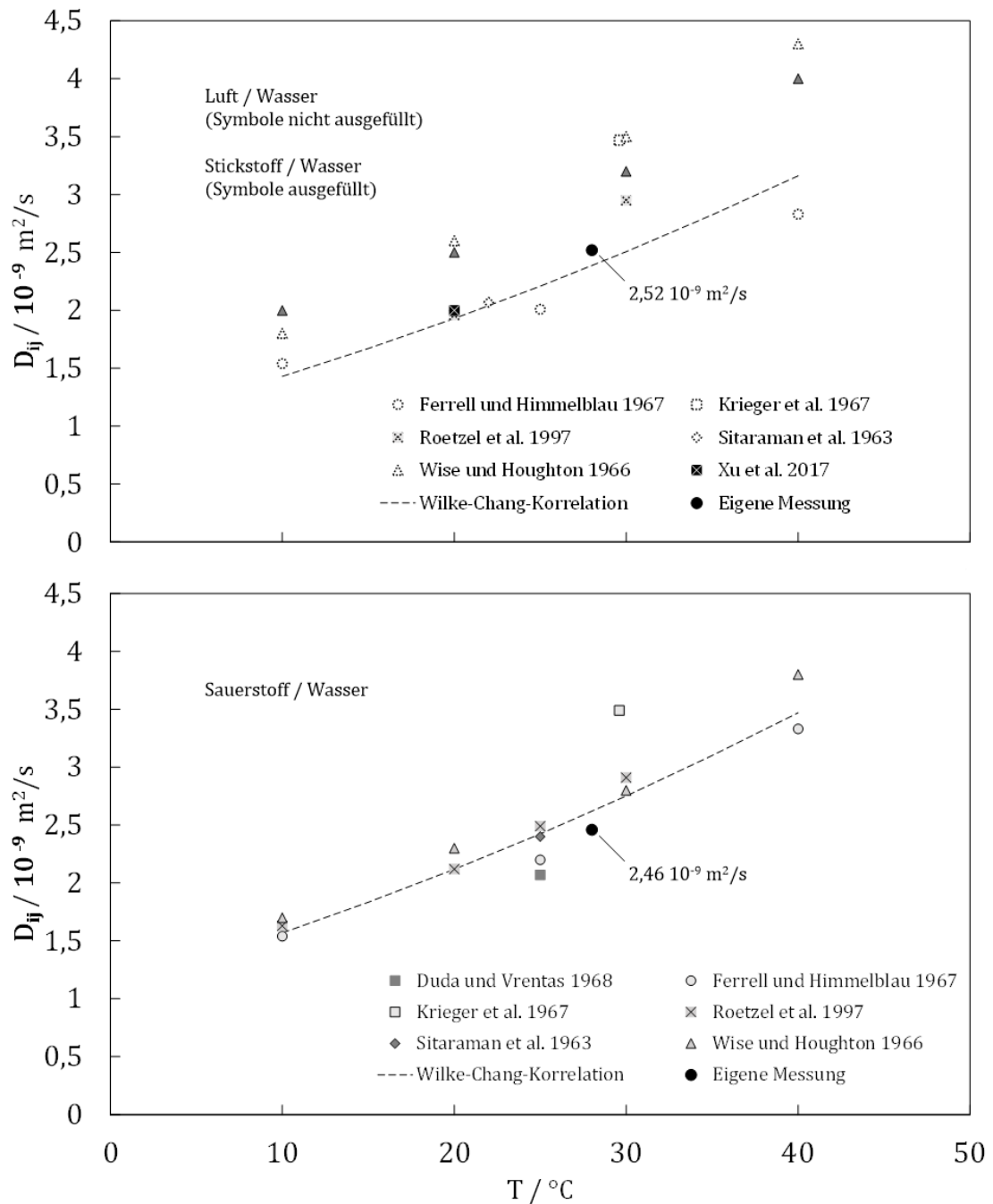


Abbildung 5.2: Oben: Diffusionskoeffizienten für Luft (Symbole nicht ausgefüllt) bzw. Stickstoff (Symbole ausgefüllt). Unten: Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in Wasser. Gezeigt sind experimentelle (Sitaraman et al., 1963; Wise und Houghton, 1966; Ferrell und Himmelblau, 1967; Krieger et al., 1967; Duda und Vrentas, 1968; Roetzel et al., 1997; Xu et al., 2017) und theoretische (berechnet nach Wilke und Chang (1955), gestrichelte Linie) Literaturwerte sowie eigene Messergebnisse.

Wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, sind zahlreiche Literaturwerte für Sauerstoff/Wasser und Luft/Wasser für verschiedene Temperaturen und Drücke vorhanden, wobei der Diffusionskoeffizient stark von der Temperatur, jedoch kaum vom Druck (Roetzel et al., 1997) abhängig ist, weshalb für den Druck keine Zahlenwerte in Abbildung 5.2 angegeben sind. Wurden innerhalb einer Studie sowohl Luft (oder teilweise nur oder

zusätzlich Stickstoff) als auch Sauerstoff als diffundierende Komponente untersucht, so wurden für Luft (bzw. Stickstoff) tendenziell größere Diffusionskoeffizienten gemessen als für Sauerstoff (siehe z. B. Wise and Houghton ,1966). Entgegen diesem Trend werden mit der Wilke-Chang Korrelation kleinere Werte für Luft/Wasser als für Sauerstoff/Wasser wegen des höheren molaren Volumens V_m von Luft berechnet.

Die eigenen Messdaten für Sauerstoff/Wasser ($D_{O_2/H_2O}=2,46 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \pm 5,21\%$) und Luft/Wasser ($D_{Air/H_2O}=2,52 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \pm 2,88\%$) bei jeweils $\vartheta=28^\circ\text{C}$ sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen und theoretischen Literaturwerten, sodass das in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Messsystem für Diffusionsexperimente als geeignet betrachtet werden kann.

5.1.2 Diffusionskoeffizienten in Indikatorlösung

Im nächsten Schritt werden die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Luft in der Wasser/Ethanol/Glycerin-Indikatorlösung nach der beschriebenen Methode gemessen und ausgewertet. Der Verlauf der gemessenen und berechneten Messpunkte ist beispielhaft für drei aufeinander folgende Messpunkte, die zu Beginn der Diffusionsmessung aufgenommen worden sind, in Abbildung 5.3 gezeigt.

Die jeweiligen Basislinien kennzeichnen den Kernbereich der Diffusionszelle, in den zum Zeitpunkt t noch kein Sauerstoff vorgedrungen ist. Da hier nur geringe DO-Konzentrationen I_{DO}^* nahe Null gemessen werden, kommt es in diesem Bereich verstärkt zu Schwankungen der Basislinie. Im zeitlichen Verlauf steigt die Menge an gelöstem Sauerstoff, was sich in einer Zunahme der Fläche unterhalb der dimensionslosen Messkurven ausdrückt.

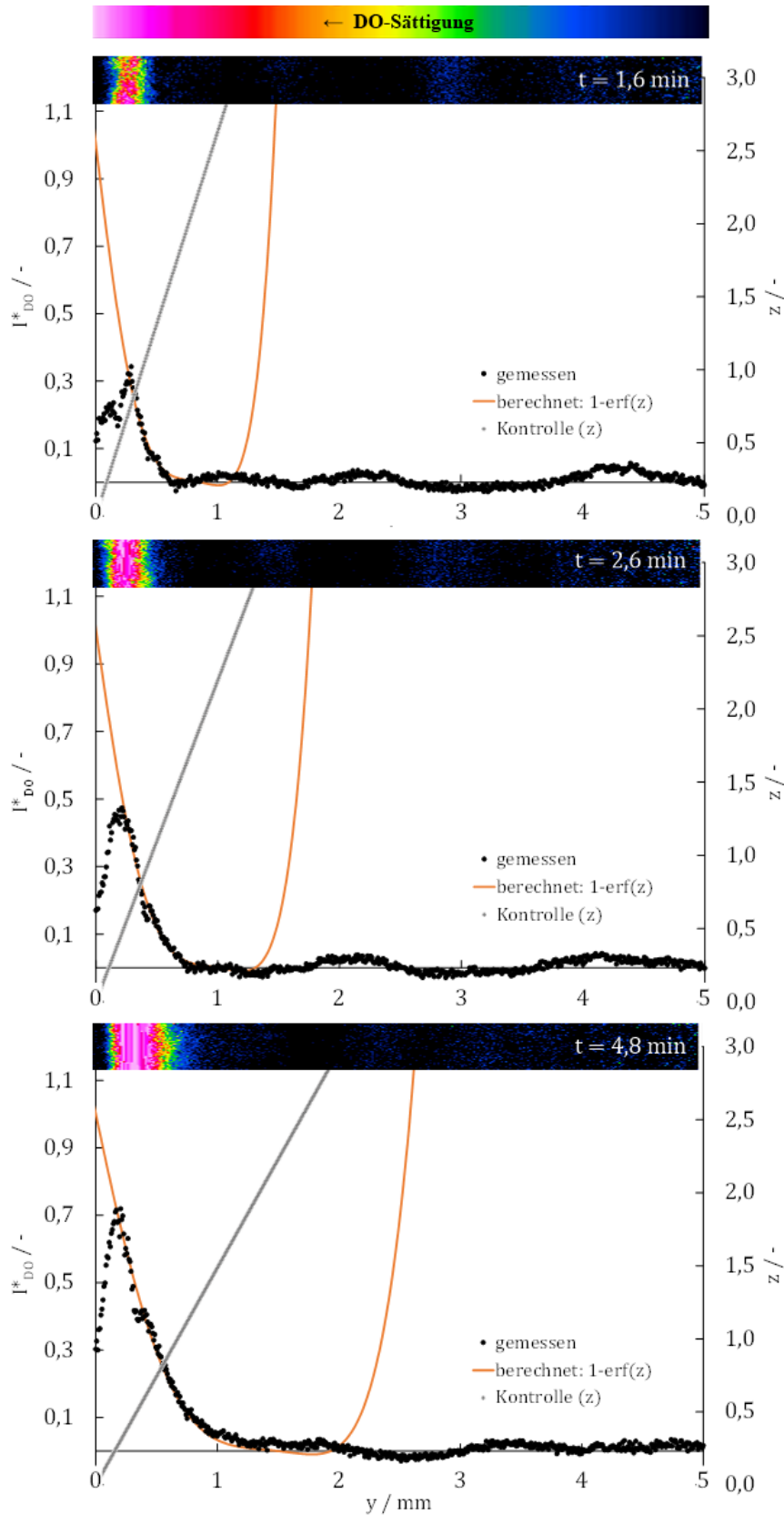


Abbildung 5.3: Gemessene (schwarze Punkte, gefüllt) und berechnete (orange Linie, durchgezogen) Intensitätsverläufe I^*_{DO} bei Messung der Diffusion von Luft in Wasser/Ethanol/Glycerin (20:30:50 w.-%) bei 28°C und Atmosphärendruck, gezeigt an drei Zeitpunkten t der Diffusionsmessung. Die Minimierung der Fehlerquadrate durch Variation des Diffusionskoeffizienten erfolgt ab 0,3 mm Eindringtiefe bis zu der Tiefe, an der die Kontrolllinie $z(y)$ den Wert 3 übersteigt. Jeweils oben: Bildausschnitt, aufgenommen zum Zeitpunkt t und dargestellt in Falschfarben.

Der Verlauf der dimensionslosen Konzentrationskurven ist, anders als bei der Messung in Wasser, mit zunehmender Eindringtiefe nicht stetig. In Abbildung 5.3 ist dies beispielsweise bei $t=4,8$ min im Bereich um $y=400$ μm in Form eines kleineren Plateaus zu sehen (siehe Abbildung 5.5; Plateaus sind eingekreist). Bereits nach wenigen μm folgt der gemessene wieder dem berechneten Verlauf. Mit zunehmender Diffusionsdauer bildet sich aus dem Plateau zunehmend deutlich eine Konzentrationsspitze heraus, die sich hin zu tieferen Flüssigkeitsschichten verschiebt. Außerdem bilden sich neue Konzentrationsspitzen in höher gelegenen Schichten aus (siehe Abbildung 5.5). Dieses Phänomen konnte lediglich bei der Messung in der Indikatorlösung festgestellt werden und wird im Folgenden diskutiert.

Überprüfung Entmischung. Da es sich bei der Indikatorlösung um ein Gemisch aus Wasser, Ethanol und Glycerin handelt, wurde untersucht, ob sich die Indikatorlösung über die Dauer des Diffusionsvorgangs entmischt. Da die Löslichkeit des Fluoreszenzindikators für die Einzelkomponenten unterschiedlich ist, würde eine Entmischung zu lokalen Konzentrationsunterschieden des Fluoreszenzindikators führen, und folglich als lokale Änderung der Fluoreszenzintensität sichtbar werden.

Die luftgesättigte Indikatorlösung wird zunächst gerührt und dann ruhend über eine Versuchsdauer von 14 h unter Luftatmosphäre (bei geschlossener Messkammer) vermessen. Dafür werden in regelmäßigen Abständen Bilder ($N=7$) aufgenommen. Zur Auswertung werden stichprobenartig an verschiedenen Bildpositionen die lokalen Grauwerte verglichen. Die prozentuale Standardabweichung liegt bei $<1\%$ für alle Stichproben. Eine Entmischung der Indikatorlösung konnte somit über die gesamte Versuchsdauer, und damit für die Dauer einer Diffusionsmessung, nicht beobachtet werden.

Änderung der Dichte. Verschiedene Maßnahmen bei Durchführung der Diffusionsmessungen sollen sicherstellen, dass die Flüssigkeit während der gesamten Messung weitestgehend unbewegt bleibt (siehe Abschnitt 4.3.1).

Der zeitliche Verlauf der Messkurven in Abbildung 5.3 und Abbildung 5.5 lässt, nachdem durch Entmischung hervorgerufene Effekte ausgeschlossen werden können, vermuten, dass andere konvektive Effekte auftreten, die den diffusiven Vorgang zwar nicht überlagern, aber dennoch sichtbar sind. Mechanische Erschütterungen am Versuchsaufbau können ausgeschlossen werden. Weiterhin kann keine makroskopische Bewegung an der Flüssigkeitsoberfläche beim Gaseintritt beobachtet werden. Auch die Flüssigkeitstemperatur ändert sich über die Diffusionsdauer kaum (siehe Abschnitt 4.5.2). Einflussgrößen werden daher auf mikroskopischer Skala vermutet. Ein Parameter, der sich während der Messung ändert, ist die Dichte der Indikatorlösung, die durch die Gaspenetration mit zunehmender DO-Menge sinkt. Civan und Rasmussen (2006) stellten ebenfalls im Kontext einer Diffusionsmessung die Vermutung auf, dass sich durch die

lokale Änderung der Dichte als Folge des Gaseintrags konvektive Mischungsphänomene ausbilden. Dies wurde allerdings nicht weiter untersucht.

Harvey et al. (2005) haben den Dichteunterschied zwischen entgastem und luftgesättigtem Wasser in einem Temperaturbereich von 0-50°C untersucht, allerdings nicht im Kontext einer Diffusionsmessung. Die gemessenen Dichteunterschiede (siehe Abbildung 5.4) sind sehr gering (in der Dimension $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) und wurden in derselben Dimension auch in früheren Arbeiten publiziert (Lauder, 1959; Girard und Coarasa, 1984; Bignell, 1987). Bei einer Temperatur von 28°C ergibt sich demnach eine Dichtedifferenz von $|\Delta\rho|=1,9 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ zwischen entgastem und luftgesättigtem Wasser.

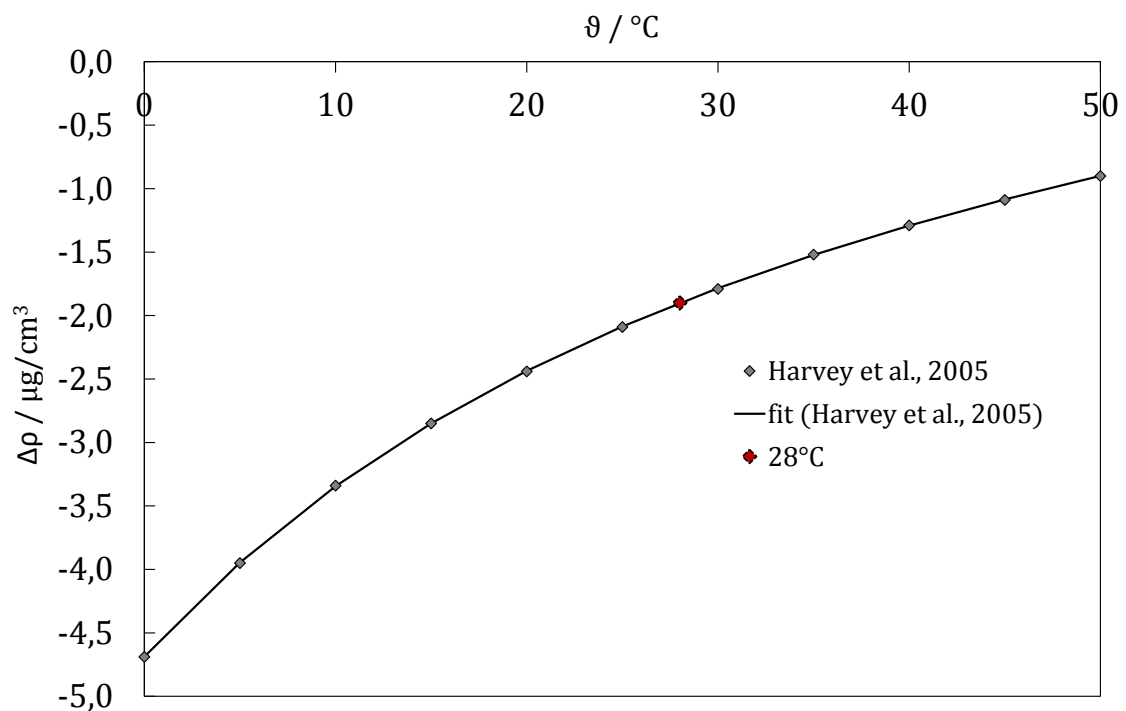


Abbildung 5.4: Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen entgastem und luftgesättigtem Wasser mit Messpunkten und Fitting nach Harvey et al. (2005). In Rot dargestellt: $\Delta\rho$ berechnet für 28°C.

Ob solch geringe Dichteunterschiede konvektive Terme auf mikroskopischer Skala verursachen können, die sich makroskopisch als solche in Abbildung 5.3 und Abbildung 5.5 dargestellten Anomalien im Konzentrationsverlauf zeigen, ist bisher nicht bekannt.

Überprüfung der Kurvenintegrale. Abschließend wird überprüft, ob die gemessene Gesamt-Gas-Einlösemenge, vereinfacht berechnet als Integral unter den dimensionslosen Konzentrationskurven, im zeitlichen Verlauf der Diffusion in gleichem Maße bei gemessenen und berechneten Kurven zunimmt (siehe Abbildung 5.5). Die Abweichungen zwischen Messung und Theorie liegen im Bereich von 0,9-6,0% und damit im Bereich der relativen Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten-Bestimmung. Auch wenn

die Form der gemessenen Konzentrationsverläufe vom idealen Verlauf abweichen, so wird der Einfluss auf das Messergebnis nicht als signifikant angesehen.

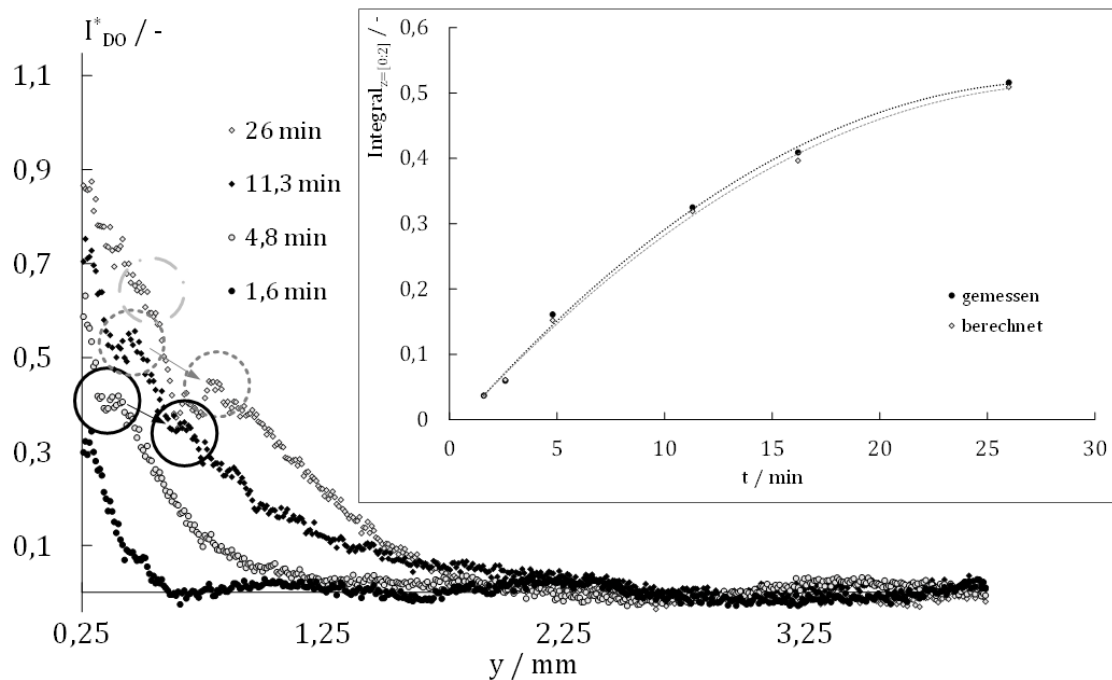


Abbildung 5.5: Gemessene dimensionslose Kurvenverläufe im zeitlichen Verlauf mit Konzentrationsspitzen, die in tiefere Flüssigkeitsschichten wandern.

Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Luft in der Wasser/Ethanol/Glycerin-Indikatorlösung sind in Tabelle 5.3 aufgelistet und werden für die Stofftransportmessungen verwendet. Zum Vergleich sind in Tabelle 5.3 Diffusionskoeffizienten angegeben, die von Jimenez et al. (2013) experimentell für ein Wasser/Ethanol/Glycerin-Stoffsystem bestimmt worden sind. Über den Vergleich mit den eigenen Diffusionsmessungen wurde ausführlich in Kapoustina et al. (2015) berichtet. Der Unterschied zu der in dieser Studie verwendeten Indikatorlösung liegt in den Massenanteilen der Einzelkomponenten (siehe Tabelle 5.3). Außerdem wurden theoretische Werte nach Wilke-Chang berechnet. Dafür muss zunächst der Assoziationsfaktor ϕ für die verwendete Indikatorlösung abgeschätzt werden. Da die Assoziationsfaktoren für Wasser und Ethanol bekannt sind, musste lediglich der Wert für Glycerin gemäß Gleichung (4.14) berechnet werden (siehe Tabelle 5.2). Der Assoziationsfaktor der Indikatorlösung ergibt sich dann als Summe der gewichteten Anteile der Einzelkomponenten:

$$\Phi_{\text{Indikatorlösung}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{EtOH}} \Phi_{\text{EtOH}} + x_{\text{Glyc}} \Phi_{\text{Glyc}} . \quad (5.1)$$

5.1 Ergebnisse und Diskussion der Diffusionsmessungen

Tabelle 5.2: Bestimmung des Assoziationsfaktors der verwendeten Indikatorlösung

Komponente i	w_i / w-%	Φ_i / -	Literatur
Wasser	0,2	2,6	(Wilke und Chang, 1955)
Ethanol	0,3	1,5	(Wilke und Chang, 1955)
Glycerin	0,5	1,59	berechnet nach Gl. (4.14)*
Indikatorlösung	1,0	1,77	berechnet nach Gl. (5.1)

* Verdampfungsenthalpien $\Delta_{vap}H$ am Siedepunkt:
 $\Delta_{vap}H=61$ kJ/mol (Glycerin), $\Delta_{vap}H=28,06$ kJ/mol (3-Methylpentan). Stoffwerte aus Haynes (2014).

Tabelle 5.3: Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Luft in einem Lösemittelgemisch aus Wasser, Ethanol und Glycerin. Aufgelistet sind die Ergebnisse der eigenen Messungen in der Indikatorlösung und zum Vergleich Messergebnisse von Jimenez et al. (2013) und theoretische Werte gemäß der Wilke-Chang-Korrelation.

Gas	H ₂ O:EtOH:Glyc / w.-%	ϑ / °C	$\eta_{LM}(\vartheta)$ / mPa s	D / 10^{-9} m ² /s	Literatur
Luft	80:20:0	20	1,0	1,9	
Luft	60:20:20	20	1,7	1,2	Jimenez et al. (2013)
Luft	50:20:30	20	2,4	0,947	
Luft	20:30:50	28	9,4	0,327	W.-C., Gl. (4.13)
O ₂	20:30:50	28	9,4	0,359	
Luft	20:30:50	28	9,4	0,376 +/-4,47%	eigene Messung
O ₂	20:30:50	28	9,4	0,360 +/-2,07%	

Die eigenen Messwerte sind in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung nach Wilke und Chang. Auch setzt sich der von Jimenez et al. (2013) gemessene Trend fort, dass der Diffusionskoeffizient mit steigender Viskosität des Lösemittels abnimmt.

5.1.3 Diskussion der Diffusionsmessungen

Da die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und für Luft in der verwendeten Indikatorlösung nicht bekannt waren, wurden diese in einer dafür konstruierten Diffusionsmesskammer nach der PLiF-Methode unter Ausnutzung des

Fluoreszenzquenching-Effekts bestimmt. Zunächst wurde die Messmethode bestätigt, indem die Diffusion von Sauerstoff und Luft in Wasser gemessen und mit experimentellen Literaturwerten sowie der empirischen Wilke-Chang-Korrelation verglichen wurde. Entgegen der Wilke-Chang-Vorhersage aber in Übereinstimmung mit experimentellen Daten zahlreicher Autoren wurde für Sauerstoff ein kleinerer Diffusionskoeffizient gemessen als für Luft, wobei die Werte von ähnlicher Größenordnung sind (Wasser: $D_{O_2}=0,98 D_{Air}$, Wasser-Ethanol-Glycerin: $D_{O_2}=0,96 D_{Air}$).

Die Diffusionsmessungen in der Indikatorlösung zeigen Anomalien im Konzentrationsverlauf, deren Ursache nicht abschließend geklärt werden konnten. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass diese aus Entmischungseffekten der Indikatorlösung oder aus Temperatureffekten resultieren. Die Entstehung konvektiver Terme auf mikroskopischer Skala als Resultat der Dichteabnahme der Indikatorlösung in Folge des Gaseintrags kann nicht ausgeschlossen werden. Die geringen Abweichungen zum berechneten Konzentrationsverlauf lassen dennoch darauf schließen, dass die Diffusion trotz möglicher konvektiver Einflüsse dominiert und D somit bestimmbar ist. Dass in Wasser keine Anomalien beobachtet wurden, ist durch die Tatsache zu erklären, dass die gemessene Diffusivität in Wasser um einen Faktor 10 höher ist als in der Indikatorlösung und der Diffusionseffekt somit mögliche konvektive Terme komplett überdeckt. Zur weiteren Aufklärung sollte dieses Phänomen im Rahmen zukünftiger Forschungsarbeiten weiter untersucht werden.

Mithilfe der Diffusionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die experimentelle Bestimmung von DO-Konzentrationsfeldern in Wasser und in einer Indikatorlösung funktioniert und daraus Stofftransport-Parameter (hier: Diffusionskoeffizienten) abgeleitet werden können. Die Planare Laserinduzierte Fluoreszenz mit Fluoreszenzquenching konnte als Messmethode anhand der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Strategie validiert werden. Die Diffusionskoeffizienten für Luft und Sauerstoff in der Indikatorlösung (Tabelle 5.3) werden für die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Stofftransportmessungen verwendet.

5.2 Ergebnisse und Diskussion der Stofftransportmessungen

Im folgenden Abschnitt 5.2.1 wird zunächst die *Re*-Zahl der Filmströmung variiert und in diesem Kontext der Einfluss der Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport qualitativ analysiert. Danach wird in Abschnitt 5.2.2 der Einfluss der Gasphasenzusammensetzung und des Gasvolumenstroms auf den Stofftransport in die Rieselfilmströmung untersucht. Schließlich wird der Einfluss der auf die Oberfläche aufgetragenen Mikrostruktur quantitativ in Form von lokalen Stoffübergangskoeffizienten analysiert und mit Messungen über glatte Oberflächen verglichen (Abschnitt 5.2.3). Sämtliche Ergebnisse zum lokalen Stofftransport werden in Abschnitt 5.3 zusammengefasst und mit den Ergebnissen von integralen Stofftransportmessungen verglichen.

Die DO-Konzentration wird im Folgenden als dimensionsloser Parameter c_{DO}^* dargestellt:

$$c_{DO}^* = \frac{c_{DO}(y) - c_{DO,bulk}}{c_{DO,I} - c_{DO,bulk}}. \quad (5.2)$$

Dabei ist $c_{DO}(y)$ die tiefenabhängige DO-Konzentration und $c_{DO,I}$ und $c_{DO,bulk}$ kennzeichnen jeweils die DO-Konzentration an der Flüssigkeitsoberfläche und innerhalb der Kernregion (Bulk).

5.2.1 Einfluss des Flüssigvolumenstroms auf den Stofftransport

Der Flüssigkeitsvolumenstrom wird bei gleichbleibendem Messkammer-Neigungswinkel erhöht, wodurch die Filmhöhe steigt. Die fluiddynamischen Parameter werden in der *Re*-Zahl³ zusammengefasst. Untersucht wird ein Bereich von $Re_{\Pi}=1,35-7,72$. Dabei soll qualitativ der Einfluss der Mikrostruktur auf den Stofftransport in die Filmströmung in Abhängigkeit der *Re*-Zahl gezeigt werden. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

³ Für alle im Folgenden beschriebenen Stofftransportmessungen wird die *Re*-Zahl - bei den jeweils eingestellten Versuchsparametern - über die gesamte Lauflänge als konstant betrachtet. Eine Berechnung lokaler Werte der *Re*-Zahl (z. B. bei lokal verkleinerter Filmhöhe entlang der Mikrostruktur) erfolgt nicht.

Tabelle 5.4: Parameter zur Untersuchung des Einflusses des Flüssigvolumenstroms auf den Stofftransport in eine Rieselfilmströmung.

Parameter		Wert
Volumenstrom Flüssigkeit $\dot{V}_{fl}$	ml/min	19,56; 58,98; 111,72
Reynoldszahl Flüssigkeit Re_{fl}	-	1,35; 4,08; 7,72
Sauerstoffkonzentration (Gasphase) $c_{O_2, gas}$	vol-%	21,05
Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$	ml _N /min	100
Reynoldszahl Gas Re_g	-	7,6
Neigungswinkel Messkammer φ	°	18
Überströmte Länge L	mm	68
Überströmte Breite B	mm	27
Indikatorkonzentration c_{Ind}	mg/kg	50
Restkonzentration Gelöstsauerstoff $c_{DO, rest}$	mg/l	0,1-0,3

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, wurden von Zhao und Cerro (1992) Heuristiken für überströmte, zweidimensional strukturierte Platten bei kleinen Re -Zahlen aufgestellt, die das Verhältnis δ aus Filmdicke und Struktur-Amplitude in Beziehung zu Stofftransport-Effekten setzen. Für die im Folgenden beschriebenen Experimente werden Werte von $\delta=0,68-1,46$ eingestellt. Zusätzlich wird ein lokaler Wert δ^* berechnet, der die Verringerung der lokalen Filmdicke in Anwesenheit der Struktur berücksichtigt:

$$\delta^* = \frac{\text{lokale Filmdicke}}{\text{Strukturamplitude}} = \frac{\delta_F^*}{A_S}. \quad (5.3)$$

Der lokale Stoffübergangskoeffizient β_{lok} wird für fünf Positionen entlang der Mikrostruktur ermittelt. Es soll zunächst qualitativ gezeigt werden, in welchem Ausmaß Änderungen von β_{lok} bei Änderung der Re -Zahl durch die Struktur hervorgerufen werden. Dafür wird $\beta_{lok, 1-4}$ an den Positionen 1 (unmittelbar vor Struktur), 2+3 (aufsteigende Flanke der Struktur) und 4 (unmittelbar hinter Struktur) ins Verhältnis zum Referenzpunkt $\beta_{lok, 0}$ (315,3 μ m vor Struktur) gesetzt. Zum Vergleich ist zuvor eine Messung über glatter Oberfläche in Abbildung 5.6 gezeigt, die ebenfalls an den

Messpositionen 0-4 ausgewertet ist. Hier ist zu sehen, dass sich β_{lok} entlang der Messstrecke nicht verändert. Der Quotient aus $\beta_{\text{lok},1-4}$ und $\beta_{\text{lok},0}$ schwankt um den Wert 1.

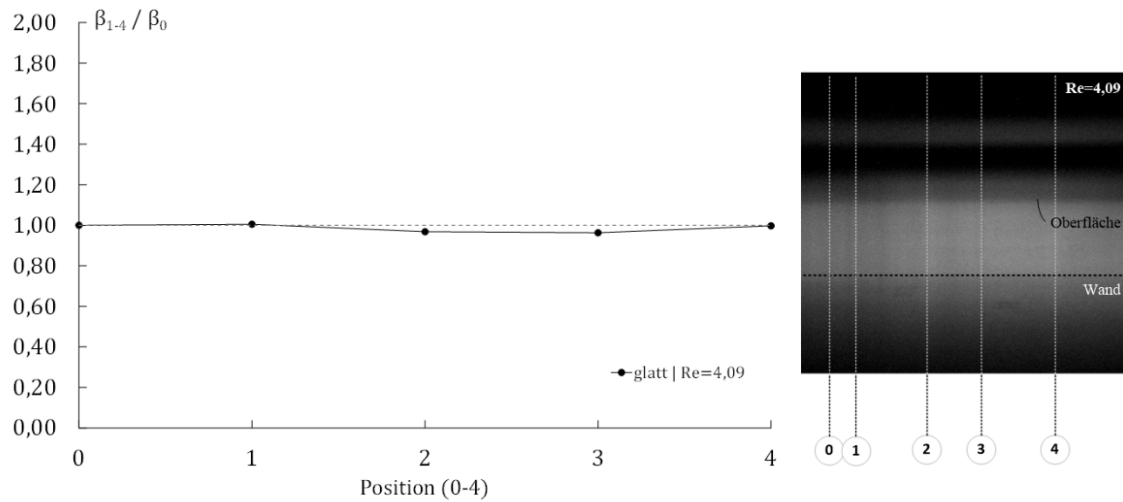


Abbildung 5.6: Links: Änderung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten entlang einer glatten Oberfläche für eine Filmströmung mit $Re_f=4,09$. Rechts: Messbild (Beispiel) für $Re_f=4,09$ der Filmströmung mit Markierung der ausgewerteten Positionen.

Die Änderung von β_{lok} entlang der Mikrostruktur ist für drei verschiedene Re -Zahlen in Abbildung 5.7 dargestellt. Weiterhin wurden δ und δ^* berechnet. Für $Re_f=1,35$ konnten keine Werte für β_{lok} und δ^* an Messposition 3 berechnet werden, da die lokale Filmhöhe die Höhe der Mikrostruktur hier unterschreitet.

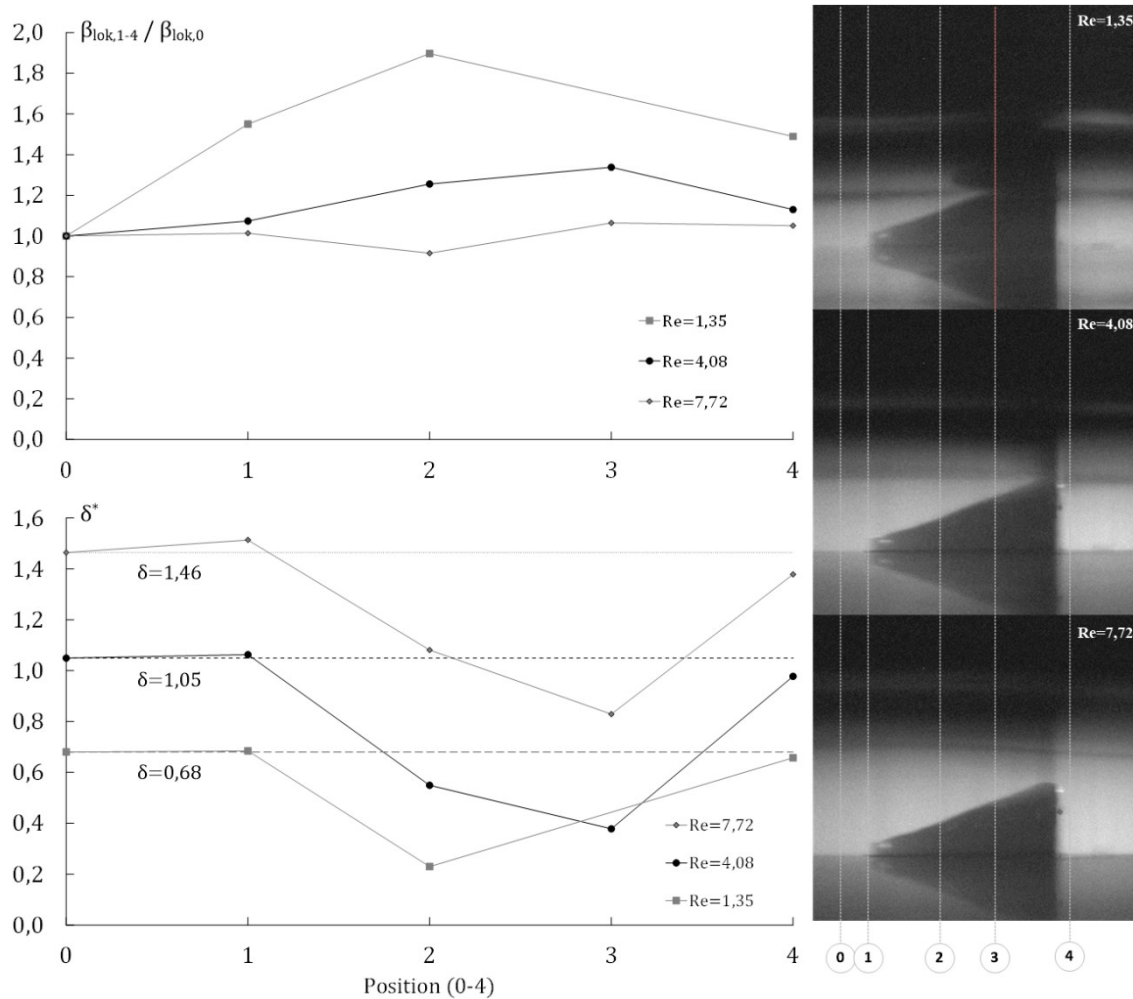


Abbildung 5.7: Oben: Änderung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten entlang einer Mikrostruktur für verschiedene Re -Zahlen der Filmströmung. Unten: Verhältnis $\delta^* = \delta_F / A_S$ aus Filmdicke zu Strukturamplitude ("*" kennzeichnet die lokale Filmdicke). Rechts: Messbilder (Beispiele) für drei Re -Zahlen der Filmströmung mit Markierung der ausgewerteten Positionen.

Der stärkste Effekt (Stofftransportintensivierung) ist bei $Re_{\text{fl}}=1,35$ zu beobachten. Hier ist β_{lok} bereits vor der Struktur (Position 1) signifikant erhöht und erreicht an Position 2 sein Maximum ($\beta_{\text{lok},2}/\beta_{\text{lok},0}=1,9$). Für $Re_{\text{fl}}=4,08$ ist lediglich ein schwacher Anstieg von β_{lok} von Position 0 auf 1 zu sehen ($\beta_{\text{lok},1}/\beta_{\text{lok},0}=1,07$). Ein Einfluss der Mikrostruktur zeigt sich erst auf der ansteigenden Flanke der Struktur, also dort, wo $\delta^* < 1$. β_{lok} ist an Position 3 am höchsten (δ^* minimal). Sowohl bei $Re_{\text{fl}}=1,35$ als auch bei $Re_{\text{fl}}=4,08$ fällt β_{lok} an Position 4 wieder auf ein Niveau, das in etwa dem Wert an Position 2 entspricht. Bei Einstellung der höchsten Filmdicke ($Re_{\text{fl}}=7,72$, $\delta=1,46$) ist der Messeffekt entlang der Struktur nur noch gering. Der höchste Wert wird auch hier gemessen, wo δ^* minimal ist (Position 3), allerdings beträgt die Änderung $\beta_{\text{lok},3}/\beta_{\text{lok},0}$ hier nur 1,06.

Die Messung des lokalen Stofftransports bei unterschiedlichen Re -Zahlen der Filmströmung stellt einen Zusammenhang zwischen der lokalen Filmdicke, ausgedrückt durch δ^* , her. Die höchsten Werte für β_{lok} werden dort gemessen, wo δ^* am niedrigsten

ist. Mit zunehmender Filmhöhe nimmt der Einfluss der Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport ab. Bei $Re_{fl}=7,72$ sind kaum noch Veränderungen in β_{lok} zu sehen, auch nicht auf Messposition 3, wo $\delta^*<1$ (aber $\delta>1$). Es ist anzunehmen, dass sich, da nur eine einzelne Struktur vorhanden ist, die oberen Schichten der Filmströmung durch die Quervermischung mit der umgebenden Flüssigkeit nicht in dem Maße mit Sauerstoff anreichern, wie es bei den kleineren Re -Zahlen der Fall ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Fluidodynamik der Rieselfilmströmung so gewählt werden sollte, dass sich bei gegebener Kammerneigung eine Filmhöhe einstellt, die im Bereich der Strukturhöhe oder niedriger ($\delta\leq 1$) liegt, um den Einfluss einer Einzelstruktur auf den Gaseintrag in die Filmströmung untersuchen zu können. Gleichzeitig konnte die Heuristik von Zhao und Cerro (1992), erstmals für den Fall einer Einzelstruktur, bestätigt werden, wonach zur Beobachtung von signifikanten Stofftransporteffekten das Verhältnis aus Filmstärke und Struktur-Amplitude bei $\delta\leq 1$ liegen sollte. Zusätzlich dazu konnte noch gezeigt werden, dass die höchsten Stofftransportsteigerungen im Bereich erniedrigter lokaler Filmhöhe $\delta^*=\delta_F^*/A_s$ (d. h. entlang der Struktur-Geometrie) auftreten.

Obwohl stärkere Messeffekte bei kleineren Filmhöhen ($Re_{fl}=1,35$) gemessen worden sind, werden die folgenden Messungen zur Untersuchung des Einflusses der Gasphase auf den Stoffeintrag bei einer Filmhöhe durchgeführt, bei der die Struktur über die volle Höhe überströmt wird. Auf diese Weise kann β_{lok} entlang der kompletten Struktur ausgewertet werden.

Die Lösemittel-Viskosität ν wird erhöht (Erhöhung des Glycerin-Anteils) und die Fließgeschwindigkeit u wird verringert, um die Re -Zahl der Filmströmung zu verkleinern und gleichzeitig die zuvor eingestellte Filmhöhe beizubehalten. Aus der niedrigeren Fließgeschwindigkeit resultiert eine höhere Aufenthaltsdauer der Fluidelemente in der Messkammer. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben worden ist, führt eine Erhöhung der Lösemittelviskosität zu kleineren Diffusionskoeffizienten. In Abbildung 5.8 ist qualitativ vor allem im Bereich hinter der Struktur deutlich zu erkennen, dass bei der höher viskosen Mischung größere Mengen an Sauerstoff eingetragen werden. Eine niedrigere Fließgeschwindigkeit begünstigt den Gaseintrag in die Filmströmung und drückt sich stärker aus als die diffusionshemmend wirkende Viskositätserhöhung.

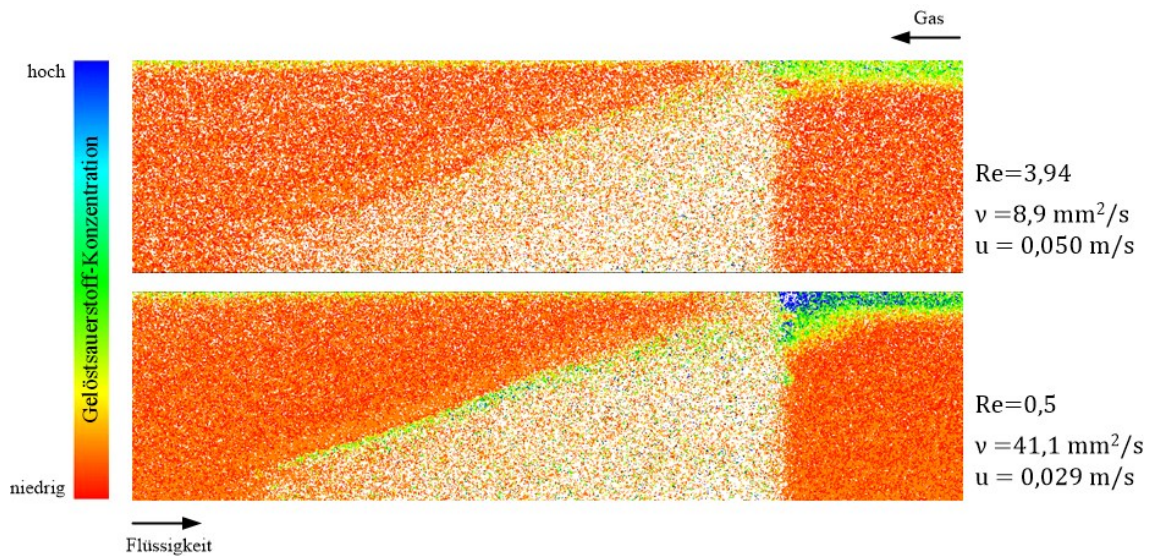


Abbildung 5.8: Qualitativer Vergleich des Gaseintrags bei unterschiedlicher Viskosität der Indikatorlösung. Die DO-Konzentrationsfelder sind als Falschfarnebilder dargestellt. Die Struktur ist in weiß dargestellt (aus Kapoustina et al., 2016).

Anmerkung. Zur Untersuchung des Einflusses des Flüssigkeitsvolumenstroms wurde noch eine Vorgängerversion der in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Messkammer sowie eine 8 bit Kamera mit geringerer Auflösung verwendet. In dieser Version war noch kein zusätzliches Referenz-Messfenster im vorderen Teil der Messkammer vorhanden. Auch ist die überströmte Breite mit 27 mm um 11 mm geringer und die überströmte Strecke in Fließrichtung mit 68 mm um 7,1 mm länger als in der Endversion. Der qualitative Einfluss der Mikrostruktur auf die Filmströmung bleibt dadurch unverändert, die absoluten Werte für β_{lok} sind allerdings nur qualitativ mit den im nächsten Abschnitt gezeigten Messungen vergleichbar.

Der Gasvolumenstrom ist mit 100 ml_N/min noch geringer als bei den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Messungen. Sekundäre Konzentrationsgradienten haben sich bereits hier bei der Auswertung der Grauwertprofile angedeutet. Sie sind durch die geringere Auflösung der Kamera und den niedrigen Gasvolumenstrom allerdings kaum zu erkennen. Wie im Folgenden gezeigt wird, treten sie erst verstärkt bei höheren Gasvolumenströmen auf.

5.2.2 Einfluss der Gasphase und des Gasvolumenstroms auf den Stofftransport

Es wurden jeweils drei Gasvolumenströme bei zwei Gasphasenzusammensetzungen untersucht: (i) 100 vol-% Sauerstoff und (ii) 21,05 vol-% Sauerstoff + 78,95 vol-% Stickstoff. Im Folgenden wird Zusammensetzung (i) als Sauerstoff bezeichnet (in Abbildungen: "O₂") und Zusammensetzung (ii) als (synthetische) Luft (in Abbildungen: "AIR/Air").

Wahl der Messpositionen. Die Messkammern (siehe Abschnitt 4.4.1) verfügen jeweils über zwei optische Zugänge für die Kamera: eine Referenz, die einen Bereich im ersten Viertel der überströmten Oberfläche darstellt und der eigentliche Messort im Bereich um die Mikrostruktur, der sich in Fließrichtung 20 mm vom Referenz-Fenster entfernt befindet. Es wurden neben der Referenz fünf charakteristische Messpositionen entlang der Mikrostruktur ausgewählt (siehe Abbildung 5.9). Dieselben Positionen werden zum Vergleich auch bei der Messkammer-oS ausgewertet.

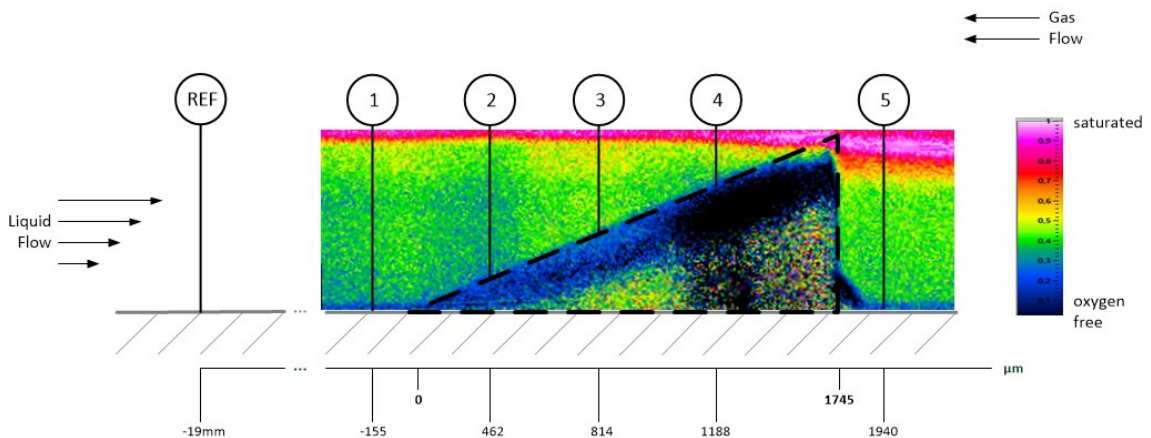


Abbildung 5.9: Referenz- (REF) und Messpositionen 1-5 entlang einer Mikrostruktur (schwarz umrandet, gestrichelte Linie) zur Analyse des Stoffeintrags in die Rieselfilmströmung. Dieselben Positionen werden auch innerhalb der Messkammer-oS ausgewertet.

Die Entfernung der Referenzposition (REF) zur Messposition 1 ist um einen Faktor 10 größer als die überströmte Länge der Mikrostruktur. Sie zeigt somit den Gaseintrag in einen ungestörten Teil der Rieselfilmströmung und dient als interne Referenz für die Messpositionen 1-5. Da die überströmten Oberflächen der Messkammern händisch poliert worden sind, sind kleinere Unterschiede in der Rauigkeit nicht zu vermeiden. Auch sind fertigungsbedingte Abweichungen zwischen den Messkammern am Einlassbereich möglich. Beide Faktoren wirken sich auf den Gaseintrag in die Filmströmung aus, welche durch den Vergleich der Messwerte an der Position REF erfasst werden. Bei Auswertung der Messpositionen werden die dort berechneten Stofftransportkoeffizienten somit immer auf die jeweilige interne Referenz REF bezogen.

Die Messpositionen entlang der Struktur wurden auf Basis der Ergebnisse für die mittlere Re -Zahl ($Re_{\bar{n}}=4,08$) aus Abschnitt 5.2.1 so ausgewählt, dass vergleichbare Werte für δ^* erreicht werden (siehe Abbildung 5.10). Dementsprechend wurde Messposition 1 (MES-1) unmittelbar vor der Mikrostruktur (genauer: $155\text{ }\mu\text{m}$ von der vorderen Spitze der Struktur entfernt) platziert. Ein Einfluss der Mikrostruktur ist hier noch nicht oder nur in geringem Maß zu erwarten (vergleiche Abbildung 5.7). Die Messpositionen 2, 3 und 4 (MES-2-4) befinden sich auf der steigenden Flanke der Mikrostruktur, wo die lokale Filmhöhe erniedrigt ist. Messposition 5 (MES-5) repräsentiert den Bereich unmittelbar hinter der Mikrostruktur, wo die Filmströmung die Störung gerade überwunden hat. Im Vergleich zu Abschnitt 5.2.1 wird nun eine Position auf der aufsteigenden Flanke zusätzlich ausgewertet.

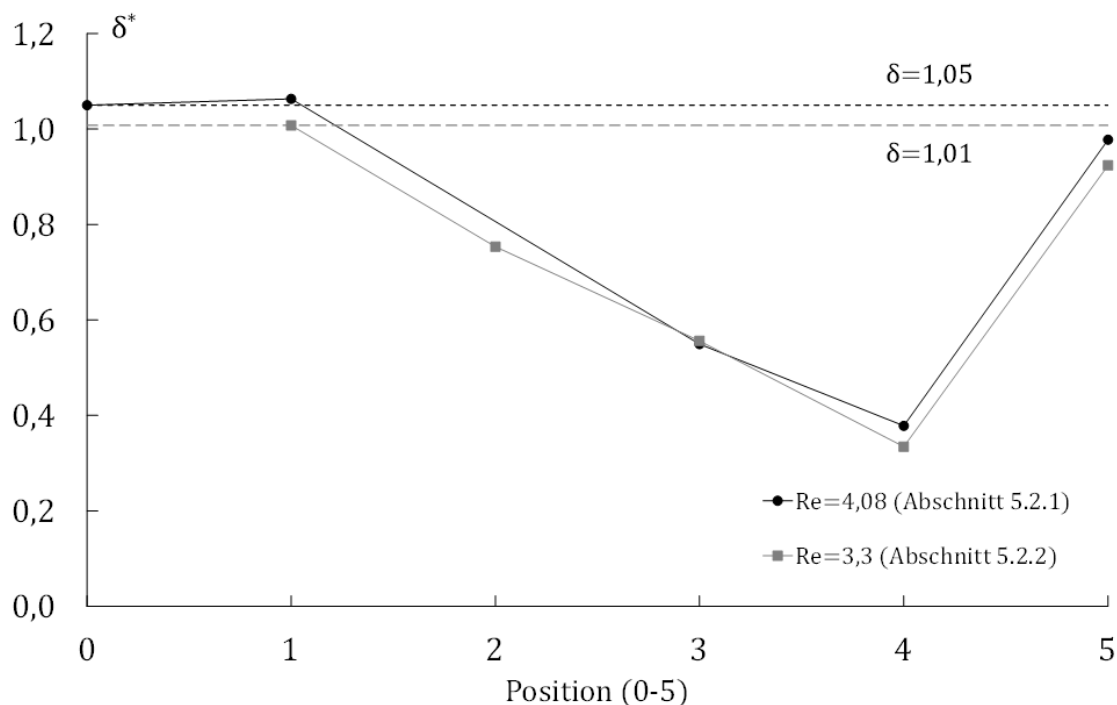


Abbildung 5.10: Verhältnis $\delta=\delta_F/A_S$ aus Filmdicke ("*" kennzeichnet die lokale Filmdicke) zu Strukturamplitude mit Vergleich zwischen den Einstellungen aus Abschnitt 5.2.1 ($Re_{\bar{n}}=4,08$) und Abschnitt 5.2.2 ($Re_{\bar{n}}=3,3$).

Versuchsparameter. Die Versuchsparameter zur Untersuchung des Gasphasen-Einflusses auf den Stofftransport in die Filmströmung sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Es werden sowohl die Gasphasenzusammensetzung (Sauerstoff bzw. synthetische Luft) als auch der Gasvolumenstrom ($190\text{ ml}_N/\text{min}$, $380\text{ ml}_N/\text{min}$, $760\text{ ml}_N/\text{min}$) variiert.

Tabelle 5.5: Parameter zur Untersuchung des Einflusses des Gasvolumenstroms auf den Stofftransport in eine Rieselfilmströmung.

Parameter		Wert
Volumenstrom Flüssigkeit $\dot{V}_{fl}$	ml/min	67
Reynoldszahl Flüssigkeit Re_{fl}	-	3,3
Sauerstoffkonzentration (Gasphase) $c_{O_2,g}$	vol-%	21,05; 100
Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$	ml _N /min	190; 380; 760
Reynoldszahl Gas (<i>Air</i>) $Re_{g,Air}$	-	7,8; 15,5; 31,1
Reynoldszahl Gas (O_2) Re_{g,O_2}	-	7,6; 15,2; 30,4
F-Faktor (<i>Air</i>) F_{Air}^*	Pa ^{1/2}	0,005; 0,011; 0,022
F-Faktor (O_2) $F_{O_2}^*$	Pa ^{1/2}	0,006; 0,011; 0,023
Neigungswinkel Messkammer φ	°	18
Überströmte Länge L	mm	60,9
Überströmte Breite B	mm	38
Indikatorkonzentration c_{Ind}	mg/kg	50
Restkonzentration Gelöstsauerstoff $c_{DO,rest}$	mg/l	0,1-0,3

$$* F = u_g \cdot \sqrt{\rho_g}^4$$

Konzentrationsprofile. Abbildung 5.11 zeigt vertikale dimensionslose Konzentrationsprofile auf Position REF der Messkammer-oS. Die horizontale Achse stellt die Tiefe innerhalb der Flüssigkeit dar (0 μ m: Flüssigkeitsoberfläche). Die Region gleichbleibender DO-Konzentration (kein Konzentrationsgradient vorhanden, $c_{DO}^*=0$) kennzeichnet die Kernkonzentrationsregion, die noch frei von gelösten Gasen ist.

⁴ Bei der Normaldruck-Rektifikation bzw. -absorption sind F-Faktoren im Bereich von 2 Pa^{1/2} üblich. Die für diese Studie eingestellten Werte sind im Vergleich dazu deutlich niedriger. Der Betrieb des Teststandes bei niedriger Flüssigkeits- und Gasbelastung ist notwendig, um unter laminaren Strömungsbedingungen und unter Ausschluss überlagernder Einflüsse durch Oberflächenwellen messen zu können. Auf diese Weise kann der Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den Stofftransport isoliert betrachtet werden.

Im Folgenden werden sowohl Gasphasenzusammensetzung als auch der Gasvolumenstrom variiert und die Veränderungen in den Konzentrationsprofilen diskutiert.

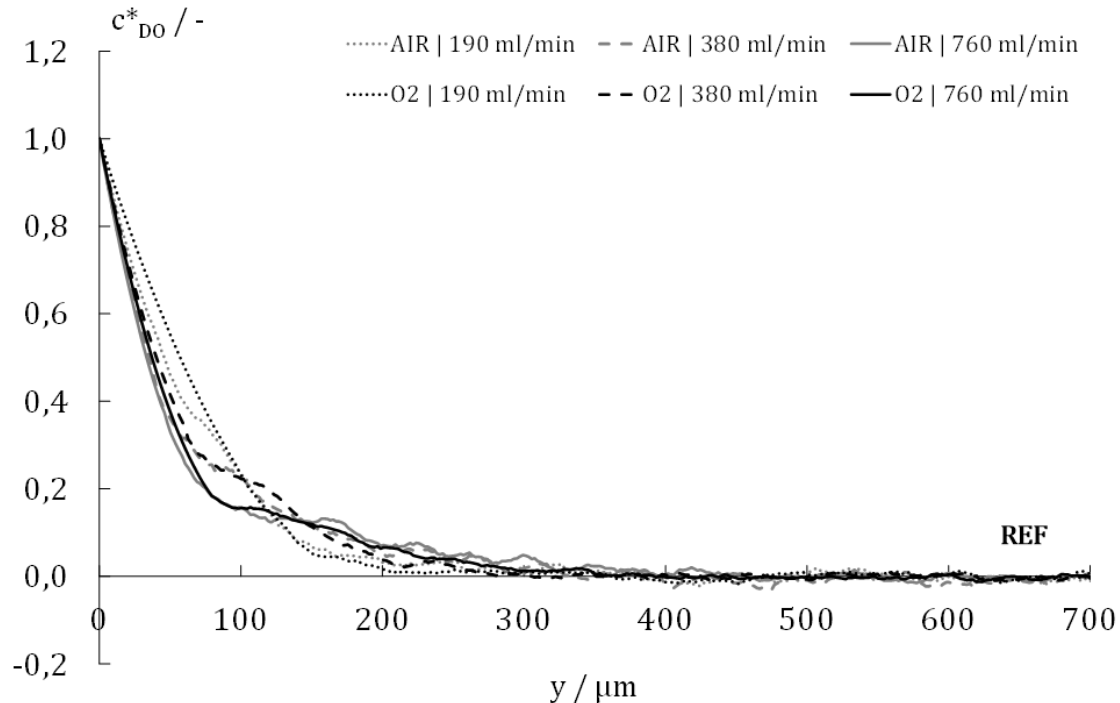


Abbildung 5.11: Dimensionslose DO-Konzentrationsprofile (Messstelle: Position REF, Messkammer-oS) für zwei Gasphasenzusammensetzungen (Sauerstoff und synthetische Luft) und drei Gasvolumenströme (190 ml_N/min, 380 ml_N/min, 760 ml_N/min).

Die Steigung der Konzentrationsprofile an der Position REF nimmt bei Erhöhung des Gasvolumenstroms zu und die lokale Dicke der Konzentrationsgrenzschicht folglich ab (siehe Gleichungen (3.19) und (3.20)). Der Zusammenhang ist allerdings nicht linear, die Zunahme der Steigung ist bei Erhöhung des Gasvolumenstroms von 190 ml_N/min auf 380 ml_N/min stärker ausgeprägt als bei der Erhöhung von 380 ml_N/min auf 760 ml_N/min.

Während die Menge an gelöstem Sauerstoff aufgrund des höheren Sauerstoff-Partialdrucks und damit der höheren Sättigungskonzentration in reiner Sauerstoff-Atmosphäre höher ist als in Luft-Atmosphäre, sind die Gradienten der dimensionslosen Konzentrationsprofile von ähnlicher Größe. Der Konzentrationsabfall verläuft unter Luft-Atmosphäre sogar tendenziell etwas steiler als unter Sauerstoff-Atmosphäre. Auch hier gilt, dass sich die Unterschiede bei kleinerem Gasvolumenstrom stärker bemerkbar machen als bei größerem Gasvolumenstrom. Das ähnliche Sauerstoff-Einlöseverhalten in der Indikatorlösung unter Sauerstoff- und Luft-Atmosphäre hat sich bereits bei der Messung der Diffusionskoeffizienten gezeigt, was nun in Form der dimensionslosen Konzentrationsprofile bestätigt werden konnte. Der Trend, dass die Sauerstoff-Einlösung unter Luft-Atmosphäre geringfügig stärker ist als unter Sauerstoff-Atmosphäre, zeigt sich

Sekundäre Konzentrationsgradienten. Die dimensionslosen Konzentrationsprofile in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 zeigen, dass die DO-Konzentration, abweichend vom theoretischen Verlauf, nicht stetig zur Kernregion hin abnimmt. Stattdessen ist bei einer Tiefe von ca. 100-200 μm ein leichter Konzentrationsanstieg mit Ausbildung eines sekundären Konzentrationsgradienten zu sehen. Dieses Phänomen ist in Abbildung 5.13 anhand eines Falschfarbenbildes verdeutlicht.

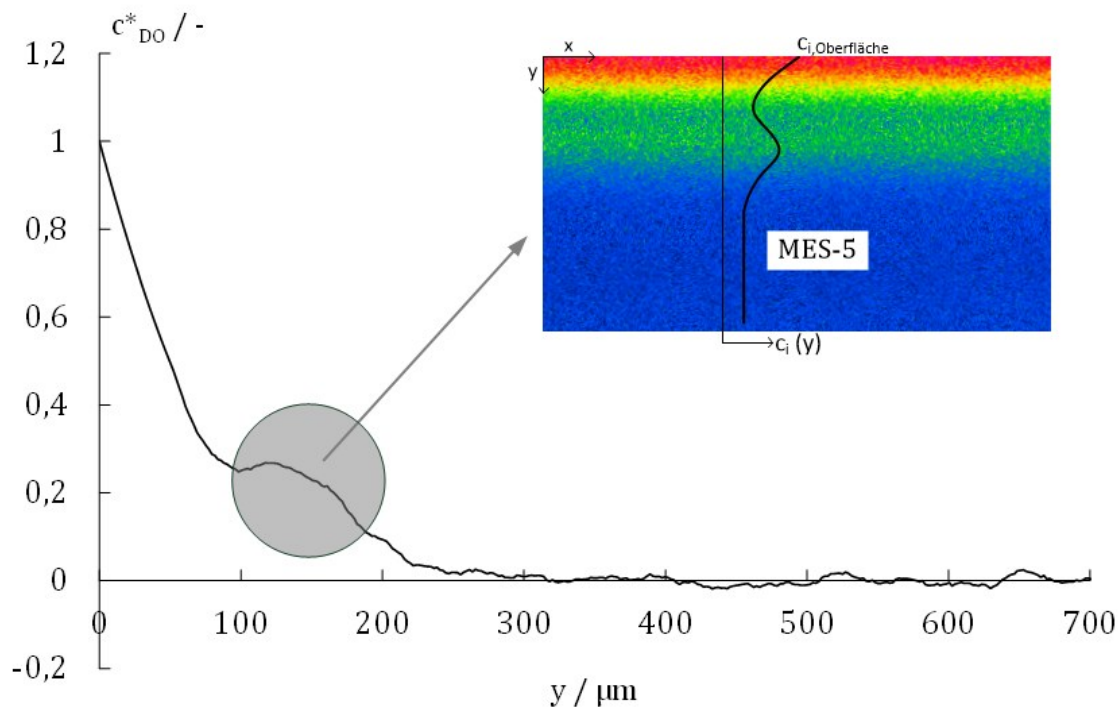


Abbildung 5.13: Dimensionsloses DO-Konzentrationsprofil, beispielhaft gezeigt für MES-5 in der Messkammer-oS (Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 380 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$). Der Konzentrationsverlauf ist zur Verdeutlichung in einen Bildausschnitt mit zweidimensionaler Konzentration-Falschfarbendarstellung eingezeichnet.

Dieser Bereich erhöhter Konzentration prägt sich mit zunehmender Lauflänge stärker aus. Weiterhin verschiebt er sich bei Erhöhung des Gasvolumenstroms in tiefere Flüssigkeitsschichten. Sekundäre Konzentrationsgrenzschichten wurden für wellige Strömungen (Münsterer, 1993, 1996; Woodrow und Duke, 2001; Walker und Peirson, 2008) beobachtet, jedoch wurden bisher weder die Ursache noch die möglichen Auswirkungen auf den Stofftransport vollständig geklärt. Münsterer (1996) führt dieses Phänomen darauf zurück, dass ein Teil der sauerstoffreichen oberflächennahen Flüssigkeitsschichten durch größere Wirbel in die Kernregion der Flüssigkeit gezogen werden (Grenzschichtablösung). Dies habe gleichzeitig eine kurzfristige DO-Konzentrationsabnahme an der Oberfläche zur Folge. Allerdings wurde eine Grenzschichtablösung auch bei nahezu wellenfreier Oberfläche durch Münsterer und Jähne (1998) sowie durch Kapoustina et al. (2019) berichtet. Eine Zunahme der Grenzschichtablösung bei Erhöhung der Windgeschwindigkeit wurde durch Münsterer

(1993) ebenfalls beobachtet, was sich mit den in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 gezeigten Messungen deckt.

In Abschnitt 2.1 wurde bereits beschrieben, dass ein Anstieg von β_{int} bei zunehmendem Gasgegenstrom und kleinen bis moderaten Re -Zahlen beobachtet wurde. Bei Gasgegenstrom-Betrieb wirken Scherkräfte entgegen der Filmströmungsrichtung und können so die oberen Flüssigkeitsschichten bremsen. Yu et al. (2006) konnten durch LDA-Experimente (LDA=Laser-Doppler-Anemometrie) bei welligen Filmströmungen zeigen, dass sich durch die Abbremsung der oberflächennahen Flüssigkeitsschichten Wirbel ausbilden, die den Stofftransport erhöhen. Zur Aufklärung sind weiterführende Arbeiten, u. a. in Form von orts aufgelösten 3D-Geschwindigkeitsmessungen und Strömungssimulationen notwendig. So soll geklärt werden, ob bereits für die vorliegenden laminaren Strömungsbedingungen ausreichend hohe Scherkräfte an der Phasengrenzfläche ausgebildet werden, um einen konvektiven Transport sauerstoffreicher Bereiche in tiefere Fluidschichten durch mikroskopische Wirbel zu ermöglichen.

Zur Plausibilitätsprüfung wird eine Vergleichsmessung bei Gas-Gleichstromführung mit synthetischer Luft in der Gasphase und bei allen drei Gasvolumenströmen durchgeführt. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind in Abbildung 5.14 (hier: Messkammer-mS, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min) zu sehen und dort mit der äquivalenten Messung im Gegenstrombetrieb verglichen.

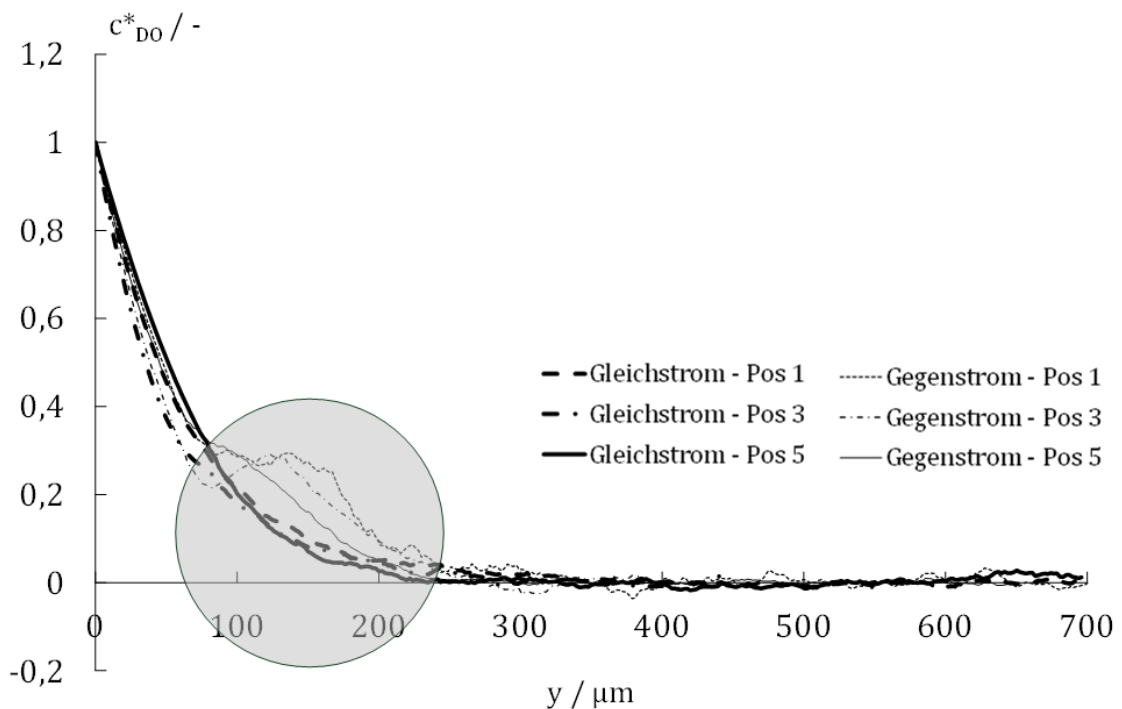


Abbildung 5.14: Dimensionslose DO-Konzentrationsprofile, gemessen in der Messkammer-mS, beispielhaft gezeigt für einen Gasvolumenstrom von 380 ml_N/min (Gasphase: synthetische Luft). Das Gas wurde im Gleichstrom zur Filmströmung geführt. Zum Vergleich sind entsprechende DO-Profile für Gas-Gegenstrombetrieb dargestellt.

Im Gleichstrombetrieb haben sich bei keinem der eingestellten Gas-Volumenströme Bereiche erhöhter DO-Konzentration ausgebildet.

In industriellen Anwendungen wird die Gasphase in Gas-Flüssig-Kontaktapparaten in der Regel im Gegenstrom zur flüssigen Phase betrieben, weshalb die Fließmessungen in dieser Betriebsart durchgeführt worden sind. Systematische Messungen bei Gas-Gleichstrombetrieb waren nicht Teil der vorliegenden Studie und wurden daher nur stichprobenartig zur Diskussion der Hauptmessungen durchgeführt. Das Fehlen von sekundären Konzentrationsgradienten bei Gleichstrom-Betrieb darf daher noch nicht als Beleg dafür, dass dieses Phänomen allein durch die Gasführung im Gegenstrom hervorgerufen wird, verstanden werden. Die Messergebnisse stützen allerdings die Vermutung, dass die Gasführung sekundäre Konzentrationsgradienten begünstigen kann. Dafür sprechen auch die systematische Ausbildung der Bereiche erhöhter DO-Konzentrationen sowie deren Verschiebung in tiefere Flüssigkeitsschichten bei Erhöhung des Gasvolumenstroms und zunehmender Lauflänge.

5.2.3 Einfluss der Mikrostruktur auf den Stofftransport

Im Folgenden soll der Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport in eine Filmströmung aus den gemessenen vertikalen Konzentrationsprofilen abgeleitet werden, indem die Ergebnisse mit denen an komplett glatter Oberfläche (Messkammer-oS) verglichen werden. Die Stofftransportkoeffizienten werden in diesem Abschnitt beispielhaft für eine Gasphase mit synthetischer Luft gezeigt. Die im Folgenden getroffenen Aussagen sind für eine Gasphase mit reinem Sauerstoff ebenso gültig. Diagramme mit den für reinen Sauerstoff gemessenen lokalen Stofftransportkoeffizienten sind im Anhang A.2 zu finden.

Konzentrationsprofile. Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 zeigen dimensionslose Konzentrationsverläufe, die jeweils bei Überströmung einer komplett glatten Oberfläche (Messkammer-oS) sowie und in Anwesenheit einer Mikrostruktur (Messkammer-mS) gemessen wurden. Beispielhaft sind die Messpositionen 1, 3 und 5 gezeigt, wodurch alle charakteristischen Positionen entlang der Struktur vertreten sind. Zum Vergleich wurde zusätzlich die jeweilige interne Referenz eingezeichnet.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, flachen die Konzentrationsprofile bei zunehmender Lauflänge der strömenden Flüssigkeit - der überströmte Weg zwischen den Positionen REF und MES-1 beträgt 18,65 mm - in der Messkammer ab, da die Flüssigkeit sich zunehmend mit Sauerstoff anreichert und so das treibende Konzentrationsgefälle vermindert wird. Für die glatte Oberfläche wird keine weitere Veränderung der DO-Konzentrationsverteilung zwischen MES-1-5, was einer überströmten Strecke von 2,1 mm entspricht, registriert (siehe z. B. Pfeile "a" + "b" in Abbildung 5.15). Dies war zu erwarten, da die Sauerstoff-Einlösung zu Beginn der Messstrecke, wo die

Konzentrationsgradienten am steilsten sind, am höchsten ist und im Strömungsverlauf abschwächt, während die Gesamtmenge an gelöstem Sauerstoff sich weiter erhöht.

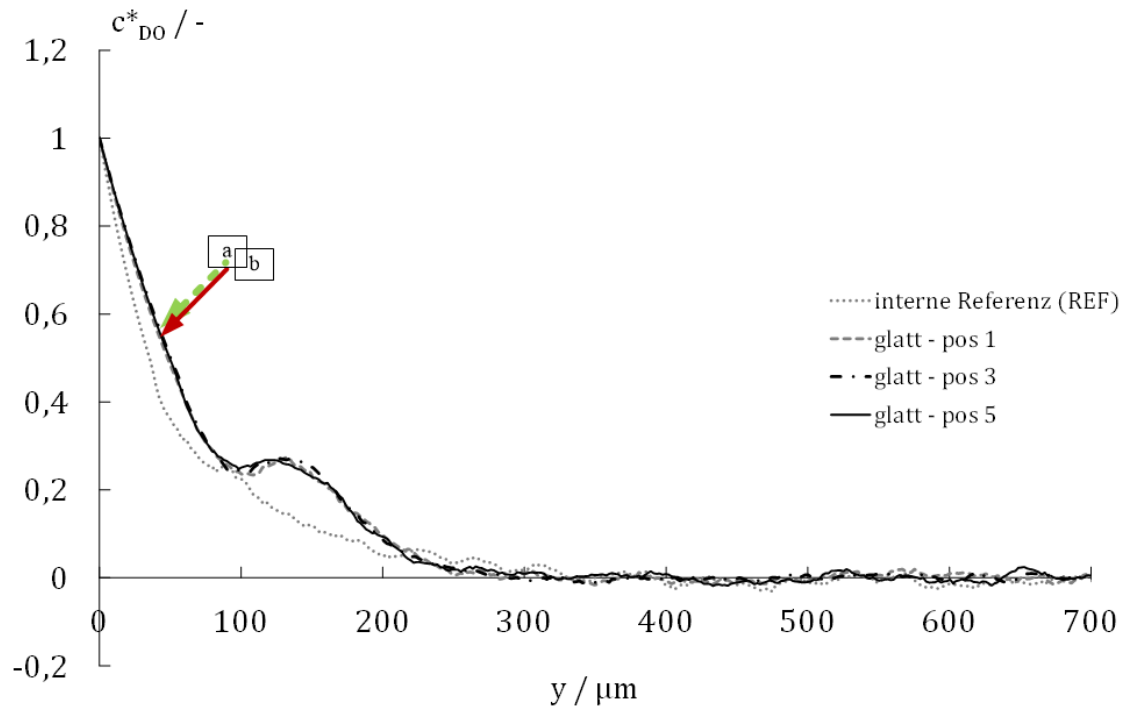


Abbildung 5.15: Dimensionslose Konzentrationsprofile der internen Referenz (REF) sowie an den Messstellen 1, 3 und 5, gemessen in der Messkammer-oS. Die Gasphase ist synthetische Luft (Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min).

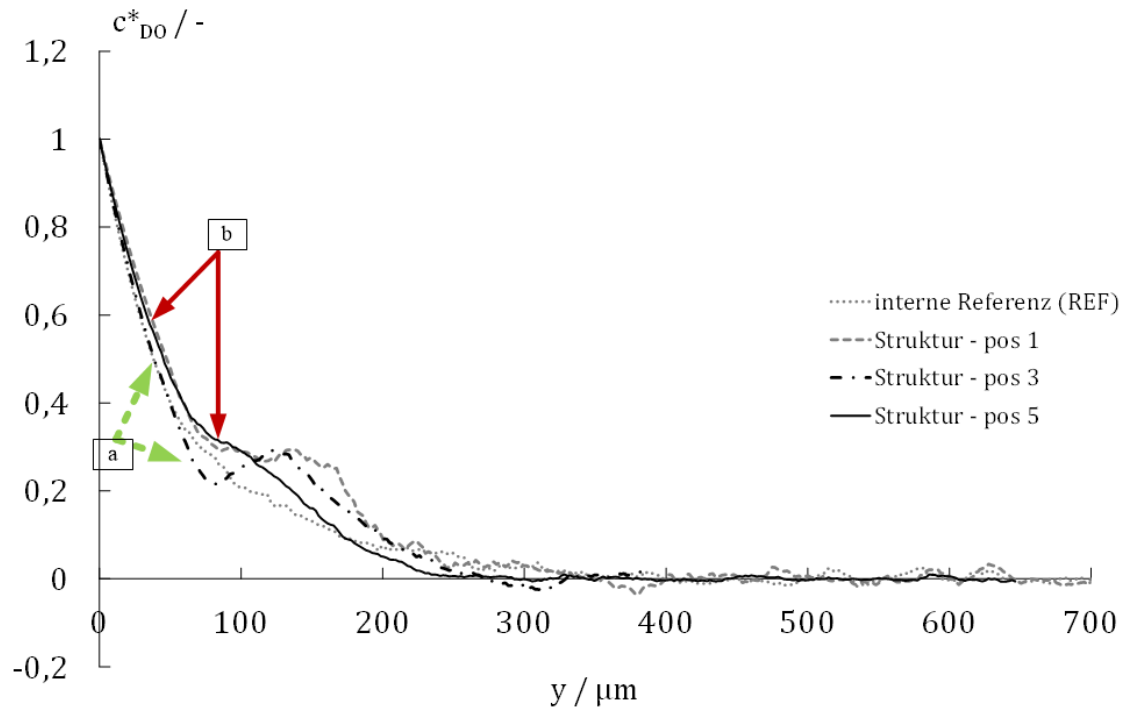


Abbildung 5.16: Dimensionslose Konzentrationsprofile der internen Referenz (REF) sowie an den Messstellen 1, 3 und 5, gemessen in der Messkammer-mS. Die Gasphase ist synthetische Luft (Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min).

Wird die Rieselfilmströmung in Form der Mikrostruktur gestört, sind deutliche Unterschiede im Einlöseverhalten des Sauerstoffs zu beobachten (Abbildung 5.16). Der Bereich unmittelbar vor der Struktur (MES-1) ist noch weitgehend unbeeinflusst. Wie bei glatter Oberfläche ist hier eine Abflachung des oberflächennahen Konzentrationsprofils zu beobachten. Unterschiede zeigen sich an der aufsteigenden Flanke der Struktur, hier beispielhaft an MES-3 gezeigt, wo der Konzentrationsgradient deutlich steiler verläuft (auf dem Niveau der internen Referenz; siehe grüne, gestrichelte Pfeile "a" in Abbildung 5.16). Die Messpositionen auf der aufsteigenden Flanke kennzeichnen so einen Bereich lokal intensivierten Stofftransports. Der Bereich unmittelbar hinter der Mikrostruktur (MES-5; siehe rote Pfeile "b" in Abbildung 5.16) ist als Folge davon verstärkt mit Sauerstoff angereichert und weist wiederum flachere Konzentrationsgradienten auf.

Sekundäre Konzentrationsgradienten. Auch bei überströmter Mikrostruktur zeigen sich sekundäre Konzentrationsgradienten. Hierbei ist auffällig, dass der Bereich erhöhter DO-Konzentration an MES-3 im Vergleich zu MES-1 wieder zur Phasengrenzfläche hin verschoben wird. Auch ist er stärker ausgeprägt als bei der Messung an glatter Oberfläche. Weiterhin ist an MES-5, wo die Strömung die Mikrostruktur bereits passiert hat, eine deutlich schwächere Ausprägung der sekundären Konzentrationsgrenzschicht zu sehen sowie eine weitere Verlagerung zurück in Richtung der Flüssigkeitsoberfläche. Es ist anzunehmen, dass eine intensivierte Vermischung der Flüssigkeitsschichten, besonders entlang der vertikalen Ebene, zu diesem Effekt geführt hat.

Lokale Stofftransportkoeffizienten. Gemäß der Gleichungen (3.19) und (3.20) errechnet sich der lokale Stofftransportkoeffizient β_{lok} als Quotient aus dem Diffusionskoeffizient D_{ij} und der Dicke der DO-Konzentrationsgrenzschicht δ_c , die aus den vertikalen Konzentrationsverläufen abgeleitet wird. β_{lok} wird an den Positionen MES-1-5 ausgewertet und ist in Abbildung 5.17 für die Messung mit synthetischer Luft als Gasphase für die drei Gasvolumenströme 190 ml_N/min, 380 ml_N/min und 760 ml_N/min dargestellt. Die Ergebnisse entlang der Mikrostruktur werden mit den Ergebnissen über glatter Oberfläche verglichen. Für beide Fälle wurde als Bezugspunkt jeweils die interne Referenz REF ausgewertet. Dafür wird die relative Änderung von β_{lok} , ausgedrückt als $\beta_{\text{lok},1-5}/\beta_{\text{lok,REF}}$, in Abbildung 5.18 für die Positionen MES-1-5 aufgetragen.

Die Messdaten wurden mithilfe eines Mann-Whitney-U-Tests auf Signifikanz untersucht (GraphPad Prism 8.0.2). Dabei wurde zum einen getestet, ob (i) signifikant unterschiedliche Werte für $\beta_{\text{lok},1-5}$ für die zwei Messkammern (direkter Vergleich ohne mit Struktur, siehe Abbildung 5.17) gemessen worden sind und ob (ii) innerhalb einer Messkammer die Veränderung von $\beta_{\text{lok},2-5}$ entlang der Struktur im Vergleich zu $\beta_{\text{lok},1}$ (MES-1) signifikant ist (Anhang A.2, Tabelle T. 3 und T. 4). Die Parameter des Mann-Whitney-U-Tests sowie die Ergebnisse zur Signifikanzprüfung sind im Anhang A.2 zu finden.

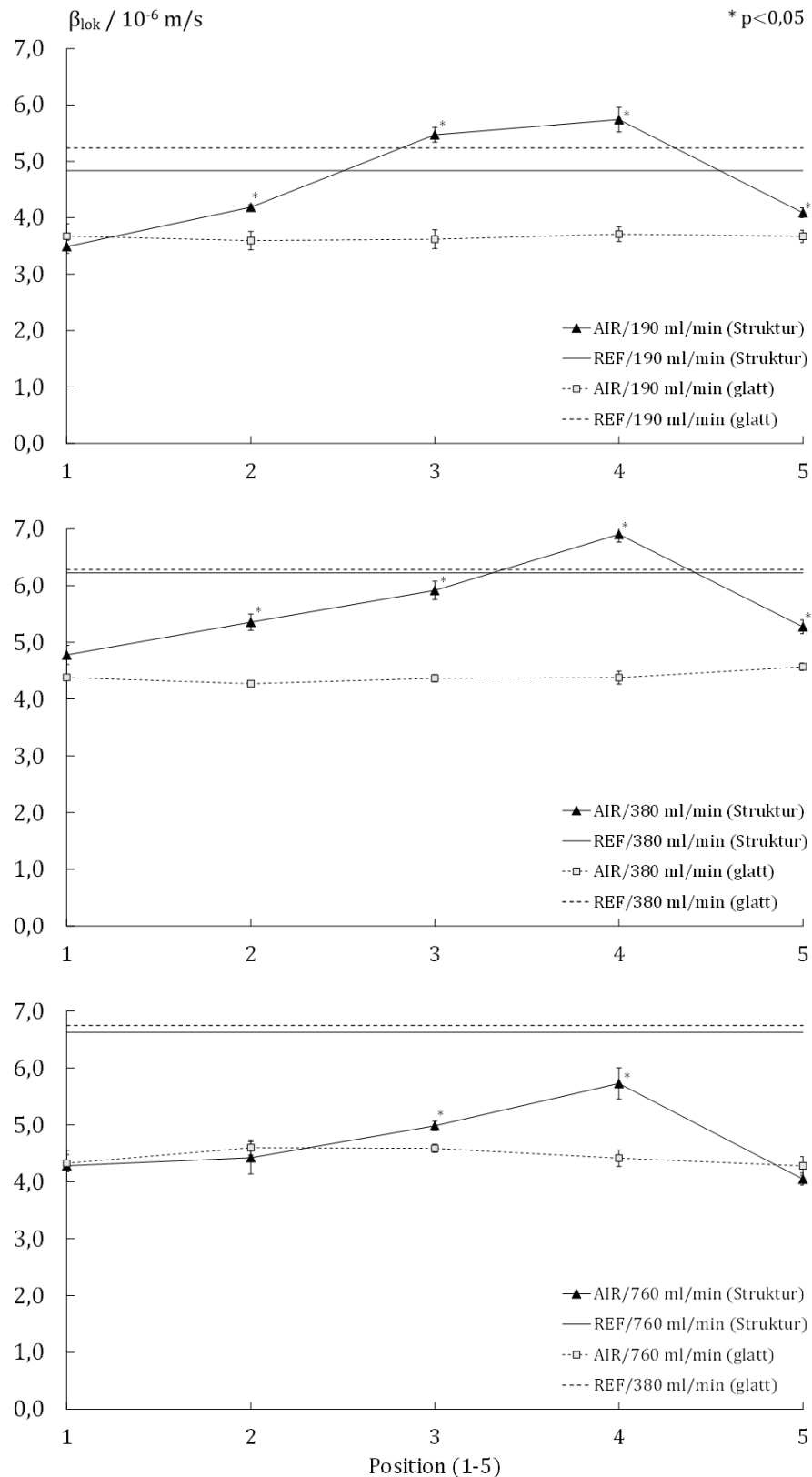


Abbildung 5.17: Lokale Stofftransportkoeffizienten (Mittelwerte, $N=4$), gemessen an glatter Oberfläche (Quadrate) und entlang einer Mikrostruktur (Dreiecke, gefüllt) für einen Gasvolumenstrom von 190 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$ (oben), 380 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$ (Mitte) und 760 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$ (unten). Die Gasphase ist synthetische Luft. Die lokalen Stofftransportkoeffizienten sind als absolute Werte gegeben. Für beide Messkammern ist die jeweilige interne Referenz als durchgezogene (mit Struktur) und gestrichelte (ohne Struktur) Linie dargestellt. Sind die Unterschiede zwischen $\beta_{\text{lok,glatt}}$ und $\beta_{\text{lok,Struktur}}$ signifikant ($p < 0,05$), ist der jeweilige Messpunkt mit einem "*" gekennzeichnet.

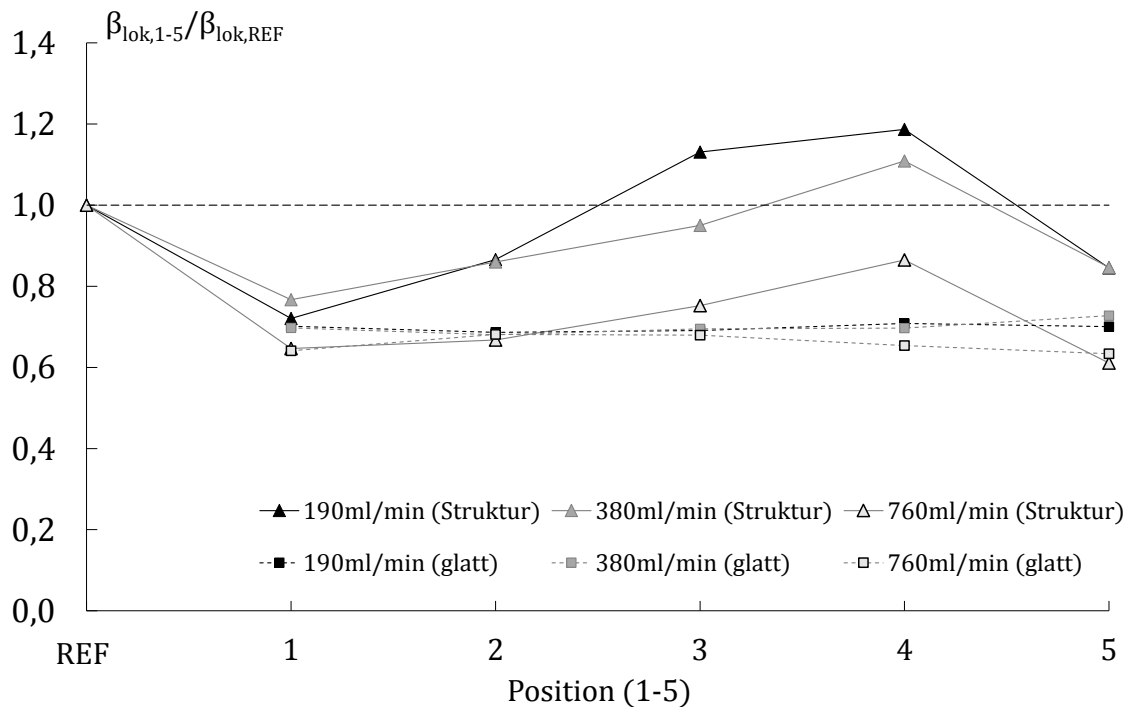


Abbildung 5.18: Relative Änderung der lokalen Stofftransportkoeffizienten $\beta_{\text{lok},1-5}/\beta_{\text{lok,REF}}$ in Bezug auf die interne Referenz ($\beta/\beta=1$) bei glatter Oberfläche (Quadrate) und entlang einer Mikrostruktur (Dreiecke) für drei Gasvolumenströme (190 ml_N/min, 380 ml_N/min, 760 ml_N/min). Die Gasphase ist synthetische Luft.

Durch die Sauerstoff-Anreicherung und die dadurch bedingte Verminderung des Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche $dc/dy|_{y=0}$ nimmt der lokale Stofftransportkoeffizient in Fließrichtung ab. Bezogen auf die interne Referenz beträgt die prozentuale Abnahme von β_{lok} bei glatter überströmter Oberfläche, ausgewertet an den Positionen MES-1-5, ca. 30% (siehe Abbildung 5.18). Während an glatter Oberfläche keine weitere Veränderung der lokalen Stofftransportkoeffizienten innerhalb des Messfensters zu beobachten ist, zeigen sich deutliche Unterschiede bei gestörter Rieselfilmströmung. Die relative Veränderung zur internen Referenz an MES-1, also unmittelbar vor der Struktur, ist bei allen untersuchten Gasvolumenströmen vergleichbar mit den Ergebnissen an glatter Oberfläche. Signifikante Unterschiede zeigen sich bei 190 ml_N/min und 380 ml_N/min auf der steigenden Flanke der Struktur (MES-2-4), wobei der höchste Anstieg von β_{lok} bei 190 ml_N/min gemessen wird. Der Wert der internen Referenz wird stellenweise sogar überstiegen. Unmittelbar hinter der Struktur nimmt β_{lok} wieder einen kleineren Wert an, der allerdings bei 190 ml_N/min und 380 ml_N/min noch deutlich näher an der internen Referenz liegt, als es bei glatter Oberfläche der Fall ist.

Für 760 ml_N/min sind die Unterschiede zur glatten Oberfläche an den Positionen MES-2-4 viel schwächer ausgeprägt als bei kleineren Gasvolumenströmen. Signifikante Unterschiede zur glatten Oberfläche sind nur noch an MES-3 und MES-4 zu sehen.

Anhand von Abbildung 5.17 lässt sich zeigen, dass der Verlauf von β_{lok} grob der Strukturgeometrie folgt. Die höchsten Werte werden dort gemessen, wo die lokale Filmhöhe am niedrigsten ist. Dieser Zusammenhang wurde auch bei welliger Filmströmung beobachtet, wo die höchsten Werte in den Wellentälern gemessen wurden (Albert et al., 2014). Die größten Veränderungen von β_{lok} über die Positionen MES-1-5 treten bei kleinstem Gasvolumenstrom auf, d. h., dass sich der Einfluss der Mikrostruktur auf den Stofftransport hier am stärksten zeigt. Bei der Gasvolumenstrom-Erhöhung von 190 auf 380 ml_N/min ist in Anwesenheit der Struktur noch eine Erhöhung der absoluten Werte für β_{lok} zu beobachten, jedoch sind die Abstände zwischen den Messpositionen kleiner. Dieser Abstand sinkt noch weiter bei einem Gasvolumenstrom von 760 ml_N/min. Auch ist hier der relative Abfall der lokalen Stofftransportkoeffizienten in Bezug auf die interne Referenz in beiden Messkammern am stärksten. Hier ist die Sauerstoff-Einlösung am weitesten vorangeschritten ist. Ein verstärkender Einfluss der Mikrostruktur auf den Stofftransport ist hier dennoch vorhanden. Signifikante Veränderungen von β_{lok} gegenüber MES-1 sind noch an den Positionen MES-3 und MES-4 festzustellen.

Vergleich Auswertemethoden. Wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, wurden zur Auswertung der Messdaten pixelweise Kalibriergeraden aufgenommen, sodass eine orts aufgelöst gemessene Intensität einer DO-Konzentration zugeordnet werden kann. In der Literatur finden sich verschiedene Quellen (Woodrow und Duke, 2001; Roy und Duke, 2004; Herlina, 2005), die die Fluoreszenzintensität ohne vorherige Kalibrierung gemäß des Zusammenhangs

$$c(y) = \frac{c_{\text{sat}} - c_{\text{bulk}}}{I_{\text{bulk}} - I_{\text{surface}}} (I_{\text{bulk}} - I(y)) + c_{\text{bulk}} \quad (5.4)$$

und unter der Annahme, dass an der Phasengrenzfläche Sättigungskonzentration c_{sat} herrscht, direkt in DO-Konzentrationen $c(y)$ umrechnen.

Es erfolgt somit eine mathematische Spreizung der Messwerte zwischen Sättigungs- (c_{sat}) und Kernkonzentration (c_{bulk}). Der Vorteil dieser Methode liegt in der Zeitersparnis durch die wegfallende Kalibrierung. Allerdings ist auf diese Weise auch nicht bekannt, welche Konzentrationen mit den jeweiligen Messsystemen tatsächlich gemessen worden sind.

Zum Vergleich der eigenen Messmethode wird Gleichung (5.4) beispielhaft auf die Fluoreszenzintensitätsverteilung einer typischen Messung (Messkammer-mS, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min) angewendet. In einem ersten Schritt werden die Messdaten mit einem Korrekturfaktor f verrechnet:

$$f(y) = \frac{I_0(y)}{I_{0,\text{surface}}} \quad (5.5)$$

Dieser soll die inhomogene Ausleuchtung innerhalb der Flüssigkeit kompensieren. Als Basis zur Berechnung des Korrekturfaktors f dient eine Nullmessung, bei der Flüssig- und Gasphase gleichermaßen mit Stickstoff gespült werden, sodass sich überall innerhalb der Filmströmung eine konstante DO-Konzentration ($c_{\text{DO,rest}}=0,1-0,3 \text{ mg/l}$) einstellt.

Nach Glättung der resultierenden Grauwerte wird der oberflächennahe Bereich, der durch optische Verzerrungen verfälscht ist, wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, korrigiert (siehe Abbildung 5.19). Durch Anwendung von Gleichung (5.4) ergibt sich schließlich der in Abbildung 5.19 (rechts unten) gezeigte Konzentrationsverlauf.

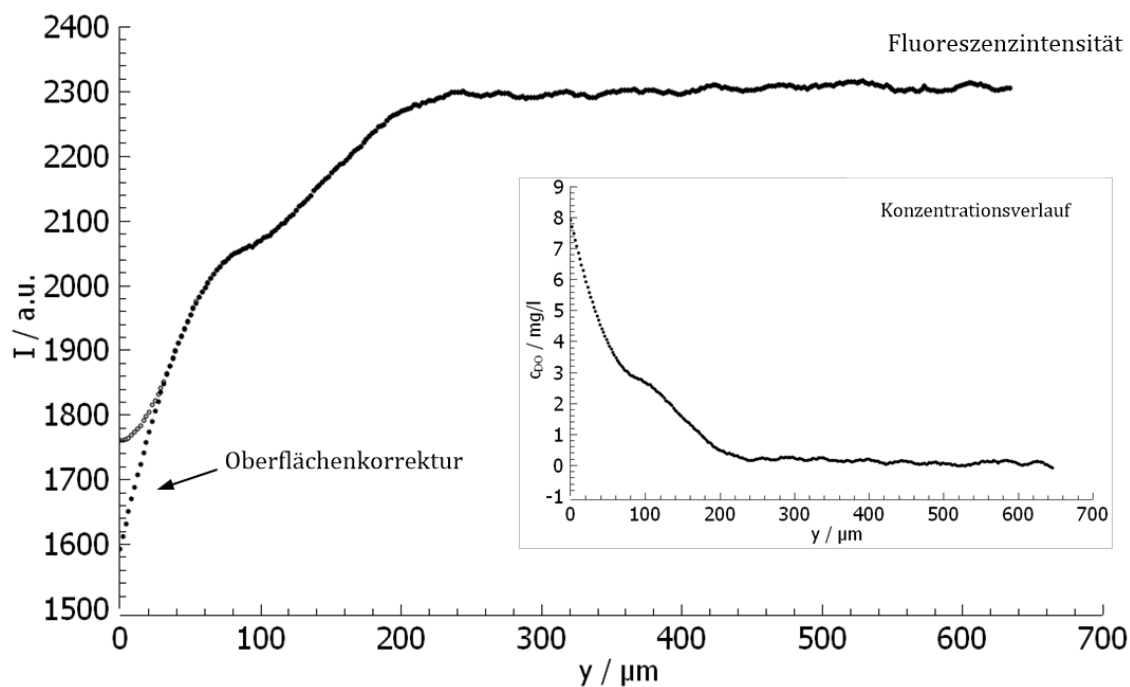


Abbildung 5.19: Alternative Auswertung zur Konversion der Fluoreszenzintensität in DO-Konzentrationen (Messkammer-mS / Messposition 5, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: $380 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$). Gezeigt sind der korrigierte Verlauf der Fluoreszenzintensität sowie (rechts) der resultierende Konzentrationsverlauf.

Die Berechnung von β_{lok} erfolgt nach Gleichung (3.20). Die Ergebnisse der Vergleichsmessung sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Bestimmung des lokalen Stofftransportkoeffizienten: Vergleich zweier Auswertemethoden.

Position	$\beta_{\text{lok,nach Kalibrierung}}^{*1,2}$	$\beta_{\text{lok,nach Gl.(5.4)}}^{*2}$	Abweichung
	m/s +/- σ / %	m/s	%
1	$4,78 \cdot 10^{-6} \pm 3,53$	$4,92 \cdot 10^{-6}$	2,92
2	$5,35 \cdot 10^{-6} \pm 2,67$	$5,31 \cdot 10^{-6}$	0,81
3	$5,92 \cdot 10^{-6} \pm 2,73$	$5,97 \cdot 10^{-6}$	0,82
4	$6,91 \cdot 10^{-6} \pm 2,02$	$7,23 \cdot 10^{-6}$	4,78
5	$5,27 \cdot 10^{-6} \pm 2,30$	$5,10 \cdot 10^{-6}$	3,28

*1 Mittelwert aus jeweils N=4 Messungen

*2 Ausgewertet für Messkammer-mS, Gasphase: synthetische Luft, Gasvolumenstrom: 380 ml_N/min

Beide Auswertemethoden führen zu ähnlichen Resultaten. Die Abweichungen zwischen den lokalen Stoffübergangskoeffizienten belaufen sich auf ca. 0,8-4,8% und sind damit im Größenbereich der relativen Genauigkeit von β_{lok} . Der Vorteil der für diese Arbeit genutzten Auswertemethode liegt darin, dass real gemessene Konzentrationsverläufe gezeigt und dementsprechend interpretiert werden können.

5.3 Vergleich lokaler und integraler Stoffübergangskoeffizienten

Zur Bestimmung des integralen Stoffübergangskoeffizienten β_{int} wurde die Konzentration der Flüssigkeit am Austritt der Messkammer mittels einer DO-Sonde gemessen. Die Berechnung von β_{int} erfolgt gemäß Gleichung (3.13). Die Konzentration, die sich beim Desoxygenierungsvorgang einstellt, wird als Eintrittskonzentration c_{ein} behandelt. Dies ist zulässig, da durch die kontinuierliche Spülung der Messkammer mit Stickstoff keine Sauerstoffanreicherung innerhalb der Messkammer stattfindet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 beispielhaft für die Gasatmosphäre Luft dargestellt. Alle Messwerte für β_{int} und β_{lok} sind für beide Gasphasen-Zusammensetzungen und für drei Gasvolumenströme im Anhang A.2 tabelliert.

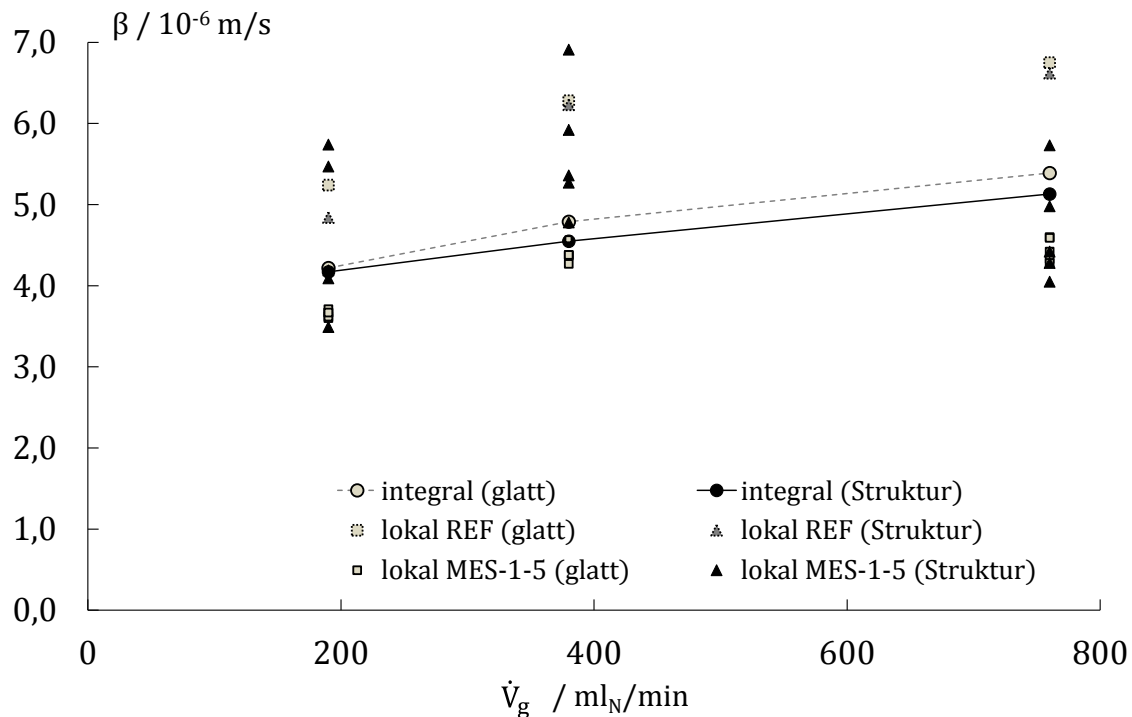


Abbildung 5.20: Integrale und lokale Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms bei glatter Oberfläche (Quadrate) und in Anwesenheit einer Mikrostruktur (Dreiecke). Die Gasphase ist synthetische Luft.

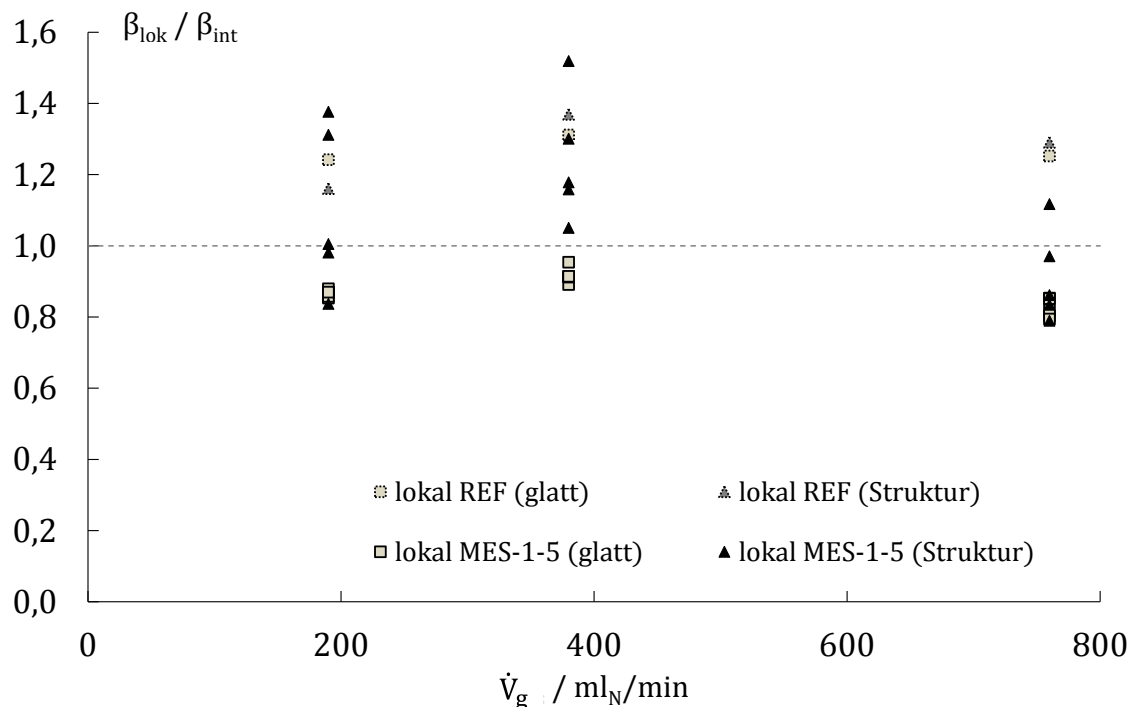


Abbildung 5.21: Vergleich von integralen (β_{int}) und lokalen (β_{lok}) Stoffübergangskoeffizienten, dargestellt als Quotient $\beta_{\text{lok}}/\beta_{\text{int}}$ in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms bei glatter Oberfläche (Quadrate) und in Anwesenheit einer Mikrostruktur (Dreiecke). Die Gasphase ist synthetische Luft.

In Abbildung 5.20 ist zu erkennen, dass β_{int} mit zunehmendem Gasvolumenstrom steigt. Lokale Stoffübergangskoeffizienten, die im vorderen Teil der Messkammer gemessen worden sind (REF), liegen ausnahmslos oberhalb der integral gemessenen Werte ($\beta_{\text{lok,REF}}/\beta_{\text{int}} > 1$). Auch sie steigen, wie bereits zuvor gezeigt, mit dem Gasvolumenstrom. Die an den Positionen MES-1-5 lokal gemessenen Werte für β_{lok} liegen bei glatter Oberfläche unterhalb von β_{int} ($\beta_{\text{lok,1-5}}/\beta_{\text{int}} < 1$). Bei lokaler Betrachtung des Stofftransports entlang der Struktur nähert sich β_{lok} im Vergleich zur Messung an glatter Oberfläche weiter den integralen Wert an oder übertrifft diese.

Hier wird deutlich, dass die Messung von Eintritts- und Austritts-Absorbat-Konzentrationen zur Charakterisierung eines Stoffübertragungsapparats zwar grundsätzlich geeignet ist, um kausale Zusammenhänge zu erkennen (z. B. Stofftransportsteigerung bei Überströmung texturierter Oberflächen (siehe Kohrt, 2012) oder bei Erhöhung des Gasvolumenstroms (siehe Mahyar et al., 2017)). Allerdings zeigt erst die orts aufgelöste Betrachtung innerhalb der Messkammer die Verteilung der lokalen Beiträge zum Gesamt-Gaseintrag und wie stark diese tatsächlich gespreizt sind. Im Fall einer glatten Oberfläche sind die größten Beiträge zu Beginn der Messstrecke zu finden. Im weiteren Strömungsverlauf fällt β_{lok} exponentiell ab (Schagen, 2014). Durch Aufbringung einer Mikrostruktur im hinteren Teil der Messkammer konnte der lokale Beitrag zum Stofftransport demgegenüber signifikant verstärkt werden. Die stärkste Intensivierung ist an Positionen mit niedrigen lokalen Filmdicken, d. h. an der aufsteigenden Flanke der Struktur, lokalisiert.

Da entlang der Fließstrecke lediglich eine einzelne Struktur aufgebracht ist, ist der Beitrag zum integralen Stofftransport noch zu gering und kann daher nicht mittels β_{int} erfasst werden. Der lokale Anstieg von β_{lok} macht aber deutlich, dass die Aufbringung weiterer Strukturen schließlich in einem Anstieg von β_{int} resultieren würde.

5.4 Fazit der Stofftransportmessungen

Die Stofftransportmessungen wurden an einer laminar fließenden Flüssigkeit mit in Gegenstrom geführter Sauerstoff- bzw. Luftatmosphäre durchgeführt. Die Strömungsbedingungen wurden so gewählt, um die Ausbildung einer welligen Strömung zu vermeiden und so den Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den Gaseintrag in die Filmströmung ohne die überlagernden Einflüsse von Wellen zu untersuchen.

Auch unabhängig von der Mikrostruktur konnte gezeigt werden, dass integrale Stofftransportmessungen lediglich zu verallgemeinernden Aussagen zu den Vorgängen innerhalb eines Gas-Flüssig-Kontaktapparats führen können. Lokale Phänomene können nur durch orts aufgelöste Messungen beschrieben werden. Treten gegenläufige Effekte auf, so kann dies durch integrale Messungen nicht hinlänglich beschrieben, z. T. auch übersehen werden. Als Beispiel seien die Abnahme des lokalen Stofftransportkoeffizienten bei zunehmender Lauflänge der Filmströmung und

gegenläufig dazu die Stofftransportintensivierung, sobald die Strömung auf eine Struktur trifft, genannt.

Weiterhin konnte die Anreicherung von Sauerstoff mit Ausbildung sekundärer Konzentrationsgradienten innerhalb tieferer Flüssigkeitsschichten bei laminarer Strömung gezeigt werden. Dieses Phänomen ist wenig erforscht und wurde bislang lediglich für wellige Strömungen diskutiert. Die Ergebnisse bei Variation der Gasführung (Gasvolumenstrom, Gleich-/Gegenstrombetrieb) lassen die Vermutung zu, dass eine Gas-Gegenstromführung bereits bei niedrigen Volumenströmen die Bildung mikroskopischer Wirbel fördern, die den Gastransport aus der sauerstoffreichen Phasengrenzschicht in tiefere Flüssigkeitsschichten ermöglichen.

Erstmalig konnte an einer einzelnen Mikrostruktur gezeigt werden, dass lokale Stofftransportsteigerungen gerade in Bereichen niedriger lokaler Filmhöhe, in diesem Fall entlang der aufsteigenden Flanke der Struktur, erreicht werden. Gleichzeitig ist der Einflussbereich der Mikrostruktur begrenzt auf die unmittelbare Umgebung. Vor und hinter der Struktur sind die lokalen Stoffübergangskoeffizienten vergleichbar mit denen bei glatter Oberfläche. Der Einflussbereich kann durch Einstellen kleinerer Re -Zahlen etwas erweitert werden. Allerdings ist im Fall einer einzelnen Struktur zu beachten, dass sich die durch die Struktur beeinflussten Fluid-Moleküle mit der umliegenden Flüssigkeit quervermischen. Unter den gegebenen fluiddynamischen und geometrischen Versuchsparametern konnte weiterhin beobachtet werden, dass der Einfluss der Mikrostruktur auf den Stofftransport bei höheren Gasvolumenströmen (Gegenstrom) abnimmt. Signifikante Unterschiede für β_{lok} im Vergleich zur glatten Oberfläche werden bei 760 ml_N/min nur noch an zwei der untersuchten Messpositionen gemessen (Verschiebung des Einflussbereichs hin zu kleineren lokalen Filmdicken). Der Beitrag zum Gesamt-Gaseintrag wird geringer. Daraus darf allerdings nicht kausal geschlossen werden, dass eine grundsätzliche Minderung des Mikrostruktur-Einflusses bei hohen Gasvolumenströmen vorliegt. Tatsächlich zeigen die integralen Messungen einen Anstieg von β_{int} bei Erhöhung des Gasvolumenstroms. Auch Kohrt (2012) hat bei der Untersuchung texturierter Oberflächen eine Zunahme des Stofftransports beobachtet. Wie bereits gezeigt werden konnte, sind die lokalen Stofftransportkoeffizienten zu Beginn der Messstrecke, also im vorderen Teil der Messkammer, am höchsten. Dies führt dazu, dass die Filmströmung im hinteren Teil der Messkammer, wo sich die Mikrostruktur befindet, verstärkt mit Sauerstoff angereichert ist. Je stärker die Flüssigkeit bereits mit Sauerstoff angereichert ist, also bei hohen Gasvolumenströmen, desto schwächer ist der letztendliche Beitrag der Einzelstruktur. Trotzdem ist selbst bei der höchsten Einstellung noch eine signifikante lokale Stofftransportsteigerung messbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die nicht-invasive Messtechnik der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz unter Ausnutzung des Fluoreszenzquenching adaptiert und eingesetzt und eine bildanalytische Auswertemethodik erarbeitet, um lokale Stofftransporteffekte sowohl an ruhenden als auch an strömenden Flüssigkeiten zu messen. Der Fokus der Arbeit lag auf der Beantwortung der Frage, wie eine einzelne Mikrostruktur den lokalen Stofftransport beeinflusst.

Im ersten Schritt erfolgte die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Wasser sowie in einem Gemisch aus Wasser (20 w-%), Ethanol (30 w-%) und Glycerin (50 w-%) bei reiner Sauerstoff- sowie bei Luft-Atmosphäre. Da die Stoffsysteme Sauerstoff/Wasser und Luft/Wasser literaturbeschrieben sind, konnte auf diesem Weg die Messmethodik validiert werden.

Durch den hohen Anteil an Glycerin (Viskositätserhöhung) wird der Diffusionsvorgang im Vergleich zu reinem Wasser deutlich verlangsamt. Die Diffusionskoeffizienten sind um einen Faktor 10 niedriger. Jimenez et al. (2013) haben ebenfalls Diffusionskoeffizienten für Wasser/Ethanol/Glycerin-Mischungen publiziert, allerdings mit einem geringeren Glycerin-Anteil. Der in dieser Studie gemessene Diffusionskoeffizient für Luft ergänzt deren Messreihe hin zu höheren Viskositätswerten.

Für die Messungen an strömender Flüssigkeit wurden charakteristische Messpositionen entlang der Struktur-Geometrie ausgewertet und immer im direkten Vergleich zu einer internen Referenz betrachtet. Diese befindet sich in ausreichendem Abstand zur Struktur und bleibt dadurch von dieser unbeeinflusst. Zusätzlich erfolgt der Vergleich zu einer komplett glatten Oberfläche (Messkammer-oS). Sowohl die Wahl der Stützstellen als auch die Fluidodynamik der Filmströmung wurden auf Basis von Messungen, bei denen die *Re*-Zahl der Filmströmung bzw. die Filmhöhe variiert worden sind, getroffen. Die Beobachtung von Zhao und Cerro (1992), wonach der Einfluss texturierter Oberflächen auf den Stofftransport in Filmströmungen bei einem Verhältnis von Filmdicke zu Strukturamplitude von $\delta=0,1-1$ am höchsten ist, konnte auch für den Spezialfall einer einzelnen Mikrostruktur bestätigt werden.

In einer weiteren Parameterstudie wurden bei $\delta=1$ die Gasphasenzusammensetzung (reiner Sauerstoff und synthetische Luft) variiert sowie der Gasvolumenstrom. Im vorderen Teil der Messkammer (interne Referenz) resultiert die Gasvolumenstrom-Erhöhung in einer Zunahme der lokalen Stofftransportkoeffizienten. Diese Zunahme ist nicht linear mit dem Gasvolumenstrom verknüpft, sondern wird weniger ausgeprägt bei höheren Volumenströmen. Mit zunehmender Lauflänge wird nur noch eine Stofftransport-Zunahme bei Erhöhung des Gasvolumenstroms von 190 ml_N/min auf 380 ml_N/min gemessen. Innerhalb der gewählten Versuchsumgebung und -parameter bewirkt eine weitere Erhöhung des Gasvolumenstroms hier keine weitere Intensivierung des lokalen Stofftransports. Die Messung integraler Stoffübergangskoeffizienten bestätigt, dass zwar insgesamt eine Stofftransport-Intensivierung bei Erhöhung des Gasvolumenstroms unter den gegebenen Messbedingungen erfolgt, der Verlauf von β_{int} bei Erhöhung von 380 ml_N/min auf 760 ml_N/min im Vergleich zur Erhöhung von 190 ml_N/min auf 380 ml_N/min aber abflacht.

In Sauerstoff-Atmosphäre wurden kleinere Stoffübergangskoeffizienten gemessen als in Luft-Atmosphäre, sowohl lokal (durchschnittlich: $\beta_{\text{lok,O}_2} \approx 0,7 \dots 0,8 \beta_{\text{lok,Air}}$) als auch integral (durchschnittlich: $\beta_{\text{int,O}_2} \approx 0,8 \beta_{\text{int,Air}}$). Dieser Trend hat sich bereits bei den Diffusionsmessungen gezeigt, war da allerdings noch weniger deutlich.

In der vorliegenden Studie wurde erstmalig der Einfluss einer einzelnen Mikrostruktur auf den lokalen Stofftransport experimentell gezeigt. Die höchsten Stofftransportkoeffizienten werden dort gemessen, wo die lokale Filmhöhe, bedingt durch die Strukturgeometrie, am niedrigsten ist. Bei einem Gasvolumenstrom von 190 ml_N/min, also die in dieser Studie kleinste Einstellung, war die Stofftransport-Intensivierung entlang der Struktur am höchsten. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich die strömende Flüssigkeit bereits mit einer gewissen Menge an Sauerstoff angereichert hat, bis sie auf die Mikrostruktur trifft. Der Grad der Anreicherung ist bei höherem Gasvolumenstrom stärker, wodurch der Mikrostruktur-Einfluss an der gewählten Messstelle schwächer ausgeprägt ist.

Zu einer messbaren Gesamtbilanz des Gaseintrags trägt eine einzelne Mikrostruktur natürlicherweise nicht signifikant bei; die integralen Stoffübergangskoeffizienten der zwei untersuchten Messkammern sind erwartungsgemäß von gleicher Größenordnung. Dennoch sind die Einzelbeiträge zum Stofftransport innerhalb der Messkammer stark gespreizt. So werden die höchsten Beiträge im vorderen Teil der Messkammer gemessen. Auch entlang der Mikrostruktur ist eine deutliche lokale Stofftransport-Intensivierung vorhanden. Dies verdeutlicht die Tatsache, dass anhand integraler Stofftransportmessungen keinerlei Aussagen über lokale Phänomene getroffen werden können. Für ein möglichst effizientes Oberflächendesign mikrostrukturierter Packungen ist es daher sinnvoll, Simulationsmodelle mit lokalen Stofftransport-Parametern auszustatten. Die Erkenntnisse aus der Betrachtung einer Einzelstruktur bilden hierfür eine gute Basis.

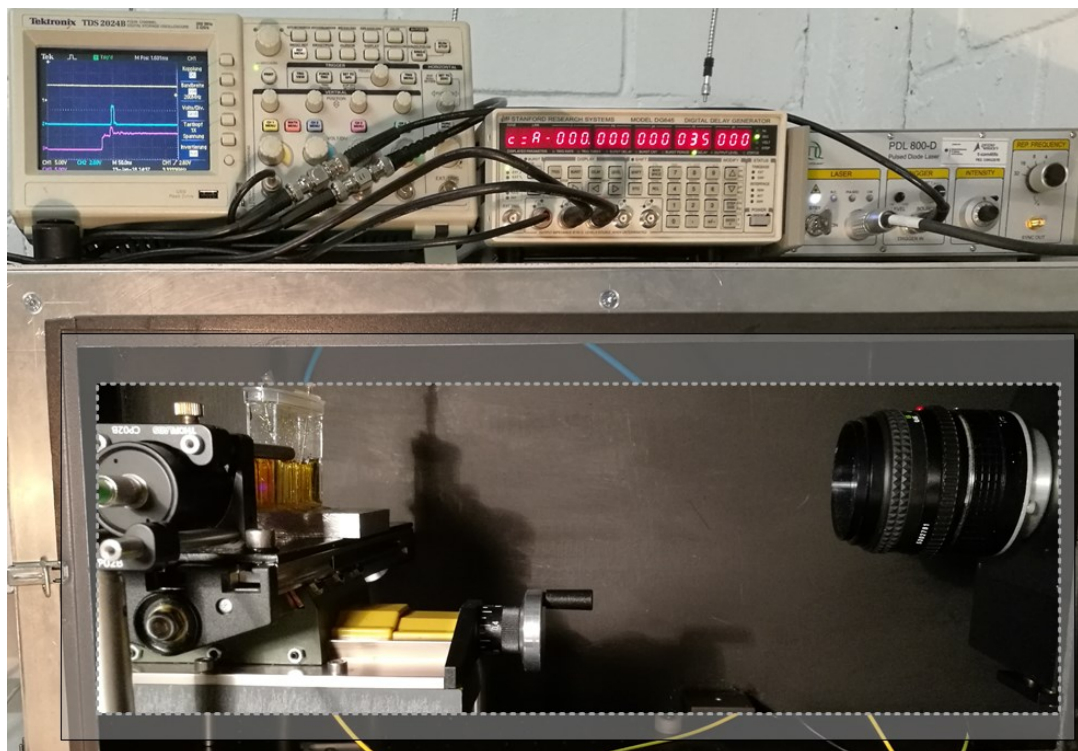
Im nächsten Schritt sollte die Interaktion zwischen zwei (in Fließrichtung benachbarten) und schließlich zwischen drei (angeordnet in zwei Ebenen) Einzelstrukturen experimentell untersucht werden. Anhand dieser Erkenntnisse können erste Simulationsmodelle erstellt werden. Parameterstudien zur experimentellen Validierung der Modelle, die geometrische Parameter (Struktur-Amplitude und Abstände) in Hinblick auf den lokalen Stofftransport optimieren, sollten immer begleitend durchgeführt werden.

Anhang

A.1 Ergänzungen zu Material und Methoden

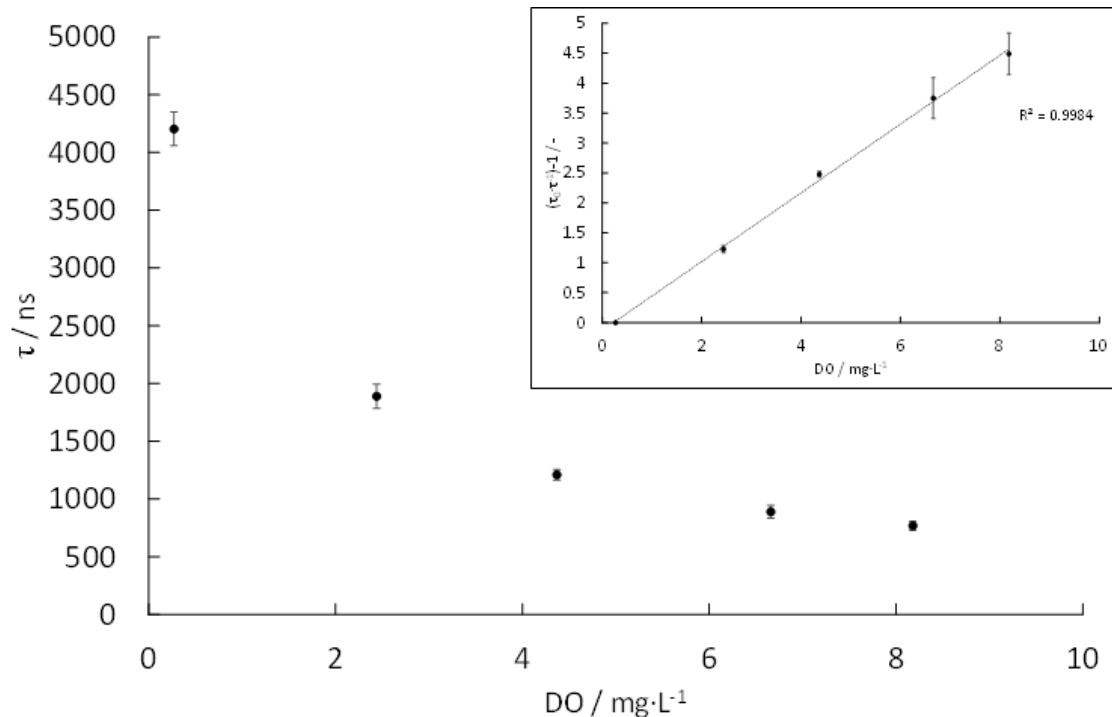
A.1.1 Fluoreszenzlebensdauermessungen

Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer des Indikators $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ in Abhängigkeit der DO-Konzentration wird ein Time-Gating-System (ProxiGate, ProxiVision GmbH, Bensheim/Deutschland) genutzt. Der optische Aufbau besteht aus einem 405 nm Laser und einer 12 bit Kamera (Manta 145G, Allied Vision Technologies GmbH, Stadtroda/Deutschland) mit Bildverstärker (BV-1882-NZ, ProxiVision GmbH, Bensheim/Deutschland). Die Indikatorlösung wird in einer transparenten Küvette vorgelegt und mit Gas unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration (Rest: Stickstoff) gespült. Das Messsystem ist in Abbildung A.1 gezeigt.



A.1: Teststand für Fluoreszenzlebensdauermessungen. Unten mittig ist der optische Aufbau vergrößert dargestellt.

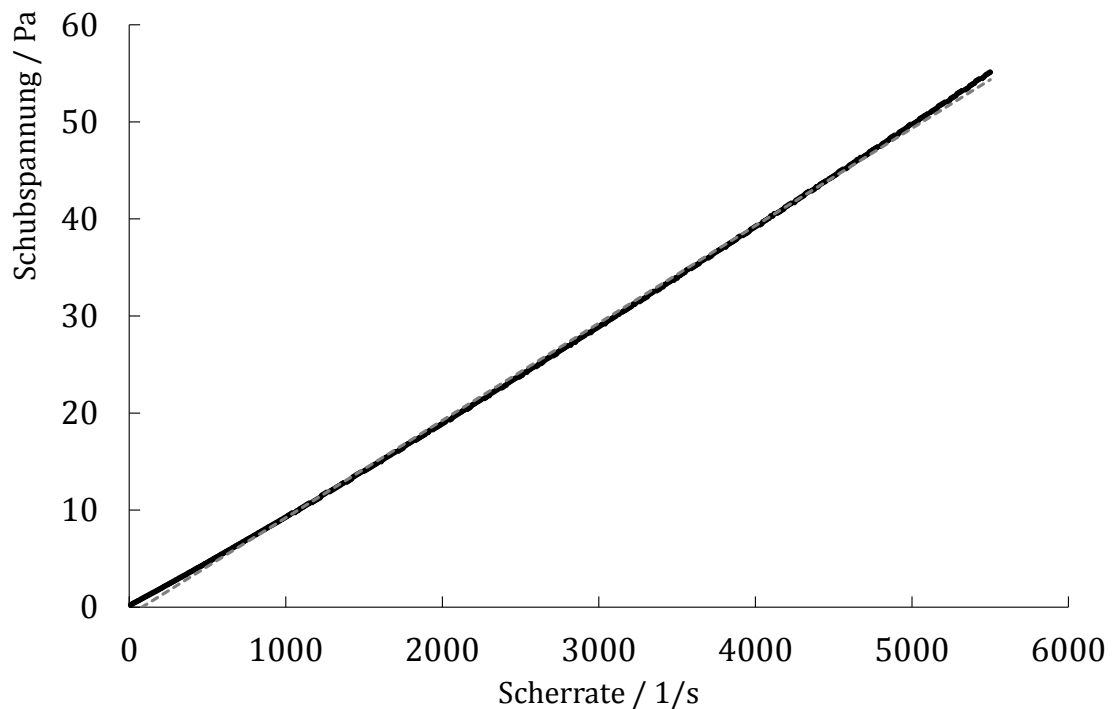
Die Abklingkurve sowie der Stern-Volmer-Plot für das untersuchte Stoffsystem sind in Abbildung A.2 dargestellt. In sauerstofffreier Indikatorlösung wird eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau=4,2 \mu\text{s}$ erreicht.



A.2: Fluoreszenzlebensdauerermessung am Indikator $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$: Abklingkurve und Stern-Volmer-Plot (rechts oben). DO ist die DO-Konzentration.

A.1.2 Viskositätsmessung

Die Messung der dynamischen Viskosität der Indikatorlösung erfolgt nach DIN 53019 an einem Rotationsviskosimeter (Physica UDS 200, Anton Paar, Graz/Österreich). Das für $\vartheta=25^\circ\text{C}$ gemessene Schubspannungs-Schergeschwindigkeits-Diagramm ist in Abbildung A.3 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung ist linear; bei der Indikatorlösung handelt es sich somit um eine newtonsche Flüssigkeit. Die dynamische Viskosität ergibt sich aus der Geradensteigung und beträgt $\eta=9,4\text{mPa s}$.



A.3: Schubspannungs-Schergeschwindigkeitsdiagramm zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Indikatorlösung ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)

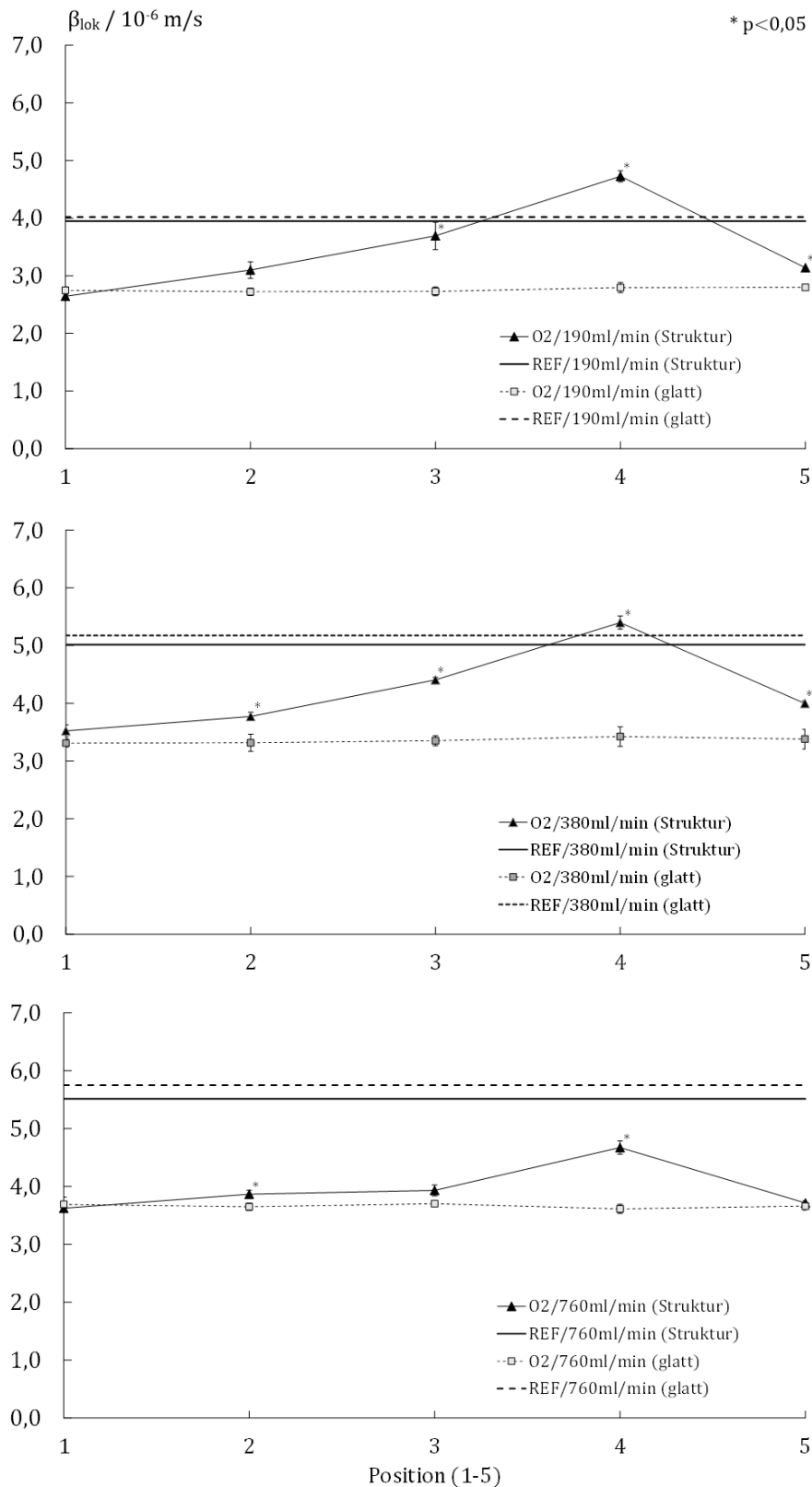
A.2 Ergänzungen zu Stofftransportmessungen

A.2.1 Ergebnisse für Sauerstoff-Gasphase

In Abschnitt 5.2.2 wurden die lokalen Stoffübergangskoeffizienten für drei Gasvolumenströme mit synthetischer Luft als Gasphase gezeigt. Im Folgenden werden ergänzend die Ergebnisse für Sauerstoff als Gasphase in Abbildung A.4 dargestellt.

Der Verlauf von β_{lok} ist für beide Gasphasen-Zusammensetzungen vergleichbar. Auch für Sauerstoff gibt es an Messposition 1 keine signifikanten Unterschiede zur glatten Oberfläche. Die größten Unterschiede zur glatten Oberfläche werden erneut dort gemessen, wo die lokale Filmdicke am kleinsten ist, d. h. an den Messpositionen 3 und 4. Unmittelbar hinter der Struktur (Messposition 5) ist β_{lok} wieder erniedrigt.

An Messposition 2 werden für β_{lok} lediglich signifikante Unterschiede zur glatten Oberfläche für die Gasvolumenströme 380 ml_N/min und 760 ml_N/min gemessen, jedoch nicht für 190 ml_N/min. In allen drei Fällen unterschieden sich die Werte in An- und Abwesenheit der Struktur hier nur schwach. Im Fall des geringsten Gasvolumenstroms trat ein höherer Messfehler auf als bei den höheren Gasvolumenströmen, sodass der Signifikanztest hier negativ ausfällt ($p>0,05$). Die Interpretation des Verlaufs von β_{lok} für synthetische Luft als Gasphase (Abschnitt 5.2.3) ist ebenfalls gültig für Sauerstoff.



A.4: Lokale Stofftransportkoeffizienten (Mittelwerte, $N=4$), gemessen an glatter Oberfläche (Quadrate) und entlang einer Mikrostruktur (Dreiecke, gefüllt) für einen Gasvolumenstrom von 190 ml_N/min (oben), 380 ml_N/min (Mitte) und 760 ml_N/min (unten). Die Gasphase ist Sauerstoff. Die lokalen Stofftransportkoeffizienten sind als absolute Werte gegeben. Für beide Messkammern ist die jeweilige interne Referenz als durchgezogene (mit Struktur) und gestrichelte (ohne Struktur) Linie dargestellt. Sind die Unterschiede zwischen $\beta_{\text{lok,glatt}}$ und $\beta_{\text{lok,Struktur}}$ signifikant ($p < 0,05$), ist der jeweilige Messpunkt mit einem "*" gekennzeichnet.

Ergänzend zu den Diagrammen in Abbildung 5.17 und A.4 sind die Werte der lokalen und integralen Stoffübergangskoeffizienten in Tabelle T.1 zusammengefasst.

T.1: Zusammenfassung der lokalen und integralen Stoffübergangskoeffizienten.

Ober- fläche	Gasphase	$\dot{V}_g$ ml _N /min	β_{lok} 10 ⁻⁶ m/s +/- σ_x / %						β_{int} 10 ⁻⁶ m/s +/- σ_x / %
0/1*	Luft/O ₂	ml _N /min	REF	1	2	3	4	5	
0	Luft	190	5,24 +/- 0,48	3,67 +/- 5,99	3,60 +/-4,57	3,62 +/-4,60	3,71 +/-3,54	3,67 +/-2,94	4,22 +/-6,94
0	Luft	380	6,28 +/-1,69	4,38 +/-8,46	4,27 +/-0,28	4,37 +/-1,47	4,38 +/-2,64	4,57 +/-1,42	4,79 +/-5,90
0	Luft	760	6,75 +/-1,03	4,33 +/-3,50	4,60 +/-2,89	4,59 +/-1,57	4,42 +/-3,30	4,28 +/-3,87	5,39 +/-8,10
0	O ₂	190	4,02 +/-2,27	2,75 +/-2,21	2,72 +/-2,45	2,73 +/-2,82	2,79 +/-3,18	2,80 +/-0,88	3,42 +/-7,22
0	O ₂	380	5,18 +/-1,02	3,31 +/-2,02	3,32 +/-4,49	3,35 +/-2,59	3,42 +/-4,97	3,38 +/-5,07	3,90 +/-4,45
0	O ₂	760	5,75 +/-0,73	3,69 +/-3,37	3,65 +/-1,75	3,70 +/-0,90	3,61 +/-2,20	3,66 +/-1,94	4,78 +/-4,81
1	Luft	190	4,84 +/- 0,68	3,49 +/-3,29	4,19 +/-0,92	5,47 +/-2,41	5,74 +/-3,80	4,09 +/-2,10	4,17 +/-4,97
1	Luft	380	6,23 +/-1,00	4,78 +/-3,53	5,36 +/-2,67	5,92 +/-2,75	6,91 +/-2,02	5,27 +/-2,30	4,55 +/-3,09
1	Luft	760	6,62 +/-1,23	4,28 +/-6,30	4,42 +/-6,42	4,98 +/-1,70	5,73 +/-4,80	4,05 +/-2,64	5,13 +/-8,01
1	O ₂	190	3,95 +/-2,65	2,65 +/-1,12	3,10 +/-4,62	3,69 +/-6,44	4,73 +/-2,05	3,14 +/-0,23	3,22 +/-8,08
1	O ₂	380	5,02 +/-1,48	3,52 +/-3,03	3,77 +/-1,98	4,41 +/-0,92	5,40 +/-2,16	4,00 +/-1,24	3,84 +/-8,28
1	O ₂	760	5,51 +/-1,13	3,62 +/-0,81	3,87 +/-1,72	3,93 +/-2,42	4,67 +/-2,43	3,71 +/-1,06	4,66 +/-5,37

Die lokalen und integralen Stoffübergangskoeffizienten sind Mittelwerte aus jeweils N=4 Messungen.

"+/-" sind Standardabweichungen der Einzelwerte $\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$, angegeben als [%] des Mittelwerts.

* 0: Messkammer-oS, 1: Messkammer-mS

A.2.2 Statistik

Zur Beurteilung des Mikrostruktur-Einflusses auf den Stofftransport werden die Messergebnisse mittels Mann-Whitney-U-Test (GraphPad Prism 8.0.2) auf Signifikanz geprüft. Eine Signifikanz liegt dann vor, wenn $p < 0,05$ (zweiseitiger Test). Dabei werden zwei Beziehungen untersucht.

(i) Es wird getestet, ob es signifikante Unterschiede zwischen β_{lok} entlang der Mikrostruktur und β_{lok} an glatter Oberfläche gibt. Da die β_{lok} -Werte durch geringe Unterschiede in der Qualität der polierten Oberflächen der beiden Messkammern nicht direkt verglichen werden können, werden sie durch Angleichung der jeweiligen internen Referenz (Messwerte an Position REF) vor Anwendung des Tests korrigiert.

T. 2: Ergebnis des Mann-Whitney-U-Tests bei Vergleich von glatter Oberfläche und Oberfläche mit Mikrostruktur

Luft	Gasvolumenstrom	190 ml _N /min				
	Position	1	2	3	4	5
	P value	0,9714	0,0286	0,0286	0,0286	0,0286
	significantly different (p<0,05)?	ns	*	*	*	*
Sauerstoff	Position	1	2	3	4	5
	P value	0,2	0,0571	0,0286	0,0286	0,0286
	significantly different (p<0,05)?	ns	ns	*	*	*
	Gasvolumenstrom	380 ml _N /min				
Luft	Position	1	2	3	4	5
	P value	0,0571	0,0286	0,0286	0,0286	0,0286
	significantly different (p<0,05)?	ns	*	*	*	*
	Position	1	2	3	4	5
Sauerstoff	P value	0,0571	0,0286	0,0286	0,0286	0,0286
	significantly different (p<0,05)?	ns	*	*	*	*
	Gasvolumenstrom	760 ml _N /min				
Luft	Position	1	2	3	4	5
	P value	>0,9999	0,2	0,0286	0,0286	0,2
	significantly different (p<0,05)?	ns	ns	*	*	ns
	Position	1	2	3	4	5
Sauerstoff	P value	0,3429	0,0286	0,0571	0,0286	0,4286
	significantly different (p<0,05)?	ns	*	ns	*	ns

ns: nicht signifikant

*: signifikant (p<0,05, p-Wert exakt)

(ii) Es wird getestet, ob eine signifikante Veränderung von β_{lok} entlang der Mikrostruktur gemessen wird. Dafür werden die Messwerte $\beta_{\text{lok},2-5}$ ins Verhältnis zu $\beta_{\text{lok},1}$ gesetzt. Zum Vergleich wird der Test auch an komplett glatter Oberfläche durchgeführt.

T. 3: Ergebnis des Mann-Whitney-U-Tests: Es wird geprüft, ob sich β_{lok} entlang der Mikrostruktur signifikant von β_{lok} an Position 1 unterscheidet. Die Gasphase ist synthetische Luft.

	mit Struktur			
Gasvolumenstrom	190 ml _N /min			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,0286	0,0286	0,0286	0,0286
significantly different (p<0,05)?	*	*	*	*

	ohne Struktur			
Gasvolumenstrom	190 ml _N /min			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,3714	0,8	0,9143	0,4857
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	ns	ns

	mit Struktur			
Gasvolumenstrom	380 ml _N /min			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,0286	0,0286	0,0286	0,0286
significantly different (p<0,05)?	*	*	*	*

	ohne Struktur			
Gasvolumenstrom	380 ml _N /min			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,3143	>0,9999	>0,9999	0,3429
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	ns	ns

	mit Struktur			
Gasvolumenstrom	760 ml _N /min			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,6286	0,0286	0,0286	0,0857
significantly different (p<0,05)?	ns	*	*	ns

	ohne Struktur			
Gasvolumenstrom	760 ml _N /min			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,3429	0,3714	0,3429	0,5143
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	ns	ns

ns: nicht signifikant

*: signifikant (p<0,05, p-Wert exakt)

T. 4: Ergebnis des Mann-Whitney-U-Tests: Es wird geprüft, ob sich β_{lok} entlang der Mikrostruktur signifikant von β_{lok} an Position 1 unterscheidet. Die Gasphase ist Sauerstoff.

	mit Struktur			
Gasvolumenstrom	190			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,0286	0,0286	0,0286	0,0286
significantly different (p<0,05)?	*	*	*	*

	ohne Struktur			
Gasvolumenstrom	190			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,1714	0,8857	0,6286	0,1143
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	ns	ns

	mit Struktur			
Gasvolumenstrom	380			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,1	0,0286	0,0286	0,0286
significantly different (p<0,05)?	ns	*	*	*

	ohne Struktur			
Gasvolumenstrom	380			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	>0,9999	0,2	0,4	0,6571
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	ns	ns

	mit Struktur			
Gasvolumenstrom	760			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,1	0,1	0,0286	0,1
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	*	ns

	ohne Struktur			
Gasvolumenstrom	760			
Position	1-2	1-3	1-4	1-5
p value	0,9714	0,3429	0,6857	0,7714
significantly different (p<0,05)?	ns	ns	ns	ns

ns: nicht signifikant

*: signifikant (p<0,05, p-Wert exakt)

A.3 Eigene Veröffentlichungen

A.3.1 Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

Kapoustina, V., Guffart, J., Hien, A. Strischakov, J., Medina, I., Rädle, M., Repke, J.-U., 2019. Influence of a single microstructure on local mass transfer in liquid film flows. Chemical Engineering Research and Design 146, 352-362. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.cherd.2019.04.022

Kapoustina, V., Ross-Jones, J., Hitschler, M., Rädle, M., Repke, J.-U., 2015. Direct spatiotemporally resolved fluorescence investigations of gas absorption and desorption in liquid film flows. Chemical Engineering Research and Design 99, 248-255. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.cherd.2015.03.024.

Kapoustina, V., Rädle, M., Repke, J.-U., 2014. Entwicklung einer orts- und zeitaufgelösten Laserinduzierten Fluoreszenztechnik zur Aufklärung des Gastransports im bewegten Flüssigkeitsfilm. Forschungsbericht Hochschule Mannheim, 68-70.

A.3.2 Vorträge auf Fachtagungen

Kapoustina, V., Rieker, N., Rädle, M., Repke, J.-U., 2016. Ortsaufgelöste Analyse des Gastransports in gestörten Filmströmungen mithilfe der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz. ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppe Fluidverfahrenstechnik, Garmisch-Partenkirchen.

Kapoustina, V., Rädle, M., Repke, J.-U., 2014. Direct spatiotemporally resolved fluorescence investigations of gas transfer in liquid film flows. 10th International Conference of Distillation & Absorption, Friedrichshafen.

Kapoustina, V., Rädle, M., Repke, J.-U., 2014. Entwicklung einer orts- und zeitaufgelösten Fluoreszenztechnik zur Aufklärung des Gastransports im bewegten Flüssigkeitsfilm. ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Extraktion, Fulda.

Kapoustina, V., Rädle, M., Repke, J.-U., 2013. Bestimmung von lokalen Stoffübergangskoeffizienten mittels einer orts- und zeitaufgelösten Laserinduzierten Fluoreszenztechnik. ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Wärme- und Stoffübertragung, Baden-Baden (Plenarvortrag).

Literaturverzeichnis

- Akgerman, A., Gainer, J.L., 1972. Diffusion of Gases in Liquids. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 373–379.
- Albert, C., Marschall, H., Bothe, D., 2014. Direct Numerical Simulation of interfacial mass transfer into falling films. *Int. J. Heat Mass Transf.* 69, 343–357. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.025>
- Alekseenko, S., Cherdantsev, A., Heinz, O., Kharlamov, S., Markovich, D., 2013. Analysis of spatial and temporal spectra of liquid film surface in annular gas–liquid flow. *Exp. Fluids* 54. <https://doi.org/10.1007/s00348-013-1590-7>
- Al-Sibai, F., 2004. Experimentelle Untersuchung der Strömungscharakteristik und des Wärmeübergangs bei welligen Rieselfilmen (Dissertation). Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, Germany.
- Arratia, P.E., Muzzio, F.J., 2004. Planar Laser-Induced Fluorescence Method for Analysis of Mixing in Laminar Flows. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6557–6568. <https://doi.org/10.1021/ie049838b>
- Atkins, P.W., de Paula, J., 2008. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, 4., bearb. Aufl. ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- Bakopoulos, A., 1980. Liquid-side Controlled Mass Transfer in Wetted-wall Tubes. *Ger. Chem. Eng.* 3, 241–252.
- Banerjee, S., Rhodes, E., Scott, D.S., 1967. Mass transfer to falling wavy liquid films at low Reynolds numbers. *Chem. Eng. Sci.* 22, 43–48.
- Bignell, N., 1987. The Change in Water Density Due to Aeration in the Range 0–8°C. *Metrologia* 23, 207–211.
- Blok, W.J. de, Fortuin, J.M.H., 1981. Method for Determining Diffusion Coefficients of Slightly Soluble Gases in Liquids. *Chem. Eng. Sci.* 36, 1687–1694.
- Bondi, A., Simkin, D.J., 1957. Heats of Vaporization of Hydrogen-bonded Substances. *AIChE J.* 3, 473–479.
- Bouche, E., Cazin, S., Roig, V., Risso, F., 2013. Mixing in a swarm of bubbles rising in a confined cell measured by mean of PLIF with two different dyes. *Exp. Fluids* 54. <https://doi.org/10.1007/s00348-013-1552-0>
- Brauer, H., 1979. Turbulenz in mehrphasigen Strömungen. *Chem. Ing. Tech.* 10, 934–948.
- Brauer, H., 1958. Stoffaustausch beim Rieselfilm. *Chem. Ing. Tech.* 30, 75–84.

- Brauer, H., 1956. Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen, VDI-Forschungsheft. VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Braun, F., Schalk, R., Brunner, J., Eckhardt, H.S., Theuer, M., Veith, U., Hennig, S., Ferstl, W., Methner, F.-J., Beuermann, T., Gretz, N., Rädle, M., 2016. Nicht-invasive Prozesssonde zur Inline-Ramananalyse durch optische Schaugläser. Tm - Tech. Mess. 83. <https://doi.org/10.1515/teme-2016-0011>
- Bühlmann, U., 1987. Performance of Rombopak, Structured Column Packing, in Distillation., in: Distillation and Absorption, Symposium Series No. 104. Presented at the Institution of Chemical Engineers, Brighton, pp. A115–A127.
- Chung, D.K., Mills, A.F., 1976. Experimental study of gas absorption into turbulent falling films of water and ethylene glycol-water mixtures. Int. J. Heat Mass Transf. 19, 51–59. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(76\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(76)90010-7)
- Civan, F., Rasmussen, M.L., 2006. Determination of Gas-Diffusion and Interface-Mass-Transfer Coefficients for Quiescent Reservoir Liquids. SPE J. 11, 71–79.
- Danckwerts, P.V., 1951. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. Ind. Eng. Chem. 43, 1460–1467. <https://doi.org/10.1021/ie50498a055>
- Dani, A., Guiraud, P., Cockx, A., 2007. Local measurement of oxygen transfer around a single bubble by planar laser-induced fluorescence. Chem. Eng. Sci. 62, 7245–7252. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.047>
- Davies, J.T., Warner, K.V., 1969. The effect of large-scale roughness in promoting gas absorption. Chem. Eng. Sci. 24, 231–240.
- Demekhin, E.A., Kalaidin, E.N., Kalliadasis, S., Vlaskin, S.Yu., 2007. Three-dimensional localized coherent structures of surface turbulence. I. Scenarios of two-dimensional–three-dimensional transition. Phys. Fluids 19, 114103. <https://doi.org/10.1063/1.2793148>
- Duda, J.L., Vrentas, J.S., 1968. Laminar Liquid Jet Diffusion Studies. AIChE J. 14, 286–294.
- Emmert, R.E., Pigford, R.L., 1954. A Study of Gas Absorption in Falling Liquid Films. Chem. Eng. Process 50, 87–93.
- Farias, P.S.C., Martins, F.J.W.A., Sampaio, L.E.B., Serfaty, R., Azevedo, L.F.A., 2012. Liquid film characterization in horizontal, annular, two-phase, gas–liquid flow using time-resolved laser-induced fluorescence. Exp. Fluids 52, 633–645. <https://doi.org/10.1007/s00348-011-1084-4>
- Ferrell, R.T., Himmelblau, D.M., 1967. Diffusion Coefficients of Nitrogen and Oxygen in Water. J. Chem. Eng. Data 12, 111–115.
- Fischer, L., Bühlmann, U., Melcher, R., 2003. Characterization of High-Performance Structured Packing. Trans. Inst. Chem. Eng. Part A 81, 79–84.
- Girard, G., Coarasa, M.-J., 1984. The Influence of Dissolved Air on the Density of Water. Precis. Meas. Fundam. Constants II, NBS Special Publication 453–456.
- Hagemeier, T., Hartmann, M., Kühle, M., Thévenin, D., Zähringer, K., 2012. Experimental characterization of thin films, droplets and rivulets using LED fluorescence. Exp. Fluids 52, 361–374. <https://doi.org/10.1007/s00348-011-1232-x>

- Haroun, Y., Legendre, D., Raynal, L., 2010. Direct numerical simulation of reactive absorption in gas–liquid flow on structured packing using interface capturing method. *Chem. Eng. Sci.* 65, 351–356. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.07.018>
- Harvey, A.H., Kaplan, S.G., Burnett, J.H., 2005. Effect of Dissolved Air on the Density and Refractive Index of Water. *Int. J. Thermophys.* 26, 1495–1514. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-8099-0>
- Hayduk, W., Cheng, S.C., 1971. Review of relation between diffusivity and solvent viscosity in dilute liquid solutions. *Chem. Eng. Sci.* 26, 635–646.
- Haynes, W.M., 2014. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 95th ed. CRC Press, Boca Raton; London; New York.
- Herlina, 2005. Gas Transfer at the Air-Water Interface in a Turbulent Flow Environment (Dissertation). Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Karlsruhe.
- Herlina, Jirka, G.H., 2004. Application of LIF to investigate gas transfer near the air-water interface in a grid-stirred tank. *Exp. Fluids* 37, 341–349. <https://doi.org/10.1007/s00348-004-0822-2>
- Higbie, R., 1935. The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 31, 365–389.
- Ishigai, S., Nakanisi, S., Koizumi, T., Oyabu Z., 1972. Hydrodynamics and Heat Transfer of Vertical Falling Liquid Films. Part 1: Classification of Flow Regimes. *Bull. Jpn. Soc. Mech. Eng.* 15, 594–602.
- Jimenez, M., Dietrich, N., Cockx, A., Hébrard, and G., 2013. Experimental study of O₂ diffusion coefficient measurement at a planar gas-liquid interface by planar laser-induced fluorescence with inhibition. *AIChE J.* 59, 325–333. <https://doi.org/10.1002/aic.13805>
- Jost, W., Hauffe, K., 1972. Diffusion: Methoden der Messung und Auswertung ; mit 38 Tabellen, 2., neu bearb. und erw. Aufl. ed, Fortschritte der physikalischen Chemie. Steinkopff, Darmstadt.
- Kapoustina, V., Guffart, J., Hien, A., Strischakov, J., Medina, I., Rädle, M., Repke, J.-U., 2019. Influence of a single microstructure on local mass transfer in liquid film flows. *Chem. Eng. Res. Des.* 146, 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.022>
- Kapoustina, V., Riecker, N., Rädle, M., Repke, J.-U., 2016. Ortsaufgelöste Analyse des Gastransports in gestörten Filmströmungen mithilfe der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz. *Process. Fachtag. Fachgr. Fluidverfahrenstechnik.*
- Kapoustina, V., Ross-Jones, J., Hitschler, M., Rädle, M., Repke, J.-U., 2015. Direct spatiotemporally resolved fluorescence investigations of gas absorption and desorption in liquid film flows. *Chem. Eng. Res. Des.* 99, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.03.024>
- Karimi, G., Kawaji, M., 1999. Flow characteristics and circulatory motion in wavy falling films with and without counter-current gas flow. *Int. J. Multiph. Flow* 25, 1305–1319.
- Koch-Glitsch, 2015. Intalox Structured Packing.

- Kohrt, M., 2012. Experimentell Untersuchung von Stofftransport und Fluidodynamik bei Rieselfilmströmungen auf mikrostrukturierten Oberflächen (Dissertation). Technische Universität Berlin.
- Kohrt, M., Ausner, I., Wozny, G., Repke, J.-U., 2011. Texture influence on liquid-side mass transfer. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 1405–1413. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.01.010>
- Kraume, M., 2012. Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen, 2., bearb. Aufl. ed, VDI Verfahrenstechnik. Springer Vieweg, Berlin.
- Krieger, I.M., Mulholland, G.W., Dickey, C.S., 1967. Diffusion Coefficients for Gases in Liquids from the Rates of Solution of Small Gas Bubbles. *J. Phys. Chem.* 71, 1123–1129.
- Lakowicz, J.R., 2010. Principles of fluorescence spectroscopy, Third edition, corrected at 4. printing. ed. Springer, New York, NY.
- Lakowicz, J.R., Terpetschnig, E., Murtaza, Z., Szmecinski, H., 1997. Development of Long-Lifetime Metal-Ligand Probes for Biophysics and Cellular Imaging. *J. Fluoresc.* 7, 17–25.
- Lauder, I., 1959. The partial molal volumes of gases in water at 0°C. *Aust. J. Chem.* 12, 40–46.
- Lel, V.V., Al-Sibai, F., Leefken, A., Renz, U., 2005. Local thickness and wave velocity measurement of wavy films with a chromatic confocal imaging method and a fluorescence intensity technique. *Exp. Fluids* 39, 856–864. <https://doi.org/10.1007/s00348-005-0020-x>
- Lewis, W.K., Whitman, W.G., 1924. Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* 16, 1215–1220.
- Mahyar, A., Miessner, H., Mueller, S., Moeller, D., 2017. Empirical determination and modeling of ozone mass transfer in a planar falling film reactor. *Chem. Eng. Res. Des.* 121, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.025>
- Miyabe, K., Isogai, R., 2011. Estimation of molecular diffusivity in liquid phase systems by the Wilke–Chang equation. *J. Chromatogr. A* 1218, 6639–6645. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.018>
- Münsterer, T., 1996. LIF Investigation of the Mechanisms Controlling Air-Water Mass Transfer at a Free Interface (Dissertation). Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany.
- Münsterer, T., 1993. Messung von Konzentrationsprofilen gelöster Gase in der wasserseitigen Grenzschicht (Diplomarbeit). Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany.
- Münsterer, T., Jähne, B., 1998. LIF measurements of concentration profiles in the aqueous mass boundary layer. *Exp. Fluids* 25, 190–196.
- Nußelt, W., 1923. Der Wärmeaustausch am Berieselungskühler. *VDI-Z.* 67, 206–216.
- Nußelt, W., 1916. Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. *Z. VDI* 60, 541–546.
- Oliver, D.R., Atherinos, T.E., 1968. Mass transfer to liquid films on an inclined plane. *Chem. Eng. Sci.* 23, 525–536.

- Olujć, Ž., Jödecke, M., Shilkin, A., Schuch, G., Kaibel, B., 2009. Equipment improvement trends in distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48, 1089–1104. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2009.03.004>
- Park, C.D., Nosoko, T., 2003. Three-Dimensional Wave Dynamics on a Falling Film and Associated Mass Transfer. *AIChE J.* 49, 2715–2727.
- Paschke, S., 2011. Experimentelle Analyse ein- und zweiphasiger Filmströmungen auf glatten und strukturierten Oberflächen (Dissertation). Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.
- Plüss, R., 1991. Regular Packing Element of Thin Foil-Like Material for Mass Transfer and Heat Exchange Columns. 4 981 621.
- Portalski, S., 1964. Eddy Formation in Film Flow down a Vertical Plate. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 3, 49–53.
- Portalski, S., 1960. The Mechanism of Flow in Wetted Wall Columns (Dissertation). Battersea College of Technology, London.
- Repke, J.-U., Kohrt, M., Wozny, G., 2011. Untersuchungen mehrphasiger Strömungen an einfachen geneigten Platten als potenzielles Auslegungswerkzeug für technische Trennapparate. *Chem. Ing. Tech.* 83, 1107–1114. <https://doi.org/10.1002/cite.201100048>
- Roberts, R.M., Chang, H.-C., 2000. Wave-enhanced interfacial transfer. *Chem. Eng. Sci.* 55, 1127–1141.
- Roetzel, W., Blömker, D., Czarnetzki, W., 1997. Messung binärer Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser mit Hilfe der holographischen Interferometrie. *Chem. Ing. Tech.* 69, 674–678.
- Roy, S., Duke, S.R., 2004. Visualization of oxygen concentration fields and measurement of concentration gradients at bubble surfaces in surfactant-contaminated water. *Exp. Fluids* 36, 654–662. <https://doi.org/10.1007/s00348-003-0771-1>
- Santos, J.M. de, Melli, T.R., Scriven, L.E., 1991. Mechanics of Gas-Liquid Flow in Packed-Bed Contactors. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 23, 233–260.
- Schagen, A., 2014. Methode der laser-induzierten Lumineszenz zur experimentellen Analyse des Stofftransportes in laminar-welligen Flüssigkeitsfilmen (Dissertation). Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, Germany.
- Schagen, A., Modigell, M., 2005. Luminescence technique for the measurement of local concentration distribution in thin liquid films. *Exp. Fluids* 38, 174–184. <https://doi.org/10.1007/s00348-004-0886-z>
- Schalk, R., Braun, F., Frank, R., Rädle, M., Gretz, N., Methner, F.-J., Beuermann, T., 2017. Non-contact Raman spectroscopy for in-line monitoring of glucose and ethanol during yeast fermentations. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 40, 1519–1527. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1808-9>
- Schlichting, H., Gersten, K., Krause, E., 2006. Grenzschicht-Theorie. Springer, Berlin.
- Schultes, M., 2008. Raschig Super-Pak - Eine neue Packungsstruktur mit innovativen Vorteilen im Vergleich. *Chem. Ing. Tech.* 80, 927–933. <https://doi.org/10.1002/cite.200800045>

- Sebastia-Saez, D., Gu, S., Ranganathan, P., Papadikis, K., 2013. 3D modeling of hydrodynamics and physical mass transfer characteristics of liquid film flows in structured packing elements. *Int. J. Greenh. Gas Control* 19, 492–502. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.013>
- Shen, Y., Maliwal, B.P., Lakowicz, J.R., 2003. Red-Emitting R(II) Metal-Ligand Complexes. *J. Fluoresc.* 13, 163–168.
- Sitaraman, R., Ibrahim, S.H., Kuloor, N.R., 1963. A Generalized Equation for Diffusion in Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 8, 198–201.
- Stern, O., Volmer, M., 1919. Über die Abklingzeit der Fluoreszenz. *Phys. Z.* 20, 183–188.
- Sulzer Chemtech, 2019. Sulzer Structured Packings - Energy-efficient, innovative and profitable.
- Trifonov, Y.Y., 2004. Viscous Film Flow down Corrugated Surfaces. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 45, 389–400.
- Vaughan, W.M., Weber, G., 1970. Oxygen Quenching of Pyrenebutyric Acid Fluorescence in Water. A Dynamic Probe of the Microenvironment. *Biochemistry* 9, 464–473.
- Walker, J.W., Peirson, W.L., 2008. Measurement of gas transfer across wind-forced wavy air–water interfaces using laser-induced fluorescence. *Exp. Fluids* 44, 249–259. <https://doi.org/10.1007/s00348-007-0398-8>
- Wasden, F.K., Dukler, A.E., 1989. Insights into the Hydrodynamics of Free Falling Wavy Films. *AIChE J.* 35, 187–195.
- Wehrli, M.B., 2011. Beyond Cross-Corrugated Structured Packing for Distillation and Absorption, in: *Fortschrittsberichte VDI*, 3. Presented at the 5th International Berlin Workshop on Transport Phenomena with Moving Boundaries, VDI, Berlin, Germany, pp. 263–278.
- Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. *AIChE J.* 1, 264–270.
- Wise, D.L., Houghton, G., 1966. The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10–60°C. *Chem. Eng. Sci.* 21, 999–1010.
- Woodrow, P.T., Duke, S.R., 2001. Laser-Induced Fluorescence Studies of Oxygen Transfer Across Unsheared Flat and Wavy Air–Water Interfaces. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1985–1995. <https://doi.org/10.1021/ie000321j>
- Xu, F., Jimenez, M., Dietrich, N., Hébrard, G., 2017. Fast determination of gas-liquid diffusion coefficient by an innovative double approach. *Chem. Eng. Sci.* 170, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.02.043>
- Xu, Y.Y., Paschke, S., Repke, J.-U., Yuan, J.Q., Wozny, G., 2009. Computational Approach to Characterize the Mass Transfer between the Counter-Current Gas-Liquid Flow. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1227–1235. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900099>
- Yih, S.-M., 1989. The effect of cocurrent and countercurrent gas shear on entrance region mass transfer in turbulent falling liquid films. *Wärme- Stoffübertrag.* 24, 161–167.

- Yoshimura, P.N., Nosoko, T., Nagata, T., 1996. Enhancement of Mass Transfer into a Falling Laminar Liquid Film by Two-Dimensional Surface Waves - some Experimental Observations and Modeling. *Chem. Eng. Sci.* 51, 1231–1240.
- Yu, L.-M., Zeng, A.-W., Yu, K.T., 2006. Effect of Interfacial Velocity Fluctuations on the Enhancement of the Mass-Transfer Process in Falling-Film Flow. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1201–1210. <https://doi.org/10.1021/ie050855q>
- Zhao, L., Cerro, R.L., 1992. Experimental Characterization of Viscous Film Flows over Complex Surfaces. *Int. J. Multiph. Flow* 18, 495–516.