

# 1 Einleitung

Das Phänomen der Grenzflächenkonvektion oder Marangonikonvektion ist schon seit vielen Jahrhunderten bekannt. So wird das sogenannte Weintränenphänomen schon in der Bibel erwähnt.

Bereits im Jahre 1854 beobachtete Weber [100], dass sich an der Oberfläche von Luftblasen Zirkulationsströmungen bilden, konnte dies aber noch nicht auf die wirkliche Ursache zurückführen. Ein Jahr später beschrieb Thomson [93] seltsame Bewegungen in Wein und anderen alkoholischen Getränken. Doch erst Marangoni [63] fand 1865 die richtige Erklärung für diese Beobachtungen. In seinen Experimenten platzierte er Öltropfen auf einer mit Blütenstaub bedeckten Wasseroberfläche und erklärte die Ausbreitung dieser Öltropfen als erster mit Grenzflächenkonvektion. Aus diesem Grund wird die Grenzflächenkonvektion in der Literatur auch mit Marangonikonvektion oder Marangoni-Instabilität bezeichnet.

Da die Grenzflächenkonvektion jedoch im Erdschwerefeld mit freier Konvektion und erzwungener Konvektion wechselwirkt bzw. von diesen sogar überlagert wird, ist die Beschreibung dieses Phänomens und seiner Wechselwirkung mit den anderen Stofftransportmechanismen nicht trivial. In kleinen Systemen, wie Tropfen oder dünnen Flüssigkeitsfilmen, und unter Mikrogravitation kann die Grenzflächenkonvektion den dominierenden Stofftransportmechanismus darstellen [12].

Die Komplexität des Phänomens Marangonikonvektion zeigt sich schon bei der Vielzahl der möglichen Erscheinungsformen. So teilt Sawistowski [79, 78] die unterschiedlichen Formen gemäß Abbildung 1.1 ein. Hier spielt die Tiefenausdehnung der Flüssigphase im Verhältnis zu der Eindringtiefe der Konvektion und die Strömungsform der Flüssigkeit eine Rolle. Dünnschichtphänomene sind danach durch eine maßgebliche Veränderung der Größe der Phasengrenze gekennzeichnet. In ruhenden Systemen treten dagegen eher Marangoni-Instabilitäten auf, wohingegen strömende Systeme eher Marangoni-artige Störungen aufweisen. Übergreifend können diese Phänomene auch Phasengrenz-turbulenz genannt werden.

Linde [60] dagegen unterscheidet drei Arten von Marangoni-Instabilitäten. Marangoni-Instabilität erster Art wird durch den Stoffübergang von grenzflächenaktiven Substanzen ausgelöst. Wenn in dünnen Filmen die Phasengrenze aufgrund von Grenzflächenkonvektion deformiert wird, spricht er von der zweiten Art. Die dritte Art bezeichnet den Fall von in der Phasengrenze auftretenden Schubspannungen.

Diese Komplexität in der Erscheinungsform macht eine theoretische Beschreibung des Stofftransports in Folge von Grenzflächenkonvektion schwierig. In der Literatur sind zwar eine Vielzahl von halb-empirischen und empirischen Gleichungen für den Stofftransportkoeffizienten zu finden [104, 74, 41, 76], doch beschreiben diese oft nur spezielle Stoffsysteme oder Geometrien.

Auch die Vorhersage, ob mit dem Auftreten von Grenzflächenkonvektion zu rechnen ist, ist ebenfalls

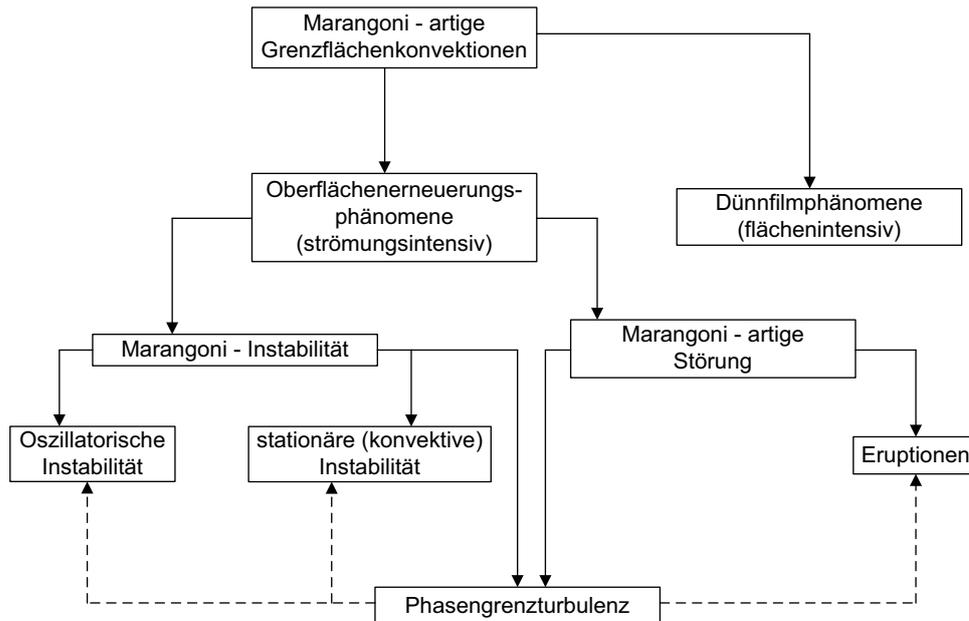


Abbildung 1.1: Klassifizierung der Marangonikonvektion nach Sawistowski [79, 78].

immer noch schwierig und keinesfalls zuverlässig. Analysen, die auf eine lineare Stabilitätsanalyse zurückgreifen, hier ist als bekannteste die von Sternling und Scriven [89] zu nennen, führen genauso oft zu richtigen wie zu falschen Aussagen [104].

Aus diesen Gründen wird bei den Auslegungsberechnungen der Einfluss von Grenzflächenkonvektion immer noch vernachlässigt, obwohl diese bei allen Transportvorgängen, bei denen Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten auftreten, wie z.B. bei der flüssig/flüssig Extraktion, eine Rolle spielt und den Stofftransport um den Faktor zwei bis acht erhöhen kann [88, 92].

In dieser Arbeit soll die Wechselwirkung der Grenzflächenkonvektion mit anderen Transportmechanismen, wie freier und erzwungener Konvektion, untersucht werden. Die Untersuchungen werden an den beiden flüssig/flüssig Systemen Wasser - flüssiges  $\text{CO}_2$  und Wasser - Aceton - Toluol, welches das Standardtestsystem für die Extraktion ist [66], durchgeführt.

Zunächst werden die Untersuchungen am ruhenden Einzeltropfen durchgeführt. Die gemessenen Daten werden dann mit einer Modellierung verglichen. Bildgebende Verfahren, wie das Schlierenverfahren und Tracer-Verfahren, werden eingesetzt, um den Stofftransport zu visualisieren und die Strömungsverhältnisse im Tropfen aufzuzeigen. Über die Bestimmung eines dynamischen Grenzflächenexzesses wird versucht, die Vorhersage des Auftretens von Grenzflächenkonvektion zu ermöglichen.

Des Weiteren wird in diesem Teil der Arbeit der Einfluss der Dichtedifferenz auf die dynamische Grenzflächenspannung untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Untersuchungen auf den bewegten Einzeltropfen ohne Stofftransport ausgeweitet. In einem zweiten Schritt wird dann der Stofftransport während des Falls betrachtet. Dabei wird ebenfalls auf den Einfluss von Tropfenbildung und -koaleszenz eingegangen.

In allen Untersuchungen wird speziell der Einfluss des Drucks und die Anwesenheit eines Tensids betrachtet.

## 2 Theoretische Grundlagen

Im Allgemeinen versteht man unter Stofftransport den Transport einer oder mehrerer Komponenten einer Mischung innerhalb einer Phase oder sogar über die Phasengrenze hinaus.

Wird nur der Transport in einer Phase bis zur Phasengrenze betrachtet, spricht man von Stoffübergang. Soll auch der Durchgang aus der einen Phase durch die Phasengrenze in die andere Phase einbezogen werden, ist hier von Stoffdurchgang die Rede.

Auslösende Kräfte für den Stofftransport können Konzentrations-, Temperatur- oder Druckgradienten sein. Da in den meisten Fällen ein Konzentrationsgradient maßgeblich für den Transport ist, soll nur diese treibende Kraft im Folgenden betrachtet werden.

Prinzipiell kann der Stofftransport in zwei Klassen eingeteilt werden: Diffusion und konvektiver Stofftransport.

Der diffusive Stofftransport beruht dabei auf der selbständigen Bewegung der Moleküle, die bestrebt sind, einen Konzentrationsausgleich herbeizuführen. Der Stofftransport in Folge von Diffusion kann dabei im stationären Fall allgemein durch

$$\dot{n} = - \left( \frac{\partial Dc}{\partial x} + \frac{\partial Dc}{\partial y} + \frac{\partial Dc}{\partial z} \right) \quad (2.1)$$

und in eine Raumrichtung bei konstantem Diffusionskoeffizienten mit dem ersten Fick'schen Gesetz

$$\dot{n} = -D \frac{dc}{dy} \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Dieses besagt, dass sich der Stoffstrom proportional zum Konzentrationsgradienten verhält [8, 13]. Die Proportionalitätskonstante ist der molekulare Diffusionskoeffizient  $D$ .

Den instationären Fall beschreibt allgemein die folgende Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c) \quad (2.3)$$

und für den Fall eines konstanten Diffusionskoeffizienten im eindimensionalen Fall das zweite Fick'sche Gesetz [8, 13]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (2.4)$$

Unter konvektivem Stofftransport versteht man den Transport aufgrund von Bewegung, die nicht durch die Eigenbewegung der Moleküle hervorgerufen ist. Hier kann der Stofftransport weiter untergliedert werden:

Ist der Transport durch Dichtegradienten hervorgerufen, so spricht man von freier Konvektion. Wird die Teilchenbewegung jedoch von äußeren Einwirkungen hervorgerufen, nennt man dies erzwungene Konvektion.

Für den konvektiven Stofftransport wird im Allgemeinen folgender phänomenologische Ansatz gewählt:

$$\dot{n} = \beta \Delta c. \quad (2.5)$$

Der Stofftransport ist hierbei proportional zum treibenden Konzentrationsgefälle mit der Proportionalitätskonstanten  $\beta$ , dem Stofftransportkoeffizienten.

Dieser Stofftransportkoeffizient wird mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes [8] definiert. Da der diffusive Anteil an der Phasengrenze proportional zum Konzentrationsgradienten und damit auch näherungsweise proportional zur Konzentrationsdifferenz ist, ist hier der konvektive Stoffstrom gleich dem diffusiven. Daraus ergibt sich die Definition des Stofftransportkoeffizienten [8]

$$\beta = \frac{-D \frac{dc}{dy} \Big|_{\text{Phasengrenze}}}{\Delta c}. \quad (2.6)$$

In dieser Arbeit beschreibt der Begriff Stoffübergang den Transport von der Phasengrenze in die Kernphase und wird durch den Stofftransportkoeffizienten  $\beta$ , wie er in Gleichung (2.6) definiert ist, beschrieben. Neben dem Begriff Stoffübergang wird synonym auch der allgemeine Begriff Stofftransport in dieser Arbeit verwendet, der dann ebenfalls den vorher beschriebene Transport beschreibt. Im Allgemeinen wird in dieser Arbeit außerdem nur der innere Stoffübergang, d. h. in der Tropfenphase, betrachtet. Dies wird jedoch in Abschnitt 5.2.1 noch einmal ausführlich erläutert.

## 2.1 Stofftransporttheorien

In der Literatur sind im Wesentlichen drei Theorien zu finden [8, 16, 13]:

1. Filmtheorie
2. Grenzschichttheorie
3. Penetrations- und Grenzflächenenerneuerungstheorie.

### 2.1.1 Die Filmtheorie

In der Filmtheorie, die auf die Arbeit von Lewis und Whitman zurückgeht [58], wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport von einem ruhenden festen Stoff oder einer Flüssigkeitsoberfläche auf einen fließenden Stoff nur in einem dünnen Film  $\delta$  an der Phasengrenze stattfindet. Die Konzentration und die Geschwindigkeit ändern sich hier nur in dem Film in einer Raumrichtung und sind unabhängig von der Zeit und den anderen Raumrichtungen [8, 16]. Unter den zusätzlichen Annahmen, dass ein konvektiver Strom zu vernachlässigen ist und von einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten ausgegangen werden kann, entspricht das Konzentrationsprofil im Film einer Geraden.

Bei Verschwinden der Konvektion an der Phasengrenze entspricht der konvektive Transport dem diffusiven, so dass der Stofftransportkoeffizient wie folgt berechnet werden kann [8]

$$\beta = \frac{D}{\delta}. \quad (2.7)$$

Da jedoch die Filmdicke  $\delta$  meist nicht bekannt ist, kann der Stofftransportkoeffizient nach dieser Gleichung kaum bestimmt werden.

### 2.1.2 Die Grenzschichttheorie

Analog zur Filmtheorie geht auch die Grenzschichttheorie davon aus, dass der Stofftransport nur in einem dünnen Film abläuft. Hier können das Konzentrations- sowie das Geschwindigkeitsprofil jedoch in alle Raumrichtungen variieren. Da in den meisten Fällen die Änderung der Konzentration in einer Raumrichtung wesentlich größer als in die anderen Richtungen ist, kann auch hier eine ein-dimensionale Betrachtung durchgeführt werden. In der Praxis ist es dabei meist ausreichend genau, einen mittleren Stofftransportkoeffizienten zu bestimmen und zu verwenden. [8, 19, 81]

Dieser Stofftransportkoeffizient wird mit Hilfe der Grenzschichttheorie meist aus empirischen Beziehungen gewonnen, die die Sherwood-, Reynolds- und Schmidt-Zahl beinhalten [16].

### 2.1.3 Die Penetrationstheorie und die Oberflächenerneuerungstheorie

Im Gegensatz zur Film- und zur Grenzschichttheorie geht die Penetrationstheorie nicht von stationären Verhältnissen aus. Die Penetrationstheorie wurde von Higbie [37] an Blasen entwickelt. Basierend auf dem zweiten Fick'schen Gesetz ergibt sich der Stofftransportkoeffizient zu [37]

$$\beta = 2 \frac{D}{\pi \theta} . \quad (2.8)$$

In Gleichung (2.8) steht  $\theta$  für die Kontaktzeit. Die Kontaktzeit wird dabei aus der Fallgeschwindigkeit und dem Durchmesser einer Blase berechnet.

$$\Theta = \frac{d}{v} \quad (2.9)$$

Mit Hilfe dieser Darstellung konnte also der experimentellen Erfahrung Rechnung getragen werden, dass ein Stofftransportkoeffizient nach der Filmtheorie durch kurze Kontaktzeiten erhöht werden kann [8].

Die Oberflächenerneuerungstheorie nach Dankwerts [22] stellt eine Erweiterung der Penetrationstheorie dar. Dankwerts führte eine Kontaktzeitverteilung in die Penetrationstheorie ein, da sich die Kontaktzeit in einem Apparat zeitlich und räumlich ändern kann.

Beiden Theorien, der Penetrations- sowie der Oberflächenerneuerungstheorie, ist gemein, dass sowohl die Kontaktzeit als auch die Verteilung derselben schwer zugänglich sind und deshalb beide Theorien in der Praxis nur bedingt anwendbar sind.

Zum Verständnis der Stofftransportvorgänge tragen diese Theorien jedoch maßgeblich bei.

## 2.2 Modelle zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten in Tropfen

Zur Berechnung der Stofftransportkoeffizienten in Tropfen sind in der Literatur eine Vielzahl von Ansätzen zu finden, die alle auf den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Theorien basieren. Diese Ansätze lassen sich wiederum nach den hydrodynamischen Bedingungen im Tropfen unterscheiden [55].

1. Die Tropfeninnenphase befindet sich in Ruhe. Der Stofftransport findet durch reine Diffusion statt. Dieser Fall wird auch als stagnierender Tropfen bezeichnet.

2. Die Tropfeninnenphase wird durch äußere Umströmung oder den Stofftransport selbst in Zirkulation versetzt, so dass von innerer Zirkulation die Rede ist.
3. Der Tropfen sowie seine Innenphase werden durch die äußere Umströmung oder den Stofftransport in Oszillation versetzt. Hier spricht man von oszillierenden Tropfen.

### 2.2.1 Der stagnierende Tropfen

Im Falle des stagnierenden Tropfens liegt ein rein diffusiver Transportprozess vor. Bei der Annahme, dass kein Transportwiderstand in der Umgebungsphase existiert, der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist und die Oberfläche eine konstante Konzentration besitzt, kann der Stofftransportkoeffizient aus der Lösung der instationären Diffusionsgleichung (2. Fick'sches Gesetz, Gleichung (2.4)) berechnet werden [20].

$$\beta_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[ \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -\frac{4n^2\pi^2 D_d t}{d^2} \right) \right]. \quad (2.10)$$

Bei Stofftransportwiderständen in beiden Phasen ergibt sich der Stofftransportkoeffizient nach Gröber [28] zu

$$\beta_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[ 6 \sum_{n=1}^{\infty} B_{G,n} \exp \left( -\frac{4\lambda_{G,n}^2 D_d t}{d^2} \right) \right]. \quad (2.11)$$

Die Eigenwerte  $B_{G,n}$  und  $\lambda_{G,n}$  können dem Artikel von Elzinga und Banhero [26] entnommen werden. Für den Fall langer Kontaktzeiten ist der erste Summand in Gleichung (2.10) dominierend, so dass bei der Betrachtung nur dieses Terms ein Grenzwert für den Stofftransportkoeffizient hergeleitet werden kann.

$$\beta_d \simeq \frac{2\pi^2}{3} \frac{D_d}{d} \quad \text{oder} \quad Sh_d \simeq 6.58. \quad (2.12)$$

Gegen den gleichen Grenzwert läuft die Gleichung von Gröber für den Fall des nicht existierenden äußeren Widerstandes und langer Kontaktzeiten.

### 2.2.2 Der zirkulierende Tropfen

Im Falle eines innen zirkulierenden Tropfens wurde von Kronig und Brink [54] bei vernachlässigbar kleinem Transportwiderstand in der Umgebung eine Gleichung zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten im Tropfen hergeleitet. Sie legten das Strömungsprofil von Hadamard [31] und Rybziński [77] für die Strömung im Tropfen zu Grunde. Dieses Strömungsprofil wurde von Hadamard und Rybziński unabhängig voneinander entwickelt, indem sie die Stokes'sche Strömungsfunktion für die Außen- und Innenströmung für so kleine Geschwindigkeiten ansetzten, dass die quadratischen Terme vernachlässigt werden konnten ( $Re \rightarrow 0$ ). Kronig und Brink [54] ersetzten in ihrem Modell die physikalischen Eigenschaften in der Strömungsfunktion durch eine Konstante und benutzten diese verallgemeinerte Strömungsfunktion zur Herleitung des Stofftransportkoeffizienten.

$$\beta_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[ \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp \left( -\frac{64\lambda_n D_d t}{d^2} \right) \right]. \quad (2.13)$$

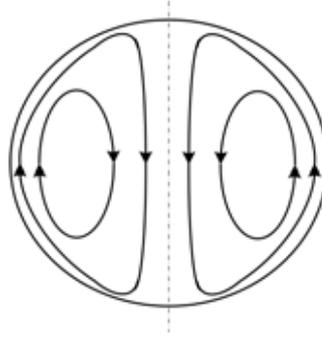


Abbildung 2.1: Strömungsprofil im Tropfen nach Hadamard [31] und Rybziński [77].

Tabelle 2.1: Parameter für Gleichung (2.13) nach Heertjes et al. [33].

n	$B_n$	$\lambda_n$
1	1.33	1.678
2	0.6	8.48
3	0.36	21.1
4	0.35	38.5
5	0.28	63
6	0.22	89.8
7	0.16	123.8

Die Eigenwerte  $B_n$  und  $\lambda_n$  können ebenfalls dem Artikel von Elzinga und Banchemo [26] entnommen werden. Eine größere Zahl von Werten ist jedoch bei Heertjes et al. [33] zu finden. Auch für diesen Fall lässt sich aus Gleichung (2.13) der Grenzfall für lange Kontaktzeiten unter Verwendung der Eigenwerte von Heertjes et al. [33] herleiten, indem nur der erste Term der Summe betrachtet wird.

$$\beta_d \simeq 17.9 \frac{D_d}{d} \quad \text{oder} \quad Sh_d \simeq 17.9. \quad (2.14)$$

Calderbank und Korchinski [18] schlugen einen alternativen Ansatz vor. Sie postulierten einen Verstärkungsfaktor  $R$  für den molekularen Diffusionskoeffizienten, in dem sich alle Innenströmungen niederschlagen. Aus ihren Ergebnissen erhielten sie folgende empirische Beziehung

$$\beta_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[ 1 - \left( 1 - \exp \left( -\frac{4\pi^2 R D_d t}{d^2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.15)$$

mit dem dimensionslosen Verstärkungsfaktor  $R = 2.25$ . Das Modell von Kronig und Brink [54] wird durch diese empirische Gleichung sehr gut wiedergegeben.

### 2.2.3 Der oszillierende Tropfen

Für oszillierende Tropfen sind in der Literatur zwei unterschiedliche Modellvorstellungen zu finden [55]: