



Alexander Grahn

**Strömungsinstabilitäten bei Stoffübergang
und chemischer Reaktion an der ebenen
Grenzfläche zwischen zwei nicht
mischbaren Flüssigkeiten**



Wissenschaftlich-Technische Berichte
FZR-417
Januar 2005

Alexander Grahn

**Strömungsinstabilitäten bei Stoffübergang und
chemischer Reaktion an der ebenen Grenzfläche
zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten**

Bibliothek FZ Rossendorf



01276718



Forschungszentrum
Rossendorf

Strömungsinstabilitäten bei Stoffübergang und chemischer Reaktion an der ebenen Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden
vorgelegt von

Alexander Grahn,
geboren am 9. Juni 1969 in Wolfen

Dresden, 2004

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. N. A. Adams
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. F.-P. Weiß
 Prof. Dr.-Ing. N. Mollkopf
 Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stichlmair
verteidigt am 23. November 2004 in Dresden

Inhalt

1	Einleitung	6
2	Instabilität fluider Systeme	8
2.1	Allgemeines	8
2.2	Extern aufgeprägte Temperatur- und Konzentrationsgradienten	10
2.2.1	Rayleigh-Bénard-Instabilität	10
2.2.2	Dichtegetriebene Konvektion in mehrschichtigen Systemen	11
2.2.3	Fingerstrukturen und doppeldiffusive Instabilität	12
2.2.4	Marangoni-Instabilität	17
2.3	Instabilität beim Flüssig-flüssig-Stoffübergang	19
2.3.1	Grenzflächenspannungsgetriebene Instabilität (Marangoni-Typ)	19
2.3.2	Dichtekonvektion (Rayleigh-Bénard-Typ)	22
2.3.3	Einfluss chemischer Reaktionen auf das Stabilitätsverhalten	24
2.3.4	Stabilitätsanalysen	24
3	Quantitative Aspekte des Flüssig-flüssig-Stoffaustauschs	29
3.1	Definition des Stoffübergangs- und des Stoffdurchgangskoeffizienten	29
3.2	Stoffübergangsmessungen	30
3.3	Stoffübergangstheorien	32
4	Stoffübergangsexperimente	38
4.1	Horizontal ausgedehnte Grenzfläche	38
4.2	Kapillarspalt	38
4.2.1	Spaltgeometrie	39
4.2.2	Befüllungsvorrichtung	39
4.2.3	Visualisierung	40
4.2.4	Versuchsergebnisse	41
5	Die Transportgleichungen im Kapillarspalt	52
5.1	Die Bewegungsgleichungen im Kern der Flüssigphasen	52
5.1.1	Boussinesq-Approximation	52
5.1.2	Die Strömung im Kapillarspalt	53
5.1.3	Wirbeltransport- und Poissongleichung	55
5.2	Die Bewegungsgleichungen an der ebenen Phasengrenze	56
5.2.1	Grenzflächenrheologische Eigenschaften	56
5.2.2	Das Spannungsgleichgewicht an der Phasengrenze	59
5.2.3	Die Wirbeltransportgleichung an der Phasengrenze	62

5.3	Die Stoff- und Wärmetransportgleichungen	63
5.3.1	Transportgleichungen im Kapillarspalt	63
5.3.2	Transportgleichungen an der Phasengrenze	65
6	Numerische Behandlung der Transportgleichungen	68
6.1	Die Diskretisierung des Rechengebiets	68
6.2	Die Diskretisierung der Differenzialgleichungen	69
6.2.1	Die Behandlung der Zeitableitung aller Transportgleichungen . . .	69
6.2.2	Die Wirbeltransportgleichung in den Kernphasen	70
6.2.3	Die Poissongleichung	74
6.2.4	Das Geschwindigkeitsfeld	75
6.2.5	Stoff- und Wärmetransportgleichungen in den Kernphasen	75
6.2.6	Stofftransportgleichung an der Phasengrenze	81
6.2.7	Wärmetransportgleichung an der Phasengrenze	84
6.2.8	Die Wirbeltransportgleichung an der Phasengrenze	85
6.3	Diskretisierung der Rand- und Anfangsbedingungen	88
6.3.1	Horizontale Ränder	88
6.3.2	Phasengrenze	89
6.3.3	Vertikale Ränder	89
6.3.4	Anfangsverteilungen	91
6.4	Lösung der impliziten Diskretisierungsgleichungen	94
6.4.1	Lösungsschritte	94
6.4.2	Lösung der Gleichungssysteme	96
6.5	Visualisierung der Konzentrations- und Temperaturverteilungen	99
7	Überprüfung des diskretisierten Modells und seiner Implementierung	102
7.1	Stationärer eindimensionaler Transport durch Konvektion und Diffusion .	103
7.1.1	Konstruktion des Testfalls	103
7.1.2	Wirbelstärke	103
7.1.3	Konzentration und Temperatur	105
7.2	Eindimensionale Ausgleichsvorgänge durch Diffusion	107
7.2.1	Wirbelstärke	107
7.2.2	Gekoppelter Stoff- und Wärmetransport	111
8	Verwendete Stoffsysteme und ihre Eigenschaften	115
8.1	Wasser/Aceton/Toluol	115
8.2	Wasser/Essigsäure/Cyclohexan	120
8.3	Natronlauge/Essigsäure/Cyclohexan	123
8.4	Kalorimetrie	125
9	Numerische Untersuchungen	127
9.1	Dichte- und Marangoni-Instabilität	127
9.2	Reine Marangonikonvektion	132
9.3	Einfluss der Konzentration der Übergangskomponente	139

9.4 Thermische Effekte	142
9.5 Stoffübergang mit exothermer Grenzflächenreaktion	143
10 Zusammenfassung	155
Verwendete Symbole	159
Literaturverzeichnis	162
Danksagung	172

1 Einleitung

Der Stofftransport über die Grenzfläche nicht mischbarer Flüssigkeiten bildet die Grundlage zahlreicher Verfahren der Stofftrennung und -umwandlung. Der Flüssig-flüssig-Stoffaustausch wird als Extraktion bezeichnet, wenn er auf der unterschiedlichen Verteilung des übergehenden Stoffes zwischen den flüssigen Phasen beruht. Die Extraktion zeichnet gegenüber thermischen Verfahren, z. B. der Destillation, aus, dass sie keine Überführung von Mischungsbestandteilen in den gasförmigen Aggregatzustand erfordert, weshalb sie mit wesentlich geringerem Energieaufwand verbunden ist. Sie ist außerdem dort sinnvoll, wo Mischungen von Einzelkomponenten mit ähnlichen Siedetemperaturen oder temperaturempfindliche Zielsubstanzen eine destillative Trennung verbieten.

Die übergehende Komponente kann beim Austausch zwischen den Phasen einer chemischen Umwandlung unterliegen. In den letzten Jahrzehnten hat diese so genannte Reaktivextraktion enorm an Bedeutung gewonnen. Als Beispiele sollen die Metallsalzeextraktion zur Gewinnung von Metallen [8] und neuere Verfahren zur Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen [31] genannt werden. Im Zuge dieser Entwicklung weitete sich die Anwendung des reaktiven Flüssig-flüssig-Stoffaustauschs auf Bereiche aus, in denen es nicht primär um die Abtrennung von Wertsubstanzen aus Mischungen geht. Es hat sich gezeigt, dass Ausbeute und Selektivität chemischer Synthesen deutlich gesteigert werden können, wenn an Stelle homogener Reaktionen Mehrphasenreaktionen verwendet werden [102, 114]. Oftmals sind die gewünschten Produkte Ergebnis eines reversiblen Reaktionsschritts, dessen mögliche Ausbeute bei einphasigen Prozessen von der Lage des chemischen Gleichgewichts bestimmt wird. Mit Hilfe einer sorgfältig ausgewählten, zweiten flüssigen Phase werden die gewünschten Zwischenprodukte unter Nichtgleichgewichtsbedingungen von der Reaktionsmasse abgetrennt, sodass die Beschränkung durch das chemische Gleichgewicht umgangen werden kann. Außerdem werden mögliche Folgereaktionen unterbunden, die zur Zersetzung von Zwischenprodukten führen.

Trotz des großen Anwendungspotenzials ist eine exakte Auslegung von Apparaten zur extraktiven Stofftrennung und Synthese z. Z. noch nicht möglich. Hierfür ist die experimentelle Bestimmung oder die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor zwischen Stoffstrom und treibendem Konzentrationsunterschied erforderlich. Die Erstellung eines einfachen Berechnungskonzepts wird – wie auch die Übertragbarkeit experimentell bestimmter Stoffübergangskoeffizienten in Modellapparaten – durch hydrodynamische Instabilitäten an der Grenzfläche und im Volumen der miteinander in Kontakt stehenden Phasen erschwert. Solche spontanen Konvektionsströmungen werden durch veränderliche Stoffeigenschaften bei Wärme- und Stofftransportvorgängen und daraus resultierenden Kraftwirkungen hervorgerufen. Sie sorgen für einen verstärkten Transport der Übergangskomponenten über die Phasengrenze und zu einer besseren Durchmischung der Phasen. Chemische Reaktionen an der Phasengrenze stellen zusätzliche Quellen oder Senken von Wärme und Stoff dar, die die Ausbildung von Instabilitäten

fördern. Die mathematische Behandlung des Flüssig-flüssig-Stoffübergangs wird dadurch zusätzlich erschwert.

Bisherige Arbeiten untersuchten vorwiegend den Einfluss des Stofftransports auf das Geschehen an der Phasengrenze. Sie hatten das Ziel, Kriterien zur Vorhersage von Instabilitäten zu finden [17] oder auf Grundlage angenommener Strömungszustände an der Phasengrenzfläche den Stoffübergangskoeffizienten vorauszuberechnen [101]. In realen Stoffsystemen wird jedoch eine Vielzahl unterschiedlichster Strömungsformen mit z. T. stark zeitabhängigem Charakter beobachtet, die infolge des gleichzeitigen Transports von Wärme und Stoff sowie der kombinierten Wirkung verschiedener Instabilitätsmechanismen entstehen. Daher besitzen die aufgestellten analytischen Berechnungsmodelle nur eingeschränkte Gültigkeit; sie können immer nur ausgewählte Teilphänomene betrachten.

Der Komplexität der beteiligten Transportvorgänge ist deshalb nur mit Hilfe numerischer Methoden und leistungsfähiger Computer beizukommen. Der schnellen Entwicklung der Rechentechnik ist es zu verdanken, dass immer kompliziertere Aufgabenstellungen, wie die komplette Auslegung und Optimierung strömungstechnischer und verfahrenstechnischer Anlagen, ohne den Aufbau kostspieliger Modellanlagen bearbeitet werden können.

Einen Beitrag in dieser Richtung leistet die vorliegende Arbeit auf dem Gebiet des Flüssig-flüssig-Stoffübergangs. Es wurden experimentelle und numerische Untersuchungen an einer einfachen Versuchsgeometrie, dem Kapillarspalt, durchgeführt. Verschiedene Stoffe wurden über die annähernd ebene Grenzfläche zwischen der organischen und der wässrigen Phase ausgetauscht. Dabei wird der noch wenig erforschte Effekt der Wärmefreisetzung durch eine exotherme chemische Reaktion an der Phasengrenze näher beleuchtet. Bei den Laborexperimenten lag das Hauptaugenmerk auf der Beschreibung der Phänomenologie der Konvektionsstrukturen und ihrer räumlichen und zeitlichen Entwicklung. Die numerische Behandlung des Stoffübergangs geht der Frage nach, ob durch Lösung der bekannten Differenzialgleichungen des Stoff-, Wärme- und Impuls- transports die beobachteten Konvektionsstrukturen abgebildet und realistische Stoffübergangszahlen berechnet werden können. Die Verhältnisse im Kapillarspalt und an der Phasengrenze, von der die hydrodynamischen Instabilitäten ausgehen, erfordern die Aufstellung modifizierter Transportgleichungen. Ihre Herleitung, die Aufbereitung durch ein numerisches Verfahren und die Formulierung geeigneter Randbedingungen werden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit dargestellt.

2 Instabilität fluider Systeme

2.1 Allgemeines

Die Erhaltungsgleichungen der Fluidodynamik gestatten stationäre Lösungen für eine Reihe einfacher Strömungen, beispielsweise die Strömung zwischen parallelen Platten, im Spalt zwischen zwei rotierenden Zylindern oder in Rohren. Solche Strömungen existieren jedoch nur in einem relativ engen Parameterbereich. Bei Überschreitung bestimmter kritischer Werte dieser Parameter werden sie instabil, d. h. sie sind nicht mehr in der Lage, kleine Störungen, denen jedes physikalische System unterliegt, auszugleichen. Die stationäre Geschwindigkeitsverteilung ist dann keine zulässige Lösung der Erhaltungsgleichungen mehr und wird zugunsten einer instationären Lösung aufgegeben.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Instabilitäten, die durch den Transport von Stoff und Wärme angefacht werden. Das setzt die Existenz von Gradienten der Temperatur und der Stoffkonzentration voraus. Systeme, in denen solche Gradienten vorliegen, befinden sich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Sie sind bestrebt, die Gleichverteilung von Temperatur und Konzentration wieder herzustellen. Zunächst werden Temperatur- und Konzentrationsausgleich durch Leitung und Diffusion bewerkstelligt. Verschiedene Stoffeigenschaften, wie Dichte und Viskosität sind jedoch Funktionen der Temperatur und der Zusammensetzung; Zustandsgleichungen beschreiben diese Abhängigkeiten. Temperatur- und Konzentrationsgradienten haben deshalb Gradienten von Dichte, Viskosität und anderen Stoffeigenschaften zur Folge. Lokale Dichteunterschiede aber erzeugen im Schwerfeld der Erde Kraftwirkungen auf das Fluid und können ohne äußere mechanische Anregung Konvektionsströmungen auslösen. Der Transport von Wärme und Stoff erfolgt dann nicht mehr ausschließlich durch molekulare Austauschvorgänge. Vielmehr werden Wärme und Stoff konvektiv mit dem strömenden Medium transportiert.

Hydrodynamische Instabilitäten sind Folge der Kopplung zwischen Impuls-, Stoff- und Wärmetransport. Die Kopplung erfolgt bei einsetzender Instabilität über die Fluideigenschaften und bei manifester Konvektion außerdem über das Geschwindigkeitsfeld. Die beschreibenden Differenzialgleichungen sind nichtlinear und gekoppelt, in ihren Termen treten Produkte der Transportgrößen auf, weshalb geschlossene Lösungen nur in wenigen Spezialfällen möglich sind.

Das Standardverfahren zur theoretischen Behandlung hydrodynamischer Instabilitäten ist die lineare Stabilitätsanalyse. Sie untersucht das fluide System am Übergang von einem stationären in einen instationären, zeitabhängigen Zustand. Sie bestimmt dabei die Reaktion des Systems auf kleine Störungen, das sog. Randstabilitätsverhalten (*marginal stability*). Zu diesem Zweck wird in die Differenzialgleichungen die Summe aus stationärer Lösung plus einer differentiellen Störung eingesetzt. Man vernachlässigt jetzt alle Terme, die Produkte differentieller Größen enthalten. Auf diese Weise erhält man linearisierte Transportgleichungen, die einer analytischen Lösung viel leichter zugänglich sind. Unter

Berücksichtigung der Randbedingungen (Beschaffenheit der Systemränder) wird nun ermittelt, ob diese Störungen mit fortschreitender Zeit wachsen oder abklingen. Ein System wird als stabil gegenüber einer Störung bestimmter Wellenlänge (Fouriermode) bezeichnet, wenn ihre Amplitude mit der Zeit kleiner wird und instabil, wenn sie anwächst.

Die Zeitabhängigkeit der Störungen hat die Form $\exp(pt)$, wobei p i. Allg. eine komplexe Größe $p^{(r)} + i \cdot p^{(i)}$ ist und $p^{(r)} = 0$ den Zustand der Randstabilität kennzeichnet. Je nachdem wie anfänglich infinitesimale Störungen bei Überschreitung kritischer Parameterwerte wachsen, unterscheidet man zwei Arten des Randstabilitätsverhaltens. Ist der Imaginärteil $p^{(i)}$ gleich null, spricht man von monotoner Instabilität; die Amplitude der Störung würde aperiodisch wachsen. Ist er von null verschieden, entwickelt sich die Störung mit oszillatorisch wachsender Amplitude und man spricht von oszillatorischer Instabilität. Der erste Fall äußert sich durch ein stationäres Muster von Konvektionszellen, der letztere u. a. durch wandernde Konvektionsstrukturen.

Reale Systeme sind dissipativ, d. h. dass Störungen nicht unendlich wachsen können. Vielmehr gehen die Systeme in einen neuen stationären oder oszillatorischen, d. h. zeitabhängigen Zustand endlicher Amplitude über, bei dem die freigesetzte potenzielle Energie durch die innere Reibung des Fluids dissipiert wird. Mit wachsender Triebkraft, z. B. dem angelegten Temperaturgradienten, kann ein System mehrere solcher Zustände [46] durchlaufen. Die verschiedenen Konvektionsstrukturen in denen sich die Strömung abhängig von der Triebkraft und den Fluideigenschaften organisiert, werden deshalb auch als dissipative Strukturen [32] bezeichnet. Eine Systematisierung dieser Strukturelektion (*Pattern selection*) in Abhängigkeit von Triebkraft und Stoffeigenschaften wurde von Krishnamurti [48] für den Fall der Rayleigh-Bénard-Konvektion (s. Abschn. 2.2.1) vorgenommen.

Für die theoretische Behandlung von Systemen, die sich im Zustand makroskopischer Störung befinden, sind nichtlineare Stabilitätsanalysen oder numerische Verfahren, wie die direkte numerische Simulation, erforderlich.

Art und Auftreten von Instabilitäten werden nachhaltig von den Bedingungen an den Systemrändern bestimmt. In einphasigen Systemen, die von festen Wandungen umgeben sind, können Instabilitäten nur über Volumenkräfte angefacht werden. Hat das System eine freie Oberfläche oder besteht es aus zwei oder mehreren Phasen, die durch Grenzflächen voneinander getrennt sind, ist eine Anfachtung darüber hinaus durch Oberflächenkräfte möglich.

Im Folgenden werden verschiedene Instabilitäten erläutert, die in ruhenden fluiden Systemen bei Wärmeleitung und Stofftransport auftreten können.

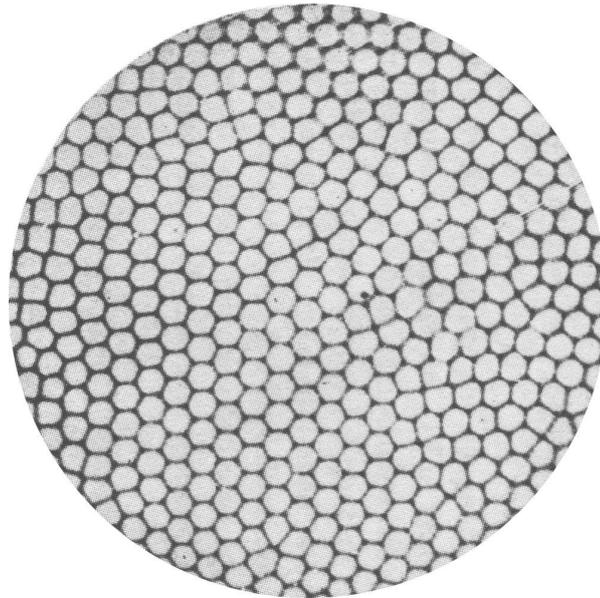


Bild 2.1: Konvektionszellen in einer dünnen, von unten beheizten Paraffinschicht, Reproduktion einer Originalaufnahme Bénards [19, S. 11]

2.2 Extern aufgeprägte Temperatur- und Konzentrationsgradienten

2.2.1 Rayleigh-Bénard-Instabilität

Die Rayleigh-Bénard-Instabilität ist die bekannteste und wohl auch am längsten theoretisch und experimentell erforschte hydrodynamische Instabilität. Sie geht auf die Experimente von Bénard im Jahr 1900 zurück und bezeichnet freie, durch Auftrieb verursachte Konvektionsvorgänge. Es wird eine horizontale Fluidschicht betrachtet, in der ein Temperaturgradient durch Beheizung von unten aufrechterhalten wird. Dieser Zustand ist potenziell instabil, denn das Fluid hat am Boden aufgrund thermischer Ausdehnung eine geringere Dichte als an der Oberseite. Das Fluid wird bestrebt sein sich umzuverteilen, um diese ungünstige Anordnung zu beheben. Der natürlichen Tendenz des Fluids wirken jedoch seine eigene Viskosität und die Wärmeleitung, die zur Aufhebung des Temperaturgradienten führt, entgegen. Der angelegte Temperaturgradient muss also einen bestimmten kritischen Wert übersteigen, bevor sich konvektive Instabilität einstellen kann. Ist der kritische Temperaturgradient einmal erreicht, setzt Auftriebsbewegung ein. Im schwach überkritischen Bereich organisiert sich die Strömung in hexagonalen Konvektionszellen, die in einem regelmäßigen Wabenmuster angeordnet sind (Bild 2.1). Bei größeren Triebkräften entarten die Zellen zu Polygonen mit unterschiedlicher Seitenanzahl; die Regelmäßigkeit des Wabenmusters geht verloren.

Die dimensionslose Rayleighzahl als Verhältnis der destabilisierenden und stabilisierenden Kräfte stellt ein Maß für die Triebkraft dieses Vorgangs dar und ist für die Beschreibung des Zustands bei einsetzender Konvektion ausreichend. Sie ist definiert

durch

$$Ra_T = \frac{gH^4\alpha\gamma}{\nu a}. \quad (2.1)$$

In ihre Berechnung gehen der Absolutbetrag g der Erdbeschleunigung, die Höhe H der Fluidschicht, der thermische Volumenausdehnungskoeffizient α , der negative Wert γ des Temperaturgradienten (Erläuterung siehe Abschnitt 2.2.3), die kinematische Viskosität ν und der Temperaturleitkoeffizient a ein.

Positive Rayleighzahlen stehen für potenziell instabile Schichtungen. Doch erst bei Erreichen des kritischen Werts setzt thermische Konvektion ein. Mit Hilfe der linearen Stabilitätsanalyse, welche für den Fall der von unten beheizten Flüssigkeitsschicht zuerst von Rayleigh durchgeführt wurde, lassen sich abhängig von den Randbedingungen verschiedene kritische Rayleighzahlen berechnen. Als mögliche Randbedingungen kommen zwei feste Wandungen, zwei freie Oberflächen und die Kombination beider in Frage. Bei zwei festen Wandungen wird beispielsweise der Wert $Ra = 1707,8$ gefunden. Einzelheiten zum Lösungsverfahren können in [19] nachgelesen werden.

2.2.2 Dichtegetriebene Konvektion in mehrschichtigen Systemen

Die dichtegetriebene Konvektion in geschichteten Systemen nicht mischbarer Fluide erfuhr in den letzten Jahren wachsende Aufmerksamkeit. Den Anstoß für ihre Untersuchung lieferte zunächst die Geologie [21, 96]. Hier wurde die thermische Konvektion an seismischen Diskontinuitäten im Erdmantel betrachtet. Geschichtete Systeme sind auch bei technischen Anwendungen anzutreffen, beispielsweise bei der Glasherstellung oder bestimmten Kristallzüchtungsprozessen in der Halbleiterindustrie.

Wird an ein System von zwei übereinanderliegenden Flüssigkeitsschichten eine inverse, d. h. zu einer instabilen Dichteverteilung führende vertikale Temperaturdifferenz angelegt, dann bilden sich im stabilen Zustand lineare Temperaturgradienten in beiden Schichten aus. Für beide Schichten lassen sich – abhängig von den thermophysikalischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Viskosität) und der Schichthöhe – individuelle Rayleighzahlen formulieren. Die Schicht, in der der Beginn der Konvektion zuerst zu erwarten ist, weil ihre Rayleighzahl als erste den kritischen Wert erreicht, wird als *kritisch* bezeichnet, die andere entsprechend als *subkritisch*. In mehrschichtigen Systemen existieren zwei unterschiedliche Kopplungsarten zwischen den Strömungen der Schichten [90] – die thermische und die mechanische oder viskose Kopplung. Bei der thermischen Kopplung heizt die kritische, in Bewegung befindliche Schicht die anfänglich ruhende subkritische Schicht durch Wärmetransport auf, bis letztere selbst kritisch wird und in Konvektion übergeht. Die Konvektionszellen, die sich beiderseits der Phasengrenze befinden und deren Rotationsachsen parallel zur ihr orientiert sind, weisen typischerweise die gleiche Drehrichtung auf. An der Phasengrenze hat dabei die zu ihr parallele Geschwindigkeitskomponente den Wert null, sodass kein Impuls über die Phasengrenze ausgetauscht wird (Bild 2.2a). Man spricht dagegen von mechanischer Kopplung, wenn die Strömung in der subkritischen Schicht durch Impulsaustausch über die Phasengrenze hinweg angetrieben wird. Die sich gegenüberstehenden Konvektionszellen drehen hier gegeneinander; die Geschwindigkeitsvektoren auf beiden Seiten der Phasengrenze zeigen in die gleiche Richtung (Bild 2.2b).

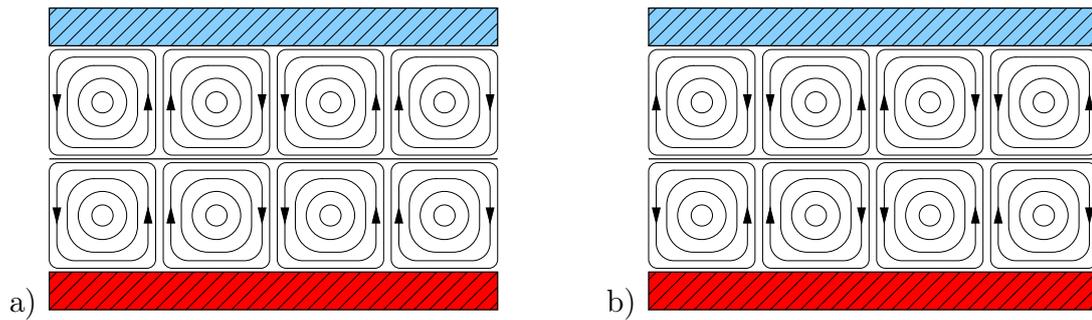


Bild 2.2: Kopplungsmechanismen bei Konvektion in zweischichtigen Systemen (schematische Darstellung), a) thermische Kopplung, b) mechanische Kopplung

Die Art der Kopplung zwischen den beiden Schichten wird im Wesentlichen durch zwei Parameter bestimmt: durch das Verhältnis der Auftriebskräfte, repräsentiert durch den Quotienten der Rayleighzahlen, und das der Viskositäten [93]. Mechanische Kopplung tritt bevorzugt in Systemen auf, bei denen die Viskositäten beider Flüssigkeiten wenig voneinander abweichen und ein merklicher Unterschied zwischen den Rayleighzahlen besteht. Bei ähnlichen Rayleighzahlen hängt die bevorzugte Kopplung vom Verhältnis der Viskositäten ab. Ist die subkritische Schicht weniger viskos als die kritische, erfolgt thermische Kopplung. Ist sie dagegen höher viskos, wird die mechanische Kopplung bevorzugt. Sind sowohl Rayleighzahlen als auch die Viskositäten beider Schichten ungefähr gleich, sind theoretisch beide Kopplungsarten möglich und oszillatorische Strömungen sind bei einsetzender Konvektion zu erwarten. Oszillatorische Instabilitäten resultieren aus einem zyklischen Umschalten zwischen beiden Kopplungsarten.

2.2.3 Fingerstrukturen und doppeldiffusive Instabilität

Finger sind eine besondere Form vertikaler, dichtegetriebener Konvektionsströmungen. Sie entstehen in Flüssigkeiten, wo eine bestimmte Temperatur- und Konzentrationsschichtung eines gelösten Stoffs, z. B. Salz, vorliegt. Finger weckten das Interesse von Ozeanologen, nachdem ihre Existenz in tropischen Meeren nachgewiesen wurde. Der Umstand, dass an ihrer Entstehung zwei Transportprozesse, nämlich von Wärme und Salz, beteiligt sind, führte zur Bezeichnung „thermohaline Konvektion“. Infolge erhöhter Verdunstung in den Tropen steigt der Salzgehalt oberflächennaher Schichten, der die Abnahme der Dichte durch Erwärmung mehr oder weniger ausgleicht. Dadurch kommt es zu einer horizontalen Schichtung, bei der wärmeres, salzreicheres Meerwasser kälteres, salzärmeres überlagert. In den Übergangszonen zwischen den beschriebenen Wasserlagen bilden sich nun eng aneinanderliegende Bereiche mit einer seitlichen Ausdehnung von wenigen Zentimetern, wegen ihrer schlanken Gestalt als Finger bezeichnet, in denen der Stoff- und Wärmeaustausch durch auf- und abwärtsgerichtete Strömung stattfinden kann. In der Draufsicht stellt sich das als ein dicht gepacktes Feld von „Waben“ mit vorzugsweise quadratischem Querschnitt dar [117].

Ein Gedankenexperiment, der sog. Salzbrunnen [105], liefert eine anschauliche Er-

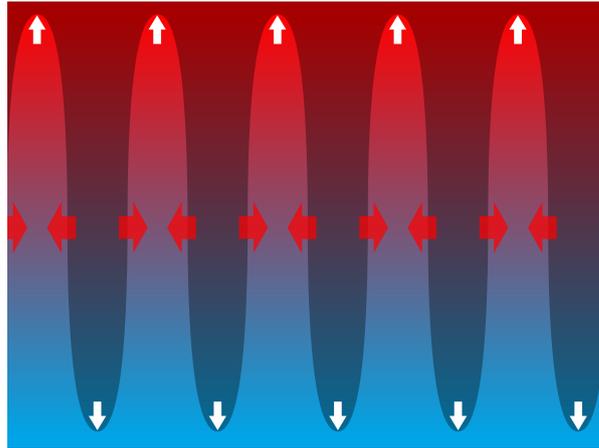


Bild 2.3: Entstehung von Salz fingern (schematische Darstellung): Die Schichtung von warmem (rot) und salzreichem Wasser (schattiert) über kaltem und salzarmem Wasser wird durch seitlichen Wärmetransport instabil.

klärung, welche Kraftwirkungen zu diesen Strömungsbewegungen führen. Ein bis auf den Meeresboden reichendes Rohr, dessen oberes Ende zunächst verschlossen ist, wird hinabgelassen und erst nach dem Absenken geöffnet, sodass darin bodennahes salzarmes Wasser aufsteigen kann. Während die Rohrwandung gegen den Transport von Salz undurchlässig ist, gestattet sie den Temperaturengleich zwischen der Umgebung und dem im Rohr befindlichen Wasser. Da das Wasser im Rohr weniger Salz enthält, wäre die Wassersäule, nachdem sie überall die Umgebungstemperatur angenommen hat, leichter und stünde deshalb höher als der lokale Meeresspiegel. Würde man nun dicht über der Meeresoberfläche in das Rohr eine Öffnung einbringen, ließe aus ihr, solange Verdunstung und Erwärmung an der umgebenden Meeresoberfläche aufrechterhalten blieben, im Rohr aufsteigendes Wasser heraus.

Nun können sich aber Salzfinger im Meer auch von allein bilden. Das liegt daran, dass der Wärmetransport um zwei Größenordnungen schneller erfolgt als der Stofftransport. Ein Wasservolumen nimmt also sehr viel schneller die Temperatur seiner Umgebung an, als sich sein Salzgehalt anpasst. Deshalb kann zwischen zwei benachbarten Volumina auch ohne physische Barriere ein deutlicher Konzentrationsunterschied herrschen, der das salzärmere Paket emporsteigen und das andere zum Ausgleich dafür absinken lässt (Bild 2.3).

Die Bildung sog. Salzfinger ist nicht auf Systeme mit Diffusion von Wärme und einem Stoff beschränkt. Es müssen nur mindestens zwei Transportvorgänge mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ablaufen, wobei der vertikale Gradient der schneller diffundierenden Größe stabilisierend und der langsamer diffundierenden destabilisierend auf die Dichteschichtung wirkt. In diesem allgemeinen Fall spricht man von doppel-diffusiver Fingerinstabilität. Turner [128], beispielsweise, schichtet eine Zuckerlösung der Dichte 1,09 über eine Kochsalzlösung von 1,10 gleicher Temperatur und beobachtet ein von der Übergangszone in beide Schichten hineinwachsendes rechteckiges Feld regelmäßig angeordneter, vertikaler Finger. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Zucker

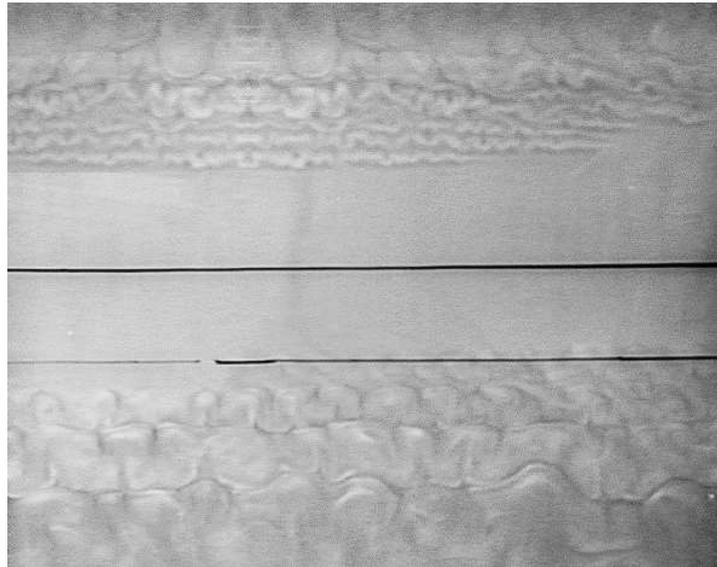


Bild 2.4: Geschichtete doppeldiffusive Instabilität in einer wässrigen Kochsalzlösung mit stabilem vertikalem Konzentrations- und instabilem Temperaturgradienten [11]

und Salz beträgt 1 zu 3.

Es gibt eine zweite Form der doppeldiffusiven Instabilität, bei der die stabilisierende Größe den kleineren Diffusionskoeffizienten besitzt [76, 127, 128]. Eine Konfiguration dieser Art ist gegeben, wenn eine Flüssigkeitsschicht mit stabilem Salinitätsgradienten, also mit nach oben hin abnehmender Salzkonzentration, von unten beheizt wird. Es entwickelt sich zunächst eine Temperaturgrenzschicht am Boden, die schließlich instabil wird und eine dünne Konvektionsschicht entstehen lässt. Diese gut durchmischte Schicht wächst mit zunehmender Beheizungsdauer bis die Temperaturgrenzschicht oberhalb der Konvektionszone die kritische Rayleighzahl erreicht. Dadurch kann sich eine weitere Konvektionszone bilden. Auf diese Weise können viele solcher Schichten entstehen; die ältesten, untenliegenden verschmelzen miteinander, neue erscheinen an der Oberseite bereits bestehender Schichten (Bild 2.4). Turbulente Durchmischung herrscht in den einzelnen Schichten, während über den Rand zur darüber befindlichen Schicht vorwiegend Wärme transportiert wird. Dadurch bleibt in jeder dieser Schichten genügend Salz zurück, um die globale stabile Dichteverteilung aufrecht zu erhalten.

Einen umfassenden Überblick zu den verschiedenen Erscheinungen doppeldiffusiver Instabilitäten, Möglichkeiten ihrer technischen Anwendung und Bedeutung für die Astrophysik und Geologie gibt [41]. Strukturbildungsprozesse wie die soeben beschriebenen sind wahrscheinlich auch an der Selbstorganisation der Materie bei der Entstehung von Zellen lebender Organismen beteiligt. Hinweise darauf geben verschiedene Experimente, bei denen die Bildung von fingerartigen Strukturen in Gelen [45] und Polymerlösungen [92] beobachtet wurde.

Die Fingerinstabilität wird wie die Rayleigh-Bénard-Instabilität durch Auftriebseffekte hervorgerufen. Diese entstehen durch Überlagerung des Temperatur- und des Konzentrationsgradienten. Folglich besteht die Rayleighzahl aus einem thermischen und einem

2.2 Extern aufgeprägte Temperatur- und Konzentrationsgradienten

solotalen Anteil:

$$Ra = Ra_T + Ra_S = \frac{gH^4}{\nu} \left(\frac{\alpha_T \gamma_T}{a} - \frac{\alpha_S \gamma_S}{D} \right). \quad (2.2)$$

Es sind α_T der thermische, α_S der solutale Volumenausdehnungskoeffizient, a , D die Diffusionskoeffizienten für Wärme und Stoff, γ_S der Konzentrations- und γ_T der negative Temperaturgradient. Die Volumenausdehnungskoeffizienten sind gegeben durch

$$\alpha_T = \frac{1}{v_0} \frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (2.3a)$$

und

$$\alpha_S = \frac{1}{v_0} \frac{\partial v}{\partial C} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C} \quad (2.3b)$$

mit v_0 dem spezifischen Volumen des reinen Lösungsmittels bei der Bezugstemperatur T_0 . Im Allg. ist der solutale Ausdehnungskoeffizient kleiner und der thermische größer als null. Die Gradienten von Temperatur T und Konzentration C entstehen durch Ableitung der entsprechenden Größe nach der nach oben gerichteten Ortskoordinate y . Angesichts typischer Werte von α_T und α_S hat man sie folgendermaßen definiert:

$$\gamma_T = -\frac{\partial T}{\partial y}, \quad (2.4a)$$

$$\gamma_S = \frac{\partial C}{\partial y}. \quad (2.4b)$$

Nach dieser Definition führt ein positiver Wert von γ_T oder γ_S zu einer positiven thermischen bzw. solutalen Rayleighzahl und damit zu einer instabilen Flüssigkeitsschicht.

Die Besonderheit der Fingerinstabilität besteht darin, dass Konvektion bei *stabiler* Dichteschichtung angefacht wird. Dichtegetriebene Konvektion kann jedoch nur auftreten, wenn die Rayleighzahl einen positiven Wert hat. In Systemen mit einer einzigen diffundierenden Spezies ist die Rayleighzahl bei stabiler Dichteschichtung stets negativ; Konvektion kann dort nicht entstehen. Die sich scheinbar gegenseitig ausschließenden Voraussetzungen stabiler Dichteschichtung und positiver Rayleighzahl sind aber in einem doppeldiffusiven System durchaus realisierbar. Im Gegensatz zur Rayleigh-Bénard-Instabilität, dem klassischen Fall thermischer Konvektion, nimmt bei der Fingerinstabilität die Temperatur nach oben hin zu. Die Größe γ_T ist demzufolge negativ, was für einen stabilisierenden Temperaturgradienten steht. Dieser überlagert den *destabilisierenden* Konzentrationsgradienten mit positivem γ_S . Eine stabile Dichteschichtung liegt vor, wenn $\alpha_T \gamma_T$ betragsmäßig größer ist als $\alpha_S \gamma_S$. Der vertikale Dichtegradient $\partial \rho / \partial y = \rho_0 (\alpha_T \gamma_T - \alpha_S \gamma_S)$ ist dann kleiner als null, d. h. die Dichte nimmt nach oben hin ab. Die Bedingung für eine stabile Dichteschichtung lautet deshalb

$$\frac{|\alpha_T \gamma_T|}{|\alpha_S \gamma_S|} > 1. \quad (2.5)$$

Konvektion ist nur bei positiver Rayleighzahl, Gl. (2.2), möglich, d. h. wenn

$$\frac{\alpha_T \gamma_T}{a} - \frac{\alpha_S \gamma_S}{D} > 0. \quad (2.6)$$

Aufgrund der Vorzeichen von α_T , α_S , γ_T und γ_S sind die Ausdrücke $\alpha_T \gamma_T$ und $\alpha_S \gamma_S$ negativ; Betragsbildung und Umstellung vorstehender Ungleichung führen deshalb zu

$$\frac{|\alpha_T \gamma_T|}{|\alpha_S \gamma_S|} < \frac{a}{D}. \quad (2.7)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2.5) und (2.7) erhält man schließlich das Fingerkriterium

$$1 < \frac{|\alpha_T \gamma_T|}{|\alpha_S \gamma_S|} < \frac{a}{D}. \quad (2.8)$$

Man erkennt, dass Konvektion bei stabiler Dichteschichtung in einem doppeldiffusiven System möglich ist, wenn nur das Verhältnis der Transportkoeffizienten größer als eins ist; der Transportkoeffizient der stabilisierenden Größe, hier der Temperatur, steht dabei im Zähler. Bei Flüssigkeiten beträgt das Verhältnis von Temperaturleitkoeffizient und Diffusionskoeffizient rund 100.

In seiner ersten theoretischen Untersuchung des Problems gibt Stern [121] für die kritische Rayleighzahl, bei der der diffusive Transport von Wärme und Stoff in den konvektiven übergeht, die Größenordnung von 10^3 an und für die horizontale Ausdehnung einer Fingerstruktur die Abschätzung

$$\lambda \approx \pi \left| \frac{4\nu a}{g\alpha_T \gamma_T} \right|^{1/4}. \quad (2.9)$$

Bei dieser Größe stellt sich Gleichgewicht zwischen den destabilisierenden diffusiven Effekten und den dissipativen viskosen Effekten ein. Breitere Finger würden die Wärmeleitung erschweren, schmalere hingegen durch die größere Reibung die Fluidbewegung unterdrücken. Für die Herleitung von Gl. (2.9) wurden bei der Stabilitätsanalyse lineare Gradienten und konstante Fluideigenschaften (Boussinesq-Approximation) angenommen. Tanny und Gotlib [123] untersuchen den Einfluss temperaturabhängiger Viskosität und Salzdiffrusivität sowie eines nichtlinearen Salinitätsgradienten. Die kritische thermische Rayleighzahl ist im Gegensatz zum Fall konstanter Stoffeigenschaften kleiner. Außerdem vergrößert sich die Wellenzahl bei einsetzender Instabilität mit der solutalen Rayleighzahl. Bei konstanten Stoffeigenschaften und linearem Salinitätsgradienten ist sie unabhängig davon.

Für die Randstabilität wird in [5] der Zusammenhang zwischen der kritischen thermischen und der vorgelegten solutalen Rayleighzahl mit

$$Ra_{T,\text{krit}} = Ra_S \frac{a}{D} + \frac{27\pi^4}{4} \quad (2.10)$$

angegeben.

2.2.4 Marangoni-Instabilität

Der italienische Physiker Marangoni erkannte, dass ein System Konvektionsbewegungen ausführen kann, wenn es über eine freie Oberfläche verfügt und darin Oberflächenspannungsgradienten vorliegen [110]. Die Oberflächenspannung ist eine temperatur- und konzentrationsabhängige Größe, sodass Gradienten durch lokale Temperatur- oder Konzentrationschwankungen entstehen. Konvektion dieser Art kann man beispielsweise an trocknenden Lackschichten oder dünnen, auf einer beheizten Unterlage befindlichen Flüssigkeitsfilmen beobachten.

Die erste theoretische Arbeit zum Marangoni-Effekt für den Fall einer von unten beheizten Flüssigkeitsschicht mit freier ebener Oberfläche stammt von Pearson [84]. Er formulierte als Erster die Marangonizahl

$$Ma_T = -\frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\gamma_T H^2}{\rho\nu a} \quad (2.11)$$

als Maß für die Triebkraft des Vorgangs. Sie stellt das Verhältnis zwischen Oberflächenspannungskräften und viskosen Kräften dar. Der Quotient $\partial\sigma/\partial T$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung σ ; γ_T ist der vertikale Temperaturgradient gemäß Gl. (2.4a), H , ρ , ν , a sind Höhe, Dichte, kinematische Viskosität und Temperaturleitkoeffizient der Fluidschicht.

Es ist offensichtlich, dass in einem System mit freier Oberfläche bei Anwesenheit von Schwerkraft sowohl Marangoni- als auch Rayleigh-Bénard-Instabilität (s. Abschn. 2.2.1) Konvektion anfachen können. Welcher Mechanismus vom System letztlich gewählt wird, hängt davon ab, ob die eine oder die andere der beiden Kennzahlen Ma_T und Ra_T größer als ihr kritischer Wert ist. Für ein gegebenes Fluid sind die Stoffeigenschaften, namentlich der Ausdehnungskoeffizient α_T , der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung $\partial\sigma/\partial T$ und die Dichte ρ , festgelegt. Wird noch der Temperaturgradient γ_T vorgegeben, verbleibt die Schichtdicke H als einziger freier Parameter zur Bestimmung von Ma_T und Ra_T ; H ist deshalb für die Wahl des Instabilitätsmechanismus maßgeblich. Unter irdischen Bedingungen existiert für jedes Fluid eine bestimmte Schichtdicke H_{Ra_T, Ma_T} , bei der Rayleigh-Bénard- und Marangoni-Instabilität von gleicher Stärke sind. H geht mit der vierten Potenz in die Berechnung von Ra_T , Gl. (2.1), aber nur mit dem Quadrat in die von Ma_T ein, sodass Ra_T mit zunehmendem H schneller als Ma_T wächst, mit abnehmendem H aber auch schneller fällt. Schichten, die dicker als H_{Ra_T, Ma_T} sind, erreichen deshalb bei Beheizung von unten zuerst die kritische Rayleighzahl und werden durch Auftriebskräfte instabil. Umgekehrt werden dünnere Schichten durch den Marangonieffekt instabil, weil dieses Mal die kritische Marangonizahl vor der kritischen Rayleighzahl erreicht wird.

Pearson stellt eine Beziehung auf, mit deren Hilfe H_{Ra_T, Ma_T} zu einem gegebenen Fluid berechnet werden kann: Aus den Definitionsgleichungen (2.11) für Ma_T und (2.1) für Ra_T erhält man durch Umstellen

$$H^2 = -\frac{\rho\nu a Ma_T}{\gamma_T (\partial\sigma/\partial T)} \quad (2.12)$$

Tabelle 2.1: Schichtdicken H_{Ra_T, Ma_T} für den Wechsel zwischen Marangoni- und Rayleigh-Bénard-Instabilität unter irdischen Bedingungen ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$) im Temperaturbereich von 20 bis 25 °C, Stoffeigenschaften nach [71, S. 32]

	$\bar{\rho} / (\text{kg m}^{-3})$	$\alpha_T / 10^{-3}$	$\partial\sigma/\partial T / (\text{mN m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$H_{Ra_T, Ma_T} / \text{cm}$
Wasser	998,11	0,236	-0,034	1,11
Toluol	864,5	1,02	-0,16	1,24
Aceton	787,45	1,55	-0,04	0,53

und

$$H^4 = \frac{\nu a Ra_T}{\gamma_T g \alpha_T}. \quad (2.13)$$

Division von Gl. (2.13) durch Gl. (2.12) liefert

$$H^2 = -\frac{Ra_T}{Ma_T} \frac{\partial\sigma/\partial T}{\rho \alpha_T g}. \quad (2.14)$$

Zur Berechnung von H_{Ra_T, Ma_T} setzt man in vorstehende Gleichung für Ra_T und Ma_T die stoffunabhängigen, kritischen Kennzahlen und für α_T , $\partial\sigma/\partial T$ und ρ die Eigenschaften des interessierenden Fluids ein. In seiner linearen Stabilitätsanalyse berechnet Pearson eine kritische Marangonzahl von $Ma = 80$. Für die kritische Rayleighzahl übernimmt er aus einer älteren Quelle ohne Nachrechnung den Wert $Ra = 571$, gibt jedoch an, dass dieser Wert unter Annahme falscher Randbedingungen errechnet wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilitätsrechnung deshalb noch einmal für den Fall der Rayleigh-Bénard-Instabilität mit denselben Randbedingungen wie in Pearsons Analyse durchgeführt. Das erfordert die Lösung eines Eigenwertproblems [19, Abschn. 12] bezüglich der Rayleighzahl Ra . Als Lösungsmethode wurde das Schießverfahren [93, 132] gewählt. Unter den Bedingungen einer freien Oberfläche mit verschwindender erster Ableitung der Temperaturstörung und eines festen, unteren Randes mit Haftbedingung und verschwindender Temperaturstörung findet man für die kritische Rayleighzahl den Wert $Ra = 669$. Bei vielen Flüssigkeiten findet der Wechsel des Instabilitätsmechanismus bei Schichtdicken von ca. einem Zentimeter statt. Tabelle 2.1 enthält einige Beispiele für H_{Ra_T, Ma_T} , sowie die bei der Berechnung verwendeten Stoffeigenschaften.

Nach Revision der Versuche Bénards kam Pearson zu dem Schluss, dass Bénard seine Beobachtungen irrtümlich für dichtegetriebene Konvektion gehalten haben muss, denn Versuchsaufbau und -bedingungen deuten auf den grenzflächenspanungsgetriebenen Instabilitätsmechanismus hin: Er führte seine Versuche an dünnen, weniger als ein Millimeter starken Paraffinschichten durch, die auf einer beheizten Metallplatte auf-lagen und eine freie Oberfläche hatten. Folglich dürften die von ihm beobachteten Strömungsphänomene mit großer Wahrscheinlichkeit durch Grenzflächenkräfte, also den Marangonieffekt verursacht worden sein. Rayleigh ging später von der Bénardschen Interpretation aus, als er die lineare Stabilität der von unten beheizten Flüssigkeitsschicht ableitete.

Scriven und Sternling [111] erweiterten die Analyse von Pearson auf Fluidschichten mit deformierbarer Oberfläche. Sie fanden ein einfaches Kriterium, um anhand der beobachteten Oberflächendehformationen zu entscheiden, ob es sich bei der zellulären Konvektion um eine Instabilität vom Rayleigh-Bénard- oder vom Marangonityp handelt: Bei grenzflächenspannungsgetriebener Konvektion herrscht Aufwärtsströmung unterhalb von Depressionen und Abwärtsströmung unterhalb von Erhebungen der Oberfläche. Bei dichtegetriebener Konvektion ist das Gegenteil der Fall. Des Weiteren bewirkt die Deformierbarkeit der Oberfläche eine Verminderung der Stabilität gegenüber Störungen großer Wellenlängen. Pearsons Annahme einer permanent ebenen Oberfläche ist gleichbedeutend mit einer unendlich großen Oberflächenspannung. Sie verleiht dem theoretischen Modell eine größere Stabilität, als sie in Wirklichkeit existiert.

Zeren und Reynolds [137] führten eine analytische und experimentelle Studie zum kombinierten Auftreten von Marangoni- und Bénard-Instabilität eines zweischichtigen Systems durch, das von zwei horizontalen festen isothermen Wandungen begrenzt wird. Die Berechnungen sagen konvektive Instabilität für die Beheizung sowohl von unten als auch von oben, d. h. bei stabiler Dichteschichtung, voraus. Aufgrund des stabilisierenden Effekts der Dichteschichtung bei Beheizung von oben ist die für das Einsetzen grenzflächenspannungsinduzierter Instabilität maßgebliche kritische Marangonizahl erwartungsgemäß größer als bei Beheizung von unten.

2.3 Instabilität beim Flüssig-flüssig-Stoffübergang

Hydrodynamische Instabilitäten sind nicht auf Systeme beschränkt, bei denen die Energie zur Aufrechterhaltung der Konvektion von außen durch Aufprägung eines Temperatur- oder Konzentrationsgradienten zugeführt wird. Sie werden ebenso in fluiden Systemen beobachtet, wenn gelöste Stoffe ungleich auf zwei nichtmischbare Phasen verteilt sind und deshalb durch Stofftransport zu einem Konzentrationsausgleich streben. Im Gegensatz zum klassischen Untersuchungsobjekt der von außen beheizten Fluidschicht wird die Konvektion durch interne Energiequellen angetrieben. Auftriebs- und Grenzflächenkräfte sind auch hier am Entstehen der Konvektion beteiligt.

2.3.1 Grenzflächenspannungsgetriebene Instabilität (Marangoni-Typ)

Die Erscheinungen, die an flüssigen Phasengrenzen beim Stoffübergang beobachtet werden, sind vielfältig und reichen von Deformationen der Grenzfläche über turbulente Durchmischung der phasengrenznahen Bereiche bis hin zu organisierten Strukturen in Form von Rollzellen (Bild 2.5), Rollwalzen (*ripples*) oder polygonalen Konvektionszellen [79, 80].

Bereits Ende der 1940er Jahre wurde über Grenzflächenphänomene beim Flüssig-flüssig-Stoffübergang berichtet und ihre Ursache der Wirkung von Grenzflächenspannungsgradienten zugeschrieben. Für den Mechanismus spontaner Emulsionsbildung an Grenzflächen lieferten Stackelberg u. a. [120] folgende Erklärung: Durch grenzflächenspannungsgetriebene Bewegung kommt es zu Ausbuchtungen der Phasengrenze, an deren Spitze Tröpfchen abgeschnürt werden; elektrostatische Abstoßung sorgt für die Stabilisierung der Emulsion.

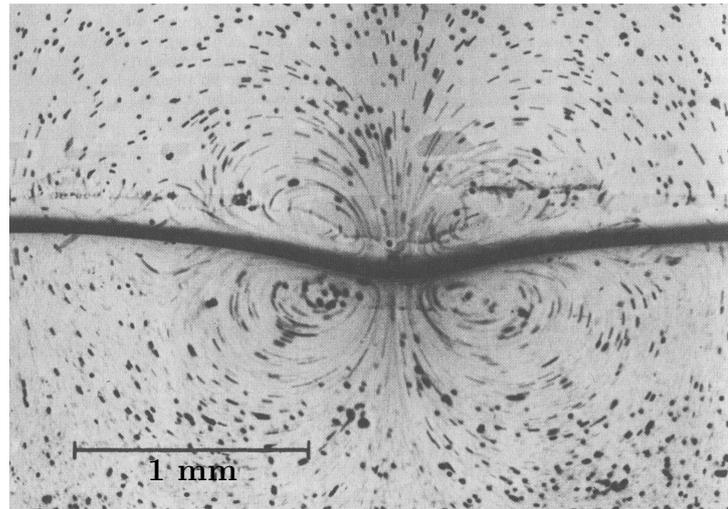


Bild 2.5: Rollzelle in einem senkrecht stehenden Kapillarspalt [62]

Ihre Untersuchungen führten sie an einem zweiphasigen System, bestehend aus einer wässrigen Alkalilösung und einer Lösung von Ölsäure in Paraffin durch.

Linde untersuchte an ebenen Flüssig-flüssig-Phasengrenzen Art und Gestalt der vom System gewählten Konvektionsstruktur in Abhängigkeit von der angelegten Konzentrationsdifferenz der Übergangskomponente [64] sowie den Einfluss der Stoffübergangsrichtung [56, 65]. Er unterscheidet Marangoni-Instabilitäten I., II. und III. Art [58]. Durch den Transport grenzflächenaktiver Substanzen und/oder Wärme über die Phasengrenze werden Marangoni-Instabilitäten I. Art hervorgerufen. Die Marangoni-Instabilität II. Art betrifft dünne Fluidschichten (Filme, Tropfen, Strahlen), die unter dem Einfluss von Temperatur- oder Konzentrationsgradienten normal zur Grenzfläche deformiert werden und schließlich aufbrechen können. Die Marangoni-Instabilität III. Art bezeichnet Grenzflächeninstabilitäten, die durch Impulstransport aus der strömenden Kernphase hin zur Phasengrenze verursacht werden. Linde widmete sich darüber hinaus dem Nachweis der oszillatorischen Marangoni-Instabilität. Das oszillatorische Regime konnte beim Flüssig-flüssig-Stoffübergang nur in Systemen mit chemischer Reaktion [60], dagegen bei verschiedenen Stoffübergängen flüssig-gasförmig mit physikalischer Absorption eines Lösungsmitteldampfes durch die flüssige Phase nachgewiesen werden [59].

Experimentelle Untersuchungen an gekrümmten Phasengrenzen (hängende und freischwebende Tropfen) wurden u. a. von Lewis und Pratt [55], Sigwart und Nassenstein [118], Kroepelin und Neumann [49, 50, 51] und Haydon [37] durchgeführt. Sie beobachteten Pulsationen und Eruptionen bei einer Reihe ternärer Stoffsysteme. Neumann [75] erklärt die Entstehung von Eruptionen an Tropfenoberflächen als einen sich selbst anfachenden Prozess: Eruptionen sind grundsätzlich an Systeme mit konzentrationsabhängiger Grenzflächenspannung gebunden. An einer Stelle der Grenzfläche ist die Grenzflächenspannung infolge einer zufälligen Konzentrationserhöhung der übergehenden Komponente herabgesetzt. Es kommt zu Tangentialbewegungen der Grenzfläche, die vom Bereich erniedrigter Grenzflächenspannung ausgehen. Außerdem erfolgt eine Aufwölbung dieses

Bereichs, da gemäß der Young-Laplace-Gleichung (s. [52, S. 266 ff.]

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.15)$$

zur Aufrechterhaltung des Druckgleichgewichts Δp im Tropfen ein im Vergleich zur Umgebung kleinerer Krümmungsradius erforderlich ist. Nach Ostwald [81] steigt die Menge der adsorbierten Übergangskomponente mit der Krümmung $1/R$ der Grenzfläche, was zu einer weiteren Erniedrigung der Grenzflächenspannung und zur Selbstverstärkung des Prozesses führt.

Stoffübergänge sind i. d. R. mit Enthalpieänderungen verbunden, sodass aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung thermisch getriebene Marangoni-Instabilität auftreten kann. Enthalpieänderungen rühren vom Mischungs- und Entmischungsprozess, dem die Übergangskomponente unterliegt, oder von chemischen Reaktionen im Bereich der Phasengrenze her. Heines und Westwater [39] untersuchten experimentell, in welchem Ausmaß die beim Stoffaustausch freigesetzte Mischungsenthalpie an der Entstehung von Marangonikonvektion beteiligt ist. Die Konvektionsstrukturen wurden im Bereich eines zuvor in die Ebene der Phasengrenze eingebrachten Thermoelements von oben gefilmt. Eine Schlierenoptik sorgte für die Visualisierung, während der zeitliche Temperaturverlauf synchron aufgezeichnet wurde. In dichtestabilen Stoffsystemen wurden typische Temperaturschwankungen von rund $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Ein Zusammenhang zwischen dem Temperaturverlauf und den sichtbaren Veränderungen der Phasengrenze, z. B. wandernde Konvektionszellen, war nicht festzustellen. Die aus den gemessenen Temperaturschwankungen resultierenden Grenzflächenspannungsgradienten sind um 3 Größenordnungen kleiner als die durch Konzentrationsgradienten verursachten. Folglich spielen thermische Effekte bei der Entstehung der Marangoni-Instabilität in den untersuchten Stoffsystemen nur eine untergeordnete Rolle.

Es wird allgemein angenommen, dass der Marangoni-Effekt auf Systeme beschränkt ist, in denen mindestens ein von den Hauptkomponenten verschiedener Stoff über die Phasengrenze transportiert wird. Dennoch wird er auch in teilweise mischbaren *binären* Systemen beobachtet [3, 104]. Solche Systeme kennen nach der gibbsschen Phasenregel (s. [2, S. 200]) bei konstanter Temperatur im Gegensatz zu ternären Systemen nur eine Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze (s. Abschn. 5.3.2). Aus diesem Grund kann entlang der Phasengrenze nur *eine* statische Gleichgewichtsgrenzflächenspannung existieren. Für das Auftreten von Marangoni-Instabilität in binären Zweiphasensystemen gibt es zwei Erklärungen: (1) Das lokale Phasengleichgewicht stellt sich an der Phasengrenze nicht augenblicklich bei Überschichtung der beiden reinen Substanzen ein, wie es von den meisten Stoffübergangstheorien angenommen wird. Dadurch ist die Bildung von örtlichen Grenzflächenspannungsdifferenzen möglich [3]. (2) Grenzflächenspannungsdifferenzen können auch durch Temperaturschwankungen bei der Freisetzung von Mischungsenthalpie während des Stoffübergangs entstehen, da die Grenzflächenspannung von der Temperatur direkt und indirekt über die temperaturabhängige Lage des Phasengleichgewichts beeinflusst wird [69]. Einen Beleg für die thermisch induzierte Marangoni-Instabilität in einem binären System lieferten Davies und Thornton [23]. Sie

Tabelle 2.2: Dichtestabilitätsverhalten der drei Stoffsystemtypen [10], Phasengrenze PG

Konzentrationsprofile $C(y)$, Stoffübergangs- richtung \rightarrow	Dichteprofile $\rho(y)$		
	Typ I: $\partial\rho^{(1)}/\partial C > 0,$ $\partial\rho^{(2)}/\partial C > 0$	Typ II: $\partial\rho^{(1)}/\partial C < 0,$ $\partial\rho^{(2)}/\partial C < 0$	Typ III: $\partial\rho^{(1)}/\partial C > 0,$ $\partial\rho^{(2)}/\partial C < 0$

beobachten intensive Grenzflächenkonvektion im System Wasser-Furfural, wenn Wasser aus der mit Furfural gesättigten wässrigen Phase in die reine Furfuralphase übergeht. Dagegen war beim Übergang von Furfural aus der mit Wasser gesättigten Furfuralphase in die reine Wasserphase keine Grenzflächenturbulenz feststellbar. Messungen ergaben, dass die Mischungswärme sehr stark von der Furfuralkonzentration abhängt. Sie nimmt mit steigender Konzentration deutlich zu. Da die Vermischung beim instabilen Stoffübergang in der furfuralreichen Lösung stattfindet und mithin eine größere Wärmefreisetzung erfolgt, erklären die Autoren die beobachtete Grenzflächenkonvektion mit dem thermisch induzierten Marangoni-Effekt.

2.3.2 Dichtekonvektion (Rayleigh-Bénard-Typ)

Das Dichtestabilitätsverhalten eines Flüssig-flüssig-Stoffsystems hängt vom Einfluss der Übergangskomponente auf die Dichte der beteiligten Phasen und von der Stoffübergangsrichtung ab. Nach Berg und Morig [10] lassen sich ternäre Flüssig-flüssig-Stoffsysteme in drei verschiedene Typen einteilen (Tab. 2.2). Die Einteilung erfolgt nach den möglichen Vorzeichenkombinationen der Dichteänderung $\partial\rho/\partial C$ beider Phasen, wobei C für die Konzentration der Übergangskomponente steht. Jeder dieser Stoffsystemtypen weist zwei von der Stoffübergangsrichtung abhängige Dichtestabilitätsverhalten auf. Bei Stoffsystemen des Typs I bewirkt die Zugabe der Übergangskomponente eine Erhöhung der Mischungsdichte beider Phasen. Es stellen sich in beiden Phasen instabile vertikale Dichteschichtungen ein, wenn der Übergang aus der leichten (1) in die schwere Phase 2 erfolgt. Die phasengrenznahen Schichten der unteren Phase werden durch Anreicherung der Übergangskomponente schwerer als die darunterliegenden Schichten und sinken in

diese ab. Die Schichten auf der Oberseite der Phasengrenze werden durch Verarmung an Übergangskomponente leichter als die darüberbefindlichen und steigen in diese auf. Beide Phasen bleiben bei umgekehrter Übergangsrichtung stabil. Bei Stoffsystemen des Typs II nimmt die Dichte beider Phasen bei Zugabe der Übergangskomponente ab. Beide Phasen sind dichteinstabil beim Stoffübergang aus der schwereren Phase. Im Gegensatz zu den Typen I und II zeigen beide Phasen des Typs III unterschiedliches Dichtestabilitätsverhalten. Unabhängig von der Übergangsrichtung ist eine der beteiligten Phasen dichteinstabil.

Dichtegradienten können Schwerkraftkonvektion auslösen und vorhandene grenzflächen-spannungsgetriebene Konvektionen dämpfen oder verstärken. Stabile Dichtegradienten schränken die Phasengrenzkonvektion auf eine schmale Zone (wenige Millimeter) entlang der Grenzfläche ein. Berg und Morig [10] sprechen deshalb von „beschränkter“ Marangonikonvektion. Sie beobachten periodisches Absterben und Neuanfachung der Phasengrenzkonvektion, die meist die Form von Rollzellen annimmt. Das periodische Verhalten wird folgendermaßen erklärt: Die Rollzelle wird durch den vertikalen Konzentrationsgradienten in der Konvektionszone aufrechterhalten und stirbt ab, nachdem sie diesen Gradienten zerstört hat. Molekulare Diffusion sorgt für den Neuaufbau des Gradienten und die Wiederaufbau der Konvektion. Wurde dagegen die Phasengrenzkonvektion durch einen destabilisierenden Dichtegradienten überlagert, konnten weder Rollzellen noch die Periodizität der Konvektion beobachtet werden. Die von der Phasengrenze ausgehende Dichtekonvektion dringt tief in die Kernphasen ein und fördert den Austausch von grenzflächennahem mit frischem Fluid aus entfernteren Bereichen. Auf diese Weise werden der Abbau des Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze und das Absterben der Phasengrenzkonvektion wirksam verhindert.

Die Höhe der Fluidschicht geht mit der vierten Potenz in die Berechnung der Rayleighzahl, Gl. (2.1), ein, weshalb die Schicht mit wachsender Schichtdicke sehr schnell kritisch wird. In stark überkritischen Schichten werden keine Konvektionsströmungen in Form polygonaler Konvektionszellen beobachtet. Stattdessen steigen über einer fluiden Phasengrenze oder einer beheizten Platte pilzförmige Strukturen geringerer Dichte, sog. Thermiken (*plumes, thermals*), auf (vgl. Bild 4.5, S. 42).

Howard [40] beschreibt die Bildung von Thermiken als zeitlich periodischen Prozess, der aus einer konduktiven Phase und einer anschließenden Vermischungsphase besteht. In der konduktiven Phase bildet sich durch Wärmeleitung eine Temperaturgrenzschicht aus, die mit wachsender Dicke zunehmend kritisch wird. Für diesen Vorgang wird die Rayleighzahl

$$Ra_{T,\delta} = -\frac{g\alpha\Delta T\delta^3}{\nu a} \quad (2.16)$$

definiert. Als charakteristische Länge geht die augenblickliche Dicke δ der Temperaturgrenzschicht ein. Bei Erreichen der kritischen Rayleighzahl wird sie instabil, bricht auf und erzeugt dabei die Thermik. Der Wärmetransport erfolgt nunmehr durch Konvektion, wobei eine Umwälzung der Leitungsschicht und Vermischung mit Fluid aus dem Volumen der fluiden Phase stattfindet. Dieser Vermischungsvorgang stellt die anfängliche gleichmäßige Temperaturverteilung, eine zur Grenzfläche parallele Temperaturfront, wieder

her. Aus Gründen der Analogie sind diese Aussagen auf Konzentrationsgrenzschichten übertragbar. Es wurde beobachtet, dass über beheizten Platten nachfolgende Thermiken an denselben Stellen entstehen [119]. Die räumliche Frequenz der Entstehungsorte und die zeitliche Frequenz der Ablösung nehmen mit wachsender Triebkraft zu.

Turner [126] schlägt den einfachen Zusammenhang

$$w = C\sqrt{\Delta \cdot r} \quad (2.17)$$

zur Abschätzung der Aufstiegs geschwindigkeit w einer Thermik in Abhängigkeit von ihrem Radius r und der Größe $\Delta = g(\rho - \rho_1)/\rho_1$ vor; ρ_1 und ρ sind dabei die Dichten innerhalb der Thermik und der Umgebung, C eine Konstante, deren Wert mit 1,1 angegeben wird.

2.3.3 Einfluss chemischer Reaktionen auf das Stabilitätsverhalten

Sherwood und Wei [116] zeigten anhand der Extraktion von Essigsäure aus einem organischen Lösungsmittel in eine wässrige alkalische Lösung, dass spontane Grenzflächenkonvektion durch eine simultan ablaufende Grenzflächenreaktion gefördert wird. Reaktionen beeinflussen die Grenzflächenspannung und die Stabilität durch Konzentrationsänderungen der Reaktanten oder durch Freisetzung von Reaktionsenthalpie.

Grenzflächenaktive Substanzen wie Tenside neigen dazu, an der Phasengrenze zu adsorbieren, sodass bei Erreichen der Sättigungskonzentration die Grenzflächenspannungsgradienten verschwinden und die Beweglichkeit der Grenzfläche durch Zunahme der Grenzflächenviskosität abnimmt. Dadurch kommt die Grenzflächenkonvektion zum Erliegen; der Stofftransport über die Phasengrenze wird wieder diffusiv und damit langsamer. Die Erhöhung des Stoffübergangs durch grenzflächenspannungsgetriebene Konvektion ist über einen längeren Zeitraum nur dann möglich, wenn ein Desorptionsprozess für den Abtransport des grenzflächenaktiven Materials sorgt. Dupeyrat und Nakache [25], Nakache u. a. [73, 74] berichten von oszillatorischer Marangoni-Instabilität in einem Zweiphasensystem, in dem eine Grenzflächenreaktion den adsorbierten Stoff in eine leicht desorbierende Verbindung umsetzt und so die Grenzfläche reinigt. Die Grenzflächenreaktion schafft dadurch die Voraussetzung für die Neuanfachung der Phasengrenzkonvektion.

Eine umfangreiche Studie chemisch induzierter Strukturbildungsprozesse in Flüssigflüssig-Systemen wurde von Avnir und Kagan [4] durchgeführt. Sie konnten eine Vielzahl unterschiedlichster Konvektionsstrukturen beobachten, die durch eine photochemische Reaktion aufrechterhalten wurden. Unter den möglichen Mechanismen ist nach Meinung der Autoren dichtegetriebene Konvektion infolge von Konzentrationsgradienten der Reaktionsprodukte am wahrscheinlichsten.

2.3.4 Stabilitätsanalysen

Von Sternling und Scriven [122] stammt die erste theoretische Untersuchung grenzflächenspannungsgetriebener Instabilität in einem ruhenden Zweiphasensystem. Unter Verwendung eines sehr einfachen physikalischen Modells konnten sie die Instabilitätsbedingungen ermitteln. Im untersuchten System wird ein Stoff über die ebene Phasengrenze

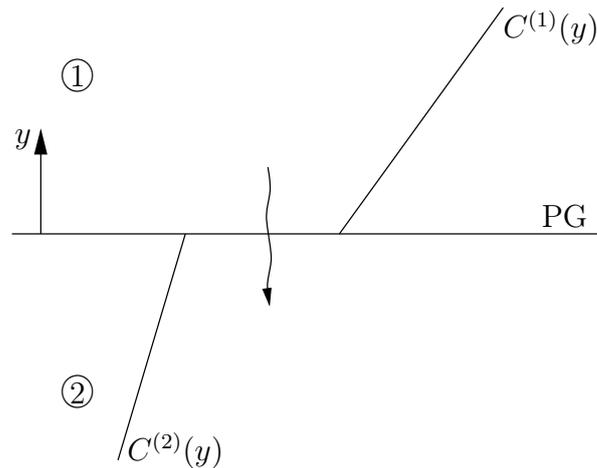


Bild 2.6: Das physikalische Modell der Stabilitätsanalyse von Sternling und Scriven [122], Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze PG

zwischen zwei Phasen ausgetauscht. Mit Ausnahme der Grenzflächenspannung sind alle Stoffeigenschaften konstant und unabhängig von der Konzentration der Übergangskomponente. Außerdem ist der Stoffübergang isotherm. Im ungestörten Zustand herrschen lineare Konzentrationsprofile in beiden Phasen (Bild 2.6).

Für die Auslösung von Phasengrenzkonvektion sind folgende Faktoren entscheidend:

- die Stoffübergangsrichtung,
- das Vorzeichen der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung $\partial\sigma/\partial C$,
- das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponente in beiden Phasen $D^{(1)}/D^{(2)}$,
- das Verhältnis der kinematischen Viskositäten beider Phasen $\nu^{(1)}/\nu^{(2)}$.

In Tab. 2.3 sind die Stabilitätskriterien dargestellt, die Sternling und Scriven für ein System mit $\partial\sigma/\partial C < 0$ und Stoffübergang von der Phase 1 in die Phase 2 gefunden haben.

Ein Stoffsystem bleibt stabil, wenn bei gleichen Diffusionskoeffizienten $D^{(1)}$ und $D^{(2)}$ die kinematische Viskosität $\nu^{(1)}$ der abgebenden Phase gleich oder kleiner als die der aufnehmenden ist. In allen anderen Fällen ist mindestens eine Übergangsrichtung instabil. Phasen mit gleichen Viskositäten neigen zu stationärer Konvektion, während bei Stoffübergang aus der Phase mit dem größeren Diffusionskoeffizienten vorzugsweise oszillatorische Instabilität auftritt.

Die Theorie konnte von verschiedenen Autoren experimentell bestätigt werden [60, 63, 79]. Allerdings wurden auch Stoffsysteme gefunden, bei denen die Grenzflächenercheinungen im Widerspruch zu den Stabilitätskriterien standen [66]. Berg und Morig [10] beobachteten Phasengrenzkonvektion im Meniskus eines Zweiphasensystems, den die Phasengrenze mit der Wandung des Versuchsbehälters bildete, obwohl nach den Sternling-Scriven-Kriterien keine Instabilität auftreten dürfte. Sie führen das Phänomen auf die

Tabelle 2.3: Kriterien für grenzflächenspannungsgetriebene Instabilität [122], Stoffübergangsrichtung: 1→2, $\partial\sigma/\partial C < 0$

$\frac{D^{(1)}}{D^{(2)}} \leq 1 < \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}}$ $\frac{D^{(1)}}{D^{(2)}} < 1 \leq \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}}$	stationäre Instabilität
$\frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} \leq 1 = \frac{D^{(1)}}{D^{(2)}}$	Stabilität
$\frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} \leq 1 < \frac{D^{(1)}}{D^{(2)}}$	Stabilität oder Oszillationen
$1 < \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} < \frac{D^{(1)}}{D^{(2)}}$ $1 < \frac{D^{(1)}}{D^{(2)}} < \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}}$	Oszillationen

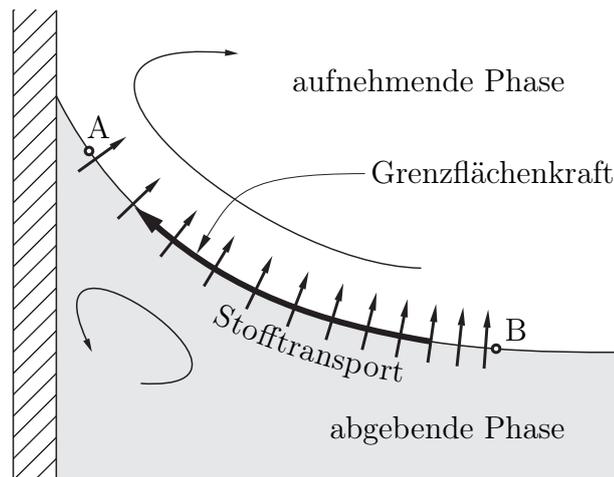


Bild 2.7: Marangoni-Instabilität im Meniskus einer Flüssig-flüssig-Phasengrenze [10], Bereich hoher (A) und Bereich geringer Grenzflächenspannung (B)

geringere Grenzflächenkonzentration der Übergangskomponente in unmittelbarer Nähe zur Behälterwandung zurück, denn in diesem Bereich ist die Nachlieferung der Übergangskomponente aus dem Volumen der abgebenden Phase aufgrund der Form der Phasengrenze erschwert. Die Grenzflächenspannung ist im Punkt A höher als im Punkt B (Bild 2.7) und es resultiert eine Grenzflächenkraft zwischen A und B, die die Konvektion in beiden Phasen antreibt.

Mit der Analyse von Sternling und Scriven können keine kritischen Marangonizahlen berechnet werden, denn das Modell verfügt über keine charakteristische Länge; es wurden

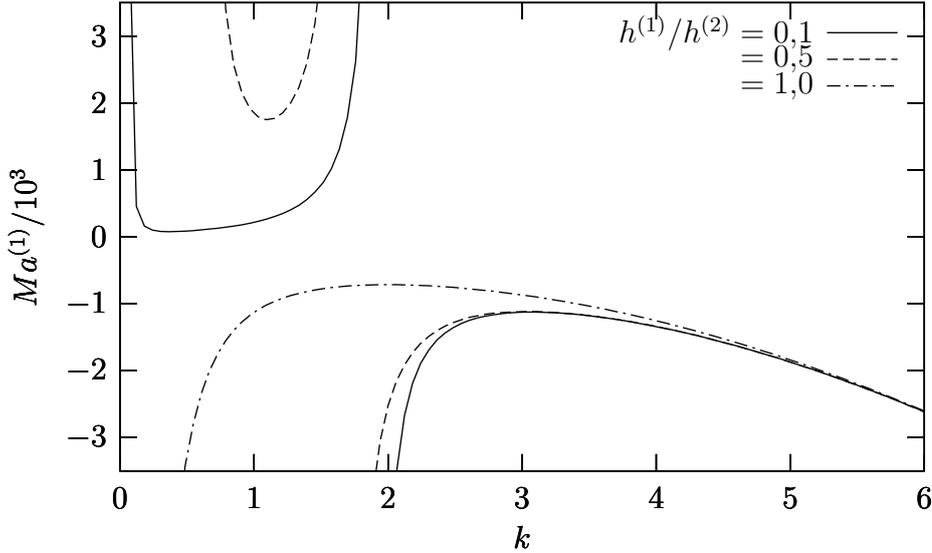


Bild 2.8: Stabilitätskurven stationärer Marangoni-Instabilität [94] an der ebenen Phasengrenze für verschiedene Schichtdickenverhältnisse $h^{(1)}/h^{(2)}$ und Übergangsrichtungen ($Ma_S^{(1)} < 0$ für $1 \rightarrow 2$, $Ma_S^{(1)} > 0$ für $2 \rightarrow 1$), $D^{(1)}/D^{(2)} = 0,5$, $\eta^{(1)}/\eta^{(2)} = 2$

seitlich und vertikal unendlich ausgedehnte Fluidphasen angenommen. Diese Lücke haben Reichenbach und Linde [94] geschlossen, indem sie bei ihrer Analyse Fluidschichten endlicher Dicke berücksichtigten. Im Stabilitätsdiagramm (Bild 2.8) ist der funktionelle Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Störungswellenzahl k und der solutalen Marangonizahl

$$Ma_S = \frac{\partial \sigma}{\partial C} \frac{\gamma_S H^2}{\rho \nu D} \quad (2.18)$$

für den Fall der ebenen Phasengrenze dargestellt. Sie wird aus den Stoff- und Geometriedaten der oberen Phase 1 berechnet. Die Darstellung umfasst außerdem verschiedene Schichtdickenverhältnisse $h^{(1)}/h^{(2)}$ und beide Stoffübergangsrichtungen ($Ma_S^{(1)} < 0$, $Ma_S^{(1)} > 0$). Das betragsmäßige Minimum von $Ma_S(k)$ stellt die kritische Triebkraft dar, oberhalb der das System mit den konkreten geometrischen Verhältnissen und der betrachteten Übergangsrichtung instabil wird.

Das gleichzeitige Auftreten thermisch und solutal induzierter Marangoni-Instabilität wurde von Perez de Ortiz und Sawistowski für binäre [85] und ternäre Systeme [87] untersucht. Der Einfluss von Temperatureffekten auf die Grenzflächenstabilität ist i. Allg. vernachlässigbar, wie es bereits an anderer Stelle experimentell [39] bestätigt wurde. Thermische Effekte können bereits vorliegende solutale Instabilitäten sowohl verstärken als auch diesen entgegenwirken. Sie können Instabilität in Systemen hervorrufen, die stabil in Abwesenheit thermischer Effekte wären, sofern die molekularen Diffusionskoeffizienten des übergehenden Stoffs in beiden Phasen etwa gleich groß sind. Im Grenzfall gleicher molekularer Diffusionskoeffizienten ist ein System nur dann instabil, wenn der Stoffübergang exotherm erfolgt, vorausgesetzt $\partial \sigma / \partial C$ und $\partial \sigma / \partial T$ sind beide negativ.

Ruckenstein und Berbente [100] führten eine lin. Stabilitätsanalyse für den Stoffaustausch, der von einer chemischen Reaktion erster Ordnung begleitet ist, durch. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass sich keine allgemeinen Stabilitätskriterien wegen der Komplexität des mathematischen Modells ableiten lassen. Schon bei kleinen Reaktionskonstanten ändern sich die Bedingungen für das Entstehen hydrodynamischer Instabilität.

Sanfeld und Steinchen [103] geben Kriterien an, unter denen chemische Reaktionen hydrodynamische Instabilität an Phasengrenzen auslösen. (1) Gleichgewichtsreaktionen an Phasengrenzen können niemals mechanische Instabilität hervorrufen, es sei denn, sie führen zu einer starken Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch Freisetzung von Reaktionsenthalpie oder Bildung grenzflächenaktiver Substanzen. (2) Bei einer einzelnen übergehenden Komponente muss die Reaktion selbst instabil sein, wie z. B. eine autokatalytische oder kreuzkatalytische Reaktion. (3) Bei zwei oder mehreren übergehenden Substanzen genügt eine stabile chemische Reaktion, um im Zusammenspiel mit dem hydrodynamischen Prozess mechanische Instabilität zu erzeugen. (4) Eine stabile chemische Reaktion kann durch äußere Gegebenheiten, wie Dichteunterschiede, destabilisiert werden.

Buyevich u. a. [17] betrachten zwei diffundierende Spezies, die an der Phasengrenze eine chemische Reaktion eingehen. Die Berechnungen ergaben, dass Marangoni-Instabilität auch dann entstehen kann, wenn keiner der Reaktanten die Phasengrenze übertritt. Die Diffusion von zwei grenzflächenaktiven Stoffen kann die Stabilitätskriterien im Vergleich zum Einkomponentenfall merklich ändern.

Der Stabilitätsanalyse von Mendes-Tatsis und Perez de Ortiz [67] liegt eine reversible Reaktion pseudoerster Ordnung zugrunde. Es werden folgende Aussagen gemacht: (1) Systeme sind entweder bei Hin- oder bei Rückreaktion instabil, (2) Instabilitäten werden vorausgesagt für Systeme, bei denen der Stoffübergang aus der höher viskosen in die niedriger viskose Phase erfolgt (Deckung mit [122]), (3) Die Wellenlänge der kritischen Störung wird mit zunehmender Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kleiner, unabhängig vom Viskositätsverhältnis, (4) Reaktive Systeme neigen stärker zur Instabilität als rein diffusive. (5) Reaktive Systeme sind am instabilsten, wenn der Stofftransport diffusionskontrolliert erfolgt, d. h. bei Momentanreaktionen.

Die lineare Stabilitätsanalyse kann nur die Kriterien für das Auftreten von Instabilitäten feststellen oder qualitative Aussagen zu bestimmten Stabilitätseigenschaften machen, beispielsweise zum Einfluss der Stoffübergangsrichtung. Sie ist nicht in der Lage, die Geschwindigkeitsverteilung oder Stoffübergangskoeffizienten für den Instabilitätsfall vorherzusagen.

3 Quantitative Aspekte des Flüssig-flüssig-Stoffaustauschs

3.1 Definition des Stoffübergangs- und des Stoffdurchgangskoeffizienten

Für die Auslegung von Stoffübertragungsapparaten ist es wichtig zu wissen, mit welcher Geschwindigkeit die Übergangskomponente zwischen den Phasen ausgetauscht wird. Die Stoffstromdichte \dot{m} mit der Einheit Masse pro Zeit- und Flächeneinheit bildet das Maß für diese Geschwindigkeit. Sie wird in der Verfahrenstechnik durch den Ansatz

$$\dot{m} = \beta |C_{\text{PG}} - C_{\infty}| \quad (3.1)$$

berechnet [36, S. 44]. Als Triebkraft wird die Konzentrationsdifferenz $|C_{\text{PG}} - C_{\infty}|$ des übergehenden Stoffs zwischen der Phasengrenze und dem Kern der Phase angesetzt; β ist der Stoffübergangskoeffizient. Der Stoffübergangskoeffizient ist lediglich eine zweckmäßige Rechengröße. Seinen Wert bestimmen neben den Eigenschaften der beteiligten Stoffe und Phasen vor allem die Strömungsvorgänge an der Phasengrenze. Der Zusammenhang zwischen Stoffstromdichte \dot{m} und Triebkraft $|C_{\text{PG}} - C_{\infty}|$ ist, anders als es die Definitionsgleichung (3.1) suggeriert, i. Allg. nichtlinear. Die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten stellt daher das eigentliche Problem bei der Quantifizierung des Stoffübergangs dar.

Bei zwei miteinander in Kontakt stehenden flüssigen Phasen setzt sich der Stoffaustausch aus zwei Teilprozessen, dem Transport vom Kern der abgebenden Phase zur Phasengrenze und dem Transport von der Phasengrenze in den Kern der aufnehmenden Phase, zusammen. Deshalb kann für jede der beteiligten Phasen eine Gleichung nach dem Schema (3.1) mit individuellen Übergangskoeffizienten und Stoffkonzentrationen aufgestellt werden. Bild 3.1 zeigt den typischen Konzentrationsverlauf mit Phasengrenz- und Phasenkernkonzentrationen der Übergangskomponente sowie die Richtung des Stofftransports.

Bei der Flüssig-flüssig-Stoffübertragung sind die Phasengrenzkonzentrationen experimentell schwer zugänglich. Deshalb wird der Stoffdurchgangskoeffizient K eingeführt. Unter Verwendung des Stoffdurchgangskoeffizienten lautet die Definition des Stoffstroms für die Phase 1

$$\dot{m} = K^{(1)} |C_{\text{GGW}}^{(1)} - C_{\infty}^{(1)}|. \quad (3.2)$$

Dieser Ansatz beruht auf der Annahme, dass der Stofftransportwiderstand nur in einer der Phasen liegt. Zu diesem Zweck verlegt man das gesamte Konzentrationsgefälle in diese eine Phase [15, S. 526]. In Gl. (3.2) ist es die Phase 1. Die Konzentration $C_{\text{GGW}}^{(1)}$ ist die zur Konzentration $C_{\infty}^{(2)}$ im Kern der Phase 2 gehörige Gleichgewichtskonzentration

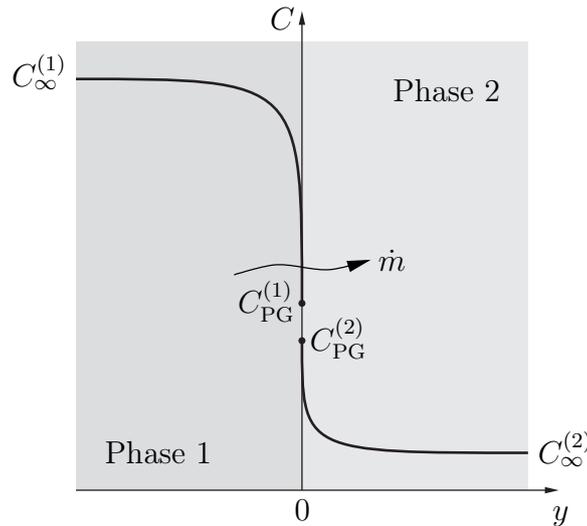


Bild 3.1: Konzentrationsverlauf $C(y)$ der Übergangskomponente beim Flüssig-flüssig-Stoffübergang, $y = 0$ bezeichnet die Lage der Phasengrenze PG.

der Phase 1. Die scheinbare Konzentrationsdifferenz $|C_{\text{GGW}}^{(1)} - C_{\infty}^{(1)}|$ steht nun für die Triebkraft des Vorgangs. Eine analoge Gleichung kann für die Phase 2 aufgestellt werden. Der Zusammenhang zwischen den Stoffübergangs- und -durchgangskoeffizienten $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ und $K^{(1)}$, $K^{(2)}$ lautet

$$\frac{1}{K^{(1)}} = \frac{1}{\beta^{(1)}} + \frac{N^{(12)}}{\beta^{(2)}} \quad (3.3a)$$

und

$$\frac{1}{K^{(2)}} = \frac{1}{N^{(12)}\beta^{(1)}} + \frac{1}{\beta^{(2)}} \quad (3.3b)$$

mit dem experimentell bestimmbaren Verteilungsgleichgewicht

$$N^{(12)} = C_{\text{GGW}}^{(1)} / C_{\text{GGW}}^{(2)}. \quad (3.4)$$

Zwischen den Stoffdurchgangskoeffizienten K in beiden Phasen besteht der Zusammenhang

$$K^{(2)} = N^{(12)} K^{(1)}. \quad (3.5)$$

3.2 Stoffübergangsmessungen

Stoffübergangsmessungen werden mit dem Ziel durchgeführt, empirische Korrelationen für die Vorausberechnung der Koeffizienten β und K zu finden. Die Anzahl möglicher Einflussgrößen lässt sich durch Dimensionsanalyse der beteiligten Transportprozesse auf einige wenige dimensionslose Kennzahlen reduzieren. Diese werden dann durch Potenzansätze miteinander verknüpft. In zahlreichen Stoffübergangsversuchen variiert man die

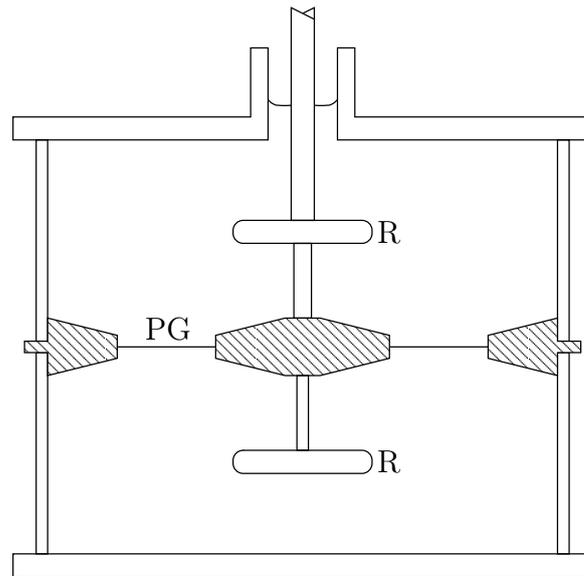


Bild 3.2: Aufbau der Lewis-Rührzelle [54], Phasengrenze PG, Rührerblatt R

Werte der Kennzahlen und bestimmt deren unbekannte Koeffizienten und Exponenten durch Anpassung der Kennzahlgleichungen an die gemessenen Stoffübergangswerte. Da die Kennzahlen auf Grundlage geometrischer Parameter der verwendeten Versuchsanlage berechnet werden, sind die Korrelationen jedoch nur auf geometrisch ähnliche Apparate übertragbar.

Erste Messungen wurden von Lewis [54] in begrenzt mischbaren binären und in ternären Zweiphasensystemen durchgeführt. Er bediente sich einer zylindrischen Rührzelle, in der beide flüssigen Phasen durch zwei voneinander unabhängige Rührer durchmischt wurden (Bild 3.2). Die ebene Phasengrenze hatte die Form eines Kreisrings. Er bestimmte die übergegangene Stoffmenge durch Titration und daraus den Stoffdurchgangskoeffizienten. Durch Ähnlichkeitstheoretische Überlegungen und Vorversuche konnte er die für den Stoffdurchgangskoeffizienten maßgeblichen Einflussgrößen auf die beiden Rührer-Reynoldszahlen $Re^{(1)}$, $Re^{(2)}$, das Viskositätsverhältnis $\eta^{(1)}/\eta^{(2)}$ und die kinematische Viskosität $\nu^{(1)}$ der betrachteten Phase einschränken. Der Einfluss der Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponente ist für die Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten in der verwendeten Versuchsgeometrie mit erzwungener turbulenter Konvektion vernachlässigbar. Systeme, in denen Phasengrenzkonvektion auftrat, tendierten zu ungewöhnlich hohen Stoffdurchgangskoeffizienten, die mit der gefundenen Kennzahlgleichung nicht zu berechnen waren.

Olander und Reddy [78] untersuchten den Einfluss der Triebkraft $C_{GGW}^{(1)} - C_{\infty}^{(1)}$ und der Übergangsrichtung auf den Stoffdurchgangskoeffizienten. In einer Rührzelle wurde Salpetersäure zwischen einem organischen Lösungsmittel und Wasser ausgetauscht. Bei wachsender Triebkraft stellten sie einen plötzlichen Anstieg des Stoffdurchgangskoeffizienten auf das 1,5- bis 4fache beim Übergang von der organischen in die wässrige Phase fest, was sie auf grenzflächenspannungsgetriebene Konvektion an der Phasengrenze

ze zurückführten. Die Stoffübergangsrichtung wässrig-organisch zeigte bei konstantem Stoffdurchgangskoeffizienten keine Konvektion an der Phasengrenze. Der Stoffdurchgangskoeffizient ist bei Auftreten von Phasengrenzkonvektion in erster Linie von der Triebkraft und weniger vom Konzentrationsniveau in beiden Phasen abhängig. Mit gleicher Zielstellung verwendeten Bakker u. a. [7] einen Strömungskanal, in dem die zwei im Gleichstrom bewegten Phasen über eine definierte Lauflänge miteinander in Kontakt standen. Sie bestimmten einen um das 2- bis 3fache erhöhten Stoffdurchgangskoeffizienten. Bei weiterer Erhöhung der Triebkraft näherte sich dieser Faktor asymptotisch einem konstanten Wert an.

Bisher ist man davon ausgegangen, dass Verunreinigungen der Phasengrenzfläche durch Tenside stets zu einer Dämpfung der Marangonikonvektion führen würden. Neuere Untersuchungen [1] haben jedoch gezeigt, dass durch Zugabe ionischer Tenside in die wässrige Phase eines binären Zweiphasensystems Marangonikonvektion angefacht oder verstärkt werden kann. Dabei wurde eine Erhöhung des Stoffstroms bis auf das 7fache gemessen.

Berg und Haselberger [9] führten Stoffübergangsmessungen in ternären Systemen mit Phasengrenz- und überlagerter Dichtekonvektion durch. Die gemessenen Stoffdurchgangskoeffizienten waren in den Fällen mit instabiler Dichteschichtung um eine Größenordnung höher als bei stabiler Dichteschichtung. Im Vergleich zum hypothetischen diffusiven Stoffübergang wird eine Erhöhung des Stoffstroms um den Faktor 4 bei stabiler Dichteschichtung und um den Faktor 20–40 bei instabiler Dichteschichtung gemessen. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Fällen betrifft die zeitliche Entwicklung des Stoffdurchgangskoeffizienten. Am Beginn ist er für beide Dichtekonfigurationen sehr hoch. Er nähert sich bei stabiler Dichteschichtung asymptotisch dem Wert für den rein diffusiven Stofftransport nach Kontaktzeiten von mehr als 15 min an, während bei dichteinstabilen Systemen auch bei längeren Kontaktzeiten ein erhöhter Stoffübergang feststellbar ist.

Der Stoffdurchgangskoeffizient verringert sich progressiv mit dem Alter der Grenzfläche. Javed u. a. [43] verwendeten bei ihren Stoffübergangsmessungen am Tropfen einen lichtempfindlichen Tracer. Mit Hilfe eines Laserimpulses wurde die Grenzfläche lokal verfärbt und danach die Entwicklung des markierten Bereiches verfolgt. Der Stoffdurchgangskoeffizient eines Tropfens ist anfänglich hoch, nimmt mit der Zeit ab und nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert, der von der Anfangskonzentration der Übergangskomponente abhängt. Die Intensität der Phasengrenzkonvektion am Beginn eines Experiments nimmt mit höheren Anfangskonzentrationen zu. Die Phasengrenzkonvektion äußert sich in einer Folge heftiger Störungen, die zur Zersetzung des markierten Punkts führen. Mit dem Alter des Tropfens ist ein schneller Intensitätsabfall der Störungen zu verzeichnen, was einen Hinweis auf das Abklingen der Konvektion gibt.

3.3 Stoffübergangstheorien

Es wurden verschiedene Theorien mit dem Ziel entwickelt, praktikable Berechnungsgrundlagen für den Stoffübergangskoeffizienten zu schaffen [36, S. 56 ff.], [68, S. 91 ff.], [15, S. 530 ff.]. Die Schwierigkeit der Modellierung besteht in der Berücksichtigung des

Strömungszustands der fluiden Phasen in der Nähe der Phasengrenze, da hiervon der Stoffübergang erheblich beeinflusst wird.

Die *Filmtheorie* postuliert laminare Grenzschichten zu beiden Seiten der Phasengrenze, in denen der Stofftransport durch Diffusion erfolgt. Sie stellen den entscheidenden Transportwiderstand zwischen den turbulent durchmischten Kernphasen dar. Die Filmtheorie findet ihren formelmäßigen Ausdruck in der Gleichung

$$D^{(1)} \mathbf{n} \cdot \nabla C_{\text{PG}}^{(1)} = D^{(2)} \mathbf{n} \cdot \nabla C_{\text{PG}}^{(2)}, \quad (3.6)$$

die die Kontinuität der *diffusiven* Stoffströme auf beiden Seiten der Phasengrenze in Normalenrichtung \mathbf{n} beschreibt. Mit Hilfe der Diffusionsgrenzschichtdicke δ , über die die Änderung der Konzentration zwischen dem Wert im Phasenkern und dem an der Phasengrenze erfolgt, erhält man die Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta^{(1)} = \frac{D^{(1)}}{\delta^{(1)}} \quad (3.7a)$$

und

$$\beta^{(2)} = \frac{D^{(2)}}{\delta^{(2)}}. \quad (3.7b)$$

Die Filmtheorie trifft falsche Vorhersagen im Fall bewegter Grenzflächen, wie sie in den meisten Apparaten der Fluid-Fluid-Stoffübertragung (Rieselfilme, Blasen, Tropfen) anzutreffen sind. Insbesondere vermag sie nicht den starken Anstieg des Stoffstroms bei Grenzflächenturbulenz zu erklären.

Neben der Filmtheorie existieren verschiedene Modelle, die den konvektiven Austausch von grenzflächennahen Fluidpartikeln mit solchen aus den Kernphasen berücksichtigen. Diese werden unter dem Begriff der *Oberflächenerneuerungstheorien* zusammengefasst. Sie entstanden auf Grundlage der nachfolgend beschriebenen Penetrationstheorie, der zufolge ein Fluidpartikel eine bestimmte Verweilzeit an der Phasengrenze hat. Während des Aufenthalts findet ein instationärer Stoffaustausch mit der benachbarten Phase statt. Die Penetrationstheorie geht davon aus, dass alle Fluidpartikel die gleiche Verweilzeit an der Phasengrenze haben. Sie entspricht der Zeitspanne Δt von der Bildung der Phasengrenze am Eintritt bis zu ihrer Zerstörung am Austritt des kontinuierlich betriebenen Stoffübertragungsapparats (Bild 3.3a). Durch Lösung der Stofftransportgleichung am bewegten Fluidfilm erhält man den Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta = \sqrt{\frac{4D}{\pi \Delta t}} \quad (3.8)$$

Weiterentwicklungen der Penetrationstheorie setzen eine Verweilzeitverteilung voraus, die dem stochastischen Charakter turbulent strömender Zweiphasensysteme Rechnung tragen soll. Zusammenfassende Darstellungen finden sich in [88, 125]. Alle diese Theorien gehen davon aus, dass der Mechanismus der Grenzflächenerneuerung ausschließlich durch die Hydrodynamik des übergeordneten Strömungsvorgangs bestimmt wird. Bei

Marangoni-Instabilität wird die Erneuerung der Phasengrenze jedoch durch lokale, grenzflächenspannungsinduzierte Konvektionsströmungen bewerkstelligt [16, 124], sodass diese Theorien hier nicht anwendbar sind.

Ruckenstein [99] modifiziert die Penetrationstheorie, um den Stoffübergangskoeffizienten unter den Bedingungen des Rollzellenregimes zu berechnen. Die Fluidpartikel werden infolge der Rotation der Rollzellen periodisch an der Phasengrenze entlang- und von ihr weggeführt. Der Zirkulation ist die translatorische Bewegung der beiden in Kontakt stehenden Phasen überlagert (Bild 3.3b). An der Phasengrenze nimmt ein Partikel über die Dauer des Zeitintervalls θ' den übergehenden Stoff auf, um ihn nach Verlassen der Phasengrenze an den Kern der Phase abzugeben. Für den Grenzfall vollständiger Erneuerung des Fluidpartikels bei der Bewegung durch den Kern der Phase berechnet sich der Stoffübergangskoeffizient nach der Gleichung

$$\beta = \sqrt{\frac{4D}{\pi\theta'}}. \quad (3.9)$$

Dieser Grenzfall entspricht der Penetrationstheorie nach Gl. (3.8) und ist bei kurzer Kontaktzeit der Phasen oder großer Penetrationstiefe der Rollzellen, bei der immer wieder frisches Fluid aus dem Phasenkern zur Grenzfläche gefördert wird, zu erwarten. Im zweiten Grenzfall langer Kontaktzeit der Phasen findet keine Erneuerung des Partikels statt. Die Beladung an übergehendem Stoff wächst, sodass das Partikel zunehmend gesättigt wird. Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt dann die Formel

$$\beta = \sqrt{\frac{4D}{\pi\Delta t \theta'/\theta}}. \quad (3.10)$$

Die Größe θ'/θ drückt das Verhältnis zwischen der Verweilzeit θ' des Fluidpartikels an der Phasengrenze und der Dauer θ einer vollen Rotation der Rollzelle aus; Δt ist die Kontaktzeit der beiden Phasen. Eine grobe Abschätzung der Geschwindigkeit u_{PG} zur Berechnung von θ' und θ gibt die Gleichung

$$u_{PG} = 1,09 \left[\frac{|\Delta\sigma|}{\sqrt{L} \left(\rho^{(1)}\sqrt{\nu^{(1)}} + \rho^{(2)}\sqrt{\nu^{(2)}} \right)} \right]^{\frac{2}{3}}. \quad (3.11)$$

Hierfür ist die Kenntnis der Länge L , der Ausdehnung einer typischen Rollzelle entlang der Phasengrenze, und der Grenzflächenspannungsdifferenz $\Delta\sigma$ über L erforderlich. Diese Größen sind jedoch bestenfalls experimentell bestimmbar. Die gesuchten Zeiten betragen dann $\theta' \approx L/u_{PG}$ und $\theta \approx 4\theta'$ bei Rollzellen mit quadratischem Querschnitt.

In nachfolgenden Arbeiten [98, 101] wurden exakte Berechnungsgleichungen des Stoffübergangskoeffizienten für die beschriebene Geschwindigkeitsverteilung hergeleitet und der Effekt von Oberflächenwellen und Turbulenz der Phasen diskutiert. Die Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung wird durch Ruckensteins Theorie nicht berücksichtigt; gewöhnlich klingt die Rollzellenbewegung infolge des Konzentrationsausgleichs sehr schnell ab. Für praktische Anwendungen ist die Theorie deshalb wenig brauchbar.

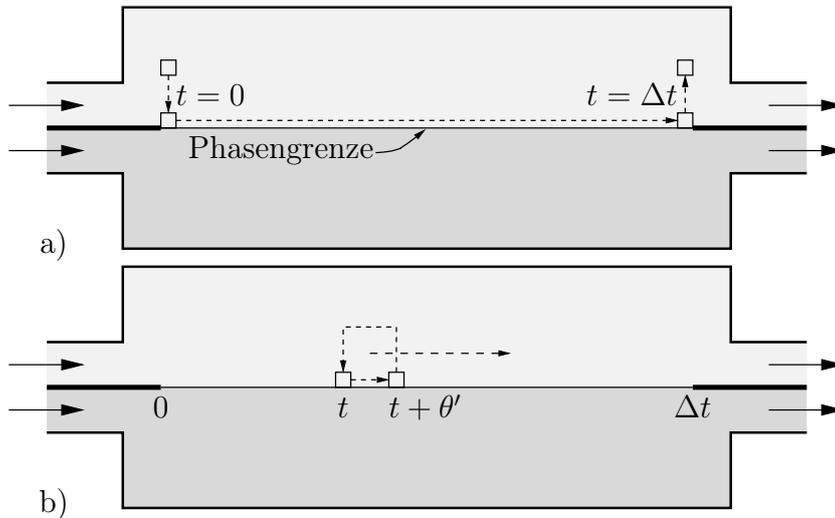


Bild 3.3: Zur Erläuterung verschiedener Oberflächenerneuerungstheorien, a) Penetrationstheorie, b) Theorie nach Ruckenstein [99]

Sethy und Cullinan [113] verwenden ebenfalls die Penetrationstheorie zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta = \sqrt{\frac{4D}{\pi\theta}}. \quad (3.12)$$

Die Verweilzeit θ berechnet sich nach der Formel

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_0} + \frac{1}{\theta'} \quad (3.13)$$

mit der Verweilzeit θ_0 ohne Phasengrenzkonvektion und mit der durch die Grenzflächenspannungsdifferenz hervorgerufenen Zirkulationszeit θ' .

Bakker u. a. [6] schlagen die Formel

$$F = \frac{L\pi}{\delta} \frac{\pi}{2} \quad (3.14)$$

vor, mit deren Hilfe ein Faktor F berechnet werden kann, der die Erhöhung des konvektiven gegenüber dem diffusiven Stofftransport bei Anwesenheit von Rollzellen beschreibt. Es gehen die Größe L einer Rollzelle und die Dicke δ der Diffusionsgrenzschicht in die Formel ein.

Konshin und Ermakov [47] entwickelten auf Grundlage experimenteller Untersuchungen eine empirische Gleichung für die Berechnung des Stofftransports unter den Bedingungen grenzflächenspannungsgetriebener Konvektion:

$$\dot{m} = K_d [1 + K_e(\Delta C - \Delta C_{\text{krit}})] \Delta C. \quad (3.15)$$

Während K_d den Stoffdurchgangskoeffizienten bei diffusivem Stofftransport darstellt, soll K_e der Erhöhung desselben bei Überschreitung einer kritischen treibenden Konzentrationsdifferenz Rechnung tragen. Der Koeffizient K_e kann deshalb auch als Maß

für die Intensität der Grenzflächenkonvektion angesehen werden. Für K_e wurde die Kennzahlgleichung

$$K_e C_0 = F \left[\frac{C_0(\Delta\sigma/\Delta C)}{(\eta^{(1)})^2 S} \right]^x \left[\frac{\eta^{(1)}}{\eta^{(2)}} \right]^y \left[\frac{\sigma_0}{(\eta^{(1)})^2 S} \right]^z \quad (3.16)$$

aufgestellt, in der neben bekannten Stoffgrößen noch die Molekülquerschnittsfläche S , die Anfangskonzentration C_0 der Übergangskomponente sowie die experimentell zu bestimmenden Faktoren und Exponenten F , x , y und z auftreten.

Ein von Golovin [33] vorgeschlagenes Modell berücksichtigt die in experimentellen Untersuchungen verschiedener Autoren gefundene lineare Abhängigkeit zwischen Sherwoodzahl $Sh = \beta L/D$ und Marangonizahl Ma_S bei chaotischer Grenzflächenturbulenz sowie die Potenzgesetz-Beziehung $Sh \sim Ma_S^{1/3}$ bei geordneter zellulärer Marangonikonvektion. Die externen hydrodynamischen Bedingungen und die Kontaktzeit bestimmen, welche Art von Marangonikonvektion vorherrscht. Intensives Rühren fördert chaotische Phasengrenzkonvektion, während in unbewegten Phasen das Auftreten regelmäßiger Konvektionsstrukturen am wahrscheinlichsten ist. Ferner werden Beziehungen für die Zeitabhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten und die Lebensdauer der Phasengrenzkonvektion abgeleitet.

Linde und Schwartz [61, 107] stellten ein analytisch-numerisches grenzflächendynamisches Oberflächenenerneuerungsmodell vor, mit dessen Hilfe der Wärme- oder Stoffaustausch über die Gas-flüssig-Phasengrenze und die dazugehörige Strömung unter Berücksichtigung einer vorgegebenen erzwungenen Konvektion berechnet werden konnte. Mit dem Modell ließen sich lediglich Strömungen mit Reynoldszahlen < 5 in der flüssigen Phase simulieren. Außerdem konnten zeitlich periodische Vorgänge nicht berechnet werden.

Die theoretische Untersuchung des Stofftransports über fluide Phasengrenzen mit chemischer Reaktion wurde durch Hatta (s. z. B. [15, S. 565 ff.]) eingeleitet. Hattas Theorie geht von der Filmtheorie aus. Im nachfolgend beschriebenen Fall einer sehr schnellen Reaktion



ergeben sich die in Bild 3.4 dargestellten Konzentrationsverläufe der Reaktanten A und B. Die Übergangskomponente A wird mit der in der aufnehmenden Phase 2 vorgelegten Komponente B in einer Reaktionsfläche zum Reaktionsprodukt C umgesetzt. Innerhalb der laminaren Unterschicht fallen die Konzentrationen der Komponenten A und B von ihren Werten $C_{A,PG}$ an der Phasengrenze und $C_{B,\infty}$ im Kern der aufnehmenden Phase auf den Wert null an der Reaktionsfläche ab. Außerhalb der Unterschicht herrscht turbulente Vermischung. Diese Modellvorstellung führt zur Gleichung

$$\dot{m}_A = \beta \left(C_{A,PG} + \frac{D_B \nu_A M_A}{D_A \nu_B M_B} C_{B,\infty} \right) \quad (3.17)$$

für die Massenstromdichte. β ist der Stoffübergangskoeffizient der Komponente A in der aufnehmenden Phase, M_A und M_B sind die molaren Massen beider reagierender Komponenten. Nach der Filmtheorie lautet die Definition des Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta \equiv \frac{D_A}{\delta}. \quad (3.18)$$

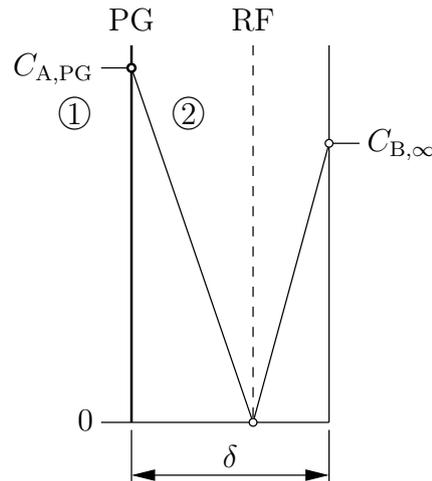


Bild 3.4: Konzentrationsverläufe der Ausgangsstoffe A und B einer sehr schnellen chemischen Reaktion nach der Hatta-Theorie, Phasengrenze PG, Reaktionsfläche RF, Stoff A abgebende Phase 1, Stoff A aufnehmende Phase 2, Dicke δ der laminaren Unterschicht

Gleichung (3.17) entspricht formal der allgemeinen Definitionsgleichung (3.1) des Stoffübergangskoeffizienten. Man erhält deshalb nach Division durch die Phasengrenzkonzentration $C_{A,PG}$ den Stoffübergangskoeffizienten bei Reaktion

$$\beta_r = \beta \left(1 + \frac{D_B \nu_A M_A C_{B,\infty}}{D_A \nu_B M_B C_{A,PG}} \right). \quad (3.19)$$

Das Verhältnis

$$\frac{\beta_r}{\beta} = 1 + \frac{D_B \nu_A M_A C_{B,\infty}}{D_A \nu_B M_B C_{A,PG}}$$

wird als Erhöhungsfaktor (*enhancement factor*) bezeichnet. Es beschreibt die Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten, wenn der Stoffübergang von einer chemischen Reaktion begleitet ist. Der Erhöhungsfaktor ist konzentrationsabhängig und nimmt den Wert 1 bei Abwesenheit des Reaktionspartners in der aufnehmenden Phase an ($C_{B,\infty} = 0$). Berechnungen auf Grundlage von Oberflächenerneuerungstheorien ergaben sehr ähnliche Ausdrücke für den Erhöhungsfaktor [115].

Řeháková u. a. [131] untersuchen den reaktiven Stoffübergang unter turbulenten Strömungsbedingungen. Es werden Näherungsgleichungen zur Berechnung des Erhöhungsfaktors auf Grundlage von Stoffübergangskoeffizienten bei reaktionsfreiem Stoffübergang angegeben.

4 Stoffübergangsexperimente

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Systeme mit reaktiven exothermen und reaktionsfreien Stoffübergängen untersucht und dabei erhebliche Unterschiede in der Phänomenologie festgestellt. Insbesondere wird erstmals über das Auftreten der Fingerinstabilität beim Stoffübergang mit einer exothermen Reaktion an der Phasengrenze berichtet [28].

4.1 Horizontal ausgedehnte Grenzfläche

In Vorversuchen wurde die Phänomenologie zweiphasiger Stoffsysteme studiert, bei denen bereits Sherwood unerwartet hohe Stoffübergangszahlen gemessen hat [116]. Es handelt sich dabei um den Stoffübergang einer Karbonsäure aus ihrer Lösung in Isobutanol in die wässrige Phase, die die Base NaOH in 1-molarer Konzentration enthält. Bei diesem Vorgang wird die Säure auf der wässrigen Seite der Phasengrenze neutralisiert.

Die Grenzfläche wurde durch Überschichten der Natronlauge mit der organischen Lösung in einer Petrischale erzeugt. Die Visualisierung der Transportvorgänge erfolgte senkrecht zur Phasengrenzfläche mit Hilfe des Schattenschlierenverfahrens. Die Schichtdicken betragen ca. 3 mm je Phase.

Der Stoffübergang führte bei verschiedenen Vertretern derselben Stoffklasse, hier der Karbonsäuren, zu völlig unterschiedlichen Strukturbildungen. Bild 4.1a zeigt ein Schattenbild des Systems Isobutanol/Essigsäure/Natronlauge. Die langgestreckten, strahlenförmig vom Zentrum zum Rand ausgerichteten Strukturen sind Rollwalzen, deren Drehachsen parallel zur Phasengrenze und entlang den beobachteten Strukturen orientiert sind (vgl. schematische Darstellung in Bild 2.2). Nebeneinander verlaufende Zellen werden bisweilen durch Aufspaltung oder Vereinigung unterbrochen. Die bündelartig einfallenden Rollzellenverbände kommen im Zentrum der Petrischale zur Überlagerung, wobei teilweise polygonale Strukturen zu erahnen sind. Nach ca. 20 Minuten kommt die gesamte Grenzfläche wieder zur Ruhe, ein Wiederaufbrechen ist nicht zu beobachten.

Eine anders geartete Struktur wurde im System Isobutanol/Ameisensäure/Natronlauge (Bild 4.1b) gefunden. Es entstehen isolierte Konvektionszellen die in der Ebene der Grenzfläche umherwandern. Es wurde beobachtet, dass Zellen sich aufeinander zu bewegen und miteinander verschmelzen. Der Durchmesser einer typischen Zelle beträgt etwa 1 cm.

4.2 Kapillarspalt

Die Petrischalenversuche dienen der Festlegung der Stoffsysteme, mit denen im Weiteren gearbeitet werden sollte. Um die Strömungsstrukturen und Transportprozesse in ihrer

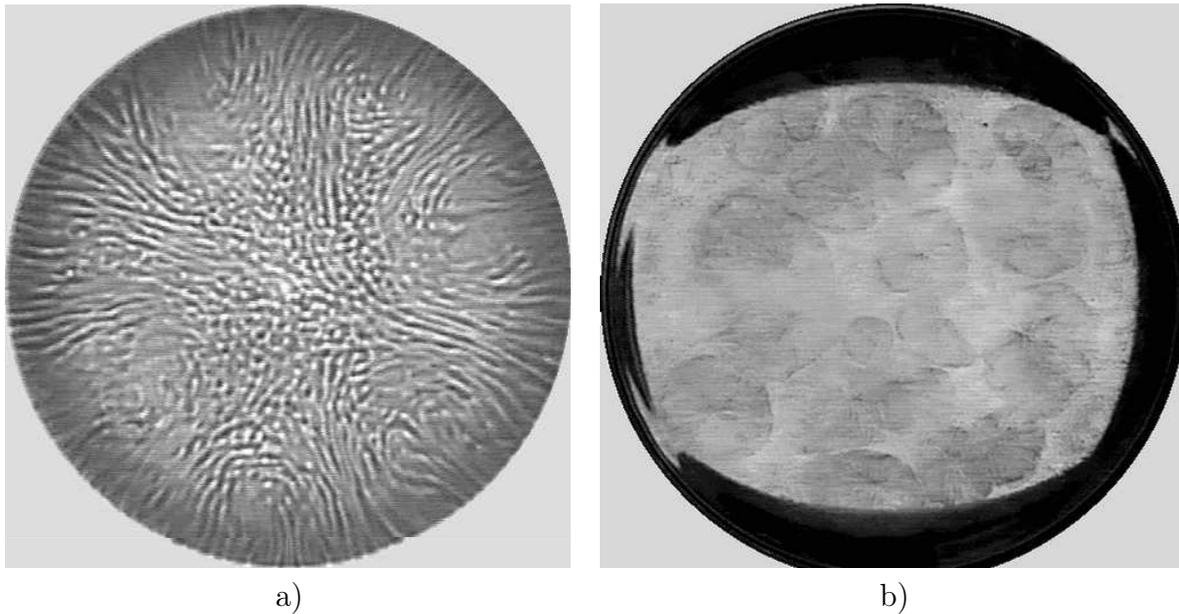


Bild 4.1: Stoffübergänge von Karbonsäuren mit Neutralisationsreaktion im System Isobutanol/1 M wässrige Natronlauge, Petrischalenversuche, Anfangskonzentration in der organischen Phase: $C_0^{\text{org}} = 1 \text{ M}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig, Übergangskomponente: a) Essigsäure, b) Ameisensäure

Ausdehnung senkrecht zu Phasengrenze beobachten zu können, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit die Experimente in der zweidimensionalen Versuchsgeometrie eines Kapillarspalts durchgeführt.

4.2.1 Spaltgeometrie

Bild 4.2 zeigt schematisch das Zweischichtensystem und die Orientierung der Raumkoordinaten. Die erste Ausführung wurde aus zwei Glasplatten von $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ (Breite \times Höhe) und 2 mm Dicke gefertigt. Schmale Glasstreifen, die entlang dreier Seiten zwischen die Platten geklebt wurden, stellten die Weite des Kapillarspalts ein. Eine zweite, demontierbare Variante bestand aus zwei Aluminiumrahmen, zwei Glasplatten und einer U-förmigen Teflondichtung, die den Plattenabstand festlegte. Vor jedem Versuch wurden der Spalt oder die Glasplatten samt Dichtung in konzentrierter Kalilauge gereinigt und mehrfach mit destilliertem Wasser gespült.

4.2.2 Befüllungsvorrichtung

Die Übergangskomponente liegt bereits in homogener Lösung in ihrem Lösungsmittel vor. Die schwere Phase wird zunächst mit einer Injektionsspritze und einer Kanüle in den Spalt eingebracht, bis sie die untere Hälfte des Spalts ausfüllt. Für die gleichmäßigere Überschichtung durch die leichtere Phase wurde eine spezielle Vorrichtung entworfen. Diese besteht aus dünnen Kanülenrohren, die zu einem Kamm von der Breite des verwen-

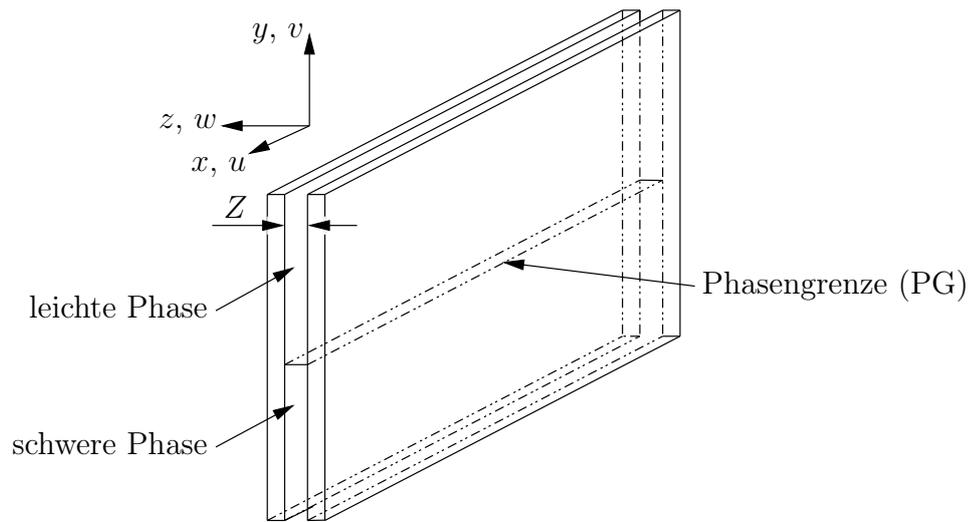


Bild 4.2: Schematische Darstellung des Kapillarspalts

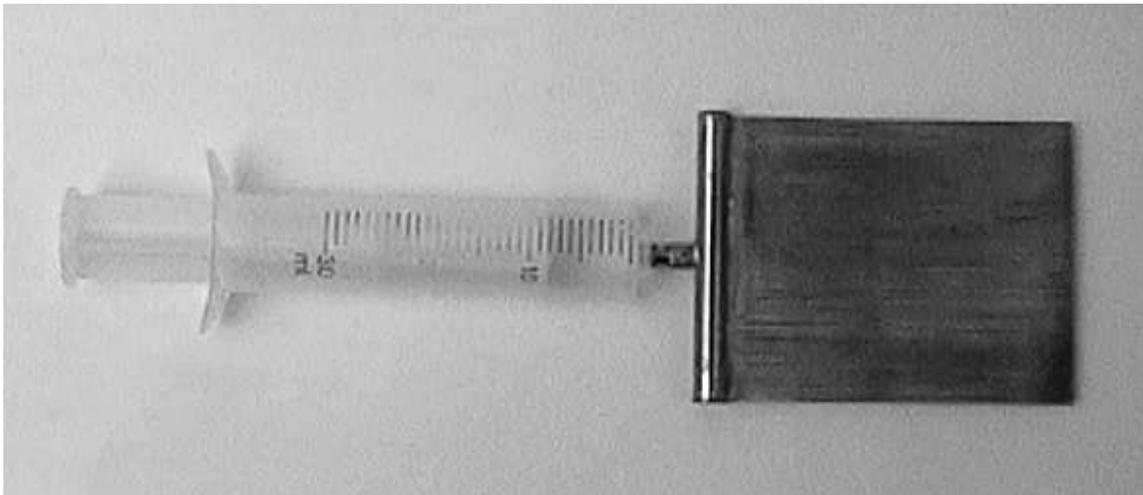


Bild 4.3: Vorrichtung zur störungsarmen Überschichtung mit der leichten Phase

den Kapillarspalts verlötet wurden (Bild 4.3). Die Lösung wird über das obenliegende Sammelrohr auf die Kanülen verteilt. Auf diese Weise kann die Oberfläche der bereits im Spalt befindlichen schweren Phase über ihre gesamte Länge gleichzeitig mit der leichten Phase benetzt werden. Durch diese Technik stellten sich für ein konkretes Stoffsystem reproduzierbare Konvektionsstrukturen ein.

4.2.3 Visualisierung

Für die Visualisierung wird das Schattenschlierenverfahren verwendet. Dazu wird der Kapillarspalt von einer Punktlichtquelle (250 W Halogenlampe, 0,5 mm Lochblende) aus

durchstrahlt (Bild 4.4) und die zweidimensionale Helligkeitsverteilung auf der dahinter befindlichen Mattscheibe abgebildet. Sie macht die solutal und thermisch verursachten Variationen des Brechungsindex sichtbar. Mit einer Videokamera gekoppelt an eine Bildverarbeitungskarte erfolgt die Aufnahme der Bilder in festgelegten Intervallen sowie deren Digitalisierung. Die so gewonnenen Bildserien werden hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung (Längenwachstum) sowie der räumlichen Periodizität (Wellenzahl) der Strukturen ausgewertet.

4.2.4 Versuchsergebnisse

Reaktionsfreier Stoffübergang

Es wurde zunächst der reaktionsfreie Stoffübergang von Karbonsäuren (Essig- und Propionsäure) von der organischen in die wässrige Phase untersucht. Als Lösungsmittel wurde für die Herstellung der organischen Phase Cyclohexan verwendet. Die Systeme sind bezüglich des Dichtestabilitätsverhaltens vom Typ I (Tab. 2.2, S. 22). In der genannten Stoffübergangsrichtung ergeben sich für beide Phasen instabile Dichteschichtungen, in deren Folge es zu dichtegetriebener Konvektion in Form von Thermiken kommt (Bild 4.5).

Im Falle des reaktionsfreien Stoffübergangs werden die Dichteschichtungen durch den Transport der Säure erzeugt, sind demnach solutaler Natur. Die Wärmefreisetzung an der Phasengrenze ist vernachlässigbar, da sich die Mischungsenthalpien der Säuren in der wässrigen Phase wenig von denen in den organischen Phasen unterscheiden.

In Bild 4.6 ist das gemittelte Längenwachstum der Thermiken in der Cyclohexanphase für die beiden Übergangskomponenten Essigsäure und Propionsäure dargestellt. Dazu wurde die Länge der Thermiken über der Phasengrenze über ein Ensemble von ca. 10 Vertretern der ersten Generation gemittelt und über der Zeit aufgetragen. Mit zunehmender Kettenlänge der Säure nimmt der Wert des Koeffizienten $\partial\rho/\partial C$, der die konzentrationsbedingte Änderung der Mischungsdichte beschreibt, ab. Die daraus resultierende Verminderung der Auftriebskräfte führt bei Propionsäure zu einer kleineren Wachstumsgeschwindigkeit der Thermiken.

Bei einem weiteren Versuch wurde der Kapillarspalt in eine um die x -Achse geneigte Position gebracht, um den resultierenden Schwerkraftvektor senkrecht zur Phasengrenzfläche zu vermindern. Durch diese Maßnahme konnte bei starker Neigung die Strukturbildung nahezu vollständig unterdrückt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass schwerkraftunabhängige, grenzflächenspannungsgetriebene Strukturbildungsprozesse bei dieser Klasse von Stoffsystemen eine untergeordnete Rolle spielen.

Bild 4.7 zeigt die Grenzflächenkonvektion, welche beim Übergang von Natriumdodecylsulfat, einer stark grenzflächenaktiven Substanz, angefacht wird. Nach Tab. 2.2 handelt es sich um ein Stoffsystem des Typs II. Unmittelbar nachdem die Phasen in Kontakt gebracht wurden, bildet sich das für dichtestabile grenzflächenaktive Systeme typische Rollzellenregime heraus. Begleitet vom Verschmelzen einzelner Rollzellen zu größeren Einheiten klingt die Konvektion ab und kommt nach ca. 30 s durch wachsende Sättigung der Grenzfläche zum Erliegen.

In Systemen mit schnell diffundierenden Übergangskomponenten, wie z. B. Aceton im

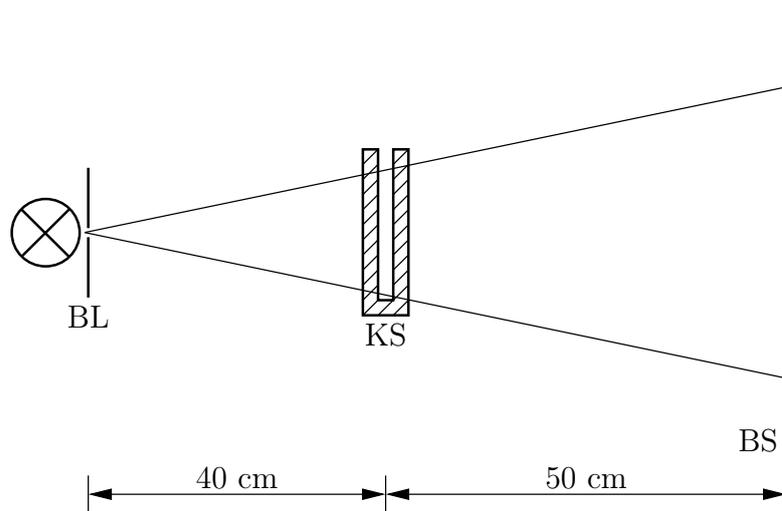


Bild 4.4: Schematische Darstellung der Visualisierungseinrichtung, Lichtquellenblende BL, Kapillarspalt KS, Bildschirm BS

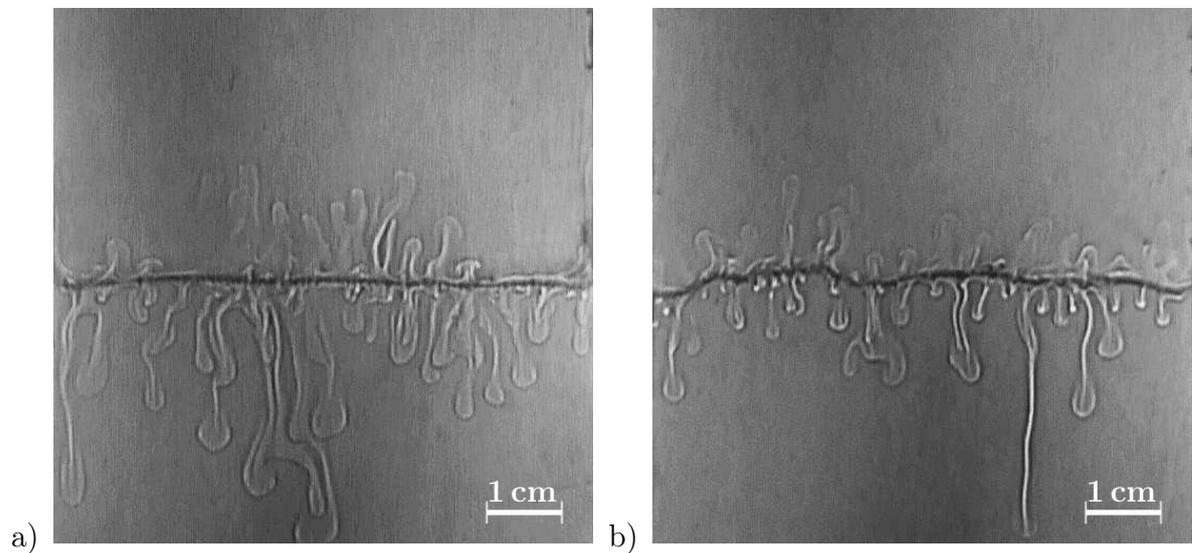


Bild 4.5: Reaktionsfreier Stoffübergang von Karbonsäuren im System Cyclohexan/ Wasser, $t = 50$ s, Anfangskonzentration der Säure $C_0^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig, a) Essigsäure, b) Propionsäure

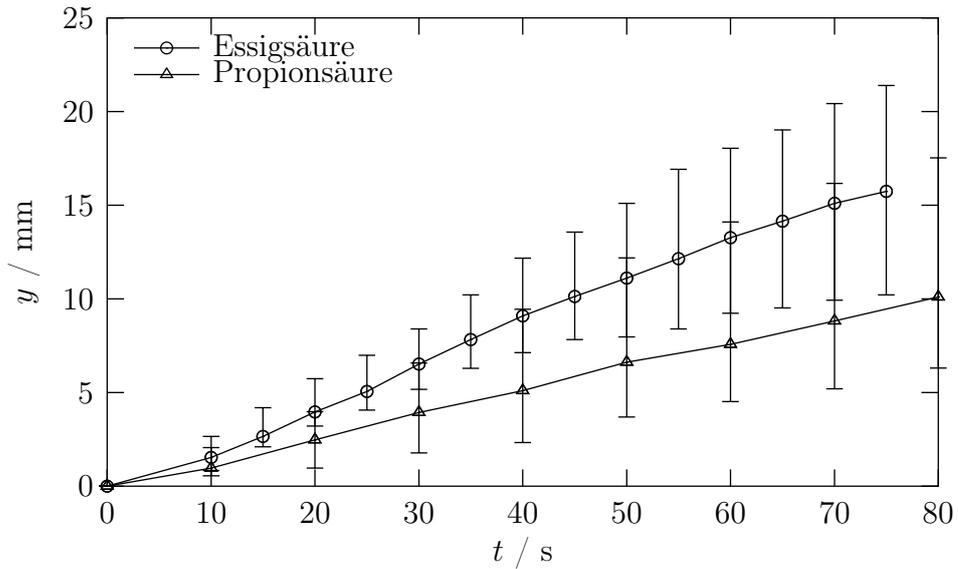


Bild 4.6: Gemittetes Längenwachstum der Thermiken in der Cyclohexanphase, Fehlerintervalle zeigen die Messwertspreizung innerhalb des Ensembles, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_0^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$

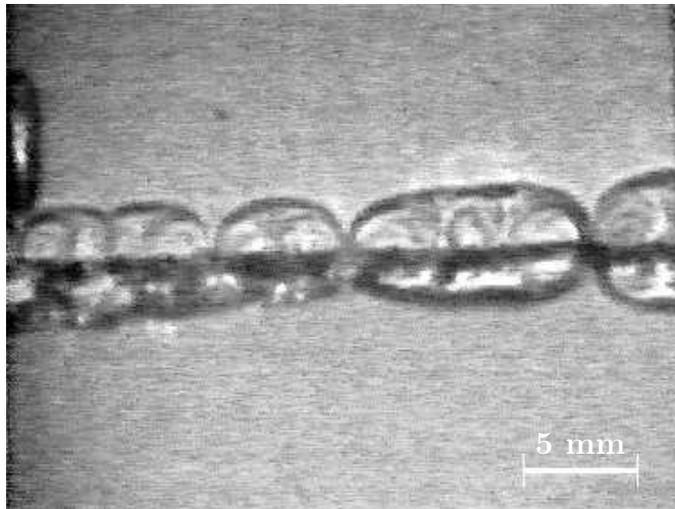


Bild 4.7: Rollzellen im System Isoamylalkohol/Wasser beim Übergang von Natriumdodecylsulfat, $t = 20 \text{ s}$, $C_0^{\text{org}} = 20 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig

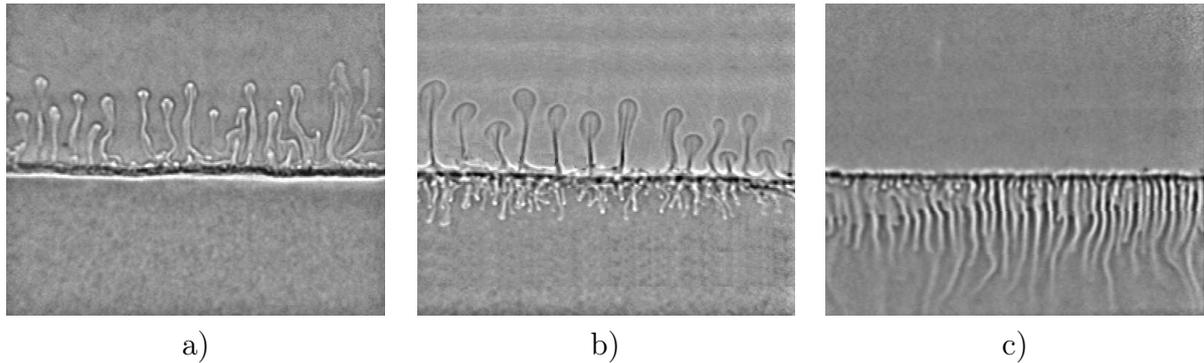


Bild 4.8: Drei Stufen des reaktiven Stoffübergangs von Karbonsäuren aus der organischen (Isobutanol, oben) in die wässrige Phase (1M-Natronlauge), a) Ameisensäure, $t = 5$ s, $C_0^{\text{org}} = 80$ g l⁻¹, b) Propionsäure, $t = 1$ min, $C_0^{\text{org}} = 40$ g l⁻¹, c) Propionsäure, $t = 30$ min, $C_0^{\text{org}} = 40$ g l⁻¹

WAT- oder Essigsäure im WEC-System (s. Kap. 8), wurde dagegen keine Grenzflächenkonvektion beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass Marangonikonvektion bei Anströmung der Phasengrenze in tangentialer Richtung unterdrückt wird. Zum erfolgreichen Anfachen von Marangonikonvektion muss daher jede Relativbewegung zwischen den Phasen beim Überschichten vermieden werden. Mit der vorhandenen Befüllungstechnik ist eine derart störungsfreie Überschichtung jedoch nicht möglich. Außerdem ist die Befüllungszeit, d. i. die Zeitspanne vom ersten Kontakt der Phasen bis zum Ausklingen der Störungen, zu lang. In dieser Zeit werden mit Unterstützung der erzwungenen Strömungsvorgänge die erforderlichen Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze abgebaut.

Stoffübergang mit Reaktion

Beim reaktiven Stoffübergang kommt es an der Phasengrenze zur exothermen Neutralisationsreaktion zwischen der Karbonsäure (Ameisen-, Essig-, Propionsäure) und der in der wässrigen Phase vorgelegten Base (Natriumhydroxid). Wegen der Nichtmischbarkeit von Ameisensäure und Cyclohexan wurde Isobutanol als weiteres Lösungsmittel zur Herstellung der organischen Phase verwendet. Die Base wurde wieder in 1-molarer Konzentration vorgelegt.

Unabhängig vom gewählten Lösungsmittel und der übergehenden Säure durchlaufen die Systeme, nachdem beide Phasen in Kontakt gebracht wurden, drei in ihrer Phänomenologie unterschiedliche Stadien (Bilder 4.8a–c).

Zunächst ist die obere, organische Phase von aufsteigenden Thermiken (Bild 4.8a) gekennzeichnet. Sie gehen von der instabilen Konzentrationsgrenzschicht oberhalb der Phasengrenze aus und bestehen aus Fluid geringerer Säurekonzentration. Gleichzeitig wird die oberhalb der Phasengrenze befindliche Grenzschicht von unten durch die in der wässrigen Phase freigesetzte Reaktionsenthalpie erwärmt. Das Größenwachstum der Thermiken ist am stärksten im Ameisensäuresystem ausgebildet und nimmt analog zu den reaktionsfreien Stoffübergängen mit zunehmender Kettenlänge der diffundierenden Säure ab (Bild 4.9). Die Dauer beträgt wenige Minuten.

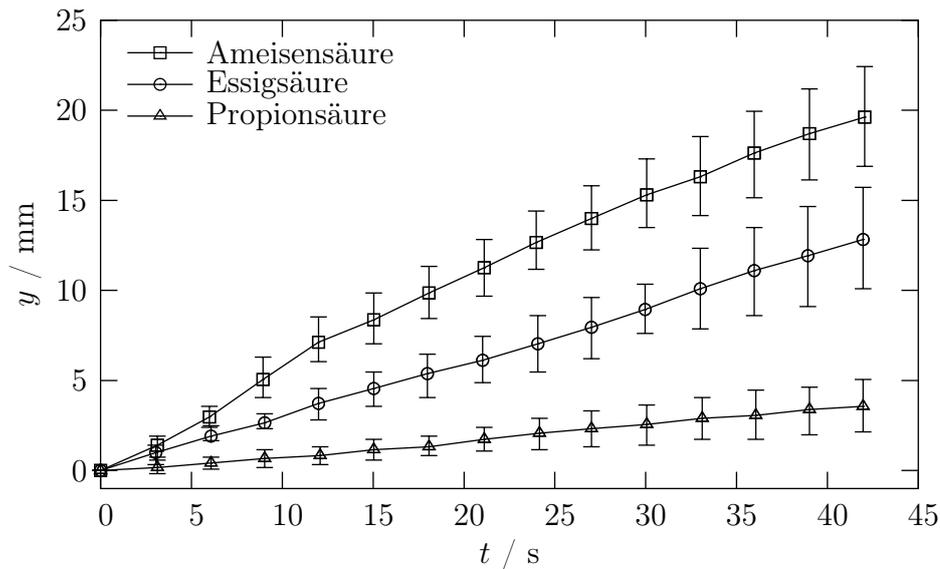


Bild 4.9: Gemittetes Längenwachstum der Thermiken in der Isobutanolphase bei Neutralisationsreaktion an der Phasengrenze, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_0^{\text{org}} = 80 \text{ g l}^{-1}$

Das Zwischenstadium zeichnet sich durch ständige, unregelmäßige Bildung von Fingern in der unteren Phase aus (Bild 4.8b). In der oberen Phase werden weiterhin Thermiken gebildet. Im Verlauf des Zwischenstadiums, das bis zu einer Stunde anhält, werden die Thermiken in der oberen Phase zunehmend schwächer und lösen sich schließlich auf. Auf der Oberseite der Phasengrenze erzeugen sowohl der Temperatur- als auch der Konzentrationsgradient eine instabile Dichteschichtung.

Im Endstadium weist die untere Phase eine regelmäßig angeordnete, stationäre Fingerstruktur auf (Bild 4.8c). In den Fingern (hellere Bereiche) sinkt wärmeres Fluid mit höherer Konzentration des Natriumsalzes der diffundierenden Säure ab, während sich zwischen den Fingern kältere, salzarme wässrige Lösung in Gegenrichtung zur Phasengrenze hin bewegt. Dabei kühlen sich die absinkenden Flüssigkeitsportionen ab, die aufsteigenden erwärmen sich. Im Vergleich zum Wärmeübergang findet der Stoffaustausch zwischen den gegenläufigen Strömen wesentlich langsamer statt, sodass die thermische Dichteänderung überwiegt und der Dichtekontrast zwischen den absinkenden und den aufsteigenden Flüssigkeitsportionen verstärkt wird. Dadurch erfahren die Spitzen der Finger eine Beschleunigung, was letztlich zu deren typischen, langgezogenen Form führt. Das Fingerregime ist Ausdruck einer doppeldiffusiven Instabilität (s. Abschn. 2.2.3) und der auffälligste Unterschied zwischen den Stoffübergängen mit und ohne Reaktion (vgl. Bild 4.5).

Zum Vergleich des reaktiven mit dem reaktionsfreien Stoffübergang von Essigsäure wurde unter Verwendung von Kochsalz eine wässrige Lösung hergestellt, die einen ähnlichen Wert des Koeffizienten $\partial\rho/\partial C$ hatte wie die verwendete Natronlauge (s. Abschn. 8.3). Erwartungsgemäß stellte sich beim Übergang der Essigsäure in die wässrige Kochsalzlösung wieder Dichtekonvektion in beiden Phasen ein. Die Längenzunahmen der

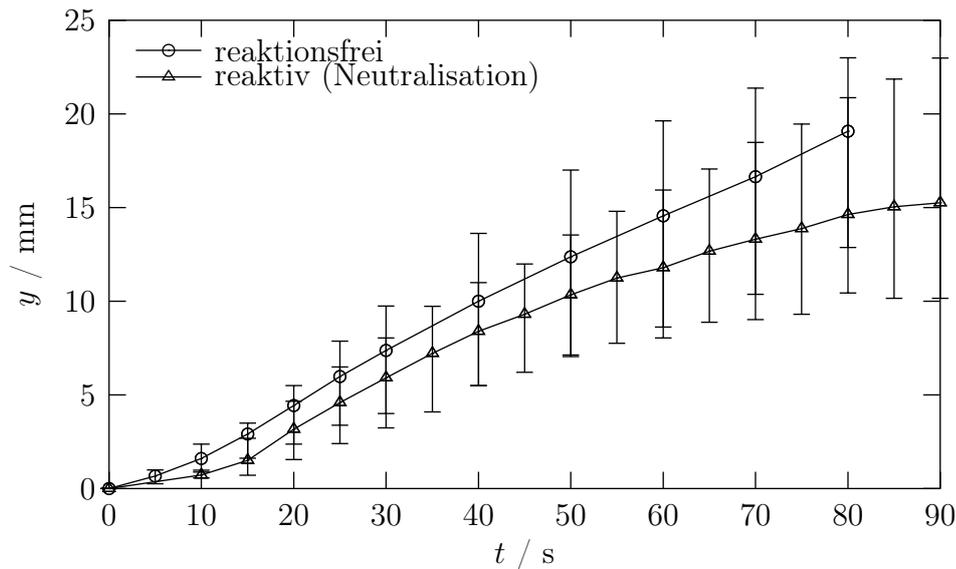


Bild 4.10: Längenwachstum der Thermiken in der Cyclohexanphase, Gegenüberstellung von reaktivem und reaktionsfreiem Stoffübergang, Übergangskomponente: Essigsäure, $C_0^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig

Thermiken in den oberen Phasen bei reaktivem und nichtreaktivem Stoffübergang sind in Bild 4.10 einander gegenübergestellt. Obgleich beim reaktiven Stoffübergang sowohl der Temperatur- als auch der Konzentrationsgradient zur Bildung einer instabilen Dichteschichtung beitragen, fällt hier die Längenzunahme der Thermiken schwächer aus als beim reaktionsfreien Stoffübergang. Dieses Ergebnis lässt sich folgendermaßen erklären: Der Konzentrationsgradient wird vom Stoffübergang zu beiden Seiten der Phasengrenze beeinflusst. Die verhältnismäßig großräumigen, kopfstehenden Thermiken in der wässrigen Phase des nichtreaktiven Stoffsystems gestatten einen intensiveren Abtransport der übergehenden Essigsäure als die kleinskaligen Finger des reaktiven Stoffsystems. Infolge des verbesserten Stoffübergangs liegt deshalb beim nichtreaktiven Vorgang ein steilerer Konzentrationsgradient in der oberen Phase vor. Ein dementsprechend steiler Dichtegradient kann auch durch gemeinsames Wirken von Temperatur- und Konzentrationsgradienten im reaktiven Stoffsystem nicht aufgebaut werden.

Durch Anwendung der eindimensionalen Fouriertransformation auf den Helligkeitsverlauf entlang von Bildpunktzeilen der digitalisierten Bilder lassen sich die Längenskalen von Konvektionsstrukturen ermitteln. Zur Bestimmung des horizontalen Abstands zwischen zwei benachbarten Fingern in der wässrigen Phase (vgl. Bild 4.8c) wurden die Wellenlängenspektren über mehrere, zur Phasengrenze parallele Schnitte gemittelt.

In Bild 4.11 ist das Ergebnis für zwei verschiedene Zeitpunkte am Beispiel des reaktiven Essigsäuresystems dargestellt. Die Wellenlänge mit der größten Amplitude P repräsentiert die gesuchte horizontale Abmessung. Sie liegt in der Größenordnung von einem Millimeter. Im Verlauf des Experiments verschiebt sie sich in Richtung größerer Werte. Aufgrund des Konzentrationsausgleichs zwischen den Phasen nehmen die treibende Konzentrationsdifferenz und mit ihr der Stoffstrom und die Stärke der Wärmequelle an der Phasengrenze

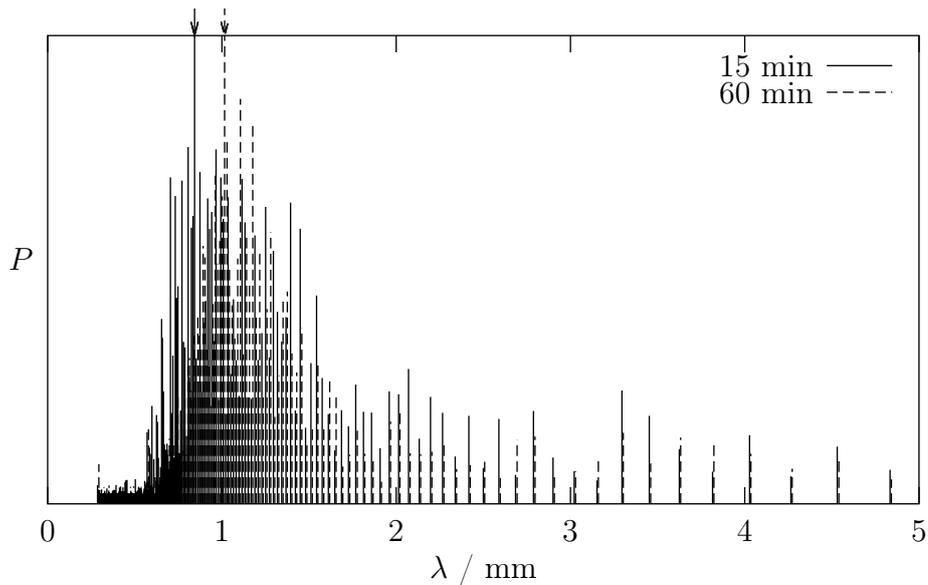


Bild 4.11: Wellenlängenspektrum der Fingerstrukturen in der wässrigen Phase des reaktiven Essigsäuresystems an zwei verschiedenen Zeitpunkten, Spaltweite $Z = 1$ mm, Maxima durch Pfeile gekennzeichnet, $C_0^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig

ab. Der Temperaturgradient an der Phasengrenze wird mit fortschreitender Zeit immer flacher, was nach Gl. (2.9), S. 16, ein Wachsen der Fingerwellenlänge zur Folge hat. Nach dieser Gleichung besteht zwischen dem Temperaturgradienten und der Fingerabmessung der Zusammenhang $\lambda \sim (1/\gamma_T)^{1/4}$.

Bild 4.12 vergleicht den Einfluss der diffundierenden Säure auf die dominante Fingerwellenlänge bei gleichen Anfangskonzentrationen und Kapillarspaltabmessungen. Bei Propionsäure misst man einen größeren Wert als bei Essigsäure. Diese Tendenz ist ebenfalls Folge eines schwächeren Temperaturgradienten, der hier bei Diffusion einer länger-kettigen Karbonsäure auftritt. Er wird durch verschiedene Faktoren bedingt. Erstens wurde mit gleichen Massenkonzentrationen gearbeitet, sodass die Propionsäure in einer kleineren, jedoch für die Reaktionsgeschwindigkeit und die pro Zeit freigesetzte Wärmemenge entscheidenden molaren Konzentration vorlag. Des Weiteren nimmt mit wachsender Kettenlänge die Wasserlöslichkeit der Säure ab [53]. Infolgedessen sind die treibende Konzentrationsdifferenz und der Stoffstrom im Propionsäuresystem kleiner. Insgesamt wird im Propionsäuresystem pro Zeit weniger Stoff zwischen den Phasen ausgetauscht und durch die Neutralisationsreaktion umgesetzt.

Bild 4.13 stellt die Wellenlängenspektren, die im Propionsäuresystem bei Verwendung von zwei Kapillarspalten unterschiedlicher Spaltweite Z gemessen wurden, einander gegenüber. Man erkennt eine Verschiebung der bevorzugten Wellenlänge hin zu einem größeren Wert, wenn der Versuch im engeren Kapillarspalt durchgeführt wurde. Die Verkleinerung des Plattenabstands ist vergleichbar mit dem Fall, bei dem ein Medium größerer Zähigkeit ein Plattenpaar desselben Abstands durchströmt. Der Zusammenhang

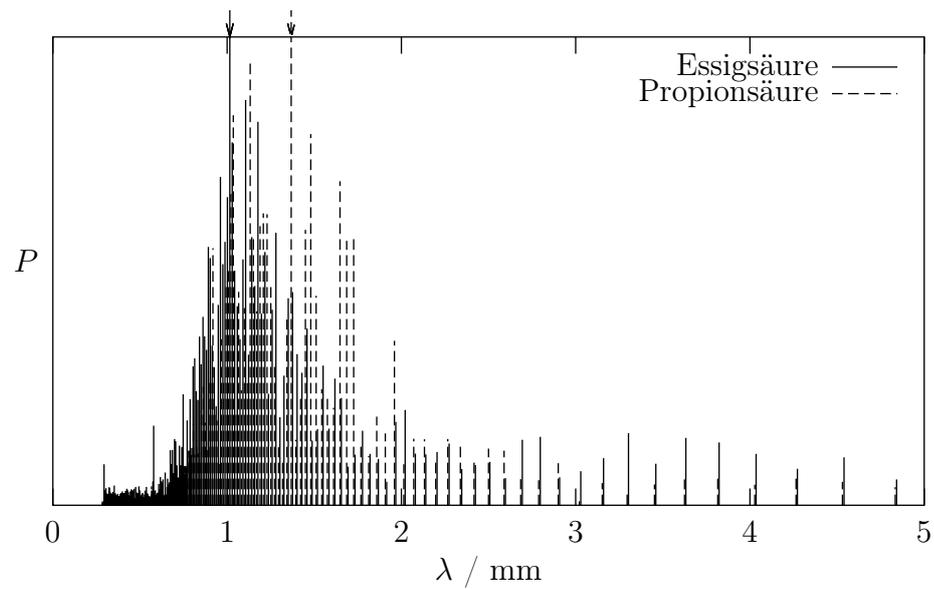


Bild 4.12: Wellenlängenspektren im Essig- und Propionsäuresystem, $Z = 1 \text{ mm}$, $C_0^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig

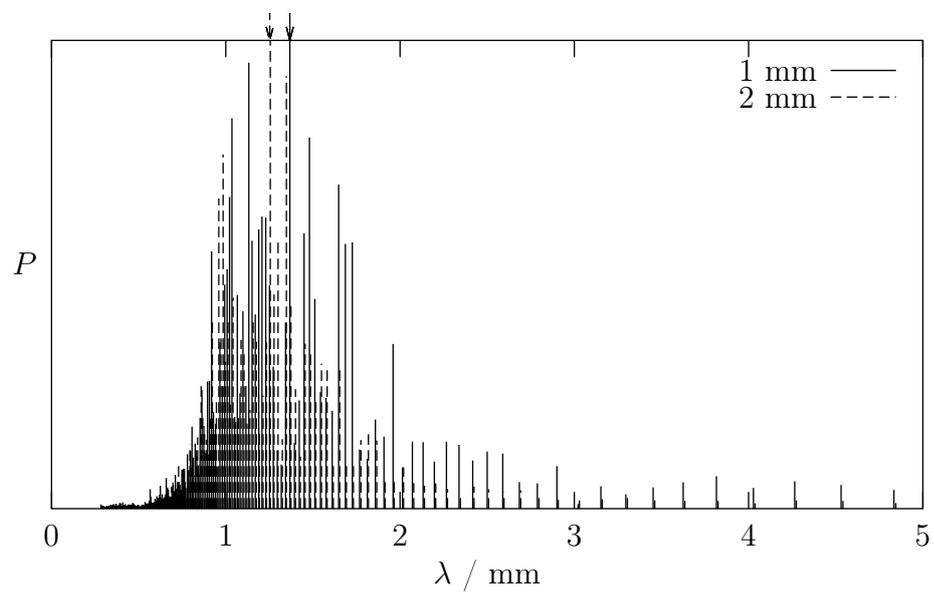


Bild 4.13: Einfluss der Spaltweite auf das Wellenlängenspektrum, Propionsäuresystem, $C_0^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig

zwischen mittlerer Geschwindigkeit \bar{u} und angelegtem Druckgefälle $\partial p/\partial x$ lautet für die ausgebildete laminare Strömung im Kapillarspalt der Weite Z

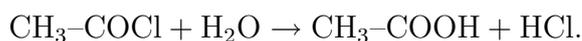
$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{12\eta}{Z^2}. \quad (4.1)$$

Gl.(4.1) folgt unmittelbar aus Gl. (5.11a) durch Nullsetzen der linken Seite und des ersten Terms der rechten Seite. Bei gleichem angelegtem Druckgefälle ist die Halbierung der Spaltweite gleichbedeutend mit einer Vervierfachung der Zähigkeit. Die Erhöhung der Zähigkeit bewirkt aber nach Gleichung (2.9) eine Vergrößerung der Fingerwellenlänge.

Das Erscheinungsbild und der Einfluss verschiedener Parameter auf die Topologie deuten darauf hin, dass es sich bei den Konvektionsstrukturen, die in der unteren Phase der reaktiven Stoffsysteme beobachtet wurden, um doppeldiffusive Fingerstrukturen handelt.

Neben der Neutralisation waren zwei weitere Reaktionsklassen Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Es handelte sich dabei um die Hydrolyse und die Veresterung eines Karbonsäurechlorids. Beide Reaktionen sind exotherm.

Unter Freisetzung von 92 kJ mol^{-1} hydrolysiert Acetylchlorid ($\text{CH}_3\text{-COCl}$) zu Essig- und Salzsäure nach der Reaktionsgleichung



Die leichte, organische Phase bestand aus einer 1-molaren Lösung von Acetylchlorid in Cyclohexan. Wasser bildete die schwere Phase. Das Schattenbild des Übergangs von Acetylchlorid im Kapillarspalt ist in Bild 4.14a zu sehen. Das System ist vom Typ I (s. Tab. 2.2, S. 22) und zeigt daher Dichtestabilität in beiden Phasen. Durch Verwendung von Bromcyclohexan lässt sich die Schichtung umkehren, sodass sich die wässrige Phase über der organischen befindet (Bild 4.14b). Der Übergang des Säurechlorids von der unteren in die obere Phase erzeugt eine instabile Schichtung in der unteren Phase, da seine Dichte unter der des org. Lösungsmittels liegt. Dagegen erhöhen die Reaktionsprodukte die Dichte der wässrigen Phase oberhalb der Grenzfläche, sodass hier eine stabile Schichtung entsteht. In diesem System vom Typ III ist Konvektion deshalb nur in der unteren Phase zu beobachten.

Der Stoffübergang mit Veresterung wurde in den Systemen Cyclohexan/Ethylenglykol und Bromcyclohexan/Ethylenglykol untersucht. Die Veresterung von Acetylchlorid mit einem Alkohol (R-OH) folgt der Reaktionsgleichung



Die wässrige Lösung eines Alkohols kam als aufnehmende Phase wegen der Zersetzung des Säurechlorids in Wasser nicht in Frage. Der Alkohol musste deshalb gleichzeitig den Reaktionspartner als auch die aufnehmende Phase darstellen. Die Wahl fiel deshalb auf Ethylenglykol, einen zweiwertigen Alkohol, der nicht mit Cyclohexan oder Bromcyclohexan mischbar ist. Bild 4.15a zeigt den Übergang aus der Cyclohexan- in die darunter befindliche alkoholische Phase. Zusammensetzung und Dichteschichtung in der oberen Phase sind identisch zum System Cyclohexan/Wasser. In der unteren Phase

bilden sich fingerartige Konvektionsstrukturen. Die Reaktionsprodukte der Veresterung erhöhen nur geringfügig die Dichte der alkoholischen Phase, was zu einer schwach instabilen Dichteschichtung führt. Diese wird vom Temperaturgradienten stabilisiert, was zur Herausbildung einer doppeldiffusiven Instabilität führt. Im System Bromcyclohexan/Ethylenglykol (Bild 4.15b) wurde die Schichtung durch Verwendung des bromierten Lösungsmittels umgekehrt und es entstehen ähnliche Dichteverhältnisse wie im System Bromcyclohexan/Wasser mit schwacher Konvektion in der Bromcyclohexanphase.

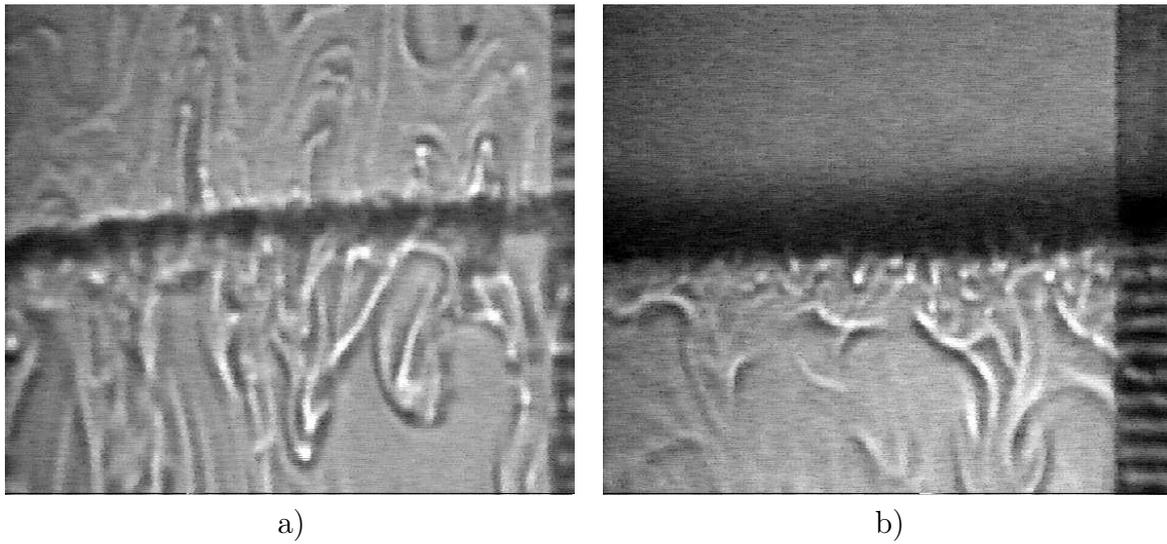


Bild 4.14: Übergang von Acetylchlorid, $C_0^{\text{org}} = 1 \text{ M}$, a) im System Cyclohexan/Wasser, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig, b) im System Bromcyclohexan/Wasser, Übergangsrichtung organisch (unten) \rightarrow wässrig

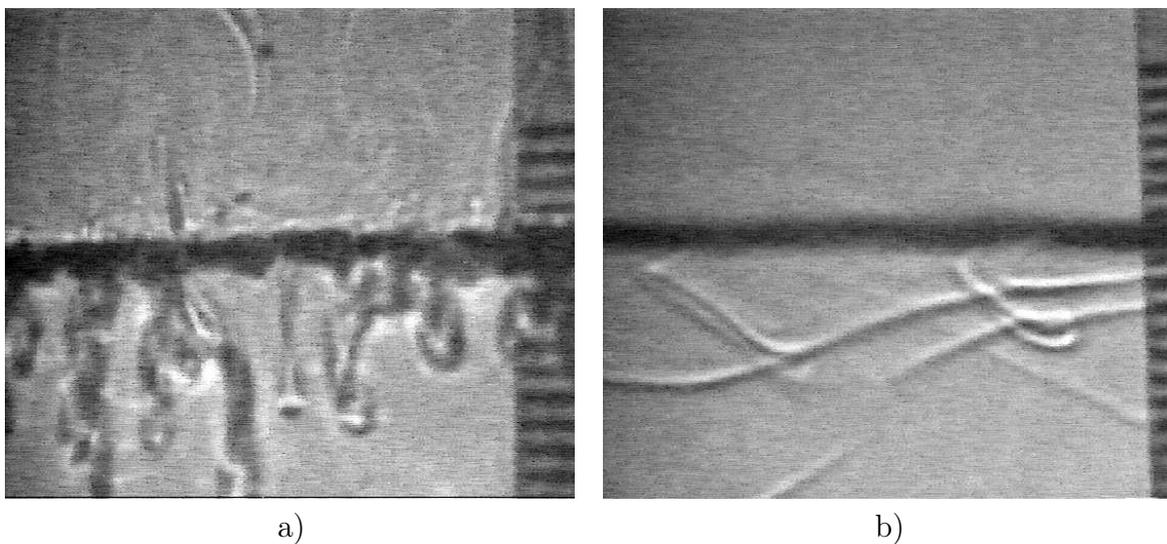


Bild 4.15: Übergang von Acetylchlorid, $C_0 = 1 \text{ M}$, a) im System Cyclohexan/Ethylenglykol, Übergangsrichtung Cyclohexanphase (oben) \rightarrow Ethylenglykolphase, b) im System Bromcyclohexan/Ethylenglykol, Übergangsrichtung Bromcyclohexanphase (unten) \rightarrow Ethylenglykolphase

5 Die Transportgleichungen im Kapillarspalt

Die gewählte Versuchsgeometrie gestattet die Beobachtung realer Stoff-, Wärme- und Impulstransportvorgänge, die nahezu zweidimensionalen Charakter aufweisen. Sie können deshalb näherungsweise durch Transportgleichungen in zweidimensionaler Formulierung beschrieben werden. Dieses Kapitel ist den an die besonderen Bedingungen des Kapillarspalts und der Phasengrenze angepassten Transportgleichungen gewidmet.

5.1 Die Bewegungsgleichungen im Kern der Flüssigphasen

5.1.1 Boussinesq-Approximation

Die Strömung kompressibler Fluide mit veränderlicher Viskosität wird durch die Impulstransportgleichung

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{T} - \nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (5.1)$$

und die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (5.2)$$

beschrieben. Für den viskosen Spannungstensor \mathbf{T} gilt der Ansatz

$$\mathbf{T} = -\eta \left[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right] + \left(\frac{2}{3} \eta + \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{I}. \quad (5.3)$$

Darin erscheint neben der dynamischen Viskosität η als weitere Stoffeigenschaft die Dilatationsviskosität κ . Ist der Strömungsvorgang Folge von Auftriebskräften, wird bei der Modellierung meist die Boussinesq-Approximation [12] angewendet. Sie besteht in der Vernachlässigung aller Dichteänderungen in den Termen der Kontinuitäts- und der Impulstransportgleichung mit Ausnahme des Schwerkraftterms $\rho \mathbf{g}$. Änderungen der Viskosität η sollen ebenfalls vernachlässigt werden. Unter diesen Voraussetzungen vereinfachen sich vorstehende Gleichungen zu

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{1}{\rho_0} \nabla p + \frac{\rho}{\rho_0} \mathbf{g} \quad (5.4)$$

und

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (5.5)$$

Die Boussinesq-Approximation ist gültig für kleine Temperaturdifferenzen und Konzentrationen gelöster Stoffe. Gray und Giorgini [34] geben explizite, aus Stoffdaten und einer charakteristischen Länge des Systems zu berechnende Kriterien für den Gültigkeitsbereich der Boussinesq-Approximation für newtonsche Fluide bei freier Konvektion an.

Die Boussinesq-Approximation geht darüber hinaus auch von der Konstanz weiterer Stoffwerte aus. Selak und Lebon [112] diskutieren den Einfluss variabler Viskosität, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit auf die berechneten Stabilitätskriterien der gekoppelten Bénard-Marangoni-Konvektion. Capone und Gentile [18] führten eine nichtlineare Stabilitätsanalyse des Bénard-Problems für Fluide mit nichtlinearer Temperaturfunktion der Viskosität durch. Nach Chandrasekhar [19] ist die Boussinesq-Approximation anwendbar, wenn die größten Temperaturunterschiede 10 K nicht überschreiten. Über diese Temperaturdifferenz sind bei den meisten Fluiden die Änderungen der Stoffwerte vernachlässigbar.

Mit der Boussinesq-Approximation kann die Lösung gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen wesentlich vereinfacht werden, ohne dabei die für die Ausbildung freier Konvektion essenzielle Kopplung zwischen Wärme-, Stoff- und Impulstransport, die über den Schwerkraftterm erfolgt, zu unterdrücken.

5.1.2 Die Strömung im Kapillarspalt

Im Kapillarspalt ist die Strömung nahezu zweidimensional, sodass für die wandnormale Geschwindigkeitskomponente w der Wert null angenommen werden kann. Außerdem steht die gesamte Strömung unter dem Einfluss der Wandreibung und sei deshalb laminar. Zur Überprüfung dieser Aussage soll die Reynoldszahl bei thermischer Konvektion im Kapillarspalt abgeschätzt werden. Ein Fluidpartikel habe einen Temperaturunterschied zum umgebenden Fluid von $\Delta T = 10$ K. Der Volumenausdehnungskoeffizient betrage $\alpha_T \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Benzol), die Erdbeschleunigung $g \approx 10 \text{ m s}^{-2}$. Im freien Fall, d. h. unter Vernachlässigung der Zähigkeit, wird ein solches Partikel über die Strecke von $\Delta y = 0,1$ m auf eine Geschwindigkeit von

$$\begin{aligned} v &= \sqrt{2 \Delta y g \alpha_T \Delta T} \\ &= \sqrt{2 \cdot 0,1 \cdot 10 \cdot 0,001 \cdot 10} \text{ m s}^{-1} \approx 0,14 \text{ m s}^{-1} \end{aligned} \quad (5.6)$$

beschleunigt. Als charakteristische Länge wird die Spaltweite Z zur Berechnung der Reynoldszahl herangezogen. Z betrage 1 mm und sei wesentlich kleiner als die Abmessungen des Spalts in den wandparallelen Richtungen. Die kinematische Viskosität von Benzol ist $\nu = 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Mit diesen Werten ergibt sich die (ziemlich hoch geschätzte) Reynoldszahl von

$$Re = \frac{vZ}{\nu} = \frac{0,14 \cdot 0,001}{6,8 \cdot 10^{-7}} \approx 206. \quad (5.7)$$

Für die ebene Poiseuille-Strömung wurden auf experimentellem Wege kritische Reynoldszahlen von rund 1300 ermittelt [44]. Damit befindet sich die Strömung im Kapillarspalt bei freier Konvektion deutlich im laminaren Bereich.

Es wird von der Annahme ausgegangen, dass die Profile $u(z)$ und $v(z)$ der wandparallelen Geschwindigkeitskomponenten voll ausgebildet sind und daher einen parabolischen Verlauf haben. In Bild 5.1 ist dies am Beispiel der Geschwindigkeitskomponente u dargestellt. Der Verlauf $u(z)$ folgt der Beziehung

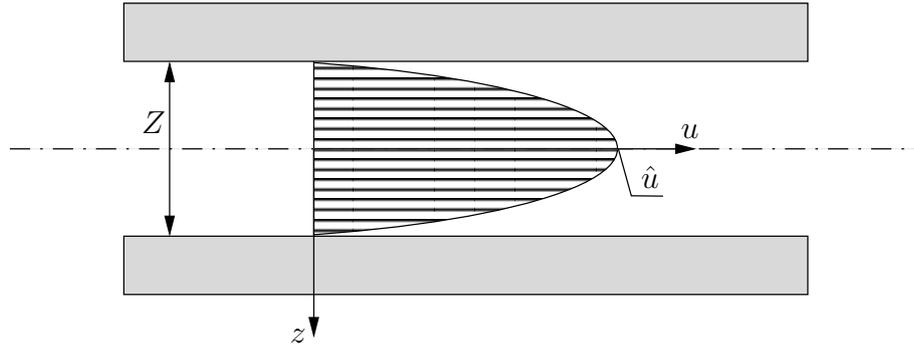


Bild 5.1: Geschwindigkeitsprofil im Kapillarspalt

$$u(z) = \hat{u} \left(1 - \frac{4z^2}{Z^2} \right) \quad (5.8)$$

mit der Geschwindigkeit \hat{u} in Spaltmitte bei $z = 0$. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt bezüglich \hat{u}

$$\bar{u} = \frac{1}{Z} \int_{-\frac{1}{2}Z}^{\frac{1}{2}Z} u(z) dz = \frac{2}{3} \hat{u}. \quad (5.9)$$

Es gilt deshalb auch

$$u(z) = \frac{3\bar{u}}{2} \left(1 - \frac{4z^2}{Z^2} \right) \quad (5.10a)$$

und analog

$$v(z) = \frac{3\bar{v}}{2} \left(1 - \frac{4z^2}{Z^2} \right) \quad (5.10b)$$

für die vertikale Komponente.

Mit Hilfe der Gleichungen (5.10) kann die z -Abhängigkeit der Geschwindigkeit \mathbf{v} in der Impulsbilanz (5.4) eliminiert werden. Zunächst wird Gl. (5.4) in kartesischen Koordinaten ausgeschrieben. Die Geschwindigkeitskomponente w hat vereinbarungsgemäß den Wert null, außerdem soll $g_y = -g$ die einzige von null verschiedene Komponente des Beschleunigungsvektors \mathbf{g} sein. Man erhält

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5.11a)$$

und

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\rho}{\rho_0} g_y \quad (5.11b)$$

für die Gleichungen in den wandparallelen Koordinatenrichtungen x und y . Wegen $w = 0$ und $g_z = 0$ folgt für die Gleichung in z

$$0 \equiv \frac{\partial p}{\partial z}. \quad (5.11c)$$

Der Druck ist in z -Richtung konstant und nur eine Funktion von x , y und t . Man setzt (5.10) in (5.11) ein, integriert über z in den Grenzen $[-Z/2, Z/2]$ und erhält die spaltgemittelten Gleichungen

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \frac{6}{5} \left(\bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \right) = \nu \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial y^2} \right) - \frac{12\nu}{Z^2} \bar{u} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5.12a)$$

und

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \frac{6}{5} \left(\bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} \right) = \nu \left(\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial y^2} \right) - \frac{12\nu}{Z^2} \bar{v} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\rho}{\rho_0} g_y. \quad (5.12b)$$

Dabei wurde angenommen, dass sich die Dichte über die Weite Z des Spalts nicht ändert (s. Abschn. 5.3.1, S. 63). Im Zuge der Spaltmittelung erscheint auf der rechten Seite ein linear von der Geschwindigkeit abhängiger Term, der hier Spaltreibungsterm genannt werden soll. Nachfolgend kann auf die Kennzeichnung der mittleren Geschwindigkeit durch einen Überstrich verzichtet werden.

Die Kontinuitätsgleichung (5.5) lautet ausgeschrieben in zweidimensionalen kartesischen Koordinaten

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0. \quad (5.13)$$

Sie ändert ihr Aussehen durch Mittelung über Z nicht.

5.1.3 Wirbeltransport- und Poissongleichung

Gl. (5.12) enthält als Unbekannte neben den Geschwindigkeiten u und v noch die skalare Größe Druck p . Numerische Verfahren zur gekoppelten Lösung von Impuls- und Kontinuitätsgleichung sind in [35, 82] beschrieben. Aus den zweidimensionalen Impulsgleichungen (5.12) kann der Druck jedoch eliminiert werden, wodurch sich die Zahl der Unbekannten um eins vermindert. Es sind dann nur noch zwei Differenzialgleichungen für die neu einzuführenden Größen Stromfunktion Ψ und Wirbelstärke ω anstelle von drei Differenzialgleichungen für die Geschwindigkeitskomponenten u , v und den Druck p zu lösen. Das Auffinden einer numerischen Lösung wird dadurch erheblich beschleunigt.

Die Definition der Wirbelstärke ω lautet

$$\omega = \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (5.14)$$

Sie ist die negative z -Komponente der Rotation des Geschwindigkeitsfeldes $\nabla \times \mathbf{v}$. Mit den Geschwindigkeiten u und v ist die Stromfunktion Ψ durch die Beziehungen

$$u = \frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad \text{und} \quad v = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (5.15)$$

definiert.

Die Kontinuitätsgleichung braucht bei Verwendung des Ψ - ω -Formalismus nicht gelöst zu werden, denn sie ist durch die Stromfunktion Ψ bereits automatisch erfüllt: Substitution von u und v in Gl. (5.13) durch die Ableitungen von Ψ , Gl. (5.15), ergibt die Identität

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} \equiv 0. \quad (5.16)$$

Man eliminiert den Druck in der Bilanzgleichung mit der sog. Kreuzdifferenziation. Gl. (5.12a) beschreibt die Bilanz in x -, Gl. (5.12b) in y -Richtung. Die erste Gleichung wird nach y , die zweite nach x differenziert und anschließend von der ersten subtrahiert. Dabei verschwinden die bei der Differenziation entstandenen gemischten Ableitungen $\partial^2 p / (\partial x \partial y)$. Unter Verwendung von Gl. (5.14) erhält man die Gleichung

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{6}{5} \left(\omega \frac{\partial u}{\partial x} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + \omega \frac{\partial v}{\partial y} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) - \frac{12\nu}{Z^2} \omega - \frac{g_y}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (5.17)$$

aus der noch die Terme $\omega(\partial u / \partial x)$ und $\omega(\partial v / \partial y)$ mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (5.13) entfernt werden können. Das Ergebnis ist die spaltgemittelte Wirbeltransportgleichung

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{6}{5} \left(u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) - \frac{12\nu}{Z^2} \omega - \frac{g_y}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (5.18)$$

Für die Berechnung der konvektiven Terme $u(\partial \omega / \partial x)$ und $v(\partial \omega / \partial y)$ in Gl. (5.18) ist die Kenntnis des Geschwindigkeitsfeldes erforderlich. Zu diesem Zweck werden die Gleichungen (5.15) in die Wirbelstärkendefinition (5.14) eingesetzt. Es entsteht die Poissongleichung

$$\omega = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \quad (5.19)$$

zur Berechnung der Verteilung von Ψ . Die Geschwindigkeitskomponenten u und v lassen sich aus der Ψ -Verteilung mit Hilfe der Gleichungen (5.15) berechnen.

5.2 Die Bewegungsgleichungen an der ebenen Phasengrenze

5.2.1 Grenzflächenrheologische Eigenschaften

Die Grenzflächenspannung σ ist die wichtigste Größe bei der Beschreibung fluider Phasengrenzen. Grenzflächenspannungsänderungen sind Motor der Konvektionsströmungen, die von der Phasengrenze ausgehen und in der Gesamtheit ihrer Erscheinungsformen als Marangoni-Instabilität [122] oder freie Grenzflächenkonvektion [57] bezeichnet werden. Umgekehrt wirken auf die Phasengrenze äußere Kräfte, wie Scher- und Normalkräfte, ein, die durch Strömungsvorgänge in den benachbarten Phasen verursacht werden und zur Deformation der Phasengrenze führen. Dabei kann die Phasengrenze geschert, gedehnt oder gestaucht und aus ihrer Ursprungslage gebracht werden. Diese Arten der Grenzflächenbewegung werden als erzwungene Grenzflächenkonvektion [57] bezeichnet.

Stoffe mit hoher Grenzflächenaktivität wie Tenside und solche, die in der Flüssigphase unlöslich sind, neigen dazu, sich an der Grenzfläche anzulagern. Derart mit Fremdmolekülen besetzte Grenzflächen verfügen über viskose und elastische Eigenschaften. Bei Dehnung und Kompression setzen sie der Verformung einen Widerstand entgegen, der aus einem dissipativen und einem elastischen Anteil besteht. In Analogie zu den Deformationseigenschaften fester und fluider Stoffe wurden deshalb die Größen Grenzflächendilatationsviskosität und Grenzflächenelastizität eingeführt [108]. An Grenzflächen zwischen reinen Flüssigkeiten oder in Mehrstoffsystemen, bei denen keine Anreicherung der Übergangskomponenten an der Phasengrenze stattfindet, sind beide Größen nicht messbar oder vernachlässigbar klein [70].

Die Vergrößerung der Grenzfläche bei Dehnung eines *schwer löslichen* molekularen Films, der an der Grenzfläche angelagert ist, z. B. eines Ölfilms auf einer Wasseroberfläche, hat eine Vergrößerung der Grenzflächenspannung zur Folge. Da die Dehnung in gewissem Umfang reversibel erfolgt, weisen solche Grenzflächen *elastische* Eigenschaften auf.

Grenzflächen mit adsorbierten *löslichen* Filmen von Tensidmolekülen haben dagegen ausgesprochen *viskose* Eigenschaften. Die Dehnung der Grenzfläche bewirkt eine Erhöhung der Grenzflächenspannung, denn die adsorbierten Tensidmoleküle verteilen sich dabei auf eine größere Fläche. Bei Kompression erhöht sich die Flächenkonzentration der Tensidmoleküle und die Grenzflächenspannung nimmt ab. Der Zunahme der Grenzflächenspannung bei Dehnung wirkt der Nachschub von Tensidmolekülen aus dem Volumen der Flüssigkeit entgegen, im Fall der Kompression gehen die überschüssigen Moleküle in Lösung und das Spannungsgleichgewicht in der Grenzfläche wird wieder hergestellt. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses wird entscheidend von der Adsorptionskinetik, d. h. von der Kinetik des Stoffaustauschs zwischen Grenzfläche und Volumenphase bestimmt. Substanzen mit großer Grenzflächenaktivität $d\sigma/dC$ reichern sich stärker an Phasengrenzen an. Sie bestehen aus längeren Molekülen und ihr Transport zwischen Phasengrenze und Volumenphase erfolgt langsamer als bei Substanzen geringer Grenzflächenaktivität. Man misst in diesem Fall eine größere Dilatationsviskosität. Bei schnellem Stoffaustausch ändert sich die Grenzflächenspannung bei Dehnung oder Kompression nur wenig und die Dilatationsviskosität der Grenzfläche ist klein.

Der Zusammenhang zwischen der Grenzflächenkonzentration – auch als Grenzflächenbelegung oder Grenzflächenüberschuss bezeichnet – und der Grenzflächenaktivität $d\sigma/dC$ einer Substanz wird durch die Gibbs-Formel

$$\Gamma = -\frac{MC}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (5.20)$$

ausgedrückt. Γ wird in kg m^{-2} angegeben; C ist die Konzentration der übergehenden Komponente im Volumen der flüssigen Phase, M die molare Masse, R die allg. Gaskonstante und T die Temperatur.

Bakker u. a. [6] leiten daraus einen Ausdruck für die Dicke L der Adsorptionsschicht ab:

$$\Gamma = CL \quad (5.21a)$$

mit

$$L = -\frac{M}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (5.21b)$$

Mit dem Diffusionskoeffizienten D und der Adsorptionsschichtdicke L lässt sich durch Einsetzen in die Gleichung

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{GGW}}} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{L^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{L}\right) \quad (5.22)$$

der zeitliche Verlauf der Grenzflächenkonzentration Γ nach Bildung einer frischen Oberfläche ($\Gamma_0 = 0 \text{ kg m}^{-2}$) berechnen (Bild 5.2). $\operatorname{erfc} x$ ist das Komplement der Fehlerfunktion $\operatorname{erf} x$:

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc} x &= 1 - \operatorname{erf} x \\ &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Gl. (5.22) wurde durch Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (5.24)$$

unter Voraussetzung von $d\sigma/dC = \textit{konst}$ und isothermen Bedingungen erhalten. In diesem Fall ist L eine konstante, nur von den beteiligten Stoffen abhängige Größe. Durch Definition einer Adsorptionszeit t_{90} , die für die Einstellung des 90%igen Werts der Grenzflächenkonzentration im Gleichgewicht Γ_{GGW} erforderlich ist, erhält man ein Maß für die Adsorptionskinetik.

Die aus Bild 5.2 ermittelten Adsorptionszeiten t_{90} betragen für Essig 2 s, für Aceton 4,5 s, für Propionsäure 15 s und die mit Gl. (5.21b) berechneten charakteristischen Längen entsprechend $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ und $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Bei Tensiden sind charakteristische Adsorptionszeiten von mehreren hundert Sekunden durchaus möglich. Oberhalb von $L = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ist nach [6] bereits ein signifikanter Anstieg der Grenzflächenviskositäten zu erwarten, sodass die Grenzfläche zunehmend unbeweglicher wird. Dadurch ändern sich die Bedingungen, unter denen Marangoni-Konvektion auftritt. Adsorbierte Tensidfilme wirken stabilisierend und führen zu deutlich größeren kritischen Marangonzahlen [134].

Von der Grenzflächendilatationsviskosität κ zu unterscheiden ist die Grenzflächenscherviskosität ϵ . Sie wird ähnlich der Scherviskosität im dreidimensionalen Fall definiert, mit dem Unterschied, dass hier zwei Linienelemente, die sich in der Ebene der Phasengrenzfläche befinden, relativ zueinander in Längsrichtung bewegt werden.

Die Grenzflächenspannung ist wegen ihrer Veränderlichkeit in Systemen mit bewegten Grenzflächen eine dynamische Größe. Ihr Wert hängt vom Deformationszustand der Grenzfläche und von der Geschwindigkeit der Deformation ab. Mit Hilfe der zwei messbaren Größen Grenzflächenscherviskosität ϵ und -dilatationsviskosität κ lassen sich viskose Eigenschaften von Grenzflächen, denen eigentlich die Kinetik des Stoffaustauschs

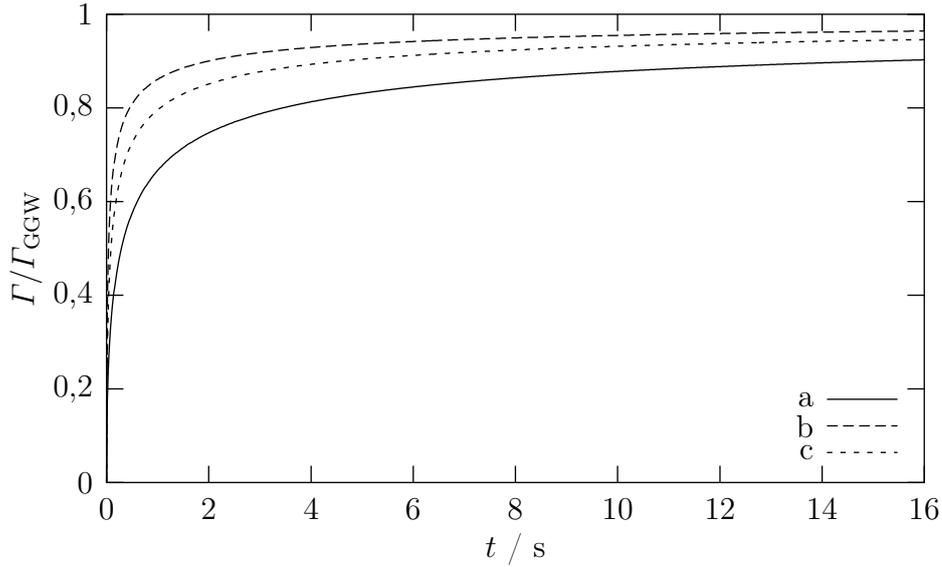


Bild 5.2: Adsorptionskinetik nach Gl. (5.22) an der Oberfläche der wässrigen Lösung bei 15 °C: a) Propionsäure, $d\sigma/dC = -0,678 \text{ mN m}^2 \text{ kg}^{-1}$ [135, S. 467], $D = 0,898 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [97], b) Essigsäure, $d\sigma/dC = -0,322 \text{ mN m}^2 \text{ kg}^{-1}$, $D = 1,012 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, c) Aceton, $d\sigma/dC = -0,534 \text{ mN m}^2 \text{ kg}^{-1}$, $D = 1,127 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

grenzflächenaktiver Substanzen mit den Volumenphasen zugrunde liegt, beschreiben sowie eine Formulierung für die dynamische Grenzflächenspannung finden. Während die statische oder Gleichgewichtsgrenzflächenspannung σ_{GGW} , die an fluiden Phasengrenzen im mechanischen und thermischen Gleichgewicht gemessen wird, eine in der Ebene der Phasengrenze isotrope Eigenschaft darstellt, ist die dynamische Grenzflächenspannung σ_{dyn} eine richtungsabhängige Größe. Für eine *ebene* Grenzfläche mit newtonschen Fließeigenschaften ($\epsilon, \kappa = \text{konst}$), die parallel zu den Koordinaten x und z orientiert ist, lautet die Formulierung der dynamischen Grenzflächenspannung in x

$$\sigma_{\text{dyn},x} = \sigma_{\text{GGW}} + (\kappa + \epsilon) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \epsilon \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (5.25a)$$

und in z

$$\sigma_{\text{dyn},z} = \sigma_{\text{GGW}} + (\kappa + \epsilon) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \epsilon \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (5.25b)$$

mit u und w , den Geschwindigkeitskomponenten in x - bzw. z -Richtung. Für den allgemeinen Deformationsfall und die Spezialfälle zylindrischer und kugelförmiger Grenzflächen sei auf [109] verwiesen. Hinweise zu Grenzflächen mit nichtnewtonschen Fließeigenschaften befinden sich in [29, S. 115 ff.].

5.2.2 Das Spannungsgleichgewicht an der Phasengrenze

Wenn entlang einer Grenzfläche Änderungen in der stofflichen Zusammensetzung und der Temperatur bestehen, bilden sich Grenzflächenspannungsgradienten heraus. Diese führen

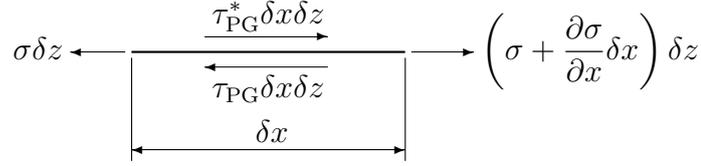


Bild 5.3: Die Kräfte in x -Richtung an der ebenen Phasengrenze

zur Dehnung von Bereichen geringerer Grenzflächenspannung und zur Kontraktion von Bereichen höherer Grenzflächenspannung. Normal zur Phasengrenze entstehen Gradienten der zur Phasengrenze parallelen Geschwindigkeitskomponenten, sodass der in der Phasengrenze erzeugte Impuls durch die viskosen Scherspannungen τ in die angrenzenden flüssigen Phasen transportiert wird. Bild 5.3 veranschaulicht die an einem differentiellen Grenzflächenelement der Abmessung $\delta x \delta z$ angreifenden Kräfte.

Die Phasengrenze wird mathematisch als Diskontinuität betrachtet, an der sich die Stoffeigenschaften (Dichte ρ , Viskosität η) und die Scherspannungen τ sprunghaft ändern. Im Folgenden werden deshalb diejenigen Größen, die sich auf die obere Phase beziehen, zur Unterscheidung mit $*$ gekennzeichnet. Das Kräftegleichgewicht lautet

$$\tau_{PG}^* \delta x \delta z - \tau_{PG} \delta x \delta z + \frac{\partial \sigma}{\partial x} \delta x \delta z = 0. \quad (5.26)$$

Nach Kürzung von $\delta x \delta z$ erhält man das Spannungsgleichgewicht

$$\tau_{PG}^* - \tau_{PG} + \frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0. \quad (5.27)$$

Für $\partial \sigma / \partial x$ ist die x -Ableitung der dynamischen Grenzflächenspannung (5.25a) einzusetzen. Im Fall schnell diffundierender Übergangskomponenten mit geringer Adsorptionsneigung können die Grenzflächenviskositäten ϵ und κ jedoch vernachlässigt werden. Die Grenzflächenspannung nimmt dann stets ihren von lokaler Zusammensetzung und Temperatur abhängigen Gleichgewichtswert σ_{GGW} an, sodass $\partial \sigma / \partial x$ durch

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\partial \sigma_{GGW}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{GGW}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.28)$$

angenähert werden kann. $\partial \sigma_{GGW} / \partial C$ und $\partial \sigma_{GGW} / \partial T$ sind messbare Eigenschaften des im Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystems.

Die Scherspannungen τ und τ^* werden gemäß dem newtonschen Scherspannungsansatz

$$\tau = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (5.29a)$$

und

$$\tau^* = \eta^* \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^* \quad (5.29b)$$

5.2 Die Bewegungsgleichungen an der ebenen Phasengrenze

geschrieben. Entlang der ebenen ortsfesten Phasengrenze ist die normale Geschwindigkeitskomponente v und mithin ihre x -Ableitung null. Deshalb vereinfachen sich die Gleichungen (5.29a) und (5.29b) an der Phasengrenze zu

$$\tau_{\text{PG}} = \eta \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{\text{PG}} \quad (5.30a)$$

und

$$\tau_{\text{PG}}^* = \eta^* \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{\text{PG}}^*. \quad (5.30b)$$

Die Scherspannungen sollen wegen der Form der Impulsgleichungen durch die Wirbelstärke ω , Gl. (5.14), und die Stromfunktion Ψ , Gl. (5.15), ausgedrückt werden. Wegen $v_{\text{PG}} = 0$ folgt für die Wirbelstärke

$$\omega_{\text{PG}} = \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{\text{PG}} \quad (5.31a)$$

und

$$\omega_{\text{PG}}^* = \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{\text{PG}}^*. \quad (5.31b)$$

Nach Einsetzen von (5.31) in (5.30) kann für die Scherspannungen

$$\tau_{\text{PG}} = \eta \omega_{\text{PG}} \quad (5.32a)$$

sowie

$$\tau_{\text{PG}}^* = \eta^* \omega_{\text{PG}}^* \quad (5.32b)$$

und für das Spannungsgleichgewicht schließlich

$$\eta^* \omega_{\text{PG}}^* - \eta \omega_{\text{PG}} + \frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0 \quad (5.33)$$

geschrieben werden. Des Weiteren erhält man unter Verwendung der Stromfunktion, Gl. (5.15), die Beziehung

$$\eta^* \left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right|_{\text{PG}}^* - \eta \left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right|_{\text{PG}} + \frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0. \quad (5.34)$$

An der Phasengrenze existieren zwei unbekannte Wirbelstärken ω und ω^* , für deren Bestimmtheit neben dem Spannungsgleichgewicht (5.33) auch die Wirbeltransportgleichung (5.18) erfüllt sein muss.

5.2.3 Die Wirbeltransportgleichung an der Phasengrenze

Den vorangegangenen Betrachtungen zufolge ist der Verlauf der Wirbelstärke über die Phasengrenze hinweg im Allg. unstetig. Deshalb muss für die Wirbeltransportgleichung eine Formulierung gefunden werden, die die Wirbelstärken ω und ω^* auf beiden Seiten der Phasengrenze enthält und auch den Sprung in den Stoffeigenschaften, namentlich der Viskosität η sowie der Dichten ρ und ρ_0 berücksichtigt.

Die Aufstellung einer Wirbeltransportgleichung für die Phasengrenze erfordert die Mittelung der Beiträge beider Phasen zur Impulsbilanz. Die Transportgleichung (5.1), von der die Wirbeltransportgleichung abgeleitet ist, bilanziert den volumenbezogenen Impuls $\rho \mathbf{v}$. Im Zuge der Boussinesq-Approximation wurde die Dichte durch Division auf die rechte Seite gebracht. Dadurch geht allerdings das Impulserhaltungsprinzip, welches der Gleichung (5.1) zugrunde liegt, verloren. Unter den Bedingungen des Kapillarspalts gelangt man, wie in den Abschnitten 5.1.2 und 5.1.3 dargestellt, zu den Geschwindigkeitsgleichungen (5.12) und weiter zur Wirbeltransportgleichung (5.18). Gl. (5.18) ist in dieser Form auf den Wirbelstärkentransport im Kern der Flüssigphase anwendbar, eignet sich indes nicht zur Beschreibung des Wirbelstärkentransports an der Phasengrenze, denn die Mittelung der Terme von Gl. (5.18), einer nunmehr rein kinematischen Gleichung, würde die Impulserhaltung verletzen.

Die korrekte Formulierung erhält man, indem man von der Gleichung

$$\rho_0 \left[\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{6}{5} \left(u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) \right] = \eta \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) - \frac{12\eta}{Z^2} \omega - g_y \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (5.35)$$

ausgeht, bei der – anders als in Gl. (5.18) – die Dichte ρ_0 wieder auf der linken Seite steht und die Änderung der Viskosität in y -Richtung, also normal zur Phasengrenze, berücksichtigt wird. Wegen $v = 0$ an der Phasengrenze entfällt $v(\partial\omega/\partial y)$ auf der linken Seite. Mittelung von Gl. (5.35) über beide Phasen ergibt

$$\left\langle \rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial t} \right\rangle + \frac{6u}{5} \left\langle \rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\rangle = \left\langle \eta \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} \right\rangle + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) - \frac{12}{Z^2} \langle \eta \omega \rangle - g_y \left\langle \frac{\partial \rho}{\partial x} \right\rangle. \quad (5.36)$$

Die eckig geklammerten Ausdrücke repräsentieren arithmetische Mittelwerte von Größen in beiden Phasen und bedeuten im Einzelnen

$$\left\langle \rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial t} + \rho_0^* \frac{\partial \omega^*}{\partial t} \right), \quad (5.37)$$

$$\left\langle \rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial x} + \rho_0^* \frac{\partial \omega^*}{\partial x} \right), \quad (5.38)$$

$$\left\langle \eta \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\eta \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \eta^* \frac{\partial^2 \omega^*}{\partial x^2} \right), \quad (5.39)$$

$$\langle \eta \omega \rangle = \frac{1}{2} (\eta \omega + \eta^* \omega^*) \quad (5.40)$$

und

$$\left\langle \frac{\partial \rho}{\partial x} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial \rho^*}{\partial x} \right). \quad (5.41)$$

Zusammen mit dem Spannungsgleichgewicht (5.33) stehen nun zwei Gleichungen für die Berechnung der beiden unbekanntenen Wirbelstärken an der Phasengrenze zur Verfügung.

5.3 Die Stoff- und Wärmetransportgleichungen

Der Transport von Wärme und Stoff besteht wie der Impulstransport aus einem konduktiven und einem konvektiven Anteil. Die einzelnen konduktiven Transportvorgänge in einem Mehrkomponentensystem werden als unabhängig voneinander betrachtet; Effekte wie Thermodiffusion (Stofftransport aufgrund eines Temperaturgradienten), Diffusionsthermik (Wärmestrom aufgrund eines Konzentrationsgradienten) oder Kreuzdiffusion (Stoffdiffusion aufgrund des Konzentrationsgradienten einer anderen Komponente der Mischung) [15, S. 48 ff.] werden vernachlässigt. Im Kapillarspalt gelte zudem für die wandnormalen Temperatur- und Konzentrationsprofile die Näherung $\partial T/\partial z = \partial C/\partial z = 0$. Damit gilt auch für die von Temperatur und Zusammensetzung abhängige Dichte $\partial \rho/\partial z = 0$. Der konvektive Transport erfolgt mit spaltgemittelter Geschwindigkeit, deren Verteilung durch die oben genannten spaltgemittelten Bewegungsgleichungen beschrieben wird.

5.3.1 Transportgleichungen im Kapillarspalt

Die Differenzialgleichung des Stofftransports mit einstufiger chemischer Reaktion lautet für die Komponente k in konservativer Form

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}C_k) = \nabla \cdot (D_k \nabla C_k) + \nu_k M_k r_V \quad (5.42)$$

und in zweidimensionalen kartesischen Koordinaten mit konstantem Diffusionskoeffizienten D_k

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \frac{\partial (uC_k)}{\partial x} + \frac{\partial (vC_k)}{\partial y} = D_k \left(\frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_k}{\partial y^2} \right) + \nu_k M_k r_V. \quad (5.43)$$

r_V ist die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit (Formelumsätze pro Volumen und Zeit). Durch Multiplikation mit dem Stöchiometrikoeffizienten ν_k und der molaren Masse M_k erhält man einen Quellterm für die Massenkonzentration der Komponente k . Für Ausgangsstoffe sind negative, für Reaktionsprodukte positive ν_k einzusetzen.

Den Wärmetransport beschreibt ebenfalls in konservativer Form die Gleichung

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} c_p T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \Phi - \Delta_R H r_V \quad (5.44)$$

mit der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und der Dissipationsfunktion Φ . Die konservative Schreibweise der Transportgleichungen von Wärme und Stoff bildet die Grundlage für das in Kapitel 6 erläuterte, zur Approximation der Transportgleichungen verwendete Diskretisierungsschema.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_V ist von den Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Komponenten und der Temperatur abhängig, wodurch sich die Kopplung der Stoff- und der Wärmetransportgleichungen untereinander ergibt.

Die Dissipationsfunktion Φ berücksichtigt die Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme durch die innere Reibung des Fluids. Eine kurze Abschätzung zeigt jedoch, dass die viskose Dissipation bei den in Betracht kommenden Geschwindigkeiten vernachlässigt werden kann. Die Scherung ist an der Wandung ($z = \pm \frac{1}{2}Z$) am größten. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $u = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ in Spaltmitte, einer Viskosität des Fluids von 1 mPa s und der Spaltbreite von 1 mm beträgt die Scherspannung

$$|\tau_{\max}| = \eta \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=\pm \frac{1}{2}Z} = \frac{4\eta}{Z} u = \frac{4 \cdot 0,001}{0,001} \cdot 0,1 \text{ Pa} = 0,4 \text{ Pa} \quad (5.45)$$

Es wird ein Temperaturunterschied der Größenordnung $\Delta T = 10 \text{ K}$ im Kapillarspalt angenommen, der über einen Abstand von $\Delta L = 1 \text{ cm}$ bestehen soll, die Wärmeleitfähigkeit des Fluids sei $\lambda = 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Das Verhältnis zwischen der flächenbezogenen dissipierten Energie τu infolge Wandreibung und der Wärmestromdichte aufgrund von Wärmeleitung beträgt dann

$$\frac{\tau_{\max} u}{\lambda \frac{\Delta T}{\Delta L}} = \frac{0,4 \cdot 0,1}{0,5 \cdot \frac{10}{0,01}} = 8 \cdot 10^{-6}. \quad (5.46)$$

Die viskose Dissipation ist um sechs Größenordnungen kleiner als die zu erwartenden Wärmeströme und wird deswegen vernachlässigt.

In zweidimensionalen kartesischen Koordinaten lautet die Wärmetransportgleichung bei konstantem λ und bei Vernachlässigung der viskosen Dissipation

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u c_p T)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v c_p T)}{\partial y} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \Delta_R H r_V. \quad (5.47)$$

Durch *beide* Wandungen des Kapillarspalts erfolgt ein Wärmestrom aus dem Inneren an die Umgebung. Bezogen auf das Reaktionsvolumen eines Kapillarspalts der Weite Z beträgt dieser

$$\dot{q} = -\frac{2k}{Z}(T_U - T) \quad (5.48)$$

mit der Temperaturdifferenz $T_U - T$ zwischen Umgebung und Reaktionsvolumen sowie dem Wand-Wärmedurchgangskoeffizienten k . Der Ausdruck (5.48) muss von der rechten Seite der Gleichung (5.47) subtrahiert werden. Bei Annahme von $\partial T / \partial z = 0$ innerhalb des Kapillarspalts wird k durch den Wärmeleitkoeffizienten λ_W und die Dicke s der Wandung sowie die Wärmeübergangszahl α an deren Außenseite bestimmt:

$$\frac{1}{k} = \frac{s}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha}. \quad (5.49)$$

Setzt man noch konstante Stoffwerte c_p und ρ_0 gemäß der Boussinesq-Approximation für die Flüssigphasen voraus, erhält man für die Wärmetransportgleichung im Kapillarspalt

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial(uT)}{\partial x} + \frac{\partial(vT)}{\partial y} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho_0 c_p} \left[\Delta_R H r_V - \frac{2k}{Z}(T_U - T) \right] \quad (5.50)$$

mit dem Temperaturleitkoeffizienten $a = \lambda / (\rho_0 c_p)$.

5.3.2 Transportgleichungen an der Phasengrenze

Im Gegensatz zur Filmtheorie (vgl. Abschn. 3.3), die ruhende oder laminar strömende Fluidschichten an der Phasengrenze mit ausschließlich konduktivem Transport voraussetzt, sollen hier beide Transportarten, also auch der konvektive Transport von Stoff und Wärme, berücksichtigt werden. Das erfordert die Aufstellung entsprechender Konvektions-Diffusions-Gleichungen, ähnlich den im vorigen Abschnitt besprochenen Gleichungen (5.43) und (5.50), für die Phasengrenze.

Der Konzentrationsverlauf der Übergangskomponenten ist an der Phasengrenze i. Allg. unstetig (vgl. Bild 3.1, S. 30). Der Unterschied zwischen den Phasengrenzkonzentrationen ist eine Folge der verschiedenen Löslichkeiten der Übergangskomponente in den beiden flüssigen Phasen. Die Phasengrenzkonzentrationen C_{PG}^* und C_{PG} stehen im Gleichgewicht, wenn die Phasengrenze selbst keinen Widerstand für den Stofftransport darstellt. Unter dieser Voraussetzung wird das Verhältnis der Phasengrenzkonzentrationen durch das Verteilungsgleichgewicht

$$N = \frac{C_{PG}}{C_{PG}^*} \quad (5.51)$$

beschrieben, wobei der Verteilungskoeffizient N eine Funktion der Temperatur und der Konzentration ist. Der Transportwiderstand wächst mit der Neigung bestimmter Übergangskomponenten, insbesondere von Tensiden, sich an der Phasengrenze anzureichern und dabei die vertikale Ausdehnung des Phasengrenzbereichs zu vergrößern (vgl. Abschnitt 5.2.1). Phasengrenzen mit adsorbierten Tensidfilmen zeichnen sich durch eine verminderte Durchlässigkeit gegenüber anderen diffundierenden Substanzen aus [72]. In [14] wird ein Modell zur Berechnung des Stofftransportwiderstands tensidbesetzter fluider Phasengrenzen vorgeschlagen. Für die hier betrachteten Systeme mit weniger grenzflächenaktiven Übergangskomponenten sollen jedoch Gleichgewicht und ein vernachlässigbarer Transportwiderstand in der Phasengrenze unterstellt werden.

Die zweite Gleichung, die zur Berechnung der unbekanntenen Phasengrenzkonzentrationen C_{PG}^* und C_{PG} noch benötigt wird, ist die Stofftransportgleichung. Wegen des Konzentrationssprungs und des senkrecht zur Phasengrenze veränderlichen Diffusionskoeffizienten wird sie ausgehend von Gl. (5.42) mit

$$\left\langle \frac{\partial C_k}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial(uC_k)}{\partial x} \right\rangle + \frac{\partial(vC_k)}{\partial y} = \left\langle D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right\rangle + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) + \nu_k M_k \langle r_V \rangle \quad (5.52)$$

angesetzt, wobei die Ausdrücke

$$\left\langle \frac{\partial C_k}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} + \frac{\partial C_k^*}{\partial t} \right), \quad (5.53)$$

$$\left\langle \frac{\partial(uC_k)}{\partial x} \right\rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial(uC_k)}{\partial x} + \frac{\partial(uC_k)^*}{\partial x} \right], \quad (5.54)$$

$$\left\langle D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + D_k^* \frac{\partial^2 C_k^*}{\partial x^2} \right) \quad (5.55)$$

und

$$\langle r_V \rangle = \frac{1}{2} (r_V + r_V^*) \quad (5.56)$$

wieder die Mittelwerte der Beiträge beider Phasen zur Bilanz repräsentieren.

Der Temperaturverlauf ist an der Phasengrenze stetig; es gilt $T_{PG} = T_{PG}^*$. Innerhalb der Fluidphasen sollen konstante Stoffwerte ρ_0, λ, c_p und $\rho_0^*, \lambda^*, c_p^*$ herrschen sowie die viskose Dissipation Φ vernachlässigt werden. Unter diesen Voraussetzungen kann man aus Gl. (5.44) und Gl. (5.48) die Differenzialgleichung

$$\begin{aligned} \langle \rho_0 c_p \rangle \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial (uT)}{\partial x} \right] + \frac{\partial (\rho_0 c_p v T)}{\partial y} = \langle \lambda \rangle \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \\ - \Delta_R H \langle r_V \rangle + \frac{2k}{Z} (T_U - T) \end{aligned} \quad (5.57)$$

mit den Mittelungen

$$\langle \rho_0 c_p \rangle = \frac{1}{2} (\rho_0 c_p + \rho_0^* c_p^*) \quad (5.58)$$

und

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{2} (\lambda + \lambda^*) \quad (5.59)$$

für den Wärmetransport an der Phasengrenze ableiten.

Tab. 5.1 fasst noch einmal die Nummern der in diesem Kapitel aufgestellten Gleichungen zur Modellierung der Transportvorgänge im Kapillarspalt zusammen. Folgende Annahmen wurden bei ihrer Herleitung getroffen:

- ebene Phasengrenze,
- Boussinesq-Approximation,
- Transportvorgänge sind zweidimensional mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil sowie einheitlicher Temperatur und Konzentration über den Spaltquerschnitt,
- Konvektion der Transportgrößen erfolgt mit spaltgemittelter Geschwindigkeit,
- konduktive Transportvorgänge sind unabhängig voneinander,
- an der Phasengrenze herrscht zwischen den Konzentrationen der Übergangskomponente Verteilungsgleichgewicht,
- Vernachlässigung viskoser Dissipation.

Das Modell kann noch weiter vereinfacht werden, wenn nur der Transport einer einzigen Komponente betrachtet wird, die beim Übertritt über die Phasengrenze einer schnellen chemischen Umwandlung unterliegt. Dabei soll der Reaktionspartner in der aufnehmenden Phase im Überschuss vorliegen, sodass sich seine Konzentration nur unwesentlich

Tabelle 5.1: Die Modellgleichungen im Überblick

Verwendungsort	Impuls	Stoff	Wärme
Phasenvolumen	(5.15), (5.18), (5.19)	(5.43)	(5.50)
Phasengrenze	(5.15), (5.33), (5.34), (5.36)	(5.51), (5.52)	(5.57)

ändert. Die Reaktionszone, in der sowohl die Umsetzung der Übergangskomponente als auch die Freisetzung der Reaktionswärme stattfinden, fällt dann mit der Phasengrenze in einer Ebene zusammen. Die Übergangskomponente erreicht als Ausgangsstoff die Phasengrenze auf der Seite der abgebenden Phase und wird als Reaktionsprodukt auf der Seite der aufnehmenden Phase wieder abtransportiert. Durch diese Vereinfachung braucht die chemische Umwandlung der Übergangskomponente nicht berücksichtigt zu werden, sodass der Reaktionsterm der Stofftransportgleichungen (5.43) und (5.52) entfällt. In der Wärmetransportgleichung an der Phasengrenze, Gl. (5.57), kann der Reaktionsterm durch einen Quellterm substituiert werden, dessen Stärke proportional zur lokalen, die Phasengrenze durchsetzenden Stoffstromdichte ist. Abseits der Phasengrenze hat die Wärmequelle in der Transportgleichung (5.50) den Wert null.

Die vorliegenden Modellgleichungen können nunmehr mit Hilfe direkter numerischer Simulation einer Lösung zugeführt werden.

6 Numerische Behandlung der Transportgleichungen

Die Lösung der im Kapitel 5 aufgestellten Differenzialgleichungen durch ein numerisches Verfahren liefert die Werte der gesuchten Transportgrößen für diskrete Zeiten und eine endliche Zahl örtlich diskreter Punkte, die über das Rechengebiet verteilt sind. Zu diesem Zweck wird über das Rechengebiet ein Gitter gelegt, dessen Knotenpunkte die Stützstellen zur Berechnung der Transportgrößen bilden. Für jeden der Gitterknoten wird aus der Transportgleichung eine Diskretisierungsgleichung abgeleitet, die den Wert der Transportgröße als ein gewichtetes Mittel der Werte an den nächsten räumlichen und zeitlichen Nachbarn ausdrückt. Die aufgestellten Diskretisierungsgleichungen bilden zusammen mit den Anfangs- und Randwerten ein Gleichungssystem, dessen geschlossene Lösung i. Allg. nicht möglich ist, weshalb auf ein iteratives Verfahren zurückgegriffen werden muss. Die Genauigkeit des Diskretisierungsverfahrens hängt u. a. davon ab, welche Annahmen über den Verlauf der Transportgröße zwischen den diskreten Punkten getroffen werden und wie und in welcher Anzahl die Gitterpunkte über das Rechengebiet verteilt sind.

6.1 Die Diskretisierung des Rechengebiets

Die Gestalt des Rechengebiets ist an die Problemstellung angepasst. Der hier untersuchte Kapillarspalt wird durch ein orthogonales Rechengitter diskretisiert (Bild 6.1).

Je engmaschiger das Gitter beschaffen ist, desto weiter nähert sich die Lösung der Diskretisierungsgleichungen an die exakte Lösung der Differenzialgleichung an. Um Speicherbedarf und Rechenaufwand zu optimieren, sollten die Abstände der Gitterlinien so gewählt werden, dass nur jene Gebiete, wo die größten Gradienten der Transportgröße zu erwarten sind, höher aufgelöst werden. Beim vorliegenden Problem wird deshalb im Bereich der Phasengrenze eine Verfeinerung der vertikalen Linienabstände vorgenommen. Die Abstände δy werden rekursiv, von den äußeren horizontalen Rändern in Richtung Phasengrenze voranschreitend, durch eine geometrische Reihe berechnet:

$$\delta y_j = F \delta y_{j+1}. \quad (6.1)$$

F ist der Verfeinerungsfaktor mit einem Wert kleiner 1 und j ein mit dem Abstand von der Phasengrenze wachsender Index. An den äußeren horizontalen Rändern erreicht der Linienabstand sein Maximum δy_{\max} . Das Gitter ist mit $\delta x = \textit{konst}$ äquidistant in x , da alle auf der Phasengrenze liegenden Knoten von gleicher Bedeutung sind. Das führt bei kleinen δx zu einer relativ hohen Konzentration von Knoten fernab der Phasengrenze. Allerdings werden mit der Wahl konstanter x -Abstände im gesamten Rechengebiet die Orthogonalität des Gitters bewahrt und die resultierenden Diskretisierungsgleichungen einfach gehalten.

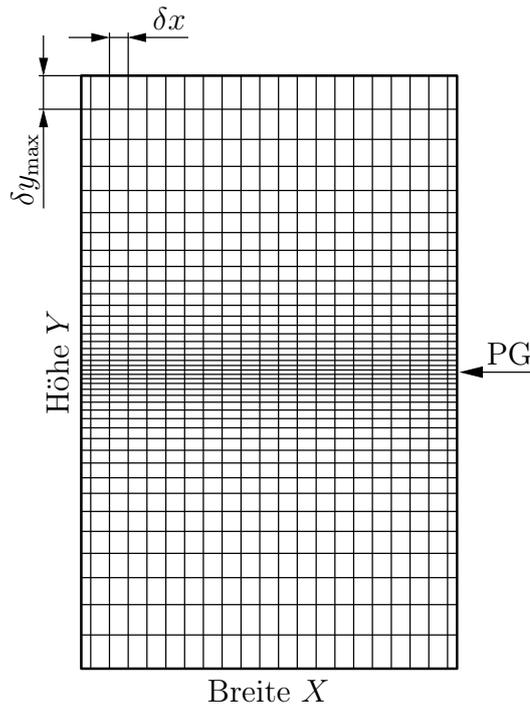


Bild 6.1: Das diskretisierte Rechengebiet

6.2 Die Diskretisierung der Differenzialgleichungen

6.2.1 Die Behandlung der Zeitableitung aller Transportgleichungen

Eine Transportgleichung beschreibt die zeitliche Änderung der in einem differentiellen Volumenelement gespeicherten Transportgröße als Bilanz der Ströme, die über die Randflächen des Volumenelements mit der Umgebung ausgetauscht werden. Für die allgemeine Größe Φ wird diese Änderung durch den instationären Term $\partial\Phi/\partial t$ ausgedrückt. Die reale zeitliche Entwicklung von Φ an den Gitterknoten wird durch die Berechnung an diskreten Zeitpunkten t^m angenähert. $\partial\Phi/\partial t$ muss auf Grundlage der vorhandenen zeitdiskreten Werte ebenfalls angenähert werden, wofür mehrere Diskretisierungsschemata in Frage kommen. Häufig wird $\partial\Phi/\partial t$ durch den Differenzenquotienten erster Ordnung

$$\left. \frac{\partial\Phi}{\partial t} \right|_P^m \approx \frac{\Phi_P^m - \Phi_P^{m-1}}{t^m - t^{m-1}} \quad (6.2)$$

diskretisiert. Das zwischen beiden Zeitpunkten angenommene lineare Profil (gestrichelte Linie in Bild 6.2) weicht aber u. U. stark von der tatsächlichen zeitlichen Änderung der Transportgröße ab. Es hat sich gezeigt, dass zeitlich periodische Vorgänge durch ein solches Schema nur ungenügend wiedergegeben werden können [26].

Eine bessere Näherung bietet ein Differenzenquotient zweiter Ordnung. Dafür ist es erforderlich, die Gitterwerte von Φ der aktuellen Zeitebene t^m und der zwei zurückliegenden t^{m-1} und t^{m-2} zu speichern. Zwischen den drei Werten wird quadratisch interpoliert und

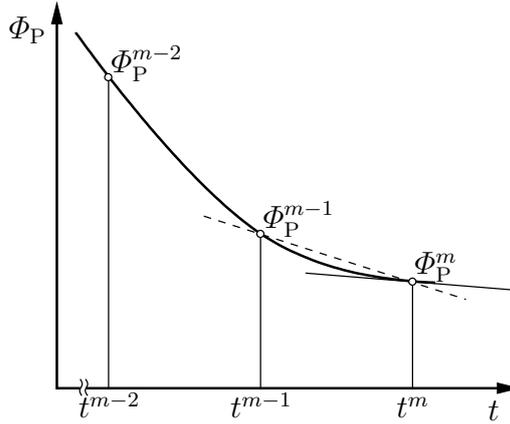


Bild 6.2: Zeitliche Änderung der allg. Transportgröße Φ am Gitterknoten P

$\partial\Phi/\partial t$ als Anstieg der Tangente an die Parabel am Zeitpunkt t^m berechnet (Bild 6.2). Für konstante Zeitschrittweiten $\delta t = t^m - t^{m-1}$ lautet die Approximation zweiter Ordnung

$$\left. \frac{\partial\Phi}{\partial t} \right|_P^m \approx \frac{3\Phi_P^m - 4\Phi_P^{m-1} + \Phi_P^{m-2}}{2\delta t}. \quad (6.3)$$

Bei der Zeitdiskretisierung wird noch zwischen expliziten und impliziten Verfahren unterschieden. Die Einteilung erfolgt danach, zu welchem Zeitpunkt die übrigen Terme der Differentialgleichung diskretisiert werden. Darauf wird im folgenden Abschnitt bei der Erläuterung der Ortsdiskretisierung eingegangen.

6.2.2 Die Wirbeltransportgleichung in den Kernphasen

Die Wirbeltransportgleichung wird durch finite Differenzen (FD) diskretisiert. Dabei werden die auftretenden Differenzialquotienten an den Knotenpunkten durch Differenzenquotienten approximiert. Die Wirbeltransportgleichung (5.18) wird zunächst so aufgeschrieben, dass auf der linken Seite nur die Zeitableitung steht:

$$\frac{\partial\omega}{\partial t} = \nu \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\omega}{\partial y^2} \right) - \frac{6}{5} \left(u \frac{\partial\omega}{\partial x} + v \frac{\partial\omega}{\partial y} \right) - \frac{12\nu}{Z^2} \omega - \frac{g_y}{\rho_0} \frac{\partial\rho}{\partial x}. \quad (6.4)$$

Die Differentiale der rechten Seite werden nun um den in Bild 6.3 dargestellten Gitterknoten P diskretisiert. Die Bezeichnung der Knoten erfolgt in Kompassnotation. Die Pfeile am Knoten repräsentieren die beiden Geschwindigkeitskomponenten u und v . Ferner können die verschiedenen Knotenabstände dem Bild entnommen werden.

Der konduktive Transportterm wird durch zentrale Differenzenquotienten in x und y diskretisiert:

$$\nu \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\omega}{\partial y^2} \right)_P \approx \nu \left[\frac{\omega_W - 2\omega_P + \omega_E}{\delta x^2} + \frac{(\omega_N - \omega_P)/\delta y_N - (\omega_P - \omega_S)/\delta y_S}{\delta y} \right] \quad (6.5)$$

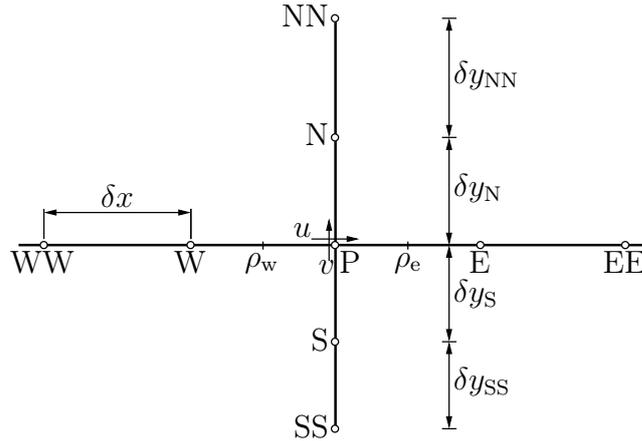


Bild 6.3: Ψ - ω -Gitterknoten

mit $\delta y = \frac{1}{2}(\delta y_N + \delta y_S)$. Der zentrale Differenzenquotient berechnet die zweite Ableitung der durch die beteiligten Knotenwerte gelegten Parabel und besitzt damit die gleiche Fehlerordnung wie das verwendete Zeitdiskretisierungsschema.

Für den Wandreibungsterm lautet die Diskretisierungsvorschrift

$$\left. \frac{12\nu}{Z^2} \omega \right|_P = \frac{12\nu}{Z^2} \omega_P \quad (6.6)$$

und für den Volumenkraftterm

$$\left. \frac{g_y}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|_P \approx \frac{g_y}{\rho_0} \cdot \frac{\rho_e - \rho_w}{\delta x}. \quad (6.7)$$

Die Dichteverteilung ρ wird durch ein geeignetes Materialgesetz aus der Konzentrations- und der Temperaturverteilung berechnet. Da sich die Stützstellen von Temperatur und Konzentration aufgrund des verwendeten Diskretisierungsschemas (Abschn. 6.2.5) nicht auf den Gitterlinien befinden, muss ρ an den Stellen e und w , die auf halbem Wege zwischen dem Knoten P und seinen horizontalen Nachbarn E und W liegen, interpoliert werden.

Auf die Diskretisierung der konvektiven Terme muss besondere Sorgfalt verwendet werden. Um zu stabilen und realistischen Lösungen zu gelangen, sollte das gewählte Diskretisierungsverfahren verschiedene Eigenschaften realer Strömungen aufweisen [106]. Dazu gehören das Transportprinzip und das Beschränktheitsprinzip. Ersteres sagt aus, dass eine Transportgröße vorwiegend stromabwärts transportiert, d. h. ihr Wert an einem Gitterknoten durch die stromaufwärts gelegenen Knoten bestimmt wird. Das zweite Prinzip, das streng für quellenfreie Transportprobleme gilt, sagt aus, dass der Wert der Transportgröße an einem Knoten immer zwischen denen der Nachbarknoten liegen muss. Die Diskretisierungsgleichung stellt diesen Wert als einen gewichteten Mittelwert der Nachbarwerte dar, wobei die Wichtungsfaktoren von verschiedenen Parametern, wie dem Abstand zum Zentrumspunkt und dem lokalen Geschwindigkeitsvektor, abhängen.

Aus dem Beschränktheitsprinzip lässt sich für die Wichtungsfaktoren die Konsequenz ableiten, dass ihr Vorzeichen immer positiv sein muss, um ein Über- oder Unterschneiden der Lösung zu verhindern. Es haben sich hierbei die sog. *Upwind*-Verfahren bewährt, die im Gegensatz zu Zentralfdifferenzen bei der Behandlung der konvektiven Terme diesen Prinzipien genügen.

Im Fall der Finiten-Differenzen-Methoden approximieren *Upwind*-Verfahren den Differenzialquotienten in Termen wie $u(\partial\omega/\partial x)$ durch den stromaufwärts gelegenen Differenzquotienten. Für die Approximation erster Ordnung heißt das:

$$\left[u \frac{\partial\omega}{\partial x} \right]_P \approx \begin{cases} u_P \frac{\omega_P - \omega_W}{\delta x}, & \text{wenn } u > 0, \\ u_P \frac{\omega_E - \omega_P}{\delta x}, & \text{wenn } u < 0. \end{cases} \quad (6.8)$$

Bei der Approximation der ersten Ableitung durch den Anstieg der Sekante gilt bezüglich der Genauigkeit das unter 6.2.1 Gesagte. Deshalb werden hier zu ihrer Erhöhung *Upwind*-Differenzen zweiter Ordnung verwendet. Die Approximation lautet dann für die horizontale Ableitung

$$\left[u \frac{\partial\omega}{\partial x} \right]_P \approx \begin{cases} u_P \frac{3\omega_P - 4\omega_W + \omega_{WW}}{2\delta x}, & \text{wenn } u > 0, \\ u_P \frac{-3\omega_P + 4\omega_E - \omega_{EE}}{2\delta x}, & \text{wenn } u < 0. \end{cases} \quad (6.9)$$

Für den Term $v(\partial\omega/\partial y)$ ist der Ausdruck wegen der nichtäquidistanten Knotenabstände in y etwas komplizierter:

$$\left[v \frac{\partial\omega}{\partial y} \right]_P \approx \begin{cases} v_P \frac{\delta y_{SS}(2\delta y_S + \delta y_{SS})\omega_P - (\delta y_S + \delta y_{SS})^2\omega_S + \delta y_S^2\omega_{SS}}{\delta y_S\delta y_{SS}(\delta y_S + \delta y_{SS})}, & \text{wenn } v > 0 \\ v_P \frac{-\delta y_{NN}(2\delta y_N + \delta y_{NN})\omega_P + (\delta y_N + \delta y_{NN})^2\omega_N - \delta y_N^2\omega_{NN}}{\delta y_N\delta y_{NN}(\delta y_N + \delta y_{NN})}, & \text{wenn } v < 0. \end{cases} \quad (6.10)$$

Für die Diskretisierung der rechten Seite von Gl. (6.4) sollen die Ausdrücke (6.5)–(6.7), (6.9) und (6.10) zum Zeitpunkt t^m , d. h. mit den Werten von Wirbelstärke, Geschwindigkeitskomponenten und Dichte zu diesem Zeitpunkt ausgewertet werden. Man gelangt zu einer Diskretisierungsgleichung, die den Wert der Wirbelstärke am Gitterknoten P zum Zeitpunkt t^m als Funktion der benachbarten Knotenwerte desselben Zeitpunkts beschreibt. Die Nachbarwerte sind jedoch zum Zeitpunkt t^m selbst nicht bekannt, sodass die Diskretisierungsgleichungen aller Knoten des Rechengebiets miteinander gekoppelt sind. Sie bilden zusammen ein Gleichungssystem, das für jeden Zeitpunkt gelöst werden muss. Aufgrund der Kopplung sind auch die Einflüsse der über die unmittelbare Nachbarschaft (vgl. Bild 6.3) hinausgehenden Knoten des Rechengitters einschließlich der Randknoten implizit in der Diskretisierungsgleichung enthalten. Man spricht deshalb von einem impliziten Diskretisierungsverfahren. Nach Substitution aller Terme in Gl. (6.4)

und Umordnen der Gleichung erhält man die implizite Diskretisierungsgleichung

$$\begin{aligned} a_P \omega_P^m &= a_E \omega_E^m + a_W \omega_W^m + a_N \omega_N^m + a_S \omega_S^m \\ &\quad + a_{EE} \omega_{EE}^m + a_{WW} \omega_{WW}^m + a_{NN} \omega_{NN}^m + a_{SS} \omega_{SS}^m \\ &\quad + a^{m-1} \omega_P^{m-1} + a^{m-2} \omega_P^{m-2} + b \end{aligned} \quad (6.11)$$

mit den Diskretisierungskoeffizienten

$$a_E = \frac{\nu}{\delta x^2} + \frac{12}{5\delta x} \max(-u_P, 0), \quad (6.12a)$$

$$a_W = \frac{\nu}{\delta x^2} + \frac{12}{5\delta x} \max(u_P, 0), \quad (6.12b)$$

$$a_N = \frac{\nu}{\delta y_N \delta y} + \frac{6}{5} \frac{\delta y_N + \delta y_{NN}}{\delta y_N \delta y_{NN}} \max(-v_P, 0), \quad (6.12c)$$

$$a_S = \frac{\nu}{\delta y_S \delta y} + \frac{6}{5} \frac{\delta y_S + \delta y_{SS}}{\delta y_S \delta y_{SS}} \max(v_P, 0), \quad (6.12d)$$

$$a_{EE} = -\frac{3}{5\delta x} \max(-u_P, 0), \quad (6.12e)$$

$$a_{WW} = -\frac{3}{5\delta x} \max(u_P, 0), \quad (6.12f)$$

$$a_{NN} = -\frac{6}{5} \frac{\delta y_N}{\delta y_{NN}(\delta y_N + \delta y_{NN})} \max(-v_P, 0), \quad (6.12g)$$

$$a_{SS} = -\frac{6}{5} \frac{\delta y_S}{\delta y_{SS}(\delta y_S + \delta y_{SS})} \max(v_P, 0), \quad (6.12h)$$

$$a^{m-1} = \frac{2}{\delta t}, \quad (6.12i)$$

$$a^{m-2} = -\frac{1}{2\delta t}, \quad (6.12j)$$

$$\begin{aligned} a_P &= a_E + a_W + a_N + a_S + a_{EE} + a_{WW} + a_{NN} + a_{SS} \\ &\quad + a^{m-1} + a^{m-2} + \frac{12\nu}{Z^2}. \end{aligned} \quad (6.12k)$$

Der Operator „max“ wird von den meisten höheren Programmiersprachen als Bibliotheksfunktion bereitgestellt und gibt das größere seiner beiden Argumente zurück. Die Diskretisierungskoeffizienten wichten die Einflüsse des Zentrums punkts P und der räumlichen sowie zeitlichen Nachbarn. Der Ausdruck

$$b = -\frac{g_y}{\rho_0} \cdot \frac{\rho_e - \rho_w}{\delta x} \quad (6.12l)$$

fasst in der Diskretisierungsgleichung alle Einflussgrößen zusammen, die nicht den Nachbarn zugeschrieben werden können. Hier ist das lediglich der horizontale Dichtegradient.

Im Gegensatz zu impliziten Verfahren werten explizite Verfahren die Diskretisierungsvorschriften mit Hilfe bekannter, an zurückliegenden Zeitpunkten berechneter Knotenwerte aus. Man erhält eine Diskretisierungsgleichung, die als einzige Unbekannte die

Transportgröße am zentralen Gitterknoten P der in Bild 6.3 dargestellten Umgebung enthält. Dadurch werden die Diskretisierungsgleichungen der Knoten im Rechengbiet entkoppelt und die Lösung eines Gleichungssystems entfällt. In die Berechnung eines neuen Knotenwerts gehen nur Informationen aus seiner Nachbarschaft ein. Der Zeitschritt muss daher so gewählt werden, dass die mit der Strömung bewegte Verteilung der Transportgröße zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten um höchstens einen Knotenabstand vorankommt. Die maximale Größe des Zeitschritts ist folglich von der Maschenweite des Gitters und der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Auch bei konduktiven Transportproblemen, wo Strömungsgeschwindigkeiten keine Rolle spielen, besteht eine maschenweitenabhängige Zeitschrittbegrenzung. Diese resultiert aus der Forderung, dass die Diskretisierungskoeffizienten stets positive Werte haben müssen, da sonst physikalisch unrealistische über- und unterschießende Lösungen auftreten können. Zwischen Zeitschritt und Maschenweite besteht der Zusammenhang

$$\delta t \sim (\delta x)^2. \quad (6.13)$$

Die Halbierung des Gitterpunktabstands bewirkt demnach eine Viertelung des zulässigen Zeitschritts. Die genannten Kriterien für die Stabilität des expliziten Verfahrens sind sehr restriktiv. Das hier verwendete implizite Verfahren kennt diese Restriktionen dagegen nicht, da auch beliebig große Zeitschritte keine negativen Koeffizienten erzeugen. Vielmehr kann die Zeitschrittweite an den tatsächlichen zeitlichen Verlauf (Transiente, Periodizität) der Strömung angepasst werden.

6.2.3 Die Poissongleichung

Die Diskretisierung der Poissongleichung (5.19) ist verhältnismäßig einfach. Sie erfolgt durch zentrale Differenzenquotienten zweiter Ordnung:

$$\omega_P \approx \frac{\Psi_W - 2\Psi_P + \Psi_E}{\delta x^2} + \frac{(\Psi_N - \Psi_P)/\delta y_N - (\Psi_P - \Psi_S)/\delta y_S}{\delta y}. \quad (6.14)$$

Die Diskretisierungsgleichung

$$a_P \Psi_P = a_E \Psi_E + a_W \Psi_W + a_N \Psi_N + a_S \Psi_S - \omega_P \quad (6.15)$$

hat die Koeffizienten

$$a_E = a_W = \frac{1}{\delta x^2}, \quad (6.16a)$$

$$a_N = \frac{1}{\delta y_N \delta y}, \quad (6.16b)$$

$$a_S = \frac{1}{\delta y_S \delta y}, \quad (6.16c)$$

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S. \quad (6.16d)$$

Die Diskretisierungsgleichungen der Knoten des Rechengbiets sind miteinander gekoppelt und bilden ein Gleichungssystem.

Das Stromfunktionsfeld Ψ dient neben der Berechnung der Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes \mathbf{v} auch der Visualisierung der Strömung. Die Stromlinien $\Psi = \text{konst}$ veranschaulichen die momentane Richtung der Geschwindigkeitsvektoren. Nachteilig ist jedoch, dass der Betrag der Geschwindigkeit sowie ihre Richtung nicht direkt abgelesen werden können.

6.2.4 Das Geschwindigkeitsfeld

Die Vorschriften zur Berechnung der Geschwindigkeitskomponenten an den Gitterknoten werden von der Definition der Stromfunktion (5.15) abgeleitet. Der Verlauf der Stromfunktion wird quadratisch zwischen jeweils drei Punkten Ψ_W, Ψ_P, Ψ_E und Ψ_S, Ψ_P, Ψ_N interpoliert und die beiden Anstiege an der Stelle P berechnet. Für die horizontale Geschwindigkeitskomponente ergibt sich

$$u_P \approx \frac{\delta y_S}{\delta y_N(\delta y_S + \delta y_N)}(\Psi_N - \Psi_P) + \frac{\delta y_N}{\delta y_S(\delta y_S + \delta y_N)}(\Psi_P - \Psi_S) \quad (6.17a)$$

und für die vertikale

$$v_P \approx -\frac{\Psi_E - \Psi_W}{2\delta x}. \quad (6.17b)$$

6.2.5 Stoff- und Wärmetransportgleichungen in den Kernphasen

Die Gleichungen des Stoff- und Wärmetransports werden durch die Methode der finiten Volumen (FV) diskretisiert. Die Linien des Gitters, auf dem zuvor die Wirbelstärke und die Stromfunktion berechnet wurden, teilen das Gebiet in rechteckige Kontrollvolumen oder Rechenzellen ein. Im Zentrum (Schnittpunkt der Diagonalen) einer solchen Zelle werden die Transportgrößen T und C berechnet. Das Wesen der FV-Methode besteht darin, die Transportgleichungen über die einzelnen Kontrollvolumen zu integrieren, um die Diskretisierungsgleichungen zu erhalten. Dazu müssen die Gleichungen in der konservativen Form, wie z. B. Gl. (5.42), vorliegen. Die Diskretisierung kann aber auch durch Bilanzierung der elementaren Transportvorgänge am Kontrollvolumen erfolgen. Dieser Weg soll hier aus Gründen der Anschaulichkeit besprochen werden. In Bild 6.4 ist ein Kontrollvolumen (grau) mit seinen vier Nachbarn dargestellt. Die Knoten des FD-Gitters legen seine Eckpunkte NE, SE, NW, SW fest.

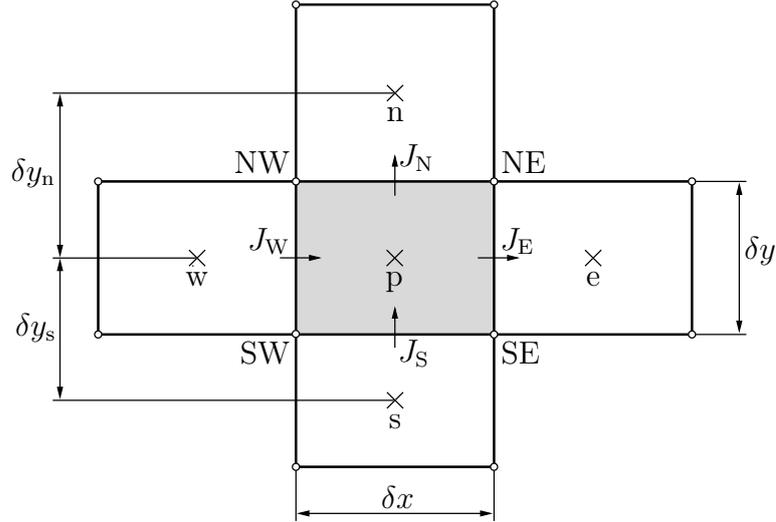
Es werden die Koeffizienten der impliziten Diskretisierungsgleichungen des Stofftransports

$$a_p C_p^m = a_e C_e^m + a_w C_w^m + a_n C_n^m + a_s C_s^m + a^{m-1} C_p^{m-1} + a^{m-2} C_p^{m-2} + b \quad (6.18)$$

und des Wärmetransports

$$a_p T_p^m = a_e T_e^m + a_w T_w^m + a_n T_n^m + a_s T_s^m + a^{m-1} T_p^{m-1} + a^{m-2} T_p^{m-2} + b \quad (6.19)$$

am Zentrums punkt p des Kontrollvolumens gesucht.


 Bild 6.4: C - T -Kontrollvolumen

Die zeitliche Änderung der Stoffmenge im Kontrollvolumen ist nach Anwendung der Formel (6.3) auf die Zeitableitung der Konzentration und Integration über das Kontrollvolumen

$$\int_S^N \int_W^E \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|^m dx dy \approx \frac{3C_p^m - 4C_p^{m-1} + C_p^{m-2}}{2\delta t} \delta x \delta y. \quad (6.20)$$

Für den Integrationsschritt wurde angenommen, dass die Konzentration C_p den im Kontrollvolumen zum jeweiligen Zeitpunkt herrschenden Mittelwert repräsentiert. Die rechte Seite von Gl. (6.20) wird der Bilanz der ausgetauschten Ströme (Bild 6.4) gleichgesetzt:

$$\frac{3C_p^m - 4C_p^{m-1} + C_p^{m-2}}{2\delta t} \delta x \delta y = J_W - J_E + J_S - J_N. \quad (6.21)$$

Die einzelnen Ströme setzen sich aus einem diffusiven und einem konvektiven Anteil zusammen. Unter Berücksichtigung der mittleren Geschwindigkeit im Kapillarspalt folgen sie den Beziehungen

$$J_E = -D\delta y \frac{C_e - C_p}{\delta x} + [\max(F_E, 0)C_p - \max(-F_E, 0)C_e], \quad (6.22a)$$

$$J_W = -D\delta y \frac{C_p - C_w}{\delta x} + [\max(F_W, 0)C_w - \max(-F_W, 0)C_p], \quad (6.22b)$$

$$J_N = -D\delta x \frac{C_n - C_p}{\delta y_n} + [\max(F_N, 0)C_p - \max(-F_N, 0)C_n], \quad (6.22c)$$

$$J_S = -D\delta x \frac{C_p - C_s}{\delta y_s} + [\max(F_S, 0)C_s - \max(-F_S, 0)C_p], \quad (6.22d)$$

wobei im Sinne der impliziten Darstellung wieder die verschiedenen Größen zum aktuellen Zeitpunkt t^m einzusetzen sind. F_E, F_N, F_W, F_S repräsentieren die „Volumenströme“ $\int_E u dy$,

$\int_N v \, dx$ usw. über die vier Randlinien des Kontrollvolumens. Sie lassen sich sehr einfach mit Hilfe der Stromfunktionswerte, die bekanntermaßen auf den Gitterknoten lokalisiert sind, berechnen:

$$F_E = \int_{SE}^{NE} u \, dy = \int_{SE}^{NE} \frac{\partial \Psi}{\partial y} \, dy \quad (6.23a)$$

$$= \Psi_{NE} - \Psi_{SE},$$

$$F_W = \Psi_{NW} - \Psi_{SW}, \quad (6.23b)$$

$$F_N = \int_{NW}^{NE} v \, dx = \int_{NW}^{NE} -\frac{\partial \Psi}{\partial x} \, dx \quad (6.23c)$$

$$= \Psi_{NW} - \Psi_{NE},$$

$$F_S = \Psi_{SW} - \Psi_{SE}. \quad (6.23d)$$

Die gewählte Kombination von finiten Differenzen für die Berechnung der Impulsgrößen und von finiten Volumen zur Berechnung der übrigen Transportgrößen hat den Vorteil, dass keine Interpolationen zur Ermittlung der Geschwindigkeiten auf den Kontrollvolumenrändern nötig sind.

Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichungen (6.22) ist die *Upwind*-Näherung [77, S. 54 ff.] des konvektiven Stroms über die betreffende Randlinie. Danach wird der Wert einer Transportgröße auf dem Rand gleich dem am nächsten stromaufwärts gelegenen Rechenpunkt gesetzt. Diese Näherung ist zur Einhaltung des Transport- und des Beschränktheitsprinzips erforderlich (vgl. Abschnitt 6.2.2). Die lineare Interpolation hätte wiederum negative Diskretisierungskoeffizienten zur Folge.

Nach dem Einsetzen der Ströme (6.22) in die Bilanz (6.21) können die Diskretisierungskoeffizienten aufgeschrieben werden:

$$a_e = \frac{D\delta y}{\delta x} + \max(-F_E, 0), \quad (6.24a)$$

$$a_w = \frac{D\delta y}{\delta x} + \max(F_W, 0), \quad (6.24b)$$

$$a_n = \frac{D\delta x}{\delta y_n} + \max(-F_N, 0), \quad (6.24c)$$

$$a_s = \frac{D\delta x}{\delta y_s} + \max(F_S, 0), \quad (6.24d)$$

$$a^{m-1} = 2 \frac{\delta x \delta y}{\delta t}, \quad (6.24e)$$

$$a^{m-2} = -\frac{\delta x \delta y}{2\delta t}, \quad (6.24f)$$

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a^{m-1} + a^{m-2} - (F_W - F_E + F_S - F_N), \quad (6.24g)$$

$$b = 0. \quad (6.24h)$$

Der Einfluss des Geschwindigkeitsfeldes auf die Diskretisierungskoeffizienten wird durch die Volumenströme F_E , F_W , F_N und F_S vertreten, deren Berechnung nach den Gleichungen (6.23) erfolgt.

Die diskretisierten Transportgleichungen der gekoppelten Größen ω_p^m , T_p^m und C_p^m können effektiv nur mit iterativen Verfahren gelöst werden. Am Beginn einer Iteration muss jedoch mit Diskretisierungskoeffizienten gerechnet werden, die auf einem nur grob genäherten Geschwindigkeitsfeld beruhen. In diesem Stadium werden die Erhaltungsgleichungen von den verfügbaren Werten der Transportgrößen, zu denen auch die Geschwindigkeit gehört, i. Allg. nicht erfüllt. Ein großer Vorteil des Ψ - ω -Formalismus besteht nun darin, dass die Stromfunktion Ψ unter der Voraussetzung inkompressibler Strömung zu jeder Zeit die Kontinuitätsgleichung (5.13) erfüllt. Es gilt

$$\begin{aligned} F_W - F_E + F_S - F_N &= (\Psi_{NW} - \Psi_{SW}) - (\Psi_{NE} - \Psi_{SE}) \\ &\quad + (\Psi_{SW} - \Psi_{SE}) - (\Psi_{NW} - \Psi_{NE}) \\ &\equiv 0, \end{aligned} \quad (6.25)$$

sodass sich die Berechnungsvorschrift (6.24g) von a_p zu

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a^{m-1} + a^{m-2} \quad (6.26)$$

vereinfacht.

Der *Upwind*-Ansatz zur Approximation der Transportgröße am Kontrollvolumenrand führt zu einer Überbewertung des konvektiven Transports gegenüber dem konduktiven bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten. Zur Verbesserung der Genauigkeit wurde deshalb eine Reihe weiterer Ansätze entwickelt.

Zum Ersten kann die Näherung des Werts einer Transportgröße am Kontrollvolumenrand durch Ausdrücke höherer Ordnung vorgenommen werden, z. B. durch lineare Extrapolation zweier stromaufwärts gelegener Werte (*Linup*-Ansatz [77, S. 67 ff.]) oder quadratische Interpolation zweier stromaufwärts und eines stromabwärts gelegenen Werts (*Quick*-Ansatz [77, S. 60 ff.]). Sie führen jedoch zu negativen Koeffizienten und damit möglichen überschießenden Lösungen.

Eine andere Möglichkeit, die ohne Einbeziehung weiterer Nachbarn des betrachteten Kontrollvolumens auskommt, beruht auf einer stärkeren Wichtung des konduktiven Transports gegenüber dem konvektiven in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit am Kontrollvolumenrand. Das Verhältnis beider Transportarten wird durch die Pecletzahl

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (6.27)$$

ausgedrückt. Unter den Strömungsbedingungen des Kapillarspalts lautet ihre Definition an den Kontrollvolumenrändern

$$Pe_E = \frac{F_E \delta x}{D \delta y}, \quad (6.28a)$$

$$Pe_W = \frac{F_W \delta x}{D \delta y}, \quad (6.28b)$$

$$Pe_N = \frac{F_N \delta y_n}{D \delta x} \quad (6.28c)$$

und

$$Pe_S = \frac{F_S \delta y_s}{D \delta x}, \quad (6.28d)$$

wobei die Volumenströme F nach den Formeln (6.23) zu berechnen sind. Die Wichtung erfolgt durch den Faktor $A(|Pe|)$ in den Berechnungsvorschriften der Diskretisierungskoeffizienten:

$$a_e = \frac{D \delta y}{\delta x} A(|Pe_E|) + \max(-F_E, 0), \quad (6.29a)$$

$$a_w = \frac{D \delta y}{\delta x} A(|Pe_W|) + \max(F_W, 0), \quad (6.29b)$$

$$a_n = \frac{D \delta x}{\delta y_n} A(|Pe_N|) + \max(-F_N, 0), \quad (6.29c)$$

$$a_s = \frac{D \delta x}{\delta y_s} A(|Pe_S|) + \max(F_S, 0). \quad (6.29d)$$

Für den stationären eindimensionalen Fall ohne Quellen kann die exakte Formulierung für $A(|Pe|)$ angegeben werden [82, S. 95]:

$$A(|Pe|) = \frac{|Pe|}{\exp |Pe| - 1}. \quad (6.30)$$

Man erhält sie durch Lösung der Diffusions-Konvektions-Gleichung

$$u \frac{dC}{dx} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (6.31)$$

Die sog. *Flux-Blending*-Methoden schalten in Abhängigkeit von der lokalen Pecletzahl zwischen verschiedenen Approximationen hin und her [77, S. 65]. Der *Hybrid*-Ansatz [82, S. 95] interpoliert den Wert der Transportgröße am Kontrollvolumenrand linear im Peclet-Zahlenbereich $|Pe| \leq 2$; außerhalb reduziert er auf den *Upwind*-Ansatz bei gleichzeitiger Unterdrückung der Diffusion. Für den Wichtungsfaktor wird

$$A(|Pe|) = \max(0, 1 - \frac{1}{2}|Pe|) \quad (6.32)$$

geschrieben. Am besten wird die exakte Formulierung (6.30) durch den Ansatz

$$A(|Pe|) = \max[0, (1 - \frac{1}{10}|Pe|)^5] \quad (6.33)$$

wiedergegeben. Er wird als *Power-Law*-Ansatz bezeichnet [82, S. 90 ff.] und wird ohne Modifikation auf allgemeine Transportvorgänge in zwei und drei Dimensionen angewendet. Der Ansatz schaltet zwischen den beiden Peclet-Zahlenbereichen $|Pe| \leq 10$ und $|Pe| > 10$. Der Aufwand für seine Auswertung auf einem Computer ist bedeutend geringer als der für die Berechnung der Exponentialfunktion in Gl. (6.30). Er ist auch bei allg. Strömungsproblemen wesentlich genauer als *Upwind* und *Hybrid*, weshalb seine Anwendung bei der Modellierung der Transportvorgänge im Kapillarspalt bevorzugt wird.

Zur Aufstellung der Diskretisierungsgleichung des Wärmetransports unter Vernachlässigung des Reaktionsterms braucht nur noch der Wand-Wärmedurchgangsterm in Gl. (5.50) über das Kontrollvolumen integriert zu werden:

$$\frac{2k}{\rho_0 c_p Z} \int_S \int_W^E (T_U - T) dx dy \approx \frac{2k}{\rho_0 c_p Z} (T_U - T_p) \delta x \delta y \quad (6.34)$$

Die Koeffizienten der diskretisierten Stofftransportgleichung können wegen der Analogie der Transportvorgänge mit geringfügigen Änderungen übernommen werden. Diese betreffen den Austausch des Diffusions- (D) gegen den Temperaturleitkoeffizienten a und Ergänzungen von a_p und b um die aus Gl. (6.34) resultierenden Terme:

$$a_e = \frac{a \delta y}{\delta x} A(|Pe_E|) + \max(-F_E, 0), \quad (6.35a)$$

$$a_w = \frac{a \delta y}{\delta x} A(|Pe_W|) + \max(F_W, 0), \quad (6.35b)$$

$$a_n = \frac{a \delta x}{\delta y_n} A(|Pe_N|) + \max(-F_N, 0), \quad (6.35c)$$

$$a_s = \frac{a \delta x}{\delta y_s} A(|Pe_S|) + \max(F_S, 0), \quad (6.35d)$$

$$a^{m-1} = 2 \frac{\delta x \delta y}{\delta t}, \quad (6.35e)$$

$$a^{m-2} = -\frac{\delta x \delta y}{2 \delta t}, \quad (6.35f)$$

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a^{m-1} + a^{m-2} + \frac{2k \delta x \delta y}{\rho_0 c_p Z}, \quad (6.35g)$$

$$b = \frac{2k \delta x \delta y}{\rho_0 c_p Z} T_U. \quad (6.35h)$$

Der Wichtungsfaktor $A(|Pe|)$ wird gemäß *Power-Law*- (6.33) oder *Hybrid*-Ansatz (6.32) auf Grundlage der Pecletzahlen des Wärmetransports an den Kontrollvolumenrändern

$$Pe_E = \frac{F_E \delta x}{a \delta y}, \quad (6.36a)$$

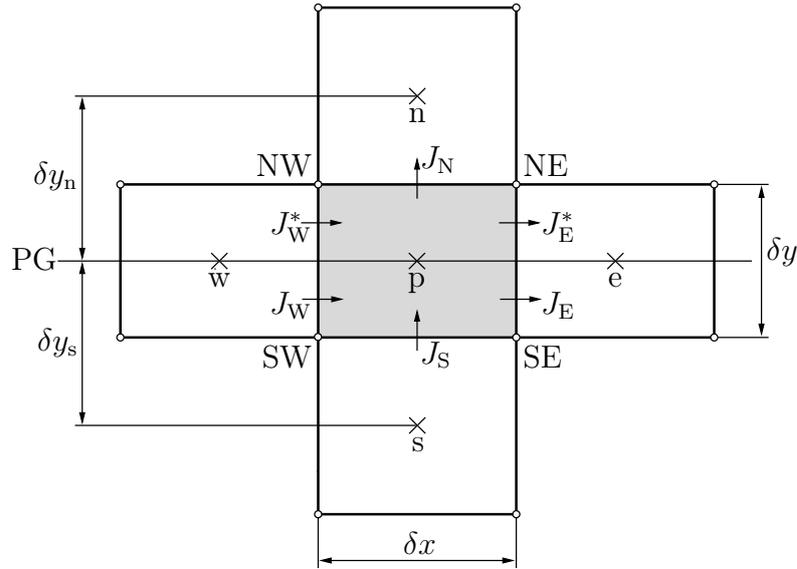
$$Pe_W = \frac{F_W \delta x}{a \delta y}, \quad (6.36b)$$

$$Pe_N = \frac{F_N \delta y_n}{a \delta x} \quad (6.36c)$$

und

$$Pe_S = \frac{F_S \delta y_s}{a \delta x} \quad (6.36d)$$

berechnet.


 Bild 6.5: C - T -Kontrollvolumen an der Phasengrenze

6.2.6 Stofftransportgleichung an der Phasengrenze

Die Kontrollvolumen werden durch die Phasengrenze in zwei gleiche Hälften unterteilt (Bild 6.5), wobei der oberen die Konzentration C_p^* , der unteren C_p zugewiesen wird.

Die Konzentrationen in den unteren Hälften betragen bei Annahme des Gleichgewichts an der Phasengrenze

$$C_w = N C_w^*, \quad (6.37a)$$

$$C_p = N C_p^*, \quad (6.37b)$$

$$C_e = N C_e^*. \quad (6.37c)$$

N ist der Verteilungskoeffizient der Übergangskomponente im Phasengleichgewicht. Reale Stoffsysteme zeigen sowohl Temperatur- als auch Konzentrationsabhängigkeiten von N (s. Abschn. 8.1). Beide Abhängigkeiten sollen hier jedoch vernachlässigt werden. Sie könnten bei nachfolgender Weiterentwicklung des Rechencodes mit geringem Aufwand implementiert werden. Für die Anfangskonzentrationsverteilung wird auf Grundlage der stoffsystemspezifischen Gleichgewichtsdaten ein Anfangswert für N berechnet, der im weiteren Verlauf der Simulation ohne Veränderung beibehalten wird (s. Abschn. 6.3.4).

Die durch *Flux-Blending* genäherten Ströme betragen

$$J_E = -D \frac{\delta y}{2} A(|Pe_E|) N \frac{C_e^* - C_p^*}{\delta x} + N[\max(F_E, 0)C_p^* - \max(-F_E, 0)C_e^*], \quad (6.38a)$$

$$J_E^* = -D^* \frac{\delta y}{2} A(|Pe_E^*|) \frac{C_e^* - C_p^*}{\delta x} + \max(F_E^*, 0)C_p^* - \max(-F_E^*, 0)C_e^*, \quad (6.38b)$$

$$J_W = -D \frac{\delta y}{2} A(|Pe_W|) N \frac{C_p^* - C_w^*}{\delta x} + N[\max(F_W, 0)C_w^* - \max(-F_W, 0)C_p^*], \quad (6.38c)$$

$$J_W^* = -D^* \frac{\delta y}{2} A(|Pe_W^*|) \frac{C_p^* - C_w^*}{\delta x} + \max(F_W^*, 0) C_w^* - \max(-F_W^*, 0) C_p^*, \quad (6.38d)$$

$$J_N = -D^* \delta x A(|Pe_N|) \frac{C_n - C_p^*}{\delta y_n} + \max(F_N, 0) C_p^* - \max(-F_N, 0) C_n, \quad (6.38e)$$

$$J_S = -D \delta x A(|Pe_S|) \frac{N C_p^* - C_s}{\delta y_s} + \max(F_S, 0) C_s - \max(-F_S, 0) N C_p^* \quad (6.38f)$$

und die zeitliche Änderung der Stoffmenge

$$\int_S^N \int_W^E \left\langle \frac{\partial C}{\partial t} \right\rangle^m dx dy \approx \frac{1+N}{2} \cdot \frac{3C_p^{*m} - 4C_p^{*m-1} + C_p^{*m-2}}{2\delta t} \delta x \delta y. \quad (6.39)$$

Nach Bildung der Bilanz erhält man für Gl. (5.52) die implizite Diskretisierungsgleichung

$$a_p C_p^{*m} = a_w C_w^{*m} + a_e C_e^{*m} + a_n C_n^m + a_s C_s^m + a^{m-1} C_p^{*m-1} + a^{m-2} C_p^{*m-2} + b \quad (6.40)$$

mit den Koeffizienten der räumlichen Nachbarn

$$a_e = \frac{\delta y}{2\delta x} [D N A(|Pe_E|) + D^* A(|Pe_E^*|)] + \max(-F_E^*, 0) + N \max(-F_E, 0), \quad (6.41a)$$

$$a_w = \frac{\delta y}{2\delta x} [D N A(|Pe_W|) + D^* A(|Pe_W^*|)] + \max(F_W^*, 0) + N \max(F_W, 0), \quad (6.41b)$$

$$a_n = \frac{D^* \delta x}{\delta y_n} A(|Pe_N|) + \max(-F_N, 0), \quad (6.41c)$$

$$a_s = \frac{D \delta x}{\delta y_s} A(|Pe_S|) + \max(F_S, 0), \quad (6.41d)$$

der zeitl. Nachbarn

$$a^{m-1} = \frac{\delta x \delta y}{\delta t} (1 + N), \quad (6.41e)$$

$$a^{m-2} = -\frac{\delta x \delta y}{4\delta t} (1 + N) \quad (6.41f)$$

und dem Term

$$b = 0. \quad (6.41g)$$

Die Pecletzahlen an den Kontrollvolumenrändern betragen

$$Pe_E = \frac{2F_E \delta x}{D \delta y}, \quad (6.42a)$$

$$Pe_E^* = \frac{2F_E^* \delta x}{D^* \delta y}, \quad (6.42b)$$

$$Pe_W = \frac{2F_W \delta x}{D \delta y}, \quad (6.42c)$$

$$Pe_W^* = \frac{2F_W^* \delta x}{D^* \delta y}, \quad (6.42d)$$

$$Pe_N = \frac{F_N \delta y_n}{D^* \delta x}, \quad (6.42e)$$

$$Pe_S = \frac{F_S \delta y_s}{D \delta x} \quad (6.42f)$$

mit

$$F_E^* = \Psi_{NE} - \Psi_{PG}, \quad (6.43a)$$

$$F_E = \Psi_{PG} - \Psi_{SE}, \quad (6.43b)$$

$$F_W^* = \Psi_{NW} - \Psi_{PG}, \quad (6.43c)$$

$$F_W = \Psi_{PG} - \Psi_{SW}. \quad (6.43d)$$

Der Koeffizient a_p hat zunächst die Form

$$\begin{aligned} a_p &= a_e + a_w + a_n + Na_s + a^{m-1} + a^{m-2} \\ &\quad - (F_W^* - F_E^* - F_N) \\ &\quad - N(F_W - F_E + F_S). \end{aligned} \quad (6.44)$$

Die Klammerausdrücke in den beiden letzten Termen der Gleichung (6.44) stellen die Volumenstrombilanz über jeweils eine Kontrollvolumenhälfte dar. Über die Phasengrenze findet kein konvektiver Austausch statt, sodass beide Bilanzen für sich die Kontinuitätsgleichung erfüllen. Es gilt

$$F_W^* - F_E^* - F_N = 0 \quad (6.45a)$$

und

$$F_W - F_E + F_S = 0, \quad (6.45b)$$

weshalb sich Gl. (6.44) vereinfacht zu

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a^{m-1} + a^{m-2}. \quad (6.46)$$

Für die Berechnung der Wärmequellstärke in den Kontrollvolumen an der Phasengrenze interessiert noch der übergehende Stoffstrom J_{PG} . Man erhält ihn durch Aufstellung der Bilanz um eine der beiden Kontrollvolumenhälften; für die obere lautet sie

$$\frac{3C_p^{*m} - 4C_p^{*m-1} + C_p^{*m-2}}{2\delta t} \cdot \frac{\delta x \delta y}{2} = J_W^* - J_E^* + J_{PG} - J_N. \quad (6.47)$$

Durch Umstellung erhält man

$$J_{PG} = \frac{3C_p^{*m} - 4C_p^{*(m-1)} + C_p^{*(m-2)}}{2\delta t} \cdot \frac{\delta x \delta y}{2} + J_E^* - J_W^* + J_N. \quad (6.48)$$

Die Ströme J_E^* , J_W^* und J_N sind mit den Gleichungen (6.38b), (6.38d) und (6.38e) zu berechnen.

6.2.7 Wärmetransportgleichung an der Phasengrenze

Gemäß den Ausführungen am Ende des Abschnitts 5.3.2 soll der Reaktionsterm der Wärmetransportgleichung an der Phasengrenze, Gl. (5.57), durch eine stoffstromabhängige Wärmequelle angenähert werden. Ihre auf die Spaltweite bezogene Stärke beträgt dann im Kontrollvolumen um den Punkt P

$$\dot{Q}_p = -l \Delta_{S\ddot{U}} h J_{PG}. \quad (6.49)$$

Die Größe $\Delta_{S\ddot{U}} h$ repräsentiert die auf die Stoffmasse bezogene, beim Übergang von der abgebenden in die aufnehmende Phase freigesetzte Enthalpie. Sie ist negativ bei exothermen und positiv bei endothermen Übergängen. Unter der Voraussetzung, dass die Lösungsmittel beider Phasen miteinander nicht mischbar sind, lässt sich ihr Wert aus den Mischungsenthalpien der Übergangskomponente in den beteiligten Phasen nach Gl. (8.4) berechnen. Der Vorfaktor l kennzeichnet die Richtung des Stofftransports, für die $\Delta_{S\ddot{U}} h$ angegeben wurde. Er hat den Wert 1 für den Stoffübergang aus der unteren in die obere Phase und -1 bei umgekehrter Übergangsrichtung. Für J_{PG} ist der mit Gl. (6.48) berechnete Wert einzusetzen.

Die Wärmeströme über die Ränder des Kontrollvolumens (Bild 6.5, S. 81) lauten

$$J_E = -\lambda \frac{\delta y}{2} A(|Pe_E|) \frac{T_e - T_p}{\delta x} + \rho_0 c_p [\max(F_E, 0) T_p - \max(-F_E, 0) T_e], \quad (6.50a)$$

$$J_E^* = -\lambda^* \frac{\delta y}{2} A(|Pe_E^*|) \frac{T_e - T_p}{\delta x} + \rho_0^* c_p^* [\max(F_E^*, 0) T_p - \max(-F_E^*, 0) T_e], \quad (6.50b)$$

$$J_W = -\lambda \frac{\delta y}{2} A(|Pe_W|) \frac{T_p - T_w}{\delta x} + \rho_0 c_p [\max(F_W, 0) T_w - \max(-F_W, 0) T_p], \quad (6.50c)$$

$$J_W^* = -\lambda^* \frac{\delta y}{2} A(|Pe_W^*|) \frac{T_p - T_w}{\delta x} + \rho_0^* c_p^* [\max(F_W^*, 0) T_w - \max(-F_W^*, 0) T_p], \quad (6.50d)$$

$$J_N = -\lambda^* \delta x A(|Pe_N|) \frac{T_n - T_p}{\delta y_n} + \rho_0^* c_p^* [\max(F_N, 0) T_p - \max(-F_N, 0) T_n], \quad (6.50e)$$

$$J_S = -\lambda \delta x A(|Pe_S|) \frac{T_p - T_s}{\delta y_s} + \rho_0 c_p [\max(F_S, 0) T_s - \max(-F_S, 0) T_p] \quad (6.50f)$$

und die zeitliche Änderung der gespeicherten Wärmemenge

$$\langle \rho_0 c_p \rangle \int_S \int_W^E \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_m dx dy \approx \frac{\rho_0 c_p + \rho_0^* c_p^*}{2} \cdot \frac{3T_p^m - 4T_p^{m-1} + T_p^{m-2}}{2\delta t} \delta x \delta y. \quad (6.51)$$

Die Integration des Wand-Wärmedurchgangsterms der Gleichung (5.57) liefert

$$\frac{2k}{Z} \int_S \int_W^E (T_U - T) dx dy \approx \frac{2k}{Z} (T_U - T_p) \delta x \delta y. \quad (6.52)$$

Aus der Bilanz

$$\begin{aligned} \frac{\rho_0 c_p + \rho_0^* c_p^*}{2} \cdot \frac{3T_p^m - 4T_p^{m-1} + T_p^{m-2}}{2\delta t} \delta x \delta y = J_W - J_E + J_S - J_N \\ - l \Delta_{S\ddot{U}h} J_{PG} + \frac{2k}{Z} (T_U - T_p^m) \delta x \delta y \end{aligned} \quad (6.53)$$

erhält man die Koeffizienten

$$\begin{aligned} a_e = \frac{\delta y}{2\delta x} [\lambda A(|Pe_E|) + \lambda^* A(|Pe_E^*|)] \\ + \rho_0 c_p \max(-F_E, 0) + \rho_0^* c_p^* \max(-F_E^*, 0), \end{aligned} \quad (6.54a)$$

$$\begin{aligned} a_w = \frac{\delta y}{2\delta x} [\lambda A(|Pe_W|) + \lambda^* A(|Pe_W^*|)] \\ + \rho_0 c_p \max(F_W, 0) + \rho_0^* c_p^* \max(F_W^*, 0), \end{aligned} \quad (6.54b)$$

$$a_n = \frac{\lambda^* \delta x}{\delta y_n} A(|Pe_N|) + \rho_0^* c_p^* \max(-F_N, 0), \quad (6.54c)$$

$$a_s = \frac{\lambda \delta x}{\delta y_s} A(|Pe_S|) + \rho_0 c_p \max(F_S, 0), \quad (6.54d)$$

$$a^{m-1} = \frac{\delta x \delta y}{\delta t} (\rho_0 c_p + \rho_0^* c_p^*), \quad (6.54e)$$

$$a^{m-2} = -\frac{\delta x \delta y}{4\delta t} (\rho_0 c_p + \rho_0^* c_p^*), \quad (6.54f)$$

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a^{m-1} + a^{m-2} + \frac{2k\delta x \delta y}{Z} \quad (6.54g)$$

und den Term

$$b = \frac{2k\delta x \delta y}{Z} T_U - l \Delta_{S\ddot{U}h} J_{PG} \quad (6.54h)$$

der Diskretisierungsgleichung

$$a_p T_p^m = a_e T_e^m + a_w T_w^m + a_n T_n^m + a_s T_s^m + a^{m-1} T_p^{m-1} + a^{m-2} T_p^{m-2} + b. \quad (6.55)$$

Die Pecletzahlen werden nach den Gleichungen (6.42) mit den Temperaturleitkoeffizienten a und a^* anstelle der Diffusionskoeffizienten D und D^* berechnet.

6.2.8 Die Wirbeltransportgleichung an der Phasengrenze

Die horizontalen Gitterlinien sind so über das Rechengebiet verteilt, dass die zwei Linien mit dem niedrigsten Index die horizontalen Ränder der C - T -Kontrollvolumen auf der

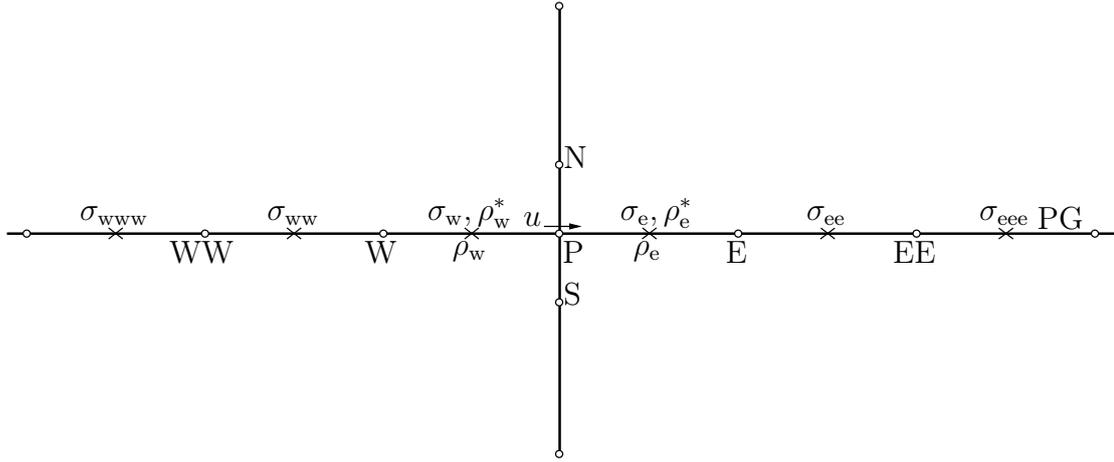


Bild 6.6: Ψ - ω -Gitterknoten auf der Phasengrenze

Phasengrenze bilden und die Phasengrenze mittig zwischen beiden Linien verläuft. Zur Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes muss jedoch die Wirbeltransportgleichung (5.36) auf der Phasengrenze gelöst werden, um beide unbekanntes Wirbelstärken ω und ω^* zu erhalten. Deshalb wird eine Gitterlinie zusätzlich auf die Phasengrenze gelegt und die Wirbeltransportgleichung an den neu entstandenen Knoten in finite Differenzen diskretisiert (Bild 6.6). Als Nebeneffekt wird die Auflösung in y noch etwas erhöht. Außerdem sind auf der gleichen Linie zwischen den Knoten sowohl Temperatur als auch Konzentration verfügbar, auf deren Grundlage die x -Ableitungen von Dichte und Grenzflächenspannung ohne Interpolationen direkt berechnet werden können.

Aus der Beziehung für das Spannungsgleichgewicht (5.33) folgen die Wirbelstärken auf der Unterseite der Phasengrenze

$$\omega_{\text{WW}} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \Big|_{\text{WW}} + \frac{\eta^*}{\eta} \omega_{\text{WW}}^*, \quad (6.56a)$$

$$\omega_{\text{W}} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \Big|_{\text{W}} + \frac{\eta^*}{\eta} \omega_{\text{W}}^*, \quad (6.56b)$$

$$\omega_{\text{P}} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \Big|_{\text{P}} + \frac{\eta^*}{\eta} \omega_{\text{P}}^*, \quad (6.56c)$$

$$\omega_{\text{E}} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \Big|_{\text{E}} + \frac{\eta^*}{\eta} \omega_{\text{E}}^*, \quad (6.56d)$$

$$\omega_{\text{EE}} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \Big|_{\text{EE}} + \frac{\eta^*}{\eta} \omega_{\text{EE}}^*. \quad (6.56e)$$

Die einzelnen Terme der Wirbeltransportgleichung (5.36) werden mit Hilfe der Formeln (6.3), (6.5), (6.6), (6.7), (6.9) diskretisiert und die Wirbelstärken ω_{WW} , ω_{W} , ω_{P} , ω_{E} , ω_{EE} der Phasengrenzenunterseite durch die Gleichungen (6.56) substituiert. Man erhält die

Koeffizienten

$$a_E = \frac{\eta^*}{\delta x^2} + \frac{6}{5} \frac{\rho_0^* + \rho_0 \frac{\eta^*}{\eta}}{\delta x} \max(-u_P, 0), \quad (6.57a)$$

$$a_W = \frac{\eta^*}{\delta x^2} + \frac{6}{5} \frac{\rho_0^* + \rho_0 \frac{\eta^*}{\eta}}{\delta x} \max(u_P, 0), \quad (6.57b)$$

$$a_N = \frac{\eta^*}{\delta y_N \delta y}, \quad (6.57c)$$

$$a_S = \frac{\eta^*}{\delta y_S \delta y}, \quad (6.57d)$$

$$a_{EE} = -\frac{3}{10} \frac{\rho_0^* + \rho_0 \frac{\eta^*}{\eta}}{\delta x} \max(-u_P, 0), \quad (6.57e)$$

$$a_{WW} = -\frac{3}{10} \frac{\rho_0^* + \rho_0 \frac{\eta^*}{\eta}}{\delta x} \max(u_P, 0), \quad (6.57f)$$

$$a^{m-1} = \frac{\rho_0}{\delta t}, \quad (6.57g)$$

$$a^{*m-1} = \frac{\rho_0^*}{\delta t}, \quad (6.57h)$$

$$a^{m-2} = -\frac{\rho_0}{4\delta t}, \quad (6.57i)$$

$$a^{*m-2} = -\frac{\rho_0^*}{4\delta t}, \quad (6.57j)$$

$$\begin{aligned} a_P = & a_E + a_W + a_N + \frac{\eta^*}{\eta} a_S + a_{EE} + a_{WW} \\ & + a^{*m-1} + a^{m-2} + \frac{\eta^*}{\eta} (a^{m-1} + a^{m-2}) + \frac{12\eta^*}{Z^2} \end{aligned} \quad (6.57k)$$

und den Term

$$\begin{aligned} b = & -\frac{g_y}{2} \left(\frac{\rho_e - \rho_w}{\delta x} + \frac{\rho_e^* - \rho_w^*}{\delta x} \right) \\ & - \frac{\sigma_e - \sigma_w}{\delta x} \left(\frac{3\rho_0}{4\delta t \eta} + \frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y_S \delta y} + \frac{6}{Z^2} + \frac{9\rho_0}{10\delta x \eta} |u_P| \right) \\ & + \frac{\sigma_{ee} - \sigma_e}{\delta x} \left[\frac{1}{2\delta x^2} + \frac{6\rho_0}{5\delta x \eta} \max(-u_P, 0) \right] \\ & + \frac{\sigma_w - \sigma_{ww}}{\delta x} \left[\frac{1}{2\delta x^2} + \frac{6\rho_0}{5\delta x \eta} \max(u_P, 0) \right] \\ & - \frac{3\rho_0}{10\delta x \eta} \cdot \frac{\sigma_{eee} - \sigma_{ee}}{\delta x} \max(-u_P, 0) \\ & - \frac{3\rho_0}{10\delta x \eta} \cdot \frac{\sigma_{www} - \sigma_{ww}}{\delta x} \max(u_P, 0) \end{aligned} \quad (6.57l)$$

der Diskretisierungsgleichung

$$a_P \omega_P^{*m} = a_E \omega_E^{*m} + a_W \omega_W^{*m} + a_{EE} \omega_{EE}^{*m} + a_{WW} \omega_{WW}^{*m} + a_N \omega_N^m + a_S \omega_S^m \\ + a^{m-1} \omega_P^{m-1} + a^{m-2} \omega_P^{m-2} + a^{*m-1} \omega_P^{*m-1} + a^{*m-2} \omega_P^{*m-2} + b. \quad (6.58)$$

Die Poissongleichung (5.19) braucht auf der Phasengrenze nicht gelöst zu werden. Wegen $v = 0$ wird die Phasengrenze durch eine Stromlinie repräsentiert. Man weist ihr einen willkürlich gewählten, konstanten Stromfunktionswert Ψ_{PG} zu und erhält damit eine Randbedingung für Ψ an der Phasengrenze.

6.3 Diskretisierung der Rand- und Anfangsbedingungen

6.3.1 Horizontale Ränder

Für Ψ und die Transportgrößen ω , C , T müssen die entsprechenden Bedingungen an den äußeren Rändern formuliert werden. Wie die Phasengrenze können auch die beiden horizontalen Ränder durch Stromlinien dargestellt werden, da dort die normale Geschwindigkeitskomponente v jeweils null ist. Den Gitterpunkten auf den horizontalen Rändern (HR) wird deshalb ein beliebiger, konstanter Stromfunktionswert zugewiesen:

$$\Psi_{HR}^* = \Psi_{HR} = \Psi_{PG} = konst. \quad (6.59)$$

Die Angabe der Wirbelstärke auf festen Rändern (Haftbedingung) ist ohne weiteres nicht möglich. Die Berechnung mit Hilfe der Poissongleichung (5.19) führt oftmals zu Stabilitätsproblemen und ist darüber hinaus nicht besonders genau [83]. Dagegen kann für freie Oberflächen oder in großem Abstand von Oberflächen umströmter Körper Drehungsfreiheit angenommen werden. Im Fall des Kapillarspalts spielen die horizontalen Ränder eine untergeordnete Rolle. Ihre Beschaffenheit ist wegen der Dämpfungswirkung der Wandungen, die ihren Ausdruck im linearen Wandreibungsterm, Gl. (4.1), findet, und des ausreichenden Abstands von der Phasengrenze für die sich dort entwickelnde Strömung ohne Belang. Ihr Einfluss erstreckt sich nach [13] nur über einen Bereich von der Größe der einfachen Spaltweite entlang den äußeren Rändern des Kapillarspalts. Aus diesem Grund kann Drehungsfreiheit angenommen werden:

$$\omega_{HR}^* = \omega_{HR} = 0. \quad (6.60)$$

Die horizontalen Ränder sind stoffundurchlässig. Es gilt

$$\left. \frac{\partial C^*}{\partial y} \right|_{HR} = \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{HR} = 0. \quad (6.61)$$

Außerdem ist die normale Geschwindigkeitskomponente null, sodass auch kein konvektiver Transport über die Ränder stattfindet. In der Diskretisierungsgleichung werden diese Randbedingungen durch Nullsetzen jenes Diskretisierungskoeffizienten realisiert, der den Einfluss des (nicht vorhandenen) Nachbarn auf der Außenseite des Randes beschreibt. Für ein Kontrollvolumen am oberen Rand des Rechengebiets ist dies der Koeffizient a_N .

Sonst stimmen die Diskretisierungsgleichungen der Randzellen mit denen gewöhnlicher Kontrollvolumen in der Kernphase überein.

Im Vergleich zum Wärmetransport über die Wandungen des Kapillarspalts ist derjenige über die horizontalen Ränder vernachlässigbar, weshalb letztere als isoliert angenommen werden. Für die Diskretisierungskoeffizienten der Randzellen gilt in diesem Fall das soeben zum Stofftransport Gesagte.

6.3.2 Phasengrenze

An der Phasengrenze wurden bereits unter Berücksichtigung der speziellen Randbedingungen die diskretisierten Transportgleichungen sämtlicher Größen mit Ausnahme der Stromfunktion aufgestellt. Durch die Bedingung $v = 0$ ist der Wert der Stromfunktion entlang der Phasengrenze mit einer frei wählbaren Konstante festgelegt, sodass die Poissongleichung (5.19) an der Phasengrenze nicht gelöst zu werden braucht. Der Verlauf der Stromfunktion unterliegt jedoch weiteren, aus dem Spannungsgleichgewicht und der Stetigkeit der phasengrenzparallelen Geschwindigkeitskomponente u resultierenden Zwangsbedingungen. Diese führen zur Aufstellung von Berechnungsgleichungen für die Knotenwerte beiderseits der Phasengrenze.

Aus der Bedingung $u_{\text{PG}} = u_{\text{PG}}^*$ folgt für die Stromfunktion an der Phasengrenze

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right|_{\text{PG}} = \left. \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right|_{\text{PG}}^* . \quad (6.62)$$

Durch quadratische Interpolation der Stromfunktion beiderseits der Phasengrenze und Einsetzen der ersten Ableitungen in vorstehende Gleichung erhält man

$$\Psi_0 = \frac{F^2(\Psi_1 + \Psi_1^*) + (8 + 8F)\Psi_{\text{PG}}}{(F + 2)^2} - \Psi_0^* \quad (6.63)$$

für den Stromfunktionswert auf dem phasengrenznahen Knoten der unteren Phase. Die in der Gleichung auftretenden Größen können dem Bild 6.7 entnommen werden.

Zur Ableitung einer Gleichung für den Wert Ψ_0^* auf dem Knoten oberhalb der Phasengrenze wird das Spannungsgleichgewicht, Gl. (5.34), S. 61, herangezogen. Die zweiten Ableitungen in dieser Gleichung werden auf die übliche Art und Weise in finite Differenzen diskretisiert. Für den Knotenwert Ψ_0 wird die Gleichung (6.63) eingesetzt, sodass nach Ψ_0^* aufgelöst werden kann:

$$\Psi_0^* = \left[\frac{8\eta^* + 4F(\eta^* + \eta)}{\delta y^2(F + 2)^2} \Psi_1^* + \frac{16(\eta^* + \eta) + F(8\eta^* + 24\eta)}{F\delta y^2(F + 2)^2} \Psi_{\text{PG}} - \frac{8\eta}{\delta y^2(F + 2)^2} \Psi_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right] / \frac{4(\eta^* + \eta)}{F\delta y^2} . \quad (6.64)$$

6.3.3 Vertikale Ränder

An den vertikalen Rändern werden periodische Bedingungen angenommen, sodass das Rechengebiet *eine* Periode eines in x unendlichen Kapillarspalts repräsentiert. Periodische

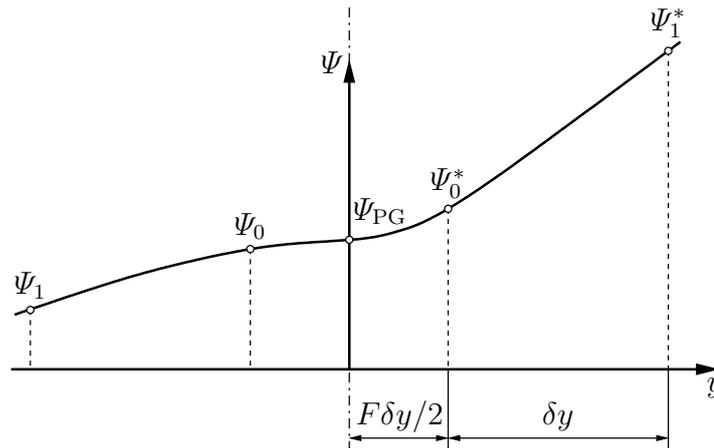


Bild 6.7: Die Stromfunktion an der Phasengrenze

Randbedingungen sind sehr bequem zu formulieren. Ein Gitterknoten am linken Rand habe den Index $i = 1$ und am rechten Rand $i = M$. Der Abstand zu den Rändern betrage jeweils $\frac{1}{2}\delta x$ (vgl. Bild 6.1, S. 69). Für die Wirbelstärke wird die Periodizität durch

$$\omega_{0,j} = \omega_{M,j}, \quad (6.65a)$$

$$\omega_{-1,j} = \omega_{M-1,j}, \quad (6.65b)$$

$$\omega_{M+1,j} = \omega_{1,j}, \quad (6.65c)$$

$$\omega_{M+2,j} = \omega_{2,j} \quad (6.65d)$$

und für die Stromfunktion durch

$$\Psi_{0,j} = \Psi_{M,j}, \quad (6.66a)$$

$$\Psi_{M+1,j} = \Psi_{1,j} \quad (6.66b)$$

verwirklicht. Die Randknoten $(1, j)$ und (M, j) können nun wie gewöhnliche Knoten im Innern des Rechengebiets behandelt werden, da ihre Nachbarn mit den notwendigen ω - und Ψ -Werten versorgt sind.

Die halben C - T -Kontrollvolumen $(0, j)$ und (M, j) an den Rändern des Rechengebiets werden zu vollständigen vereinigt. Es gilt

$$C_{0,j} = C_{M,j}, \quad (6.67a)$$

$$T_{0,j} = T_{M,j} \quad (6.67b)$$

und für den östlichen Nachbarn von (M, j)

$$C_{M+1,j} = C_{1,j}, \quad (6.68a)$$

$$T_{M+1,j} = T_{1,j}. \quad (6.68b)$$

Die Diskretisierungsgleichungen der Konzentration und der Temperatur müssen dann für alle Kontrollvolumen mit $1 \leq i \leq M$ gelöst werden.

6.3.4 Anfangsverteilungen

Aus Gründen der numerischen Stabilität werden für den Beginn der Simulation Anfangsverteilungen gesucht, die bereits die Bilanzgleichungen erfüllen. Zunächst befinden sich beide Phasen in Ruhe. Für die Anfangsverteilungen der Wirbelstärke und der Stromfunktion heißt das:

$$\Psi(x, y, 0) = konst, \quad (6.69)$$

$$\omega(x, y, 0) = 0. \quad (6.70)$$

Als Anfangsverteilung der Konzentration wird eine Lösung der eindimensionalen Stoffdiffusionsgleichung vorgegeben. Die Gleichung lautet

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \quad (6.71)$$

Es gelten folgende Randbedingungen:

1. Bei $t = 0$ herrschen in beiden Phasen ($y \leq 0$) die Anfangskonzentrationen C_0^* und C_0 .
2. An der Phasengrenze $y = 0$ ist für alle $t \leq 0$ die Kontinuität des Stofftransports gewährleistet, d. h.

$$D \frac{\partial C}{\partial y} = D^* \frac{\partial C^*}{\partial y}. \quad (6.72)$$

3. Der Transportwiderstand der Phasengrenze wird vernachlässigt, die Phasengrenzkonzentrationen stehen im Gleichgewicht $C_{PG} = NC_{PG}^*$.

Gl. (6.71) hat unter den vorstehenden Bedingungen die Lösungen [133]

$$\frac{\partial C}{\partial y} = -\frac{C_0 - C_{PG}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \frac{-y^2}{4Dt} = -\frac{C_0 - NC_{PG}^*}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \frac{-y^2}{4Dt} \quad (6.73a)$$

für $y \leq 0$ und

$$\frac{\partial C^*}{\partial y} = -\frac{C_{PG}^* - C_0^*}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp \frac{-y^2}{4D^* t} = -\sqrt{\frac{D}{D^*}} \cdot \frac{C_0 - NC_{PG}^*}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp \frac{-y^2}{4D^* t} \quad (6.73b)$$

für $y \geq 0$. Integration der Gleichungen (6.73) liefert

$$C(y, t) = NC_{PG}^* - (C_0 - NC_{PG}^*) \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.74a)$$

für $y < 0$ und

$$C^*(y, t) = C_{PG}^* - \sqrt{\frac{D}{D^*}} (C_0 - NC_{PG}^*) \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{D^* t}}. \quad (6.74b)$$

für $y > 0$. Die Definition der Fehlerfunktion $\operatorname{erf} x$ kann auf Seite 58 nachgelesen werden. Aus der Bedingung, dass außerhalb der Konzentrationsgrenzschicht die Anfangskonzentration C_0^* herrschen muss, kann eine Beziehung für die noch unbekannte Grenzflächenkonzentration C_{PG}^* abgeleitet werden. In großem Abstand geht Gl. (6.74b) über in

$$C_0^* = C_{\text{PG}}^* - \sqrt{\frac{D}{D^*}} (C_0 - NC_{\text{PG}}^*). \quad (6.75)$$

Auflösung nach C_{PG}^* ergibt schließlich

$$C_{\text{PG}}^* = \frac{C_0^* + \sqrt{\frac{D}{D^*}} C_0}{1 + \sqrt{\frac{D}{D^*}} N}. \quad (6.76)$$

Gl. (6.76) ist implizit in C_{PG}^* , da der Verteilungskoeffizient N selbst von C_{PG}^* abhängt. Man ermittelt die Phasengrenzkonzentration durch Iteration über Gl. (6.76) unter Verwendung einer Gleichung für $N = f(C)$, die durch Anpassung einer Ausgleichskurve an Messdaten, wie z. B. die in Kap. 8 dargestellten, gewonnen wird.

Für die Berechnung der diffusiven Anfangstemperaturverteilung wird eine Lösung der Wärmeleitungsgleichung im Kapillarspalt

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - A(T - T_0) \quad (6.77a)$$

mit

$$A = \frac{2k}{\rho_0 c_p Z} \quad (6.77b)$$

gesucht. Gl. (6.77) entsteht durch Streichung der konvektiven Terme, des Reaktionsterms und der zweiten Ableitung nach der x -Koordinate in Gl. (5.50). Außerdem wird festgelegt, dass Anfangs- und Umgebungstemperatur T_U übereinstimmen sollen. Es gelte die Anfangsbedingung

$$T = T_0, \quad t = 0, \quad y \leq 0. \quad (6.78)$$

Zunächst wird nach einer Lösung der Differenzialgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (6.79)$$

gesucht. Sie beschreibt den eindimensionalen Ausgleichsvorgang in y -Richtung ohne Berücksichtigung der Wärmeabgabe über die Wandung in z -Richtung. Für diesen Fall kann als Randbedingung an der Phasengrenze der Wärmestrom angegeben werden, der aus dem Stoffstrom durch die Phasengrenze resultiert. Unter Verwendung von Gl. (6.73a) erhält man für den Stoffstrom, ausgedrückt in Konzentrationen der unteren Phase,

$$\dot{m}_{\text{PG}} = -D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_0 - C_{\text{PG}}). \quad (6.80)$$

Gemäß den Ausführungen von Abschn. 6.2.7 folgt daraus die flächenbezogene Wärmequellstärke

$$\dot{q}_{\text{PG}} = -l \Delta_{\text{SÜ}} h \dot{m}_{\text{PG}} = \frac{B}{\sqrt{t}} \quad (6.81a)$$

mit

$$B = -l \Delta_{\text{SÜ}} h \sqrt{\frac{D}{\pi}} (C_0 - C_{\text{PG}}). \quad (6.81b)$$

Die freigesetzte Wärmemenge \dot{q}_{PG} teilt sich in die Ströme \dot{q} und \dot{q}^* auf, die in die untere bzw. obere Phase abgeleitet werden. Der Wärmestrom in die untere Phase beträgt

$$\dot{q} = f \frac{B}{\sqrt{t}} \quad (6.82a)$$

und in die obere Phase

$$\dot{q}^* = (1 - f) \frac{B}{\sqrt{t}}, \quad (6.82b)$$

wobei f mit einem Wert zwischen 0 und 1 den jeweiligen Anteil wichtet. Die Randbedingungen lauten dann an der Phasengrenze

$$f \frac{B}{\sqrt{t}} = \lambda \frac{\partial T}{\partial y}, \quad y = -0, \quad (6.83a)$$

$$(1 - f) \frac{B}{\sqrt{t}} = -\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y}, \quad y = +0 \quad (6.83b)$$

und in sehr großer Entfernung

$$T = T_0, \quad y = \pm\infty. \quad (6.83c)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen findet man mit Hilfe der Laplace-Transformation für die Gleichung (6.79) die Lösungen

$$T(y, t) = \frac{fB\sqrt{\pi a}}{\lambda} \operatorname{erfc} \frac{-y}{2\sqrt{at}} + T_0, \quad y \leq 0 \quad (6.84a)$$

und

$$T^*(y, t) = \frac{(1 - f)B\sqrt{\pi a^*}}{\lambda^*} \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{a^*t}} + T_0, \quad y \geq 0. \quad (6.84b)$$

Durch Multiplikation des ersten Terms der rechten Seiten mit e^{-At} werden die vorstehenden Lösungen derart modifiziert, dass sie die Wärmeabgabe über die Wandung

berücksichtigen. Unter der Annahme, dass der Koeffizient A , der für die Intensität des Wärmedurchgangs durch die Wandungen steht, überall gleich sei, erhält man

$$T(y, t) = \frac{fB\sqrt{\pi a}}{\lambda} \exp(-At) \operatorname{erfc} \frac{-y}{2\sqrt{at}} + T_0, \quad y \leq 0 \quad (6.85a)$$

und

$$T^*(y, t) = \frac{(1-f)B\sqrt{\pi a^*}}{\lambda^*} \exp(-At) \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{a^*t}} + T_0, \quad y \geq 0. \quad (6.85b)$$

Als mittlerer Wert für A wird

$$A = \frac{4k}{(\rho_0 c_p + \rho_0^* c_p^*)Z} \quad (6.86)$$

verwendet. Gleichungen (6.85a) und (6.85b) sind Lösungen der Ausgangsgleichung (6.77), wovon man sich durch Bildung der Ableitungen und Einsetzen in die Differenzialgleichung überzeugen kann. Die Temperaturverläufe in beiden Phasen sind an der Phasengrenze durch die Bedingung $T = T^*$, mit deren Hilfe der Wichtungsfaktor f berechnet werden kann, verknüpft. Mit $y = 0$ erhält man durch Gleichsetzen von (6.85a) und (6.85b)

$$f = \frac{1}{\frac{\lambda^*}{\lambda} \sqrt{\frac{a}{a^*}} + 1}. \quad (6.87)$$

6.4 Lösung der impliziten Diskretisierungsgleichungen

6.4.1 Lösungsschritte

Die Diskretisierungsgleichungen, die im Abschnitt 6.2 an den Gitterknoten und in den Kontrollvolumen des Rechengebiets hergeleitet wurden, bilden für jede Transportgröße ein Gleichungssystem. Die Gleichungssysteme sind wiederum untereinander gekoppelt, da die Diskretisierungskoeffizienten a_P , a_E , a_N usw. sowie die Terme b selbst von den Transportgrößen abhängen. Folglich sind zwei ineinander verschachtelte Iterationsebenen an der Problemlösung beteiligt. Die Schrittfolge bei der Lösung des instationären Problems mit kombiniertem Stoff-, Wärme- und Impulstransport ist in Bild 6.8 dargestellt.

Am Beginn jedes neuen Zeitschritts müssen für die Verteilungen der Transportgrößen und der Stromfunktion im Rechengebiet Schätzungen, sog. Prediktoren, abgegeben werden. Hierfür nutzt man i. Allg. die konvergierten Verteilungen des vergangenen Zeitpunkts. Beim vorliegenden Problem werden die Schätzungen jedoch durch quadratische Extrapolation der Verteilungen an den drei zuletzt besuchten Zeitpunkten erhalten. Die Konvergenz wird dadurch etwas beschleunigt. Die geschätzten Verteilungen bilden die Grundlage für die Berechnung der Diskretisierungskoeffizienten. Auf der *äußeren* Iterationsebene werden nacheinander die Systeme der Diskretisierungsgleichungen gelöst. Man gelangt zu verbesserten Transportgrößenverteilungen, die wieder in die Berechnung neuer

6.4 Lösung der impliziten Diskretisierungsgleichungen

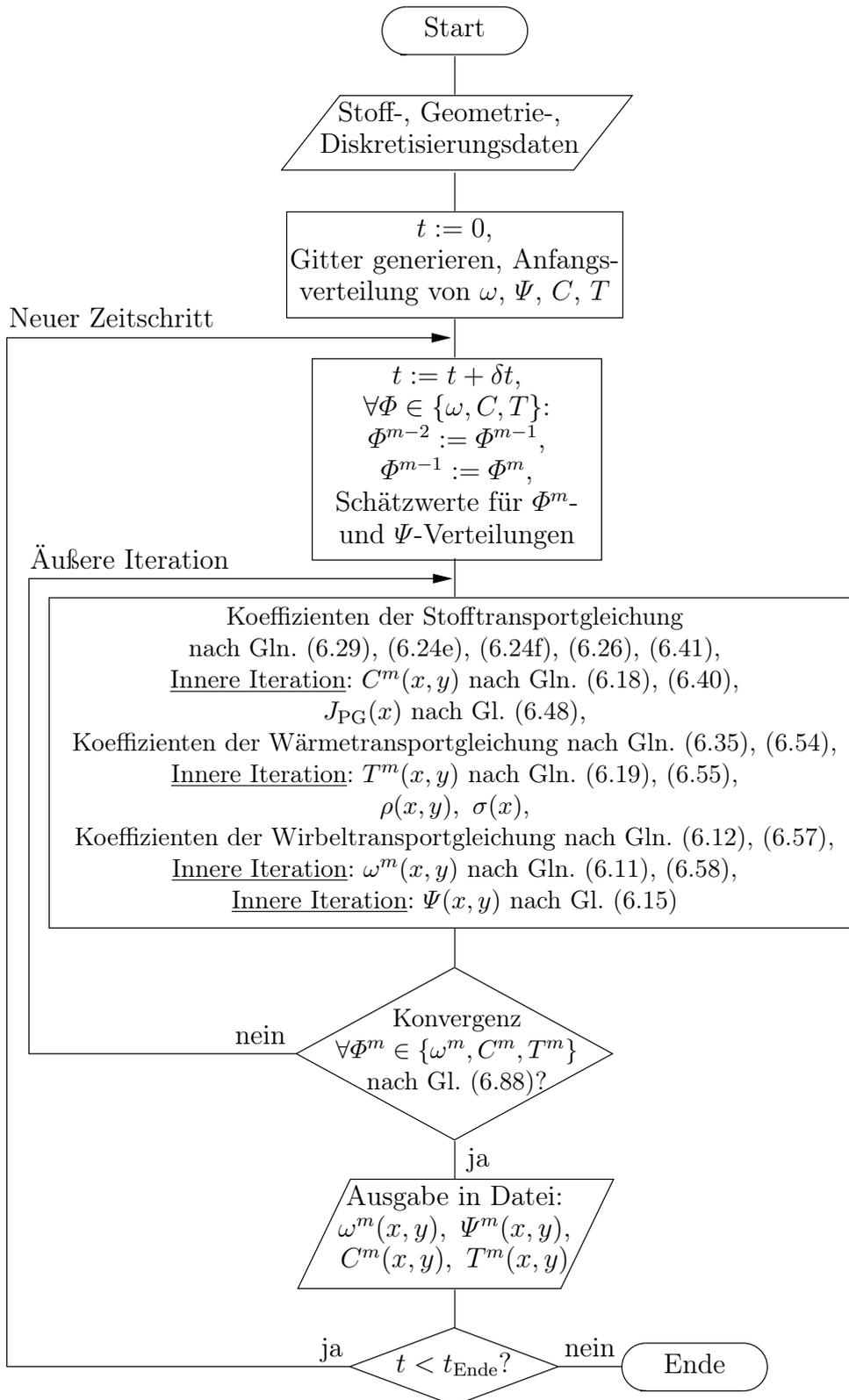


Bild 6.8: Ablaufplan der Simulation des Stoff-, Wärme- und Impulstransports im Kapillarspalt mit implizit formulierten Diskretisierungsgleichungen

Diskretisierungskoeffizienten eingehen. Die äußere Iteration wird bis zur Konvergenz der Transportgrößenverteilungen wiederholt.

Man misst die Konvergenz der äußeren Iteration an der Größe des Residuums der Diskretisierungsgleichung, das für jede Transportgröße an jedem Gitterknoten bzw. Kontrollvolumen des Rechengebiets ermittelt wird. Das Residuum ist die Differenz zwischen linker und rechter Seite der Diskretisierungsgleichung, die sich ergibt, wenn neue Diskretisierungskoeffizienten und die zuletzt berechnete Verteilung der Transportgröße eingesetzt werden. Die Berechnung des Residuums R_P , hier der allgemeinen Transportgröße Φ am Gitterpunkt P mit den Nachbarn NB, erfolgt nach der Gleichung

$$R_P = \sum_{\text{NB}} a_{\text{NB}} \Phi_{\text{NB}}^m + a^{m-1} \Phi_P^{m-1} + a^{m-2} \Phi_P^{m-2} + b - a_P \Phi_P^m. \quad (6.88)$$

Die Residuen aller Gitterpunkte bilden die Residuenmatrix \mathbf{R} . Ist die Summe der Absolutwerte der Matrixelemente für jede Transportgröße klein genug, kann zum nächsten Zeitschritt übergegangen werden.

6.4.2 Lösung der Gleichungssysteme

Das Gleichungssystem zur Berechnung der Verteilung $\Phi^m(x, y)$ auf Grundlage der vorhandenen Diskretisierungskoeffizienten wird numerisch durch den *inneren* Iterationsprozess gelöst.

Bei der Gauß-Seidel-Relaxation wird das Rechengebiet wiederholt durchlaufen und Φ an jedem Gitterpunkt mit Hilfe der neuesten verfügbaren Nachbarwerte berechnet. Die Konvergenzrate ist eher schlecht, da die Geschwindigkeit der Informationsausbreitung im Rechengebiet relativ gering ist.

Wegen der Form der Diskretisierungsgleichungen bietet sich aber die direkte Lösung der Diskretisierungsgleichungen zwischen den Rändern des Rechengebiets entlang einer horizontalen oder vertikalen Gitterlinie an, während die zu ihr parallelen Linien nacheinander im Sinne eines Relaxationsverfahrens angelaufen werden. Für dieses sog. Linien-Gauß-Seidel-Verfahren werden die Diskretisierungsgleichungen so umgestellt, dass man ein Gleichungssystem, z. B. zur Berechnung der Wirbelstärken $\omega_{i,j}^m$ mit $i = (1, 2, \dots, M)$

entlang der horizontalen Linie j , der folgenden Gestalt erhält:

$$\begin{bmatrix}
 A_1 & B_1 & C_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 D_2 & A_2 & B_2 & C_2 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 E_3 & D_3 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 0 & E_4 & D_4 & A_4 & B_4 & C_4 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 \vdots & \ddots & \vdots \\
 0 & \dots & 0 & E_i & D_i & A_i & B_i & C_i & 0 & \dots & 0 \\
 \vdots & & & \ddots & \vdots \\
 0 & \dots & \dots & 0 & E_{M-3} & D_{M-3} & A_{M-3} & B_{M-3} & C_{M-3} & 0 & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & E_{M-2} & D_{M-2} & A_{M-2} & B_{M-2} & C_{M-2} & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & E_{M-1} & D_{M-1} & A_{M-1} & B_{M-1} & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & E_M & D_M & A_M & 0
 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \omega_{1,j}^m \\ \omega_{2,j}^m \\ \omega_{3,j}^m \\ \omega_{4,j}^m \\ \vdots \\ \omega_{i,j}^m \\ \vdots \\ \omega_{M-3,j}^m \\ \omega_{M-2,j}^m \\ \omega_{M-1,j}^m \\ \omega_{M,j}^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{1,j} \\ d_{2,j} \\ d_{3,j} \\ d_{4,j} \\ \vdots \\ d_{i,j} \\ \vdots \\ d_{M-3,j} \\ d_{M-2,j} \\ d_{M-1,j} \\ d_{M,j} \end{bmatrix}. \quad (6.89)$$

Die Elemente der Koeffizientenmatrix sind durch

$$A_i = -a_{P,i,j}, \quad (6.90a)$$

$$B_i = a_{E,i,j}, \quad (6.90b)$$

$$C_i = a_{EE,i,j}, \quad (6.90c)$$

$$D_i = a_{W,i,j}, \quad (6.90d)$$

$$E_i = a_{WW,i,j}, \quad (6.90e)$$

die des Lösungsvektors durch

$$\begin{aligned}
 d_{i,j} = & -(b_{i,j} + a_{N,i,j} \omega_{i,j+1}^m + a_{NN,i,j} \omega_{i,j+2}^m + a_{S,i,j} \omega_{i,j-1}^m + a_{SS,i,j} \omega_{i,j-2}^m \\
 & + a^{m-1,i,j} \omega_{i,j}^{m-1}, + a^{m-2,i,j} \omega_{i,j}^{m-2}) \quad (6.90f)
 \end{aligned}$$

gegeben. Für die Elemente $i = (1, 2, M-1, M)$ des Lösungsvektors folgen aus der periodischen Randbedingung die Zuweisungen (Operator „:=“)

$$d_{1,j} := d_{1,j} - a_{W,1,j} (\omega_{0,j}^m)^{\text{alt}} - a_{WW,1,j} (\omega_{-1,j}^m)^{\text{alt}}, \quad (6.90g)$$

$$d_{2,j} := d_{2,j} - a_{WW,2,j} (\omega_{0,j}^m)^{\text{alt}}, \quad (6.90h)$$

$$d_{M-1,j} := d_{M-1,j} - a_{EE,M-1,j} (\omega_{M+1,j}^m)^{\text{alt}}, \quad (6.90i)$$

$$d_{M,j} := d_{M,j} - a_{E,M,j} (\omega_{M+1,j}^m)^{\text{alt}} - a_{EE,M,j} (\omega_{M+2,j}^m)^{\text{alt}}. \quad (6.90j)$$

Für die Wirbelstärken werden dabei immer die zuletzt berechneten Näherungswerte $(\omega^m)^{\text{alt}}$ des aktuellen Zeitschritts m eingesetzt.

Die Koeffizientenmatrix der Wirbeltransportgleichungen hat Pentadiagonalgestalt aufgrund der Anzahl betrachteter Nachbarpunkte pro Koordinatenrichtung (vgl. Bild 6.3, S. 71). Bei der Diskretisierung der Poisson- sowie der Stoff- und Wärmetransportgleichungen wurden nur die unmittelbaren Nachbarn einbezogen, weshalb Tridiagonalmatrizen resultieren.

Die Lösung von Gleichungssystemen mit pentadiagonalen Koeffizientenmatrizen ist sehr effektiv mit Hilfe der Gauß-Elimination möglich. Hierfür sind zwei Durchläufe von 1 bis M zur Elimination der Nebendiagonalelemente E_i und D_i sowie ein dritter zur Berechnung des gesuchten Variablenvektors $\omega_{i,j}^m$ erforderlich. Für Tridiagonalsysteme existiert ein sehr kompakt zu implementierender Lösungsalgorithmus [91, S. 40], bestehend aus einer Vorwärts- und einer Rückwärtssubstitution.

Durch Wechsel der Koordinatenrichtungen, in denen die direkte Lösung und die Relaxation jeweils ausgeführt werden, können die Randinformationen sehr schnell in das Innere des Rechengebiets transportiert werden und man gelangt schneller zu einer konvergierten Lösung als bei der Gauß-Seidel-Relaxation. Die Konvergenz wird an der Änderung der Transportgröße $\Phi_P^{\text{neu}} - \Phi_P^{\text{alt}}$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden inneren Iterationsschritten gemessen. Die Iteration wird verlassen, wenn der Betrag der relativen Änderung

$$e_P = \left| \frac{\Phi_P^{\text{neu}} - \Phi_P^{\text{alt}}}{\Phi_P^{\text{neu}}} \right| \quad (6.91)$$

an allen Gitterknoten kleiner als ein festzulegender Grenzwert ist.

Die Berechnung dieser Größe ist jedoch problematisch bei gegen null konvergierenden Werten, denn der Computer operiert dabei an seiner unteren Genauigkeitsgrenze. Diese Situation wurde insbesondere bei der Stromfunktion Ψ und der Wirbelstärke ω angetroffen.

Das Problem ist für Ψ leicht zu umgehen, indem man den Randknoten einen konstanten, von null verschiedenen „Null“-Wert zuweist. Die bestimmende Differenzialgleichung, die Poissongleichung, enthält nur Ableitungen der Stromfunktion, sodass sie auch dann noch erfüllt ist, wenn zu einer Lösung $\Psi(x, y)$ ein konstanter Wert addiert wird.

Diese Verfahrensweise ist ebenso auf die Wirbelstärke anwendbar, obwohl sie in der Poissongleichung (5.19) und in der Wirbeltransportgleichung (6.4) neben ihren Ableitungen auch als Funktion erscheint. Hierfür muss in den entsprechenden Termen der diskretisierten Differenzialgleichungen der festgelegte Nullwert Ω lediglich wieder abgezogen werden. Die Terme, welche die Wirbelstärke als Funktion enthalten, werden dann korrekt berechnet. Die diskretisierte Poissongleichung lautet nunmehr

$$a_P \Psi_P = a_E \Psi_E + a_W \Psi_W + a_N \Psi_N + a_S \Psi_S - (\omega_P - \Omega). \quad (6.92)$$

Beiden Phasen müssen unterschiedliche Nullwerte Ω und Ω^* zugewiesen werden, damit auch die neuen Wirbelstärken $\omega = \omega_{\text{wahr}} + \Omega$ und $\omega^* = \omega_{\text{wahr}}^* + \Omega^*$ das Spannungsgleichgewicht (5.33) erfüllen. Mit den wahren Wirbelstärken lautet das Spannungsgleichgewicht

$$0 = \eta^* \omega_{\text{wahr}}^* - \eta \omega_{\text{wahr}} + \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (6.93)$$

und nach Einführung von Ω und Ω^*

$$0 = \eta^* (\omega_{\text{wahr}}^* + \Omega^*) - \eta (\omega_{\text{wahr}} + \Omega) + \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \quad (6.94)$$

Subtraktion der Gleichung (6.93) von Gl. (6.94) ergibt

$$0 = \eta^* \Omega^* - \eta \Omega. \quad (6.95)$$

Für Ω und Ω^* muss folglich

$$\Omega = \frac{\eta^*}{\eta} \Omega^* \quad (6.96)$$

gelten.

In der Wirbeltransportgleichung tritt die Funktion ω im Wandreibungsterm auf. Die Diskretisierungsvorschrift für den Wandreibungsterm lautet jetzt

$$\frac{12\nu}{Z^2} \omega \Big|_P = \frac{12\nu}{Z^2} (\omega_P - \Omega) \quad (6.97)$$

weshalb die Terme b der Diskretisierungsgleichungen der gewöhnlichen Gitterknoten um

$$b := b + \frac{12\nu}{Z^2} \Omega \quad \text{bzw.} \quad b := b + \frac{12\nu^*}{Z^2} \Omega^* \quad (6.98a)$$

und der Knoten auf der Phasengrenze um

$$b := b + \frac{12\eta^*}{Z^2} \Omega^* \quad (6.98b)$$

ergänzt werden müssen.

6.5 Visualisierung der Konzentrations- und Temperaturverteilungen

Die Darstellung der berechneten Konzentrationsverteilung als Grauwertskala, wie z. B. in Bild 9.1, S. 129, bietet die Möglichkeit, den Konzentrationswert an jeder Stelle (x, y) des Rechengebiets abzulesen. Die orts- und zeitaufgelöste Messung der Konzentration ist im Laborversuch jedoch nicht ohne weiteres möglich. Gleiches gilt für die Temperaturverteilung. Deshalb ist es wünschenswert, das Simulationsergebnis in eine dem Experiment analoge Darstellung zu übersetzen. Als Visualisierungsmethode kam das Schattenschlierenverfahren zur Anwendung. Das Prinzip dieser Methode soll hier kurz erläutert und eine Beziehung zwischen der Helligkeitsverteilung des Schattenbilds und den Verteilungen der Skalare im Kapillarspalt abgeleitet werden.

Die Ablenkung, die ein senkrecht einfallender Lichtstrahl beim Durchlaufen einer optisch inhomogenen Flüssigkeitsschicht erfährt, wird durch die Winkel

$$\alpha_x = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial x} Z \quad (6.99a)$$

und

$$\alpha_y = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial y} Z \quad (6.99b)$$

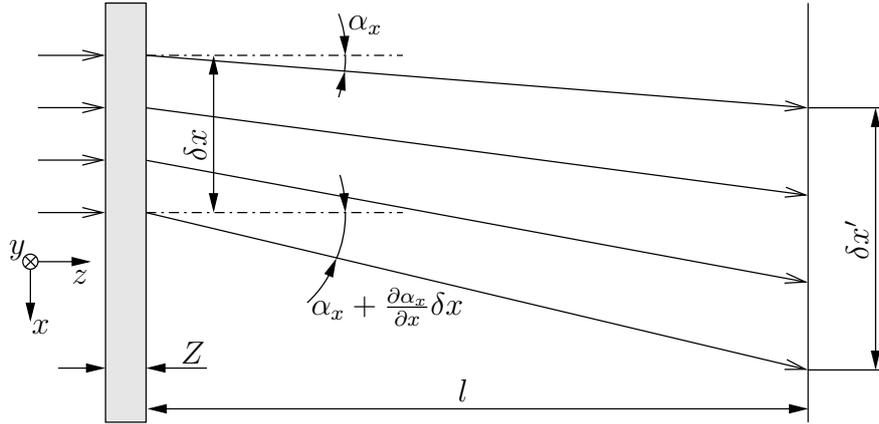


Bild 6.9: Ablenkung eines Parallelstrahlenbündels beim Austritt aus einer Flüssigkeitsschicht der Dicke Z

beschrieben [30, S. 575]. Die Brechzahl n ist in diesem Fall über die Dicke Z der Fluidschicht unveränderlich und nur eine Funktion von x und y . Ein kleiner Objektbereich der Größe $\delta x \delta y$ werde von einem Parallelstrahlenbündel durchsetzt und auf dem Bildschirm abgebildet (Bild 6.9). Das Verhältnis von Ausleuchtung I des Objektbereichs und der Helligkeit I' seiner Abbildung entspricht dann dem umgekehrten Verhältnis von Objektbereichsgröße $\delta x \delta y$ und Bildgröße $\delta x' \delta y'$:

$$\frac{I}{I'} = \frac{\delta x' \delta y'}{\delta x \delta y}. \quad (6.100)$$

Die Größen $\delta x'$ und $\delta y'$ können mit Hilfe der Ablenkungswinkel berechnet werden:

$$\delta x' = \delta x + l \frac{\partial \alpha_x}{\partial x} \delta x, \quad (6.101a)$$

$$\delta y' = \delta y + l \frac{\partial \alpha_y}{\partial y} \delta y. \quad (6.101b)$$

Man setzt beide Ausdrücke in die Gleichung (6.100) ein und erhält

$$\frac{I - I'}{I'} = \left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_y}{\partial y} \right) l + \frac{\partial \alpha_x}{\partial x} \frac{\partial \alpha_y}{\partial y} l^2, \quad (6.102)$$

wobei der zweite Term der rechten Seite bei kleinen Ablenkungen vernachlässigt werden kann. Mit Hilfe von (6.99) folgt

$$\frac{I - I'}{I'} = \frac{Zl}{n_0} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) \quad (6.103)$$

für die Verteilung der relativen Helligkeitsänderung des Schattenbilds. Nimmt man den linearen Zusammenhang

$$n = n_0 + \frac{\partial n}{\partial C}(C - C_0) + \frac{\partial n}{\partial T}(T - T_0) \quad (6.104)$$

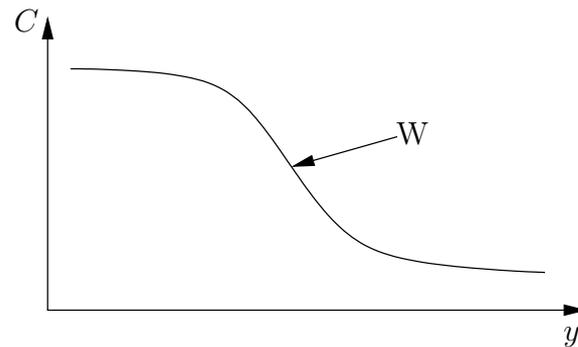


Bild 6.10: Konzentrationsfront mit Wendepunkt W, schematische Darstellung

zwischen Brechzahl n und Temperatur T sowie Konzentration C der Übergangskomponente an und setzt diesen in Gl. (6.103) ein, ergibt sich für die relative Helligkeitsverteilung

$$\frac{I - I'}{I'} = \frac{Zl}{n_0} \left[\frac{\partial n}{\partial C} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial n}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \right]. \quad (6.105)$$

Demnach ist die relative Helligkeitsänderung proportional zur Summe der zweiten Ableitungen von Konzentration und Temperatur nach den Raumrichtungen x und y . Es gilt

$$\frac{I - I'}{I'} \sim \frac{\partial n / \partial C}{\partial n / \partial T} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \quad (6.106)$$

Die Wichtung von Konzentrations- und Temperatureinfluss erfolgt durch den Faktor $(\partial n / \partial C) / (\partial n / \partial T)$. Folglich können aus berechneten Konzentrations- und Temperaturverteilungen durch Anwendung des Operators $\partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$ synthetische Schattenbilder erzeugt werden.

Neben der einfachen Durchführung verdankt das Schattenschlierenverfahren seine Popularität der hohen Empfindlichkeit, mit der es optische Inhomogenitäten, wie z. B. Konzentrationsfronten, detektiert. Das typische Profil einer Konzentrationsfront ist in Bild 6.10 dargestellt. Am Wendepunkt findet ein Vorzeichenwechsel der 2. Ableitung statt. Deshalb erscheinen Fronten bei der Visualisierung echter und simulierter Konzentrationsverteilungen als scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel. Das Verfahren eignet sich indes nicht für die Berechnung von Konzentrationsverteilungen auf der Grundlage von Schattenbildern, welche bei Laborexperimenten gemacht wurden, weil die Herkunft des Lichts auf dem Bildschirm nicht eindeutig bestimmt werden kann [30, S. 566]. Anhand der kontrastreichen Schattenbilder können jedoch topologische Eigenschaften der Konvektionsstrukturen vermessen und zwischen Experiment und Simulation verglichen werden.

7 Überprüfung des diskretisierten Modells und seiner Implementierung

Der Ablaufplan in Bild 6.8, S. 95, zur Lösung der diskretisierten Modellgleichungen wurde in ein Computerprogramm umgesetzt. Bevor das Programm jedoch als Simulationswerkzeug verwendet werden kann, muss überprüft werden, ob Diskretisierung und Implementierung korrekt durchgeführt wurden. Dazu eignet sich vorzugsweise die Nachrechnung von Testfällen, für die Lösungen mit Hilfe alternativer numerischer oder analytischer Berechnungsmethoden gefunden werden können. Meistens liefern solche Berechnungsmethoden nur Lösungen für Teile des Ausgangsproblems, weil sie dessen Komplexität nicht in der Gesamtheit erfassen. Es ist aber möglich und ausreichend, mit Hilfe mehrerer vereinfachter Aufgabenstellungen, z. B. durch Beschränkung auf eindimensionale oder stationäre Transportvorgänge und durch Entkopplung derselben, nacheinander alle relevanten Bestandteile des Programms zu erproben.

Mit Ausnahme des instationären, diffusiven Transports von Wärme und Stoff wurden für die Größen Wirbelstärke, Konzentration und Temperatur separate Tests durchgeführt. Zu diesem Zweck muss die Kopplung der Transportvorgänge durch Vorgabe von Verteilungen der Geschwindigkeit, Dichte und Grenzflächenspannung aufgehoben werden. Der Transport über die Phasengrenze und die Einhaltung der dort geltenden Anschlussbedingungen stellt besondere Ansprüche an das Rechenprogramm, weshalb die verschiedenen Tests beispielhaft für die y -Richtung demonstriert werden. Die nachfolgenden Betrachtungen lassen sich jedoch ohne weiteres auf eindimensionale Vorgänge in der anderen Koordinatenrichtung übertragen.

Zunächst sollen Diskretisierung und Implementierung der konvektiven und diffusiven Terme der Transportgleichungen anhand eines eindimensionalen, stationären Problems überprüft werden. Das Schießverfahren zur Lösung gewöhnlicher Differenzialgleichungen dient dabei als alternative Berechnungsmethode.

Danach werden instationäre, eindimensionale Ausgleichsvorgänge durch Diffusion zum Test der Zeitdiskretisierung betrachtet. Hierbei können Stoff- und Wärmetransport gekoppelt behandelt werden, weil für dieses Problem eine analytische Lösung verfügbar ist.

Die Testfälle werden auf unterschiedlich feinen Gittern mit dem Computerprogramm nachgerechnet, um die Annäherung an die alternative Lösung bei Gitterverfeinerung nachzuweisen.

7.1 Stationärer eindimensionaler Transport durch Konvektion und Diffusion

7.1.1 Konstruktion des Testfalls

In diesem Abschnitt wird ein Testproblem vorgeschlagen, mit dessen Hilfe die stationären konvektiven und diffusiven Transporteigenschaften der diskretisierten Modellgleichungen überprüft werden können. Die Vorgabe einer Geschwindigkeitsverteilung erlaubt es, die Transportvorgänge von ω , C und T voneinander entkoppelt zu betrachten. Den Rechnungen wird deshalb das in Bild 7.1 gezeigte Strömungsfeld zugrunde gelegt. Es enthält insgesamt vier Lagen gegeneinander rotierender Wirbel; die Phasengrenze und die hervorgehobene Stromlinie stellen Symmetrieachsen der Strömung dar. Außerdem sollen die ersten und zweiten Ableitungen der Transportgröße nach der x -Koordinate null sein. Entlang der hervorgehobenen Stromlinie ist die horizontale Geschwindigkeitskomponente u null, während die vertikale Komponente v den im rechten Teil von Bild 7.1 gezeigten stationären Verlauf habe. Er folgt der Beziehung

$$v(y) = -v_{\max} \sin \frac{4\pi y}{Y}. \quad (7.1)$$

Diese Geschwindigkeitsverteilung sorgt für eine Verteilung der Gradienten der Transportgröße an der Phasengrenze und den äußeren Rändern, während die Profile der Transportgröße im Zentrum der Phasen verflachen.

An den Außenrändern ($y = \pm Y/2$) werden die Randwerte Φ_{HR}^* , Φ_{HR} der Transportgröße vorgegeben, an der Phasengrenze ($y = 0$) gelten deren Anschlussbedingungen (s. folgende Abschnitte). Es soll die Verteilung der Transportgröße entlang der vertikalen Stromlinie im stationären Zustand berechnet werden. Damit ist ein eindimensionales Transportproblem in y gegeben.

7.1.2 Wirbelstärke

Wegen $u = 0$ und den zuvor vereinbarten Voraussetzungen $\partial\omega/\partial x = 0$ sowie $\partial^2\omega/\partial x^2 = 0$ entlang der in Bild 7.1 hervorgehobenen Stromlinie nimmt die Wirbeltransportgleichung (5.18) im stationären Zustand folgende Gestalt an:

$$\frac{6v}{5} \frac{d\omega}{dy} = \nu \frac{d^2\omega}{dy^2} - \frac{12\nu}{Z^2} \omega - \frac{g_y}{\rho_0} \frac{d\rho}{dx}. \quad (7.2)$$

Einsetzen von Gl. (7.1) liefert

$$-\frac{6}{5} v_{\max} \sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right) \frac{d\omega}{dy} = \nu \frac{d^2\omega}{dy^2} - \frac{12\nu}{Z^2} \omega - \frac{g_y}{\rho_0} \frac{d\rho}{dx}. \quad (7.3)$$

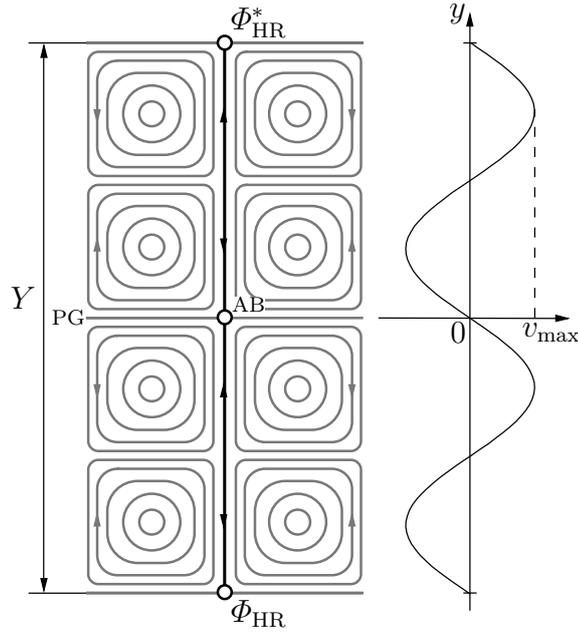


Bild 7.1: Angenommener Verlauf der Geschwindigkeitskomponente v entlang der im linken Bildteil hervorgehobenen Stromlinie, Randwerte der allg. Transportgröße Φ , Anschlussbedingungen AB

Es handelt sich um eine Differentialgleichung 2. Ordnung, die sich in ein System von Gleichungen 1. Ordnung durch die Substitution $\omega = \omega_1$, $d\omega/dy = \omega_2$ überführen lässt:

$$\frac{d\omega_1}{dy} = \omega_2, \quad (7.4a)$$

$$\frac{d\omega_2}{dy} = \frac{12}{Z^2}\omega_1 - \frac{6}{5\nu}v_{\max}\sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right)\omega_2 + \frac{g_y}{\rho_0\nu}\frac{d\rho}{dx}. \quad (7.4b)$$

Dieses System gelte in der unteren Phase. In der oberen Phase lautet es

$$\frac{d\omega_1^*}{dy} = \omega_2^*, \quad (7.5a)$$

$$\frac{d\omega_2^*}{dy} = \frac{12}{Z^2}\omega_1^* - \frac{6}{5\nu^*}v_{\max}\sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right)\omega_2^* + \frac{g_y}{\rho_0^*\nu^*}\frac{d\rho^*}{dx}. \quad (7.5b)$$

An der Phasengrenze gelten die Anschlussbedingungen

$$0 = \eta^*\omega_{1,PG}^* - \eta\omega_{1,PG} + \frac{d\sigma}{dx} \quad (7.6a)$$

und

$$0 = \eta^*\omega_{2,PG}^* - \eta\omega_{2,PG}. \quad (7.6b)$$

Sie stehen für das Spannungsgleichgewicht und die Kontinuität des Diffusionsstroms an der Phasengrenze.

Die Differenzialgleichungssysteme (7.4) und (7.5) bilden mit den Randwerten $\omega_{1,\text{HR}}^*$, $\omega_{1,\text{HR}}$ und den Anschlussbedingungen (7.6) ein Randwertproblem, das mit dem Schießverfahren [91, 132] behandelt werden kann. Hierbei wird das Randwertproblem wie eine Anfangswertaufgabe gelöst, indem die Differenzialgleichungen an den äußeren Rändern beginnend in Richtung Phasengrenze numerisch integriert werden. Die unspezifizierten Randbedingungen $\omega_{2,\text{HR}}^*$ und $\omega_{2,\text{HR}}$ sind so lange zu variieren, bis die phasengrenzseitigen Lösungen $\omega_{1,\text{PG}}^*$, $\omega_{1,\text{PG}}$ sowie $\omega_{2,\text{PG}}^*$ und $\omega_{2,\text{PG}}$ den Anschlussbedingungen genügen. Die Nullstellensuche der rechten Seiten von (7.6) bezüglich der unbekannt Randbedingungen $\omega_{2,\text{HR}}^*$ und $\omega_{2,\text{HR}}$ erfolgt iterativ mit dem Newton-Verfahren. Der Algorithmus wurde mit Hilfe des Open-Source-Pakets GNU-Octave [27] programmiert. Zur Integration von Anfangswertaufgaben stellt GNU-Octave den Befehl LSODE zur Verfügung, den es seinerseits aus der Programmbibliothek ODEPACK [24] importiert. Dieser Differenzialgleichungslöser beruht auf automatischer Schrittweitenanpassung.

Um die Qualität des diskretisierten Modells und seiner Implementierung durch Vergleichsrechnungen zu bewerten, genügt die Verwendung frei gewählter Stoff- und Randwerte. Für $d\rho/dx$ wird folgende ungleichförmige Verteilung entlang der Stromlinie vorgegeben:

$$\frac{d\rho}{dx} = f(y) = \left(\frac{d\rho}{dx} \right)_{\max} \cos \frac{4\pi y}{Y}. \quad (7.7)$$

Bild 7.2 zeigt eine mit dem Schießverfahren berechnete Verteilung der Wirbelstärke und zwei mit unterschiedlicher Knotenzahl durch das Computerprogramm berechnete Verteilungen. Das Integrationsintervall erstreckt sich über die Distanz $-1 \leq y \leq 1$ (m). In beiden Phasen wurden unterschiedliche Stoffwerte verwendet. Weitere Eingangsdaten der Rechnungen können der Bildunterschrift entnommen werden. Die mit dem Programm berechneten Verteilungen stehen in guter Übereinstimmung mit der durch das Schießverfahren berechneten, sodass man die korrekte Implementierung der konvektiven und diffusiven Transportterme in y -Richtung, sowie des Auftriebs- und des Spaltreibungsterms der Wirbeltransportgleichung konstatieren kann.

7.1.3 Konzentration und Temperatur

Unter stationären Bedingungen hat die Stofftransportgleichung folgendes Aussehen:

$$\frac{\partial(uC_k)}{\partial x} + \frac{\partial(vC_k)}{\partial y} = D_k \left(\frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_k}{\partial y^2} \right). \quad (7.8)$$

Die zweite Ableitung nach x ist den hier geltenden Voraussetzungen gemäß null. Der erste Term der linken Seite muss noch eliminiert werden. Dazu werden die Differenziale zunächst mit Hilfe der Produktregel aufgelöst. Die Ableitung der vertikalen Geschwindigkeitskomponente v , Gl. (7.1), lautet

$$\frac{\partial v}{\partial y} = -v_{\max} \frac{4\pi}{Y} \cos \frac{4\pi y}{Y}, \quad (7.9)$$

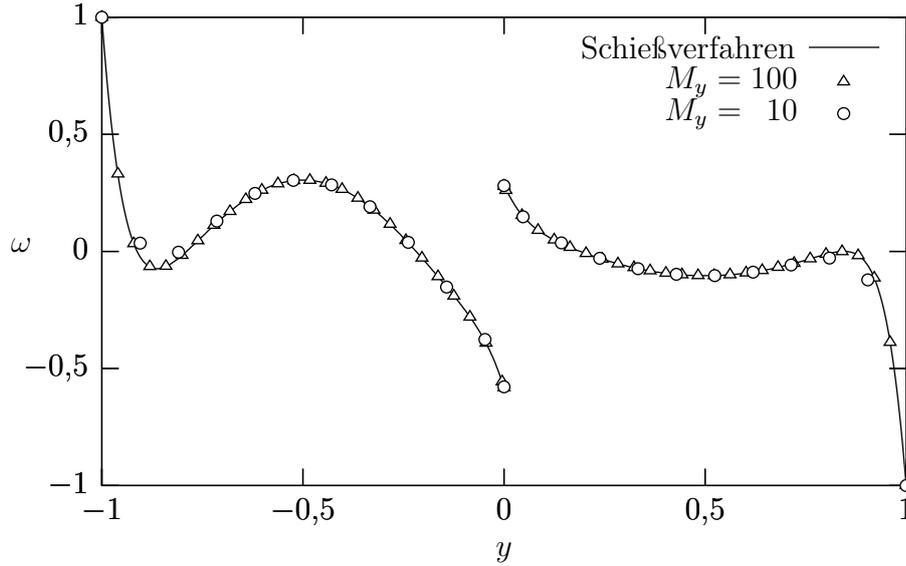


Bild 7.2: Verlauf der Wirbelstärke $\omega(y)$, stationäre Lösung der eindimensionalen Konvektions-Diffusionsgleichung, $\eta = \rho_0 = (d\rho/dx) = 1$, $\eta^* = 1,5$, $\rho^* = 3$, $(d\rho^*/dx)_{\max} = -0,5$, $v_{\max} = 10$, $Z = 0,2$, $g_y = 100$, $(\partial\sigma/\partial x) = -1$ (alle Angaben in SI-Grundeinheiten), Anzahl innerer Stützstellen M_y je Phase

während die der horizontalen Komponente u bei Einhaltung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial v}{\partial y} = v_{\max} \frac{4\pi}{Y} \cos \frac{4\pi y}{Y} \quad (7.10)$$

lauten muss. Einsetzen von $u = 0$ und Gln. (7.1), (7.9), (7.10) ergibt dann

$$-v_{\max} \sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right) \frac{dC}{dy} = D \frac{d^2 C}{dy^2} \quad (7.11a)$$

für die untere Phase und

$$-v_{\max} \sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right) \frac{dC^*}{dy} = D^* \frac{d^2 C^*}{dy^2} \quad (7.11b)$$

für die obere. An der Phasengrenze gelten die Anschlussbedingungen des Verteilungsgleichgewichts

$$0 = C_{\text{PG}} - N C_{\text{PG}}^* \quad (7.12a)$$

und der Kontinuität der Diffusionsströme

$$0 = D \left. \frac{dC}{dy} \right|_{\text{PG}} - D^* \left. \frac{dC}{dy} \right|_{\text{PG}}^* \quad (7.12b)$$

Auf analoge Art und Weise erhält man die Differenzialgleichungen

$$-v_{\max} \sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right) \frac{dT}{dy} = a \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{2k}{\rho_0 c_p Z} (T_U - T) \quad (7.13a)$$

und

$$-v_{\max} \sin\left(\frac{4\pi y}{Y}\right) \frac{dT^*}{dy} = a^* \frac{d^2T^*}{dy^2} + \frac{2k}{\rho_0^* c_p^* Z} (T_U - T) \quad (7.13b)$$

sowie die Anschlussbedingungen

$$0 = T_{\text{PG}} - T_{\text{PG}}^* \quad (7.14a)$$

und

$$0 = \lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{\text{PG}} - \lambda^* \left. \frac{dT}{dy} \right|_{\text{PG}}^* \quad (7.14b)$$

zur Berechnung der Temperaturverteilung. Die Lösung der Differenzialgleichungen erhält man wieder mit Hilfe des Schießverfahrens gemäß den Erläuterungen des vorangegangenen Abschnitts.

Das Ergebnis der Vergleichsrechnungen ist in Bild 7.3 für den Konzentrationsverlauf und in Bild 7.4 für den Temperaturverlauf dargestellt. Die mit den verschiedenen Verfahren berechneten Verläufe stimmen gut überein, sodass auch hier die richtige Implementierung der Transportterme bestätigt werden kann.

7.2 Eindimensionale Ausgleichsvorgänge durch Diffusion

Ausgleichsvorgänge sind instationäre Vorgänge, an denen die Implementierung der Zeitableitungsterme getestet werden kann. Die Differenzialgleichungen lassen sich dank der vorangegangenen Untersuchungen so weit vereinfachen, dass sie nur noch die Zeitableitung und den Diffusionsterm in einer Koordinatenrichtung enthalten. In dieser Form sind die Gleichungen analytisch lösbar. Als Anfangszustand legt man in beiden Phasen eine vom Gleichgewicht abweichende homogene Verteilung der Transportgröße vor und verfolgt das System auf seinem Weg in Richtung Gleichgewichtszustand.

7.2.1 Wirbelstärke

Dem Wirbelstärkentransport liegt folgende Differenzialgleichung zugrunde:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2}. \quad (7.15)$$

Für den Ausgleichsvorgang gelten die Anfangsbedingungen ($t = 0$)

$$\omega(y < 0) = \omega_0, \quad \omega^*(y > 0) = \omega_0^*, \quad (7.16)$$

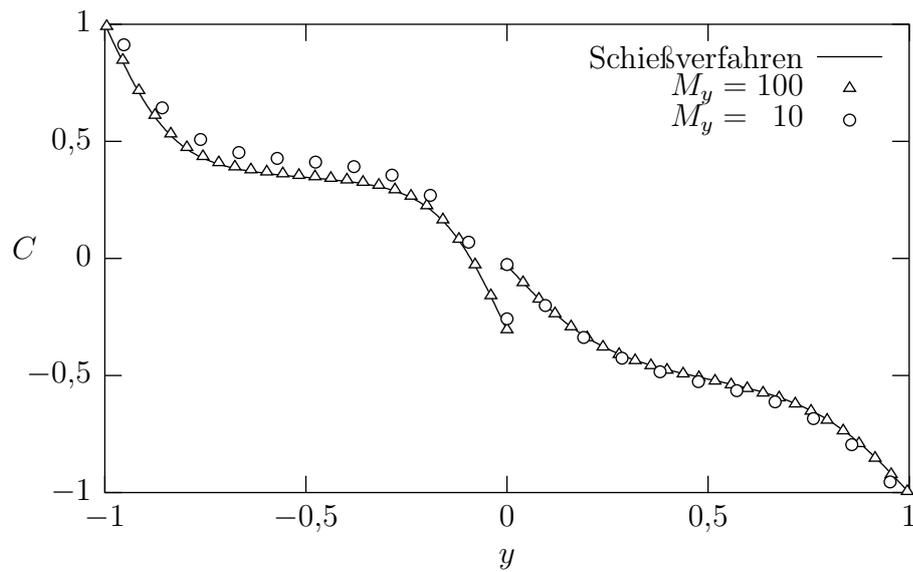


Bild 7.3: Konzentrationsverlauf $C(y)$, stationäre Lösung der eindimensionalen Konvektions-Diffusionsgleichung, $D = 1$, $D^* = 2$, $v_{\max} = 10$, $N = 10$ (alle Angaben in SI-Grundeinheiten), Anzahl innerer Stützstellen M_y je Phase

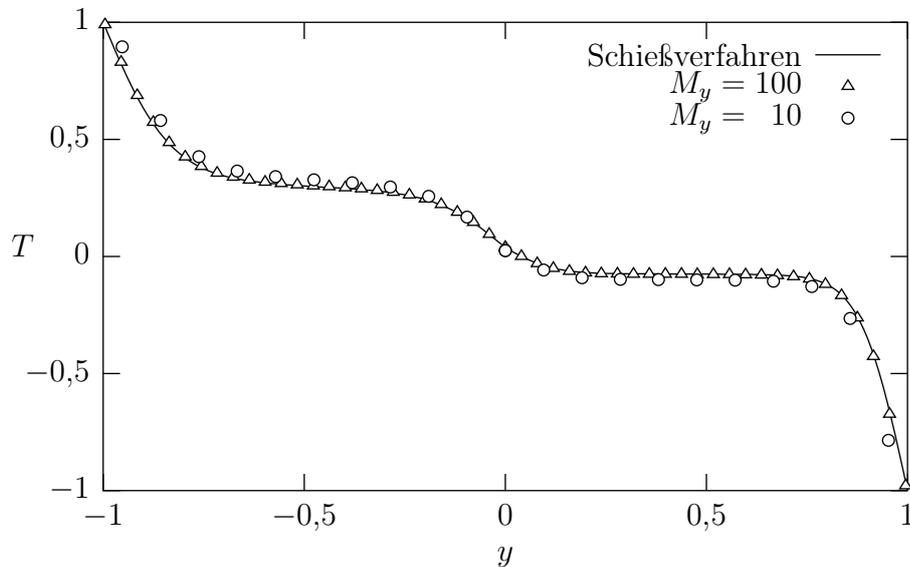


Bild 7.4: Temperaturverlauf $T(y)$, stationäre Lösung der eindimensionalen Konvektions-Diffusionsgleichung, $\lambda = \rho_0 = c_p = 1$, $\lambda^* = 1,5$, $\rho_0^* = 1$, $c_p^* = 3$, $v_{\max} = 10$, $T_U = 0$, $k = 0,1$, $Z = 0,2$ (alle Angaben in SI-Grundeinheiten), Anzahl innerer Stützstellen M_y je Phase

die Randbedingungen im Unendlichen für alle $t \geq 0$

$$\omega(y = -\infty) = \omega_0, \quad \omega^*(y = \infty) = \omega_0^* \quad (7.17)$$

und die Anschlussbedingungen an der Phasengrenze

$$0 = \eta^* \left. \frac{\partial \omega}{\partial y} \right|_{\text{PG}}^* - \eta \left. \frac{\partial \omega}{\partial y} \right|_{\text{PG}}, \quad (7.18a)$$

$$0 = \eta^* \omega_{\text{PG}}^* - \eta \omega_{\text{PG}} + \frac{d\sigma}{dx}. \quad (7.18b)$$

Die Lösung der Differenzialgleichung (7.15) lautet unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen sowie der Anschlussbedingung (7.18a)

$$\omega(y, t) = \omega_{\text{PG}} - (\omega_0 - \omega_{\text{PG}}) \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{\nu t}} \quad \text{für } y \leq 0, \quad (7.19a)$$

$$\omega^*(y, t) = \omega_{\text{PG}}^* - \sqrt{\frac{\eta \rho}{\eta^* \rho^*}} (\omega_0 - \omega_{\text{PG}}) \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{\nu^* t}} \quad \text{für } y \geq 0. \quad (7.19b)$$

Man erhält sie durch Laplace-Transformation. Auf die Herleitung soll hier jedoch verzichtet werden. Die Wirbelstärke auf der Oberseite der Phasengrenze ergibt sich unmittelbar aus Gl. (7.18b):

$$\omega_{\text{PG}}^* = \frac{\eta \omega_{\text{PG}} + \frac{d\sigma}{dx}}{\eta^*}. \quad (7.20)$$

Setzt man den Ausdruck (7.20) in die Gleichung (7.19b) ein und wertet sie für $y = \infty$ aus, erhält man die Wirbelstärke auf der Unterseite der Phasengrenze

$$\omega_{\text{PG}} = \frac{\omega_0^* + \sqrt{\frac{\eta \rho}{\eta^* \rho^*}} \omega_0 + \frac{1}{\eta^*} \frac{d\sigma}{dx}}{\frac{\eta}{\eta^*} \left(1 + \sqrt{\frac{\nu^*}{\nu}} \right)}. \quad (7.21)$$

Bild 7.5 zeigt die mit den analytischen Ausdrücken (7.19) für verschiedene Zeitpunkte berechneten Profile von ω als durchgezogene Kurven. Darübergelegt sind die numerisch ermittelten diskreten Werte. Die numerische Rechnung wurde mit 100 inneren, äquidistanten Stützstellen je Phase unter Verwendung eines Zeitdiskretisierungsschemas 2. Ordnung nach Gl. (6.3) durchgeführt (Bild 7.5a). Die Abweichung von der analytischen Lösung nimmt mit wachsender Simulationszeit ab, weil die Gradienten an der Phasengrenze verflachen. Eine weitere Rechnung, deren Ergebnis in Bild 7.5b dargestellt ist, wurde unter Verwendung eines Differenzenquotienten 1. Ordnung nach Gl. (6.2) durchgeführt, um den Einfluss der Ordnung des Zeitdiskretisierungsschemas zu bewerten. Man erkennt, dass ein Differenzenquotient erster Ordnung mit fortschreitender Simulationszeit zu etwas größeren Abweichungen zwischen analytischem und numerischem Ergebnis führt.

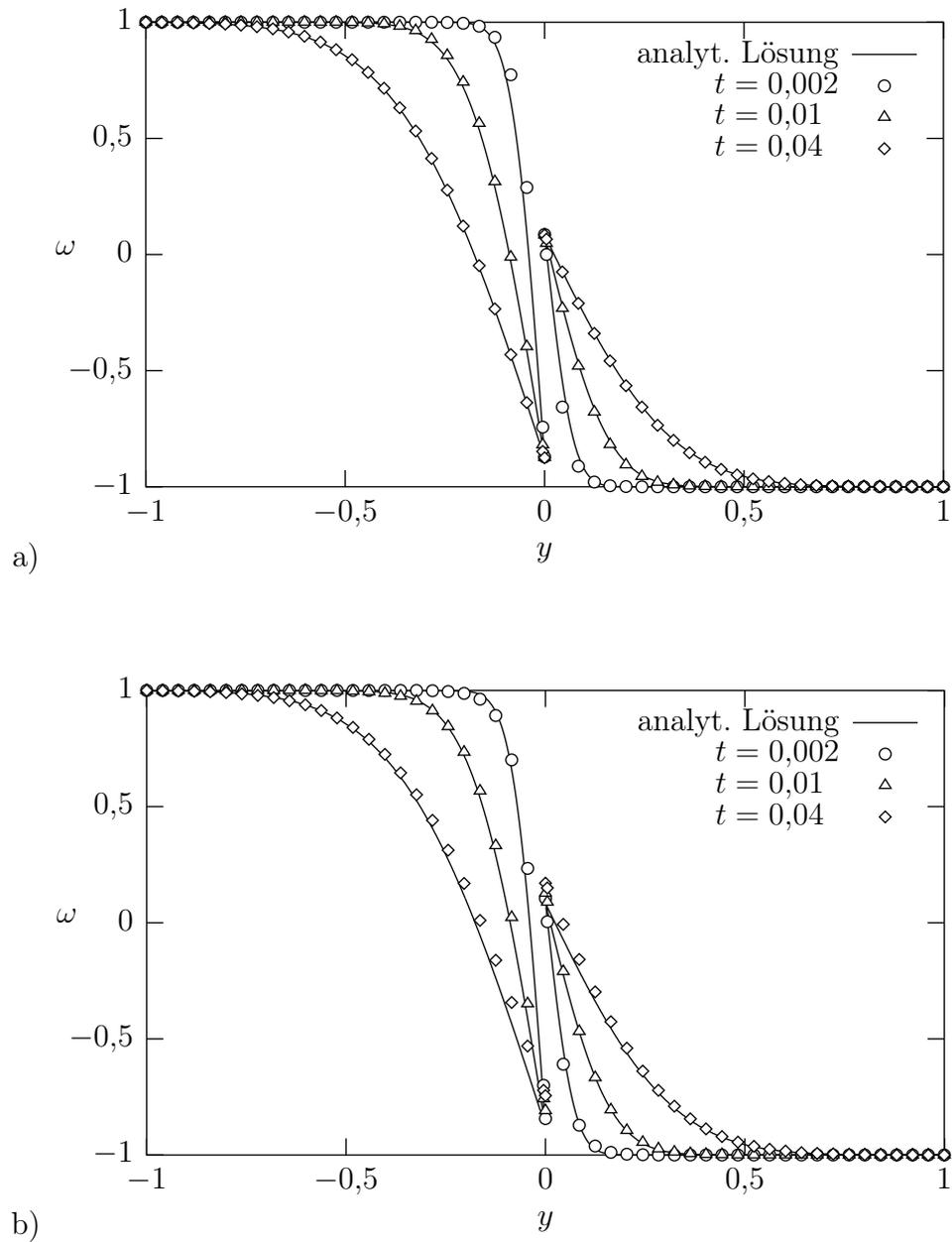


Bild 7.5: Verlauf der Wirbelstärke $\omega(y)$, instationärer Ausgleichsvorgang durch Diffusion, Anzahl der Knoten in y -Richtung pro Phase $M_y = 100$, Knotenabstände äquidistant, $\eta = \rho_0 = 1$, $\eta^* = 1,5$, $\rho^* = 2$, $(\partial\sigma/\partial x) = -1$, Zeitschritt $\delta t = 0,001$, alle Größen in SI-Grundeinheiten, a) Zeitdiskretisierung 2. Ordnung, b) Zeitdiskretisierung 1. Ordnung

7.2.2 Gekoppelter Stoff- und Wärmetransport

Der instationäre diffusive Konzentrationsausgleich kann gekoppelt mit dem Wärmetransport behandelt werden. Die Kopplung erfolgt durch den Quellterm in der Wärmetransportgleichung. Seine Stärke ist proportional zur phasengrenznormalen Stoffstromdichte. Im Verlauf des Konzentrationsausgleichs der Übergangskomponente kommt es daher zur Freisetzung von Wärme an der Phasengrenze mit dem Ergebnis einer Temperaturerhöhung. Für diesen eindimensionalen Ausgleichsvorgang sind die analytischen Ausdrücke (6.74) und (6.84) zur Berechnung des Konzentrations- und Temperaturverlaufs bereits in Abschnitt 6.3.4 hergeleitet worden.

Bilder 7.6 a und b zeigen die korrespondierenden Konzentrations- und Temperaturverläufe im Vergleich mit den analytischen Lösungen. Anhand der Bilder 7.7 a und b kann man erkennen, wie eine ähnliche Genauigkeit mit einem Zehntel der Stützstellen durch Verfeinerung des Knotenabstands in Richtung Phasengrenze (s. Abschn. 6.1) erreicht werden kann. Zum Vergleich dazu sei noch auf die Bilder 7.8 a und b verwiesen, die das Ergebnis einer Rechnung mit reduzierter Stützstellenzahl ohne Verfeinerung zeigen. Sie beweisen, dass sich die Genauigkeit durch Gitterverfeinerung, insbesondere in Bereichen starker Anstiegsänderungen, wie Konzentrations- und Temperaturfronten, wesentlich verbessert.

Mit den Untersuchungen eindimensionaler Ausgleichsvorgänge konnte nachgewiesen werden, dass das verwendete Zeitdiskretisierungsschema zweiter Ordnung korrekt implementiert wurde und dass damit bessere Ergebnisse als mit einem Schema erster Ordnung erreichbar sind.

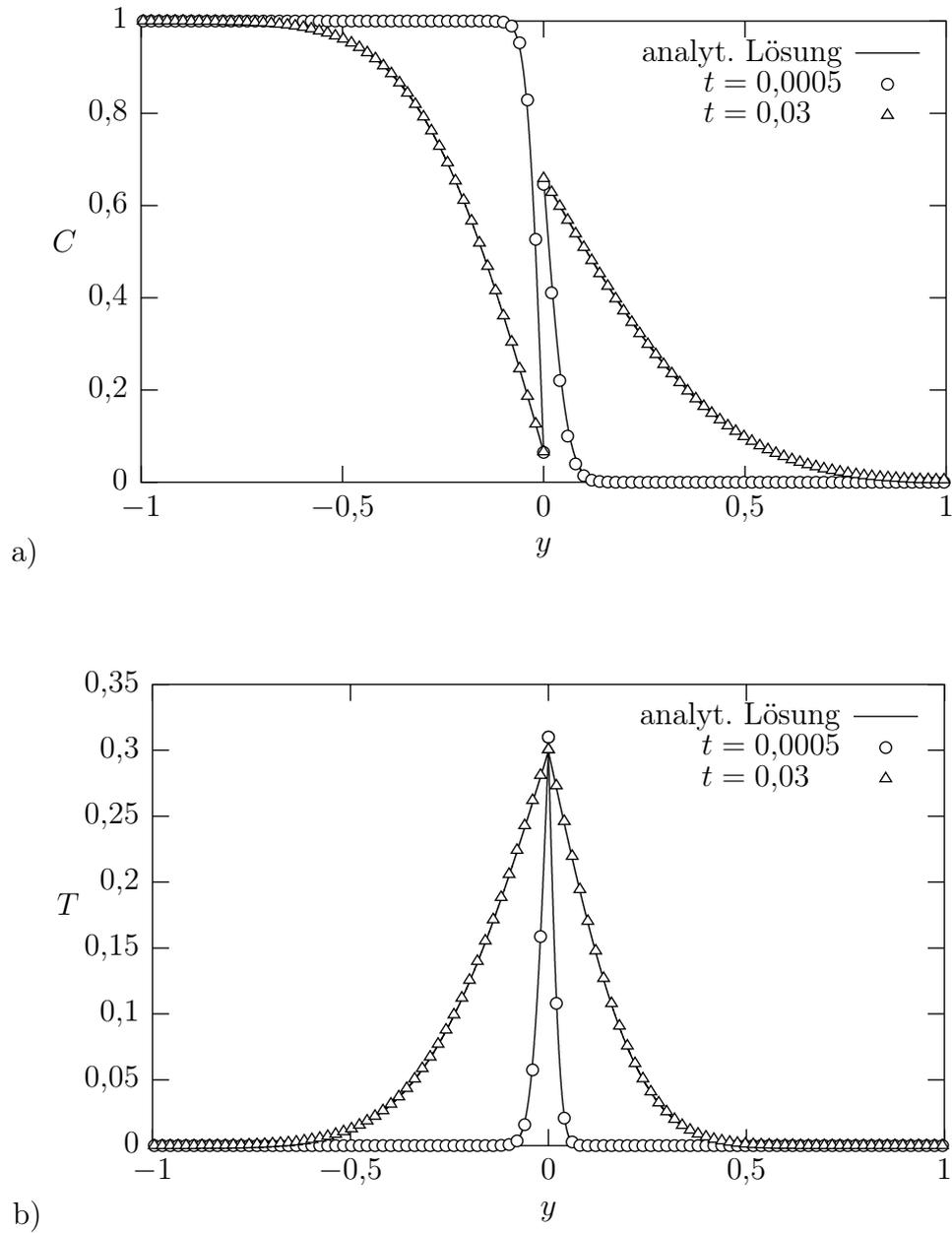


Bild 7.6: Gekoppelter Stoff- und Wärmeübergang, instationärer Ausgleichsvorgang durch Diffusion, $M_y = 100$ mit äquidistanten vertikalen Knotenabständen, a) Konzentrationsverlauf $C(y)$ mit $D = 1$, $D^* = 2$, $N = 0,1$, $\delta t = 1 \cdot 10^{-4}$, b) Temperaturverlauf $T(y)$ mit $\lambda = \rho_0 = c_p = 1$, $\lambda^* = 1,5$, $\rho_0^* = 1$, $c_p^* = 3$, $\Delta_{SÜ}h = -1$, kein Wärmeverlust über die Wandung; alle Größen in SI-Grundeinheiten

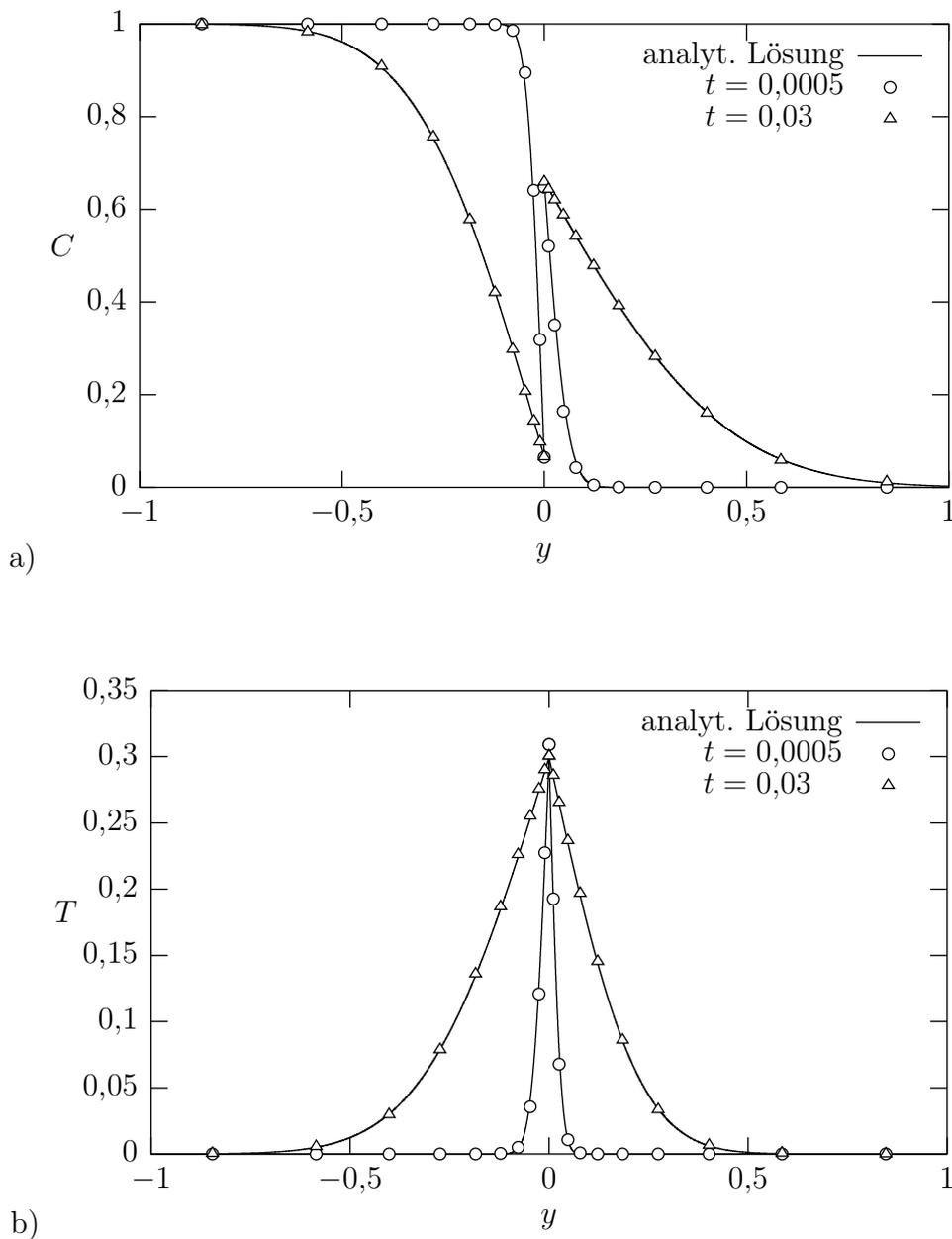


Bild 7.7: Gekoppelter Stoff- und Wärmeübergang, instationärer Ausgleichsvorgang durch Diffusion, Rechnung mit Gitterverfeinerung in Richtung Phasengrenze ($F = 0,7$) und reduzierter Knotenanzahl ($M_y = 10$), a) Konzentrationsverlauf $C(y)$ mit $D = 1$, $D^* = 2$, $N = 0,1$, $\delta t = 1 \cdot 10^{-4}$, b) Temperaturverlauf $T(y)$ mit $\lambda = \rho_0 = c_p = 1$, $\lambda^* = 1,5$, $\rho_0^* = 1$, $c_p^* = 3$, $\Delta_{SÜ}h = -1$, kein Wärmeverlust über die Wandung; alle Größen in SI-Grundeinheiten

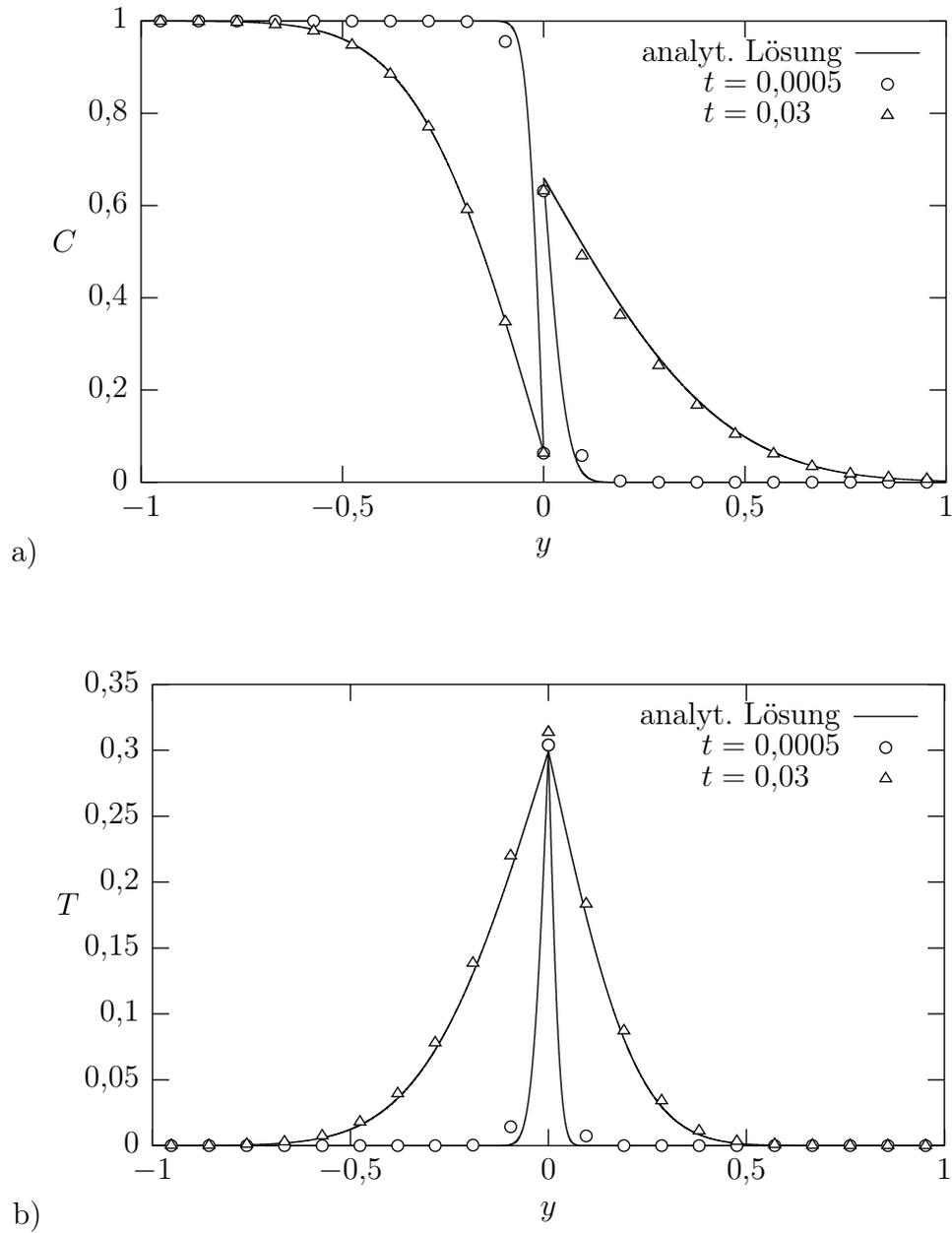


Bild 7.8: Gekoppelter Stoff- und Wärmeübergang, instationärer Ausgleichsvorgang durch Diffusion, reduzierte Knotenzahl ohne Verfeinerung ($M_y = 10$, $F = 1$), a) Konzentrationsverlauf $C(y)$ mit $D = 1$, $D^* = 2$, $N = 0,1$, $\delta t = 1 \cdot 10^{-4}$, b) Temperaturverlauf $T(y)$ mit $\lambda = \rho_0 = c_p = 1$, $\lambda^* = 1,5$, $\rho_0^* = 1$, $c_p^* = 3$, $\Delta_{S\ddot{U}}h = -1$, kein Wärmeverlust über die Wandung; alle Größen in SI-Grundeinheiten

8 Verwendete Stoffsysteme und ihre Eigenschaften

Das Stabilitätsverhalten eines fluiden Systems wird entscheidend von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der darin enthaltenen Stoffe und ihrer Mischungen bestimmt. Dieses Kapitel ist deshalb der Beschreibung der Stoffsysteme gewidmet, die Gegenstand der Simulationen waren. Die relevanten Stoffdaten wurden aus veröffentlichtem Material zusammengetragen oder durch eigene Messungen gewonnen.

8.1 Wasser/Aceton/Toluol (WAT)

Das System ist ein von der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen (EFCE) empfohlenes Standard-Testsystem für die Flüssig-flüssig-Extraktion, weshalb detaillierte Stoff- und Gleichgewichtsdaten vorliegen [71].

Das Gleichgewichtsdiagramm (Bild 8.1) stellt die möglichen Zusammensetzungen der wässrigen und der organischen Phase im thermischen und stofflichen Gleichgewicht dar. Unterhalb der Binodalkurve befindet sich die Mischungslücke von Wasser und Toluol. Auf ihrem linken Ast liegen die Zusammensetzungen $\mathbf{x} = (x_T, x_A, x_W)$ der wässrigen, auf dem rechten $\mathbf{y} = (y_T, y_A, y_W)$ der organischen Phase, wobei als Konzentrationsmaß für x_k und

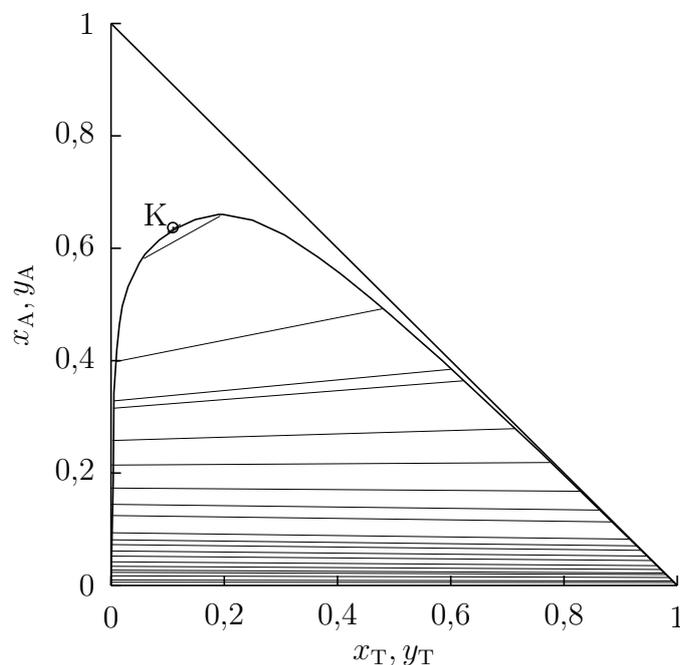


Bild 8.1: Gleichgewichtsdiagramm des Systems Wasser/Aceton (A)/Toluol (T) bei 20 °C [71], kritischer Punkt K

y_k der Massenanteil der jeweiligen Komponente k verwendet wird. Korrespondierende, d. h. im Gleichgewicht befindliche Phasenzusammensetzungen sind durch die Konnoden miteinander verbunden. Bei fortlaufender Zugabe der Übergangskomponente, hier des Acetons (A), nähern sich die Gleichgewichtszusammensetzungen dem kritischen Punkt (K) und fallen schließlich zusammen, sodass sich die Phasengrenze auflöst und das System in den einphasigen Zustand übergeht.

Die beiden reinen phasenbildenden Lösungsmittel (Wasser und Toluol) sind ineinander praktisch unlöslich, mit der Übergangskomponente (Aceton) dagegen in beliebigem Verhältnis mischbar. Die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Toluol wird auch bei Zugabe von Aceton bis zu einem Massenanteil von ca. 20 % nicht wesentlich erhöht. Bis zu dieser Konzentration sind Grenzflächeneffekte, die auf Stoffübergänge der beiden phasenbildenden Hauptkomponenten zurückgehen, nicht zu erwarten.

Nachfolgend sind verschiedene, für die Simulation bedeutsame Eigenschaften beider im thermodynamischen Gleichgewicht befindlicher Phasen in Abhängigkeit von der Massenkonzentration des Acetons für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die konzentrationsabhängigen Verläufe der verschiedenen Größen werden durch Bestimmung der Koeffizienten von Polynomansätzen [71] angenähert. Die die Temperaturabhängigkeit beschreibenden Größen $\partial\sigma_{\text{GGW}}/\partial T$ und α_T werden für die Anfangskonzentrationsverteilungen des Acetons mit Hilfe der angepassten Gleichungen berechnet. Den Stoffgrößen, die aufgrund der Boussinesq-Approximation (Abschn. 5.1.1) über den Verlauf der Simulation unveränderlich sind, werden ebenfalls die bei Anfangsverteilung herrschenden Werte zugewiesen.

Aus dem Gleichgewichtsdiagramm (Bild 8.1) kann man den Verlauf des Verteilungskoeffizienten $N_A^{\text{aq/org}}$ in Abhängigkeit von der Massenkonzentration (Einheit g l^{-1}) der Übergangskomponente Aceton in der wässrigen Phase ableiten (Bild 8.2).

Zur Bestimmung von C_A^{aq} , C_A^{org} entnimmt man dem Gleichgewichtsdiagramm die beiden korrespondierenden Massenanteile des Acetons x_A und y_A und multipliziert sie mit der Dichte $\rho(\mathbf{x})$ bzw. $\rho(\mathbf{y})$. Die Mischungsdichten $\rho(\mathbf{x})$ und $\rho(\mathbf{y})$ sind für die verschiedenen Gleichgewichtszusammensetzungen ebenfalls in [71] enthalten. Der Verteilungskoeffizient steigt mit abnehmender Acetonkonzentration in der wässrigen Phase und erreicht Werte von rund 2. Er ist außerdem von der Temperatur abhängig, wobei sich das Phasengleichgewicht mit abnehmender Temperatur zugunsten der wässrigen Phase verschiebt.

Die Gleichgewichtsgrenzflächenspannung (Bild 8.3) wird gewöhnlich über der Konzentration der Übergangskomponente in der wässrigen Phase aufgetragen. Sie variiert nur wenig mit der Temperatur. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass thermische Effekte bei der Ausbildung der Marangoni-Instabilität eine untergeordnete Rolle spielen, wie dies bereits an anderer Stelle [38, 39] für eine Reihe wässrig-organischer Stoffsysteme experimentell gefunden wurde.

Für die Grenzflächendilatations- κ und -scherviskosität ϵ , welche die dynamische Grenzflächenspannung der bewegten Phasengrenze beeinflussen, sind keine Werte angegeben. Da es sich bei Aceton um keinen ausgesprochen grenzflächenaktiven Stoff handelt, werden beide Grenzflächenviskositäten vernachlässigt (s. Diskussion in Abschn. 5.2.1). Es wird angenommen, dass der Wert der Grenzflächenspannung der bewegten Phasengrenze mit

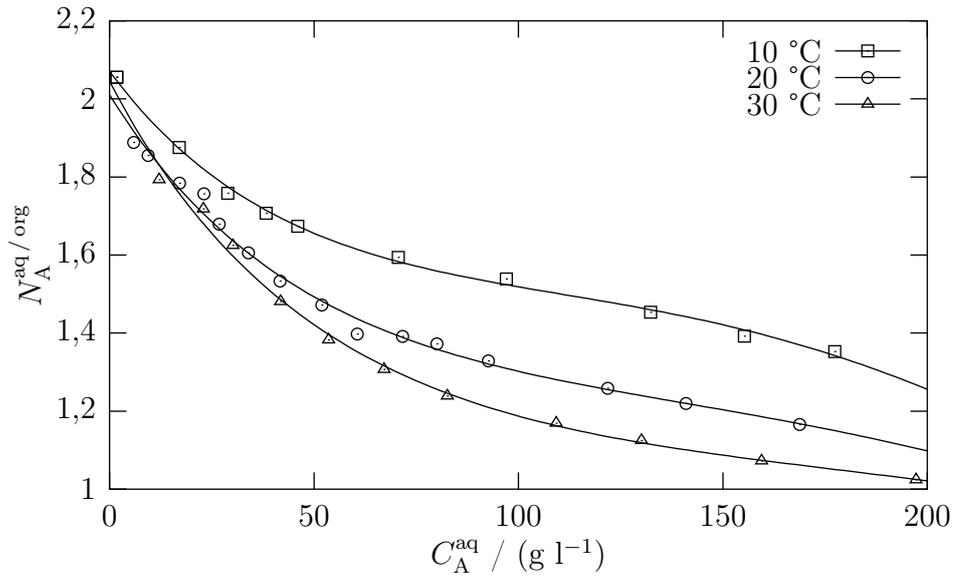


Bild 8.2: Verteilungskoeffizient $N_A^{aq/org} = C_A^{aq}/C_A^{org}$ des Acetons im Phasengleichgewicht in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration in der wässrigen Phase

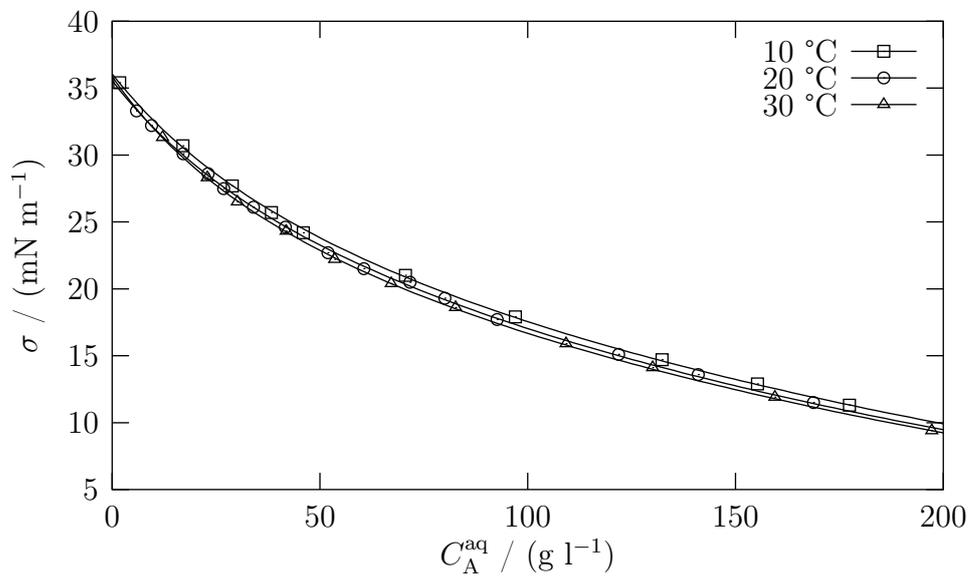


Bild 8.3: Gleichgewichtsgrenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration in der wässrigen Phase

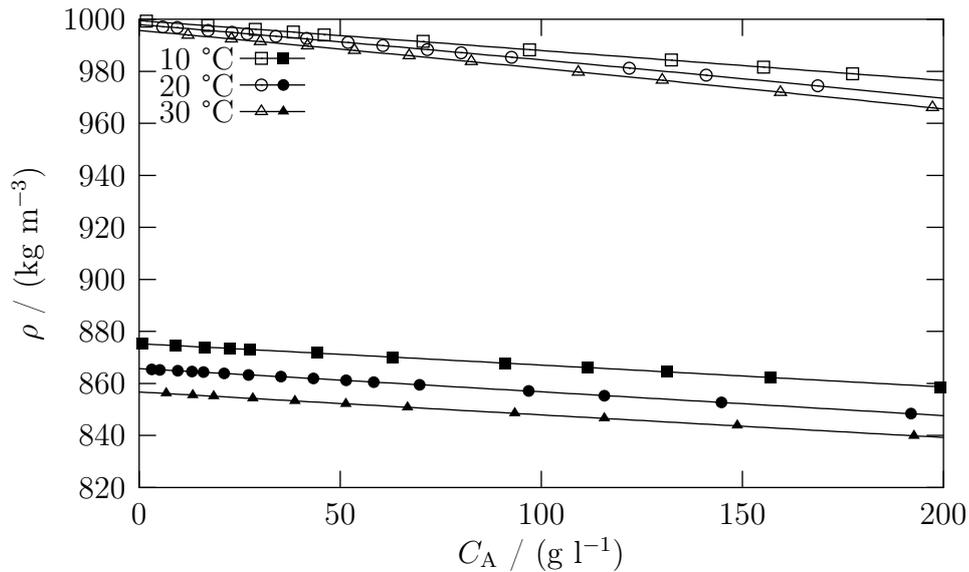


Bild 8.4: Dichten der wässrigen (weiße Symbole) und der organischen Phase (schwarze Symbole) in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration

dem der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung übereinstimmt.

In Bild 8.4 sind die Dichten der Phasen in Abhängigkeit von der Konzentration der Übergangskomponente dargestellt. Nach [10] (s. Abschn. 2.3.2, Tab. 2.2) handelt es sich bezüglich des Dichtestabilitätsverhaltens um ein Stoffsystem vom Typ II; Dichtekonvektion findet beim Übergang des Acetons von der wässrigen in die organische Phase statt. Die Dichte der organischen Phase ist stärker temperaturabhängig als die der wässrigen.

Die kinematischen Viskositäten zeigt Bild 8.5, die Diffusionskoeffizienten des Acetons Bild 8.6. Die wässrige Phase hat eine größere und stärker von der Temperatur abhängige kinematische Viskosität als die organische. In der wässrigen Phase besitzt Aceton einen kleineren Diffusionskoeffizienten als in der organischen Phase. Beim Stoffübergang von der organischen in die wässrige Phase liegen deshalb folgende Verhältnisse der kinematischen Viskositäten und der Diffusionskoeffizienten (1 abgebende, 2 aufnehmende Phase) vor:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} < 1 < \frac{D_1}{D_2}.$$

Die Kriterien von Sternling und Scriven (s. Tab. 2.3) sagen für ein solches System mit der genannten Stoffübergangsrichtung Stabilität oder oszillatorische Marangoni-Instabilität voraus, während in der Stoffübergangsrichtung wässrig-organisch stationäre Grenzflächenkonvektion in Form von Rollzellen auftreten sollte, die aufgrund der Dichteinstabilität von Dichtekonvektion überlagert wird.

Die Enthalpie des Stoffübergangs organisch-wässrig des Acetons wurde mit einem selbstgebauten Kalorimeter nach der in Abschn. 8.4 beschriebenen Methode zu $\Delta_{SÜ}h = -182 \text{ kJ kg}^{-1}$ bestimmt. Es handelt sich um einen exothermen Vorgang, der aus den beiden exothermen Teilprozessen Entmischen des Acetons aus der organischen und Mischen mit der wässrigen Phase besteht.

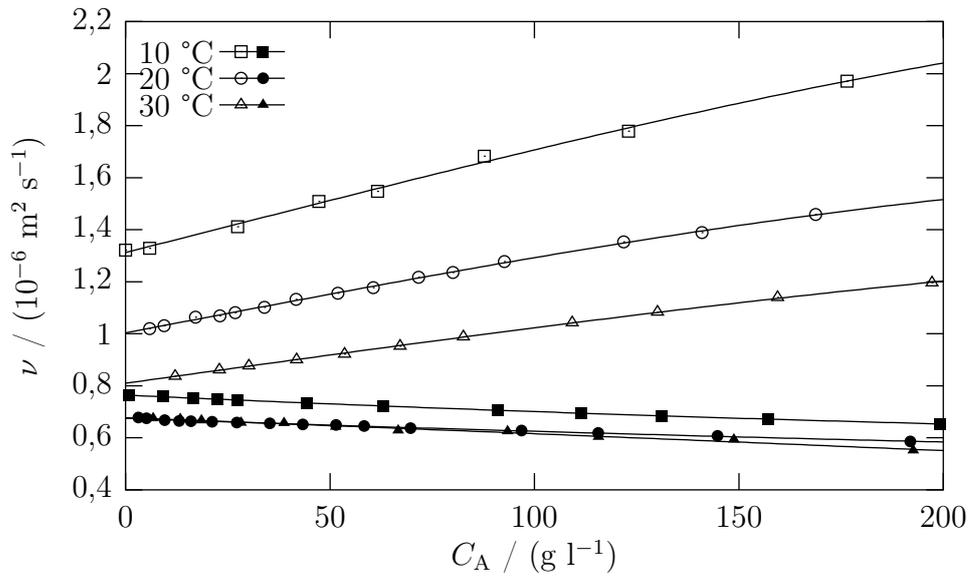


Bild 8.5: Kinematische Viskosität der wässrigen (weiße Symbole) und der organischen Phase (schwarze Symbole) in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration

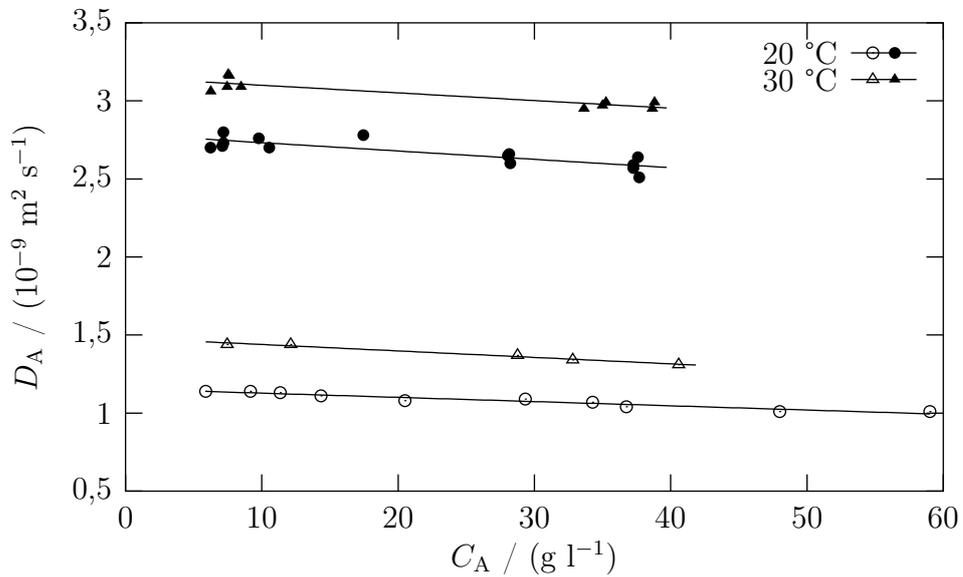


Bild 8.6: Diffusionskoeffizienten des Acetons in der wässrigen (weiße Symbole) und der organischen Phase (schwarze Symbole) in Abhängigkeit von seiner Konzentration

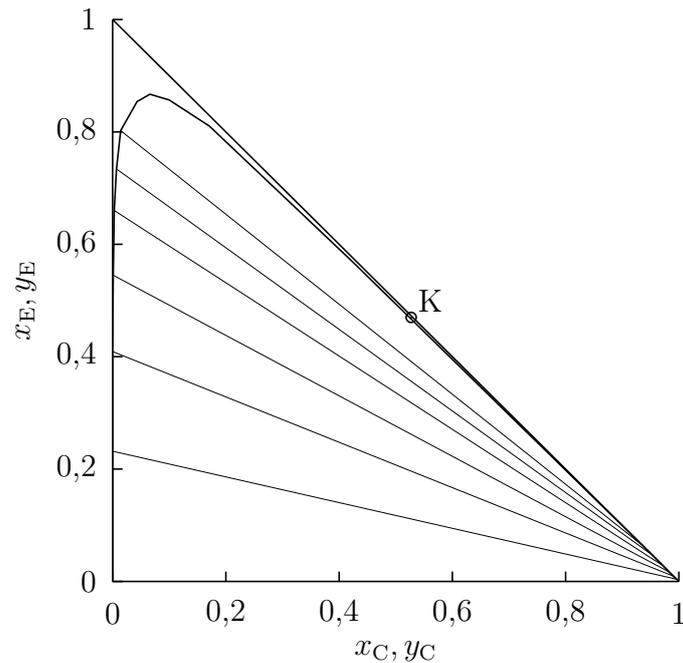


Bild 8.7: Gleichgewichtsdiagramm des Systems Wasser/Essigsäure (E)/Cyclohexan (C) bei 25 °C [42]

8.2 Wasser/Essigsäure/Cyclohexan (WEC)

Dieses Extraktionssystem zeigt eine noch stärker ausgeprägte Mischungslücke der beiden phasenbildenden Hauptkomponenten, hier des Wassers und des Cyclohexans, als das System WAT (Bild 8.7). Die Neigung der Konnoden lässt erkennen, dass die Essigsäure im Phasengleichgewicht bevorzugt auf die wässrige Phase verteilt ist. Wasser stellt somit ein starkes Extraktionsmittel dar, um Essigsäure aus einer Lösung in Cyclohexan zu entfernen.

Der Verteilungskoeffizient der Essigsäure in Abhängigkeit von der Konzentration in der wässrigen Phase ist in Bild 8.8 dargestellt. Die tabellierten Gleichgewichtsdaten in Form von Massenanteilen \mathbf{x} und \mathbf{y} wurden [42] entnommen. Die Mischungsdichten $\rho(\mathbf{x})$ und $\rho(\mathbf{y})$, die für die Umrechnung in Massenkonzentrationen erforderlich sind, sind als Handbuchdaten beschafft oder durch Wägung bestimmt worden. Der Verteilungskoeffizient wächst mit abnehmender Essigsäurekonzentration und erreicht unterhalb von rund 150 g l⁻¹ Werte von über 100. Im unteren, für die Simulation interessanten Konzentrationsbereich von 0 bis 100 g l⁻¹ waren keine Gleichgewichtsdaten vorhanden. Drei weitere Punkte wurden deshalb mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Dazu wurden wässrige Essigsäurelösungen definierten Volumens und Konzentration mit einer ebenfalls bekannten Menge Cyclohexan ausgeschüttelt und die Leitfähigkeit der wässrigen Phase nach der Separation gemessen. Auf Grundlage einer zuvor aufgenommenen Leitfähigkeitskurve wässriger Essigsäurelösungen wurden aus den Messwerten die Konzentrationen in der wässrigen und über die Stoffbilanz die Konzentrationen in der or-

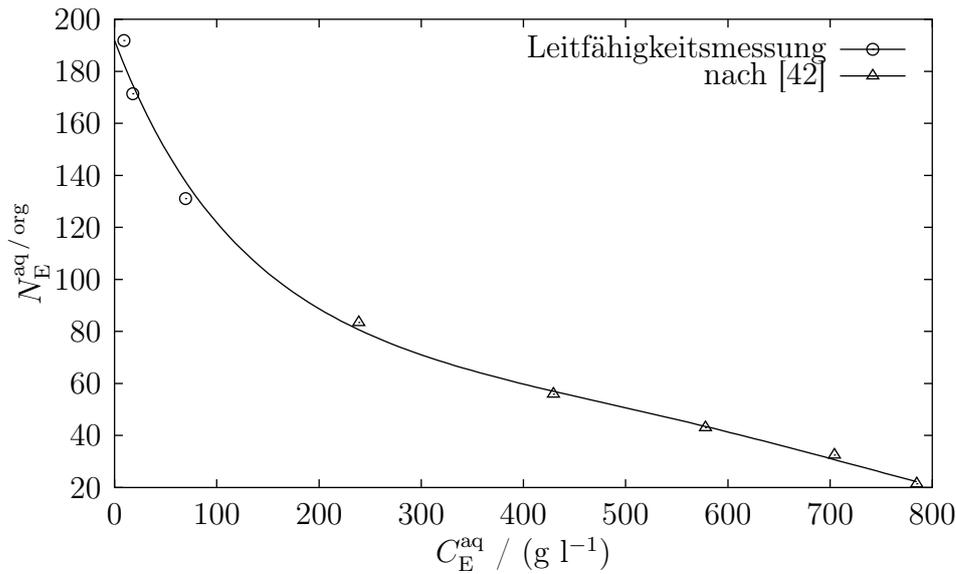


Bild 8.8: Verteilungskoeffizient $N_E^{aq/org} = C_E^{aq}/C_E^{org}$ der Essigsäure im Phasengleichgewicht in Abhängigkeit von der wässrigen Essigsäurekonzentration bei 25 °C

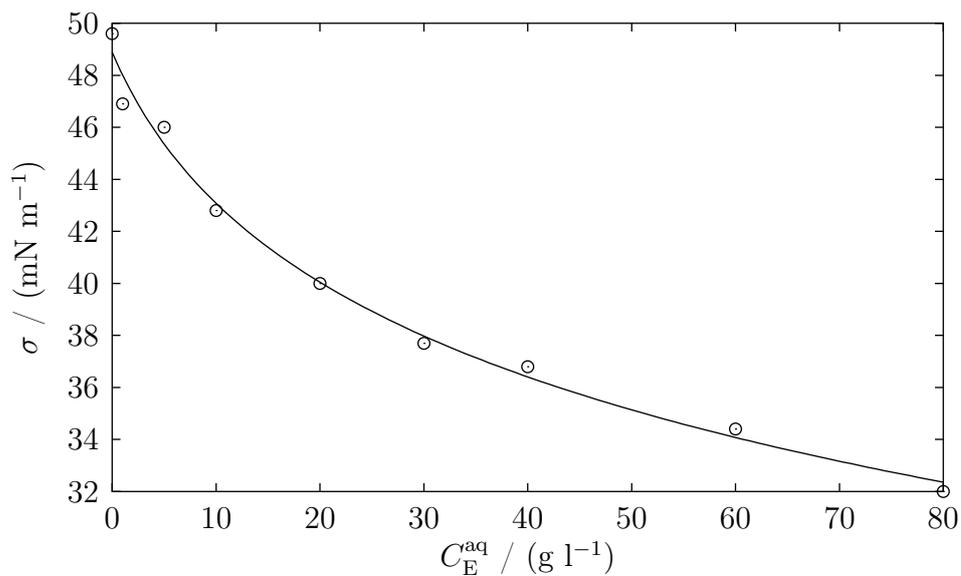


Bild 8.9: Gleichgewichtsgrenzflächenspannung in Abhängigkeit von der wässrigen Essigsäurekonzentration bei 20 °C

ganischen Phase berechnet. Um bei den erwarteten Verteilungskoeffizienten eine messbare Leitfähigkeitsänderung zu erreichen, musste die wässrige Lösung gegen ein wesentlich größeres Volumen Cyclohexan ausgeschüttelt werden. Es wurde deshalb ein Verhältnis von 1 zu 20 gewählt.

In Bild 8.9 ist die konzentrationsabhängige Gleichgewichtsgrenzflächenspannung aufgetragen. Die Messungen wurden mit der Ringmethode am Tensiometer TD1 der Fa.

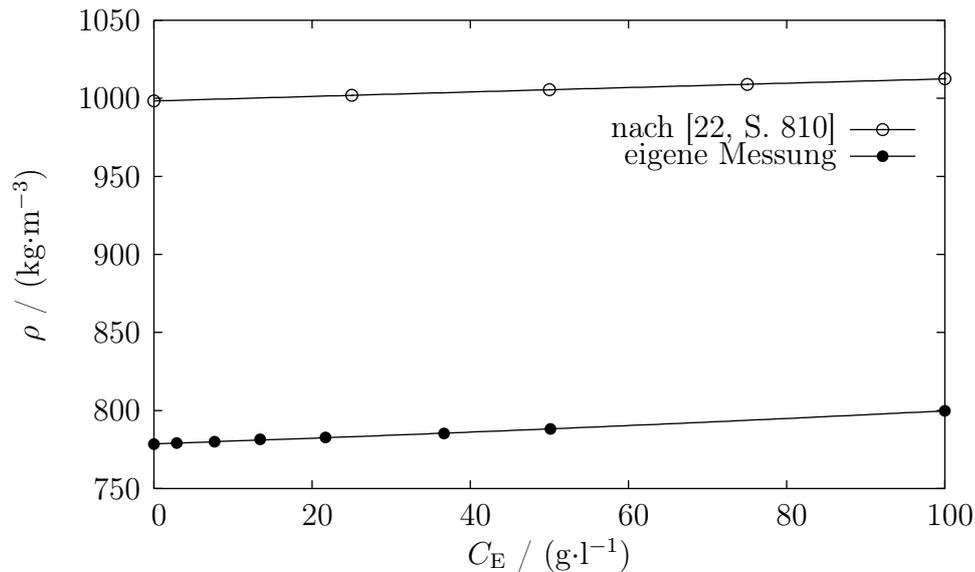


Bild 8.10: Dichte der wässrigen (\circ) und der organischen Phase (\bullet) in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration bei 20 °C

Lauda durchgeführt. Ferner wurde eine Temperaturänderung der Grenzflächenspannung von $2 \cdot 10^{-2} \text{ mN m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ im Temperaturbereich von 10 °C bis 30 °C an der Phasengrenze zwischen den reinen Lösungsmitteln gemessen. Ihr Wert liegt in der Größenordnung des für das System Wasser/Aceton/Toluol angegebenen Werts.

Für den konzentrationsabhängigen Dichteverlauf wässriger Essigsäurelösungen liegen Handbuchdaten vor [22]. Sie können auf das ternäre System übertragen werden, da die wässrige Phase im dargestellten Konzentrationsbereich keine nachweisbaren Mengen Cyclohexan enthält. Dasselbe gilt für die Dichten von Essigsäure-in-Cyclohexan-Lösungen, die durch Wägung ermittelt wurden. Die Dichteverläufe sind in Bild 8.10 dargestellt. Für beide Phasen ist $\partial\rho/\partial C_E > 0$. Das System hat also ein Dichtestabilitätsverhalten des Typs I (Tab. 2.2) und zeigt dichtegetriebene Konvektion in beiden Phasen beim Stoffübergang organisch-wässrig.

Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient α_T beträgt $-20,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ für reines Wasser und $-120 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ für die organische Phase bei 20 °C [22, S. 767]. Diese Handbuchdaten werden in den Simulationen zur Beschreibung des Temperaturverhaltens der beteiligten Phasen verwendet.

Die kinematischen Viskositäten wässriger Essigsäurelösungen [22, S. 1102] und von Essigsäure-in-Cyclohexan-Lösungen zeigt Bild 8.11. Letztere wurden mit Hilfe eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters vermessen.

Für den Diffusionskoeffizienten von Essigsäure in wässriger Lösung sind Werte in [130] veröffentlicht worden. Dagegen sind keine Messwerte in Cyclohexan verfügbar, weshalb auf die Formel von Chang und Wilke [20]

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(FM)^{1/2}}{\eta V_m^{0,6}} \quad (8.1)$$

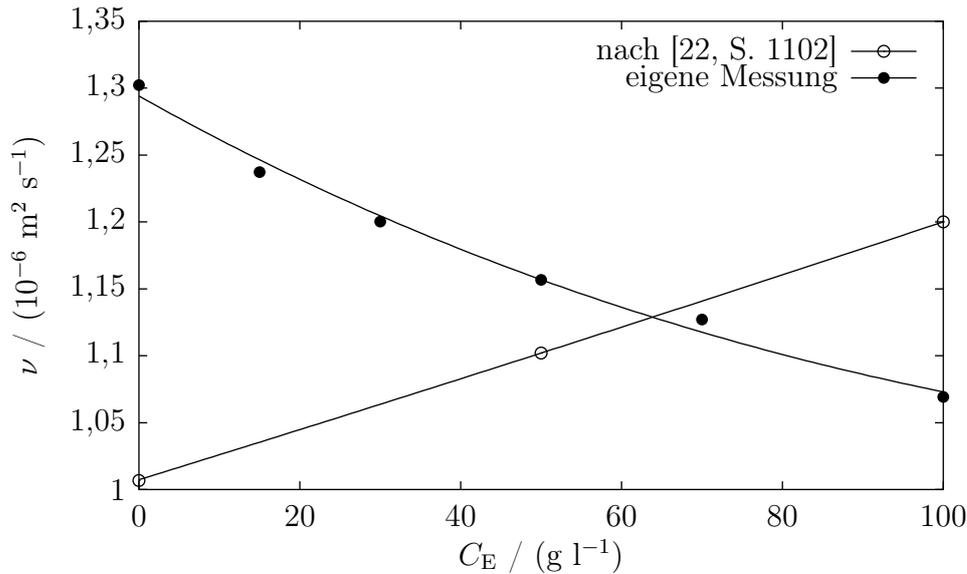


Bild 8.11: Kinematische Viskosität der wässrigen (\circ) und der organischen Phase (\bullet) in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration bei 20 °C

zurückgegriffen wurde. Sie berechnet den binären Diffusionskoeffizienten D der diffundierenden Komponente in Abhängigkeit von der Temperatur T und der (konzentrationsabhängigen) dynamischen Viskosität η der Lösung. Des Weiteren gehen die molare Masse M des Lösungsmittels, das molare Volumen V_m der diffundierenden Komponente an ihrem normalen Siedepunkt (Berechnungsvorschrift in [129, S. Da 15]) und der Assoziationsparameter F des Lösungsmittels ein. Dieser nimmt den Wert 1 bei nicht assoziierenden Flüssigkeiten, z. B. Cyclohexan, Benzol, und 2,6 bei Wasser an. Die max. Abweichung des berechneten Diffusionskoeffizienten vom tatsächlichen wird mit 10 % des Absolutwerts angegeben. In Bild 8.12 sind die Diffusionskoeffizienten in wässrigen und in Cyclohexanlösungen in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration aufgetragen.

Für die Übergangsrichtung organisch-wässrig wurde eine Stoffübergangswärme $\Delta_{\text{SÜ}}H$ von rund -94 kJ kg^{-1} ermittelt. Sie wird aus der Differenz der gemessenen Mischungs Wärmen von Essigsäure mit Wasser ($-18,4 \text{ kJ kg}^{-1}$) und mit Cyclohexan ($75,2 \text{ kJ kg}^{-1}$) berechnet (s. Abschn. 8.4). Sie beträgt damit nur etwa die Hälfte der im System Wasser/Aceton/Toluol freigesetzten Wärmemenge pro Masseneinheit übergehenden Stoffes.

8.3 Natronlauge/Essigsäure/Cyclohexan (NEC)

Die Verwendung von Essigsäure als Übergangskomponente gestattet die Umwandlung eines – abgesehen von der schwachen Dissoziation der Säure in der wässrigen Phase – nichtreaktiven Extraktionssystem in ein solches mit exothermer chemischer Reaktion an der Phasengrenze. Bei Zugabe einer Base zur wässrigen Phase findet an der Phasengrenze die Neutralisationsreaktion



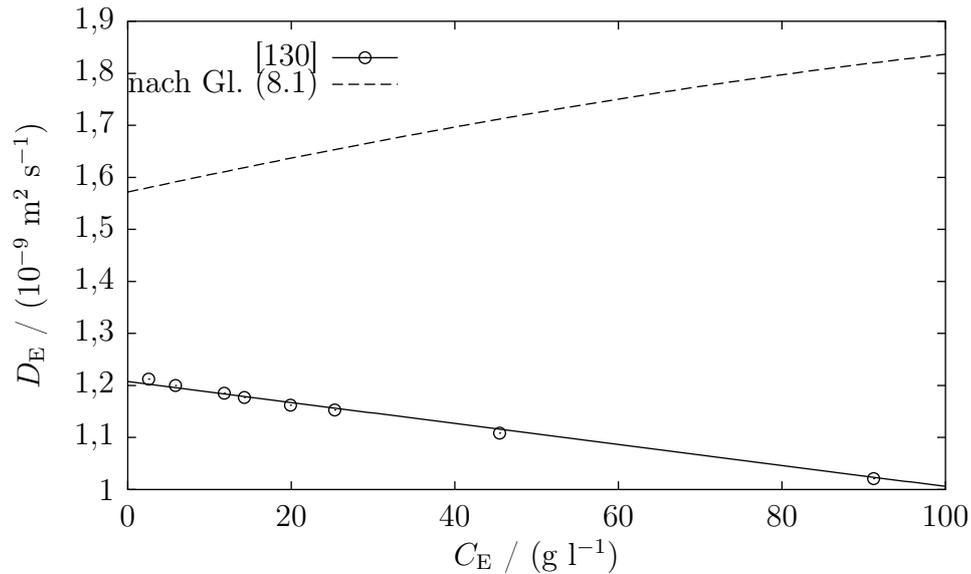


Bild 8.12: Diffusionskoeffizient von Essigsäure in der wässrigen (\ominus) und in der organischen Phase (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von ihrer Konzentration bei 20 °C

statt. Die molare Reaktionsenthalpie von $-57,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ [95] ist bei allen Säuren in unendlicher Verdünnung gleich. Abweichungen für schwache Säuren bei endlicher Verdünnung ergeben sich aus dem Umstand, dass nicht alle Moleküle in dissoziierter Form vorliegen und infolgedessen noch Ionisationsvorgänge bei der Neutralisation auftreten. Die Kalorimetermessung ergab eine Mischungswärme von Essigsäure mit wässriger Natronlauge von $-992,1 \text{ kJ kg}^{-1}$. Wenn man davon die Mischungswärme von Essigsäure mit Wasser ($-18,4 \text{ kJ kg}^{-1}$) abzieht, erhält man eine Neutralisationswärme von $-973,7 \text{ kJ kg}^{-1}$ oder $-55,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für die Simulation ist jedoch die Gesamtenthalpie $\Delta_{\text{SÜ}}H$ des Stoffübergangs interessant. Sie entspricht der Differenz zwischen den gemessenen Mischungswärmen von Essigsäure mit Natronlauge ($-992,1 \text{ kJ kg}^{-1}$) und von Essigsäure mit Cyclohexan ($75,2 \text{ kJ kg}^{-1}$). Es resultiert eine Gesamtenthalpie von $\Delta_{\text{SÜ}}H = -1067 \text{ kJ kg}^{-1}$.

Bei den Stoffübergangsversuchen wurde Natronlauge in 1-molarer Konzentration verwendet. Sie unterscheidet sich in ihren Stoffeigenschaften von der wässrigen Phase des nichtreaktiven Extraktionssystems. In der Literatur wird eine Dichte von 1041 kg m^{-3} und eine dynamische Viskosität von $1,207 \text{ mPa s}$ angegeben. Mehr noch als die Absolutdichte ist die Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration der Übergangskomponente für das Dichtestabilitätsverhalten von Bedeutung. Im vorliegenden Stoffsystem wird die Essigsäure beim Eintritt in die wässrige Phase zu Natriumacetat umgesetzt. Für Mischungen von Essigsäure mit 1-molarer Natronlauge wurde der mittlere Wert von $\partial\rho^{\text{aq}}/\partial C_E^{\text{aq}}$ im Konzentrationsbereich $0\text{--}100 \text{ g l}^{-1}$ durch Wägung bestimmt. Er beträgt bei 20 °C $0,022$ (dimensionslos). Für Mischungen von Essigsäure mit Wasser hat $\partial\rho^{\text{aq}}/\partial C_E^{\text{aq}}$ dagegen einen Wert von $0,147$, ist also wesentlich größer, sodass bei gleichen Konzentrationsgradienten während des Stoffübergangs in der wässrigen Phase des nichtreaktiven Systems eine instabilere Dichteschichtung als in der wässrigen Phase des reaktiven Systems auftritt.

Um Stoffübergangsexperimente mit und ohne Neutralisationsreaktion miteinander vergleichen zu können, wurde deshalb durch Herstellen von wässrigen Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration nach einer Zusammensetzung gesucht, die einen ähnlichen Wert von $\partial\rho^{\text{aq}}/\partial C_{\text{E}}^{\text{aq}}$ für Mischungen mit Essigsäure wie das reaktive System hatte. Bei einer Kochsalzlösung von 180 g l^{-1} wurde schließlich ein Wert von $\partial\rho^{\text{aq}}/\partial C_{\text{E}}^{\text{aq}} = 0,024$ gefunden. Durch Interpolation von tabellierten Daten [22, S. 794] wurde eine Viskosität der Kochsalzlösung von $1,386 \text{ mPa s}$ ermittelt.

Mit dem verfügbaren Tensiometer TD1 und der Ringmethode konnten für das NEC-System keine reproduzierbaren Grenzflächenspannungswerte bestimmt werden. Die Messwerte lagen unterhalb von 5 mN m^{-1} und waren stark zeitabhängig. Offensichtlich bewirkt die Zugabe von Natronlauge eine starke Absenkung der Grenzflächenspannung zwischen wässriger und organischer Phase.

8.4 Kalorimetrie

Für die angestrebte Modellierung des Stoffübergangs ist die Kenntnis kalorischer Eigenschaften des Stoffsystems erforderlich. Im Gegensatz zu den spezifischen Wärmen der beteiligten Einzelkomponenten musste die beim Stoffübergang im Zweiphasensystem freigesetzte Wärmemenge erst experimentell bestimmt werden, da hierfür keine Literaturdaten verfügbar waren. Zu diesem Zweck wurde ein einfaches isobares Kalorimeter gebaut. Der Mischungsvorgang fand in einem 900-ml-Dewargefäß statt, das mit einer elektrischen Heizung, Digitalvolt- und -amperemetern zur Bestimmung der Kalorimeterkapazität, einem Digitalthermometer und einem Rührer ausgestattet wurde. Bei den Messungen wurden 50 ml der Übergangskomponente mit 550 ml des reinen Lösungsmittels vermischt, wenn es sich um einen reaktionsfreien Stoffübergang handelte. Bei Mischungsvorgängen mit Reaktion war der Reaktionspartner bereits in der lösenden Phase (570 ml) enthalten, und zwar in einer Konzentration, die der stöchiometrischen Menge mit einem Überschuss von 5 % entsprach, um den vollständigen Umsatz der Übergangskomponente (30 ml) zu gewährleisten. Die Messungen von Kalorimeterkapazität und den Mischungswärmen wurden bei einem Füllvolumen von 600 ml durchgeführt. Ein PC zeichnete den zeitlichen Verlauf von Temperatur, Spannung und Stromstärke während der Messung auf.

Die Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{M}}H$ reiner Komponenten entspricht der Wärmemenge, die der Mischung bei konstantem Druck ab- oder zuzuführen ist, sodass nach dem Mischungsvorgang gerade wieder die Ausgangstemperatur erreicht wird. Die Messung wird gewöhnlich in einem isobar-isothermen Kalorimeter durchgeführt. Es ergeben sich Werte kleiner null für exotherme und Werte größer null für endotherme Mischungsvorgänge. Mit Hilfe des zuvor beschriebenen isolierten, isobaren Kalorimeters kann über den gemessenen Temperatursprung die mittlere Mischungsenthalpie im Temperaturbereich der Messung bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Wärmekapazität K_{Kal} des Kalorimeters erfolgt die Berechnung nach der Gleichung

$$\Delta_{\text{M}}H = (K_{\text{Kal}} + m_{\text{A}}c_{\text{pA}})(T_{\text{A}} - T_{\text{M}}) + m_{\text{B}}c_{\text{pB}}(T_{\text{B}} - T_{\text{M}}). \quad (8.2)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass am Anfang der Messung Kalorimeter und Lösungs-

mittel A die gleiche Temperatur T_A haben und dass nach Zugabe der Komponente B mit der Temperatur T_B Kalorimeter und Inhalt die Mischungstemperatur T_M annehmen. Wird die Mischungsenthalpie noch auf die Masse der gelösten Komponente B bezogen, erhält man

$$\Delta_M h = \frac{K_{\text{Kal}} + m_A c_{pA}}{m_B} (T_A - T_M) + c_{pB} (T_B - T_M). \quad (8.3)$$

Es wurden die Mischungsenthalpien $\Delta_M h_1$, $\Delta_M h_2$ der Übergangskomponente mit dem Lösungsmittel 1 der abgebenden und dem Lösungsmittel 2 der aufnehmenden Phase in getrennten Versuchen bestimmt. Die Gesamtenthalpie des Stoffübergangs berechnet sich dann nach der Gleichung

$$\Delta_{\text{SÜ}} h = \Delta_M h_2 - \Delta_M h_1. \quad (8.4)$$

Sie entspricht der Wärmemenge, die pro Masseneinheit des übergehenden Stoffs beim Übergang aus der Phase mit dem Lösungsmittel 1 in die Phase mit dem Lösungsmittel 2 freigesetzt wird. Gl. (8.4) gilt freilich nur unter der Bedingung, dass im betrachteten Konzentrationsbereich der Übergangskomponente keine Beeinflussung der anfänglichen Nichtmischbarkeit beider Hauptkomponenten 1 und 2 stattfindet. Für ternäre Stoffsysteme mit ausgeprägter Mischungslücke, wie z. B. die hier vorgestellten, ist diese Voraussetzung jedoch erfüllt.

Am Thermometer kann die Temperatur auf $\delta T = 0,1$ K genau abgelesen werden. Wegen der direkten Proportionalität zwischen Enthalpieänderung ΔH und gemessenem Temperatursprung ΔT beim Mischungsvorgang lässt sich der relative Fehler der Kalorimetermessungen mit $\delta \Delta H / \Delta H = \delta T / \Delta T$ angeben. Er nimmt also mit größeren gemessenen Temperaturänderungen ab. Bei Mischungsvorgängen mit Reaktion wurden Temperaturänderungen von 9 K gemessen, woraus ein relativer Fehler der berechneten Mischungsenthalpie von 1,1 % folgt. Größere Fehler sind bei nichtreaktiven Mischungsvorgängen zu erwarten, die mit einer erheblich kleineren Wärmetönung verbunden sind. Temperaturänderungen von 2 K lassen hier relative Fehler von rund 5 % erwarten.

9 Numerische Untersuchungen

Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zusammen. Ein Teil der Berechnungen berücksichtigt alle möglichen hydrodynamischen Effekte, sofern sie durch die im Kapitel 5 entwickelten Modellgleichungen mit ihren vereinfachenden Annahmen erfasst werden können. Das sind thermisch und solutal getriebene Marangoni- und Dichtekonvektion. Daneben wurden Sensitivitätsuntersuchungen durchgeführt, bei denen ein Instabilitätsmechanismus durch Variation bestimmter Systemeigenschaften unterdrückt wurde. Damit können die verschiedenen Einflüsse auf die Art der auftretenden Konvektionsstrukturen und die zeitliche Entwicklung des Stoffübergangs separiert werden.

9.1 Dichte- und Marangoni-Instabilität

Beim Stoffübergang von Aceton im WAT-System ist in der Austauschrichtung wässrig-organisch Marangonikonvektion, die von Dichtekonvektion in beiden Phasen überlagert ist, experimentell nachgewiesen worden [136]. Nach Tab. 2.2 ist es ein Stoffsystem mit dem Dichtestabilitätsverhalten des Typs II. Die beobachtete grenzflächenspannungsinduzierte Phasengrenzkonvektion folgt den Vorhersagen der Stabilitätstheorie von Sternling und Scriven (Tab. 2.3, S. 26) für dieses Stoffsystem.

Am Beginn der Simulation dieses nichtreaktiven Stoffsystems befinden sich beide Phasen in Ruhe. Es wird eine diffusive Anfangsverteilung $C_A^{\text{aq}}(y)$, $C_A^{\text{org}}(y)$ des Acetons nach den Gleichungen (6.74) mit $t = 1$ s vorgegeben. Die Anfangskonzentrationen $C_{A,0}^{\text{org}}$ und $C_{A,0}^{\text{aq}}$ betragen 0 und 60 g l^{-1} . Als Anfangszeitrittweite wurde $\delta t = 0,001$ s gewählt. Später wurde sie von Hand so weit angepasst, dass die Rechnung noch sicher konvergierte. Bei allen nachfolgend beschriebenen Simulationen wurde in gleicher Weise verfahren. Die Zeitschrittweiten bewegten sich im Bereich von 0,001 bis 0,01 Sekunden. Bild 9.1 zeigt die Konzentrationsverteilung nach 100 s simulierter Problemzeit. Die Dichtekonvektion hat nach dieser Zeit bereits die gesamten Kernphasen des Systems erfasst. Die Konvektionsstrukturen zeigen die für Thermiken charakteristische Verdickung an den Spitzen. Wegen des fortschreitenden Konzentrationsausgleichs zwischen der Spitze, die den ältesten Teil einer Thermik bildet, und der umgebenden Kernphase nehmen Dichteunterschied und Auftriebskraft ab, sodass die Spitze einer Verzögerung unterliegt. Das im Kanal der Thermik schneller nachströmende Fluid wird zurückgestaut und bläht die Thermik auf. Die größte Geschwindigkeit im Kapillarspalt, erkennbar am Pfeil in Bild 9.2, wird erwartungsgemäß an der Phasengrenze angetroffen, weil von hier die beteiligten Instabilitäten ausgehen. Sie beträgt rund 2 cm s^{-1} . Die schnell rotierenden kleinskaligen Rollzellen sorgen für einen intensiven Stoffübergang in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenze, während die in die obere Phase aufsteigenden und in die untere Phase absinkenden Thermiken den Stofftransport in die Kernphasen beschleunigen. Gleichzeitig

wird zwischen den Thermiken frisches Fluid aus den Kernphasen zur Phasengrenze transportiert.

Für Auslegungszwecke ist die Kenntnis des Stoffdurchgangskoeffizienten K von besonderem Interesse. Er ist nach Gl. (3.2), S. 29, als Quotient von Stoffstrom und scheinbarem Konzentrationsgefälle definiert und wird auf eine bestimmte Phase bezogen. Im Folgenden wird der Stoffdurchgangskoeffizient K^{org} in der organischen Phase betrachtet. Das scheinbare Konzentrationsgefälle ist hierbei $|C_{\text{GGW}}^{\text{org}} - C_0^{\text{org}}|$ mit der Anfangskonzentration C_0^{org} der Übergangskomponente in der organischen Phase und ihrer zur Anfangskonzentration der wässrigen Phase gehörigen Gleichgewichtskonzentration $C_{\text{GGW}}^{\text{org}}$. Die Entwicklung von $K_{\text{A}}^{\text{org}}$ von Aceton in der Toluolphase ist für das berechnete Beispiel in Bild 9.3 dargestellt. Zum Vergleich enthält das Diagramm als gestrichelte Linie noch den Stoffdurchgangskoeffizienten, der bei Abwesenheit hydrodynamischer Instabilitäten auftreten würde. Seine Berechnung soll hier kurz dargestellt werden. Aus dem Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze, Gl. (6.73), S. 91, mit $y = 0$, und der Definition von β , Gl. (3.1), S. 29, folgt für die Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta_{\text{A}}^{\text{aq}} = \sqrt{\frac{D_{\text{A}}^{\text{aq}}}{\pi t}} \quad \text{und} \quad \beta_{\text{A}}^{\text{org}} = \sqrt{\frac{D_{\text{A}}^{\text{org}}}{\pi t}}. \quad (9.1)$$

Mit den Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{\text{A}}^{\text{org}}$ und dem Verteilungsgleichgewicht $N_{\text{A}}^{\text{aq/org}}$ erhält man gemäß Gl. (3.3b) den Stoffdurchgangskoeffizienten

$$\frac{1}{K_{\text{A}}^{\text{org}}} = \frac{1}{N_{\text{A}}^{\text{aq/org}} \beta_{\text{A}}^{\text{aq}}} + \frac{1}{\beta_{\text{A}}^{\text{org}}} \quad (9.2)$$

und nach Einsetzen von (9.1) schließlich

$$\frac{1}{K_{\text{A}}^{\text{org}}} = \sqrt{\pi t} \left(\frac{1}{N_{\text{A}}^{\text{aq/org}} \sqrt{D_{\text{A}}^{\text{aq}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{A}}^{\text{org}}}} \right). \quad (9.3)$$

Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten sind bei konstanten Materialeigenschaften (Diffusionskoeffizienten, Verteilungsgleichgewicht) unabhängig von der Konzentration der Übergangskomponente und folglich auch von der Triebkraft des Vorgangs (Konzentrationsdifferenz). Sie sind vielmehr abhängig vom Alter t der Phasengrenze. Zwischen β bzw. K und t besteht die Proportionalität

$$K, \beta \sim 1/\sqrt{t}. \quad (9.4)$$

Über den kurzen Zeitraum von rund einer zwanzigstel Sekunde nach Beginn der Simulation findet der Stoffaustausch zwischen beiden Phasen durch Diffusion statt; der Stoffdurchgangskoeffizient folgt der analytischen Lösung des diffusiven Ausgleichsvorgangs (gestrichelte Linie in Bild 9.3). Fluktuationen, denen die Gitterwerte der Transportgrößen aufgrund der endlichen Rechengenauigkeit des Computers unterliegen, werden dabei verstärkt, bis es zur Anfachung der Instabilität in Form makroskopischer Konvektion

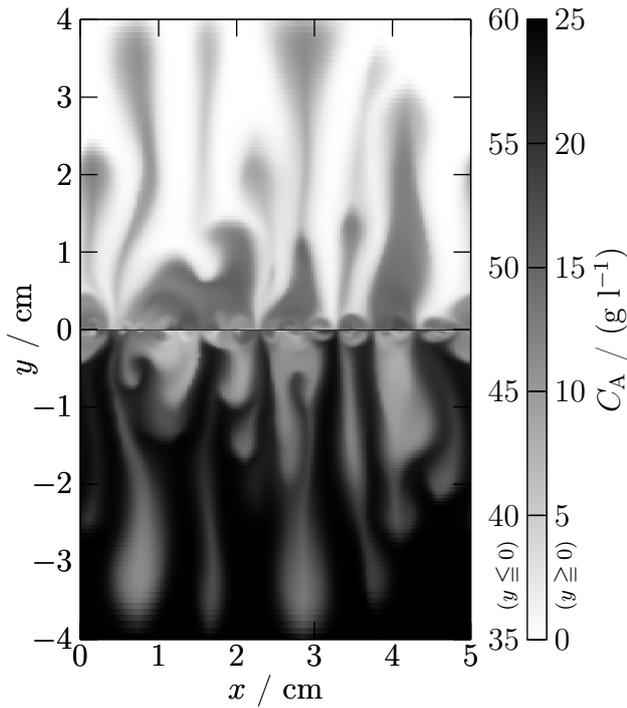


Bild 9.1: Berechnete Konzentrationsverteilung des Acetons im WAT-System nach $t = 100$ s, Übergangsrichtung wässrig (unten) \rightarrow organisch, Anfangskonzentration $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$

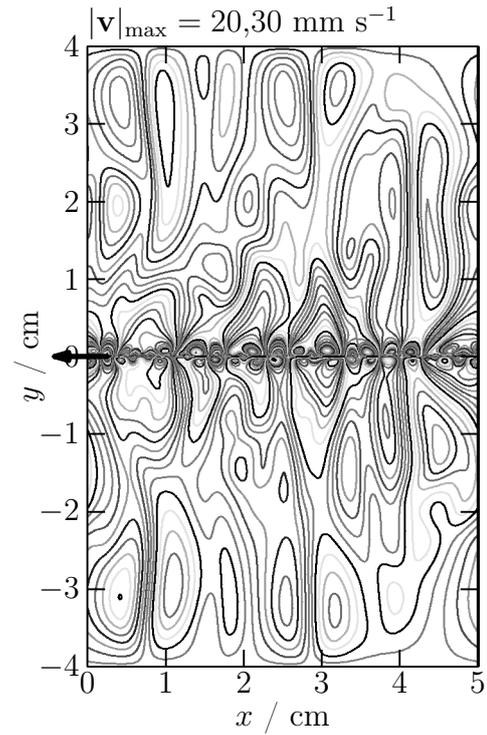


Bild 9.2: Korrespondierendes Stromfunktionsfeld Ψ und größte Geschwindigkeit (Pfeil), Gitterauflösung: $\delta x = 0,391 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{min}} = 0,042 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{max}} = 1,64 \text{ mm}$

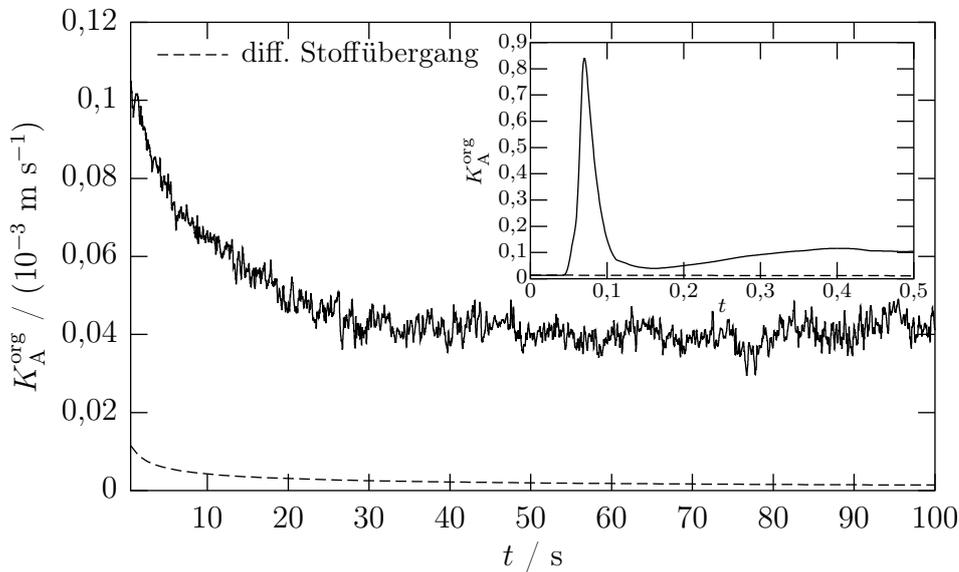


Bild 9.3: Zeitliche Entwicklung des toluolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten K_A^{org} des Acetons, vergrößerter Abschnitt $0 \leq t \leq 0,5 \text{ s}$ im kleinen Diagramm, WAT-System, Übergangsrichtung wässrig \rightarrow organisch, $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$

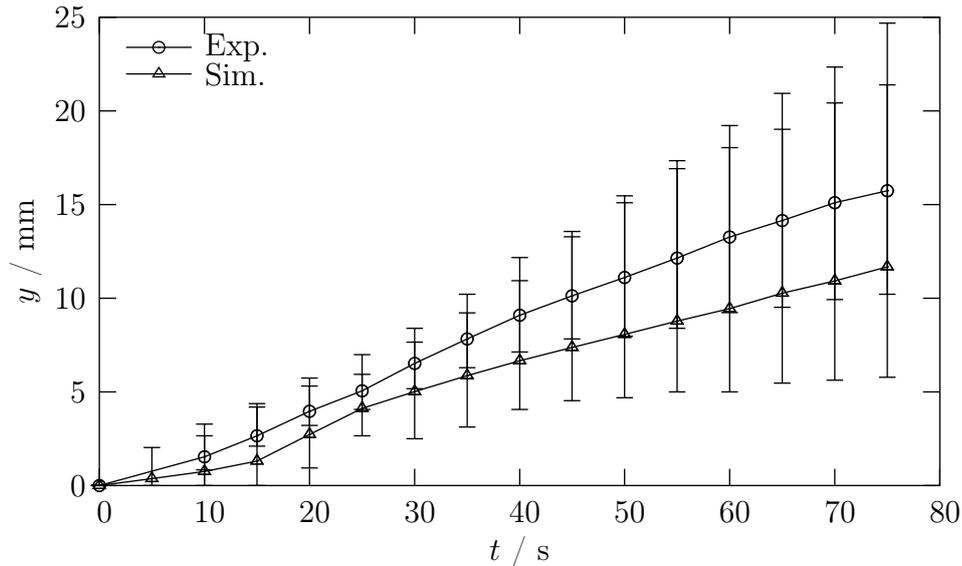


Bild 9.4: Länge der Thermiken in der Cyclohexanphase (gemittelt), Gegenüberstellung von Simulation und Experiment, reaktionsfreier Übergang von Essigsäure im WEC-System, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$

kommt. Diese ist mit einem sprunghaften Anstieg des Stoffdurchgangskoeffizienten auf das 50fache jenes Werts verbunden, der bei diffusivem Stoffaustausch zwischen stabilen Phasen zu erwarten wäre.

Das globale Maximum von K_A^{org} wird noch während der ersten halben Drehung der entstehenden Rollzellen erreicht, indem frisches Fluid von der der Phasengrenze abgewandten Seite der Rollzellen auf die der Phasengrenze zugewandte Seite bewegt wird. Der Konzentrationsgradient erreicht in diesem Augenblick seinen zeitlichen Maximalwert, da die Fluidpartikel, die mit jeder weiteren Umdrehung der Rollzellen herangeführt werden, bereits mit der Phasengrenze Kontakt hatten und den Gradienten wieder abschwächen. In der Folge fällt K_A^{org} deshalb wieder steil auf das rund sechsfache des diffusiven Vergleichswerts ab, um im weiteren Verlauf um einen relativ konstanten Mittelwert einzuschwingen. Anhand des Vergleichs mit dem theoretischen Verlauf des diffusiven Stoffübergangs kann man erkennen, wie die Phasengrenzkonvektion für die ständige Erneuerung der Phasengrenzfläche sorgt und den Stoffdurchgangskoeffizienten auf einem hohen Niveau hält.

Das Wachstum von Thermiken wurde anhand des nichtreaktiven WEC-Systems, Abschn. 8.2, untersucht. Sein Dichtestabilitätsverhalten entspricht dem Typ I (Tab. 2.2). Essigsäure wurde in der Cyclohexanphase mit einer Konzentration von 30 g l^{-1} vorgelegt und der Übergang in die wässrige Phase simuliert. Die gemittelte Länge der Thermiken in der oberen, organischen Phase ist in Bild 9.4 über der Zeit für Simulation und Experiment aufgetragen. Wie beim Experiment beobachtet man zu Beginn der Simulation eine beschleunigte Längenzunahme der Thermiken, während nach längerer Simulationszeit die Wachstumsgeschwindigkeit wieder abnimmt.

Die Diskrepanz in den Wachstumsgeschwindigkeiten bei Experiment und Simulation

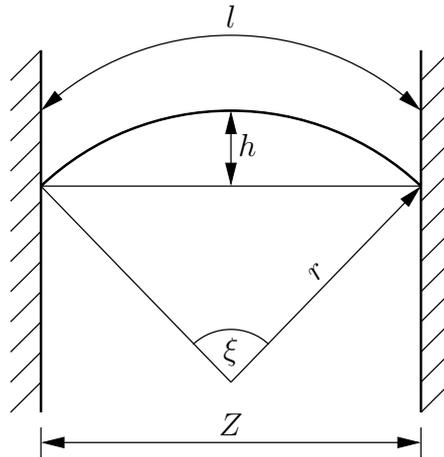


Bild 9.5: Geometrische Verhältnisse an einer kreisbogenförmig ausgelenkten Phasengrenze

ist auf die Eigenschaften des verwendeten Modells zurückzuführen, insbesondere auf die Annahme einer ebenen Phasengrenze. Abhängig von den Benetzungseigenschaften der Spaltwandung und der Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigphasen bildet sich ein bestimmter Randwinkel zwischen Grenzfläche und Spaltwandung aus. Weicht der Randwinkel vom rechten Winkel ab, kommt es zur Durchbiegung der Phasengrenze und damit zur Vergrößerung der verfügbaren Austauschfläche beim Stofftransport. Die geometrischen Verhältnisse einer kreisbogenförmig ausgelenkten Phasengrenzfläche sind in Bild 9.5 schematisch dargestellt. Die x -Achse ist normal zur Bildebene orientiert, die Auslenkung erfolgt in y -Richtung um den Betrag h . Am Kreisbogen gelten für die Auslenkung h und die Bogenlänge l folgende Beziehungen:

$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{Z^2}{4}}, \quad (9.5)$$

$$l = r\xi. \quad (9.6)$$

Daraus kann für das Verhältnis von Bogenlänge l zu Spaltweite Z in Abhängigkeit von der dimensionslosen Auslenkung h/Z die Gleichung

$$\frac{l}{Z} = f\left(\frac{h}{Z}\right) = \left[\left(\frac{h}{Z}\right) + \frac{1}{4\left(\frac{h}{Z}\right)} \right] \arcsin \frac{1}{\left[\left(\frac{h}{Z}\right) + \frac{1}{4\left(\frac{h}{Z}\right)} \right]} \quad (9.7)$$

abgeleitet werden. Im Kapillarspalt ist l/Z gleich dem Verhältnis der Größe der Phasengrenzfläche im deformierten zur Größe im ebenen Zustand. Den funktionellen Zusammenhang von l/Z und h/Z zeigt Bild 9.6. Die dargestellte Kurve erstreckt sich über den Bereich von der ebenen Phasengrenze bei $h/Z = 0$ bis zur halbkreisförmig deformierten Phasengrenze bei $h/Z = 0,5$. Eine Auslenkung um ein Drittel der Spaltweite vergrößert die Phasengrenzfläche um ca. 30 %. In erster Näherung ist der Zusammenhang zwischen Stoffstrom und Austauschfläche linear, sodass ein Anstieg des Stoffstroms von gleicher Größenordnung zu erwarten ist. Infolge des erhöhten Stoffstroms sollte es zu verstärkter Konvektion mit schnelleren Thermiken kommen.

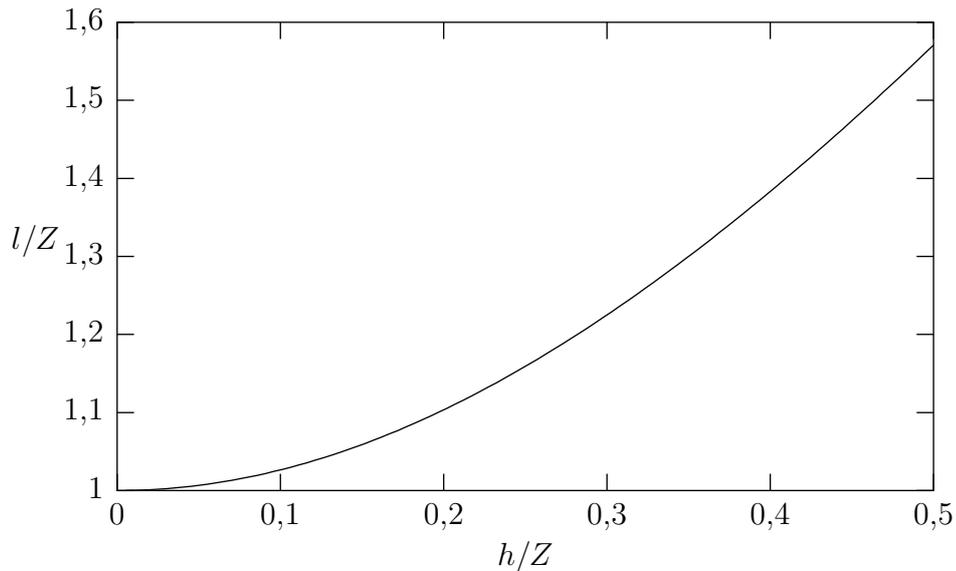


Bild 9.6: Zusammenhang zwischen dimensionsloser Bogenlänge l/Z und Auslenkung der Phasengrenze h/Z

9.2 Reine Marangonikonvektion

In diesem Abschnitt wird der fiktive Fall abwesender Schwerkraft, wie er bei Raumflügen oder bei Betrieb des Kapillarspalts in horizontaler Lage auftreten würde, betrachtet. Durch Nullsetzen der Erdbeschleunigung g wird die dichtegetriebene Instabilität bei der Berechnung ausgeschlossen. Die übrigen Stoffdaten, Rand- und Anfangsbedingungen werden unverändert vom zuvor behandelten WAT-System übernommen.

Die Entwicklung der Konvektion ist in der Bildfolge 9.7 dargestellt. Die Konzentrationsfelder wurden als synthetische Schattenbilder durch Anwendung des Operators $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ (s. Abschn. 6.5) auf die Konzentrationsverteilung visualisiert. Die Konvektion organisiert sich in Rollzellen, die auch bei realen grenzflächenspanungsgetriebenen Vorgängen beobachtet werden. Zum Vergleich sei deshalb auf Bild 4.7, S. 43, verwiesen. Obwohl es sich dabei nicht um das gleiche Stoffsystem wie in der Simulation handelt, sind die Konvektionsstrukturen dieses dichtestabilen, von grenzflächenspanungsinduzierter Konvektion geprägten Stoffübergangs denen des simulierten Vorgangs sehr ähnlich.

Bild 9.8 stellt die zeitlichen Verläufe des Stoffdurchgangskoeffizienten bei Stoffübergang mit und ohne Schwerkrafteinfluss einander gegenüber. Außerdem ist noch der Verlauf bei Abwesenheit jeglicher Konvektion eingezeichnet. Im Zeitintervall bis zu einer halben Sekunde nach Simulationsbeginn ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den Vorgängen mit und ohne Schwerkrafteinfluss erkennbar. Danach allerdings nehmen bei rein grenzflächenspanungsgetriebener Konvektion der mittlere Stoffdurchgangskoeffizient sowie die Amplitude seiner zeitlichen Schwankungen rasch ab. Er schwingt sich auf den 10fachen Wert des diffusiven Vergleichsvorgangs ein, während er bei überlagerter Dichtekonvektion noch einmal um das 2- bis 3fache erhöht ist. Der für reine Marangonikonvektion ermittelte Erhöhungsfaktor von 10 stimmt gut mit experimentell gefundenen

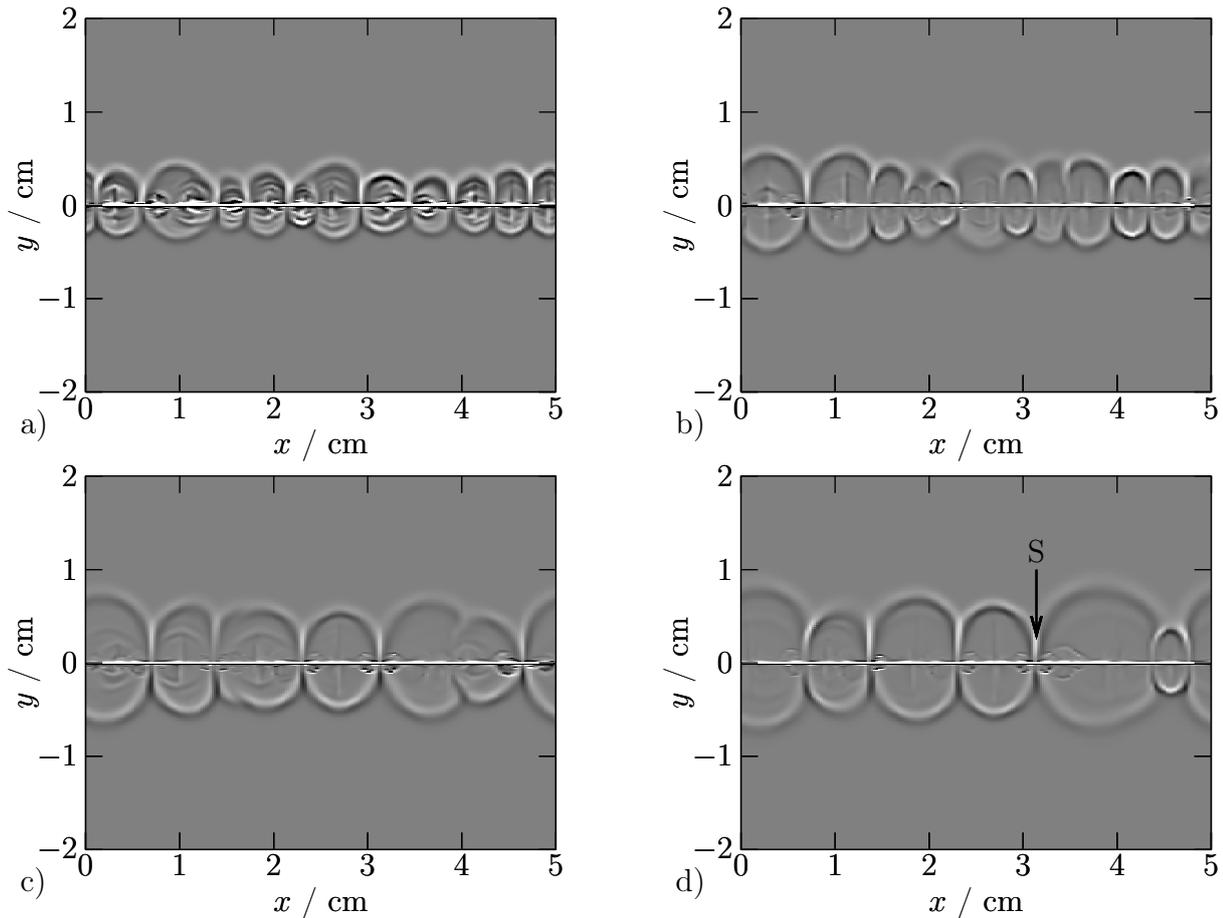


Bild 9.7: Synthetische Schattenbilder eines simulierten Stoffübergangs mit reiner Marangonikonvektion ($g = 0$), WAT-System, Übergangsrichtung wässrig (unten) \rightarrow organisch, Anfangskonzentration $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$, a) 10 s, b) 40 s, c) 70 s, d) 100 s nach Simulationsbeginn, Staupunkt S, $Z = 1 \text{ mm}$, Ausschnitt aus dem $5 \times 8 \text{ cm}^2$ großen Rechengebiet, Gitterauflösung: $\delta x = 0,391 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{min}} = 0,042 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{max}} = 1,64 \text{ mm}$

Werten anderer Autoren, z. B. [136], überein. Ursache für die schnellere Abnahme des Stoffdurchgangskoeffizienten bei reiner Marangonikonvektion ist die Größenzunahme der Rollzellen im Verlauf des Stoffübergangs, die mit der Verringerung der Anzahl von Staupunkten – ein Vertreter wurde in Bild 9.7d mit „S“ gekennzeichnet – einhergeht.

Dieses Phänomen soll anhand von Bild (9.9), das die Strömungsvorgänge im Innern einer Rollzelle zeigt, erläutert werden. Am Staupunkt (S) erreicht frisches Fluid aus beiden Phasen die Phasengrenzfläche. Der Staupunkt stellt eine Bildungszone für die Phasengrenze dar, weil hier Fluidpartikel aus dem Innern der Phasen in Kontakt treten und neue Phasengrenzelemente entstehen lassen. Am Staupunkt verschwindet die normale Geschwindigkeitskomponente, die herangeführten Fluidpartikel werden verzögert und nachfolgend in tangentialer Richtung entlang der Phasengrenze beschleunigt. Auf ihrem Weg in Richtung Verschluckungszone (V) stehen die Fluidpartikel miteinander

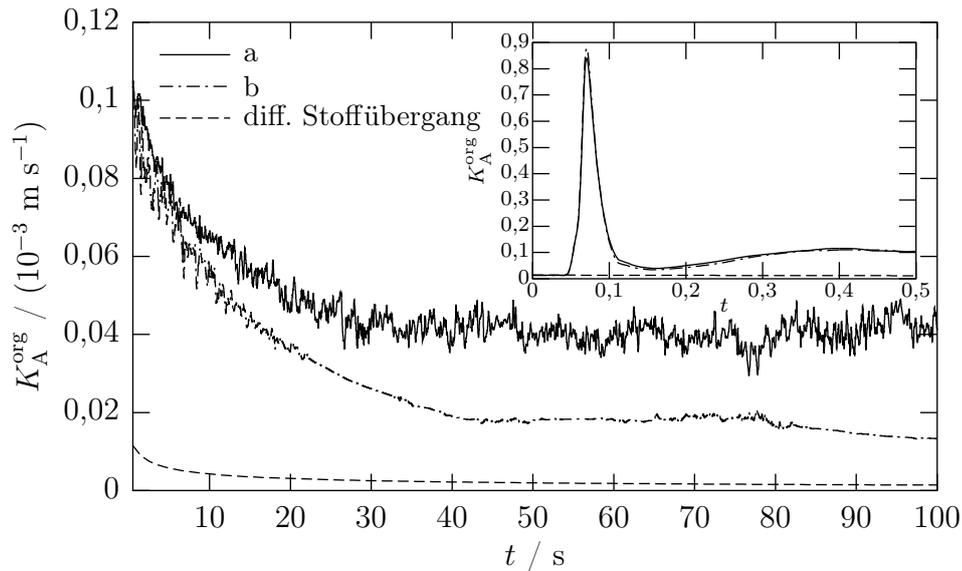


Bild 9.8: Toluolseitiger Stoffdurchgangskoeffizient K_A^{org} des Acetons bei a) gleichzeitiger Dichte- und Marangonikonvektion und b) reiner Marangonikonvektion ($g = 0$), WAT-System, Übergangsrichtung wässrig \rightarrow organisch, $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$

im Stoffaustausch. In der Verschluckungszone wird die Phasengrenze schließlich zerstört, indem sich die Fluidpartikel beider Phasen wieder voneinander trennen und ins Innere der Rollzelle geführt werden. Über den Zeitraum von der Bildung eines Phasengrenzelements im Staupunkt und seiner Zerstörung in der Verschluckungszone nimmt sein Stoffdurchgangskoeffizient stetig ab [s. Gl. (9.4)]. An den Staupunkten nehmen die Rollzellen ständig Flüssigkeit in sich auf, sodass ihre vertikale Ausdehnung wächst. Gleichzeitig wird der Zustrom aus den Phasen in Richtung Phasengrenze, der zwei Rollzellen voneinander trennt, instabil und bricht schließlich zusammen. Dadurch löst sich der zugehörige Staupunkt auf und benachbarte Rollzellen verschmelzen miteinander zu einer größeren Rollzelle. Dieser Vorgang ist z. B. in Bild 9.11b bei $x = 4 \text{ cm}$ zu sehen. Mit dem Sterben der Staupunkte, an denen Phasengrenze gebildet wird, wächst die durchschnittliche Lebensdauer der Phasengrenze und der mittlere Stoffdurchgangskoeffizient nimmt ab.

Wie der Vergleich mit der reinen Marangonikonvektion in Bild 9.11 zeigt, geben die Rollzellen bei überlagerter Dichtekonvektion einen Teil des zuvor aufgenommenen Fluids wieder an die Umgebung ab. Der Abtransport erfolgt innerhalb der Thermiken, die von den Rollzellen ausgehend in die Phasenkerne aufsteigen (Bild 9.10). Dadurch wird die Größenzunahme der Rollzellen unterbrochen und die kleinskalige Rollzellenstruktur bleibt erhalten. Aus der größeren Zahl von Bildungszonen resultiert ein höherer mittlerer Stoffdurchgangskoeffizient.

Pertler u. a. [89] machten bei Laborexperimenten an Stoffsystemen mit Marangonikonvektion die Beobachtung, dass sich am Übergang zwischen der von Konvektion erfassten Schicht und der Kernphase ein steiler Konzentrationsgradient befindet, der mit zunehmender Dicke dieser Schicht immer weiter von der Phasengrenze in die Kernphase hinein verschoben wird. Innerhalb der Rollzellen, die diese sog. Vermischungsschicht bilden, wer-

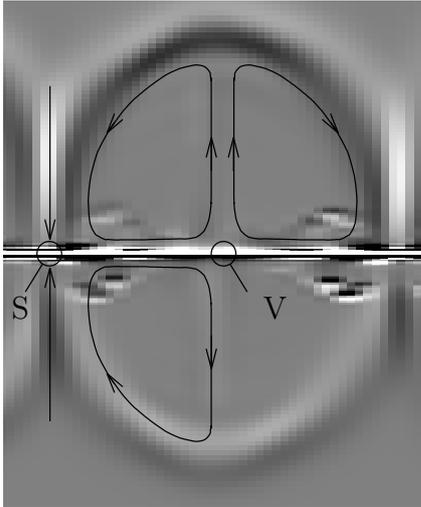


Bild 9.9: Strömung in einer Rollzelle, Staupunkt (S) = Bildungszone und Verschluckungszone (V) der Phasengrenze, vergrößerte Darstellung der von Linie A–A geschnittenen Rollzelle in Bild 9.11b

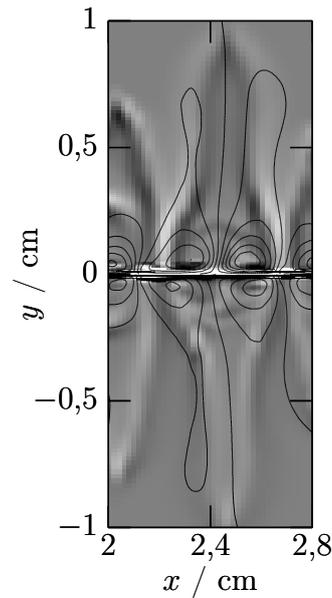


Bild 9.10: Rollzelle mit Thermiken, synth. Schattenbild mit Stromlinien, WAT-System nach $t = 21$ s, Übergangsrichtung wässrig \rightarrow organisch, $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$

den dagegen nur kleine oder verschwindende Konzentrationsgradienten angetroffen. Über den Konzentrationsverlauf und die Art und Weise des Stofftransports in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenze ließen sich jedoch nur Vermutungen anstellen, weil dieser Bereich aufgrund des Meniskus, den die Phasengrenze mit der Glaswandung bildete, von der Visualisierung oder Vermessung mit Hilfe optischer Methoden ausgeschlossen war.

Auskunft hierüber kann man mit Hilfe der Simulation erhalten. Bild 9.12 zeigt vertikale Konzentrationsprofile $C_A(y)$, die sich nach 70 s Simulationszeit bei abwesender Schwerkraft im Bereich der Phasengrenze eingestellt haben, wobei zwei repräsentative Linien die Phasengrenze im Zentrum einer Rollzelle (Linie A–A, Bild 9.11) und an einem Staupunkt (Linie B–B) schneiden. Die berechneten Profile weisen neben den Konzentrationsgradienten an den Außenrändern der Vermischungszonen auch solche zu beiden Seiten der Phasengrenze auf. Sie offenbaren die Existenz diffusiver Unterschichten, die die Vermischungszonen von der Phasengrenze trennen. Innerhalb der Rollzelle ist der Konzentrationsverlauf nahezu ausgeglichen. Die phasengrenznormale Geschwindigkeitskomponente ist an der Phasengrenze null, sodass der Stofftransport in Normalenrichtung durch Diffusion bewerkstelligt werden muss. Der Konzentrationsabfall erfolgt jedoch über eine kürzere Strecke, weil die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht durch das aus den Kernphasen herangeführte Fluid verkleinert wird. Daraus ergibt sich ein messbar größerer Stoffstrom als beim Stoffübergang in ruhenden Phasen. Tatsächlich liegen, wie man dem vergrößerten Ausschnitt in Bild 9.12 entnehmen kann, an der Phasengrenze

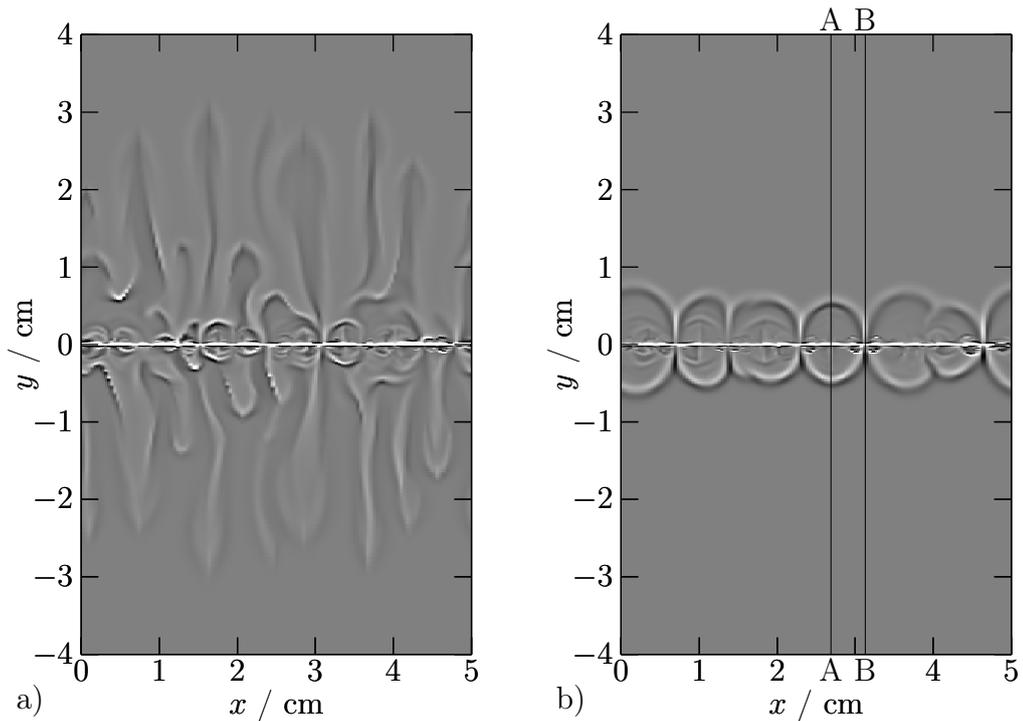


Bild 9.11: Synth. Schattenbilder bei $t = 70$ s, WAT-System, Übergangsrichtung wässrig (unten) \rightarrow organisch, Anfangskonzentration $C_{A,0}^{aq} = 60 \text{ g l}^{-1}$, a) Phasengrenzkonvektion von Dichtekonvektion überlagert, b) reine Marangonikonvektion ($g = 0$), Gitterauflösung: $\delta x = 0,391 \text{ mm}$, $\delta y_{\min} = 0,042 \text{ mm}$, $\delta y_{\max} = 1,64 \text{ mm}$

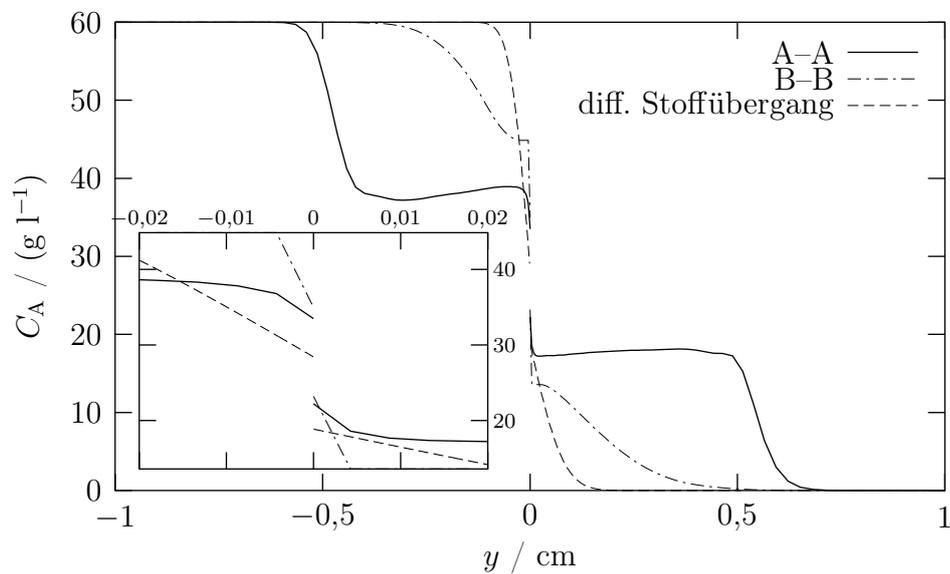


Bild 9.12: Vertikale Konzentrationsprofile $C_A(y)$ entlang den Linien A–A und B–B in Bild 9.11b, vergrößerter Ausschnitt $-0,02 \text{ mm} \leq y \leq 0,02 \text{ mm}$ im kleinen Diagramm

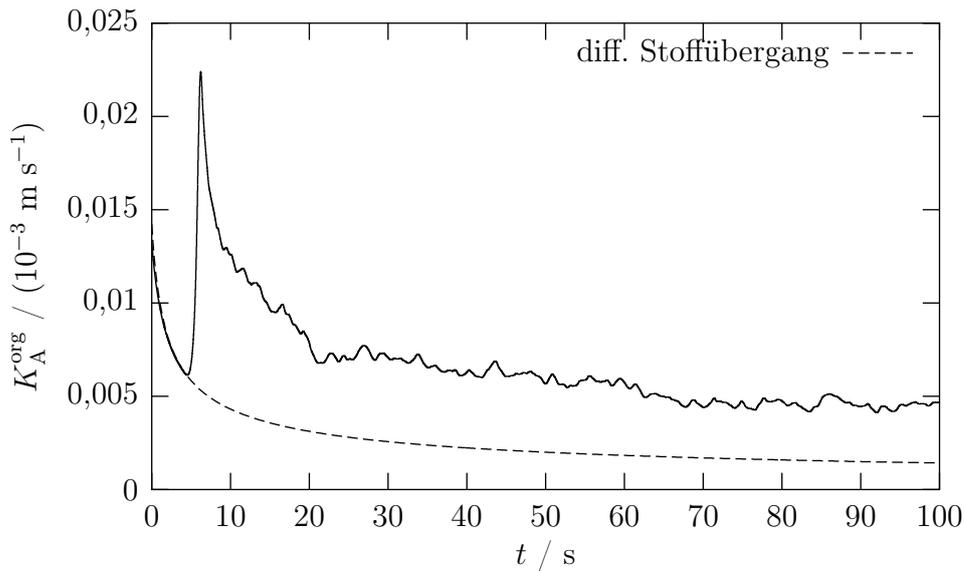


Bild 9.13: Toluolseitiger Stoffdurchgangskoeffizient K_A^{org} bei Austauschrichtung organisch \rightarrow wässrig, WAT-System, $C_{A,0}^{\text{org}} = 60 \text{ g l}^{-1}$

bei Konvektion wesentlich steilere Konzentrationsgradienten vor als beim hypothetischen Fall des Stoffübergangs ohne Phasengrenzkonvektion.

Bei entgegengesetzter, dichtestabiler Übergangsrichtung organisch-wässrig sollte nach der Sternling-Scriven-Theorie keine Phasengrenzkonvektion hervorgerufen werden (s. Abschn. 8.1). Dennoch ist im Experiment Phasengrenzkonvektion zu beobachten [89]. Auch bei Nachrechnung des Systems ist in dieser Übergangsrichtung schwache Phasengrenzkonvektion nachweisbar. Sie setzt deutlich später ein – K_A^{org} steigt erst nach ungefähr 4 s sichtbar an (Bild 9.13) – und klingt auch vergleichsweise schnell ab. Außerdem liegt der Maximalwert von K_A^{org} nur etwa beim 4fachen des diffusiven Vergleichsvorgangs. Im weiteren Verlauf der Simulation schwankt K_A^{org} weniger um den mittleren Wert als in der anderen Übergangsrichtung, was auf eine insgesamt ruhigere Phasengrenze hinweist. Die horizontale Geschwindigkeitskomponente erreicht an der Phasengrenze Maximalwerte in der Größenordnung von 1 cm s^{-1} . Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten anderer Autoren am gleichen Stoffsystem, bei gleicher Anfangskonzentration und Übergangsrichtung [136]. Nach 100 s hat sich K_A^{org} auf einen Wert eingepegelt, der nur etwa ein Drittel des bei umgekehrter Übergangsrichtung und $g = 0$ berechneten Werts ausmacht, obwohl die treibende Konzentrationsdifferenz Triebkraft nach Gl. (9.8), S. 140, rund 1,5fach größer ist. Wie die Bildserie 9.14 zeigt, hat sich die Rollzellenstruktur bereits 20 s nach dem Kontakt der Phasen durch Vereinigung der Zellen im Wesentlichen aufgelöst. Die damit verbundene rasche Abnahme der Zahl von Bildungszonen – nach 100 s ist im abgebildeten Ausschnitt keine mehr sichtbar – führt zu dem zuvor dargestellten Nachlassen des Stoffdurchgangskoeffizienten.

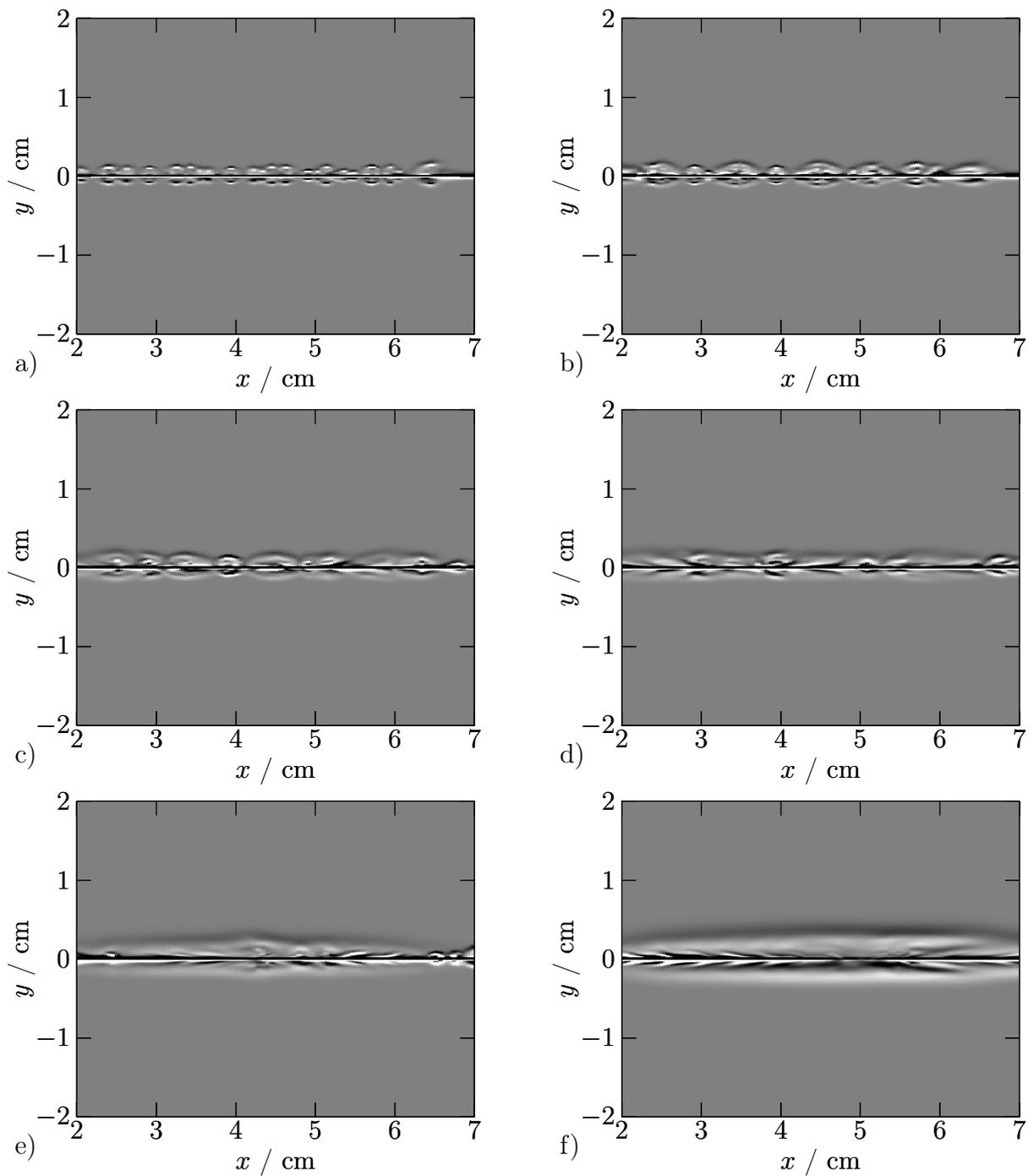


Bild 9.14: Entwicklung der Phasengrenzkonvektion bei Austauschrichtung organisch \rightarrow wässrig, WAT-System, $C_{A,0}^{\text{org}} = 60 \text{ g l}^{-1}$, a) 7,5 s, b) 10 s, c) 15 s, d) 20 s, e) 40 s, f) 100 s, Ausschnitt aus dem $8 \times 8 \text{ cm}^2$ großen Rechengebiet, Gitterauflösung: $\delta x = 0,57 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{min}} = 0,032 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{max}} = 1,63 \text{ mm}$

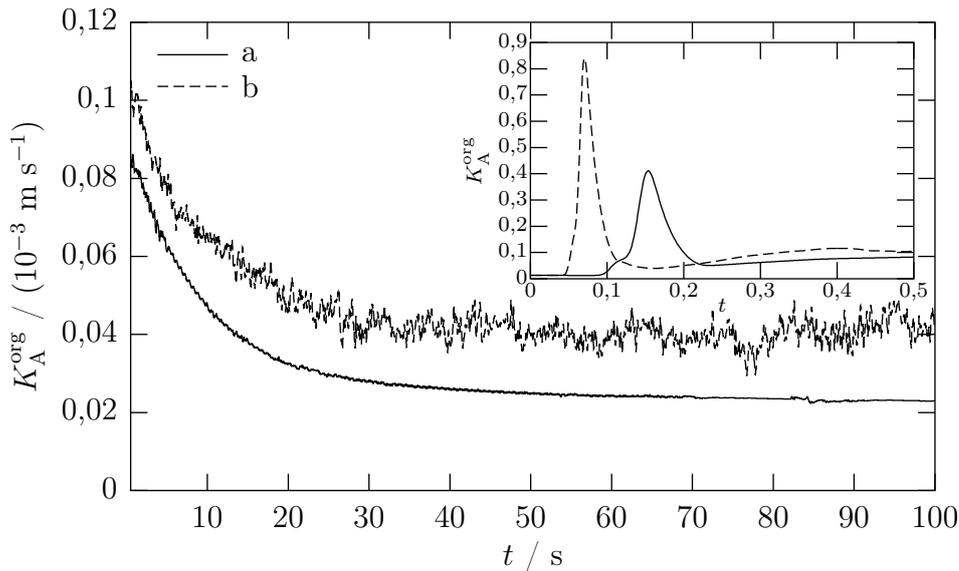


Bild 9.15: Einfluss der Anfangskonzentration des Acetons in der wässrigen Phase des WAT-Systems auf den toluolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten K_A^{org} , a) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$, b) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$, Übergangsrichtung wässrig (unten) \rightarrow organisch

9.3 Einfluss der Konzentration der Übergangskomponente auf den Stoffübergang

Während beim diffusiven Stoffaustausch die Stoffübergangs-/Stoffdurchgangskoeffizienten von der angelegten Triebkraft unabhängig sind, ist es interessant zu ermitteln, ob eine solche Abhängigkeit bei Beteiligung von Grenzflächen- und Dichteinstabilitäten besteht. Zu diesem Zweck wurde die Anfangskonzentration des Acetons in der abgebenden, wässrigen Phase variiert. In Bild 9.15 sind die Verläufe des toluolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen dargestellt. In beiden Fällen war die Anfangskonzentration des Acetons in der aufnehmenden, organischen Phase null. Daraus ergibt sich für den Fall b eine 4-mal so große Triebkraft wie für den Fall a.

Anhand von Bild 9.15 kann man erkennen, dass die Erhöhung der Triebkraft zu größeren Werten des Stoffdurchgangskoeffizienten und größeren Amplituden seiner zeitl. Schwankungen führt. Diese Zunahme wird durch intensivere Phasengrenzkonvektion verursacht, die sich in höheren Strömungsgeschwindigkeiten an der Phasengrenze äußert. Bild 9.16 zeigt die zeitl. Verläufe der größten Geschwindigkeit, die bei beiden Fällen stets an der Phasengrenze auftrat. Zu dieser und den folgenden Darstellungen der Maximalgeschwindigkeit sei angemerkt, dass die Geschwindigkeitswerte zusammen mit den Strömungsfeldern in größerem Abstand als die Zeitschrittweite der Simulation gespeichert wurden, weshalb der abgebildete zeitliche Verlauf den tatsächlich simulierten nicht vollständig wiedergibt. Größere Geschwindigkeiten sind mit kürzeren Erneuerungszyklen der Phasengrenze und größeren Stoffdurchgangskoeffizienten verbunden.

Eine weitere Variationsmöglichkeit ist durch die Wahl des Konzentrationsniveaus bei

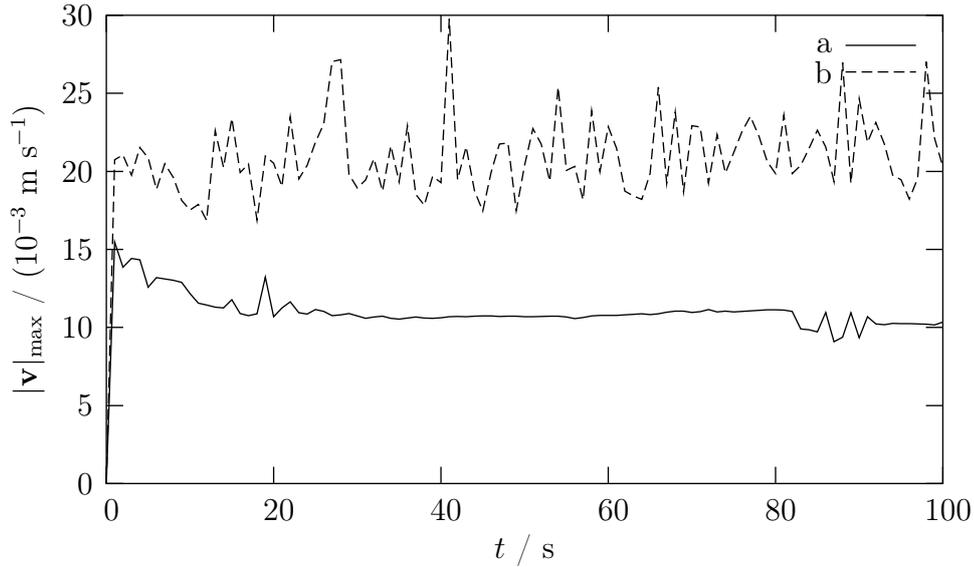


Bild 9.16: Maximalgeschwindigkeiten im Rechengebiet bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen, a) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$, b) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 60 \text{ g l}^{-1}$, WAT-System, Übergangsrichtung wässrig \rightarrow organisch

gleicher anfänglicher Triebkraft gegeben. In der wässrigen Phase wird die Triebkraft nach der Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta C_{A,0}^{\text{aq}} &= C_{A,\text{GGW}}^{\text{aq}} - C_{A,0}^{\text{aq}} \\ &= N_A^{\text{aq/org}} C_{A,0}^{\text{org}} - C_{A,0}^{\text{aq}} \end{aligned} \quad (9.8)$$

aus den Anfangskonzentrationen $C_{A,0}^{\text{org}}$ und $C_{A,0}^{\text{aq}}$ beider Phasen und dem Verteilungskoeffizienten $N_A^{\text{aq/org}}$ berechnet. Soll die Anfangskonzentration $C_{A,0}^{\text{aq}}$ in der abgebenden, hier der wässrigen Phase verändert werden, muss die Anfangskonzentration $C_{A,0}^{\text{org}}$ in der aufnehmenden, organischen Phase zur Einstellung derselben Triebkraft wie im Vergleichsfall entsprechend angepasst werden. Mit Hilfe von (9.8) erhält man die Formel

$$C_{A,0,b}^{\text{org}} = C_{A,0,a}^{\text{org}} + \frac{C_{A,0,b}^{\text{aq}} - C_{A,0,a}^{\text{aq}}}{N_A^{\text{aq/org}}} \quad (9.9)$$

zur Berechnung der gesuchten Konzentration $C_{A,0,b}^{\text{org}}$ aus den bekannten Konzentrationen $C_{A,0,a}^{\text{aq}}$, $C_{A,0,a}^{\text{org}}$ und $C_{A,0,b}^{\text{aq}}$ zweier Fallbeispiele a und b. Sie gilt nur bei Annahme eines konstanten Verteilungskoeffizienten $N_A^{\text{aq/org}}$ im untersuchten Konzentrationsbereich.

Es wurden zwei Simulationen auf unterschiedlichem Konzentrationsniveau durchgeführt, wobei die Anfangstriebkraft in der wässrigen Phase jeweils auf $\Delta C_{A,0}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$ eingestellt wurde. Die Anfangskonzentrationen des Acetons in der wässrigen Phase betragen $C_{A,0,a}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$ und $C_{A,0,b}^{\text{aq}} = 150 \text{ g l}^{-1}$. Mit $N_A^{\text{aq/org}} = 1,51$ ergaben sich daraus die Anfangskonzentrationen $C_{A,0,a}^{\text{org}} = 0 \text{ g l}^{-1}$ und $C_{A,0,b}^{\text{org}} = 89,52 \text{ g l}^{-1}$ in der organischen Phase. Die ermittelten Verläufe des toluolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten sind in

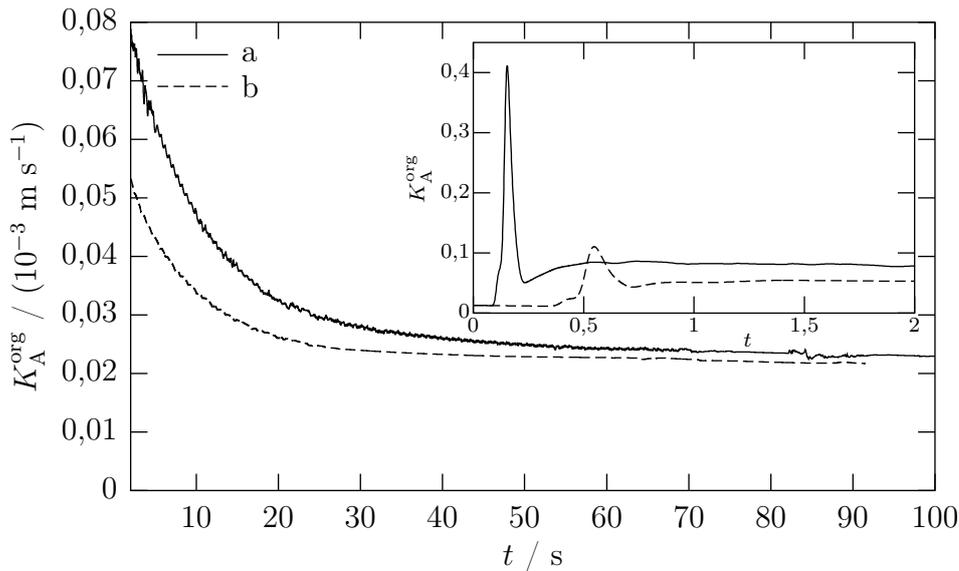


Bild 9.17: Einfluss des Konzentrationsniveaus auf den toluolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten K_A^{org} im WAT-System bei gleicher Anfangstriebkraft $\Delta C_{A,0}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$, $N_A^{\text{aq/org}} = 1,51$, a) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$, b) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 150 \text{ g l}^{-1}$

Bild 9.17 dargestellt. Um die Berechnungsergebnisse beider Simulationen vergleichbar zu halten, wurden gleiche Werte für jene Stoffeigenschaften verwendet, die aufgrund der Boussinesq-Approximation unveränderlich sind. Von konzentrationsbedingten Änderungen waren somit nur die Dichte und die Grenzflächenspannung, also Größen, die für die Ausbildung der hydrodynamischen Instabilitäten unmittelbar verantwortlich sind, betroffen. Man erkennt, dass durchaus eine Abhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten vom Konzentrationsniveau des simulierten Vorgangs besteht. Ein Blick auf die Maximalgeschwindigkeiten (Bild 9.18) verrät, dass der Stoffübergang auf dem höheren Konzentrationsniveau von weniger intensiver Phasengrenzkonvektion begleitet ist, weshalb auch kleinere Stoffdurchgangszahlen ermittelt werden. Dieses Ergebnis lässt sich folgendermaßen erklären: Die Stärke der Phasengrenzkonvektion und die damit verbundenen Tangentialgeschwindigkeiten an der Phasengrenze werden von den Grenzflächenspannungsgradienten entlang der Phasengrenze bestimmt. Im Allg. ist der Zusammenhang zwischen Konzentration C und Grenzflächenspannung σ nichtlinear, und zwar dergestalt, dass die Änderung $|\partial\sigma/\partial C|$ mit zunehmender Absolutkonzentration der Übergangskomponente immer kleiner wird (s. Bild 8.3, S. 117, im Fall des hier verwendeten Stoffsystems). Deshalb erzeugen gleiche Konzentrationsgradienten bei höheren Absolutkonzentrationen kleinere Grenzflächenspannungsgradienten und folglich auch kleinere Strömungsgeschwindigkeiten an der Phasengrenze. Der Zusammenhang zwischen Dichte und Konzentration ist im Bereich der hier verwendeten Konzentrationen dagegen nahezu linear (s. Bild 8.4, S. 118), sodass der Einfluss des Konzentrationsniveaus auf die Dichtegradienten und die Stärke der Dichtekonvektion zu vernachlässigen ist.

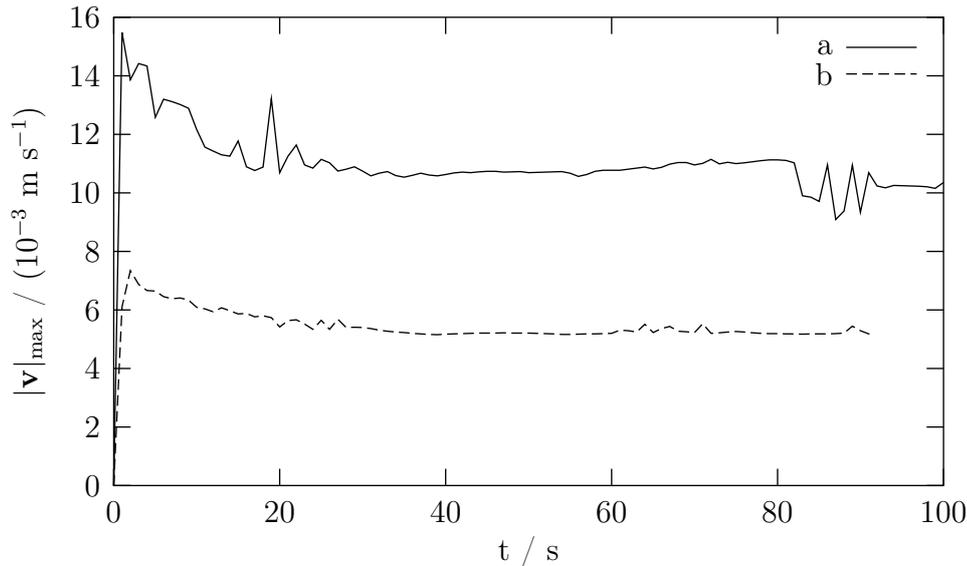


Bild 9.18: Maximalgeschwindigkeiten im Rechengebiet, a) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 15 \text{ g l}^{-1}$, b) $C_{A,0}^{\text{aq}} = 150 \text{ g l}^{-1}$

9.4 Thermische Effekte

Der Stoffübergang ist auch ohne chemische Umwandlung der Übergangskomponente wegen der auftretenden Mischungswärmen mit einer Enthalpieänderung verbunden. Aufgrund der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung bestehen lokale Änderungen aus einem solutalen und einem thermischen Anteil. Um das Verhältnis beider Anteile abzuschätzen, wurden in Bild 9.19 die betragsmäßig größten solutalen und thermischen Grenzflächenspannungsgradienten, welche aus den gespeicherten Konzentrations- und Temperaturfeldern extrahiert wurden, über der Zeit aufgetragen. Die horizontalen Temperatur- und Konzentrationsableitungen $\partial T / \partial x$ und $\partial C_A^{\text{aq}} / \partial x$ an der Phasengrenze wurden zu diesem Zweck mit den konzentrationsabhängigen Koeffizienten $\partial \sigma / \partial C_A^{\text{aq}}$ und $\partial \sigma / \partial T$ multipliziert. Es handelt sich bei der Darstellung um den exothermen Übergang von Aceton aus der Toluol- in die wässrige Phase.

Die größten Grenzflächenspannungsgradienten werden erwartungsgemäß bei einsetzender Instabilität angetroffen. Der thermische Anteil ist in diesem Stoffsystem um eine Größenordnung kleiner als der solutale Anteil, was frühere theoretische [85, 87] und experimentelle Untersuchungen [38, 39, 86] bestätigt, wonach thermische Effekte nur eine untergeordnete Rolle bei der Entstehung grenzflächenspannungsinduzierter Instabilität in Flüssig-flüssig-Systemen spielen. Der Vergleich von thermischer und solutaler Marangoni-zahl führt zum gleichen Ergebnis. Ihre Berechnung erfolgt gemäß Gl. (2.11), S. 17. Mit den Gleichungen (6.73), S. 91, und (6.83), S. 93, können die Anstiege von Konzentration γ_S und Temperatur γ_T in Normalenrichtung an der Phasengrenze berechnet werden. Bei einsetzender Instabilität rund 5 s nach Simulationsbeginn (vgl. Bild 9.13) haben sich durch Diffusion und Wärmeleitung in der Toluolphase Werte von $|\gamma_S| \approx 200000 \text{ kg m}^{-4}$ und $|\gamma_T| \approx 100 \text{ K m}^{-1}$ eingestellt. Mit den Koeffizienten $\partial \sigma / \partial C_A^{\text{aq}} = -2,57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$

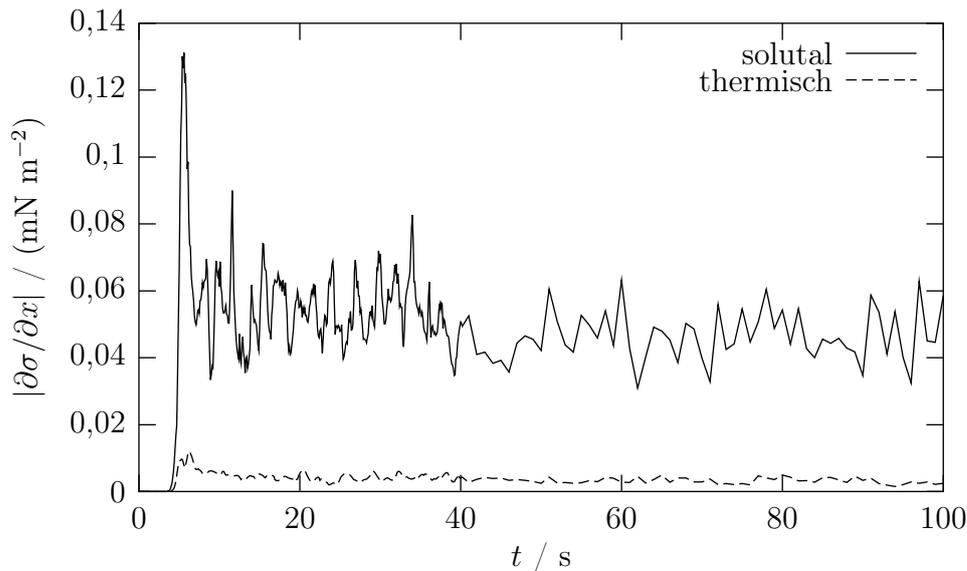


Bild 9.19: Größte thermisch und solutal verursachte Grenzflächenspannungsgradienten im WAT-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{A,0}^{\text{org}} = 60 \text{ g l}^{-1}$

und $\partial\sigma/\partial T = -4,57 \cdot 10^{-5} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und der Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$ als charakteristische Länge ergeben sich Marangonzahlen von

$$Ma_S = \left| \frac{\partial\sigma}{\partial C_A^{\text{aq}}} \frac{\gamma_S Z^2}{\rho^{\text{aq}} \nu^{\text{aq}} D_A^{\text{aq}}} \right| \approx 3,8 \cdot 10^7 \quad \text{und} \quad Ma_T = \left| \frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\gamma_T Z^2}{\rho^{\text{aq}} \nu^{\text{aq}} \alpha^{\text{aq}}} \right| \approx 85.$$

Der Unterschied zwischen beiden ist beträchtlich und bestätigt die oben gemachte Aussage.

9.5 Stoffübergang mit exothermer Grenzflächenreaktion

Gegenstand dieses Abschnitts ist der Übergang einer Karbonsäure, die beim Übertritt in die wässrige Phase einer Neutralisationsreaktion unterliegt. Dabei wird eine erheblich größere Wärmemenge als bei den zuvor diskutierten reaktionsfreien Stoffübergängen freigesetzt. So ist die Enthalpie des Übergangs von Essigsäure aus Cyclohexan in wässrige Natronlauge nach eigenen Messungen (s. S. 124) rund 11-mal so groß wie beim nichtreaktiven Übergang in die Wasserphase.

Es stellt sich die Frage, welche Konsequenzen der gleichzeitige Transport von Stoff und Wärme für das Stabilitätsverhalten des Systems hat. Im Abschnitt 4.2.4 wurde bereits berichtet, dass beim reaktiven Übergang der Karbonsäure Fingerstrukturen als Ausdruck einer doppel-diffusiven Instabilität in der unteren wässrigen Phase beobachtet wurden. Auch lassen die Eigenschaften des verwendeten Stoffsystems Cyclohexan-Essigsäure-Natronlauge (NEC, Abschn. 8.3) diesen Schluss zu. Für Mischungen von Essigsäure und Natronlauge wurden nämlich positive Koeffizienten $\partial\rho/\partial C$ gemessen, sodass bei Übergangsrichtung organisch-wässrig in der unteren, wässrigen Phase eine instabile

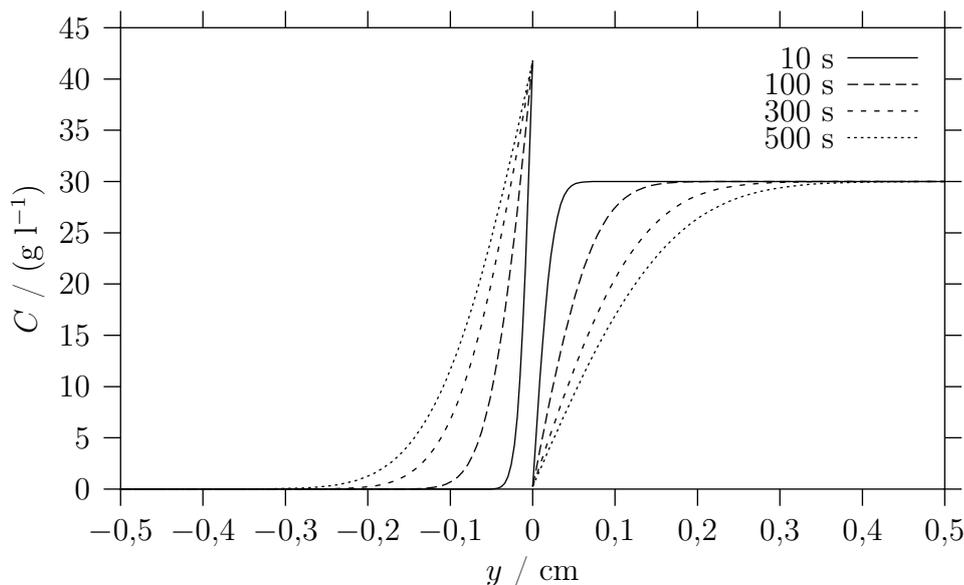


Bild 9.20: Konzentrationsprofile von Essigsäure ($y \geq 0$) und Natriumacetat ($y \leq 0$) im NEC-System bei Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, Stoffübergang ohne Konvektion, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$

Dichteschichtung erzeugt wird (System vom Typ I, Tab. 2.2), die von einer stabilisierenden Temperaturschichtung überlagert ist.

Zunächst soll geklärt werden, ob, nachdem die organische Phase mit der darin enthaltenen Essigsäure über die wässrige Natronlauge geschichtet wurde, die für das Auftreten der Fingerinstabilität erforderlichen Bedingungen durch Diffusion und Wärmeleitung überhaupt entstehen können. Zu diesem Zweck wurden die Temperatur- und Konzentrationsprofile für einen eindimensionalen instationären Ausgleichsvorgang ohne Konvektion im NEC-System mit Hilfe des numerischen Codes berechnet. Essigsäure wurde in der organischen Phase mit einer Anfangskonzentration von $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$ vorgelegt. Aus den ermittelten Verläufen kann wiederum mit Hilfe des in Abschn. 2.2.3 hergeleiteten Fingerkriteriums

$$1 < \frac{|\alpha_T \gamma_T|}{|\alpha_S \gamma_S|} < \frac{a}{D} \quad (9.10)$$

der Bereich innerhalb der wässrigen Phase ermittelt werden, in welchem das Fingerkriterium erfüllt ist. Die Ausdehnungskoeffizienten α_T und α_S werden aus den Koeffizienten $\partial\rho/\partial T$ und $\partial\rho/\partial C$ nach den Gleichungen (2.3), die Größen γ_T und γ_S gemäß Gln. (2.4a) und (2.4b) aus den Ableitungen der Konzentrations- und Temperaturprofile berechnet.

In Bild 9.20 sind für eine Reihe von Zeitpunkten die Konzentrationsverläufe von Essigsäure in der organischen Phase ($y \geq 0$) und von Natriumacetat, dem Reaktionsprodukt der Neutralisation in der wässrigen Phase ($y \leq 0$), dargestellt. Das stark zugunsten der wässrigen Phase ausgeprägte Verteilungsgleichgewicht der Essigsäure macht sich durch einen großen Konzentrationsprung an der Phasengrenze bemerkbar. Bild 9.21 zeigt die Temperaturverläufe $T(y)$ die sich bei diesem Vorgang ausbilden. Man erkennt, dass bei

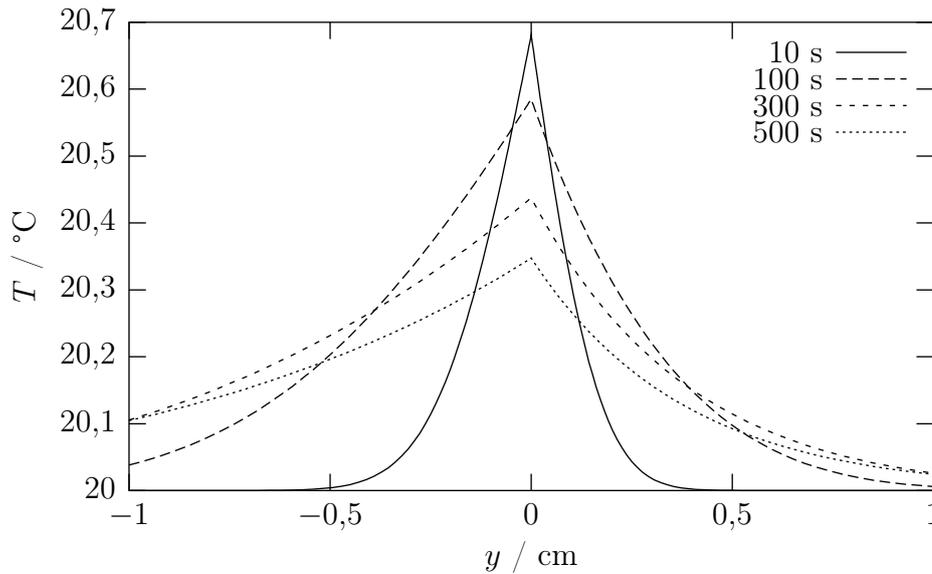


Bild 9.21: Temperaturverlauf im NEC-System bei Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, Stoffübergang ohne Konvektion, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

ruhenden Phasen aufgrund des großen Unterschieds der Transportkoeffizienten a und D die Dicke der Temperaturgrenzschicht wesentlich schneller zunimmt als die der Konzentrationsgrenzschicht. Zum Temperaturverlauf ist festzustellen, dass der Wärmeverlust über die Wandung zur Abnahme der Maximaltemperatur an der Phasengrenze führt und infolgedessen der Temperaturverlauf mit der Zeit verflacht.

Die zeitliche Entwicklung des Fingerkriteriums nach Gl. (9.10) ist für die untere, wässrige Phase in Bild 9.22 dargestellt. Die zwischen 1 und dem Verhältnis a/D liegenden Kurvenäste überdecken jeweils den Bereich innerhalb der unteren Phase, wo das Fingerkriterium – stabile Dichteschichtung bei positiver Rayleighzahl – erfüllt ist. Diese sog. Fingerzone entfernt sich unter allmählicher Dickenzunahme von der Phasengrenze. Damit ist nachgewiesen, dass zu Beginn des Stoffübergangs innerhalb der ruhenden, unteren Phase durch Diffusion und Wärmeleitung Bedingungen für das Auftreten des doppel-diffusiven Fingerregimes entstehen.

Die Simulation des konvektiven Stoff- und Wärmetransports sollte klären, ob das Fingerkriterium (9.10) auch bei manifester Dichtekonvektion erfüllt ist. Wegen der Unsicherheit bei den Grenzflächenspannungsmessungen im NEC-System wurde zunächst mit der Grenzflächenspannung des WEC-Systems gerechnet. Die Bilder 9.23 zeigen die Verteilungen der Essigsäure (Schattenbilder) und die Temperaturfelder nach Simulationszeiten von 50 s und 100 s. Infolge des im Vergleich zum Stoffdiffusionskoeffizienten wesentlich größeren Temperaturleitkoeffizienten ist der seitliche Temperatureausgleich bei $t = 100 \text{ s}$ weiter fortgeschritten als der Konzentrationsausgleich.

Die Konvektionsstrukturen beider Phasen unterscheiden sich deutlich voneinander. Die obere Phase ist von Thermiken in ihrer typischen Form dominiert. Die Konzentrations- und Temperaturverteilungen tragen gemeinsam zum Entstehen einer instabilen

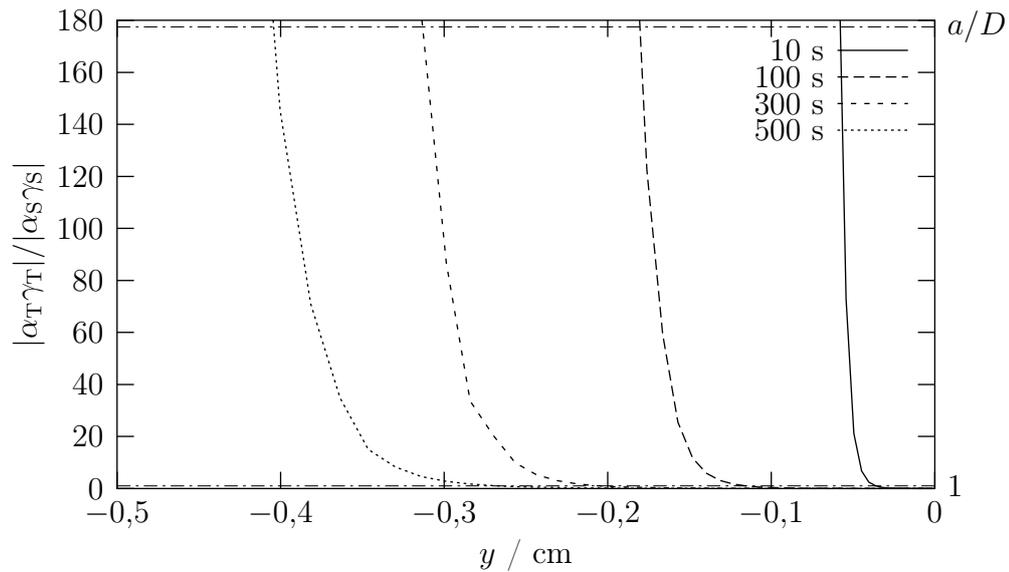


Bild 9.22: Fingerkriterium in der wässrigen Phase, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, Stoffübergang ohne Konvektion, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Dichteschichtung und der damit einhergehenden Auftriebsbewegung bei. Während des Aufstiegs nimmt der Konzentrationsunterschied zwischen den Thermiken und ihrer Umgebung ab. Die Aufwärtsbewegung verlangsamt sich und die Konturen verblassen. Gleichzeitig entstehen an der Phasengrenze neue Thermiken.

In der unteren Phase ist die Konvektion deutlich schwächer ausgebildet. Dieses Ergebnis ist zum einen auf die kleinere solutale Dichteänderung $\partial\rho/\partial C$ in der unteren Phase zurückzuführen – sie beträgt nur etwa $1/7$ des Werts in der oberen Phase –, zum anderen auf die stabilisierende Wirkung der Temperaturschichtung. Wie man dem Bild 9.24 entnehmen kann, sind bei der Rechnung im Gegensatz zum Experiment keine kleinskaligen Finger anzutreffen. Vielmehr ist eine gewisse Kopplung der Vorgänge in beiden Phasen erkennbar, denn die Bildungsorte der Thermiken beider Phasen stehen sich – abgesehen von wenigen Ausnahmen – an der Phasengrenze direkt gegenüber. Eine solche Kopplung wird durch den Marangoni-Effekt hervorgerufen: Dilatation und Kontraktion der Phasengrenze an ihren Bildungs- und Verschluckungszonen lassen Rollzellen stets symmetrisch verteilt entlang der Phasengrenze entstehen. Bei überlagerter Dichtekonvektion teilt sich diese Symmetrie dann der räumlichen Verteilung der Thermiken mit. Besonders deutlich ist das am Beispiel des WAT-Systems (vgl. Bild 9.11) erkennbar. Beim vorliegenden NEC-System entwickeln sich die Strukturen beider Phasen im Experiment jedoch unbeeinflusst voneinander. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass hier die Konvektionsstrukturen ohne Beteiligung des Marangoni-Effekts entstehen. Die Absenkung der Grenzflächenspannung durch Zugabe tensidischer Substanzen führt bekanntermaßen zur Unterdrückung grenzflächenspannungsinduzierter Phasengrenzkonvektion. Den Messungen zufolge (s. Abschn. 8.3) hat auch Natronlauge eine stark grenzflächenspannungsvermindernde Wirkung, mit dem Ergebnis, dass Phasengrenzkonvektion im NEC-System unterdrückt wird.

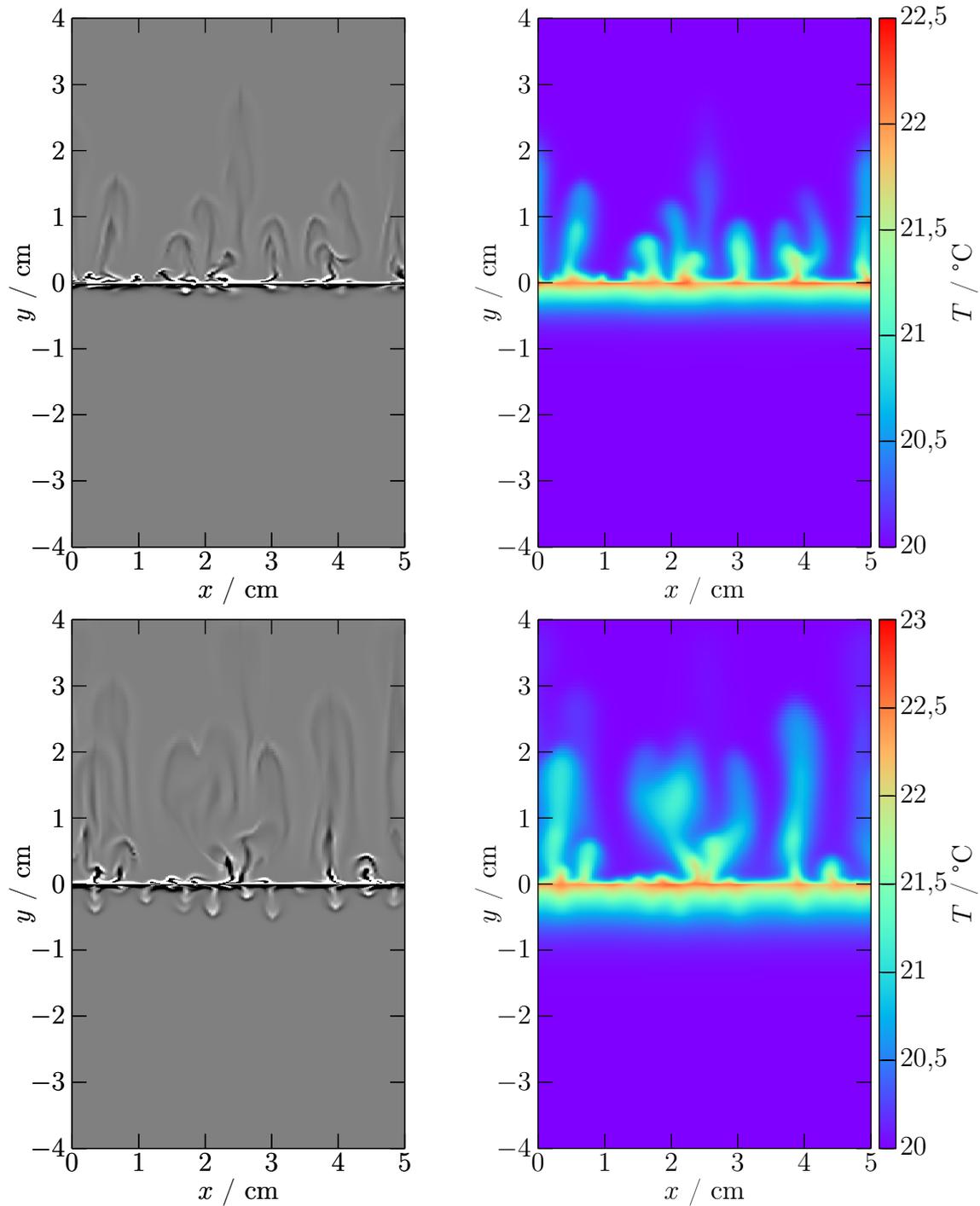


Bild 9.23: Simulation des reaktiven Übergangs von Essigsäure aus Cyclohexan in Natronlauge, Schattenbild der Konzentrationsverteilung und Temperaturverteilung 50 s (oben) und 100 s nach Einsetzen der Konvektion, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, Gitterauflösung: $\delta x = 0,391 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{min}} = 0,0274 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{max}} = 1,63 \text{ mm}$

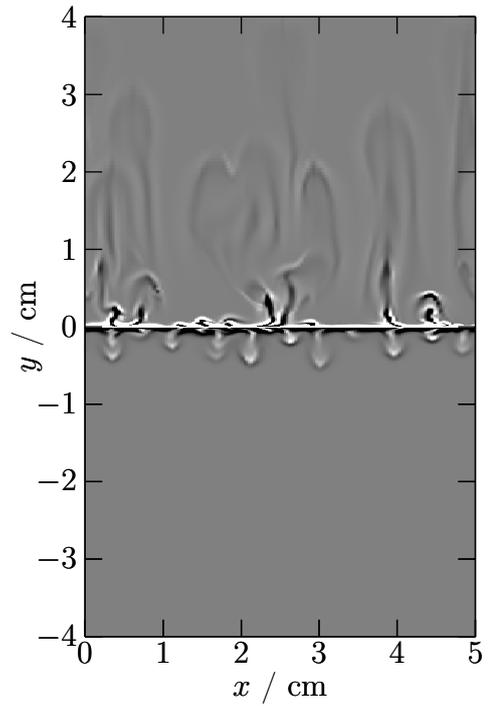
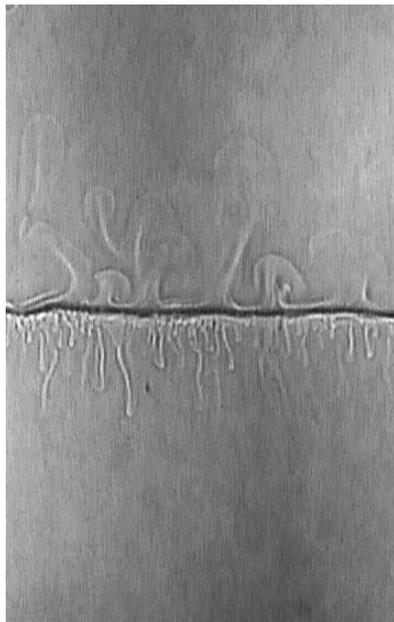
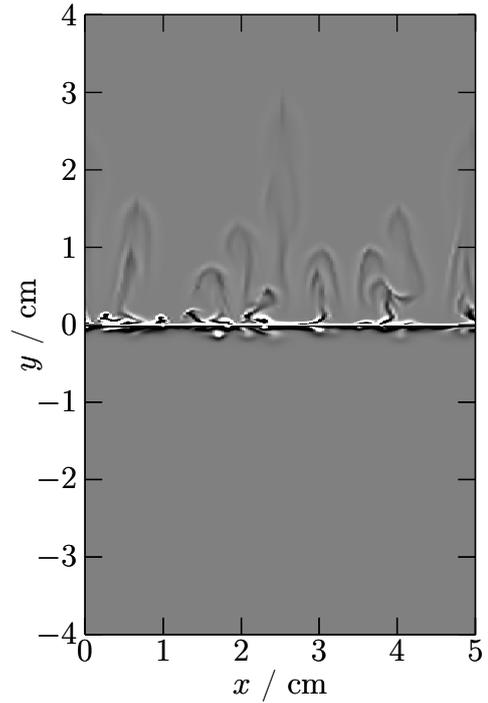
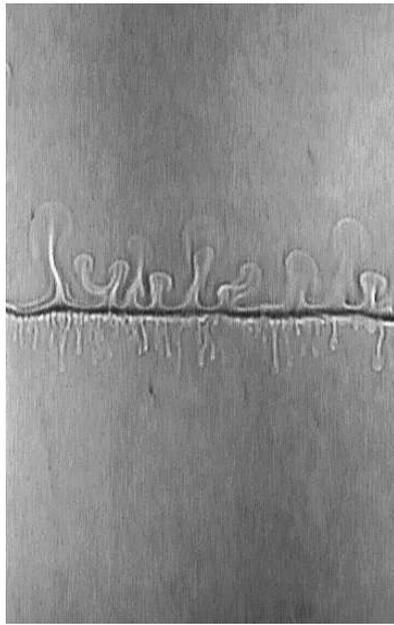


Bild 9.24: Gegenüberstellung von Experiment (links) und Simulation, oben: $t = 50$ s, unten: $t = 100$ s nach Einsetzen der Konvektion, NEC-System, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung bei Simulation $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, Gitterauflösung: $\delta x = 0,391 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{min}} = 0,0274 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{max}} = 1,63 \text{ mm}$

Aus diesem Grund wurden Rechnungen unter Vernachlässigung konzentrations- und temperaturbedingter Grenzflächenspannungsänderungen durchgeführt.

Nachdem der Marangoni-Effekt durch diese Maßnahme unterdrückt wurde, entstehen auch in der unteren Phase mit dem Experiment vergleichbare, fingerartige Konvektionsstrukturen (Bild 9.25). Die horizontalen Abstände zwischen den Fingerstrukturen sind sichtbar kleiner als bei der Simulation mit Marangonieffekt. Bei der nunmehr rein dichtegetriebenen Instabilität nehmen die Thermiken und Finger ihren Ausgang in den instabilen Konzentrationsgrenzschichten und nicht an der bewegten Phasengrenze. Die Konvektionsvorgänge beider Phasen sind nicht mehr durch direkten Impulsaustausch zwischen Phasengrenze und angrenzendem Fluid gekoppelt, sondern auf solutalem Wege durch den Transport der Übergangskomponente. Deshalb können sie sich unbeeinflusst voneinander entwickeln.

Zur quantitativen Bewertung des Fingerabstands wurden die Wellenlängenspektren aus dem Schattenbild des Experiments und der simulierten Konzentrationsverteilung mit Hilfe der Fouriertransformation berechnet. Bild 9.26 zeigt die dicht unterhalb der Phasengrenze in horizontaler Richtung ermittelten Spektren. Im Experiment stellt man nach wie vor eine kleinere dominante Wellenlänge fest als bei der Simulation. Um auszuschließen, dass dieses Ergebnis durch die Gitterauflösung bedingt ist, wurden Vergleichsrechnungen mit einer feineren horizontalen Auflösung von $\delta x = 0,3125$ mm und einer gröberen von $\delta x = 0,3906$ mm durchgeführt. Die Spektren aller drei Rechnungen sind in Bild 9.27 dargestellt. Nach dem Abtasttheorem haben die kleinsten auflösbaren Strukturen eine Wellenlänge von $\lambda = 2\delta x$. Dieser Grenzwert liegt bei allen drei Rechnungen weit unterhalb der jeweils gefundenen dominanten Wellenlänge; auch ist die im Experiment ermittelte dominante Wellenlänge von $\lambda = 0,866$ mm mit allen drei verwendeten Rechengittern prinzipiell noch auflösbar. Außerdem ergab die Rechnung mit dem größten horizontalen Knotenabstand eine von den anderen Rechnungen abweichende, kleinere dominante Wellenlänge. Demnach besteht kein sichtbarer Zusammenhang zwischen verwendeter Gitterauflösung und dominanter Wellenlänge.

Die Abweichung zwischen Experiment und Simulation ist daher auf die Eigenschaften des zugrundeliegenden Modells zurückzuführen, vornehmlich auf die Annahme unveränderlicher Stoffeigenschaften. Letztere sind auch für die Abweichungen bei den Wachstumsgeschwindigkeiten der Thermiken in Experiment und Simulation verantwortlich. Sie sind in Bild 9.29 einander gegenübergestellt. Gleichwohl ist die Übereinstimmung der Thermiken in ihrer äußeren Form befriedigend, ebenso ihr mittlerer Abstand voneinander, der bei $t = 50$ s in Experiment und Simulation jeweils 5 mm beträgt. Konzentrationsbedingte und mit der Boussinesq-Approximation nicht mehr vereinbare Änderungen von Stoffwerten, z. B. der Viskosität, erhöhen die Nichtlinearität des Problems und sollten deshalb bei der Weiterentwicklung des Modells berücksichtigt werden.

Um die Studie zum Einfluss der horizontalen Gitterauflösung abzuschließen, sind in Bild 9.28 einmal die Verläufe des Stoffdurchgangskoeffizienten über der Zeit aufgetragen. Man sieht, dass nur noch geringe Unterschiede zwischen den zwei feineren Auflösungen vorliegen, sodass man in beiden Fällen von der Gitterunabhängigkeit der Lösung ausgehen kann. Die vertikale Auflösung war die gleiche in allen drei Rechnungen. Es wurden der

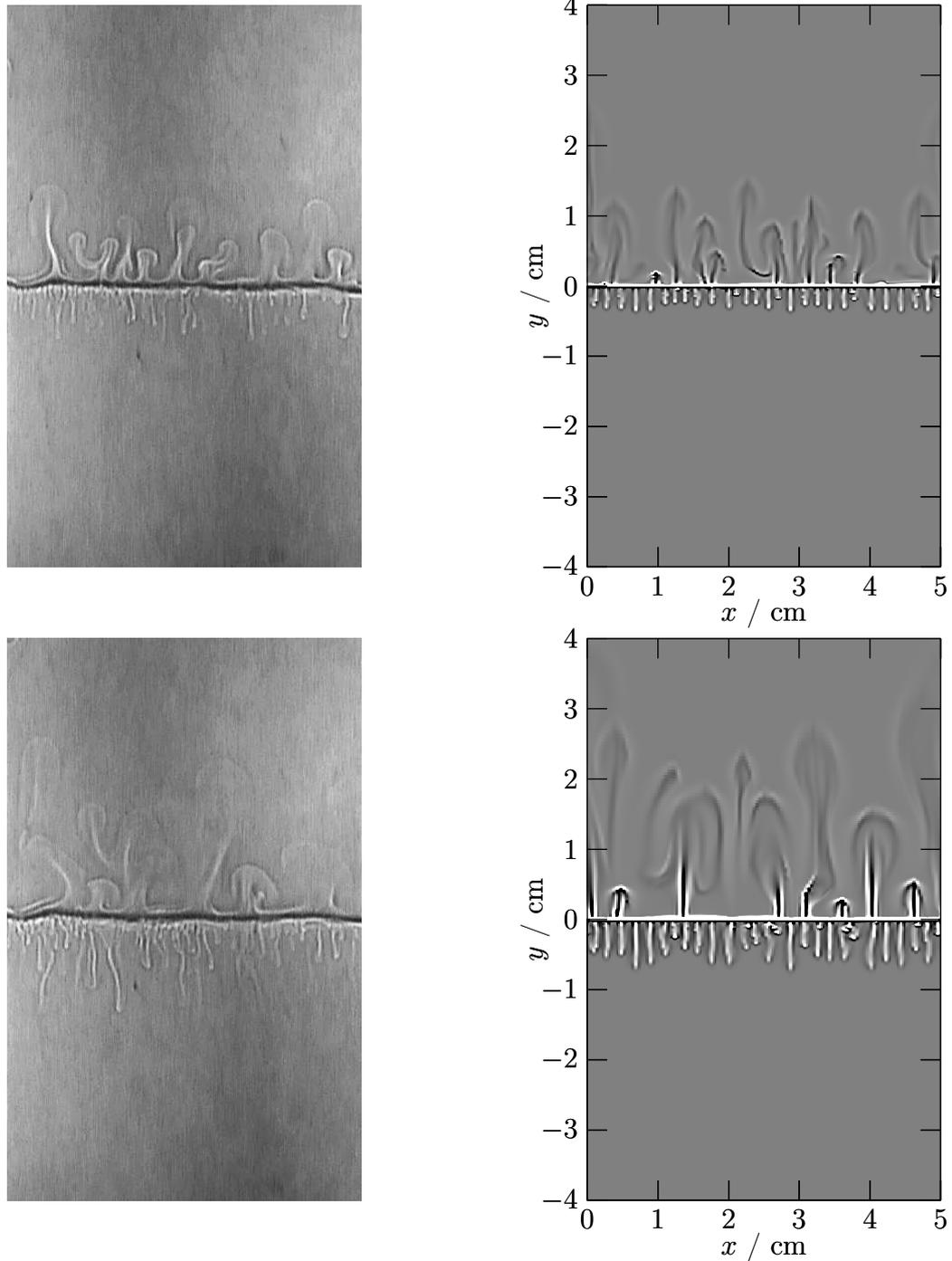


Bild 9.25: Gegenüberstellung von Experiment (links) und Simulation mit unterdrücktem Marangoni-Effekt, oben: $t = 50$ s, unten: $t = 100$ s nach Einsetzen der Konvektion, NEC-System, Übergangsrichtung organisch (oben) \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung bei Simulation $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, Gitterauflösung: $\delta x = 0,347 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{min}} = 0,0274 \text{ mm}$, $\delta y_{\text{max}} = 1,63 \text{ mm}$

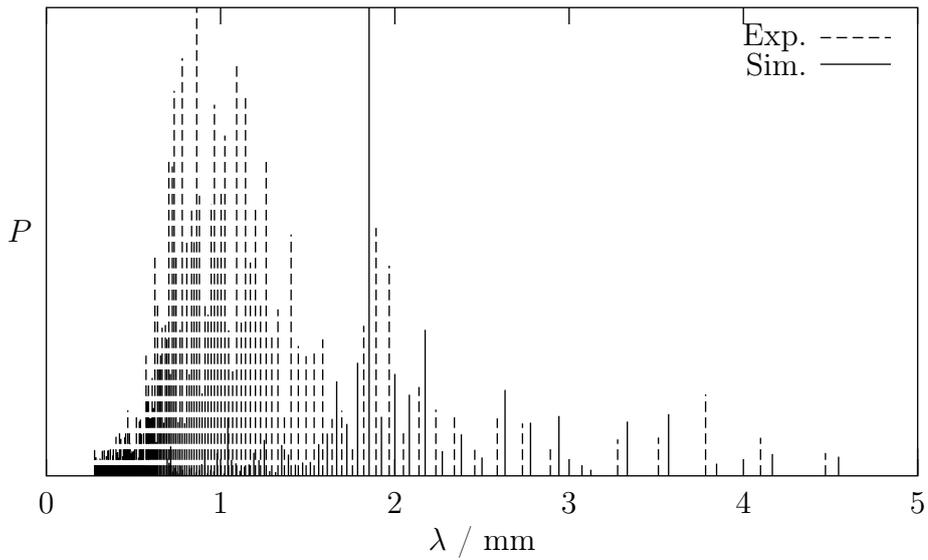


Bild 9.26: Wellenlängenspektrum der Fingerzone 2 mm unterhalb der Phasengrenze bei $t = 100$ s nach Einsetzen der Instabilität, Vergleich von Experiment und Simulation, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung bei Simulation $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

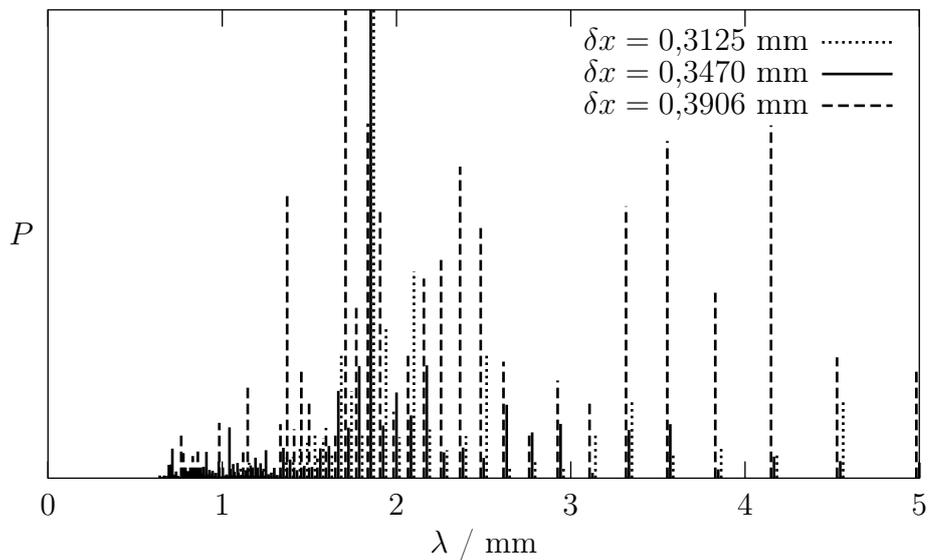


Bild 9.27: Einfluss des Gitterlinienabstands δx auf die Fingerwellenlänge λ , $t = 100$ s nach Einsetzen der Instabilität, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung bei Simulation $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

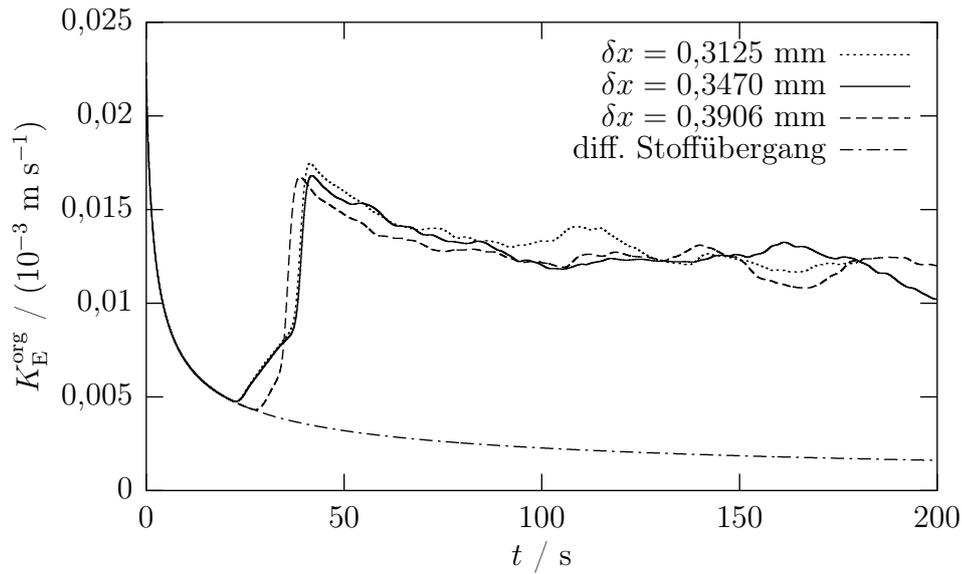


Bild 9.28: Einfluss des Gitterlinienabstands δx auf den Stoffdurchgangskoeffizienten K_E^{org} , NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung bei Simulation $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

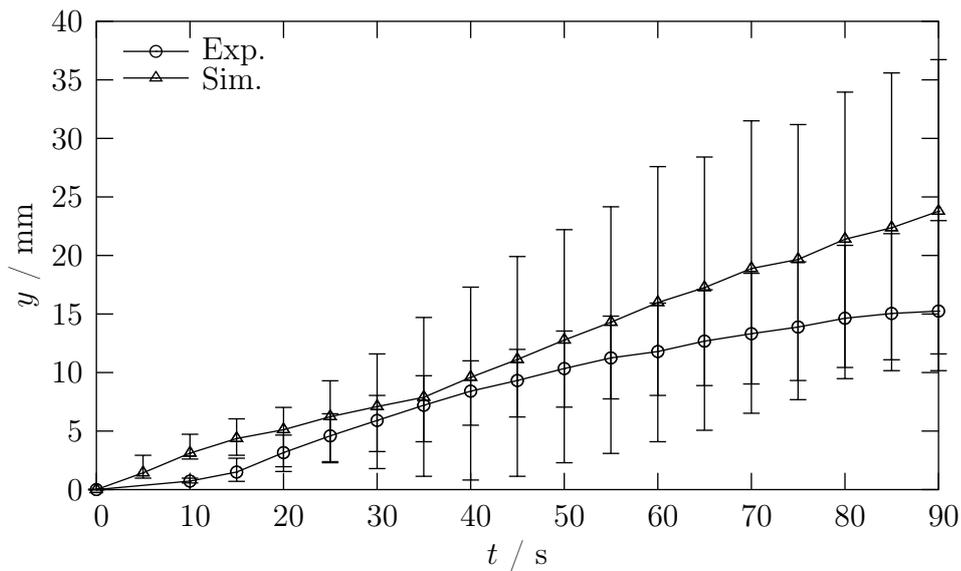


Bild 9.29: Gemittetes Längenwachstum der Thermiken in der Cyclohexanphase, Gegenüberstellung von Simulation und Experiment, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung bei Simulation $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Verfeinerungsfaktor $F = 0,96$ und die Stützstellenzahl $M_y = 100$ je Phase gewählt. Das entspricht einer vertikalen Ausdehnung der Kontrollvolumen von $1,63 \text{ mm}$ an den äußeren horizontalen Rändern und von $0,0274 \text{ mm}$ auf der Phasengrenze.

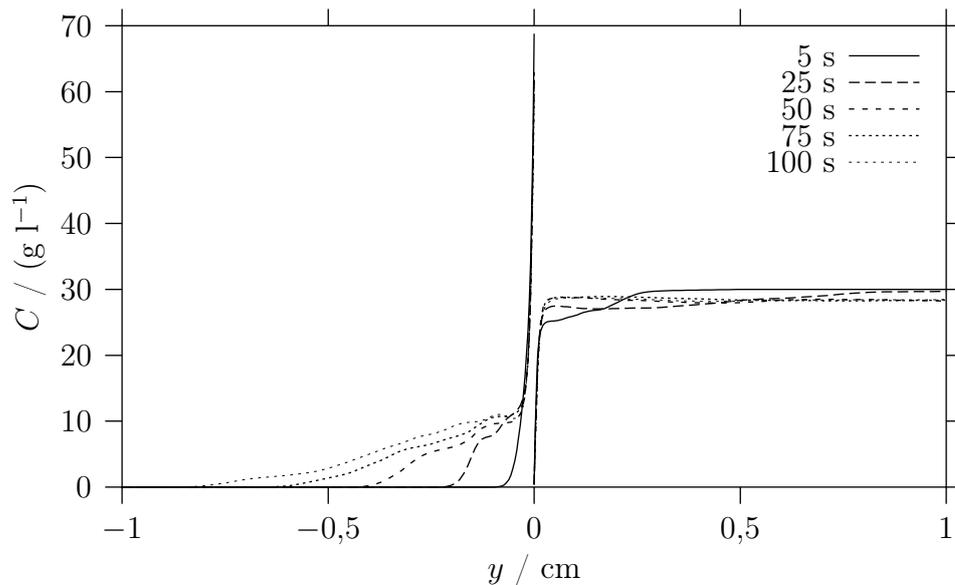


Bild 9.30: Horizontal gemittelte Konzentrationsprofile von Essigsäure ($y \geq 0$) und Natriumacetat ($y \leq 0$) bei Konvektion, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Zurück zur Bestimmung des Fingerkriteriums bei Konvektion. Hierfür werden die horizontal gemittelten Verteilungen $C(y)$ und $T(y)$ benötigt. Diese werden aus den Simulationsdaten des Vorgangs ohne Marangoni-Instabilität gewonnen. In den Bildern 9.30 und 9.31 sind beide Verteilungen für verschiedene Zeitpunkte dargestellt. An der Phasengrenze treten deutlich höhere Temperaturen als beim diffusiven Vorgang auf (vgl. Bild 9.21). Die Temperatur steigt während der simulierten Zeitspanne sogar noch weiter an; infolge des hohen Stoffstroms wird an der Phasengrenze mehr Wärme freigesetzt, als in die Phasen und über die Wandungen des Kapillarspalts abfließen kann.

Durch Überlagerung von solutal und thermisch bedingter Dichteänderung sollte wieder eine im horizontalen Mittel stabile Dichteschichtung entstehen. Die zweite Bedingung, eine positive Rayleighzahl als Voraussetzung dichtegetriebener Konvektion, muss ebenfalls erfüllt sein. Die Bereiche innerhalb der unteren Phase, wo die mittleren Temperatur- und Konzentrationsverläufe diesen Kriterien genügen, sind für den konvektiven Vorgang in Bild 9.32 aufgezeigt. Der konvektive Transport von Wärme und Stoff ist demnach mit der Bildung einer Fingerzone verbunden. Im Verlauf der Simulation nimmt die vertikale Ausdehnung der Fingerzone zu, ihr phasengrenzseitiger Rand entfernt sich praktisch nicht von der Stelle; sie fällt mit dem Bereich, in dem die Finger sichtbar werden, zusammen. Das Simulationsergebnis stützt die Annahme, dass es sich bei der in der wässrigen Phase beobachteten Konvektion um das doppeldiffusive Fingerregime handelt.

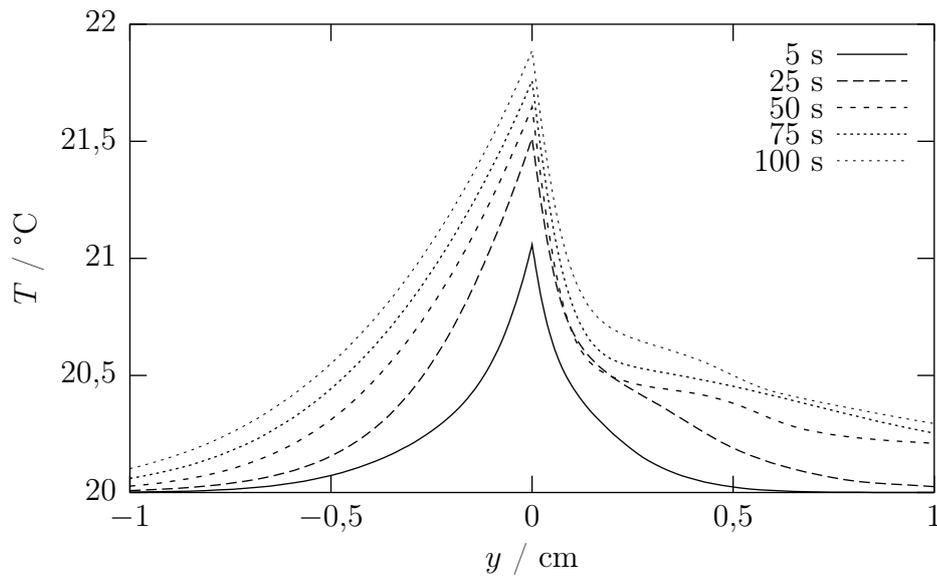


Bild 9.31: Horizontal gemittelte Temperaturprofile an der Phasengrenze bei Konvektion, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

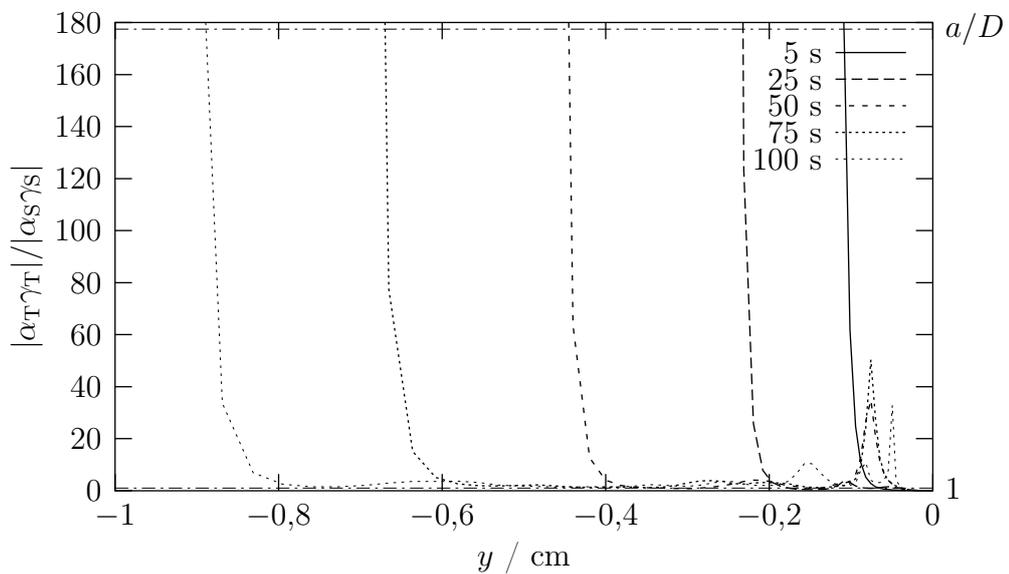


Bild 9.32: Fingerkriterium in der wässrigen Phase, konvektiver Vorgang, NEC-System, Übergangsrichtung organisch \rightarrow wässrig, $C_{E,0}^{\text{org}} = 30 \text{ g l}^{-1}$, Spaltweite $Z = 1 \text{ mm}$, Wärmedurchgangszahl der Wandung $k = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über experimentelle und numerische Untersuchungen zu hydrodynamischen Instabilitäten beim Flüssig-flüssig-Stoffaustausch. Hydrodynamische Instabilitäten können zu einer deutlichen Intensivierung des Stoffaustauschs zwischen flüssigen Phasen führen. Sie beruhen grundsätzlich auf zwei verschiedenen Instabilitätsmechanismen. Das sind zum einen Instabilitäten aufgrund von Grenzflächenspannungsänderungen entlang der Phasengrenze, zum anderen instabile Dichteschichtungen innerhalb der Phasen.

Bislang ist die Vorausberechnung des für den Verfahrenstechniker interessanten Stoffdurchgangskoeffizienten noch mit großen Unsicherheiten verbunden. Die Berechnung setzt das Verständnis der an der Phasengrenze und im Volumen der beteiligten Phasen auftretenden Phänomene voraus. Zur Annäherung an diese Aufgabenstellung wurde den Untersuchungen eine einfache Versuchsgeometrie, der vertikale Kapillarspalt, zugrunde gelegt. Er bietet günstige Voraussetzungen zur Visualisierung der Transportvorgänge und ihrer quantitativen Beschreibung durch ein zweidimensionales mathematisches Modell. Obwohl die gewählte Geometrie eine starke Vereinfachung gegenüber existierenden Stoffübertragungsapparaten darstellt, können viele der an ausgedehnten Phasengrenzen auftretenden und auf das Wirken hydrodynamischer Instabilitäten zurückzuführenden Erscheinungen auch hier beobachtet werden.

Experimentelle Untersuchungen

Die Experimente im Kapillarspalt konzentrierten sich auf Stoffaustauschvorgänge, die aufgrund der gewählten Übergangsrichtung und der Mischungseigenschaften der beteiligten Phasen von Dichtekonvektionen begleitet waren. Ihre Visualisierung erfolgte durch das Schattenschlierenverfahren. Mittels Videotechnik wurden Bildserien aufgenommen, deren Auswertung Aufschluss über geometrische Eigenschaften der Konvektionsstrukturen ergab. Die instabile Dichteschichtung, die durch Konzentrationsgradienten infolge der Stoffdiffusion erzeugt wird, führt bei den reaktionsfreien Stoffsystemen zu Auftriebsbewegungen in Form von Thermiken.

Völlig anderer Natur ist die Konvektion bei Überlagerung der instabilen Konzentrationsbedingten Dichteschichtung durch einen stabilisierenden Temperaturgradienten. Eine solche Konfiguration wurde durch die exotherme Neutralisationsreaktion einer Karbonsäure beim Übergang aus der organischen Phase in wässrige Natronlauge realisiert. Innerhalb der unteren wässrigen Phase kommt es aufgrund der genannten Konzentrations- und Temperaturverteilung zur Ausbildung des Fingerregimes, einer bestimmten Form doppel-diffusiver Instabilität. Schmale, eng nebeneinander liegende Bereiche entgegengesetzt gerichteter Konvektionsströme sind charakteristisch für das doppel-diffusive Fingerregime. Die Änderung der horizontalen Längenskala der beobachteten Struktur mit fortschreiten-

der Zeit sowie bei Variation der Spaltweite und der Übergangskomponente stimmt mit Vorhersagen durch Theorien anderer Autoren überein.

Modellierung

Zur quantitativen Beschreibung wurden die zweidimensionalen Transportgleichungen von Impuls, Stoff und Wärme mit den entsprechenden Anpassungen an die Strömungsverhältnisse des Kapillarspalts abgeleitet. Durch die Formulierung einer Randbedingung für den Impulstransport an der ebenen Phasengrenze wird der Fall grenzflächenspannungsgetriebener Instabilität berücksichtigt. Außerdem wurde die Impulstransportgleichung an der Phasengrenze wegen der dort auftretenden Diskontinuität der transportierten Größe gesondert hergeleitet.

Um den Lösungsaufwand zu verringern, wurden vereinfachende Annahmen getroffen, die jedoch nur so weit gingen, dass die grundlegenden Instabilitätsmechanismen wirksam blieben. Zu den Vereinfachungen zählen die Konstanz der Stoffeigenschaften mit Ausnahme der Dichte im Volumenkraftterm der Impulsgleichung (Boussinesq-Approximation), die ebene, ortsfeste Phasengrenze und das Modell einer diffusionskontrollierten, schnellen Reaktion an der Phasengrenze.

Die Lösung der Differenzialgleichungen erfolgte auf numerischem Wege. Die Impulstransportgleichung wurde zu diesem Zweck durch ein finites Differenzen-, die übrigen Transportgleichungen durch ein finites Volumenverfahren diskretisiert. Durch die Kombination von finiten Volumen- und Differenzenverfahren konnte die Anzahl notwendiger Interpolationen von Werten der Transportgrößen reduziert werden. Die Genauigkeit der Rechnung wird durch die Verwendung eines zur Phasengrenze hin verfeinerten Rechengitters erhöht. Die Diskretisierung der Differenzialgleichungen führt zu linearen Gleichungssystemen, deren iterative Lösung in einen Rechencode umgesetzt wurde. Nachrechnungen stationärer und instationärer Vergleichsprobleme mit Konvektion und Diffusion konnten die korrekte Diskretisierung und Implementation der Differenzialgleichungen nachweisen.

Simulationsrechnungen

Simulationsrechnungen reaktionsfreier Stoffübergänge in ternären Zweiphasensystemen zeigten jene typischen Konvektionsstrukturen, die man bei solchen Stoffsystemen i. Allg. antrifft. Konvektion infolge instabiler Dichteschichtung ließ Thermiken mit der charakteristischen pilzförmigen Gestalt entstehen. Während die Gestalt dieser Strukturen und ihre horizontalen Abmessungen gut mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen, zeigten sich bei der Auswertung des Längenwachstums Unterschiede, die in erster Linie auf die Modellannahmen konstanter Stoffwerte und einer ebenen Phasengrenze zurückzuführen sind. In realen Systemen weicht die Form der Phasengrenze aufgrund der Kapillarkräfte von der ebenen Fläche ab. Dadurch vergrößert sich die effektive Austauschfläche für den Stofftransport mit dem Ergebnis schneller wachsender Thermiken. Mit Hilfe geometrischer Betrachtungen konnte der Einfluss einer kreisbogenförmig ausgehenden Phasengrenze auf die Geschwindigkeit des Stoffübergangs abgeschätzt werden. Die Simulationen dichtestabiler Systeme mit grenzflächenspannungsgetriebener Insta-

bilität zeigten die besonders in Spaltgeometrien zu beobachtenden Rollzellen. An der Phasengrenze wurden Strömungsgeschwindigkeiten berechnet, die in der Größenordnung der von anderen Autoren in Laborexperimenten gemessenen liegen.

Es wurden Werte des für technische Anwendungen interessanten Stoffdurchgangskoeffizienten ermittelt, die im Vergleich zum hypothetischen Vorgang ohne Konvektion deutlich erhöht sind. Die festgestellte Erhöhung stimmt mit Angaben in experimentellen Arbeiten anderer Autoren überein. Die Intensivierung des Stoffübergangs bei Phasengrenzkonvektion ist auf die ständige Erneuerung der Phasengrenze in den Rollzellen zurückzuführen. Bei Phasengrenzkonvektion in dichtestabilen Systemen beobachtet man im Verlauf der Simulation einen Rückgang des Stoffdurchgangskoeffizienten, während der Stoffdurchgangskoeffizient bei überlagerter Dichtestabilität lange Zeit auf dem anfänglichen Niveau verharrt. Durch die Simulation konnte gezeigt werden, dass die Rollzellen an der Phasengrenze mit der Zeit wachsen und miteinander verschmelzen. Dies geht mit der Abnahme der Anzahl von Bildungszonen der Phasengrenze einher, wodurch das mittlere Alter der Phasengrenze zunimmt und sich der Stoffübergang verschlechtert. Dieser Effekt wurde bei überlagerter Dichtekonvektion nicht beobachtet, was den anhaltend hohen Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten erklärt.

Beim hypothetischen Fall des diffusiven Stoffübergangs ist der Stoffdurchgangskoeffizient unabhängig von der angelegten Triebkraft. Dagegen steigt er bei Anwesenheit von Phasengrenzkonvektion mit der Vergrößerung der angelegten treibenden Konzentrationsdifferenz. Die Aufzeichnung der Geschwindigkeit an der Phasengrenze zeigt, dass die Vergrößerung der Triebkraft mit einer Intensitätszunahme der Phasengrenzkonvektion verbunden ist.

Wird der Stoffübergang auf einem höheren Konzentrationsniveau bei gleicher angelegter Triebkraft durchgeführt, ermittelt man kleinere Stoffdurchgangskoeffizienten. Dieser Effekt ergibt sich aus der nichtlinearen Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei den meisten ternären Stoffsystemen.

Der Vergleich der größten an der Phasengrenze vorgefundenen Konzentrations- und Temperaturgradienten sowie die Abschätzung solutaler und thermischer Marangonzahlen zeigte, dass bei reaktionsfreien Stoffübergängen thermische Effekte nur geringen Anteil an der Ausbildung der Phasengrenzinstabilität haben.

Es wurde rechnerisch nachgewiesen, dass sich zu Beginn des reaktiven Stoffübergangs einer Karbonsäure durch Diffusion und Wärmeleitung die Bedingungen für das Auftreten der doppeldiffusiven Fingerinstabilität einstellen. Die Simulation des konvektiven Vorgangs ergab darüber hinaus, dass mit einer im horizontalen Mittel stabilen Dichteschichtung und gleichzeitig positiver Rayleighzahl auch bei manifester Konvektion die Kriterien für die doppeldiffusive Fingerinstabilität in der unteren, wässrigen Phase erfüllt sind. Wenn der grenzflächenspannungsgetriebene Instabilitätsmechanismus in der Simulation unterdrückt wird, tritt die viskose Kopplung der Strömungen zwischen beiden Phasen zugunsten der solutalen Kopplung in den Hintergrund. Dadurch ist es möglich, dass sich die Konvektionsstrukturen in beiden Phasen unbeeinflusst voneinander entwickeln können. In der Folge bilden sich in der unteren Phase fingerartige Strukturen, die den im Experiment beobachteten sehr ähnlich sind.

Die experimentellen und numerischen Untersuchungen ermöglichten tiefere Einblicke in die Mechanismen der Strukturbildung reaktionsfreier und reaktionsbehafteter Stoffübergänge zwischen Flüssigphasen. Verschiedene Phänomene, die mit dem Stoffübergang verbunden sind, konnten erfolgreich mit Hilfe des verfügbaren Simulationswerkzeugs nachgebildet und erklärt werden. Interessante Ansatzpunkte für weitere Entwicklungen ergeben sich aus den im Modell enthaltenen Vereinfachungen. Zu den möglichen Verbesserungen zählen insbesondere die Berücksichtigung variabler Stoffeigenschaften und eine von der Ebene abweichende Gestalt der Phasengrenzfläche.

Verwendete Symbole

Formelzeichen

A	Pecletzahlabhängiger Wichtungsfaktor, Gl. (6.29)
C	Konzentration, g l^{-1}
D	Diffusionskoeffizient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F	„Volumenstrom“ über die Randlinie eines Kontrollvolumens, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, Gl. (6.23); Gitterverfeinerungsfaktor, Gl. (6.1)
H	Höhe der Fluidschicht, m
$\Delta_{\text{R}}H$	molare Reaktionsenthalpie, J kmol^{-1}
J	auf die Spaltweite bezogener Strom der Transportgröße, Einheit der Transportgröße $\times \text{m s}^{-1}$
K	Stoffdurchgangskoeffizient, m s^{-1} , Gl. (3.2)
L	charakteristische Länge, m
M	molare Masse, kg/kmol ; Anzahl der Knoten in einer Koordinatenrichtung
Ma	Marangonizahl, Gln. (2.11), (2.18)
N	Verteilungskoeffizient, Gl. (5.51), Bild 8.2, S. 117
P	spektrale Leistung
Pe	Peclet-Zahl, Gl. (6.27)
Ra	Rayleighzahl, Gln. (2.1), (2.2)
T	Temperatur, K , $^{\circ}\text{C}$
Z	Spaltweite, m
a	Temperaturleitkoeffizient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; Koeffizient in der diskretisierten Transportgleichung, Einheit abhängig von Transportgröße und Diskretisierungsschema
b	konst. Term in der Diskretisierungsgleichung, Einheit abhängig von Transportgröße und Diskretisierungsschema
c_p	spezifische Wärme bei konst. Druck, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
erf, erf c	Fehlerfunktion und ihr Komplement, Gl. (5.23)
\mathbf{g}	Beschleunigungsvektor, m s^{-2}
g	Betrag der vertikalen Komponente des Beschleunigungsvektors \mathbf{g} , $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
$\Delta_{\text{SÜ}}h$	spezifische Gesamtenthalpie des Stoffübergangs, J/kg , Gl. (8.4)
k	Wärmedurchgangskoeffizient der Kapillarspaltwandung, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

Verwendete Symbole

l	Stofftransportrichtung, Gl. (6.49)
m	Masse, kg
\dot{m}	flächenbezogener Massenstrom über die Phasengrenze, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
p	Druck, Pa
\dot{q}	Wärmequellstärke, bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen des Kapillarspalts, W m^{-3} , Gl. (5.48); Wärmequellstärke, bezogen auf die Fläche der Phasengrenze, W m^{-2} , Gl. (6.81)
r_V	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
t	Zeit, s
u	horiz. Geschwindigkeitskomponente, m s^{-1}
v	vertikale Geschwindigkeitskomponente, m s^{-1} ; spezifisches Volumen, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
w	wandnormale Geschwindigkeitskomponente, m s^{-1}
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor, m s^{-1}
x	horiz. Ortskoordinate, m; Massenanteil in der Lösung
y	vertikale Ortskoordinate, m; Massenanteil in der Lösung
z	wandnormale Ortskoordinate, m
Φ	allg. Transportgröße
Ψ	Stromfunktion, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, Gl. (5.15)
α	Volumenausdehnungskoeffizient, K^{-1} , $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$, Gl. (2.3)
β	Stoffübergangskoeffizient, m s^{-1} , Gl. (3.1)
γ	vertikaler Temperatur- oder Konzentrationsgradient, K m^{-1} , kg m^{-4} , Gln. (2.4a), (2.4b)
ϵ	Grenzflächenscherviskosität, kg s^{-1}
η	dynamische Viskosität, Pa s
κ	Dilatationsviskosität, Pa s; Grenzflächendilatationsviskosität, kg s^{-1}
λ	Fingerwellenlänge, m, Gl. (2.9); Wärmeleitkoeffizient, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ν	kinematische Viskosität, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_k	Stöchiometrikoeffizient der Komponente k
ρ	Fluidichte, kg m^{-3}
σ	Grenzflächenspannung, N m^{-1}
τ	viskose Scherspannung, Pa
ω	z -Komponente des Wirbelstärkenvektors, s^{-1} , Gl. (5.14)

Tiefgestellte Indizees

∞	in der Kernphase
0	Bezugstemperatur; Anfangswert

A	Aceton
E, EE, N, NN, S, SS, W, WW	Nachbarn in der Umgebung eines Gitterknotens P, Bild 6.3, S. 71
E	Essigsäure
GGW	Gleichgewicht
HR	horizontaler Außenrand
NE, NW, SW, SE	Ecken des Kontrollvolumens p, Bild 6.4, S. 76
P	zentraler Gitterknoten, Bild 6.3, S. 71
PG	Phasengrenze
S	solutal
T	thermisch
U	Umgebung
e, n, s, w	Nachbarn in der Umgebung eines Kontrollvolumens p, Bild 6.4, S. 76
e, ee, eee, n, s, w, ww, www	Orte auf den Verbindungslinien zwischen Gitterknoten, Bild 6.3, S. 71, Bild 6.6, S. 86
k	Stoffkomponente
p	zentrales Kontrollvolumen, Bild 6.4, S. 76
x, y	Vektorkomponenten

Hochgestellte Indizes

*	obere Schicht
1, 2	Phasenindex im Zweiphasensystem
aq, org	Schicht mit Wasser bzw. mit organischem Lösungsmittel als Hauptkomponente
m	Zeitschritt, $m \in \mathbb{N}$, Gl. (6.3), Bild 6.2, S. 70

Abkürzungen

WAT	Zweiphasensystem Wasser/Toluol mit Übergangskomponente Aceton
WEC	Zweiphasensystem Wasser/Cyclohexan mit Übergangskomponente Essigsäure
NEC	Zweiphasensystem wässrige Natronlauge/Cyclohexan mit Übergangskomponente Essigsäure

Literaturverzeichnis

- [1] AGBLE, D. ; MENDES-TATSIS, M. A.: The effect of surfactants on interfacial mass transfer in binary liquid-liquid systems. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 43 (2000), S. 1025–1034
- [2] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim : VCH-Verlag, 1987
- [3] AUSTIN, L. J. u. a.: Interfacial phenomena in binary liquid-liquid systems. In: *Chemical Engineering Science* 21 (1966), S. 1109–1110
- [4] AVNIR, D. ; KAGAN, M. L.: The evolution of chemical patterns in reactive liquids driven by hydrodynamic instabilities. In: *Chaos* 5 (1995), S. 589–601
- [5] BAINES, P. G. ; GILL, A. E.: On thermohaline convection with linear gradients. In: *Journal of Fluid Mechanics* 37 (1969), S. 289–306
- [6] BAKKER, C. A. u. a.: Interfacial phenomena and mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 21 (1966), S. 1039–1046
- [7] BAKKER, C. A. P. u. a.: The influence of the driving force in liquid-liquid extraction—a study of mass transfer with and without interfacial turbulence under well-defined conditions. In: *Chemical Engineering Science* 22 (1967), S. 1349–1355
- [8] BART, H.-J. ; MARR, R. ; BAUER, A.: Stoffumwandlungen und Stoffaustausch bei Flüssig/Flüssig-Systemen. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 61 (1989), S. 941–948
- [9] BERG, J. C. ; HASELBERGER, G. S.: Mass transfer during interfacial convection. In: *Chemical Engineering Science* 26 (1971), S. 481–485
- [10] BERG, J. C. ; MORIG, C. R.: Density effects in interfacial convection. In: *Chemical Engineering Science* 24 (1969), S. 937–946
- [11] BIELLO, J.: *Double Diffusive Instability*. URL <http://www.rpi.edu/~biellj/experiment.html>. – Aktualisiert am 20. Oktober 2000
- [12] BIRD, R. B. u. a.: *Transport Phenomena*. Wiley, 1960
- [13] BIZON, C. u. a.: Plume dynamics in quasi-2D turbulent convection. In: *Chaos* 7 (1997), S. 107–124
- [14] BORWANKAR, R. P. ; WASAN, D. T.: Effect of Surfactants on Interphase Solute Transport. A Theory of Interfacial Resistance. In: *Industrial and engineering chemistry / Fundamentals* 25 (1986), S. 662–668

- [15] BRAUER, H.: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*. Sauerländer, 1971
- [16] BULIČKA, J. ; PROCHÁZKA, J.: Mass Transfer between Two Turbulent Liquid Phases. In: *Chemical Engineering Science* 31 (1976), S. 137–146
- [17] BUYEVICH, Y. A. u. a.: Chemo-Marangoni Convection. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 157 (1993), S. 202–210
- [18] CAPONE, F. ; GENTILE, M.: Nonlinear stability analysis of the Bénard problem for Fluids with a convex nonincreasing temperature depending viscosity. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 7 (1995), S. 297–309
- [19] CHANDRASEKHAR, S.: *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. New York : Dover Publications, 1961
- [20] CHANG, P. ; WILKE, C. R.: Some Measurements of Diffusion in Liquids. In: *J. phys. Chem.* 59 (1955), S. 592–596
- [21] CSEREPES, L. ; RABINOWITCZ, M.: Gravity and convection in a two-layer mantle. In: *Earth and Planetary Science Letters* 76 (1985), S. 193–207
- [22] D’ANS, J. ; LAX, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, 1949
- [23] DAVIES, G. A. ; THORNTON, J. D.: Coupling of Heat and Mass Transfer Fluxes in Interfacial Mass Transfer in Liquid-Liquid Systems. In: *Letters in Heat and Mass Transfer* 4 (1977), S. 287–290
- [24] DONGARRA, J. (Hrsg.) ; GROSSE, E. (Hrsg.): *ODEPACK*. URL <http://www.netlib.org/odepack>. – Zugriff am 14. Dezember 2003
- [25] DUPEYRAT, M. ; NAKACHE, E.: Direct Conversion of Chemical Energy into Mechanical Energy at an Oil Water Interface. In: *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 5 (1978), S. 134–141
- [26] DURST, F. (Hrsg.): *Kurzlehrgang NUMET '98*. LSTM, Universität Erlangen, 1998
- [27] EATON, J. W. u. a.: *GNU Octave*. URL <http://www.octave.org>. – Zugriff am 14. Dezember 2003
- [28] ECKERT, K. ; GRAHN, A.: Plume and Finger Regimes Driven by an Exothermic Interfacial Reaction. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 4436–4439
- [29] EDWARDS, D. A. u. a.: *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991
- [30] FLÜGGE, S. (Hrsg.): *Handbuch der Physik*. Bd. 24: Grundlagen der Optik. Springer, 1956

- [31] GEIST, A. u. a.: *Extraktive Actiniden/Lanthaniden Trennung*. URL <http://hikwww1.fzk.de/INE/bereiche/radiochemie/abtrennverfahren/default.htm>. – Zugriff am 30. Juni 2003
- [32] GLANSDORF, P. ; PRIGOGINE, I.: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience, 1971
- [33] GOLOVIN, A. A.: Mass transfer under interfacial turbulence: kinetic regularities. In: *Chemical Engineering Science* 47 (1992), S. 2069–2080
- [34] GRAY, D. D. ; GIORGINI, A.: The Validity of the Boussinesq Approximation for Liquids and Gases. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 19 (1976), S. 545–551
- [35] GRIEBEL, M. ; DORNSEIFER, T. ; NEUNHOEFFER, T.: *Numerische Simulation in der Strömungsmechanik. Eine praxisorientierte Einführung*. Braunschweig, Wiesbaden : Vieweg, 1995
- [36] GRUHN, G. (Hrsg.) u. a.: *Thermische Verfahrenstechnik I*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984
- [37] HAYDON, D. A.: An Investigation of droplet oscillation during mass transfer. In: *Proc. Roy. Soc.* 243 A (1958), S. 483–499
- [38] HEINES, H.: *The Influence of Heats of Solution on the Marangoni Effect in Liquid-Liquid Extraction*, University of Illinois, Dissertation, 1971
- [39] HEINES, H. ; WESTWATER, W.: The Effects of Heats of Solution on Marangoni Convection. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 15 (1972), S. 2109–2117
- [40] HOWARD, L. N.: Convection at high Rayleigh number. In: *Proc. 11th Int. Cong. Appl. Mech.*, 1966, S. 1109–1115
- [41] HUPPERT, H. ; TURNER, J. S.: Double-diffusive convection. In: *Journal of Fluid Mechanics* 106 (1981), S. 299–329
- [42] IGUCHI, A. ; FUSE, K.: Liquid-liquid equilibriums of the systems acetic acid + water + cyclohexane and acetic acid + water + *n*-hexane. In: *Kagaku Kogaku* 34 (1970), S. 1226–1229
- [43] JAVED, K. H. ; THORNTON, J. D. ; ANDERSON, T. J.: Surface Phenomena and Mass Transfer Rates in Liquid-Liquid Systems: Part 2. In: *AIChE Journal* 35 (1989), S. 1125–1136
- [44] KANDA, H.: Difference in Critical Reynolds Number between Hagen-Poiseuille and Plane Poiseuille Flows. In: *Proc. 2001 ASME Int. Mech. Eng. Cong. Expos.*, 2001, S. 189–196

- [45] KOHLER, H.-H. ; THUMBS, J.: Wo kommen die Kapillaren im Alginatgel her? In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 67 (1995), S. 489–492
- [46] KOLODNER, P. u. a.: Rayleigh-Bénard convection in an intermediate-aspect-ratio rectangular container. In: *Journal of Fluid Mechanics* 163 (1986), S. 195–226
- [47] KONSHIN, Y. A. ; ERMAKOV, A. A.: Estimation of the Intensity of Spontaneous Surface Convection in Extraction of Surfactants. In: *J. Appl. Chem. USSR* 59 (1987), S. 2042–2046
- [48] KRISHNAMURTI, R.: On the transition to turbulent convection. In: *Journal of Fluid Mechanics* 42 (1970), S. 295–320
- [49] KROEPELIN, H. ; NEUMANN, H.-J.: Über die Entstehung von Grenzflächeneruptionen bei dem Stoffaustausch an Tropfen. In: *Naturwissenschaften* 43 (1956), S. 347–348
- [50] KROEPELIN, H. ; NEUMANN, H.-J.: Betrachtungen über inhomogene Grenzflächen (Aktive Grenzschichten). In: *Abhandl. d. Braunschweig. Wiss. Gesellsch.* 9 (1957), S. 135–146
- [51] KROEPELIN, H. ; NEUMANN, H.-J.: Eruptiver Stoffaustausch an ebenen Grenzflächen. In: *Naturwissenschaften* 44 (1957), S. 304
- [52] LANDAU, L. D. ; LIFSCHITZ, E. M.: *Hydrodynamik*. Berlin : Akademie-Verlag, 1981
- [53] LEVITANAITE, R. P. u. a.: Rawnowessie Shidkost–Shidkost w Sistemach Woda–Ziklogexan–Monokarbonowye Kisloty C₁–C₆. In: *Zh. Prikl. Khim* 43 (1970), S. 115–120
- [54] LEWIS, J. B.: The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces. In: *Chemical Engineering Science* 3 (1954), S. 248–278
- [55] LEWIS, J. B. ; PRATT, H. R. C.: Oscillating Droplets. In: *Nature* 171 (1953), S. 1155–1156
- [56] LINDE, H.: Untersuchungen über den Stoffübergang an ebenen und waagerechten flüssig-flüssig-Phasengrenzen ohne erzwungene Konvektion und ohne Dichtekonvektion bei verschiedenartigem Einsatz grenzflächenaktiver Stoffe. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 60 (1958), S. 1053–1056
- [57] LINDE, H.: Zur Kinetik des Stoffüberganges über die Grenzfläche zweier flüssiger Phasen. In: *Mber. Dt. Akad. Wiss.* 1 (1959), S. 586–595
- [58] LINDE, H.: Time-dependent Behaviour and Regularity of Dissipative Structures of Interfacial Dynamic Instabilities. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 77 (1984), S. 181–188

- [59] LINDE, H. u. a.: Interfacial Wave Motions Due to Marangoni Instability. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 188 (1997), S. 16–26
- [60] LINDE, H. ; KUNKEL, M.: Einige qualitative Beobachtungen beim oszillatorischen Regime der Marangoniinstabilität. In: *Wärme- und Stoffübertragung* 2 (1996), S. 60–64
- [61] LINDE, H. ; SCHWARTZ, P.: Prinzipien der Grenzflächendynamik – ein neues Berechnungsmodell für den konvektiven Stoff- und Wärmeübergang über fluide Grenzen unter Berücksichtigung des Schubspannungsgleichgewichtes. In: *Chem. Techn.* 26 (1974), S. 455–456
- [62] LINDE, H. ; SCHWARTZ, P.: Zeitabhängiges Verhalten und Regelmäßigkeit bei hydrodynamischen dissipativen Strukturen. In: *Nova Acta Leopoldina* NF 61 (1989), S. 105–127
- [63] LINDE, H. ; SCHWARZ, E.: Untersuchungen zur Charakteristik der freien Grenzflächenkonvektion beim Stoffübergang an fluiden Grenzen. In: *Mber. Dt. Akad. Wiss.* 3 (1961), S. 554–559
- [64] LINDE, H. ; SEHRT, B.: Grenzflächendynamik bei der Stoff- und Wärmeübertragung. In: *Chem. Techn.* 16 (1964), S. 583–590
- [65] LINDE, H. ; THIESSEN, D.: Über die Richtungsabhängigkeit und hydrodynamische Instabilität beim Stoffübergang der Na-Alkylsulfate im System Wasser-iso-Amylalkohol. In: *Mber. Dt. Akad. Wiss.* 4 (1962), S. 710–715
- [66] MAROUDAS, N. G. ; SAWISTOWSKI, H.: Simultaneous transfer of two solutes across liquid-liquid interfaces. In: *Chemical Engineering Science* 19 (1964), S. 919–931
- [67] MENDES-TATSIS, M. A. ; PEREZ DE ORTIZ, E. S.: Marangoni Instabilities in Systems with an Interfacial Chemical Reaction. In: *Chemical Engineering Science* 51 (1996), S. 3755–3761
- [68] MERSMANN, A.: *Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg : Springer, 1986
- [69] MERSON, R. L. ; QUINN, J. A.: Diffusion and Flow in a Radially Moving Film. In: *AIChE Journal* 10 (1964), S. 804–809
- [70] MILLER, R.: priv. Mitteilung. Dez. 1999
- [71] MÍŠEK, T. (Hrsg.) u. a.: *Standard Test Systems For Liquid Extraction*. Europ. Fed. Chem. Eng., 1985
- [72] MUDGE, L. K. ; HEIDEGGER, W. J.: The Effect of Surface Active Agents on Liquid-Liquid Mass Transfer Rates. In: *AIChE Journal* 16 (1970), S. 602–608

- [73] NAKACHE, E. u. a.: Experimental and Theoretical Study of an Interfacial Instability at Some Oil-Water Interfaces Involving a Surface-Active Agent. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 94 (1983), S. 187–200
- [74] NAKACHE, E. u. a.: The Contribution of Chemistry to New Marangoni Mass-transfer Instabilities at the Oil/Water Interface. In: *Faraday Discussions of the Chemical Society* 77 (1984), S. 189–196
- [75] NEUMANN, H.-J.: Zur Deutung von Grenzflächeneruptionen. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 66 (1962), S. 555–559
- [76] NIELD, D. A.: The thermohaline Rayleigh-Jeffreys problem. In: *Journal of Fluid Mechanics* 29 (1967), S. 545–558
- [77] NOLL, B.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer, 1993
- [78] OLANDER, D. R. ; REDDY, L. B.: The effect of concentration driving force on liquid-liquid mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 19 (1964), S. 67–73
- [79] ORELL, A. ; WESTWATER, J. W.: Natural convection cells accompanying liquid-liquid extraction. In: *Chemical Engineering Science* 16 (1961), S. 127
- [80] ORELL, A. ; WESTWATER, J. W.: Spontaneous Interfacial Cellular Convection Accompanying Mass Transfer: Ethylene Glycol-Acetic Acid-Ethyl Acetate. In: *AIChE* 8 (1962), S. 350–356
- [81] OSTWALD, W.: *Grundriß der Kolloidchemie*. Dresden : Theodor-Steinkopf-Verlag, 1909
- [82] PATANKAR, S. V.: *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. New York : Hemisphere, 1980
- [83] PEARSON, C. E.: A computational method for viscous flow problems. In: *Journal of Fluid Mechanics* 21 (1965), S. 611–622
- [84] PEARSON, J. R. A.: On convection cells induced by surface tension. In: *Journal of Fluid Mechanics* 4 (1958), S. 489–500
- [85] PEREZ DE ORTIZ, E. S. ; SAWISTOWSKI, H.: Interfacial stability of binary liquid-liquid systems–I. Stability analysis. In: *Chemical Engineering Science* 28 (1973), S. 2051–2061
- [86] PEREZ DE ORTIZ, E. S. ; SAWISTOWSKI, H.: Interfacial stability of binary liquid-liquid systems–II. Stability behaviour of selected systems. In: *Chemical Engineering Science* 28 (1973), S. 2051–2061
- [87] PEREZ DE ORTIZ, E. S. ; SAWISTOWSKI, H.: Stability analysis of liquid-liquid systems under conditions of simultaneous heat and mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 30 (1975), S. 1527–1528

- [88] PERLMUTTER, D. D.: Surface-renewal models in mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 16 (1961), S. 287–296
- [89] PERTLER, M. u. a.: Mass transfer across liquid-phase boundaries. In: *Chemical Engineering and Processing* 34 (1995), S. 269–277
- [90] PRAKASH, A. ; YASUDA, K. ; OTSUBO, F. ; KUWAHARA, K. ; DOI, T.: Flow coupling mechanisms in two-layer Rayleigh-Bénard convection. In: *Experiments in Fluids* 23 (1997), S. 252–261
- [91] PRESS, W.: *Numerical recipes*. Cambridge University Press, 1986
- [92] PRESTON, B. N. u. a.: Rapid polymer transport in concentrated solutions through the formation of ordered structures. In: *Nature* 287 (1980), S. 499–503
- [93] RASENAT, S. u. a.: A theoretical and experimental study of double-layer convection. In: *Journal of Fluid Mechanics* 199 (1989), S. 519–540
- [94] REICHENBACH, J. ; LINDE, H.: Linear Perturbation Analysis of Surface-Tension-Driven Convection at a Plane Interface (Marangoni Instability). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 84 (1981), S. 433–443
- [95] RICHARDS, T. W. ; MAIR, B. J.: The Heat of Neutralisation of Acetic Acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929), S. 737–740
- [96] RICHTER, F. M. ; JOHNSON, C. E.: Stability of a Chemically Layered Mantle. In: *Journal of Geophysical Research* 79 (1974), S. 1635–1639
- [97] ROSSI, C. u. a.: Mesure de Diffusion des Molécules dans l'Eau. In: *Journal chimie physique et physico-chimie biologique* 55 (1958), S. 91–96
- [98] RUCKENSTEIN, E.: A generalized penetration theory for unsteady convective mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 23 (1968), S. 363–371
- [99] RUCKENSTEIN, E.: Mass Transfer in the Case of Interfacial Turbulence Induced by the Marangoni Effect. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 11 (1968), S. 1753–1760
- [100] RUCKENSTEIN, E. ; BERBENTE, C.: The occurrence of interfacial turbulence in the case of diffusion accompanied by chemical reaction. In: *Chemical Engineering Science* 19 (1964), S. 329–347
- [101] RUCKENSTEIN, E. ; BERBENTE, C.: The effect of roll-cells on mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 25 (1970), S. 475–482
- [102] SAMANT, K. D. ; NG, K. M.: Synthesis of Extractive Reaction Processes. In: *AIChE Journal* 44 (1998), S. 1363–1381
- [103] SANFELD, A. ; STEINCHEN, A.: Motion Induced by Surface-chemical and Electrochemical Kinetics. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 77 (1984), S. 169–179

- [104] SAWISTOWSKI, H. ; AUSTIN, L. J.: Stoffübergang zwischen flüssigen Phasen in einer Rührzelle. In: *Chemie-Ing.-Technik* (1967), 5/6, S. 224–231
- [105] SCHMITT JR., R. W.: Salzfinger im Ozean. In: *Spektrum der Wissenschaft* 11 (1995), S. 70–76
- [106] SCHÖNUNG, B. E.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer, 1990
- [107] SCHWARTZ, P. ; LINDE, H.: Ein grenzflächendynamisches Oberflächenerneuerungsmodell. In: *Chem. Techn.* 30 (1978), S. 303–305
- [108] SCHWUGER, M. J.: *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Georg Thieme Verlag, 1996
- [109] SCRIVEN, L. E.: Dynamics of a fluid interface. In: *Chemical Engineering Science* 12 (1960), S. 98–108
- [110] SCRIVEN, L. E. ; STERNLING, C. V.: The Marangoni Effects. In: *Nature* 187 (1960), S. 186–188
- [111] SCRIVEN, L. E. ; STERNLING, C. V.: On cellular convection driven by surface-tension gradients: effects of mean surface tension and surface viscosity. In: *Journal of Fluid Mechanics* 19 (1964), S. 321–340
- [112] SELAK, R. ; LEBON, G.: Rayleigh-Marangoni thermoconvective instability with non-Boussinesq corrections. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40 (1997), S. 785–798
- [113] SETHY, A. ; CULLINAN, H. T.: Transport of Mass in Ternary Liquid-Liquid Systems. In: *AIChE Journal* 21 (1975), S. 571–582
- [114] SHARMA, M. M.: Multiphase Reactions in the Manufacture of Fine Chemicals. In: *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988), S. 1749–1758
- [115] SHERWOOD, T. K. ; WEI, J. C.: Ion Diffusion in Mass Transfer Between Phases. In: *AIChE Journal* 1 (1955), S. 522–527
- [116] SHERWOOD, T. K. ; WEI, J. C.: Interfacial Phenomena in Liquid Extraction. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 49 (1957), S. 1030–1034
- [117] SHIRTCLIFFE, T. G. L. ; TURNER, J. S.: Observations of the Cell Structure of Salt Fingers. In: *Journal of Fluid Mechanics* 41 (1970), S. 707–720
- [118] SIGWART, K. ; NASSENSTEIN, H.: Vorgänge an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen. In: *Naturwissenschaften* 42 (1955), S. 458–459
- [119] SPARROW, E. M. u. a.: Observations and other characteristics of thermals. In: *Journal of Fluid Mechanics* 41 (1970), S. 793–800

- [120] STACKELBERG, M. v. u. a.: Spontane Emulgierung infolge negativer Grenzflächen-
spannung. In: *Kolloid-Zeitschrift* 115 (1949), S. 53–66
- [121] STERN, M. E.: The „Salt-Fountain“ and Thermohaline Convection. In: *Tellus* 12
(1960), S. 172–175
- [122] STERNLING, C. V. ; SCRIVEN, L. E.: Interfacial Turbulence: Hydrodynamic
Instability and the Marangoni Effect. In: *AIChE Journal* 5 (1959), S. 514–523
- [123] TANNY, J. ; GOTLIB, V. A.: Linear stability of a double diffusive layer with variable
fluid properties. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 38 (1994),
S. 1683–1691
- [124] THORNTON, J. D.: Interfacial phenomena and mass transfer in liquid-liquid
extraction. In: *Chemistry and Industry* (1987), März, S. 193–196
- [125] THORNTON, J. D. ; ANDERSON, T. J.: Surface Renewal Phenomena in Liquid-
Liquid Droplet Systems with and without Mass Transfer. In: *International Journal
of Heat and Mass Transfer* 24 (1981), S. 1847–1848
- [126] TURNER, J. S.: The dynamics of spheroidal masses of buoyant fluid. In: *Journal
of Fluid Mechanics* 19 (1964), S. 481–490
- [127] TURNER, J. S.: The coupled turbulent transports of salt and heat across a sharp
density interface. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 8 (1965),
S. 759–767
- [128] TURNER, J. S.: Laboratory Experiments on Double-Diffusive Instabilities. In:
Advances in Chemical Physics 32 (1975), S. 135–149
- [129] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. VDI-Verlag, 1994
- [130] VITAGLIANO, V. ; LYONS, P. A.: Diffusion in Aqueous Acetic Acid Solutions. In:
J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), S. 4538–4542
- [131] ŘEHÁKOVÁ u. a.: The Effect of Interfacial Turbulence on Mass Transfer Accompa-
nied by Chemical Reaction. In: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 43 (1978),
S. 582–592
- [132] WALLISCH, W. ; HERMANN, M.: *Schießverfahren zur Lösung von Rand- und
Eigenwertaufgaben*. Leipzig : BSB Teubner Verlagsges., 1985
- [133] WARD, A. F. H. ; BROOKS, L. H.: Diffusion across Interfaces. In: *Trans. Far. Soc.*
48 (1952), S. 1124–1136
- [134] WARMUZINSKI, K. ; TANCZYK, M.: On Doubly Diffusive Marangoni Convection.
In: *Chemical Engineering Science* 50 (1995), S. 3521–3524
- [135] WASHBURN, E. W. (Hrsg.): *International critical tables*. McGraw-Hill, 1928

- [136] WOLF, S.: *Phasengrenzkonvektion beim Stoffübergang in Flüssig-flüssig-Systemen*, Technische Universität München, Dissertation, 1998
- [137] ZEREN, R. W. ; REYNOLDS, W. C.: Thermal instabilities in two-fluid horizontal layers. In: *Journal of Fluid Mechanics* 53 (1972), S. 305–327

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Sicherheitsforschung des Forschungszentrums Rossendorf. Sie wurde zu großen Teilen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert, der ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Frank-Peter Weiß, dem Direktor des Instituts. Sein kritisches Lektorat, die zahlreichen Hinweise und Ratschläge haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Den Herren Professoren Norbert Mollekopf und Johann Stichlmair danke ich für die Übernahme der Korreferate.

Herzlich danke ich Herrn Dr. Horst-Michael Prasser und Frau Dr. Kerstin Eckert. Sie haben meine Arbeit wissenschaftlich betreut und waren stets hilfsbereite und ideenreiche Ansprechpartner.

Herrn Dr. Martin Tourneau danke ich für anregende Diskussionen und die Bereitstellung von Stoffdaten. Durch ihn kam auch der Kontakt zum Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik der TU-München und dessen Leiter, Professor Stichlmair, zustande.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Abteilungen „Experimentelle Thermofluid-dynamik“ und „Störfallanalyse“ für die gute Zusammenarbeit und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Meiner Frau Doris danke ich für die liebe- und verständnisvolle Unterstützung während der vergangenen Jahre.

Dresden, im Dezember 2004

Alexander Grahm