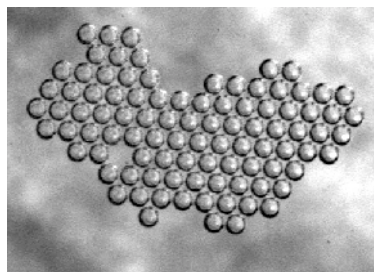


Monodisperse Schäume

**Herstellung und Verwendung als strukturiertes Medium
für chemische Zweiphasenreaktionen**

**Dissertationsschrift
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**



vorgelegt von

Hendrik Mathes

**im Fachbereich 2 (Biologie / Chemie)
der Universität Bremen**

Bremen, Mai 2004

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 9. Juli 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter J. Plath

2. Gutachter: Prof. Dr. Rudolf Friedrich

eingereicht am 27. Mai 2004

*Ein Mensch sieht ein, und das ist wichtig,
nichts ist ganz falsch und nichts ganz richtig.*

(Eugen Roth, 1935)

Veröffentlichungen während der Dissertation

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen bereits vorab veröffentlicht bzw. werden in Kürze erscheinen:

Publikationen:

Hendrik Mathes, Peter J. Plath: *Generation of monodispersive foams by using a static micromixer*, in: (Eds.) F. Derbel, N. Derbel, O. Kanoun, R. Tourki, H.-R. Tränkler: *Smart Systems and Devices*, SOGIC, Sfax (2001) 568-575

Hendrik Mathes, Peter J. Plath: *Application of monodispersive foam as a spatially structured two-phase medium for chemical gas/liquid- reactions*, International Journal of Bifurcation and Chaos, akzeptiert für die Veröffentlichung voraussichtlich in Ausgabe 7 (2004)

P.J. Plath, M. Baune, M. Buhlert, C. Gerlach, A. Kouzmitchev, P. Thangavel, E. van Raaij, H. Mathes, S. Diaz Alfonso, T. Rabbow: *Non-linear dynamics in chemical engineering and electrochemical manufactory technologies*, in: (Eds.) G. Radons, R. Neugebauer: *Nonlinear Dynamics of Production Systems*, Wiley- VCH Berlin, 1. Edition (2004)

Tagungsbeiträge:

H. Mathes, P.J. Plath: *Herstellung von Schäumen mit enger Verteilung der Blasengrößen*, Posterpräsentation auf dem DECHEMA/VDI-GVC- Symposium „Schäume – Grundlagen und Anwendungen“ in Baden-Baden (8./9. November 2001), Tagungsband S. 63-64

H. Mathes: *Schäume nach Wahl*, 15. Winterseminar auf dem Zeinisjoch „Multifraktales Skalenverhalten in komplexen Systemen“, Zeinisjoch/Tirol (23. Februar – 2. März 2002)

H. Mathes, P.J. Plath: *Monodispersive Schäume als strukturiertes Medium für chemische Zweiphasenreaktionen*, Posterpräsentation auf dem 4th Internationalen Symposium „Investigations of Non-Linear Dynamic Effects in Production Systems“ in Chemnitz, (8/9. April 2003)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe Chemische Synergetik und in Kooperation mit dem Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart (später Münster) sowie dem Institut für Mikroreaktorchemie Mainz GmbH erstellt.

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei meinem „Doktorvater“ Prof. Dr. habil. P.J. Plath für das Übertragen der sehr interessanten Thematik und den großzügigen Freiraum bei deren Bearbeitung bedanken. Unter seiner langjährigen Begleitung meiner wissenschaftlichen Laufbahn habe ich kennengelernt, wie unabdingbar Offenheit, reichlich Diskussion und vor allen Dingen Vertrauen für eine effektive Zusammenarbeit, für einen gemeinsamen und beiderseitigen Erfolg und nicht zuletzt für die Freude am eigenen Tun und Denken sind.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Friedrich für die Anfertigung des zweiten Gutachtens zu dieser Arbeit und verschiedene, interessante und anregende Diskussionen.

Ich danke den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Chemische Synergetik“ und dem gesamten Institut für Angewandte und Physikalische Chemie. Mein besonderer Dank gilt meinem Lieblingsraumteiler Michael Baune für die perfekte Mischung aus Arbeitszeit und Kaffeepause, seine stete Sorge nach Frischluft, unzählige Diskussionen und viele hilfreiche Kritiken.

Ein riesiges Dankeschön gilt Karsten Koblitz, dem Techniker des Institutes, der für die tausend kleinen, mittleren und manchmal auch größeren Probleme bereitstand, der eigentlich nie Zeit hatte und doch in den meisten Fällen helfen konnte. Sehr viel Spaß bereitete mir die Zusammenarbeit mit unserem Elektroniker, Herrn Tuschik. Immer fröhlich, wenn ich wieder zwei Kabel vertauscht hatte, immer hilfsbereit, wenn wieder mal ein Problem auftrat und von einer unabdingbaren, konstruktiven Freude, selbst, wenn er selbst nicht unbedingt an die Realisierbarkeit, z. B. des Blasenählerkonzeptes glauben konnte. Was wäre aus einigen meiner Ideen und manchmal auch unmöglichen Vorstellungen geworden, wenn nicht Herr Lorenz, unser Glasbläser, sein Mögliches versucht, Unmögliches verhindert und Schwerstmögliches realisiert hätte?! Und ich danke ihm sehr für einige wichtige Hinweise, die für meine gesamte Arbeit von grundlegendem Wert waren.

Unvergessen bleibt mir die ausgesprochen offene und konstruktive Zusammenarbeit mit Herrn Köpsel und Herrn Dr. Schmidt von der Schering AG. Leider von nur kurzer Dauer führte sie doch mit zu den fruchtbarsten Diskussionen während meiner gesamten Promotionstätigkeit.

Bedanken muss und möchte ich mich – nur weiss ich, ehrlich gesagt, kaum wie –zum einen bei Thomas Rabbow und völlig ohne zum anderen bei Vera Linke-Wienemann, die es mit einem Maß nicht zu übertreffender Ausdauer tatsächlich durchgehalten haben, den folgenden Text von vorn bis nach hinten durchzuackern ... damals, als noch wirklich merkwürdige Satzkonstruktionen drinnesteckten. Danke für Anregungen, Diskussionen und Eure Hartnettigkeit.

Auch finanzieller Support spielt eine gewisse Rolle. Ich danke der VW-Stiftung für die Finanzierung des Projektes (AZ: I/75680) und insbesondere für die mehrmonatige Verlängerung, die gemeinsam mit dem Freiraum, den meine neue, sehr interessante Tätigkeit in der Leewood Elastomer GmbH ermöglichte, die doch recht umfangreiche Abschlussarbeit ohne Druck und zeitliche Einschränkungen in der Form abzuschließen, wie ich es beabsichtigte.

Ich danke zum Schluss, aber natürlich nicht an letzter Stelle, meinen Freunden und meiner Familie, die mir in doch z. T. schweren Zeiten Rückhalt gaben, Verständniss aufbrachten, wenn mal wieder wenig Zeit blieb (... was sich ja bald ändern wird!...), die zuhörten und sprachen und die ich, ohne sie einzeln aufzuzählen, jeden jeweils auf die eigene Weise liebe...

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen während der Dissertation	
Danksagung	
Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	v
Text	v
Variablen	v
Einheiten	vii
Mathematische Zeichen	vii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	1
1.3 Einführung	2
1.4 Zu einigen Begriffen	5
1.4.1 Blasen und Hohlräume	5
1.4.2 Porös aufgeschäumte Materialien	6
1.4.3 „Slugs“ and „Plugs“	6
2 Theoretischer Teil	7
2.1 Einleitung zur Theorie	7
2.1.1 Dispersionen	9
2.1.2 Monodisperse Systeme	11
2.1.3 Verfahrenstechnischer Aspekt der Arbeit	16
2.1.4 Mikroreaktoren	17
2.1.4.1 Einsatzmöglichkeiten und Charakteristika von Mikroreaktoren ..	17
2.1.4.2 Herstellung von Mikroreaktoren	22
2.2 Schäume	26
2.2.1 Herstellung von Schäumen	27
2.2.2 Klassifikation und Eigenschaften von Schäumen	27
2.2.3 Schäume als strukturiertes Medium	28
2.2.4 Zerfallsstabilität von flüssigen Schäumen	41
2.2.4.1 Drainage	43
2.2.4.2 Blasenkoaleszenz und Tensidwirkung auf die Zerfallsstabilität ..	46
2.2.4.3 Ostwald- Reifung von Blasen	51
2.2.4 Schaumzerstörung	53
2.2.5 Mechanische Stabilität von festen Schäumen und zellulären Materialien ..	54
2.2.6 Fließende Schäume	57
2.2.7 Blasendurchmesserbestimmung und Blasengrößenverteilungen	61
2.2.8 Zwischenfazit	64

2.3 Blasenbildung	65
2.3.1 Blasenbildung an Öffnungen	65
2.3.2 Kontrollparameter und Regimes der Blasenbildung	68
2.3.3 Allgemeine Phänomenologie des Blasenbildungsprozesses	70
2.3.4 Modellierung der Blasenbildung an Öffnungen	74
2.3.5 Blasenbildung unter quasi-stationären Bedingungen	78
2.3.6 Zeiten und Frequenzen der Blasenbildung	80
2.3.7 Blasenbildung unter dynamischen Bedingungen	84
2.3.7.1 Stoffliche Einflussgrößen	84
2.3.7.1.1 Dichte	84
2.3.7.1.2 Viskosität	85
2.3.7.1.3 Oberflächenspannung	85
2.3.7.2 Umgebungsbedingungen	87
2.3.7.2.1 Temperatur	87
2.3.7.2.2 Druck	87
2.3.7.2.3 Gravitation	88
2.3.7.3 Hydrodynamische Faktoren	88
2.3.7.3.1 Trägheit und kinetische Energie des Gasstromes	88
2.3.7.3.2 Trägheit und kinetische Energie des Flüssigkeitsstromes	88
2.3.7.4 Geometrie des Aufbaus	93
2.3.7.4.1 Öffnungsdurchmesser	94
2.3.7.4.2 Öffnungsorientierung	94
2.3.7.4.3 Öffnungsform und Öffnungsmaterial	95
2.3.7.4.4 Öffnungsposition	96
2.3.7.4.5 Vorkammervolumen	97
2.3.7.4.6 Flüssigkeitsgefäß	99
2.3.8 Blasenbildung unter Bedingungen fernab des Gleichgewichts	99
2.3.9 Blasenbildung an mehreren und miteinander verbundenen Öffnungen	101
2.3.10 Eintritt einer Gasblase in eine Kapillare	104
2.3.11 Einschränkende Anmerkungen	105
2.3.12 Zielgerichtete Blasenzeugung	106
2.3.13 <i>Zwischenfazit</i>	107
2.4 Zweiphasenhydrodynamik	110
2.4.1 Messung von Zweiphasenströmungen	110
2.4.2 Strömung in Zweiphasensystemen	110
2.4.3 Mikrokanalströmung	117
2.4.3.1 Einphasenströmung in Kapillaren	118
2.4.3.2 Gas/Flüssig- Strömungen in Kapillaren	120
2.4.3.3 Segmentierte Kolbenströmung	124
2.4.3.4 Kanalformen	132
2.4.3.5 Multilamellare Hydrodynamik	135
2.4.4 <i>Zwischenfazit</i>	139

2.5 Reaktionstechnischer Teil	141
2.5.1 Gas/Flüssig- Reaktionen	141
2.5.2 Modellierung von Gas/Flüssig- Reaktionen	142
2.5.3 Wichtige Kennzahlen chemischer Reaktionen	145
2.5.4 Kopplung von Reaktion und Stofftransport	146
2.5.5 Diffusionsprozesse	147
2.5.6 Phasentransfer	148
2.5.6.1 Implementierung einer chemischen Reaktion	154
2.5.6.2 Klassifizierung von Grenzflächenreaktionen über die Hatta- Zahl	155
2.5.6.3 Grenzflächeninstabilitäten	157
2.5.7 Reagierende Zweiphasensysteme	158
2.5.7.1 Stofftransport und Reaktionsgeschehen während des Blasenwachstums	162
2.5.7.2 Stofftransport und Reaktionsgeschehen in Blasensystemen (Blasensäule)	162
2.5.7.3 Stofftransport und Reaktionsgeschehen im segmentierten Kolbenfluss	165
2.5.7.4 Stofftransport und Reaktionsgeschehen in einem Schaum	169
2.5.8 <i>Zwischenfazit</i>	171
3 Praktischer Teil	173
3.1. Experimenteller Aufbau	173
3.1.1 Mikrokapillarmischer	175
3.1.1.1 <i>IMM</i> - Mikromischer	176
3.1.1.2 <i>Mikroglas</i> - Glasmischer	177
3.1.1.3 Konstruktion eigener Mischelemente	179
3.1.2 Druckgasgefäß für die Flüssigkeit	182
3.1.3 Datenaufnahme	183
3.1.3.1 Analog/Digital- Wandlerkarte	183
3.1.3.2 Druckmessung	184
3.1.3.3 Massendurchflussmessung und –regelung	184
3.1.3.4 Messung der Blasenbildungsfrequenz	185
3.1.4 Eingesetzte Chemikalien	187
3.1.4.1 Grenzflächenaktive Substanzen	187
3.1.4.1.1 Natriumdodecylsulfat	187
3.1.4.1.2 Triton X-100	188
3.1.4.1.3 Hexadecyltriethylammoniumchlorid	189
3.1.3.2 Farbstoffe	189
3.1.3.2.1 Indigotrisulfonat	191
3.1.3.2.2 Indigocarmin	191
3.1.3.2.3 Reactive Yellow (C.I. 84)	192
3.1.3.2.4 Reactive Black (C.I. 5)	193
3.1.3.2.5 Methylenblau	194
3.1.3.2.6 Spektralphotometrie zur Analytik von Farbstoffen	195
3.1.3.3 Eingesetzte Gase	195
3.1.3.4 Ozon	196
3.1.3.4.1 Ozonherstellung	196

3. 1. 3. 4. 2 Ozonzerfall	198
3. 1. 3. 4. 3 Spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung ..	199
3. 1. 3. 4. 4 Ozonierungen	200
3. 1. 3. 4. 5 Massentransfer von Ozon	203
3. 1. 3. 4. 6 Verwendung von Ozon	204
3. 1. 3. 4. 7 Abbau von Farbstoffen mit Ozon	205
3. 1. 5. Bildaufnahme	207
3. 1. 5. 1 Kameratechnik	207
3. 1. 5. 2 Optik	209
3. 1. 5. 3 Beleuchtungsmethoden	211
3. 1. 5. 3. 1 Beleuchtungsstrategien für Schäume und Blasen	213
3. 1. 5. 3. 2 Lichtquelle	219
3. 1. 5. 3. 3 Beleuchtungsoptik	219
3. 1. 5. 4 Anpassung des Brechungsindexes	221
3. 1. 5. 5 Verwendung von Kontrastmitteln	221
3. 1. 5. 6 Räumliche Spektroskopie	222
3. 1. 6 Bildanalyse	223
3. 1. 6. 1 Bildkonvertierung	224
3. 1. 6. 2 Bildverarbeitung	225
3. 1. 6. 3 Bildverarbeitungsprogramm	225
3. 2 Ergebnisteil	233
3. 2. 1 Herstellung von Blasen und Schäumen	233
3. 2. 1. 1 Vorversuche mit dem <i>IMM</i> -Edelstahlmischer	233
3. 2. 1. 2 Anmerkungen zur Konstruktion des <i>IMM</i> -Mikromischer	240
3. 2. 1. 3 Herstellung von Schäumen mit dem <i>Mikroglas</i> -Glasmischer ..	250
3. 2. 1. 4 Blasenbildung an Kapillaren	254
3. 2. 1. 5 Gezielte Beeinflussung des Blasenbildungsprozesses	260
3. 2. 1. 5. 1 Physikalische Eigenschaften des Stoffsystems	260
3. 2. 1. 5. 2 Geometrische Aspekte des Aufbaus	261
3. 2. 1. 6 Herstellung monodisperser Schäume mit Mikrokapillarmischern	262
3. 2. 1. 7 Simplex Modell zur Wirkungsweise der Mikrokapillarmischer ..	272
3. 2. 1. 8 Dynamische Regimes der Blasenbildung in Kapillarmischern	274
3. 2. 1. 9 Physikalische Eigenschaften monodisperser Schäume	277
3. 2. 1. 10 Herstellung und Eigenschaften bimodaler Schäume	285
3. 2. 2 Chemische Reaktionen in Schäumen	288
3. 2. 2. 1 Ozonierung von Farbstofflösungen	288
3. 2. 2. 2 Effekte bei chemischen Reaktionen in Zweiphasenströmungen	289
3. 2. 2. 3 Modellierung unterschiedlicher Reaktionsführung	293
3. 2. 2. 4 Reaktions- Diffusionsgeschehen mit Phasentransfer	297
3. 2. 2. 5 Räumliche Modellierung des Reaktions- Diffusionsgeschehens ..	302
3. 2. 2. 6 Kopplung von Hydrodynamik und Zweiphasenreaktion	307
4 Zusammenfassung	311
4. 1 <i>Fazit</i>	313
5 Verwendete Literatur	315

Abkürzungsverzeichnis

Text:

Anm.	Anmerkung
bzw.	beziehungsweise
CMC	kritische Mizellenkonzentration (engl. <u>c</u> ritical <u>m</u> icelle <u>c</u> oncentration)
d. h.	das heißt
evtl.	eventuell
Gl.	Gleichung
SI	Internationales Einheitensystem (frz. <u>S</u> ystème <u>I</u> nternational d' <u>U</u> nités)
u. U.	unter Umständen
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
usw.	und so weiter
o. ä.	oder ähnliches
u. ä.	und ähnliches
IMM	Institut für <u>M</u> ikrotechnik <u>M</u> ainz GmbH

Variablen:

ϑ	Verhältnis von Rohrdurchmesser zum Blasendurchmesser
A	Fläche, m ²
A _{Austausch}	Austauschfläche, m ²
A _{effektiv}	effektive Anströmfläche, m ²
A _{Flüssigkeit}	der Flüssigkeitsströmung zur Verfügung stehende Fläche, m ²
a _{Ort1,Ort2}	Abstand zwischen den bezeichneten Orte, m
A _{P,E}	Ausbeute an Produkt P bezogen auf das Edukt E
Bo	Bond- bzw. Eötvös- Kennzahl, (Verhältnis von Auftriebskraft zur Oberflächenspannung)
Ca	Kapillar- Kennzahl (Verhältnis von Reibungskraft zur Oberflächenspannung)
c _{i, Ort Situation}	Konzentration der Spezies i zum Zeitpunkt t am bezeichneten Ort und Situation, mol/l
C _W	Strömungswiderstandbeiwert
d _{hydraulisch}	auf eine Kreiseffläche bezogene Durchmesserangabe, m
D _{i Ort}	Diffusionskonstante der Spezies i am betreffenden Ort, m ² s ⁻¹
d _{Öffnung}	Öffnungsdurchmesser einer Düse, m
E	Extinktion
E	Subindex für Edukt
F _{Auftrieb}	Auftriebskraft, kg m s ⁻²
f _{Blasenbildung}	Frequenz der Blasenentstehung, s ⁻¹
F _{Druck}	Druckkraft, kg·ms ⁻²
F _{Fließwiderstand}	Fließwiderstandskraft, kg m s ⁻²
F _{Impuls}	Impulserhaltungskraft, kg m s ⁻²
f _{max}	maximale Frequenz der Blasenbildung, s ⁻¹
F _{Oberflächenspannung}	Grenzflächenspannkraft, kg m s ⁻²
Fr	Froude- Kennzahl (Verhältnis der Trägheitskräfte zur Gravitationskraft)
F _{Reibung}	Reibungskraft, kg m s ⁻²
F _{Staudruck}	hydrostatische Druckkraft, kg m s ⁻²
F _{Trägheit}	Trägheitskraft, kgms ⁻²
g	Gravitationskonstante 9,81 m s ⁻²
h	Höhe der Flüssigkeitssäule, m
Ha	Hatta- Kennzahl (Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge zur transportierten Stoffmenge)
h _{Flüssigkeit}	Höhe der Flüssigkeitssäule über dem Bezugspunkt, m
h _{Flüssigkeitssäule}	Höhe der Flüssigkeitssäule über dem betreffenden Ort, m
H _i	Henry- Konstante der Spezies i, kg m ² mol ⁻¹ s ⁻¹
i	Subindex für die betreffende chemische Spezies
j	Subindex für die betreffende chemische Reaktion
j _i	Stoffmengenstrom der Spezies i, mol s ⁻¹ m ⁻²
K	Öffnungskonstante, m ³ kg ⁻¹
k _{gesamt}	Stoffdurchtrittskoeffizient über die Phasengrenze, m s ⁻¹
k _{Ort, i}	Stoffübergangskoeffizient der Spezies i am bezeichneten Ort, m s ⁻¹
k _{Ort a}	volumenbezogene Stoffübergangszahl des bezeichneten Gebietes, s ⁻¹

Abkürzungsverzeichnis

k_{Reaktion}	Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, Einheit anhängig von angesetzter Kinetik
l	Weglänge der Durchstrahlung, m
Z_{Kontakt}	Anzahl der Blasen in der unmittelbaren Umgebung
M	virtuelle Masse der Blase, kg
M_i	Molmasse der chemischen Verbindung i , g mol^{-1}
N_i	Reaktionsordnung der chemischen Komponente i
n_i	Stoffmenge der Spezies i , mol
\emptyset	Durchmesser, m
p	Druck, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
P	Subindex für Produkt
p_0	Druck unter Standardbedingungen, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
p_i^{Ort}	Partialdruck der Spezies i am bezeichneten Ort, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
P_{statisch}	hydrostatischer Druck, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
$p_{\text{Vorkammer}}$	Druck in der Vorkammer / im Gasreservoir, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
$Q_{\text{Flüssigkeit}}$	Volumenstrom der flüssigen Phase, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Q_{Gas}	Volumenstrom des Gases, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$Q_{\text{Übergang}}$	Durchflussrate des Gases beim Übergang vom Blasengasen zum Strahlgasen, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
R	Hauptkrümmungsradius, m
$R(x,y,z)$	Ortsvektor im dreidimensionalen Raum
$r_{a,i}$	äußerer Radius der Innenkapillare, m
r_{Blase}	Blasenradius, m
$r_{\text{Düse}}$	Radius der Düsenöffnung, m
Re	Reynolds- Kennzahl (Verhältnis von Trägheitskraft zur Reibungskraft)
R_{Gas}	universelle Gaskonstante, $8,314 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$r_{\text{horizontal}}$	horizontaler Abstand zur Blasenachse, m
r_i	Umsatzrate der chemischen Spezies i , $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{i,a}$	innerer Radius der Außenkapillare, m
r_j	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j , $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j , mol s^{-1}
$r_{\text{Scheitelpunkt}}$	Krümmungsradius an der Blasen Spitze, m
r_{Zylinder}	Radius des Zylinders, m
$S_{p,E}$	Selektivität des Produktes P , bezogen auf das Edukt E
T	Temperatur, K
t	Zeit, s
T_0	Temperatur unter Standardbedingungen, K
u_{Blase}	Geschwindigkeit der Blase, m s^{-1}
U_E	Umsatz des Eduktes E
u_{effektiv}	Anströmgeschwindigkeit der Blase, m s^{-1}
u_{Gas}	Geschwindigkeit der Gasphase, m s^{-1}
u_{relativ}	Relativgeschwindigkeit von Gasphase und flüssiger Phase, m s^{-1}
V	Volumen, m^3
V_0	Volumen unter Standardbedingungen, m^3
V_{Blase}	Blasenvolumen, m^3
V_{Gasphase}	Volumen der Gasphase
V_{gesamt}	Gesamtvolumen, m^3
$V_{\text{Gleichgewicht}}$	Blasenvolumen bei Blasenbildung unter Gleichgewichtsbedingungen, m^3
$V_{\text{Vorkammer}}$	Volumen der Vorkammer der Begaservorrichtung, m^3
We	Weber- Kennzahl (Verhältnis der Trägheitskraft zur Oberflächenspannung)
x,y,z	Raumkoordinaten x , y , z
α	Koeffizient der virtuellen Masse
β	Beschleunigungsfaktor
Γ	Grenzflächenkonzentration, mol m^{-3}
δ	Schichtdicke, m
$\delta_{\text{Grenzschicht}}$	Dicke der Grenzschicht, m
$\varepsilon_{0,\lambda}$	molarer spektraler Absorptionskoeffizient (Wellenlänge λ unter Normbedingungen), $\text{l mol}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\eta_{\text{Flüssigkeit}}$	kinematische Viskosität der Flüssigkeit, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
θ	Winkelkoordinate
λ	Wellenlänge, m
π	Kreiskonstante 3,14159265
$\rho_{\text{Flüssigkeit}}$	Dichte der Flüssigkeit, kg m^{-3}
ρ_{Gas}	Gasdichte, kg m^{-3}
σ	Grenz- bzw. Oberflächenspannung, kg s^{-2}

Abkürzungsverzeichnis

$\tau_{\text{Ablösung}}$	charakteristische Zeit für die Blasenablösung, s
τ_{v}	Verweilzeit, s
$\tau_{\text{Verzögerung}}$	Verzögerungszeit zwischen dem Blasenwachstum zweier Blasen, s
τ_{Wachstum}	charakteristische Zeit für das Blasenwachstum, s
ν_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i bei der chemischen Reaktion j
ν_{Wasser}	kinematische Viskosität von Wasser, $0,001 \text{ kg m s}^{-1}$
φ	Kontaktwinkel, $^{\circ}$
Ψ	Verweilzeitverteilung der Fluidelemente
ω	Winkel zur Blasenachse, $^{\circ}$

Einheiten:

%	10^{-2}
%wt/wt	auf die Massen der Komponente und des Trägergases bezogene Prozentangabe, 10^{-2}
$^{\circ}$	$\pi/180$
μm	10^{-6} m
μm^2	10^{-12} m^2
A	Ampere (SI- Einheit)
bar	10^5 N m^{-2}
bit	kleinste Einheit der Information, $9,57 \cdot 10^{-24} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
cd	Candela (SI- Einheit)
cm	10^{-2} m
g	10^{-3} kg
h	3600 s
Hz	s^{-1}
K	Kelvin (SI- Einheit)
kg	Kilogramm (SI- Einheit)
kHz	1.000 Hz,
l	10^{-3} m^3
L	dm^3 (Volumenangabe unter Standardbedingungen 273 K, 1 bar (Absolutdruck))
m	Meter (SI- Einheit)
m^2	Quadratmeter
mA	10^{-3} A
mbar	10^{-3} bar
mcd	10^{-3} cd
mg	10^{-6} kg
min	60 s
ml	10^{-6} m^3
mm	10^{-3} m
mm^2	10^{-6} m^2
mmol	10^{-3} mol
mol	Mol (SI- Einheit)
nm	10^{-9} m
Nm^3	Normkubikmeter (Angaben eines Gasvolumens unter Normbedingungen)
ns	10^{-9} s
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
s	Sekunde (SI- Einheit)
V	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ A}^{-1}$
W	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Mathematische Zeichen:

Δ	Nabla- Operator
∂	partielles Differential
d	Differential
div [v]	Divergenz des Vektors der vektoriellen Größe v
f(X)	Funktion der Größe X
grad X	Gradient der Größe X

1 Einleitung

1.1 Motivation

Schäume faszinieren. In schillernden Farben leuchten Seifenblasen im Licht und oft nicht fassbar, nur von kurzer Dauer, zerfallen Schäume, leise knisternd, noch vor dem Auge des Betrachters. Mit einer unglaublichen Leichtigkeit lassen sich selbst massive Blöcke aus Schaumstoff heben und dennoch schützen sie vor Schlag und Kälte. In vielen Fällen sind uns Schäume so allgegenwärtig, dass wir sie als solche kaum bemerken. So stellen Brot, Kuchen und anderes Gebäck die mengenmäßig meistproduzierten Schaumprodukte dar und es gibt wohl selten eine Nacht, die wir nicht auf irgendeinem Schaumstoffmaterial verbringen.

Schaumstoffe sind aus einer modernen Industriegesellschaft nicht mehr wegzudenken. Feste Schäume werden zur Wärmedämmung und zum Schallschutz an und in Gebäuden eingesetzt und dienen in Form von Leichtbeton als Baumaterial für Häuser. Zunehmend gewinnt der Einsatz neu geschäumter Materialien, z. B. von Metallen zur Gewichtsreduzierung von Fahrzeugen, an Bedeutung.

Bei vielen Produkten des Alltags wird die Charakteristik des möglichen Schaumes als wesentliches Qualitätsmerkmal für eine Ware empfunden, so bei Haushaltswaschmitteln, Körperpflegeprodukten oder bei bestimmten Getränken. Auch für viele industrielle Prozesse sind Schäume von erheblicher Bedeutung. In einigen Fällen sind sie dabei erwünscht, in anderen sind sie wiederum eine unerwünschte Begleiterscheinung. Es ist daher von vielseitigem Interesse, die Mechanismen der Schaumentstehung, der Charakteristika und Eigenschaften von Schäumen sowie die Möglichkeiten der Schaumvermeidung und Schaumzerstörung im Detail zu verstehen.

Letztendlich aber sind Schäume einfach nur spannend. In vielerlei Hinsicht unverstanden zeigen sie doch, wie selbst einfache erscheinende Dinge verborgenen – komplexen Regeln unterworfen – Freiraum bieten für eine Ästhetik des Augenblicks in Formen, Farben und Strukturen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die Kinetik chemischer Reaktionen mit beteiligten Komponenten, die in unterschiedlichen Phasen vorliegen, ist in vielen Fällen durch Austauschprozesse über die Grenzfläche hinweg limitiert. Zur Steigerung der Effizienz von Zwei- oder auch Mehrphasenreaktionen werden für eine bessere Kontaktierung der reagierenden Spezies in vielen Fällen Dispersionen eingesetzt. Die effektive Oberfläche der Phasengrenze und die räumliche Verteilung der chemischen Spezies sind dabei entscheidende Parameter für Ausbeute, Produktverteilung und Geschwindigkeit der chemischen Reaktion.

Im Falle einer Zweiphasenreaktion zwischen Gas und Flüssigkeit kommen neben flüssigen Aerosolen, d. h. Nebel, in vielen Fällen begaste Flüssigkeiten, z. B. in Blasensäulen, zum Einsatz. Chemisch reagierende Schäume werden wegen ihres grundsätzlich beschränkten Totalumsatzes und ihrer instabilisiert sehr begrenzten Persistenzdauer bisher relativ selten für chemische Reaktionen technisch eingesetzt, obwohl sich insbesondere für schnell ablaufende Reaktionen, reaktive Spezies mit nur sehr geringer Eindringtiefe oder auch zur Vermeidung von Nebenreaktionen sich ein Einsatz von Schäumen durchaus als vorteilhaft darstellen könnte.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in einer Charakterisierung und Bewertung definierter Schäume mit variierbaren Dispersionseigenschaften für den Einsatz als Reaktionsmedium für chemische Reaktionen. Der theoretisch einfachste Fall, nämlich ein Schaum mit einheitlicher Blasengröße bei einer gleichmäßigen Verteilung der Phasen im Raum, wird neben einem möglichst hohem Gasgehalt und hohem Dispersionsgrad in der Praxis zwar häufig angestrebt, liegt aber derzeit noch fern der technischen Umsetzung.

In dieser Arbeit werden Strategien aufgezeigt, die es ermöglichen, in einem kontinuierlichen Prozess homogene Schäume mit einer sehr engen Verteilung variierbarer Blasengrößen herzustellen. Am Beispiel der Oxidation von verschiedenen Farbstofflösungen mittels Ozon werden diese Schäume dann als Reaktionsmedium für chemische Umsetzungen eingesetzt.

Im Vordergrund des Forschungsinteresses liegen dabei die physikalisch-chemischen Grundlagen, die der Erzeugung und dem Einsatz derartiger Schäume zugrunde liegen. Dabei soll eine Beschränkung auf bestimmte Stoffsysteme oder auf die spezielle untersuchte chemische Reaktion weitgehend vermieden werden.

Die realistische Perspektive der Herstellung von wohl definierten Schäumen mit wählbarer Größenverteilung der Blasen liegt in der Herstellung geschäumter Materialien, deren physikalische Eigenschaften durch die Kontrolle der Hohlraumgrößen auf die jeweilige Aufgabenstellung hin optimiert werden können.

1.3 Einführung

Schäume begegnen uns überall im täglichen Leben, in Lebensmitteln [Campbell et al. 1999] als Backwaren [Meuser et al. 2001], Cremespeisen [Goff 1997], auf alkoholfreien und alkoholischen Getränken [Gallart et al. 1997, Dale et al. 1999], beim Waschen und beim Putzen [Rybinski et al. 2001], als Polsterschäume, Verpackungen [Andersen et al. 1999] oder als Leichtbeton [Aurich 1971], und sich lassen darüber hinaus als hervorragende Konstruktionsmaterialien, z. B. Knochen oder Kork, oder auch in Form von Speichel oder Balsaholz in der tierischen und pflanzlichen Natur finden [Manegold 1953]. Das geringe Gewicht, die strukturelle Festigkeit und die hervorragenden Dämmeigenschaften machen Schäume zu äußerst interessanten Werkstoffen für den Fahrzeugbau und viele andere technische Anwendungen. In der Brandbekämpfung werden Schäume als temporäre Flammenbarrieren eingesetzt, welche die Ausbreitung des Feuers durch Hitzestrahlung behindern sollen und dabei gleichzeitig zum Ersticken des brennenden Materials verbrauchte Brandgase sowie das nicht brennbare Treibgas am Ort der Anwendung lokalisieren [Tafreshi et al. 1999]. Seit jüngerer Zeit wird daran gearbeitet, als ultraleichte Konstruktionsmaterialien Metalle aufzuschäumen, was weitere innovative Lösungen in vielen technisch interessanten Bereichen erwarten lässt.

Fast alle festen Schäume werden aus flüssigen Vorstufen hergestellt. Die Verfahren, nach welchem das Gas eingetragen wurde bzw. bei denen es in Substanz entsteht, bestimmen später die Materialeigenschaften und die Qualität des Werkstoffes. Unterschieden werden können zum einen Prozesse, nach denen die Gaseinschlüsse spontan durch Nukleation und Wachstum in der kontinuierlichen Matrix gebildet werden, z. B. beim Verdampfen, Sieden oder durch die Gasentwicklung einer chemischen Reaktion, sowie zum anderen Verfahren, bei denen in direkter Weise Gas durch Rühren oder das Einleiten in die flüssige Phase einvermengt wird.

Die Vorgänge bei der Schaumbildung führen in aller Regel zu mehr oder weniger größenverteilten Blasenpopulationen. Einheitliche Blasengrößen werden selten erhalten, weil die vielfältigen Prozesse, die zur Schaumbildung führen, hochgradig komplex sind und als stark nichtlineare dynamische Systeme einer Vielzahl von Bestimmungsgrößen unterliegen, die nur in den seltensten Fällen durch den Anwender kontrollierbar sind.

Die Bildung einheitlicher Blasengrößen tritt meist nur in Gleichgewichtsnähe auf, was bedeutet, dass monodisperse Dispersionen in der Regel nur entstehen, wenn der Gaseintrag bzw. die Gasentwicklung in der zu schäumenden Flüssigkeit insgesamt sehr gering ausfällt. Der Bereich geringer Blasenbildungsraten ist jedoch meist technisch von geringerem Interesse, weil in der Regel größere Schaummengen produziert werden sollen. Zielsetzung der folgenden Studie wird die Findung eines geeigneten Verfahrens sein, bei dem eine monodisperse Blasenbildung weitgehend unabhängig vom speziell betrachteten Stoffsystem über einen ausgedehnten Durchflussbereich aufrechterhalten werden kann und nach dem auch kleinere Blasengrößen mit hoher Frequenz produziert werden können.

Aus Plausibilitätsgründen scheiden dabei sehr schnell Prozesse aus, bei denen aus homogener Lösung durch Verdampfen, Sieden oder Gasbildung durch eine chemische Reaktion Schäume gebildet werden sollen. Es ist zwar möglich, aus stark übersättigten Lösungen oder mit Hilfe eines Treibgases mit extrem hohen Keimbildungsraten sehr fein dispergierte Schäume zu produzieren, wie es beispielsweise für die Erzeugung von Rasierschäumen realisiert wird; die entstehenden Gasblasen sind dann oft sehr klein und unterliegen aber in ihrem Größenmaßstab ebenfalls Größenverteilungen [Durian et al. 1991a]. Die Schaumbildung bleibt darüber hinaus für diese Fälle auf sehr konkrete Stoffsysteme beschränkt, bei denen eine entsprechende Gasentwicklung unter den notwendigen Bedingungen überhaupt ablaufen kann. Die Nukleations-Wachstums-Dynamik ist, wenn überhaupt, nur für kleinere Blasenbildungsraten geeignet, um in kontrollierter Weise monodisperse Blasenpopulationen zu erzeugen. Die Situation bleibt in der Regel kaum mehr beherrschbar, wenn im System Hydrodynamik, Keimbildungs- und die Wachstumsdynamik lokal wie global und dabei wechselseitig miteinander interagieren und zwangsläufig Wärme- und Stofftransportprozesse an der Blasenentstehung beteiligt sind [Shafi et al. 1997].

Auch das Schlagen oder Rühren von Flüssigkeiten in gasförmiger Umgebung rufen in der Regel schwer kontrollierbare hydrodynamische Gegebenheiten hervor. Solche Verfahren sind daher meist nur dann effektiv, wenn turbulente Strömungen geschaffen werden, die – über Größenordnungen verteilt – Wirbel lokal variierender Fließgeschwindigkeiten erzeugen. In einer solchen Situation ist es kaum zu erwarten, dass (prinzipiell möglich) periodische Zustände der Blasenbildung für ein bestimmtes System gefunden und zudem aufrechterhalten werden können. Die Situation bliebe darüber hinaus auf das jeweilig betrachtete System beschränkt und ließe sich wahrscheinlich nicht auf andere Aufbauten und auf Variationen der Stoffeigenschaften übertragen. Allgemeine Verfahren zur Steuerung und Regelung chaotischer System existieren, scheitern für nichttriviale hydrodynamische Systeme häufig an der Komplexität der zugrundeliegenden Dynamik.

Als aussichtsreichster Prozess für die Herstellung von Schäumen bietet sich nach obigen Ausführungen ein direkter Gaseintrag in ein zu schäumendes Medium an, bei welchem keine Turbulenz auftreten kann, dessen Wirbelausmaß die Größenordnung der zu erwartenden Blasengröße überschreiten könnte. Diese Strategie bietet einen weitreichenden Freiraum bei der Wahl der Stoffsysteme, sowohl bezüglich der Flüssigkeit als auch bezüglich des Gases und eröffnet darüber hinaus vielfältige Möglichkeiten für unterstützende, konstruktive Maßnahmen des Aufbaus.

Gewählt wurden in dieser Arbeit letztlich verschiedene Konstruktionen aus Kapillaren, mit welchen es gelingt, einen gleichmäßigen und einheitlichen Blasenbildungsprozess, wie er für sehr geringe Gasdurchflussraten seit langem bekannt ist, durch die räumliche Limitierung und die zusätzlichen Unterstützung eines Flüssigkeitsstromes auch für größere Durchflussraten zu erreichen. Auf diese Weise wird es möglich, die Bildung von Blasen mit einheitlicher Größe bei sehr stark erhöhten Frequenzen zu verwirklichen, wobei die jeweilige Größe der Blasen durch die Abmessungen der räumlichen Begrenzung dominiert wird. Gleichzeitig werden durch den simultanen Gas- und Flüssigkeitseintrag bereits, je nach Durchsatzverhältnis, auf

der Stelle Dispersionen mit variabel hohem Gasanteil gebildet. Die in dieser Arbeit entwickelten Kapillarmischer ermöglichen es so, in kontinuierlicher Weise ein Gas mit einer Flüssigkeit unter Bildung einheitlicher Blasen homogen zu dispergieren, wobei am Mischerausslass unmittelbar ein monodisperser Schaum entsteht, so denn die Blasen, z. B. durch die Zugabe eines Tensides, koaleszenzstabilisiert werden können.

Prinzipiell kann auch eine gemächliche Bildung von Blasen in einem Flüssigkeitsvolumen für die Herstellung eines monodispersiven Schaumes genutzt werden, solange die Koaleszenz der Blasen verhindert werden kann. Dieses Vorgehen vereint aber wesentliche Nachteile: Die Schäume entstehen aufgrund der geringen Blasenbildungsraten nur recht langsam und formieren sich zeitverzögert nach dem Blasenanstieg und dem Auslaufen der Flüssigkeit aus den Lamellen durch Drainage. Daher ist die Ausbeute grundsätzlich nicht sehr hoch und weil der Prozess für nicht beide Phasen kontinuierlich geführt wird, entstehen in der Regel Schäume mit ungleichmäßiger Phasenverteilung im Raum. Letztendlich ist darüber hinaus zu erwarten, dass die ohne räumliche Limitierung gebildeten Blasen größer ausfallen werden, als mit den in dieser Arbeit vorgestellten Kapillarmischern.

Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konstruktionsidee von Mikrokapillarmischern für eine hochfrequente Erzeugung einheitlich großer Blasen, welche unmittelbar für die Herstellung flüssiger, monodisperser Schäume eingesetzt werden können, steht ein Instrumentarium zur Verfügung, mit welchem diese Qualität von Zweiphasendispersionen über weite Parameterbereiche an Blasengrößen und in der Gas/Flüssigzusammensetzung in ausreichender Menge produziert werden kann und damit für Experimente zur Verfügung stehen, welche bisher in dieser Form noch nicht durchzuführen waren.

Aus der Vielzahl an neuen Möglichkeiten, die sich mit einem Verfahren zur kontrollierbaren, kontinuierlichen Herstellung monodisperser Schäume eröffnet, wurde für den Rahmen dieser Arbeit festgelegt, die experimentellen Untersuchungen auf eine Implementierung einfacher chemischer Reaktionen in dieses aus verfahrenstechnischer und physikalisch- chemischer Sicht neu zur Verfügung stehende Zweiphasenmedium zu beschränken.

1.4 Zu einigen Begriffen:

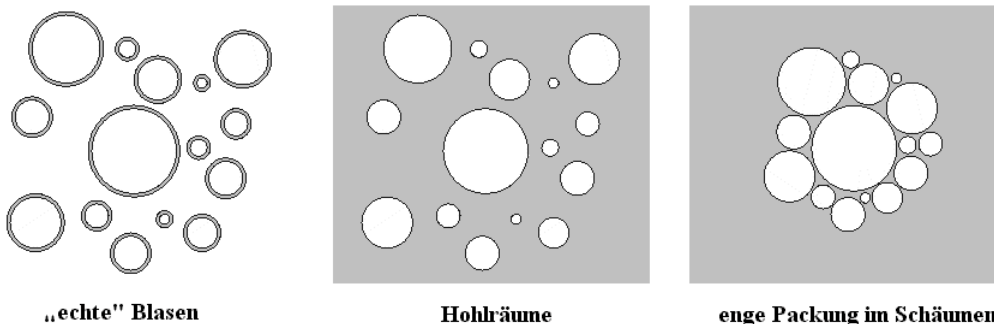
An dieser Stelle seien einige Anmerkungen zu Begriffen eingefügt, welche im folgenden Text vielfach auftreten werden bzw. bei denen es beim Studium der Originalliteratur u. U. zu gelegentlichen Verwirrungen kommen kann. Dieser Abschnitt soll gleichzeitig dazu dienen, bereits in die Notwendigkeit teilweise recht diffiziler Beschreibungen einzuleiten, die für eine präzise wissenschaftliche Darlegung der aufgeführten Problematiken notwendig sind, jedoch den Text an einigen Stellen leider etwas weniger leicht lesbar gestalten werden.

1.4.1 Blasen und Hohlräume

Die formal eingeführte sprachliche Unterscheidung von Gaseinschlüssen in Hohlräume und Blasen wird weder in der Umgangssprache noch im wissenschaftlichen Kontext akzeptiert. Streng genommen ist mit dem Begriff der „Blase“ ein Gaseinschluss zu verstehen, welcher, wie die klassische Seifenblase, von einer Flüssigkeitslamelle umhüllt wird und sich in einer ebenfalls gasförmigen Umgebung befindet. Eine Formalblase besitzt demnach jeweils zwei Grenzflächen – eine innere und eine äußere – hin zu beiden Seiten der Flüssigkeitslamelle [Atkins 1990]. Dieses Charakteristikum ist wesentlich für den Betrag der Freien Energie, der mit der Existenz einer Oberfläche verbunden ist. Ein Hohlraum hingegen ist ein Gaseinschluss innerhalb einer umgebenen Flüssigkeit und ist infolgedessen durch nur eine Grenzfläche charakterisiert.

Im deutschen, wie auch im englischen Sprachgebrauch werden gasförmige Hohlräume in Flüssigkeiten, man denke beispielsweise an Blasensäulen, überwiegend mit dem Begriff „Blasen“ bezeichnet, obwohl sie, formal betrachtet, überhaupt keine sind. Die Bezeichnung „Hohlraum“ bleibt im wissenschaftlichen Sinne häufig einzelnen Kavitäten vorbehalten, welche beispielsweise durch Ultraschall gebildet werden. Aus diesem Kontext heraus bleibt es dem Leser überlassen, nahezu alle Blasen, die in diesem Text als solche betitelt werden, im wissenschaftlichen Zusammenhang formal als Hohlräume zu erkennen.

Es sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, dass eine Grenzflächenargumentation bei der Betrachtung eines Schaumes mit steigendem relativen Gasgehalt schwierig werden kann, da eine formale Einstufung der flüssigen Umgebung als kontinuierliches Medium oder als doppelschichtige Lamellenstruktur nicht unbedingt eindeutig ist. Zwar bleibt die blasenbezogene Grenzflächenzahl mit abnehmenden Flüssigkeitsgehalt des Schaumes, z. B. bei koaleszenzfreier Drainage, von Randeffekten abgesehen konstant, jedoch ähneln die physikalischen Eigenschaften der Grenzschicht eher denen einer „echten“ Blase, wenn nicht gar eine völlig eigene Charakteristik geschaffen wird (z. B. in polyedrische Strukturen).

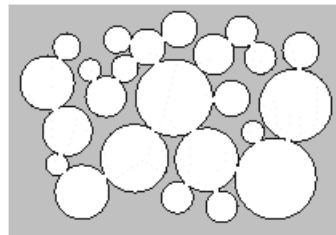


Zeichnung 1.4 –1: Während frei schwimmende Hohlräume nur durch eine Grenzfläche zur kontinuierlichen Flüssigkeit gekennzeichnet sind, werden „echte“ Blasen von isolierten Flüssigkeitslamellen umgeben. Enge Blasenpackungen, vor allem die hier nicht dargestellten polyedrischen Schäume, nehmen in ihren Kernbereichen unter diesem Blickwinkel eine Sonderstellung ein, da sie durch ihren engen Kontakt von kontinuierlich verbundenen Flüssigkeitslamellen umrandet werden.

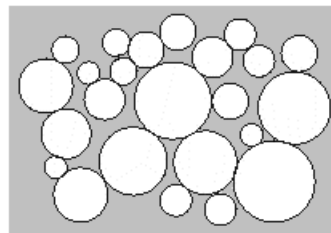
1. 4. 2 Porös aufgeschäumte Materialien

Poröse Materialien werden wegen ihrer Herstellung, der großen Oberfläche und des hohen Grades gegenseitiger Durchdringung oft als offenporige, feste Schäume angesehen. Streng genommen verliert der Begriff eines Schaumes an dieser Stelle seine Gültigkeit, da keine Dispersion verschiedener Phasen vorliegt, wenn beide Phasen durch offene Verbindungen zwischen den einzelnen Poren in kontinuierlicher Form vorliegen [Bikerman 1973]. So ist beispielsweise nach strenger Nomenklatur ein offenporiges Material eines Schwammes oder zum Beispiel eines Sitzpolsters in aller Regel nicht als ein „Schaumstoff“ zu bezeichnen.

offenporige und geschlossenzellige Materialien



Blasen in engem Kontakt



**bi-kontinuierliches
Zweiphasensystem**

Zeichnung 1.4 –2: In geschlossenzelligen Materialien liegt die dispergierte Gasphase in diskontinuierlicher Verteilung in einer kontinuierlichen Matrix vor und bildet eine „echte“ Schaumstruktur. Die kontinuierliche Vereinigung der Gasphase über eine Vielzahl von Kontaktbrücken, die nicht in Flüssigkeitsschäumen auftritt, führt zur Durchdringungsstruktur der beiden kontinuierlichen Ausgangsphasen in einem offenporigen Material.

1. 4. 3 Slugs und Plugs

In der englischsprachigen Fachliteratur werden in nicht eindeutiger Weise die Begriffe „slug“ und „plug“, zum Teil synonym, zum Teil diskriminierend verwendet. Wenn im sprachlichen Zusammenhang Fließregime als „slug flow“ oder „plug flow“ bezeichnet werden, ist es nicht immer offensichtlich, ob das zugehörige Fließregime, die Gasphase oder die Kompartimente der flüssigen Phase mit „slug“ bzw. „plug“ bezeichnet wurden [Clift et al. 1978].

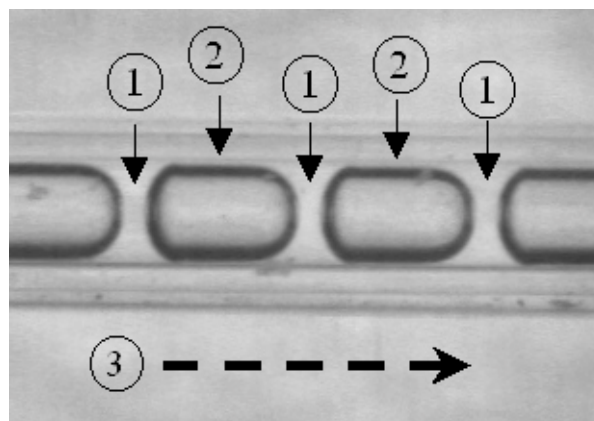


Abbildung 1.4 –3: In strömenden, fluiden Zweiphasensystemen mit räumlicher Beschränkung tritt das Fließmuster der Kolbenströmung (3) auf, bei dem (oft konkave) Flüssigkeitssegmente (1) separate Gasblasen in länglich gestauchter Form (2) voneinander isolieren, wobei beide Phasen, von einem schmalen Flüssigkeitsfilm um die Blasen abgesehen, stets fast den gesamten Querschnitt des Strömungskanals ausfüllen (vgl. Abschnitt 2. 4).

2 Theoretischer Teil:

2.1 Einleitung zur Theorie

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst einmal der Frage nachgegangen, wie monodispersiv strukturierte Schäume hergestellt werden können. Anschließend sollen diese dann als Medium für eine im Schaum durchgeführte chemische Reaktion eingesetzt werden, wobei auf physikalisch-chemischer Ebene untersucht werden soll, welche Phänomene bei dieser sehr speziellen Art der Reaktionsführung auftreten können und inwiefern Vorteile, Besonderheiten und auch Nachteile im Vergleich mit derzeit üblichen Methoden der Reaktionstechnik zu erwarten sind.

Diese recht allgemein formulierte Fragestellung streift eine Vielzahl von Wissensgebieten der physikalischen Chemie, der Verfahrens- und der Reaktionstechnik. Die grundlagenorientierte Ausrichtung der Bearbeitung orientiert sich möglichst wenig an bestimmten Stoffsystemen oder speziellen chemischen Reaktionen. Vielmehr soll stoffunabhängig und in möglichst allgemein gehaltener Weise den zugrundeliegenden Prinzipien nachgegangen werden, die bei der Herstellung von Schäumen in mikrofluidischen Systemen und der Durchführung von chemischen Reaktionen in strukturierten Gas/Flüssig-Systemen auftreten.

Die sehr spezielle Themenstellung dieser Arbeit verlangt nach einer Einordnung der hier gewählten Problematik in die relevanten Themenfelder der Chemie, der Hydrodynamik sowie der Verfahrenstechnik. Dies wird sich an vielen Punkten als recht problematisch erweisen, da wegen der besonderen Stellung der untersuchten Systeme an vielen Punkten allgemein gängige Beschreibungsansätze an die Grenzen ihrer Aussagekraft geführt werden. Die charakteristische Größenordnung der Prozesse, die hier untersucht werden, lassen die üblicherweise zugrunde liegenden Vereinfachungen in vielen Fällen nicht mehr zu. Dies gilt sowohl für die Hydrodynamik, die in stark begrenzten räumlichen Abmessungen betrachtet werden muss, den Reaktionsumsatz, der nicht als ortsunabhängig angesehen werden darf, wie auch für die Verfahrenstechnik, deren Beschreibung mit dimensionslosen Kennzahlen auf einer Kontinuumsnäherung basiert.

Da Blasen in Flüssigkeiten in realen Situationen üblicherweise auf Abmessungen im Bereich von 0,1 mm bis hin zu wenigen Zentimetern fest beschränkt bleiben, ist eine dimensionslose Beschreibung für diese Systeme nur unter entsprechenden Einschränkungen sinnvoll. Die Größenordnung der untersuchten Subzentimeter- und Submillimeterbereiche liegen zwischen den molekularen Dimensionen, in denen diskrete Moleküle bei Stofftransportprozessen und chemischen Reaktionen miteinander wechselwirken und den makroskopischen Dimensionen, wo lokale Abweichungen molekularer Prozesse irrelevant sind. Die charakteristischen Abmessungen der Versuchsaufbauten bringen den hier untersuchten mikroskopischen Bereich in eine Situation, welche von beiden klassischen Ansätzen als Grenzfall betrachtet werden muss.

Auch das in dieser Arbeit vertretene Vorgehen, Schäume aus einer Vielzahl individueller Blasen herzustellen, (Anm. was zunächst augenscheinlich wirkt, in der Praxis jedoch nicht üblich ist), stellt eine neue Grenzsituation dar, in der Schäume nicht als ein kontinuierliches Medium, sondern als die von einer Flüssigkeit umgebenen Strukturen diskreter und in Wechselwirkung stehender Einzelblasen betrachtet werden müssen.

Chemische Reaktionen in der Mikrometerumgebung von Grenzflächen werden üblicherweise als lokale Inhomogenitäten mit besonderen Stofftransportvorgängen aufgefasst. In aller Regel wird in irgendeiner Form ein Kontakt zur Kernphase vorausgesetzt. Was passiert aber nun, wenn das gesamte Reaktionsvolumen als Grenzflächenregion betrachtet werden muss?

Aus der Situation heraus, dass derzeit keine zusammenhängende Modell- und Beschreibungsebene für die hier untersuchten Prozesse und Phänomene existiert, wurde für die Darstellung

der experimentellen Ergebnisse eine weitgehend beschreibende, zum Teil bildhafte Darlegungsform gewählt, die weitgehend auf eine intensive Diskussion relevanter Formeln verzichtet. Auf diese Weise soll dem Leser ein möglichst umfassender Eindruck der hier untersuchten und sehr interessanten Phänomenologien vermittelt werden, ohne die Anschaulichkeit und Aussagekraft der entwickelten Vorstellungen in mathematischen Formalismen zu verlieren. Als wissenschaftlichen Einstieg in ein aus vielen Blickwinkeln völlig neuartiges Themenfeld der physikalischen Chemie, ist eine vollständig geschlossene Darstellung der Gesamtproblematik nach heutigem Wissensstand noch nicht möglich. Vielmehr ist diese Arbeit als Grundlage konzipiert, die weiterführende Forschung auf dem Gebiet chemischer Reaktionen in strukturierten Schäumen hilfreiche Ideen, Ansatzpunkte und Basismethoden liefern soll.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine verfahrenstechnische Methode entwickelt, mit der es möglich wird, in schneller Folge Blasen einheitlicher Größe in einem technisch interessanten Größenordnungsbereich von unter 0,1 bis über 1 mm herzustellen. Der kontinuierliche Herstellungsprozess erfolgt in einem System aus Kapillaren, in denen die Blasenbildung durch die spezielle Hydrodynamik in sehr kleinen und räumlich begrenzten Medien forciert wird. Die gebildeten Blasen fließen in einem segmentierten, koaleszenzfreien Strömungsmuster in der Kapillare, in der sie gebildet wurden und verlassen als Einzelblasen den Kapillarmischer. Bei Querschnittsvergrößerung entsteht am Mischerauslass ein kontinuierlicher Zweiphasenfluss einer monodispers strukturierten Gas/Flüssig-Dispersion. Je nach Situation können die austretenden Blasen koaleszieren, frei fließen oder sich in einem Selbstorganisationsprozess in einen lockeren Kristallverband zu einem monodispersiv strukturierten Schaum arrangieren. Die Implementation einer Zweiphasenreaktion in die beschriebene Strömungsform führt direkt auf die Problematik chemischer Reaktionen in strukturierten Schäumen.

Aus diesem Themenkomplex ergibt sich die Gliederung des theoretischen Teils der vorliegenden Dissertationsschrift in einen Abschnitt, welcher in die Thematik monodisperser Dispersionen einleitet und dabei das Medium Schaum als den bisher am wenigsten erforschten Vertreter dieser Gruppe identifiziert. Das Vorhaben, Schäume als Reaktionsmedium für chemische Reaktionen einzusetzen, verlangt nach einer Beschreibung der verfahrenstechnischen Ziele. In diesem Zusammenhang sind es die sehr speziellen Eigenschaften mikrofluidischer Komponenten, welche in den letzten Jahren ein intensives Forschungsinteresse erfahren haben und welche hier genutzt werden, um eine neue Qualität eines Reaktionsgemenges für Gas/Flüssig-Reaktionen mit einem Phasentransfer reaktiver Komponenten zu erzeugen und zu klassifizieren.

Da im Rahmen dieser Arbeit Mikrostrukturen zum Einsatz kamen, die z. T. erst im Verlauf der Arbeit entstanden sind, wird aus Anlass der Aktualität ein kurzer Absatz der Herstellung von mikrostrukturierter Komponenten für die Mikrofluidik gewidmet, nicht zuletzt, da diese Techniken u. U. für die Weiterentwicklung der hier aufgedeckten physikalischen Prinzipien zur Schaumherstellung in Kapillarstrukturen durchaus hilfreich sein können.

Im Anschluss werden aus physikalischer Sicht Schäume als Zweiphasenmedien diskutiert, die unter besonderen Bedingungen als strukturiertes Medium aufgefasst werden können. Aus diesem Grunde werden neben den Strukturen geschäumter Systeme auch die physikalischen Mechanismen der Schaumstabilität vorgestellt. Um die physikalischen Ursachen für eine Erzeugung monodisperser Schäume durch die hochfrequente Bildung von Blasen einheitlicher Größe herauszuarbeiten, wird im Anschluss die Physik der Blasenbildung an Öffnungen im Hinblick auf mögliche Einflussparameter diskutiert, um daraus die Prinzipien abzuleiten, die zur Konstruktionsidee der Mikrokapillarmischer führten. Mit den hydrodynamischen Situationen bei der Herstellung monodisperser Schäume und der späteren Reaktionsführung in fließenden Schäumen eng verknüpft ist die Problematik von Zweiphasenströmungen, die insbesondere im Hinblick auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu makroskopischen

Zweiphasenströmungen gemeinsam mit der Hydrodynamik von Blasensystemen in Mikrokapillarsystemen beschrieben werden sollen.

Im reaktionstechnischen Abschnitt werden dann die physikalisch- chemischen Prozesse und Modelle von Zweiphasenreaktionen unter Beteiligung von Phasentransfervorgängen diskutiert, wobei insbesondere Reaktions- Diffusions- Systeme im Vordergrund stehen, da diese für die Beschreibung struktursteifer, monodispersiver Schäume mit hohem Gasgehalt geeignet erscheinen. Im experimentellen Teil werden dann Farbstoffoxidationen durch Ozon untersucht, welche im Rahmen dieser Arbeit als Modellreaktionen eingesetzt wurden, da sie experimentell gut zu beobachten waren, wobei jedoch die technische Relevanz dieser Umsetzungen durchaus eine der praktischen Perspektiven dieser Arbeit unterstreicht.

monodisperser Schaum in einem Glasrohr

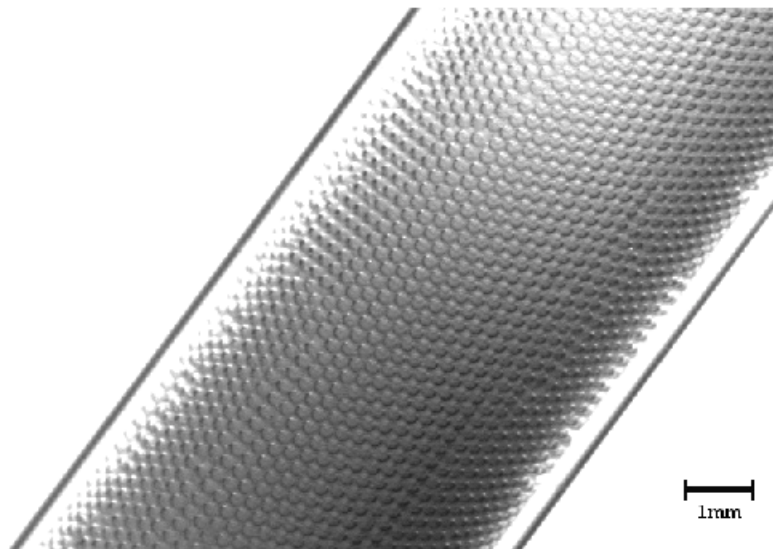


Abbildung 2.1 – 1: Ein strukturierter, monodisperser Schaum entsteht durch eine weitläufig regelmäßige Anordnung der in ihm enthaltenen Blasen mit einheitlichem Gasvolumen. Die dichte Packung führt bevorzugt zu hexagonalen Kugelpackungen mit entsprechend verbleiblichen Zwischenräumen für die flüssige Phase. Die auf diese Weise entstehenden Dispersionen werden durch die Implementierung reaktiver Spezies in den Ausgangsphasen als räumlich definierte Reaktionsmedien für chemische Zweiphasenreaktionen eingesetzt.

2.1.1 Dispersionen

Schäume sind disperse Systeme und bestehen daher aus mindestens zwei unterscheidbaren Komponenten, einer inneren, dispergierten (bzw. dispersen) Phase und einem umgebenden Dispersionsmittel, der äußeren Phase. Während es möglich ist, innerhalb äußeren Mediums von jedem Punkt der zusammenhängenden Phase zu jedem anderen zu gelangen, ohne die Phase zu verlassen, ist dies für die dispergierte Phase nicht für alle Punkte möglich. Je nach Aggregatzustand und Funktion der Ausgangsphasen als innere oder äußerer Phase können Dispersionen als Konglomerate (fest in fest), Suspensionen (fest in flüssig), Stäube (fest in gasförmig), Emulsionen (flüssig in flüssig), Nebel (flüssig in gasförmig) oder als Schäume klassifiziert werden [Alex 2002].

Als ein Schaum wird allgemein ein Stoffsystem bezeichnet, bei dem die innere Phase von einem Gas gebildet wird, wohingegen die äußere Phase in flüssigem oder festem Zustand vorliegen kann. Gas in Gas- Dispersionen sind nicht bekannt, weil Gase stets lückenlos ineinander löslich sind [Kruse 1999]. Oft wird der Begriff Schaum einschränkend für Systeme angewendet, in denen der Gasgehalt relativ hoch ist [Bikerman 1970, Myers 1992]. Zur

Unterscheidung werden Dispersionen mit geringem Volumenanteil des Gases wegen der z. T. übertragbaren Eigenschaften als Gasemulsionen behandelt [Bikerman 1973, Bhakta et al. 1997, Kornev et al. 1999].

Die an Schäumen beteiligten Ausgangsphasen können gasförmig, flüssig oder fest sein. Gase und Flüssigkeiten sind beide (Anm. als Fluide) formveränderliche und formadaptive Zustände der Aggregation. Während ein Gas stets raumausfüllend vorliegt, ist eine Flüssigkeit hingegen in der Regel volumentreu und besitzt eine definierte Oberfläche, deren Gestalt von den auf die Flüssigkeit wirkenden Kräften abhängt. Festkörper bleiben – ebenso wie Flüssigkeiten – meist volumenfest, sind jedoch im Gegensatz zu den Fluiden in der Regel formstabil. Die Dispersion einer Gasphase in einer kontinuierlichen Matrix, führt dazu, dass der entstehende Schaum (Anm. als ein neues Medium) vorwiegend die Charakteristik der kontinuierlichen Ausgangsphase annimmt. So sind feste Schäume starr bzw. bleiben, wenn sie aus elastischen Materialien bestehen, weiterhin elastisch. Flüssige Schäume hingegen erhalten (Anm. zumindest qualitativ) ihre Fließfähigkeit, und bleiben – abgesehen von Phasenseparationsprozessen – auch weiterhin volumenstabil. Lediglich die Kompressibilität von flüssigen Schäumen ist eine physikalische Charakteristik, deren Ursprung sich vorwiegend auf die Eigenheiten der dispergierten Gasphase im Zusammenspiel mit der Formbeweglichkeit der Flüssigkeit zurückführen lassen.

Wie in allen Stoffsystemen, welche aus zwei oder mehreren, nicht miteinander mischbaren Phasen bestehen, existiert in Schäumen ein thermodynamisches Bestreben, die Grenzfläche zwischen den Phasen zu minimieren. Aufgrund des Anteils der Oberflächenenergie an der Freien Enthalpie des Systems sind Schäume daher grundsätzlich thermodynamisch instabil. Der dispergierte Zustand kann jedoch aufgrund verschiedener, physikalischer Prozesse und Phänomene, z. B. der Anreicherung der Grenzfläche mit oberflächenaktiven Substanzen, über längere Zeiträume – selbst Tage und Monate – aufrechterhalten werden [Myers 1992, Vardar-Sukan 1998]. Bereits sehr geringe Mengen geeigneter Substanzen können die Charakteristik der Schäumbarkeit und die Schaumstabilität grundlegend verändern.

Neben der chemischen Zusammensetzung und dem Mengenverhältnis der Ausgangsphasen sind Blasengrößen und Blasenverteilungen, (Anm. d. h. sowohl in Bezug auf Größenverteilungen wie auch auf räumliche Aspekte), wesentliche Parameter der physikalischen Eigenschaften von Schäumen. Der Grad der Dispersivität, das Ausmaß und die räumliche Verteilung der Phasengrenzflächen, d. h. die Schichtbreiten der kontinuierlichen Phase, sind direkt von der Gasverteilung abhängige Größen, die in komplexer Weise die mechanische Stabilität, die Haltbarkeit, das Fließverhalten von Schäumen sowie z. B. hydrodynamische Prozesse und Massentransportphänomene innerhalb der Dispersion beeinflussen.

In vielen realen Situationen kann jedoch der Einfluss von Blasenverteilungen nicht eindeutig bestimmt werden, weil diese Parameter oft eine starke örtliche und zeitliche Varianz aufweisen. Dieser Aspekt macht monodisperse Systeme zu einem interessanten Medium für physikalisch-chemische Studien, weil sowohl definierte Blasengrößen wie auch schmale Spektren der Größenverteilung den stark nicht-linearen und oft multiplen Einfluss dieser oft schwer zu kontrollierenden Parameter untersuchen lassen. Über die Simplifizierung hochgradig komplexer Systeme hinaus weisen monodisperse Schäume interessante Eigenschaften und Eigenheiten auf (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 9) und sind darüber hinaus prinzipiell geeignet, um Blasen-systeme gezielt mit beliebiger Zusammensetzung und Größenverteilung zu erzeugen (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 10).

2. 1. 2 Monodisperse Systeme

In der unbelebten Natur sind monodisperse Systeme recht selten zu finden. Das Ziel, große Mengen kleiner und identischer Teilchen zu produzieren wird, insbesondere von Seiten der Kolloidchemie, seit weit über hundert Jahren verfolgt. Zahlreiche Verfahren wurden entwickelt, um monodispersiv Partikel in verschiedenen Größen beginnend bei einigen Nanometern bis in den Bereich von einigen Mikrometern herzustellen [Wedlock 1994].

Monodispersiv Materialien werden für die Technik immer dann interessant, wenn die Partikelgröße und die mögliche strukturelle Periodizität in einem unmittelbaren Zusammenhang mit den erwarteten Materialeigenschaften stehen. Eine einheitliche Struktur aus monodispersiven Partikeln ist von besonderem Vorteil, wenn strenge Anforderungen an das Material gestellt werden und die Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften von hoher Wichtigkeit ist [Wedlock 1994]. Monoporös strukturierte, keramische Materialien mit einstellbarer Porengröße sind z. B. gut geeignet, um die derzeit üblichen, polydispersen Strukturen von Katalysatorträgern und -oberflächen zu optimieren [Richardson et al. 2000].

In vielen praktischen Anwendungen werden Schäume aus Kosten- und Gewichtsgründen eingesetzt, z. B. im Fahrzeug- oder auch beim Häuserbau. Über die üblichen Dämmfunktionen hinaus erfüllen geschäumte Materialien im Leichtbau zunehmend lasttragende Halte- und Stützfunktionen. Die Biege- und Verformungseigenschaften schaumbasierender Funktionsmaterialien sind in kritischer Weise von der lokalen Hohlraumverteilung im Material abhängig. Aus mechanischer Sicht bieten hexagonale (Bienenwaben-) Strukturen optimale Voraussetzungen, um Schubkräfte effektiv und isotrop zu übertragen. Eine abgerundete Form der Hohlräume wirkt sich gleichzeitig positiv auf die Verteilung punktueller Belastung aus. Insofern bieten monodisperse Schaumwerkstoffe mit hexagonaler Hohlraumverteilung ein Optimum an Festigkeit und Vibrationsbeständigkeit bei gleichzeitig geringem Materialeinsatz.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der besonderen Eigenschaften monodisperser Materialien konzentrieren sich auf die Entwicklung funktionaler Materialien, deren optische und dielektrische oder auch magnetischen Eigenschaften anisotrop und einstellbar sind [Birner et al. 2000, 2001]. Strukturell periodische Nanostrukturen mit Gitterkonstanten im Wellenlängenbereich des Lichtes können als dreidimensionale Diffraktionsgitter wirken und zerlegen weißes Licht in seine farbigen Komponenten. Bei diesen Materialien variiert somit der Brechungsindex auf der Skala der Wellenlänge des Lichtes [Eradat et al. 2001]. Bestimmte periodische Strukturen können mit dieser Eigenschaft die Lichtausbreitung im Medium durch Vielfachreflexion des Lichtes verhindern. Aus technischer Sicht wird angestrebt, durch den funktionalen Aufbau nanostrukturierter Materialien eine maßgeschneiderte Manipulation und Steuerung von Licht zu ermöglichen. Photonische Materialien (mit einer periodisch variierenden Dielektrizität) zeichnen sich durch eine photonische Bandlücke aus. Die offensichtliche Analogie zur elektronischen Bandlücke von Halbleitermaterialien verweist auf das hohe Potential, das derzeit von photonischen Materialien erwartet wird [Birner et al. 2001]. Anwendungsfelder für photonische Materialien ergeben sich für den Einsatz als optische Filter [Birner et al. 2000], optische Schalter, für Farbstofflaser [Frolov et al. 1999, Skhunov et al. 2001] und als chemische Sensoren [Grier 1997].

Kritische Voraussetzung für den Erhalt der besonderen Materialeigenschaften photonischer Werkstoffe ist die Schaffung einer langreichweitigen, einheitlichen Periodizität, die neben lithographischen Methoden derzeit vorwiegend aus Kolloidalstrukturen größeninvarianter Festkörperpartikel bzw. aus entsprechender Emulsionen hergestellt werden.

Die Beherrschung der periodischen Anordnung monodisperser Teilchen in einer kolloidalen Kristallstruktur [Auer et al. 2001, Nikolaidis et al. 2002, Russel 2003, Yethiraj et al. 2003] stellt einen zentral entscheidenden Prozessschritt für die Herstellung photonischer Materialien

aus monodispersen Partikeln dar. Die Anordnung einheitlicher Teilchen in einen Kristallverband mit regelmäßigem Gitter kann durch einen kontrollierten, kolloidalen Selbstorganisationsprozess [Vlasov et al. 2001, Seelig et al. 2003] oder durch direkte Positionierung erfolgen [Hayward et al. 2000].

In kontinuierlicher Phase führt die Selbstorganisation von festen Partikeln oder Blasen an genügend ausgedehnten Phasengrenzflächen meist zur Ausbildung hochgeordneter, quasi-zweidimensionaler Monolagen, vorwiegend in hexagonal dichter Packung [Piranski 1980, Burmeister et al. 1999, Ramos et al. 1999]. Je nach Dichteunterschied befinden sich dabei die angeordneten Teilchen als Monolage an der Oberfläche [Bragg et al. 1947] oder an der Unterseite der umgebenden Flüssigkeit. Die selbstorganisierte Anordnung von Partikeln kann durch das Anlegen externer Felder manipuliert werden [Zahn et al. 1999].

Atomistische Systeme werden in den Naturwissenschaften oft durch Kugelmodelle unter Annahme langreichweitigen Wechselwirkungen eingeführt. In offensichtlicher Analogie zu kolloidalen Systemen dienen derartigen Systeme als handhabbare Modellsysteme [Bragg et al. 1947] für bestimmte Eigenschaften der Materie und umgekehrt werden in kolloidalen Systemen Analogien zu thermodynamischen Vorgängen, z. B. zu Phasenübergängen [Hachisu 1998, Russel 2003, Yethiraj et al. 2003], Kristallaggregationen [Bragg et al. 1947], Übersättigungsphänomenen oder zu Glasübergängen [Anderson et al. 2002], gefunden. (Anm. Allerdings hängt in vielen Fällen jedoch allgemein die jeweilig etablierte Struktur in starkem Umfang vom Anfangszustand der kolloidalen Aggregation ab [Anderson et al. 2002].)

Kolloidkristalle werden meist in flüssiger Umgebung gebildet. Häufig überleben sie jedoch den reinen Prozess der Trocknung nicht oder sind wegen der schwach ausgeprägten Partikelhaftung mechanisch instabil. Es kann aber gelingen, durch thermisches Ausbrennen die Festigkeit langsam sedimentierter und sorgfältig getrockneter Proben deutlich zu steigern [Skhunov et al. 2001].

Für die Herstellung von makroporösen Materialien stehen mittlerweile vielfältige Methoden zur Verfügung, auf die an dieser Stelle nicht vertiefend eingegangen werden soll. Neben matrixbildenden, strukturbildenden Ätzmethode[n]en [Wehrspoon et al. 1997, Jessensky et al. 1998], die für die Herstellung von Nanodrähten [Choi et al. 2002, Matthias et al. 2002] oder Nanoröhren [Steinhart et al. 2002] verwendet werden, dienen häufig monodisperse Partikel oder Emulsionen [Sugiura et al. 2000, Tong et al. 2001] als Strukturgeber für die Herstellung einer Templatstruktur in die das gewünschte Material, beispielsweise Metalle [Velev et al. 1999, Lellig et al. 2002], Polymere [Jiang et al. 2001a], anorganische Oxide [Imhof et al. 1997, 1998, Velev et al. 1997], Polymere [Esen et al. 1995, Jiang et al. 1999] oder Halbleitermaterialien [Braun et al. 1999, Vlasov et al. 2001] eingebracht wird. Gängige lithographische Methoden sind jedoch für die Herstellung dreidimensional periodischer Strukturen in der Regel aufwendiger, weil im Gegensatz zur kolloidalen Selbstorganisation die Struktur schichtweise aufgebaut werden muss [Lin et al. 1998, Jiang et al. 2001b], wenn nicht z. B. ein dreidimensional modulierte[n] Laserfeld verwendet wird [Campbell et al. 2000].

Die obigen Ausführungen haben angedeutet, dass mit geeigneten Verfahren monodisperse Strukturen, meist als Festkörper oder als flüssige Phase hergestellt werden können, wobei deutlich wurde, dass die exklusive Charakteristik der aus ihnen durch Selbstorganisation entstehenden Aggregationen einen Zugang zu funktionalen Werkstoffen und langreichweitig strukturierten Dispersionen mit völlig neuartigen und sehr speziellen Materialeigenschaften geschaffen hat.

Eine Klassifizierung der dispersen Stoffsysteme nach dem Zustand der kontinuierlichen und der verteilten Phase macht im Weiteren deutlich, dass Blasensysteme bzw. flüssige Schäume die bisher am wenigsten zur Anwendung gelangten monodispersen Stoffsysteme sind. Aus praktischen Gesichtspunkten ist die Beteiligung einer festen Phase für technische Anwendun-

gen meist interessanter, weil in der Regel persistente Dispersionen erwünscht sind. Ob als Stäube, Schlämme oder als feste Schäume verändert sich die charakteristische Partikel- oder Hohlraumgröße bei entsprechender Handhabung später kaum noch. Aerosole und Emulsionen, ebenfalls Dispersionen mit einer fluiden, diskontinuierlich verteilten Phase, nehmen in der Langzeitstabilität eine gewisse Zwischenstellung zu den flüssigen Schäumen ein. Zwar sind sie formbeweglich, dennoch wird in diesen Medien aufgrund der Inkompressibilität beider Ausgangsphasen der Raumanspruch der dispergierten Phase von Druck- (und auch Temperatur-) Änderungen nur wenig beeinflusst. Meist werden deshalb Festkörperpartikel aus Aerosolen bzw. Emulsionen sowie festen Schäumen aus Schlämmen oder Emulsionen hergestellt. Flüssige Schäume sind immer, wie Emulsionen und Nebel auch, prinzipiell koaleszenzgefährdet. Der höhere Dichteunterschied, die Kompressibilität und die leichtere Verformbarkeit der inneren Phase im Schaum wirken sich negativ auf die mechanische Stabilität und die Möglichkeit zur Aufrechterhaltung des anfänglichen Dispersionszustandes aus. Somit ist es auch wenig verwunderlich, dass von allen betrachteten dispersen Systemen den monodispersen Schäumen und z. T. auch den monodispersen Emulsionen [Sugiura et al. 2000, Liu et al. 2001] bisher die geringste Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

Monodisperse Teilchen können immer dann entstehen, wenn dem Entstehungsprozess durch eine größenpezifische Änderung der physikalischen Voraussetzung ein plötzliches Ende gesetzt wird. Die Abbruchbedingung muss dabei möglichst drastisch in den Wachstumsprozess eingreifen und sollte stark nichtlinear von der Partikelgröße abhängig sein. Auf diese Weise kann der Einfluss von Prozessfluktuationen auf die Größenverteilung der entstehenden Partikel klein bleiben.

Ein anderer Weg kann eingeschlagen werden, indem die Keimbildung in der Initialphase der Partikelbildung limitiert wird. Bei anschließendem (gleichmäßigem) Wachstum der Keime, bevorzugt diffusionslimitiert, entstehen letztendlich sehr enge Größenverteilungen. Die Primärkeime können entweder zugegeben werden oder in homogener Phase entstehen. Homogene Präzipitation kann erreicht werden, indem der Punkt der kritischen Übersättigung nur leicht überschritten wird und unmittelbar nach einsetzender Kristallisation unter den kritischen Wert fällt. Elegant kann diese Methode verfeinert werden, wenn die jeweilige Übersättigung durch Temperatur oder pH- Effekte ausgelöst werden kann. Nach derartig kontrollierten Kristallisationsverfahren werden monodisperse Partikel aus verschiedensten anorganischen Salzen hergestellt (z. B. Sulfide, Oxide usw.) [Bredol 2003]. Durch Reduktion der Metallionen ist es möglich, auch entsprechende monodisperse Metallpulver herzustellen [Weitz et al. 1984, Hachisu 1998].

Auf eine ähnliche Weise können monodisperse Polymerpartikel durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden [Bosma et al. 2002]. Die Polymerisationsreaktion findet bei diesen Verfahren im Kern von Seifenmizellen statt. Während der Polymerisation diffundieren neue Monomere in die Mizelle, wodurch das entstehende Teilchen wächst und an der anwachsenden Oberfläche weitere Tensidmoleküle adsorbiert werden. Sobald die freie Seife in der Lösung die kritische Mizellenkonzentration unterschreitet, steigt die Oberflächenspannung stark an. Weil unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration keine freien Mizellen mehr vorliegen, ist die Zahl der wachstumsfähigen Primärpartikel jetzt fest vorgegeben. Das Wachstum der Partikel endet, wenn die in der kontinuierlichen Phase gelösten Monomere verbraucht sind [Elias 1990, Müller 1995].

Häufig werden monodisperse Festpartikel aus monodispersen Tropfen hergestellt, die anschließend ausgehärtet werden können. Für die Herstellung von Polymeren aus Aerosolen bietet sich eine Substanzpolymerisation an, welche nach der Tropfenbildung chemisch [Nakamura et al. 1984] oder durch Licht [Esen et al. 1996a, b] initiiert werden kann.

Eine einheitliche, periodische Tropfenbildung kann gezielt propagiert werden, wenn das System geeignet ist, die Tropfenbildung in Kapillarwellenresonanz stattfinden zu lassen [Kontush et al. 1999, Bekshaev et al. 2003]. Die Herstellung monodisperser Aerosole gelingt in effizienter Weise durch Tropfenbildung an vibrierenden Öffnungen, wobei das kontrollierte Aufbringen von Grenzflächenszillationen den gleichförmigen Zerfall der flüssigen Phase Tropfen einheitlicher Größe unterstützt [Berglund et al. 1973, Devarakonada et al. 1998]. Ohne externe Anregung kann ein Flüssigkeitsstrahl, wenn er von einem umgebenden Gasstrom durch eine kleine Öffnung getrieben wird, dafür genutzt werden, um die flüssigen Phase in monodisperse Tropfen zu zerteilen. Im Gegensatz zur Gasdispersion in Blasen kann in diesem laminar und gleichgerichtet fließenden Fluidsystem anstatt eines unmittelbaren Abrissprozesses in der Kontaktierungszone ein zylindrisches Strömungsprofil ausgebildet werden, welches instabil wird und erst in einigem Abstand von der Düse in gleichmäßige Tropfen zerfällt [Ganan- Calvo 1998].

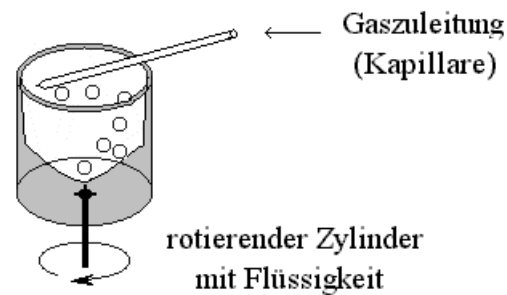
Wenn nicht die bereits in einem Aerosol vorliegende verteilte Phase in eine zweite Flüssigkeit eingetragen wird, entstehen monodisperse Emulsionen bei der einheitlichen Tropfenbildung in einer nicht mischbaren Flüssigkeit. Ein sehr gleichmäßiger Tropfenabriss von einer kleinen Öffnung kann durch ein laterales Strömungsfeld positiv beeinflusst werden [Umbanhowar et al. 2000]. Durch geeignete Konstruktionen von Mikrokanalstrukturen, beispielsweise mit einem Treppenstufendesign, welches einen gleichmäßigen Tropfenabriss fördert [Sugiura et al. 2000], lassen sich (Anm. auch in Multilamellarsystemen) monodisperse Emulsionen über einen weiten Bereich von Tropfengrößen erzeugen [Tong et al. 2001].

Nachdem flüssige Materie mit Erfolg in monodisperse Tropfen zerteilt werden kann und sich die entstehenden Dispersionen nützlich für die Herstellung fester Partikel [Nakamura et al. 1984] und Hohlraumstrukturen [Cochran 1998] erwiesen haben, stellt sich die Frage, warum Methoden für die Erzeugung monodispersiver Gasblasen zwar im Prinzip existieren, jedoch in der Praxis kaum eine Rolle spielen. Zwar sind positive Effekte homogen verteilter, einheitlicher Gaseinschlüsse für feste Schäume und Gas/Flüssig- Dispersionen offensichtlich, jedoch gelingt es in der Praxis bisher kaum, in kontrollierter Weise größere Mengen monodisperse (geschlossenporige) Schäume herzustellen.

Die kontrollierte Bildung kleiner Blasen scheitert in aller Regel an Effekten, die mit der Druckempfindlichkeit der Blasenbildungsprozesse sowie mit der Kompressibilität der Gasphase einhergehen. Einheitlich große Blasen entstehen beispielsweise beim langsamen Begasen einer Flüssigkeit durch eine Öffnung. Je nach Öffnungsquerschnitt entstehen dabei Blasen, deren Durchmesser wesentlich größer sind als der Düsendurchmesser. Die Bildung einheitlicher Blasen findet in der Regel nur bei geringem Gaseintrag statt und kann infolgedessen nur bei sehr geringen Bildungsfrequenzen aufrechterhalten werden. Die hydrodynamischen Prozesse, welche an der Blasenbildung beteiligt sind und gleichzeitig rückwirkend von diesen beeinflusst werden, sind unter dynamischen Bedingungen nur sehr schwierig konstant zu halten bzw. in periodischer Weise zu kontrollieren (vgl. Abschnitt 2. 3. 7 und Abschnitt 2. 3. 8).

Bragg et al. gelang es, bei gleichem Volumenstrom die Blasenbildungsfrequenz deutlich zu erhöhen, indem der Blasenabrissprozess mit einer kontinuierlichen bewegten Kapillare bzw. in einer rotierenden Flüssigkeit durchgeführt wurde [Bragg et al. 1947]. Der Einfluss einer abrissfördernden Relativbewegung der Flüssigkeit zur Begaservorrichtung erweist sich als gut geeignet, um im Vergleich zu ruhenden Systemen in schnellerer Folge kleinere Blasen unter gleichförmigen Bedingungen zu produzieren [Chuang et al. 1970].

Vorrichtung zur Erzeugung monodisperser Blasen (nach Bragg et al.)



Zeichnung 2.1.2 – 1: Eine Methode, um kleine und monodisperse Blasen mit hoher Frequenz zu erzeugen, liegt in der Begasung der in einem rotierenden Gefäß befindlichen Flüssigkeit durch eine Kapillare, wobei die Blasengröße und die Bildungsfrequenz durch die Öffnungsweite, den Gasstrom sowie die Rotationsgeschwindigkeit variiert werden kann ([Bragg et al. 1947]). Grundlegender Nachteil dieser Methode ist die diskontinuierliche Vorlage der Flüssigkeit und die damit eingeschränkte Möglichkeit, die Gas/Flüssig-Zusammensetzung der entstehenden Schäume zu kontrollieren.

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit waren experimentelle Ergebnisse am Institut für Mikroreakortechnik in Mainz, welche mit dem dort entwickelten und hergestellten Mikromischer einen kontinuierlichen „Hexagon Flow“ von Blasen einheitlicher Größe in wässrigen Glycerinlösungen herstellen konnten [Hessel et al. 1998]. Es wird sich im experimentellen Teil herausstellen, dass der Mikromischer gut funktioniert, um verschiedenartige Tensidlösungen monodispers aufzuschäumen, solange hinreichend niedrigviskose Lösungen verwendet werden. Aus experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit kann abgeleitet werden, dass jedoch die zentrale Mikrostruktur nur untergeordnet, wenn überhaupt, am Blasenbildungsprozess in dem vorgestellten Mischer beteiligt ist und dass mit hoher Wahrscheinlichkeit das physikalische „Geheimnis“ des statischen Edelstahl- Mikromischers des *IMM* in der Konstruktion des Gehäusedeckels zu suchen ist.

Aufbauend auf den mit diesem Mischer gewonnenen Erfahrungen wird ein weiterführender, experimenteller Aufbau entwickelt, durch welchen es möglich wird, mit hoher Frequenz Blasen einheitlicher Größe herzustellen, deren Absolutgrößen durch die geometrischen Abmessungen variabel festgelegt werden können. Die beidseitig kontinuierliche Strömungsführung schafft die Voraussetzungen, in einem Durchflusssystem das jeweilige Gas in der jeweiligen Flüssigkeit monodispers zu dispergieren und dabei gleichzeitig homogen verteilen. Die Möglichkeit, die Phasenzusammensetzung und die Blasengröße voneinander unabhängig zu variieren, schließt eine wesentliche Lücke, die bei der Herstellung fluider, monodisperser Zweiphasensysteme bisher offen blieb; nämlich zusätzlich zu Emulsionen und Aerosolen nun auch monodisperse Schäume zu erzeugen, wobei über einen weiten Bereich hinweg die Zusammensetzung sowie die interne Struktur der Dispersion variabel gestaltet werden können.

Im Vergleich mit den typischen Partikelgrößen (1 – 100 μm), welche für flüssige Emulsionen und daraus hergestellte Partikel und feste Schäume üblich sind, erscheinen die hier üblichen Blasengrößen (100 bis $>1.000 \mu\text{m}$) vergleichsweise groß. Verglichen mit typischen Blasengrößen, welche in ruhenden Flüssigkeiten oder bei gleichem Volumenfluss in fließenden Strömungen gebildet werden, sind die Blasen, bezogen auf den verwendeten Düsendurchmesser wiederum recht klein. Auf diese Weise kann auch hier wiederum eine Lücke geschlossen werden, sowohl im Hinblick auf monodisperse Kolloide, wie auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Blasengrößen in einer Flüssigkeit durch ihr radiusabhängiges Lösungsbestreben nach unten hin beschränkt bleiben.

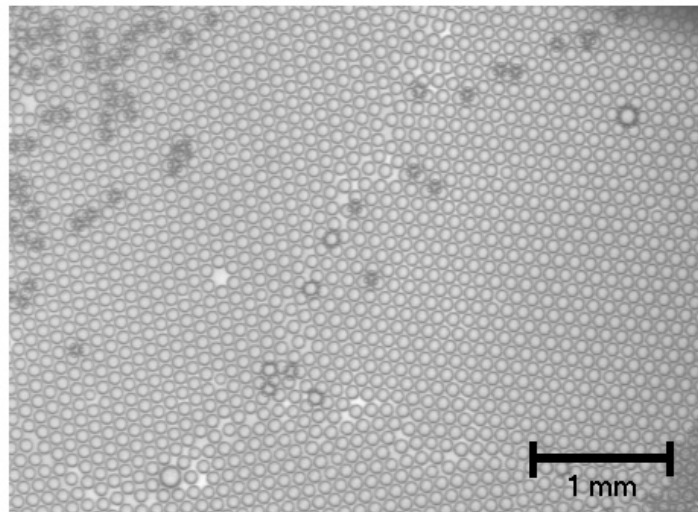
monodisperse Blasen aus einem 100µm-Kapillar-Mischer

Abbildung 2.1.2 – 1: Mit den in dieser Arbeit eingesetzten Kapillarmischern (vgl. Abschnitt 3.2.1.6) wurden monodisperse Schäume hergestellt, deren Blasen – je nach Betriebsbedingungen und Abmessungen der Aufbauten – Durchmesser zwischen 100 µm und etwa 1,5 mm aufwiesen. Der Herstellung kleinerer Kapillardispersatoren waren handwerklich Grenzen gesetzt, wohingegen größere Blasen leicht durch konventionelle Methoden der Begasung durch Düsen erhältlich sind. Großer Vorteil der vorgestellten Methode zur Schaumherstellung ist die simultane Kontrolle von Blasengrößen und der Gas/Flüssig- Zusammensetzung.

2.1.3 Verfahrenstechnischer Aspekt der Arbeit

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, die hergestellten, monodispersen Schäume als Reaktionsmedium für chemische Zweiphasenreaktionen zu verwenden und an diesem System eventuelle Vorteile, Nachteile und Besonderheiten von gasreichen und strukturierten Gas/Flüssig- Dispersionen zu erarbeiten. Sehr allgemein lässt sich die technische Ausführung chemischer Umsetzungen in folgende Teilschritte untergliedern [Müller- Erlwein 1998]:

1. Vorbereitung
2. chemische Reaktion
3. Aufbereitung

Unter der Vorbereitung versteht man in diesem Zusammenhang das physikalische Überführen der Reaktionsstoffe in den für die Reaktion günstigsten Zustand. Dabei kommen verfahrenstechnische Grundoperationen wie Zerkleinern, Trennen, Mischen oder Lösen zum Einsatz [Robel et al. 1980]. Die eigentliche chemische Umsetzung erfolgt dann unter den erforderlichen Bedingungen von Temperatur, Druck, Durchmischungsgrad, Zusammensetzung usw. Die nachträgliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im Anschluss an den eigentlichen Reaktionsschritt, z. B. durch Filtration, Extraktion, Trocknung, Reinigung o. ä., überführt das Produkt der chemischen Umsetzung letztendlich in den für die Verwendung angestrebten Endzustand. In vielen Fällen stellt sich heraus, dass die vor- und nachbereitenden Arbeitsgänge im Prinzip stoffunabhängig sind und deshalb als verfahrenstechnische Prozessschritte verallgemeinernd charakterisiert werden können. [Jakubit 1991].

Unter diesem Gesichtspunkt stellt die kontinuierliche Erzeugung eines monodispers dispergierten und kontinuierlich fließenden Zweiphasenmediums eine neuartige, verfahrenstechnische Operation dar, durch die ein Reaktionsmedium erzeugt wird, dessen Eignung und Eigenschaften bisher noch nicht untersucht worden ist. Aus prozesstechnischer Sicht konzentriert sich die Erzeugung bestimmter Schaumqualitäten für den Einsatz als Reaktionsmedium für Zweiphasenreaktionen schwerpunktmäßig auf die reaktionsvorbereitende Kontaktierungsoperation, welche am Beispiel monodisperser Schäume derzeit in effektiver Weise nur durch die Implementierung mikrostrukturierter Bauteile erreicht werden kann.

2. 1. 4 Mikroreaktoren

Die Mikroreaktorchemie ist ein noch relativ junger Zweig in der Chemie, dem in den letzten Jahren ein rasantes Entwicklungspotential zugeschrieben wurde. Hier werden chemische Analysen und Reaktionen in miniaturisierten Reaktionssystemen mit charakteristischen Abmessungen interner Strukturen im Submillimeter- bis in den Submikrometerbereich durchgeführt. Unter Mikroreaktoren werden dreidimensionale Mikrostrukturen verstanden, in denen chemische Umsetzungen durchgeführt werden können und die durch geeignete Verfahren der Mikrotechnik in fester Matrix erzeugt wurden [Dechema 1997].

Die Miniaturisierung der Prozessführung und die Durchführung chemischer in Reaktionen kleinvolumigen Untereinheiten birgt ein riesiges Potential an positiven Effekten für die Optimierung verfahrenstechnischer Vorgänge, sei es im Hinblick auf die Effektivität, die Realisierbarkeit, den Energieverbrauch, die Sicherheit oder nicht zuletzt auf die Schonung von Umwelt und Ressourcen bei der technischen Durchführung chemischer Umsetzungen.

Der Fortschritt auf dem Gebiet Mikrostrukturierungstechnik stellt, insbesondere durch den Bedarf an immer feineren Strukturen für die Halbleiterindustrie, seit den letzten Jahrzehnten immer neue Technologien für eine präzise Materialbearbeitung und eine Vielzahl neuartiger Werkstoffe für die Mikrostrukturierung bereit.

Neben der Herstellung dünner Schichten und Aufbringen feiner Oberflächenstrukturen gewinnt, für die Mikroreaktionstechnik von großem Interesse, die hochpräzise Anfertigung dreidimensionaler Objekte eine steigende Bedeutung. Die Fertigung von dünnen Kanalstrukturen im Mikrometer- und Submikrometerbereich mit hohen Aspektverhältnissen der Kanalbreite zur Kanaltiefe ist mittlerweile aus einer Vielzahl chemisch resistenter Materialien möglich und findet bereits Anwendung für die Herstellung von Mikromischern und Mikroreaktionskammern auf Kleinserienniveau [Ehrfeld et al. 2000].

2. 1. 4. 1 Einsatzmöglichkeiten und Charakteristika von Mikroreaktoren

Geringe Durchsatzmengen und kleine Reaktionsausbeuten sind aber nicht das vordergründige Ziel der Mikrofluidik oder Mikroreaktionstechnik. Oft sind es die geringen Abmessungen und das reduzierte Gewicht, die es ermöglichen, analytische Geräte oder Reaktoren mobil einzusetzen oder in bestehende Systeme zu implementieren. Neben der Miniaturisierung chemischer Reaktionsvorrichtungen geht es in vielen Fällen um funktionelle Erweiterungen verfahrenstechnischer Prozesse bzw. um eine funktionelle Integration in klassische Anlagen.

Die Herstellung monodispersiver Schäume, wie sie in dieser Arbeit verfolgt wird, ist ein herausragendes Beispiel für diesen Ansatz. Eine prinzipiell in maßstabsvergrößerten Aufbauten nicht herstellbare Qualität der Dispersion wird genutzt, um eine chemische Reaktion in einem Strömungsrohr mit durchaus makroskopischen Abmessungen ablaufen lassen zu können. Die Integration eines Mikrokapillarmischers dient lediglich der Schaffung günstiger Reaktionsbedingungen durch ein hohes Maß gleichmäßiger und feiner Dispersivität.

Ein wesentlicher Nutzen der miniaturisierten Reaktionsführung liegt in einer Kostenreduktion durch die Verringerung der Probenvolumina und des Reagenzienverbrauches. Für viele Anwendungen, beispielsweise in der Analytik ist die Portabilität kleinerer Geräte von großem Vorteil. Aber auch die Produktion nicht lagerfähiger oder gefährlicher Stoffe kann mit Mikroreaktionssystemen gegebenenfalls unmittelbar am Ort des Bedarfes durchgeführt werden [Löwe et al. 1999].

Geringe Substanzmengen sowie die mechanischen und hydrodynamischen Eigenschaften enger Kanäle wirken sich ebenfalls günstig auf die inhärente Sicherheit von Mikrosystemen aus. Hohe Druckfestigkeiten, kleine effektive Volumina und das Wirken der mikrostruk-

turierten Kanäle als Explosionssperre [Schubert 1998] ermöglichen die sichere Beherrschung und Prozessführung stark exothermer und auch explosiver chemischer Reaktionen. Die Reaktionsführung in sehr kleinen Chargen steigert somit die Betriebssicherheit und senkt potenzielle Umweltrisiken.

Die limitierten Substanzmengen im Reaktor machen Mikroreaktoren aber auch äußerst interessant für den Umgang mit gefährlichen oder wertvollen Substanzen. Die neuen Möglichkeiten für effizientes, kombinatorisches Screening [Claus et al. 2001, Mayer et al. 2001] oder die Handhabung sehr kleiner Mengen gefährlicher Substanzen können so mit den besonderen Merkmalen der Hydrodynamik in eng begrenzten Systemen, effektiven Stoff- und Wärmetransportprozessen sowie eine Vielzahl weiterer Optionen verknüpft werden.

Nicht mengenmäßig beschränkt, bieten sich mikrofluidische Komponenten – eingebettet in makroskopische Systeme – häufig für die verfahrenstechnische Vorbereitung des Reaktionsgemenges sowie für Anwendungen im Bereich der begleitenden und nachgeschalteten Analytik an. Hier sind es beispielsweise statische Mikromischer, die es ermöglichen, Ausgangsfluide in kürzester Mischzeit effektiv zu vermischen oder ineinander zu dispergieren [Ehrfeld et al. 1999, 2000].

Als Materialien, die derzeit in der Mikrofertigungstechnologie verwendet werden, dienen reinmetallische Werkstoffe wie Kupfer, Aluminium, Silber, Silizium, Titan, Nickel usw. Aber auch verschiedene Legierungen wie Edelstahl, Hastelloy (Anm. chemisch und thermisch sehr resistente Legierungen mit hohem Nickel- und Molybdängehalt) oder auch Palladium als katalytisch wirkendes Edelmetall wurden bereits für die Herstellung mikrofluidischer Komponenten eingesetzt. Als nichtmetallische Werkstoffe kommen z. B. photostrukturierbares Glas, temperaturbeständige Keramiken [Knitter et al. 2000, Göhring et al. 2002] und auch Kunststoffe zum Einsatz [Roepke 2001].

Für die Komponenten der Mikrofluidik werden dreidimensionale Strukturen benötigt, deren Herstellung Verfahren zur Tiefenmikrostrukturierung voraussetzen. In den meisten Fällen handelt es sich derzeit um Kanalstrukturen mit rechteckförmigem Querschnitt, die zur hydrodynamischen Führung der Fluidströme dienen. Die Methoden zur planaren Aufbringung von Mikrostrukturen wurden für verschiedene Materialien in jüngerer Zeit durch 3D-Verfahren ergänzt, mit denen es möglich wird, Oberflächen räumlich auszuformen [Wagner et al. 1995] und dreidimensionale Funktional Komponenten mit einem großen Freiraum in der Formgebung zu erstellen [Bertsch et al. 1999]. Die Verschaltung modularer Einzelkomponenten ermöglicht es anschließend, auf den jeweiligen Anwendungsfall bezogene Komponenten miteinander zu kombinieren [Koch et al. 1999, Krishnan et al. 2001].

Vor dem Hintergrund der Fluidführung in mikrostrukturierten Kanälen bietet es sich an, mikrofluidischen Anwendungen und Reaktoren als kontinuierliche Durchflusssysteme zu konzipieren [Greenway et al. 2000]. Sehr oft sind es mikrostrukturierte, massiv parallelisierte Multilamellarsysteme, die eine vielfache, mikroskopische Aufteilung der Fluidströme erzwingen.

Die Transportwege in Mikrostrukturen sind minimal. Folglich werden bei lokalen Unterschieden physikalischer Eigenschaften die Gradienten – und damit die Triebkräfte für die Ausgleichsvorgänge – in kleinen Abmessungen recht groß [Löwe et al. 1999]. Die sehr geringen Transportwege realisieren in Kombination mit der Effizienz kurzreichweitiger Transportmechanismen einen sehr geringen Zeitbedarf für den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden und ermöglichen so eine effiziente Steuerung diffusiver Transportvorgänge eine präzise Kontrolle einer chemischen Reaktion [Lao et al. 2000].

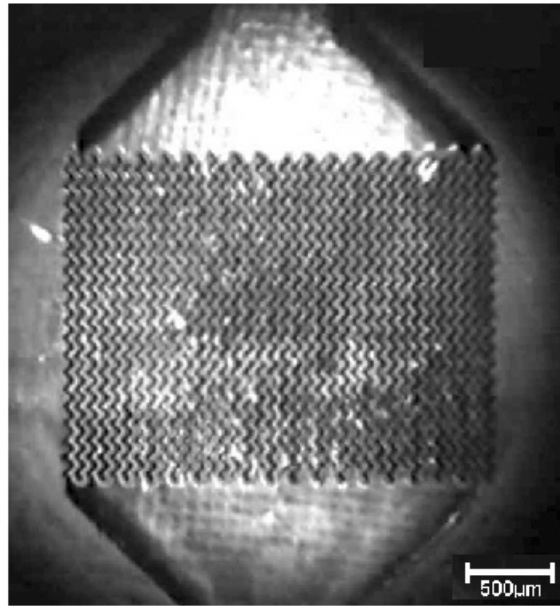
Mischelement des IMM-Mikromischers

Abbildung 2.1.4.1 – 1: Die Abbildung zeigt das Mischelement aus dem Edelstahlmischer des IMM (vgl. Abschnitt 3.1.1.1), welcher in dieser Arbeit verwendet wurde, um monodisperse Schäume zu erzeugen [Mathes et al. 2001]. Deutlich zu erkennen ist die gewellte Mikrokanalstruktur, die konstruiert wurde, um beide Fluidströme im Mischer lamellar aufzufächern und schließlich im Auslass schichtartig zusammenzuführen.

Mikroreaktoren überzeugen durch eine extrem hohe, volumenbezogene Oberfläche, in der Regel kurze Verweilzeiten und hohe spezifische Wärmetransportleistungen [Tuckermann et al. 1981, 1982]. Durch das Potential effizienter Temperaturkontrollen ergeben sich Vorteile für die Reaktionsführung und die Beherrschbarkeit schneller und stark exothermer Reaktionen, weil die entstehende Reaktionswärme effektiv abgeführt werden kann [Ehrfeld et al. 1997, Wörz et al. 2001]. Auf diese Weise können in Mikroreaktoren chemische Reaktionen unter nahezu isothermen Bedingungen praktisch durchgeführt werden, die in makroskopischen Gefäßdimensionen nicht möglich zu realisieren wären [Jähnisch et al. 2000, Rebrov et al. 2001]. Die schnelle und präzise Möglichkeit einer Temperaturkontrolle während des Prozesses erhöht die Sicherheit beim Umgang mit gefährlichen Chemikalien. Der effiziente Wärmeabtransport macht es möglich, üblicherweise auftretende Hitzeextrema zu minimieren und durch effektive Kontrolle der Prozessparameter die Umsetzung bei insgesamt höheren Temperaturen definiert und sicher zu führen. Wegen des großen Oberflächen/Volumenverhältnisses und der durch die Abmessungen sehr kurzen Transportwege bieten sich darüber hinaus Möglichkeiten, die Kanalwände selbst als effektive Katalysatorträger zu verwenden [McCreey 2000].

Beim Einsatz von Mikroreaktoren für die chemische Synthese werden besonders interessante Ergebnisse im Hinblick auf eine gesteigerte Selektivität der Reaktion aufgrund der speziellen Charakteristika von Mikroreaktoren vorrangig für komplexe und sehr schnelle Reaktion sowie für Umsetzungen mit hohen Reaktionsenthalpien erwartet. Besonders positive Aussichten ergeben sich in diesem Zusammenhang für mehrphasige Reaktionssysteme [Wörz 2000].

Die günstige Beeinflussung von Ausbeute und Selektivitäten chemischer Umsetzungen durch die Verwendung von Mikroreaktoren gelingt aus einer Anzahl verschiedener Gründe [Jähnisch et al. 2000, Rebrov et al. 2001] und steigert damit den Erhalt von reineren Produkten, die anschließend u. U. weniger aufwendig nachbearbeitet werden müssen. Hohe Selektivitäten und erhöhte Ausbeuten werden durch verbesserte Mischleistungen und verkürzte Mischzeiten mit Hilfe von (statischen) Mikromischern erreicht [Ehrfeld et al. 1999, 2000,

Stipp 2004]. Die Führung eines Reaktionsgemisches in schmalen Kanälen senkt allgemein axiale Vermischungseffekte, was sehr enge Verweilzeitspektren erwarten lässt. Durch die besonderen Eigenschaften von Stoff- und Wärmetransportprozessen, die in engen Gefäßdimensionen stattfinden, lassen darüber hinaus chemische Reaktionen oft derart ablaufen, dass höhere Ausbeuten intermediärer Zwischenprodukte isoliert werden können. Dabei ist es vorteilhaft, dass die Umsetzungen durch eine effektive Temperaturkontrolle und kurze Mischzeiten beim Einsatz von Quencher- Molekülen effektiv und schnell abgebrochen werden können.

Die Hydrodynamik in mikrostrukturierten Kanälen ist in starkem Maße vom Wesen der begrenzenden Kanalwände mitbestimmt. Mikrofluidische Systeme etablieren wegen der kleinen Abmessungen Strömungen, die durch kleine Reynoldszahlen charakterisiert sind. Wegen der geringen Kanalabmessungen sind die Strömungsverhältnisse in mikrofluidischen Systemen fast immer laminar. Daher sind Mischvorgänge, welche auf Fluidtransportvorgängen basieren von vergleichsweise geringer Bedeutung. Grundlegend für Mikrosysteme ist die Tatsache, dass die Wirkung kurzreichweitiger Stoff- und auch Wärmetransportprozesse, wie z. B. Diffusion oder auch osmotische Vorgänge, an Relevanz für den Gesamtprozess gewinnen, wohingegen typische langreichweitige Phänomene, wie turbulente Strömungen, die in konventionellen Systemen das Geschehen dominieren können, an Bedeutung verlieren bzw. gar nicht erst auftreten. Während üblicherweise eine gute Durchmischung im Laboratoriums- oder auch im technischen Maßstab durch intensives Rühren erreicht wird, genügen in Mikrosystem molekulare Diffusionsprozesse, um auch bei sehr kurzen Mischzeiten hohe Mischgüten zu erzielen. Während für einen diffusiven Konzentrationsausgleich im Zentimetermaßstab üblicherweise Tage vonnöten sind, reduziert sich der Zeitbedarf im Mikrometerbereich auf Bruchteile von Sekunden [Brody et al. 1996]. Um aber eine Mischung über Diffusion zu erreichen, müssen die zu mischenden Fluide in einen engen Kontakt mit einer möglichst großen Austauschfläche gebracht werden. Gegenüber einer schlierenartigen Mischung, z. B. durch makroskopisches Rühren, ermöglichen Multilamellarmischer eine reproduzierbare Vermengung (bzw. Kontaktierung), indem sie im Mikrometermaßstab gezielt geschichtete Strukturen zu mischender Fluide erzeugen [Ehrfeld et al. 2000, Hardt et al. 2003].

Die besondere Charakteristik mikrofluidischer Komponenten bei der Implementierung von chemischen Reaktionen und Stofftransportprozessen findet sich im Zwischenbereich der Gefäßdimensionen zwischen der Wirkreichweite von Molekülbewegungen auf der einen Seite und hydrodynamischen Abmessungen, die den Transport mit sinnvollen Volumenströmen ermöglichen, auf der anderen Seite. In dieser Situation werden zwar molekulare Vorgänge noch nicht beeinflusst, d. h. die Mikrokinetik chemischer Reaktionen ändert sich prinzipiell nicht, jedoch dominieren in Mikrosystemen kurzreichweitige Prozesse effektiv das Transportgeschehen. Stoff-, Wärme- oder Impulsübertragung in den fluiden Medien, die in konventionellen Reaktordimensionen vorrangig über das Wirken konvektiver Prozesse bestimmt werden, lassen sich bei sehr kleinen Abmessungen auf Diffusionsprozesse zurückführen.

Der Mikrometermaßstab stellt, eingeordnet in die räumliche Dimension der physikalisch dominierenden Effekte, den Bereich dar, in denen typischerweise chemisch Vorgänge noch nicht auf molekularer Ebene betrachtet werden müssen, wohl aber gleichfalls das Reaktionsgeschehen nicht mit einer Hydrodynamik gekoppelt angesehen werden darf, welche den makroskopisch etablierten Beschreibungen entspricht. Die Abmessungen der Gefäßdimensionen liegen ungefähr im Bereich der Schichtdicke hydrodynamischer Grenzschichten (Anm. Größenordnung: 0,01 – 1 mm [Kruse 1999]), welche bei klassischen Betrachtungen entweder vernachlässigt werden bzw. in denen die Prozesse üblicherweise mit unmittelbarem Kontakt zu großen Stoff- oder Wärmereservoirs stattfinden sollen. (Anm. Beide Voraussetzungen sind in mikrostrukturierten Reaktionssystemen in der Regel nicht gegeben.) Damit nutzt die Mikroreaktionstechnik einen sehr interessanten Zwischenbereich, in dem das Reaktionsgeschehen unmittelbar mit Stofftransportphänomenen verknüpft ist, die auf molekularer

Ebene in der Größenordnung von Grenzschichten stattfinden, wobei die Abmessungen der Reaktoren gerade noch genügend groß bleiben, um Massendurchsätze zu erlauben, die lohnenswerte Reaktionsumsätze liefern.

Das Mischen in Mikromischern erfolgt auf passive Weise und unterliegt damit den Beschränkungen der passiven Diffusion. Die Effizienzsteigerung durch turbulentes Mischen, die in makroskopischen Mixern durch den Einbau aktiver Elemente Anwendung findet, kann in mikrostrukturierten Bauteilen in der Regel nicht genutzt werden. Neben dem Prinzip der Erzeugung multilamellarer Strömungsprofile [Jensen 1998] bietet es sich an, alternative Wege zu gehen und eine turbulente Charakteristik der Strömung beispielsweise durch eine geschickte Kanalführung, eine pulsierende Förderung oder durch die Zugabe eines nicht-mischbaren Fluides, geeignete Rahmenbedingungen für oszillatorisches Fließverhalten und chaotische Advektion zu erreichen [Beebe et al. 2001, Tsai et al. 2002].

Wegen der hohen volumenbezogenen Oberfläche kommt der Beschaffenheit der Gefäßwänden, z. B. dem Material oder der Rauigkeit der Innenwände, eine große Bedeutung zu. Oberflächenphänomene sowie eine Vielzahl weiterer physikalischer Besonderheiten, die nur im Bereich kleiner Gefäßabmessungen eine Rolle spielen, ermöglichen neuartige Methoden für die Verfahrens- und Reaktionstechnik. Ein Beispiel für einen solchen Effekt stellt die Elektroosmose dar, bei welcher ein Stofftransport einer geladenen Flüssigkeit anstelle eines Druckgefälles durch Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufen und gesteuert werden kann. Hier ergeben sich beispielsweise Vorteile oder zumindest Variationsmöglichkeiten durch abweichende Fließregime und veränderte Geschwindigkeitsprofile. Im Speziellen können ionenspezifische Effekte für das Mischen oder die Separation von Komponenten genutzt werden, die an einer chemischen Reaktion beteiligt sind [MacInnes 2002].

Eine Steigerung der Stoffdurchsätze für die Produktion größerer Substanzmengen wird in der Mikroreaktionstechnik aus verständlichem Grund und im Gegensatz zur klassischen Vorgehensweise nicht durch eine Maßstabsvergrößerung labortechnischer Anlagen erreicht werden. Anstelle dessen wird eine Vervielfältigungsstrategie verfolgt, bei der die Umsatzsteigerung durch simultane Reaktion in einer Vielzahl von Reaktoren erreicht werden kann. Einen wesentlichen und geldwerten Vorteil würden Mikroreaktionssysteme erbringen, wenn der Aufwand und die Unsicherheiten für die Produktionssteigerung vermieden werden könnten, die üblicherweise mit der aufwendigen Entwicklungsarbeit für die Maßstabübertragung von bereits getesteten Einzelreaktoren aus dem Labor über entsprechende Technikumsanlagen bis hin zu Großanlagen für die technische Produktion einhergehen. [Ehrfeld et al. 2000]. Dementgegen stehen allerdings derzeit die hohen Preise von Einzelreaktoren sowie die zusätzlichen Kosten einer sehr aufwendigen Steuer- und Regeltechnik, welche mit einem massiv parallelisierten Einsatz einer Vielzahl (evtl. gekoppelter) mikrofluidischer Komponenten zwangsweise einhergeht.

Die Maßstabsvergrößerung der mikrostrukturierten Komponenten würde jedoch nicht zuletzt der Grundidee widersprechen, die Besonderheiten miniaturisierter Systeme in eine vorteilhafte Reaktionsführung zu wandeln, und gleichwohl ist es in vielen Fällen nicht möglich, makroskopische Entsprechungen beobachteter Charakteristika in Mikrosystemen zu finden. Hier zeigt sich, dass der klassische Ansatz der Beschreibung mit dimensionslosen Kennzahlen für Mikrosysteme, zumindest in praktischen Fragestellungen, an seine Grenzen geführt wird bzw. dass eine entsprechende Auslegung von Komponenten in der Praxis zu unmöglichen Betriebsbedingungen führen sollte.

Grundvoraussetzung für verbreitete Anwendungen mikrofluidischer Systeme und Reaktionsführung sind niedrige Gesamtkosten [Stipp 2004]. Die Wirtschaftlichkeit derzeit kommerziell erhältlicher Mikrostrukturen leidet unter den hohen Herstellungskosten und der beschränkten Lebensdauer der einzelnen Komponenten. Die aufwendige Präparation der zu ver-

wendenden Fluide zur Verhinderung von Verstopfungen und die effektive Reinigung verstopfter Kanäle stellen für einen produktionstechnischen Einsatz derzeit noch ein weiteres, großes Problem dar.

Neben dem Trend zu immer komplexeren und feineren Mikrostrukturen, die erzeugt werden können, zeichnet sich ab, dass der Kostendruck die Herstellung von preiswerten Mikrokomponenten vorantreiben wird. Einweg- und Kunststoffprodukte für Analytik, Screening und die Produktion gefährlicher Substanzen, die nicht notwendigerweise kompliziert strukturiert sein müssen, setzen notwendige Rahmenbedingungen für die massenweise Verbreitung von mikrostrukturierten Komponenten [McCreedy 2000].

Der massenweise Einsatz von Mikroreaktoren scheitert derzeit auch an den Schwierigkeiten, die sich beim Einsatz sehr feiner Kanalstrukturen ergeben. Die Nutzung der Vorteile, die sich für analytische Zwecke und aus dem Umgang mit geringsten Mengen an Chemikalien ergeben, können nicht ohne weiteres in die Produktion größerer Mengen überführt werden.

Nicht zu vernachlässigende Schwierigkeiten beim Einsatz mikrofluidischer Komponenten stellen wegen der Feinheit der strukturierten Matrix sowohl das Verunreinigungspotential der Fluidkanäle und das Korrosionspotential an der großen Oberfläche mit in der Regel nur sehr geringen Materialstärken dar. Die ständige und u. U. sicherheitsrelevante Gefahr einer Verstopfung setzt zusätzliche Qualitätsansprüche an die zu verwendenden Medien, welche einer kosteneffizienten Durchführung der Reaktion entgegenstehen können. Kleine Strukturen erschweren bzw. verhindern Methoden zur effektiven Reinigung. Gleichzeitig steigen mit abnehmenden Kanalabmessungen die notwendigen Förderdrücke bzw. sinken die erreichbaren Volumendurchsätze. Die Strategie der multiplen Reaktionsführung in einer Vielzahl von Reaktoren scheitert für sehr kleine Abmessungen letztlich am unproportionalen Anstieg der für einen bestimmten Durchsatz notwendigen Anzahl der Reaktorstrukturen [Wörz et al. 2001].

Folglich stellt es eine Herausforderung dar, für die verfahrenstechnische Durchführung chemischer Reaktionen einen Kompromiss zwischen dem Nutzen der einzigartigen Vorteile, die sich mit der Verwendung von Mikrosystemen ergeben, den naturgemäßen Durchsatzlimitationen sowie den Breitstellungs- und Betriebskosten der Mikrokomponenten zu finden. In diesem Zusammenhang zeichnet es sich ab, dass die sinnvollen Abmessungen für viele verfahrenstechnische Anforderungen oberhalb des Mikrometerbereiches liegen werden und das insbesondere solche Strategien aussichtsreich sind, bei der mikrostrukturierte Komponenten lediglich an den relevanten Punkten in makroskopische Anlagen implementiert werden. Die Zielsetzung bei Herstellung mikrofluidischer Komponenten liegt damit nicht in einem maximal erreichbaren Grad der Miniaturisierung; sondern die geometrischen Abmessungen sollten optimal an die jeweiligen Bedürfnisse der Anwendung adaptiert werden. Hier gilt es demnach abzuwägen, an welchem Punkt die Vorteile mikrostrukturierter Komponenten den Nachteilen kleiner Abmessungen unterliegen. Für mikrofluidische Durchflusssysteme, die nicht auf eine Feinstanalytik oder die Herstellung sehr kleiner Mengen ausgelegt sind, werden die minimalen Kanalabmessungen den 100 µm- Bereich in der Regel überschreiten.

2.1.4.2 Herstellung von Mikroreaktoren

Durch die technische Fortschritte der letzten Jahre steht mittlerweile eine Vielzahl von Mikrostrukturierungstechnologien zur Auswahl, die zum Teil bereits bis zur Marktreife entwickelt worden sind und mit denen es möglich ist, z. T. sehr geringe Abmessungen zu realisieren, wenn diese gefordert sind [Ehrfeld et al. 2000]. Am häufigsten werden derzeit ortselektive Methoden des anisotropen chemischen Ätzens [Lang 1996], der Polymerisation [Campbell et al. 2000] oder der elektrochemischen Abscheidung [Thies et al. 1997, Karthaus 2000] genutzt,

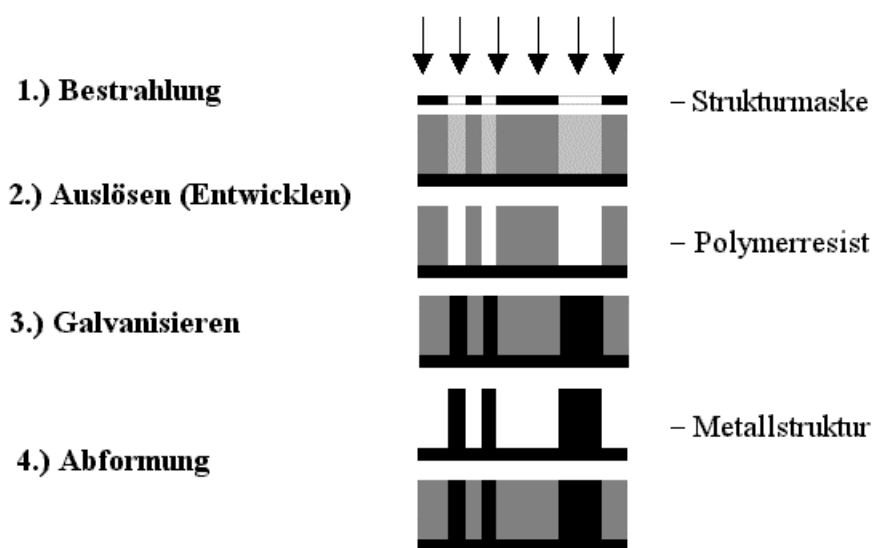
bei denen mit Hilfe von Maskentechniken [French et al. 1997, Romankiw 1997] oder über die Modulation externer Feldgrößen (z. B. von Licht [Bäuerle 1986, Urban 1999]) festgelegt wird, welche der Kompartimente selektiv entfernt oder aufgebaut werden sollen.

Besonders viele Erfahrungen existieren beim Ätzverhalten von Silizium, da dieses Material in der Halbleiterindustrie intensiv beforscht worden ist. Daraus hat sich eine Vielzahl weiterer Ätzverfahren etabliert, die für Herstellung dreidimensionaler Strukturen geeignet ist [Tjerkstra et al. 1997, Dietrich et al. 1996, Köhler 1998].

Als ein leistungsfähiges Konzept für die Herstellung tiefgehender planarer Formteile bietet die LIGA- Technologie (Lithographie Galvanoformung Abformung), nach welcher auch der in dieser Arbeit verwendete mikrostrukturierte Einsatz des Mikromischers hergestellt wurde, ein hohes Maß an Strukturflexibilität mit einem herausragendem Verhältnis von Strukturbreite zur Strukturtiefe an [Ehrfeld et al. 1995a, b, 2000]. Die Grenzen des Aspektverhältnisses liegen bei etwa 1:100, wobei typische Strukturhöhen im Bereich von 300 µm bis 500 µm liegen [Springham et al. 1997]. Eine hohe geometrische Auflösung für den lithographischen Strukturierungsschritt wird durch die Verwendung von tief eindringender Röntgenstrahlung oder mit UV- Licht erreicht [Ehrfeld et al. 2000]. Die minimale Ortsauflösung von einigen wenigen Mikrometern kann durch die Verwendung weicherer Röntgenstrahlung in den Submillimeterbereich verschoben werden, wobei aber das erreichbare Aspektverhältnis sinkt [Börner et al. 1996]. Das LIGA- Verfahren bildet eine Kombination aus drei Arbeitsschritten:

- 1.) Lithographie: Durch Bestrahlung eines photosensitiven Materials und anschließendes anisotropes Auslösen wird eine mikrostrukturierte, dreidimensionale Maske erstellt.
- 2.) Galvanoformung: Durch eine galvanische Metallabscheidung wird in der lithographischen Maske die Komplementärstruktur ausgeformt.
- 3.) Abformung: Komplementärstruktur dient anschließend als als Matrix für die Replikation weiterer Polymermatrizen, Metallstrukturen, Keramiken oder Gläser [Ehrfeld et al. 1995a].

Verfahrensschema des LIGA- Prozesses



Zeichnung 2.1.4.2 – 1: Mit Hilfe des LIGA- Verfahrens ist es in Abhängigkeit von der Präzision der Strahlungsquelle möglich, hoch aufgelöste Resiststrukturen zu erzeugen, die als Metallstruktur durch Galvanisieren komplementär ausgeformt und durch weitere Abformung und Galvanisation mehrfach duplizierbar sind.

Das Galvanisieren mit optisch hergestellten lithographischen Masken hat eine längere Tradition und wird in jüngerer Zeit durch neue, lithographische Methoden ergänzt [Romankiw 1997]. Insbesondere durch die Verwendung sehr kurzweilliger Synchrotronstrahlung (Röntgen oder Ionenstrahlung) kann die Ortsauflösung der Strukturherzeugung stark gesteigert werden [Becker et al. 1986, Ehrfeld et al. 2000]. Als Ergebnis des LIGA- Prozesses können planparallele, ebene Strukturen, z. B. Zahnräder [Mathieson et al. 1996, Bertsch et al. 1999], Mikrogreifer [Ballandras et al. 1997], Sensoren [Menz 1996, Qu et al. 1999] oder auch Kanäle, in beliebiger Orientierung hergestellt werden.

Halbkreisförmige Strukturen mit glatter Innenoberfläche, die zu kreisrunden Kanälen zusammengesetzt werden können, lassen sich durch isotropisches Nassätzen aus Silizium herstellen [Tjerkstra et al. 1997]. Für eine dreidimensionale Ausformung der Mikrostrukturen eignet sich eine Variante des LIGA- Prozesses, bei der aus dem Formresist durch Protonenstrahlung belichtete Gebiete selektiv herausgelöst werden können [Schrempel et al. 1997, 1998].

Für die photochemische Herstellung der Photoresists wird wegen der hervorragenden optischen und chemischen Eigenschaften üblicherweise PMMA (Anm. auch als Plexi- oder Acrylgläser bekannte Polymere auf Basis von Polymethylmethacrylat) verwendet. Als positiver Resist werden unter Belichtung die Polymerketten mit Synchrotronstrahlung gespalten [Wollersheim et al. 1995], wodurch die Löslichkeit des Materials an den belichteten Stellen um Größenordnungen anwächst [Schrempel et al. 1997]. Alternativ lässt sich für die Herstellung von Strukturen die Polymerisation von PMMA durch Belichtung mit UV- Licht derart einleiten, dass selbst dreidimensionale Strukturen mit gekrümmten Wänden hergestellt werden können [de Kerckhove et al. 1998].

Für die dreidimensionale plastische Ausformung metallischer Mikrostrukturen wird in der vorstrukturierten Polymermatrix häufig Nickel galvanisch aus Nickelsulfamat abgeschieden. Für die Leitfähigkeit und als primäre Keimschicht wird die Polymermatrix zuvor meist mit einer dünner Kupferschicht beschichtet. Die Elektrolytlösungen müssen sehr rein und staubfrei sein, um eine inhomogene Metallabscheidung, Einschlüsse sowie andere Defektstellen im Material zu vermeiden [Ehrfeld et al. 1995a]. Überstehende Reste durch ungleichmäßige Metallabscheidungen müssen nachträglich abgeschliffen werden, wobei es vorteilhaft ist, bereits die Anodenanordnung so zu wählen, dass Inhomogenitäten im Vorfeld minimiert werden [Yang et al. 2000a]. Die Nickelabscheidung kann aber auch stromlos durch einen chemischen Reduktionsprozess, beispielsweise mit Hydrogenphosphit [Thies et al. 1997, Grigore 2000] erfolgen.

Ein Problem bei der Herstellung und dem Einsatz mikrostrukturierter Bauteile liegt in den hohen Produktionskosten. Die Produktion der Mikrostrukturen muss unter Reinraumbedingungen erfolgen und die Herstellung der Lithographiemasken benötigt eine Quelle für Synchrotronstrahlung. Als alternative Bestrahlungsform kommt häufig UV- Licht zum Einsatz, wobei aber wegen des höheren Ausmaßes an Streulicht im Photoresist die erreichbare Präzision der Strukturen leidet [Cui et al. 1997]. Auch das Aufbringen von Metallen auf Kunststoffteile, die beispielsweise durch Heißprägen mikrostrukturiert wurden, bietet eine kostengünstige Alternative, wenn die räumliche Auflösung den gestellten Anforderungen genügt [Grigore 2000].

Um die Hydrodynamik in mikrofluidischen Komponenten detailliert studieren zu können, ist es von großem Vorteil, das Strömungsgeschehen in den mikrostrukturierten Bauteilen visuell beobachten zu können. Optisch transparente Mikrostrukturen sind mittlerweile aus Glas und aus Kunststoffen erhältlich. Während Kunststoffbauteile wesentlich preisgünstiger sind, besitzen Komponenten aus Glas in der Regel den Vorteil ihrer chemischen Resistenz gegenüber einer Vielzahl von aggressiven Lösungsmitteln und Substanzen.

Für die Herstellung von Mikrostrukturen eignen sich hier photoätzbare Glassorten, wie beispielsweise *FORTURAN* (*Schott*), einem porenfreien Lithium- Aluminium- Silikat mit definierten Zusätzen, das an Orten ultravioletter Bestrahlung kristallisiert und später an diesen Stellen durch Wasserstofffluorid deutlich leichter zu ätzen ist, als die unbelichtete amorphe Matrix. Das Anisotropieverhältnis liegt beträgt etwa 20 : 1, wobei die Wandneigung eines tief geätzten Kanales ein bis vier Grad beträgt. Die Oberflächenrauheit liegt im Bereich von etwa einem bis drei Mikrometern und lässt sich durch nachträgliches Überätzen noch reduzieren, was jedoch zu verbreiterten Ausätzungen führt [Ehrfeld et al. 1995b, 2000, Dietrich et al. 1996, Freitag et al. 2000, Hessel et al. 2003].

Der Glasmischer (vgl. Abbildung 2. 1. 4. 2 – 1), welcher in dieser Arbeit verwendet wurde, besteht ebenfalls aus dem transparenten *FORTURAN*- Material und ermöglicht es so, das Strömungsgeschehen bei der Vereinigung zweier Fluidphasen in dem mikrostrukturierten Bauteil beobachten zu können. Die Konstruktion sollte dazu dienen, die ungewöhnliche Charakteristik des kommerziellen Edelstahl- Mikromischers des *IMM* (vgl. Abschnitt 3. 1. 1. 1) in einigen Grundzügen nachzubilden und verstehen zu lernen [Hessel et al. 2001, 2003].

Glasmischer aus FORTURAN-Glas

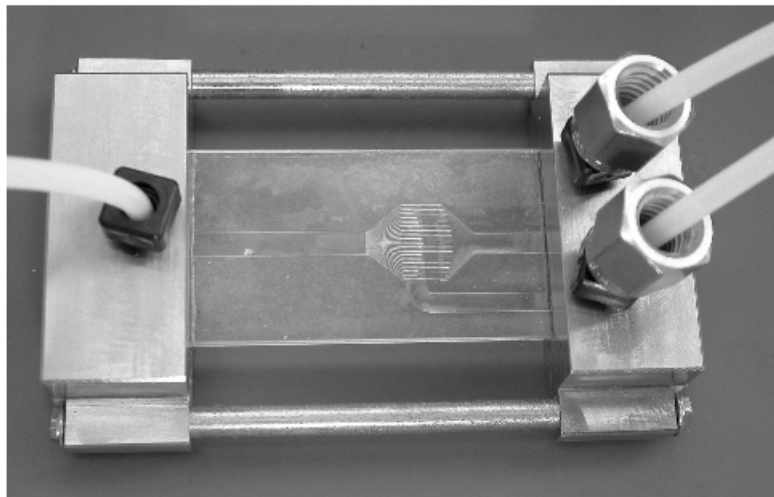


Abbildung 2. 1. 4. 2 – 1: Der von der *mikroglas chemtech GmbH* vertriebene Glasmischer (vgl. Abschnitt 3. 1. 1. 2) erzeugt, in Analogie zur Konstruktion des Edelstahlmischer (Abbildung 2. 1. 4. 1 – 1), eine multilamellare Aufteilung und Zusammenführung zweier Fluidsströme. Die aus *FORTURAN*- Glas nach einem UV- LIGA- Verfahren gefertigte Mikrostruktur enthält haarfeine Mikrokanäle mit Breiten von ca. 25 μm , welche als planare Schicht, mit Zu- und Abläufen kontaktiert, beidseitig zwischen Glasplatten eingeschlossen wurde.

2.2 Schäume

Im Rahmen dieser Arbeit sollen chemische Zweiphasenreaktionen zwischen einem reaktiven Gas und den in einer Flüssigkeit vorliegenden Komponenten untersucht werden. Gase können durch die Kontaktierung mit einer Flüssigkeit zum Stoffaustausch gebracht werden, welche □ eine Grundvoraussetzung für den notwendigen, molekularen Kontakt chemischer Umsetzungen bildet. In einem dispergierten System liegt meist eine deutlich größere Phasengrenzfläche vor, als es bei der Kontaktierung kontinuierlicher Phasen zu erreichen ist. Ein wesentlicher Vorteil der Dispersion eines Gases in einer Flüssigkeit liegt darin, dass bei gleichem Grenzflächenmaß der dispergierte und im Raum verteilte Zustand der Phasen im Vergleich zur Tropfenverteilung eines Aerosols (bzw. Nebels) deutlich länger aufrechterhalten werden kann. In einem System fein verteilter Blasen, beispielsweise in einer Blasensäule, ist der Volumengehalt des Gases in der Regel klein, während der Gasgehalt in einem Schaum in etwa der Größenordnung des Flüssigkeitsvolumens entspricht oder diesen übertrifft. Daraus ergeben sich potenzielle Vorteile für die Verwendung eines Schaumes für chemische Reaktionssysteme, bei denen ein intensiver Stofftransfer über eine große und gleichzeitig über einen längeren Zeitraum existente Phasengrenzfläche durchgeführt werden soll, wenn – und das ist die Regel – darüber hinaus ein hoher Gasgehalt angestrebt wird.

So selbstverständlich und allgegenwärtig Schäume im Alltag auch sind, um ihre komplexe Struktur und die physikalischen und chemischen Eigenschaften zu verstehen bzw. gezielt zu beeinflussen, ist es notwendig, sich intensiv und grundlegend mit diesem Medium auseinanderzusetzen. Schäume sind – allgemein formuliert – kolloid agglomerierte Gasdispersionen in einer Flüssigkeit bzw. einer festen Matrix als kontinuierliche Phase. Der gasförmige Volumenanteil im Schaum ist dabei grundsätzlich als hoch anzusetzen, d. h. er sollte den Volumenanteil der kontinuierlichen Phase in der Regel übersteigen [Liepe et al. 1988, Gopal et al. 1998].

Die Erzeugung eines Schaumes führt zu einem starken Anstieg des Ausmaßes der Phasengrenzfläche zwischen dem eingeschlossenen Gas und der umgebenden Flüssigkeit. Der für die Oberflächenvergrößerung aufzubringende Energieeintrag dient der Überwindung der entgegen wirkenden Oberflächenspannkraft und führt zu einem Anstieg der Freien Gibbsschen Energie des dispergierten Systems. Aufgrund dieses energetischen Beitrages der Oberflächenenergie sind Schäume (Anm. bis auf sehr spezielle Ausnahmen) grundsätzlich thermodynamisch instabil und neigen folglich zur Phasenseparation [Bikerman 1973, Bhakta et al. 1997].

Durch die charakteristischen Eigenschaften dispergierter fluider Medien, insbesondere durch physikalische Prozesse in der Grenzflächenregion, können Schäume in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der Dispersion, als metastabile Zustände über einen längeren Zeitraum persistent bleiben. Dies gilt gleichfalls für feste Schäume, bei denen wegen des festen Zustandes der kontinuierlichen Phase die Langzeitstabilität deutlich ausgeprägter ist, als es von flüssigen Schäumen erwartet werden kann.

Von besonderer technischer Relevanz sind fluide Schäume in der Verfahrenstechnik, obwohl ihr Einsatz in den kommerziellen Endprodukten nicht immer zu erkennen sein muss. Hier sind es vor allem die besonderen Eigenschaften der Phasengrenzflächen und der hohe Gasanteil, die für Absorptionsprozesse, Wärmeaustauschprozesse und chemische Reaktionen zwischen gasförmigen Komponenten und in Flüssigkeit vorliegenden Ausgangsstoffen genutzt werden können.

2. 2. 1 Herstellung von Schäumen

Schäume können prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen hergestellt werden: durch spontane Gasbildung innerhalb der flüssigen Phase oder durch das Dispergieren einer ehemals kontinuierlichen Gasphase in eine Flüssigkeit. Während bei einem nicht-spontanen Dispersionsvorgang die zukünftige disperse Phase in der umgebenen Flüssigkeit fein verteilt wird, entstehen bei der Gasentwicklung Blasen spontan aus dem flüssigen Kontinuum heraus [Bikerman 1973, Lubetkin 1994]. Homogene Schäume werden beim intensiven Mischen der beiden Komponenten gebildet, wohingegen z. B. pneumatisches Begasen einer Lösung in der Regel zu einer vertikalen Verteilung des Gasgehaltes führt, da die entstehenden Gaseinschlüsse in der Flüssigkeit aufsteigen und sich an der Oberfläche agglomerieren [Saint-Jalmes et al. 1999].

Schäume enthalten stets eine Vielzahl von Blasen, in denen ein Gas diskontinuierlich in einer Flüssigkeit (bzw. einer festen Matrix) dispergiert vorliegt. Blasen entstehen und bleiben existent, wenn die Rate der Blasenbildung die Geschwindigkeit des Blasenzerfalls übersteigt [Malysa et al. 1995]. Dabei können die Blasen eines Schaumes sehr unterschiedlichen Ursprunges sein. Das Gas kann z. B. auf mechanischem, thermischem oder auf chemischem Wege in die Flüssigkeit dispergiert werden. Zu den thermischen Methoden zählt das Verdampfen einer Flüssigkeit innerhalb der flüssigen Phase, bei der das Gas aus einem beginnenden Siedeprozess oder aber aus der Verdampfung einer leichtflüchtigen Flüssigkeitskomponente, z. B. eines Treibmittels entsteht. Blasen können auf chemischem Wege gebildet werden, wenn durch eine chemische Reaktion in der Flüssigkeit ein Gas entsteht. Zu den mechanischen Verfahren zählen z. B. das Mischen, Rühren oder Schaumschlagen, aber auch der Gaseintrag durch ein pneumatisches Begasen der Flüssigkeit.

Die Dispersion und der Eintrag von Gas in eine Flüssigkeit führt nur dann zur Bildung einer gasreichen Dispersion, einem Schaum, wenn der Austritt der gebildeten Gasblasen an der Oberfläche und die Vereinigung der Gaseinschlüsse hinreichend verzögert stattfindet, so dass ein hoher Volumenanteil dispergierten Gases im Zweiphasenmedium verbleibt. In Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung und geringer Grenzflächenstabilisation zerplatzen gebildete Gasblasen an der Flüssigkeitsoberfläche oder vereinigen sich bereits zuvor zu größeren Blasen, welche dann schneller aufsteigen, so dass wegen der kurzen Verweilzeit des Gases unter Umständen trotz eines genügend hohem Gaseintrages der Volumenanteil der Gasphase im dispergierten Zweiphasenmedium gering bleibt. Oft ist es in diesen Fällen so, dass bei konstantem Gaseintrag die Schaumkrone erst beginnt verstärkt anzuwachsen, nachdem es gelungen ist, zunächst einmal eine dünne Schaumschicht auszubilden.

2. 2. 2 Klassifikation und Eigenschaften von Schäumen

Die Qualität und die Eigenschaften eines Schaumes wird durch eine Vielzahl von Bestimmungsparametern festgelegt. Dies sind in der Regel lokale Größen, die insbesondere bei homogenen Dispersionen und unter Einhaltung gewisser Einschränkungen der Aussagekraft oft als integraler Parameter vereinfachend betrachtet werden können.

Die Eigenschaften und Charakteristika eines Schaumes sind unter Berücksichtigung aller Umgebungsbedingungen (z. B. der Temperatur, externer Feldstärken, der Gefäßabmessungen, usw.) durch die Struktur der Dispersion sowie den Druck- und Konzentrationsverteilungen aller Komponenten im Raum (insbesondere dem Grenzflächenzustand) zu jedem Zeitpunkt im Prinzip festgelegt. Jedoch ist es einerseits praktisch unmöglich, die Konzentrationen mit der notwendigen Ortsauflösung zeitlich zu bestimmen und andererseits fehlen die Methoden, aus dem Kenntnis dieser Werte die physikalischen Eigenschaften eines Schaumes vorherzusagen. Aus diesem Grund müssen zur Charakterisierung einer Dispersion oft stark globalisierende

Messungen bzw. verallgemeinernde Analysen zum Einsatz kommen, die – teilweise empirischer Natur – die Eigenschaften und das Zeitverhalten des Schaumes aufklären bzw. vorher-sagen [Szekrenyesy et al. 1992a, b, Vadar- Sukan 1998]. Als Messmethoden für Gas/Flüssig-Dispersionen kommen in diesem Zusammenhang sehr verschiedene, invasive oder berüh-rungsfreie Techniken zum Einsatz, deren Anwendungsbereiche und Aussagekraft – vor allem mit Rücksicht auf das vorliegende Gas/Flüssig- Volumenverhältnis – oft sehr stark limitiert sind.

Als invasive, globale Standardmethoden dienen z. B. Druck- und Leitfähigkeitsmessungen [Prasser et al. 1998, Wang et al. 1999, Barigou et al. 2001], die zum Teil durch den Einsatz von Sensorarrays eine partielle Ortsauflösung ermöglichen. Auch akustische [Rzeszotarska et al. 1999] und gravimetrische Verfahren (z. B. zur Bestimmung von Dichte und Drainagemen-gen) dienen der Aufklärung von Struktur, Zeitverhalten und Eigenschaften von Schäumen. Für eine relativ hohe Ortsauflösung kommen zum Zwecke der metrischen Vermessung von Gas/Flüssig- Systemen optische Methoden (Photographie oder Laserabtastung) zum Einsatz, deren Anwendung jedoch in vielen Fällen auf geringe Gasgehalte oder Schichtdicken be-schränkt bleibt.

2. 2. 3 Schäume als strukturiertes Medium

Um molekulare Vorgänge in makroskopisch strukturierten Medien, wie z. B. chemische Reaktionen in einem Schaum wissenschaftlich zu analysieren, ist es zunächst unabdingbar, sich übergreifend mit den Zusammenhängen zwischen den Größenordnungen der relevanten Gebilde und den Charakteristika der einzelnen Strukturen selbst zu befassen.

Schäume sind kolloidale Dispersionen mit einem Gas in Form von fein verteilten Gasblasen als innere Phase. Üblicherweise ist dabei der Gasanteil sehr hoch und übertrifft den Volumen-anteil der kontinuierlichen Phase. Die äußere Phase von Schäumen fest sein bzw. von einer Flüssigkeit gebildet werden.

Zunächst einmal bestehen Schäume also aus Blasen, die sich in einer kontinuierlichen Phase befinden. Der Rand von Blasen (Anm. hier im Sinne von Gaseinschlüssen in einer Flüssig-keit) separiert als eine Phasengrenze die Gasphase von der Flüssigkeit. In einem derartig strukturierten Medium können chemische Prozesse (Anm. in molekularen Dimensionen) innerhalb der Phasen sowie lokal beschränkt auf die Phasengrenzflächenregion ablaufen.

Die innere Struktur eines Schaumes ist jedoch nur schwer in allgemeiner Form zu fassen, weil eine Charakterisierung aus sehr verschiedenen Blickrichtungen angegangen werden kann. Einerseits kann die raumzeitliche Struktur eines Schaumes als eine Agglomerationen von Gaseinschlüssen in der umgebenen Matrix der kontinuierlichen Phase angesehen werden [Bikerman 1973, Gopal et al. 1998], deren Anordnung aus dem Prozess der Schaumbildung resultiert. In komplementärer Weise ergibt sich die dreidimensionale Struktur aber zugleich als ein räumliches Gebilde der die Zwischenräume ausfüllenden kontinuierlichen Phase.

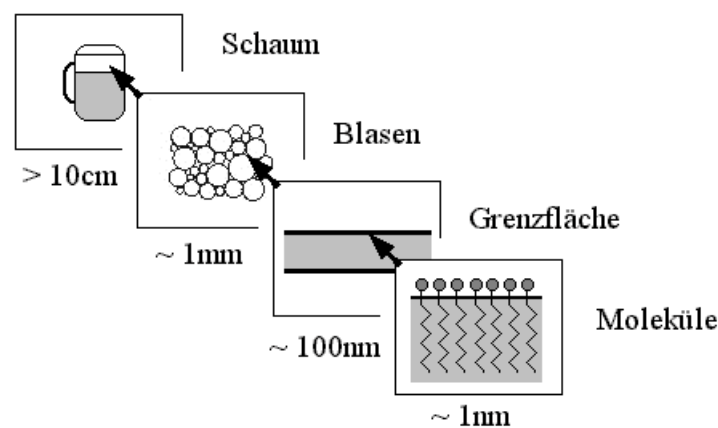
Ebenso, wie Schäume als eine Struktur von Blasen aufgefasst werden können, bildet auch die Flüssigkeit stets eine Struktur um die Gaseinschlüsse herum. Die gemeinsame Schnittmenge beider Betrachtungsweisen liegt demnach in der Lokalisation der Phasengrenze, wobei die charakteristische Feinstruktur der Grenzflächenregion hier zunächst vernachlässigt werden soll. Flüssige Schäume lassen sich so begreifen als ein hochstrukturiertes, fluides Medium, in welchem dispergierte Gasblasen sich in einem flexiblen Netzwerk dünner Flüssigkeitsfilme befinden [Reinelt et al. 1993]. Die Ambivalenz der Physik dieser Situationen macht zu einem Großteil die hohe Komplexität aus, die bei der wissenschaftlichen Arbeit mit Schäumen ins Auge fällt.

Abgesehen von der Tatsache, dass diese Strukturen in der Regel zeitlich variabel sind, sind es vor allem, Wechselwirkungen zwischen Grenzschichten in räumlicher Nähe, die aus einer Dispersion isolierter Blasen die besonderen Charakteristika eines Schaumes hervorrufen. So sind beispielsweise Schäume nur über einen längeren Zeitraum existent, wenn die blasenseparierende Flüssigkeit, so sie als eine dünne Schicht vorliegt, in der Lage ist, als stabilisierender Grenzfilm die Vereinigung der dispergierten Gasphase zu verhindern.

Schäume als Gas/Flüssig- Dispersionen sind hochorganisierte Strukturen mit Strukturbildung und Selbstorganisationsphänomenen auf sehr verschiedenen Größenskalen. Hierarchisch nach abnehmender Größe sortiert sind dies bei der Charakterisierung von Schäumen:

- makroskopische Schaumstrukturen,
- einzelne Blasen ($\sim 10 \mu\text{m}$ bis $\sim 1 \text{cm}$),
- Grenzflächenfilme ($\sim 100 \text{nm}$) und
- letztlich molekulare Dimensionen ($\sim 1 \text{nm}$) zu berücksichtigen [Durian et al. 1998].

Strukturen von Schäumen auf unterschiedlichen Größenskalen



Zeichnung 2.2.3 – 1: Aus makroskopischer Sicht wirken Schäume als homogene Medien, die z. B. weiß reflektieren oder mit einer mittleren Viskosität fließen. In diesem dispergierten Medium sind sehr viele physikalische Eigenschaften von der Anordnung und der Größenverteilung der im Schaum enthaltenden Blasen abhängig, welche den Schaum auf der Ebene der Blasengrößen strukturieren. Die Grenzflächenregion zwischen den beteiligten fluiden Phasen, z. B. die Schaumlamellen, weisen in der Regel in der ihnen eigenen Größenordnung eine Schichtstruktur auf, deren Eigenschaften auf der vorzugsweisen Anreicherung bestimmter Substanzen sowie den besonderen Eigenschaften von Fluiden in dünnen Schichtdicken beruhen. Auf molekularer Ebene ordnen sich oberflächenaktive Substanzen in charakteristischer Weise in der Grenzschicht an und bilden – je nach den speziellen Bedingungen – komplexe, molekulare Feinstrukturen in der Phasengrenzregion [Durian et al. 1998].

Die diffizile Detailstruktur disperser Medien erschwert die mathematische Beschreibung geschäumter Systeme und erfordert in der Regel eine Vielzahl von vereinfachenden Annahmen, bevor die mathematische Beschreibung der Struktur eines Schaumes mit experimentellen Ergebnissen in Einklang gebracht werden kann.

Während die Zusammenhänge zwischen Grenzschichten und molekularen Prozessen bereits gut untersucht worden sind, sind die Wechselbeziehungen innerhalb von Blasensystemen nach wie vor noch nicht hinreichend verstanden. Dies gilt ebenso für den Aufbau von Schäumen bzw. makroskopischen Gas/Flüssig- Dispersionen aus Blasen wie für Interaktionen innerhalb von Grenzflächenstrukturen. Ebenso konnte beispielsweise bisher nicht abschließend geklärt werden, wie die Strukturen und die Dynamik auf Ebene der Blasenskala einerseits experimentell aufgenommen und andererseits schließlich ausgewertet werden können, um aus den Daten auf das rheologische Verhalten von Schäumen rückschließen zu können [Durian et al. 1998].

Die Beschreibung der Struktur von Schäumen als ein System aus Blasen und Kompartimenten der Flüssigkeit in unterschiedlicher Funktion, z. B. Kernphase, Grenzschicht, Plateaukanäle usw. (Anm. siehe später), ist ein praktisches Vorgehen, um die physikalischen Vorgänge in Schäumen zu verstehen und zu beschreiben. Letztlich jedoch ist festzustellen, dass die Allgegenwart dieser Hilfskonstruktion dazu verleitet, im Verständnis dispergierter Systeme den Blasen und Flüssigkeitsfunktionalitäten eine viel zu große Relevanz zuzusprechen. Genau genommen ist es vielmehr so, dass Schäume makroskopisch globalisierend als ein physikalisches Dispersionsmedium betrachtet werden müssen, in dem sich die mikroskopischen Vorgänge in den Grenzflächenregionen deutlich von denen in den Kernbereichen der fluiden Phasen (mit entweder kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Charakteristik) unterscheiden. Insofern reduziert sich die Gesamtproblematik der physikalischen Prozesse auf unterschiedlichen Größenskalen auf des Wechselspiel zwischen dem Globalmedium Schaum, der Grenzflächentopologie und molekularen Vorgängen, wobei die Ebene der Blasengrößen lediglich den Maßstab der Strukturiertheit des Medium beschreibt, streng genommen aber zu keiner neuen physikalischen Qualität führt, da alle Charakteristika einer Blase oder jeder beliebigen Blasenordnung in der Flüssigkeit sich untergeordnet auf die raumzeitliche Struktur der Grenzfläche zurückführen lassen.

Dies berücksichtigend, soll in dieser Arbeit auf die Beschreibungsebene durch Blasen dennoch nicht verzichtet werden, um die vielfach verschiedenen, hier vorgestellten Modellansätze und Systembeschreibungen, z. B. zur Blasenbildung und zum Reaktionsgeschehen in Blasensystemen, ohne aufwendige und verkomplizierende Ausführungen zusammenführen zu können. Wenn aber z. B. von Blasenbildung oder einer Blasenbewegung die Rede ist, sollte in diesem Zusammenhang berücksichtigt bleiben, dass letztlich gemeint wird, ein Gasvolumen mit bestimmter Grenzflächenform vom Gaskontinuum zu lösen bzw. dass eine (globale) Grenzflächenstruktur ihre Topographie zeitlich ändert. Schäume stellen unter diesem Blickwinkel lediglich makroskopische Gas/Flüssig-Dispersionen mit hohem Volumenanteil der Gasphase und einer feinstrukturierten Grenzflächentopologie dar.

Schäume wirken makroskopisch als homogene Medien, welche aber auf der Skala der Blasengrößen strukturiert sind [Durian et al. 1991a, Weaire et al. 1996, Licinio et al. 1999]. Sie bestehen aus einer Vielzahl kleiner Gaseinschlüsse, die mechanischen, thermischen oder chemischen Ursprungs sind [Vardar-Surkan 1998]. Im Gegensatz zu festen Schäumen, deren Form und Phasenverteilung vergleichsweise stabil ist, ist wegen der Beweglichkeit der beiden Phasen in flüssigen Schäumen in der Regel davon auszugehen, dass die Blasenordnung zeitlichen Veränderungen unterliegt. Dabei ergibt sich die Struktur eines Schaumes stets aus der Balance zwischen dem Gasdruck in den Blasen und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit [Aref et al. 2000]. Als unmittelbare Konsequenz der Oberflächenspannung folgt die Struktur in einem Schaum dem Minimalflächenprinzip, wobei im Detail die Blasenform mit den lokalen Druckverhältnissen korreliert [Ross et al. 1986]. Auf Grundlage einer Vielzahl von physikalischen Prozessen, die zu Schaumveränderungen führen, z. B. Scherung, Koaleszenz oder Ostwald-Reifung, sind jedoch Blasenformen, Blasenanzahl und die Größenverteilung der Blasen in flüssigen Schäumen zeitlich in der Regel nicht stabil. Auch aus diesem Grund stellt die Struktur eines Schaumes eine experimentell nur schwer zu erfassende Größe dar, die jedoch von entscheidender Bedeutung für sehr viele Schaumeigenschaften, beispielsweise der Drainagestabilität oder des Fließverhaltens, ist.

Dreidimensionale Blasenpackungen zu charakterisieren, stellt, wegen der Größenverteilung der Blasen und der oft zufälligen Anordnung der Blasen, in vielen Situationen eine große Schwierigkeit dar. Die exakte Struktur flüssiger und fester Schäume lässt sich daher nur experimentell, z. B. mit Hilfe tomographischer Methoden [Thomas et al. 1995, 1998, Garcia-Monnereau et al. 1998a, b, Gonzales et al. 1999], ermitteln. Photographische und lichtmikros-

kopischen Techniken leiden oft unter der Lichtundurchlässigkeit von mehrschichtigen Blasenpackungen aufgrund vielfacher Lichtbrechungen an den Phasengrenzen [Icart et al. 1999, Kück et al. 2002], wegen derer auch Schäume in Schichtdicke mehrerer Blasen Größen im Aufsicht betrachtet grundsätzlich weiß erscheinen [Durian et al. 1998, Gopal et al. 1998].

Das thermodynamische Bestreben nach einer Oberflächenminimierung führt dazu, dass in Schäumen mit geringem Gasgehalt und mit Grenzflächenbeweglichkeit die Blasen eine kugelsymmetrische Form anstreben. Oberhalb eines bestimmten Gasgehaltes kann aus geometrischen Gründen die Kugelform der Blasen nicht aufrechterhalten werden und führt dazu, dass sich die Lamellen abflachen und in den Bereichen der Flüssigkeitskanäle stärkere Krümmungen auftreten [Goldfarb et al. 1997]. Für monodisperse Schäume ergibt sich als maximaler Gasgehalt der Raumausfüllung einer dichten Kugelpackung mit ca. 74 vol.-% des gesamten Schaumvolumens. Für Schäume mit einer breiten Größenverteilung der Blasen kann dieser Wert jedoch in Abhängigkeit vom Blasenspektrum variieren [Bikerman 1970].

Einlagerung kleinerer Blasen in ein Gitter größerer Blasen

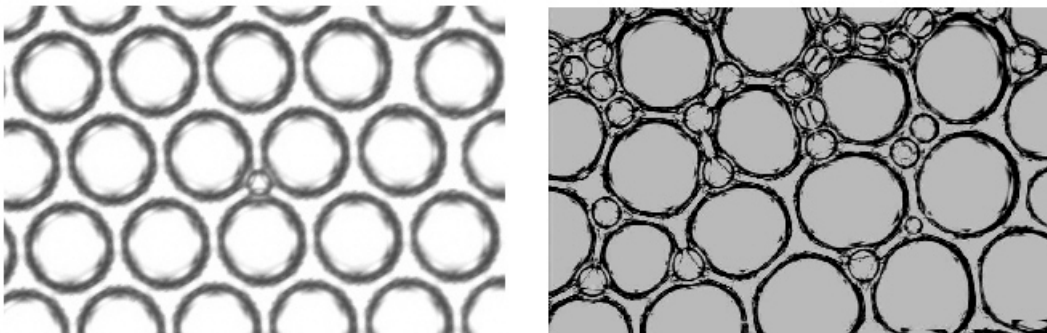
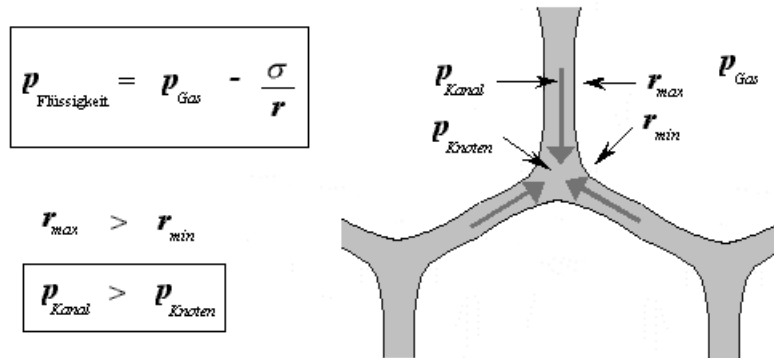


Abbildung 2.2.3 – 1: Die Einlagerung kleinerer Gaseinschlüsse in die Zwischenräume größerer Blasen ermöglicht eine Erhöhung des relativen Gasgehaltes des Schaumes auf Werte, die von Kugelschäumen jeder Größenordnung von Blasen nicht erreicht werden könnten. Auf diese Weise übersteigt der maximale Gasgehalt eines polydispersen Kugelschaumes den Grenzwert für monodisperse Schäume von ca. 74 Prozent und ist darüber hinaus noch von der räumlichen Verteilung der Blasen abhängig. ([Bikerman 1973])

Wenn Blasen räumlich aufeinander treffen, wirkt auf den separierenden Flüssigkeitsfilm eine kapillare Kraft, die bestrebt ist, Flüssigkeit aus der Trennregion heraus zu fördern. Zwischen mehreren Blasen entstehen dabei Bereiche, an denen die einzelnen Blasen nicht mehr kugelförmig, sondern lokal abgeflacht sind oder lokal eine stärkere Krümmung aufweisen. Da innerhalb einer Blase Druckunterschiede schnell ausgeglichen werden, wirkt gemäß der Laplace-Gleichung $\Delta p = \sigma \cdot (1/R_1 + 1/R_2)$ an Stellen starker Krümmung ein geringerer Gegendruck auf die umgebende Flüssigkeit als an Orten mit großem Krümmungsradius. Infolgedessen wird Flüssigkeit aus der Umgebung abgeflachter Bereiche zwischen zwei Blasen in die Kontaktbereiche mehrerer Blasen mit höheren lokalen Krümmungen transportiert. Die Flüssigkeitslamelle, die zwei direkt benachbarte Blasen trennt, wird dadurch dünner, wohingegen der Hauptteil der verbleibenden Flüssigkeit in der Kontaktzone mehrerer Blasen verbleibt.

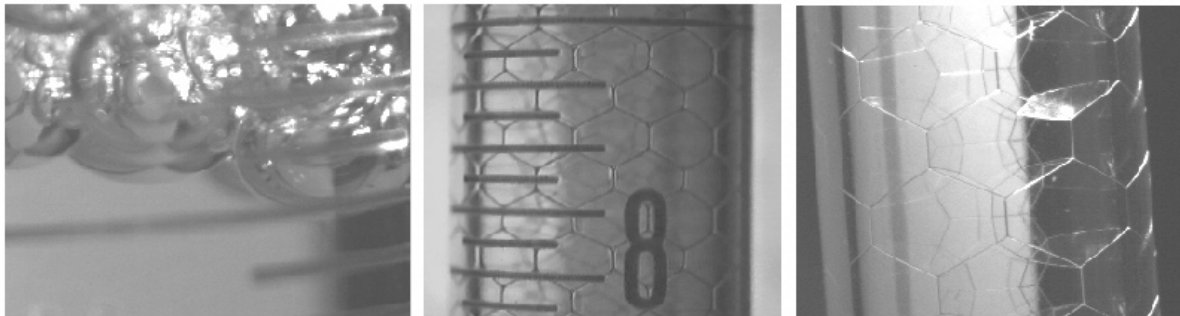
Druckverhältnisse und Flussrichtung in einer Plateau-Region



Zeichnung 2.2.3 – 2: Da innerhalb einer Blase ein Druckausgleich schnell erfolgen kann, entsteht mit der Verformung sich nähernder Blasenoberflächen eine Situation, bei der an den Stellen abgeflachter Trennflächen wegen des dort geringeren Laplace-Druckes ein höherer Anteil des Blaseninnendruckes von der flüssigen Phase kompensiert werden muss. Infolgedessen wird Flüssigkeit aus dieser Region in die Zwischenkanäle gedrückt. Durch die mit dem Flüssigkeitsverlust einhergehend, weitere Abflachung der Blasenformen und die starke Grenzflächenkrümmung an den Kanten entstehen Schäume mit polyedrischer Blasenform [Myers 1992].

Je nach Gas- bzw. Flüssigkeitsgehalt können Flüssigkeitsschäume als Kugelschäume oder als Polyederschäume vorliegen. Als Zwischenzustand zwischen Kugelschäumen, in denen die Gasblasen vergleichsweise mobil sind und den Polyederschäumen, in denen die Gasblasen ihre Selbstständigkeit vollständig verlieren und einen festen Platz in der jeweiligen Schaumstruktur einnehmen, ist der Wabenschaum durch eine hohe Viskosität des Mediums charakterisiert, wobei die Blasen eine wabenförmige Gestalt annehmen [Manegold 1953].

Schaumstrukturen bei unterschiedlichem Gas/Flüssigkeits-Verhältnis



1. Kugelschaum

2. Wabenschaum

3. Polyederschaum

Abbildung 2.2.3 – 2: Der Prozess des voranschreitenden Flüssigkeitsverlustes aus den Zwischenräumen der Gaseinschlüsse (Drainage) führt zu drastischen Veränderungen der Schaumstruktur. Aus der dichten Blasenpackung eines ursprünglichen Kugelschaumes entstehen über die Zwischenstufe des Wabenschaumes Polyederschäume, wobei die ursprünglich gerundeten (Minimal-)Grenzflächen zu Lamellen verzerrt werden.

Die Gasblasen in Polyederschäumen sind durch dünne, beinahe ebene Flüssigkeitslamellen separiert, welche notwendigerweise durch die stabilisierende Wirkung oberflächenaktiver Substanzen vor dem Zerreißen geschützt werden müssen. Die Flüssigkeit als kontinuierliche Phase bildet in diesen Schäumen eine polyedrisch angeordnete Vielflächlerstruktur um die eingeschlossenen Gaseinschlüsse, deren Kanten und Knoten sich in einem charakteristischen Netzwerk gekrümmter trigonaler und pyramidalen Kanäle, den so genannten Plateau-Kanälen, vereinigen. Dabei treffen in der Regel die Phasengrenzflächen von jeweils genau drei Blasen

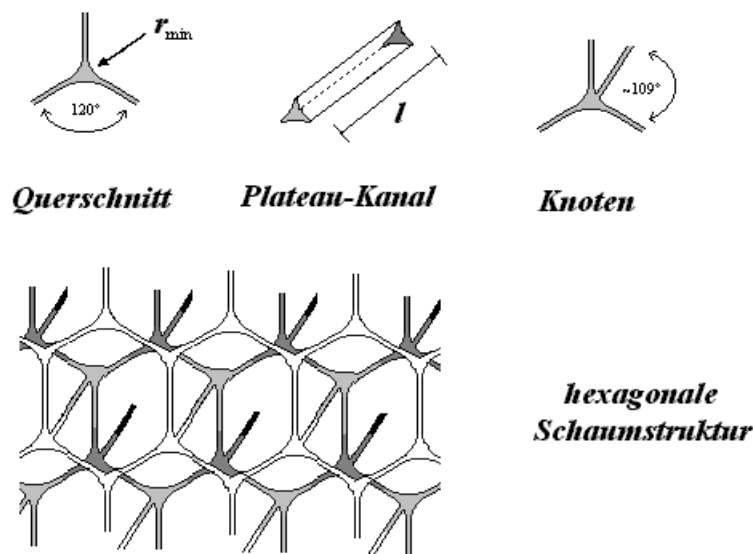
aufeinander und bilden im Zwischenraumbereich trigonale Flüssigkeitskanäle, welche sich wiederum jeweils zu viert in einem Knoten vereinigen [Manegold 1955]. Der mit Flüssigkeit gefüllte Raum zwischen dicht gepackten Blasen kann demnach verallgemeinernd und modellhaft unterteilt werden in:

- schmale, fast ebene *Filme* zwischen den eng aneinander liegenden Blasen
 - nach innen gewölbte, trigonale *Kanäle* in den Zwischenbereichen
- und - *Knoten*, an denen sich jeweils vier der kapillaren Kanäle treffen,

wobei die von Plateau aufgestellten Regeln besagen [Plateau 1873], dass sich:

- je drei Flüssigkeitsfilme in einem Winkel von 120°
- und - je vier Flüssigkeitsfilme an einem Punkt im Tetraederwinkel von $109^\circ 28' 16''$ begegnen [Ross et al. 1986, Bhakta et al. 1997, Koehler et al. 2000].

Grundelemente einer Polyeder- Schaumstruktur



Zeichnung 2. 2. 3 – 2: Die komplexe Struktur polyedrischer Schäume lässt sich stark vereinfachend auf ein kontinuierliches Netzwerk aus Schaumlamellen, trigonalen Plateau- Kanälen und tetragonalen Knoten reduzieren [Koehler et al. 2000]. Die hier schematisch dargestellte Schaumstruktur zeigt einen Polyederschaum in direktem Kontakt zur Gefäßwand, z. B. einer Glasfläche, wodurch offensichtlich wird, dass Struktur der äußeren Randschicht, die oft die Grundlage photographischer Analysen bildet, durch die zwangsweise ebene Packung der Blasen am Rand u. U. deutlich von der dreidimensionalen Struktur im Inneren des Schaumes abweichen kann.

Abweichende Schaumstrukturen sind in der Regel weniger stabil und können oft schnell unter Neupositionierung der Blasen und unter Aufteilung hochkoordinierter Knoten in eine energetisch günstigere Grenzflächenkonstitution umgelagert werden (vgl. Zeichnung 2. 2. 3 – 7).

Die Plateau- Kanäle in einem Schaum bilden kapillare Flüssigkeitsstrukturen mit dreieckförmigem Kanalquerschnitt, deren Wandungen nach innen gekrümmt sind und aus – mehr oder weniger elastisch beweglicher – Phasengrenzregion zu den Gaseinschlüssen bestehen [Goldshtein et al. 1996, Warren et al. 1997]. Typische Filmdicken liegen im Bereich unterhalb von 100 nm, während die Kanäle und Knoten typischerweise Abmessungen zwischen $10\ \mu\text{m}$ und einem Millimeter aufweisen [Koehler et al. 2000, Malysa et al. 1995].

Auch in dicht gepackten Kugel- oder Wabenschäumen (Anm. als Übergang zum Polyederschaum) bilden sich ebenfalls trigonale Kanalstrukturen der Flüssigkeit aus, da auch bei einem höheren Flüssigkeitsgehalt bevorzugt genau drei Blasen in einen direkten, nachbarschaftlichen Kontakt treten. Dies gilt insbesondere für ein Gefüge aus Blasen recht ähnlicher Größe, bei denen die enge Packung – z. B. in einer hexagonal dichtesten Struktur – nur wenig

von begleitenden, räumlichen Effekten der Anordnung stark unterschiedlich großer Gaseinschlüsse begleitet wird. Bei rundlichen Blasenformen mit weniger spitz ausgeprägten Ecken der trigonalen Querschnitte läuft die Struktur der zentralen Flüssigkeitskanäle sich kontinuierlich verjüngend zu dünnen Schichten blasenseparierender Flüssigkeitslamellen aus. In Analogie zu den Polyederschäumen vereinigen sich in engen Blasenpackungen ebenfalls bevorzugt jeweils vier der trigonal geformten Kapillarkanäle in einem Knoten, wodurch die Flüssigkeit in einem dreidimensionalen Schaum in Form eines Netzwerkes als strukturell als eine kontinuierliche, (Anm. jedoch aus topologischer Sicht nicht-kompakte [Rinow 1975]) Phase bestehen bleibt. Während bei sehr trockenen, stabilisierten Polyederschäumen in Kombination mit der Strukturversteifung aufgrund der geringen Fließfähigkeit der Flüssigkeit in den engen Zwischenräumen Kapillarkräfte dominieren, sind dreidimensionalen Blasenordnungen von Schäumen mit höherem Flüssigkeitsgehalt deutlich beweglicher und von höherer Strukturflexibilität.

Plateau-Kanäle in Blasenzwischenräumen

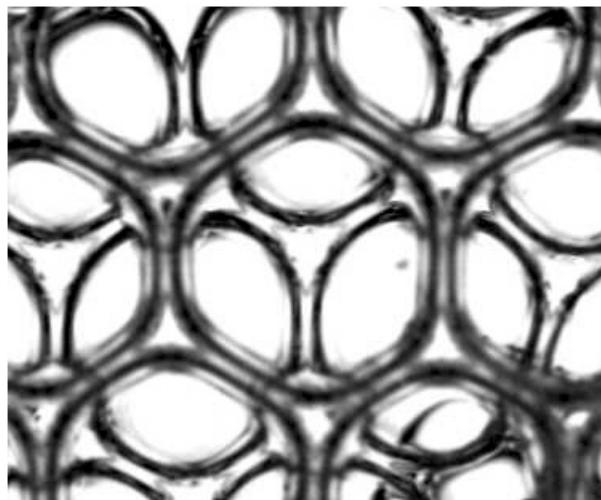
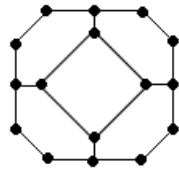


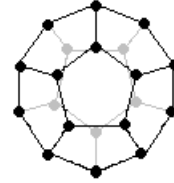
Abbildung 2.2.3. – 3: Die Abbildung zeigt die Aufsicht auf eine dünne Blasenschicht. In der Durchsicht der mittig platzierten Blase, welche hexagonal von sechs weiteren Nachbarn umgeben wird, lässt sich die trigonale Kontaktzone zu den drei darunter liegenden Blasen erkennen, welche sich mit dem nach innen gewölbten, dreieckförmigen Kanal, der im Blasenzentrum senkrecht abgeht, in tetragonaler Ausrichtung vereinigen.

Reale Schäume haben in der Regel eine recht komplexe und irreguläre Struktur, welche aus mathematischer Sicht und experimentell oft nur schwierig zu fassen ist. Mathematisch lässt sich jedes statische Oberflächennetzwerk als Anordnung geometrischer Grundelemente, d. h. Punkte und Ecken, in Form von Polyedern reduzieren, wenn auch berücksichtigt werden muss, dass die Ecken der Polygone auch in Polyederschäumen nicht durch glatte, gerade Linien mit definierter Orientierung gekennzeichnet sind [Yong 1995, Graham et al. 1997]. Die Anordnung in Polyederschäumen als Struktur pentagonaler Dodecaeder (Dewar-Schaum), wie sie häufig für die Modellierung verwendet wird [Bhattacharjee et al. 2001], kann die Plateau-Regeln nur näherungsweise erfüllen, weil diese Anordnung für einheitliche Blasen volumina mit einem Winkel von 116° der Flächen und 108° an den Ecken die Plateau-Regel nicht korrekt erfüllt und zudem nicht vollständig raumausfüllend sein kann Manegold 1953, Podual et al. 1996, Bhakta et al. 1997]. Die als Kelvin-Schaum bezeichnete Schaumstruktur [Thomson 1887, Kelvin 1894], welche auf bestimmten Tetrakis-dodecaedern [Reinelt et al. 1993, Kraynik et al. 1996] basiert, füllt hingegen, abgesehen von Randeffekten den gesamten dreidimensionalen Raum vollständig aus. In realen Schäumen aus Blasen mit identischem Volumen dominiert die Struktur aus pentagonaler Dodecaeder die im Vergleich mit anderen Polyedern eine sehr geringe Gesamtoberfläche aufweist [Podual et al. 1996] und sich als Analogie unmittelbar aus der dichtesten Kugelpackung ergibt [Mangan et al. 1996].

Grundelemente polyedrischer Modellschäume



Tetrakis-dodekaeder
(Kelvin-Schaum)



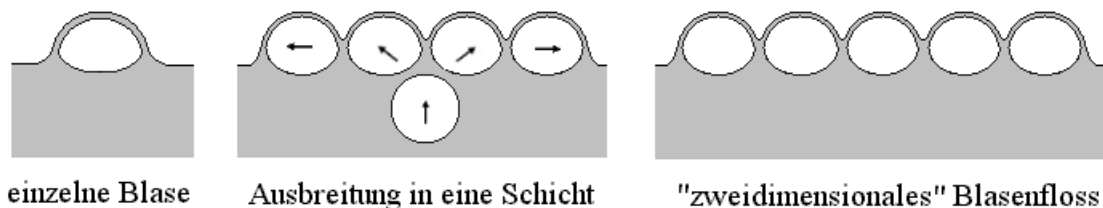
Pentagonales Dodekaeder
(Dewar-Schaum)

Zeichnung 2.2.3 – 3: Sehr flüssigkeitsarme Schäume zeichnen sich im Gegensatz zu den Kugelschäumen durch beinahe ebene, blasenseparierenden Flüssigkeitslamellen aus, die sich in trigonalen Kanälen vereinigen. Auf diese Weise bilden trockene Schäume, deren Blasenformen vorwiegend vom Grenzflächenzusammenhalt sowie den Kapillar- und Viskositätskräften determiniert werden, gepackte Strukturen aus Vielfächlern, welche nach Möglichkeit den Plateau-Regeln genügen [Chang et al. 2000, Grenstedt et al. 2000]. Die Modelbeschreibungen nutzen als Grundelemente verschiedene Polyederstrukturen, die auf vorwiegend vier- bis sechs-flächigen Frontflächen basieren und bei minimaler Oberfläche den Raum vollständig ausfüllen [Kraynik et al. 1996].

Der Übergang zur Polyederstruktur durch einen relativen Flüssigkeitsverlust muss jedoch zwangsläufig wegen der ungenügenden Raumausfüllung zu Abweichungen in den Blasenformen führen [Ross et al. 1986]. Da in realen Schäumen die Anzahl in Kontakt stehender Flächen durchschnittlich 13,7 beträgt und eine durchschnittliche Kantenzahl an Blasen von 5,196 gefunden wird, präferieren Podual et al. als Kompromiss verschiedener Strukturen bei einer Gesamtflächenzahl 14, einer durchschnittlichen Kantenzahl von 5,143 und einer nur um 3 % vergrößerten Minimalgesamtoberfläche ein β -Tetrakis-dodekaeder als modellhafte Grundstruktur für Polyederschäume [Podual et al. 1996]. Auch andere Autoren beziehen ihre Analysen auf andere und zum Teil gemischte Polyederstrukturen, um deren Eigenschaften der Realität bzw. dem Minimalflächenprinzip bei optimaler Raumausfüllung anzupassen, wobei jedoch unabhängig von der Modellvorstellung in aller Regel ausschließlich monodisperse Schäume modelliert werden [Mangan et al. 1996, Reinelt et al. 1993, Kraynik et al. 2003].

Über tomographisch bestimmte Schaumschnitte [Gonatas et al. 1995], oder im Falle fester Schäume durch die Vermessung von Schlibbildern [Grote et al. 2000, Song et al. 2001b], lassen sich (quasi-) zweidimensionale Strukturen von Blasen bzw. Schäumen untersuchen und charakterisieren [Bindrich 2001, Vasconcelos et al. 2003]. An der Oberfläche einer Flüssigkeit lagern sich Blasen in einer dichten Packung umeinander an, wobei die Blasen u. U. abflachend verformt, aber stets rundlich, in einer Monolage auf einem Flüssigkeitsbett schwimmen [Szekrenyesy et al. 1992a, b].

aufschwimmende Blasen an einer freien Flüssigkeitsoberfläche



einzelne Blase

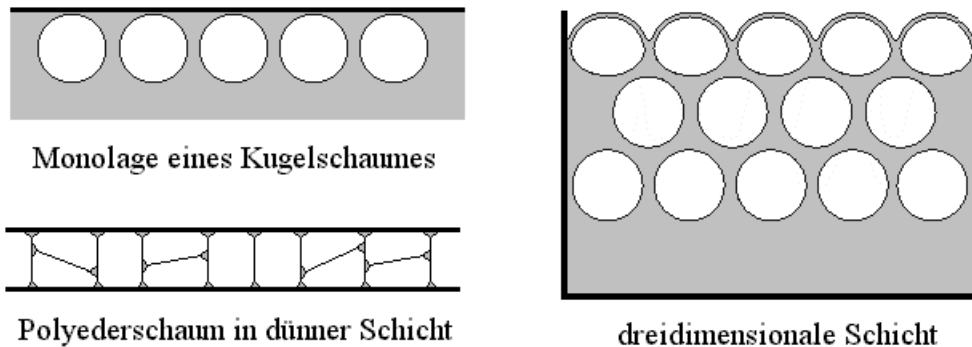
Ausbreitung in eine Schicht

"zweidimensionales" Blasenfluss

Zeichnung 2.2.3 – 4: Schwimmende Blasen auf einer Flüssigkeitsoberfläche ordnen sich bei ausreichendem Raumangebot als eine dicht gepackte Monolage an, deren dichte Packung durch die an der Oberfläche wirksamen Kapillarkräfte unterstützt wird. Die Blasengestalt, die sich stets den in der Flüssigkeit wirkenden Kräften anpasst, weicht bei einer aufschwimmenden Blase (größen- und umgebungsabhängig) von der grenzflächenminimierenden Kugelsymmetrie ab und wirkt im Vergleich etwas abgeflacht [Bikerman 1973].

In den Zwischenräumen eng stehender Glasplatten, z. B. einer Küvette, lassen sich verschiedene Situationen quasi-zweidimensionaler Schäume in geschlossenen Systemen (d. h. ohne Kontakt zur Atmosphäre) experimentell herbeiführen [Weaire et al. 1995]. In Abhängigkeit von der Gas/Flüssig- Zusammensetzung lassen sich mit diesem Aufbau unter quasi-zweidimensionalen Bedingungen in Analogie zu Kugelschäumen und Polyederschäumen Strukturen aus Kreisen bzw. Puzzle aus Vielecken mit gekrümmten Flächen beobachten [Weaire et al. 1998].

Blasenansammlungen unter räumlicher Begrenzung



Zeichnung 2.2.3–5: Unter räumlich einschränkenden Bedingungen bilden Blasenansammlungen dreidimensionale Schaumstrukturen, wobei die untere Schaumschicht, in der Regel bestehend aus Kugelblasen, sich scharf von der unterschichteten Flüssigkeit abgrenzt. Durch die Kapselung eines Schaumes durch eine oberseitige Abdeckung werden Kapillareffekte an der Oberfläche oft verringert, wodurch die Gestalt der aufschwimmenden Blasen sich weniger stark im Vergleich zum Schaumkern ändert. Polyedrische Schäume beziehen die begrenzenden Wände in ihre Strukturen mit ein, indem sie diese entsprechend benetzen. Auf diese Weise sind äußere Randeffekte stark und es können in dünner Schicht sehr spezielle Strukturen entstehen [Whearie et al. 1995, 1998, 2003].

Allerdings ist die dreidimensionale Situation realer Dispersionen deutlich komplexer als in quasi-zweidimensionalen Blasenansammlungen, weil hier stets Nachbarschaftsbeziehungen in alle Raumrichtungen relevant werden [Szekrenyesy et al. 1992a, Monnereau et al. 1998a].

monodisperse Blasen auf einer Petri-Schale

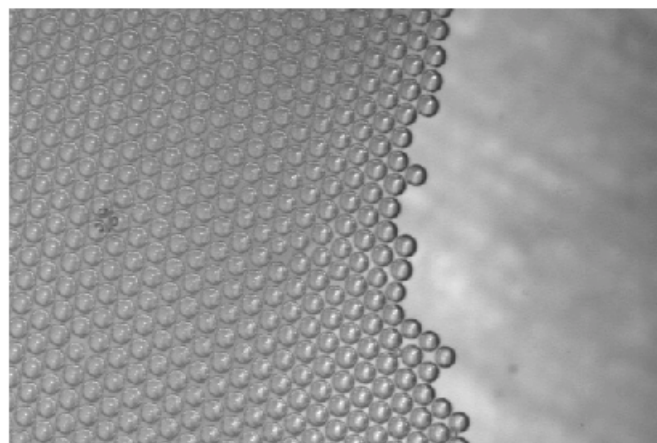


Abbildung 2.2.3–4: Die Abbildung zeigt eine Aggregation monodisperser Blasen, auf einer Flüssigkeitsschicht schwimmen. Die Blasen lagern sich spontan (Anm. getrieben durch den Auftrieb und kapillare Wechselwirkungen) in der Monolage möglichst kompakt aneinander, so dass die Einzelblasen in einer engen, kristallartigen Kugelpackung vorliegen. Eine vereinzelt Blase befindet sich oberhalb der Monolage in der Vertiefung zwischen drei Blasen. Durch Belegung dieser Zwischenplätze können unter räumlicher Eingrenzung der Blasenansammlung kompakte, dreidimensionale Strukturen (vgl. Abbildung 2.1–1) gebildet werden, wenn die beschränkte Ausbreitung der Schicht die Einbettung sämtlicher Blasen in die die Flüssigkeit bedeckende Monolage verhindert.

Gasblasen schwimmen in einer Flüssigkeit auf und bilden – je nach Platzangebot und Situation – an der Oberfläche eine zusammenhängende Monolage aus Blasen oder aber eine Schaumschicht, die im Zeitverlauf durch Drainage und andere Prozesse ihre Zusammensetzung und Struktur verändert. Aus geometrischen Gründen ergeben Blasen mit Querschnitten ähnlicher Größen in einer Monolage in dichter Blasenpackung angeordnet, (was in lockeren Blasenansammlungen nicht immer gegeben sein muss, zu denen bewegliche Blasen aber aufgrund von Kapillarkräften stets tendieren,) hexagonale Strukturen, bei denen jede Blase von sechs Nachbarn umgeben ist [Levitan 1994], wobei der Winkel zwischen den Tangenten der Blasenkontaktpunkte dreier Blasen etwa 120° beträgt [Manegold 1953].

hexagonal dichte Packung

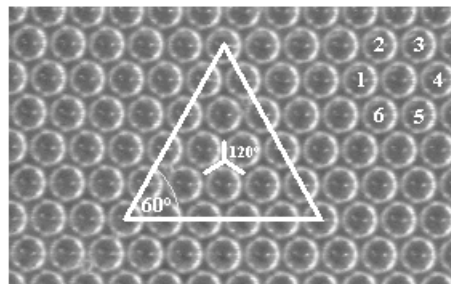
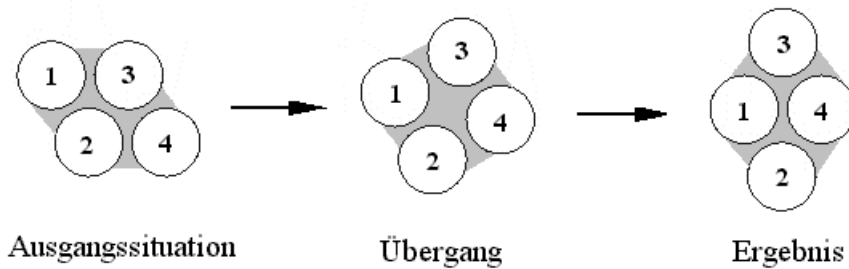


Abbildung 2.2.3 – 5: Die optimale Ausfüllung einer Fläche durch eine Anzahl einheitlicher Kreise wird erreicht, indem jeder Kreis durch genau sechs benachbarte Kreise umgeben wird. Die als Monolage vorliegenden, quasi-zweidimensionalen Schichten ähnlich großer Blasen bilden aufgrund der Kapillaranziehung in Selbstorganisation bevorzugt hexagonale Strukturen, wobei die relative Positionierung der Blasenzentren im Winkel von 60° zu den konkav ausgeformten, trigonalen und flüssigkeitsgefüllten Zwischenräumen führt, welche sich an den Blasenkontaktpunkten verengen und zueinander in einem Winkel von 120° stehen.

Die kristallartige Agglomeration einheitlich großer Blasen in einer Monolage als dicht gepackte Blasenflöße kann in Analogie mit denen atomarer Strukturen betrachtet werden, in denen üblicherweise Metalle auftreten [Bragg et al. 1947]. Umgekehrt argumentierend erweitern Pithna et al. diesen Ansatz, indem sie annehmen, dass auch für weniger geordnete Blasensysteme das Gleiten von Blasen, welches im Zusammenhang mit topologischen Strukturänderungen der Blasenschicht steht, nach den Gesetzmäßigkeiten von Defektstrukturen in Metallen zu beschreiben ist [Pithna et al. 1995]. In hexagonalen Anordnungen monodisperser Blasen an einer Oberfläche beträgt die Koordinationszahl, von Randeffekten abgesehen, sechs. In Anordnungen unterschiedlich großer Blasen bzw. in zweidimensionalen Schnitten realer Schäume variiert dieser Wert und kann für eine Charakterisierung der Schaumstrukturen verwendet werden [Mangan et al. 1996]. Unterschiedliche Querschnittsgrößen führen zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Nachbarschaftskontakte [Aboav 1972, el Kader et al. 1997], die sich in Schnitten polyedrischer Schäume durch die Zahl der Dreikantenknoten feststellen lässt [Kornev et al. 1999].

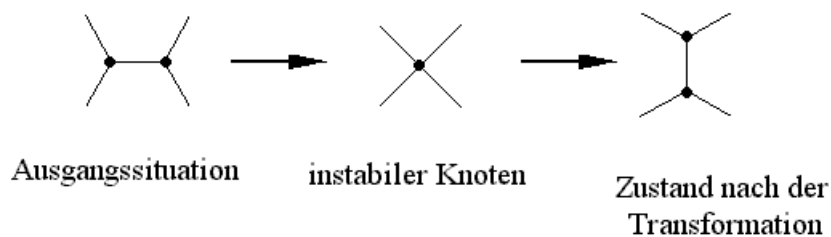
topologische Neuformierung einer Blasenansammlung



Zeichnung 2.2.3 – 6: Die dichte Kugelpackung der Blasen in einem entsprechendem Schaum führt zu einer Fixierung der Blasenstruktur, die jedoch aus topologischer Sicht Veränderungen unterliegen kann, wenn Blasen sich umorganisieren, indem sie aneinander vorbeigleiten. Die Umlagerung einheitlicher Blasen, die bevorzugt in trigonaler Position zueinander stehen, erfolgt bei Einwirkung einer Kraft unter Ausbildung einer tetragonalen Übergangsformation, aus der sich die neue, trigonale Anordnung ergibt. In kristallartigen Blasenstrukturen führen entsprechende Umlagerungen oft zu einem kooperatives Gleiten von zusammenhängenden Gitterlinien oder ganzen Gitterebenen [Bragg et al. 1947].

Selbst ohne Koaleszenz-, Drainage- oder Massentransporteffekte ist die Struktur von Grenzflächen in einem Schaum nicht zwangsweise zeitlich fixiert. Unter der Einwirkung von Kräften und im Zusammenhang mit Schaumalterungsprozessen können relaxasierend in feuchten Schäumen Blasen aneinander vorbeigleiten und ebenso kann die Topographie der Grenzflächen in einem Polyederschaum verzerrt werden und sich dessen Topologie durch eine Umorientierung der Grenzflächen ändern [Gopal et al. 1995, Pithia 1995, Weaire et al. 1995].

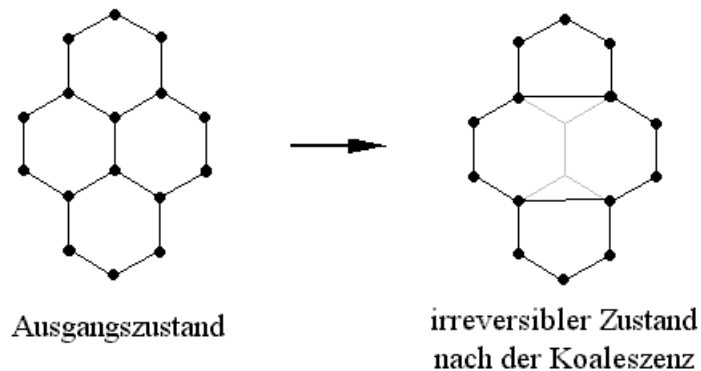
topologische Transformation in einem Polyederschaum



Zeichnung 2.2.3 – 7: Topologische Veränderungen in polyedrischen Schäumen finden häufig ihre Entsprechungen zu Kugelschäumen, obwohl die physikalischen Vorgänge hier etwas anders gelagert sind. Die Wandlung der Lamellentopologie erfolgt beispielsweise hier durch das Zusammenlaufen zweier trigonaler Knotenpunkte in einen instabilen Viererknoten, welcher sich anschließend sich unter Ausbildung einer neuen Formation auflöst. Dieser als T1- Prozess bezeichnete Vorgang bildet in gewisser Analogie zum Blasengleiten im Kugelschaum eine konservative Umlagerung unter Erhalt der Knotenzahl [Weaire et al. 1983, Pithna 1995].

Zeitliche Veränderungen in der Struktur von Schäumen entstehen immer auch im Zusammenhang mit Schaumalterungsprozessen (siehe Abschnitt 2.2.3 und Abschnitt 2.2.4), bei denen sich die Blasengrößenverteilung und die Blasenordnung, z. B. durch Koaleszenz, Schaumzerfall und Ostwald- Reifung, ändert [Neubert et al. 1997, Magrabi et al. 1999].

Topologieänderung durch Blasenkoaleszenz



Zeichnung 2.2.3–8: Das Einreißen von Lamellen in einem Schaum führt zu einer Modifikation der Schaumstruktur, die mit einer Erniedrigung der Blasen- und Knotenanzahl einhergeht [Neethling et al. 1999]. Ähnliche Auswirkungen ergeben sich aus dem diffusiven Entschwinden einer Blase durch den Prozess der Ostwald-Reifung, dessen topologische Beschreibung als T2-Prozess bezeichnet wird [Neubert et al. 1997].

Schäume, die nur zu einem geringen Volumenanteil Gas enthalten, haben im Wesentlichen sehr ähnliche Eigenschaften wie die flüssige Phase, aus der sie gebildet worden sind. Bei niedrigem Gasgehalt und einer guten Durchmischung des Mediums liegen die Einzelblasen mit einer größeren räumlichen Distanz in der Flüssigkeit verteilt vor. Die Dichte, die Viskosität und auch andere Stoffgrößen ändern sich durch einen geringfügigen Gasgehalt kaum. Lediglich das Kompressionsverhalten solcher Gasemulsionen weicht qualitativ vom ehemals flüssigen Zustand ab. Die wenigen Blasen stellen Formwiderstände in der Flüssigkeit dar und führen zu leichten, lokalen Inhomogenitäten, insbesondere wenn sich mit zunehmender Blasenkonzentration Blasenschwärme ausbilden. Mit steigendem Gasgehalt beginnen die physikalischen Eigenschaften des Schaumes deutlich von denen der flüssigen Phase abzuweichen. Bei gleicher Blasenverteilung nimmt die Blasendichte zu, wodurch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Blasen wirksam werden. Die Physik dünner Flüssigkeitsschichten, die lamellenartig die einzelnen Blasen voneinander separieren, weicht deutlich von der Hydrodynamik ab, die in makroskopisch kontinuierlichen Systemen gefunden wird. Der Schaum als Einheit von gasförmiger und flüssiger Phase kann nun nicht mehr mit der Summe seiner Einzelteile beschrieben werden, sondern ist durch ein sehr komplexes Zusammenspiel von korrespondierenden Blasen, der Grenzflächendynamik und dreidimensional strukturierten Flüssigkeitsschichten gekennzeichnet.

Wenn der integrale Gasgehalt stark gesteigert wird, entsteht eine völlig neue Situation: Während in koaleszierenden Medien sich die Blasen schnell zu Großblasen vereinigen, beginnt in koaleszenzgehemmten Medien der Abstand zwischen den Gasblasen sehr klein zu werden. Diese nehmen dabei mehr oder weniger feste Positionen in einem Blasenverband ein, welcher nach und nach mit steigendem Gasgehalt das gesamte Medium erfasst [Vardar-Sukan 1998]. Die kontinuierliche Phase ist dann nicht länger als Kernflüssigkeit zu betrachten, sondern ändert komplett ihr Wesen, indem sie zunehmend als eine lamellare Blasenmatrix vorliegt, welche die einzelnen Gaseinschlüsse voneinander trennt. Letztendlich entsteht dabei eine Situation, bei der die gesamte (nach wie vor kontinuierliche) flüssige Phase lediglich als Bestandteil von Grenzflächenregionen existiert. Die Flüssigkeit in einem solchen Schaum kann dann als eine Agglomeration miteinander verbundener Filme angesehen werden [Bikerman 1970].

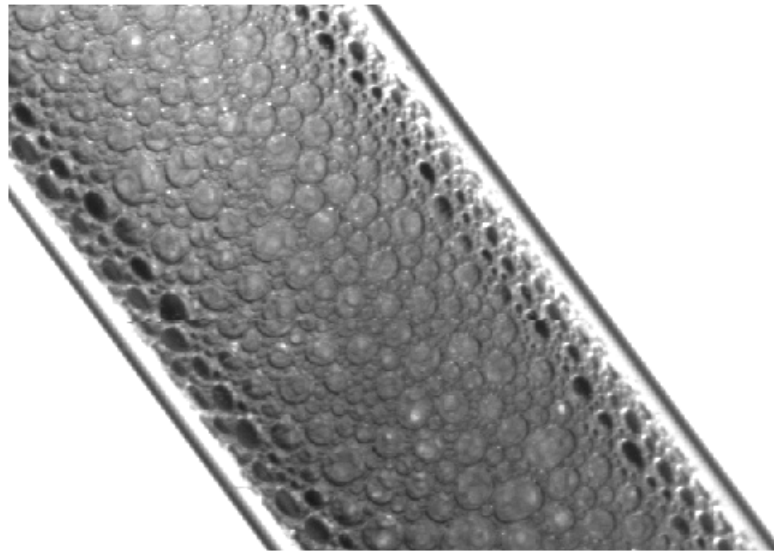
gasreicher Schaum mit breiter Blasengrößenverteilung

Abbildung 2.2.3–6: Schäume mit einer ausgeprägten Größenverteilung der Gaseinschlüsse sind im Alltag und bei technischen Anwendungen die Regel. Der Grad der Verteilung, die Absolutwerte der Blasengrößen und die räumliche Positionierung der Blasen entscheiden mit über die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der Gas/Flüssig-Dispersionen. Die oft stark nichtlinearen Auswirkungen variierender Verteilungen führen bereits bei Schäumen identischer Zusammensetzung zu verschiedenartigen Charakteristika und bereiten damit in der Praxis ernsthafte Schwierigkeiten im technischen Umgang mit Schäumen.

Die physikalischen Eigenschaften von Grenzflächenumgebungen unterscheiden sich somit grundlegend von den Fluideigenschaften im Kern der Phase, insbesondere dann, wenn oberflächenaktive Substanzen beteiligt sind. Die Wechselwirkungen der Schaumbestandteile führen zu Fließeigenschaften, die weder für ein Gas, noch für die enthaltene Flüssigkeit, typisch sind. Dynamische Oberflächenkräfte und sterische Hinderung der Blasen führen in gasreichen Schäumen zu rheologischen Eigenschaften, die durch eine deutlich erhöhte Viskosität und ein nicht-newtonsches, pseudoplastisches Fließverhalten geprägt ist.

Durch den rapiden Anstieg der Viskosität in der Grenzfläche und die dichte Blasenpackung wird das gesamte Medium steif und weist als Ganzes eine stark erhöhte Viskosität auf, wie sie ursprünglich weder in der flüssigen noch in der gasförmigen Phase auftrat [Wu et al. 1984a, Gonatas et al. 1995]. Die Viskosität sehr gasreicher Schäume steigt ab einer bestimmten Agglomerationsdichte mit wachsendem Gasgehalt exponentiell an. Mit zunehmendem Gasanteil im Schaum wird dabei die Blasenordnung fixiert und die Flüssigkeit in den schmalen Blasenzwischenräumen wird zunehmend unbeweglich. Dies gilt verstärkt noch für monodisperse Schäume, da die besonders enge Blasenpackung in hexagonaler Kugelpackung zu einer besonderen mechanischen Versteifung des gesamten Mediums führt.

Mit wachsendem Flüssigkeitsverlust bzw. steigendem Gasgehalt wandelt sich so die Charakteristik der Gas/Flüssig-Dispersion: Aus den zunächst von einem flüssigem Medium mit oberflächenaktiven Beisätzen ummantelter Blasen wird eine räumlich fixierte Struktur aus beidseitig belegten Flüssigkeitslamellen, welche die Separation der Gaseinschlüsse aufrechterhält. Diese Fixierung der Blasen- bzw. Grenzflächenstruktur und auch die Tatsache, dass Gitterversetzungen die Gesamtstruktur wegen der Einheitlichkeit der Blasen prinzipiell nicht ändert, erlaubt es, auch einen flüssigen und fließfähigen Schaum mit gewissen Einschränkungen als ein kristallähnlich strukturiertes Medium zu begreifen und das Gesamtgeschehen im Schaum als solches vereinfachend auf Grundlage von Elementarzellen zu beschreiben.

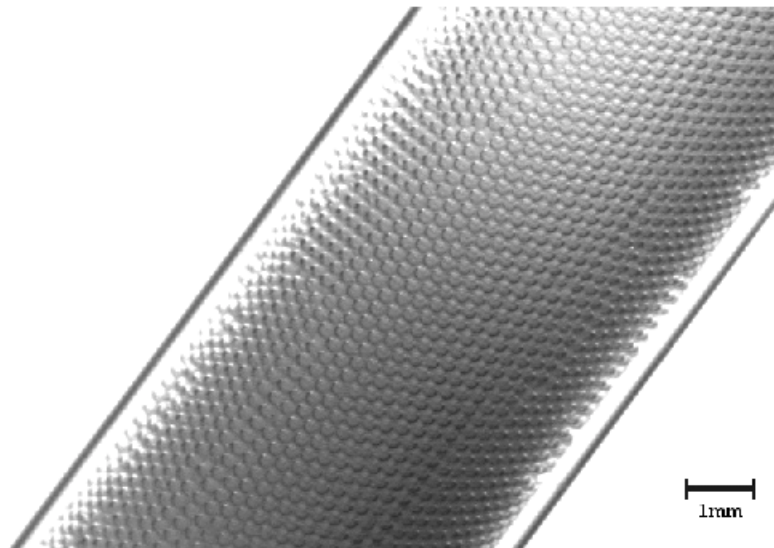
monodisperser Schaum in einem Glasrohr

Abbildung 2.2.3–7: In einem fließenden Schaum, bestehend aus monodispersen Blasen, kann unter geeigneten Bedingungen die kristallartige Fernordnung der Blasenstruktur während der Strömung aufrechterhalten werden. Die vorliegende Abbildung zeigt einen kontinuierlich strömenden Schaum mit einer hohen Fernordnung der Blasen in einer hexagonalen Struktur, die in kleineren Bereichen der oberen Bildhälfte in eine z. T. kubische Anordnung wechselt. (Anm. Der Gasgehalt des abgebildeten Schaumes beträgt ca. 71 vol.-%.)

2.2.4 Zerfallsstabilität von flüssigen Schäumen

Das Wissen um die Stabilität von Schäumen ist elementar für eine Vielzahl von technischen Prozessen. Aufgrund der Komplexität geschäumter Medien existiert derzeit keine zusammenhängende Theorie zur umfassenden Beschreibung dieser Problematik [Hilgenfeldt et al. 2001]. Insbesondere sind die Vorgänge innerhalb von dreidimensionalen Schäumen noch unklar, weil die raumzeitliche Struktur im Inneren zerfallender Schäume (Anm. mit nicht-invasiven Methoden) nur schwer zu erfassen ist [Gonatas et al. 1995, Cilliers et al. 1999, Prause 2000]. Lichtoptische und tomographische Methoden zur dreidimensionalen Strukturklärung beschränken sich meist auf gut stabilisierte Schäume mit extrem geringem [Monnereau et al. 1998a, b, Fettermann et al. 2000] oder auf Blasensysteme mit einem sehr hohen Flüssigkeitsgehalt [Borchers et al. 1999, Song et al. 2001a].

Wesentliche Voraussetzung für die Bildung von Schäumen ist die Stabilisation von Gasblasen durch oberflächenaktive Substanzen. Schäume sind grundsätzlich thermodynamisch instabil. Wegen seiner großen inneren Oberfläche strebt ein dispergiertes System spontan einem Zustand minimalisierter Grenzflächen entgegen. In einem gasreichen Schaum ist der Abstand zwischen einzelnen Blasen sehr gering. Die wirksamen Kapillarkräfte zwischen den Blasen treiben die separierende Flüssigkeit aus der lamellaren Trennschicht heraus bis schließlich benachbarte Blasen sich mit der Zerstörung der trennenden Grenzschicht vereinigen. Dem Auslaufen der Flüssigkeit und dem Lamellenzerfall kann durch die Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen, z. B. von Tensiden oder bestimmter Proteinen entgegen gewirkt werden. Durch z. T. bereits sehr geringe Zusätze derartiger Substanzen lassen sich auch flüssige Schäume über längere Zeiträume (d. h. Minuten, Stunden oder Tage) stabilisieren.

Schaumbildung und Schaumzerfall sind miteinander verknüpfte, aber auch voneinander unabhängige Prozesse. Der gebildete Schaum setzt in jedem Fall die initialen Bedingungen für den Schaumzerfall. Beim Schaumzerfall kann es aber auch durchaus zur Bildung neuer Grenzflächen und zur Abschnürung neu entstehender Blasen kommen. Insofern sind die zu-

grunde liegenden Vorgänge beider Prozesse im Einzelfall oft schwierig voneinander zu trennen, da insbesondere intrinsische Parameter oft in unterschiedlicher Weise und Ausprägung auf beide Prozesse gleichzeitig einwirken.

Die Stabilität von Schäumen muss nach zwei Aspekten unterschieden werden, der Stabilität des Schaumvolumens auf der einen Seite und der Stabilität der Blasengrößen und Blasengrößenverteilungen andererseits. Diese Unterscheidung berücksichtigt die unterschiedlichen Auswirkungen der paarweisen Vereinigung bzw. der Desintegration von Blasen, welche den Grad der Dispersivität ändert, gegenüber dem Austritt von Gas oder Flüssigkeit an den Schaumgrenzen, durch welchen die Zusammensetzung des Schaumes variiert [Szekrenyesy et al. 1992b]. Obwohl beiden Arten des Blasenzerfalls in einem Schaum und an der Schaumoberfläche nicht immer parallel laufen müssen, sind mechanische Stabilitätsbetrachtungen von Blasenfilmen für beide Prozesse oft in ähnlicher Weise relevant, obwohl die Gewichtung der Aspekte (z. B. Viskosität ↔ mech. Stabilität) als auch die lokale Charakteristik der blasenumrandenden Flüssigkeitsfilme für beide Situationen durchaus unterschiedlich sein können.

Trotz einer langen und intensiven Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet sind die Mechanismen, die zur Schaumstabilität führen, in vielfacher Hinsicht noch nicht aufgeklärt worden. Hauptbestimmend für die Stabilität von Schäumen ist neben einer Vielzahl weiterer Parametern die Menge und die Art der in der Flüssigkeit enthaltenen Tenside [Fruhner et al. 1999]. Während viele systematische Untersuchungen sich mit dem Einfluss verschiedenster Flüssigkeitszusammensetzungen auf verschiedenste Schaumeigenschaften auseinandersetzen, ist der Einfluss variabler Flüssigkeitsgehalte auf die Stabilität von Schäumen bisher erstaunlich wenig untersucht worden, obwohl dieser Parameter in verschiedenen Schäumen über extrem weite Bereiche variiert [Durian et al. 1998].

Allgemein sind Schäume physikalische Systeme, die aus thermodynamischer Sicht weit vom Gleichgewicht entfernt sind [Durian et al. 1998, Magrabi et al. 1999]. Die hohe spezifische Grenzfläche des dispergierten Zustandes macht das Medium Schaum thermodynamisch instabil im Vergleich zur phasenseparierten Situation mit geringerer Oberflächenenergie [Vadar-Sukan 1998]. Eine Vielzahl unterschiedlicher und variabler Einflussgrößen wirkt sich auf den Prozess der Schaumentstehung aus und beeinflusst die Schaumstabilität. Die raum-zeitliche Veränderung der Schaumstruktur, der Gasverteilung und der Zusammensetzung des Schaumes erfolgt durch die gekoppelten Vorgänge des gravitations- oder kapillardruckgetriebenen Ausfluss von Flüssigkeit aus der Blasenansammlung (Drainage), der Vereinigung von Gasblasen (Koaleszenz) und der Größendisproportionierung von Blasen ohne die Zerstörung der trennenden Flüssigkeitsschichten (Ostwald-Reifung) [Pilon et al. 2002, Hilgenfeldt et al. 2001]. Permanente Interaktionen dieser Prozesse mit zeitlich variablen Druckstößen, Blasenverformungen und Blasenbewegungen erhöhen zusätzlich die Komplexität des Schaumzerfalls in realen Systemen [Malysa et al. 1991]. Gelegentlich müssen auch Verdampfungsprozesse mit berücksichtigt werden, wodurch Anteile der Flüssigkeit aus dem Schaum entweichen können [Turner et al. 1999].

Je nach Situation und stofflicher Zusammensetzung des Schaumes beeinflussen die verschiedenen physikalischen Prozesse den Schaumzerfall in unterschiedlicher Gewichtung. Für Schäume, deren Gasphasenbestandteile in der Flüssigkeit schlecht löslich sind, spielt die Zerstörung dünner Flüssigkeitslamellen eine dominierende Rolle, während für Schäume gut löslicher Gase (z. B. CO₂ in Wasser) die Disproportionierung überwiegt [Hartland et al. 1993]. Beide Prozesse führen im Verlauf der Schaumalterung zu einer Verbreiterung der Blasengrößenspektren, zu einer Abnahme der Blasenanzahl und zu einem Anstieg der mittleren Blasengrößen.

Wegen der Komplexität und Vielfältigkeit der interagierenden, physikalischen Prozesse, die an der Schaumalterung und am Schaumzerfall beteiligt sind, sollten zur Klärung einer technisch relevanten Schaumproblematik die experimentellen Bedingungen möglichst nahe an der Situation bleiben, zu deren Analyse Aussagen getroffen werden sollten, da abweichende Rahmenbedingungen unter Umständen sehr abweichende Ergebnisse erzielen können. Verallgemeinernde Erkenntnisse, die mit einem bestimmten Versuchsaufbau und unter speziellen Bedingungen gewonnen worden sind, sollten dabei aus wissenschaftlicher Sicht stets mit genügender Vorsicht formuliert werden [Szekrenyesy et al. 1992b].

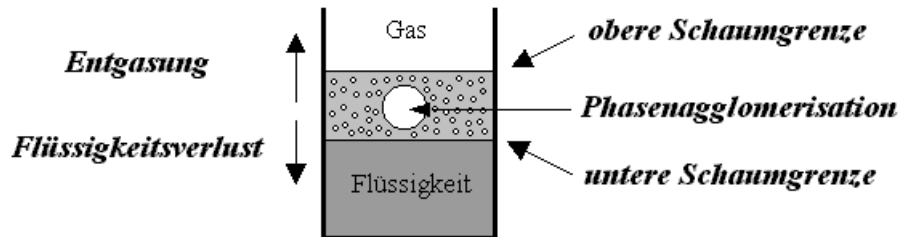
2.2.4.1 Drainage

Die physikalischen Eigenschaften eines Schaumes werden durch die Zusammensetzung der kontinuierlichen und dispergierten Phase, dem Dispersionegrad sowie den Gasgehalt bestimmt. Verschiedene Parameter, welche die Struktur und die Eigenschaften von flüssigen Schäumen festlegen, so die chemische Zusammensetzung der Phasen, die Oberflächenspannung, die Flüssigkeitsviskosität und unter Umständen sogar die Blasengrößen, verändern im Prozess der Schaumalterung qualitativ ihren Charakter nicht. Gänzlich anders verhält es sich z. B. mit dem Flüssigkeitsgehalt, der zur Entstehung unterschiedlicher Schaumarten (Kugel- oder Polyederschäume) führt und unter dessen zeitlicher Variation die Fließeigenschaften der Dispersion stark variieren [Durian et al. 1998].

Unter dem Einfluss der Gravitation besitzt ein Schaum wegen der unterschiedlichen Dichte seiner Komponenten stets die Tendenz, durch Aufsteigen der Gaseinschlüsse und Absinken der Flüssigkeit eine Phasenseparation zu erreichen. Die Relativbewegung der Flüssigkeit eines Schaumes zu den eingeschlossenen Blasen wird als Drainage bezeichnet [Stone et al. 2003]. Wenn eine Phasentrennung durch Drainageprozesse stattfindet, kann sich die kontinuierliche Phase an der Unterseite ansammeln, die diskontinuierliche Gasphase (Anm. oder auch verdampfende Flüssigkeit [Vadar- Sukan 1998]) an der Oberseite entweichen oder aber es können beide Vorgänge simultan ablaufen. Beim Flüssigkeitsausfluss aus dem Schaum scheidet sich die kontinuierliche Phase am Untergrund ab, wohingegen durch den Blasenzerfall Gas an der oberen Schaumgrenze freigesetzt wird [Bhakta et al. 1997]. Der Zerfall eines Schaumes geht mit einer Abnahme an Phasengrenzfläche und einer zunehmenden, volumenbezogenen Phasenseparation einher. Dabei kann die Phasenseparation durch nur eine der beiden Phasen oder aber von beiden Phasen gleichzeitig ausgehend erfolgen. Blasenkoaleszenz und Größendisproportionierung die Gasphase führen nicht unmittelbar zur Phasenseparation, unterstützen diesen Prozess durch die einhergehende Phasenagglomeration aber in entscheidendem Maße.

Der Schaumzerfall ohne Ostwald- Reifung läuft oft in mehreren Phasen ab, für die häufig eigene exponentielle Abfälle registriert werden. Im ersten Stadium läuft die Flüssigkeit wegen des Dichteunterschiedes zum Gas im Gravitationsfeld ab. Wenn der Abstand zwischen den Blasen geringer wird, dominieren kapillare Kräfte den Abtransport von Flüssigkeit aus dem Schaum. Dabei werden die Lamellen, durch welche die Blasen getrennt werden zunehmend dünner, bis sie schließlich reißen und der Schaum zerstört wird. Die Drainagemenge an Flüssigkeit, die aus einem Schaum austritt wird meist durch zeitlich aufgelöstes Abwiegen bestimmt. Aufgrund der intrinsischen Komplexität dieses auf den ersten Blick einfach erscheinenden physikalischen Prozesses existiert derzeit noch kein Modell, welches in der Lage ist, diesen Vorgang quantitativ wirklich zu beschreiben [Stoyanov et al. 1998] und die Vielzahl experimenteller Daten generalisierend zusammenzuführen [Khristov et al. 1995]. Selbst einfachste Fälle wässriger (Tensid-) Schäume sind bei weitem noch nicht im Detail verstanden [Koehler et al. 2000]. Experimente zur Schaumdrainage werden meist in von der Unterseite her begaster Zylinder durchgeführt, wodurch sich bereits zu Beginn des Experimentes ein vertikales Gas/Flüssigkeits- Profil aufbaut [Saint- Jalmes et al. 1999].

Phasenseparation eines Flüssigkeitsschaumes



Zeichnung 2.2.4.1 – 1: Die Phasentrennung eines Schaumes erfolgt durch Austreten von Gas oder Flüssigkeit aus der Region der dispergierten Koexistenz. Das Auslaufen von Flüssigkeit erfolgt vorwiegend durch die Gravitation (dem Auftrieb der Blasen) oder durch Kapillarkräfte. Das Gas tritt in der Regel an der Oberseite des Schaumes aus und wird dort durch zerplatzende Gasblasen oder durch Diffusionsprozesse freigesetzt. (Gelegentlich können auch andere Vorgänge, z. B. Verdampfungsprozesse beteiligt sein). Alterungsprozesse im Inneren des Schaumes führen, beispielsweise durch Blasenkoaleszenz und Ostwald-Reifung zu einer Phasenagglomeration, welche die Phasenseparation durch den schnelleren Auftrieb größerer Blasen und der Freisetzung größerer Gasvolumina fördert.

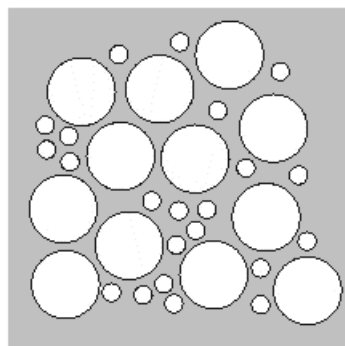
Bei der Schaumdrainage fließt die Flüssigkeit durch den Zwischenraum zwischen den Blasen aus bzw. steigen die Gasblasen in der Flüssigkeit auf. Die Triebkraft der Phasenseparation sind, je nach Situation, die Gravitations- und Kapillarkräfte [Bhakta et al. 1997]. Während für gering konzentrierte Blasensysteme vorrangig der Auftrieb für die Phasenseparation verantwortlich ist, dominieren in Schäumen dichter Blasenpackung die Kapillarkräfte den mikroskopischen Flüssigkeitstransport durch das Medium [Ramani et al. 1993]. Die im Vergleich zu den Flüssigkeitlamellen deutlich höhere Wandkrümmung der Plateaukanäle verursacht eine kapillare Druckdifferenz, durch die Flüssigkeit aus den Lamellen in die Plateaukanäle hinein gepresst wird [Myers 1992, Kornev et al. 1999]. Aus einem Schaum fließt der Hauptanteil an Flüssigkeit gravitationsbedingt durch die Blasenzwischenräume bzw. durch die kapillaren Plateaukanäle aus [Chang et al. 2000, Pilon et al. 2002, Weaire et al. 2003], während die schmalen Lamellen zwischen den Blasen kaum zu einem vertikalen Flüssigkeitstransport beitragen [Bhakta et al. 1997, Koehler et al. 2000]. Da diese Bereiche jedoch bei zunehmender Austrocknung und der Bildung von Polyederschäumen kaum mehr mit frischer Kernlösung in Kontakt kommen, kommt es durch die Dehnung der Grenzfläche in diesen Bereichen zu einer Abnahme der Tensidbedeckung. Der Ausfluss von Flüssigkeit aus diesen Bereichen steht daher mit der Elastizität der Lamellenfilme in Zusammenhang [Stoyanov et al. 1998]. Flüssigkeitszusammensetzungen mit einer rein elastischen Charakteristik der Adsorptionsschichten bieten dabei schlechte Voraussetzungen, um Filme in Schäumen zu stabilisieren. Es ist daher anzunehmen, dass es dissipative Prozesse in der Adsorptionsschicht sind, die zur Schaumstabilisation führen [Fruhner et al. 1999]. Weiterhin kann gezeigt werden, dass die Kalkulation des Flüssigkeitsausflusses aus einem Schaum mit Hilfe von Hagen-Poiseuille Gleichungen [Bhakta et al. 1997] durch die Annahme starrer Formen der Plateaukanäle deutlich zu geringe Ausflussgeschwindigkeiten vorhersagt [Desai et al. 1982]. Vielleicht lässt es sich so auch erklären, weshalb eine präzisere, geometrische Adaption des Drainagemodells eines statischen Schaumes die experimentellen Daten kaum wesentlich besser beschreiben kann [Podual et al. 1996].

Die Hydrodynamik in einem solchen System ist hochgradig komplex, weil viele Parameter, wie die Beweglichkeit und Strömungen der Phasengrenzflächenregion, die Komplexität der Hydrodynamik kleiner Abmessungen, die immer neue Aufteilung der Strömung in den Kanä-

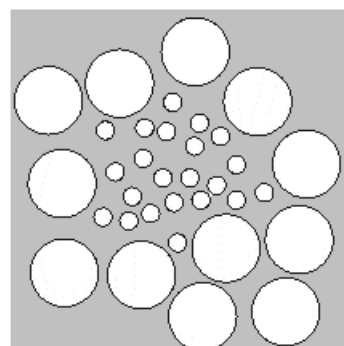
len und viele weitere Faktoren zu berücksichtigen sind. Für eine präzise Modellbeschreibung wird es notwendig, die Grenzflächenmobilität mit zu berücksichtigen [Ramani et al. 1993], wobei die Fließcharakteristik durch die Plateaukanäle ein Intermediat der Grenzbedingungen der Poiseuilleströmung und des Kolbenflusses sein wird [Weaire et al. 2003].

Ein wesentlicher Parameter für die Drainage, das heißt für den Flüssigkeitsverlust stehender Schäume bzw. aber auch die Flüssigkeitsdurchströmung von Blasenarrangements, ist die Größenverteilung der dispergierten Gasblasen. Schäume aus kleineren Blasen und Schäume mit engeren Verteilungen der Blasengrößen werden langsamer von einer Flüssigkeit durchströmt und verlieren so im Vergleich wesentlich an langsamer Flüssigkeit. Dies lässt erwarten, dass Schäume mit kleineren Blasen stabilere Schäume bilden und langsamer koaleszieren [Szekrenyesy et al. 1992b], obgleich kleinere Blasen wiederum u. U. aufgrund ihres höheren Innendruckes dazu neigen, schneller zu kollabieren [Bhakta et al. 1996]. Die Abhängigkeit der Drainage vom Blasenpektrum des Schaumes führt mit jeder Veränderung der Blasengrößenverteilung während der Existenzdauer eines Schaumes somit stets zu einer zeitlichen Variation der Drainagestabilität [Magrabi et al. 1999]. Neben der Größenverteilung der Blasen kann selbst die räumliche Verteilung der einzelnen Blasen bewirken, dass Schäume derselben Blasenzusammensetzung sich mit einer signifikant unterschiedlichen Dynamik verändern und mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zerfallen. Dieser aus experimenteller Sicht schwer kontrollierbare Umstand macht es in vielen Fällen schwierig, Detailstudien zerfallender Schäume allgemeingültig zu interpretieren und führt in der Regel zu recht starken Streubreiten mathematischer Beschreibungen [Leike 2002].

***unterschiedliche räumliche Verteilungen
identischer Blasenpopulationen***



***räumliche Verteilung
einer Blasenpopulation***



***Agglomeration von
Blasen ähnlicher Größe***

Zeichnung 2.2.4.1 – 2: Die räumliche Verteilung von Blasen in Schäumen identischer Zusammensetzung und Dispersivität kann beachtlichen Einfluss auf die Schaumstabilität und die Prozesse der Schaumalterung ausüben. Eine Ansammlung von Blasen ähnlicher Größe verringert beispielsweise den Vorgang der Ostwaldreifung, beeinflusst die Häufigkeit und die Auswirkungen von Blasenkoaleszenzen und bedingt lokale Abweichungen in der Durchströmbarkeit der Blasenansammlungen durch die Flüssigkeit.

Bei der Begasung von unten und Flüssigkeitseintrag von oben lässt sich experimentell eine scharfe Front beobachten, welche feuchte Teile des Schaumes mit hoher Dichte von trockenen Gebieten mit geringer Dichte scharf abgrenzt (vgl. Zeichnung 2.2.4.1 – 1). Die durch einen stehenden Schaum wandernde Dichtefront besitzt die Charakteristik einer Solitonwelle [Goldstein et al. 1996, Stoyanov et al. 1998]. Bisher ist noch nicht abschließend geklärt, inwiefern die Oberflächenelastizität, die Gibbs- Elastizität, die Oberflächenspannung und/oder die Flüssigkeitsviskosität die Eigenschaften dieser Front beeinflussen [Stoyanov et al. 1998].

Bereits die Zugabe geringer Mengen eines Tensides kann die Existenzdauer von Schäumen drastisch erhöhen [Bikerman 1973]. Es ist aber nicht unbedingt so, dass höhere Konzentrationen eines Tensides tatsächlich zu einer höheren Schaumstabilität führen. So konnte dieser Trend zwar über einen weiten Bereich für ein nichtionisches Tensid festgestellt werden, für ionische Tenside (u. a. für die in dieser Arbeit verwendete Seife (Natriumdodecylsulfat)) stellte sich allerdings heraus, dass nach Überschreiten der kritischen Mizellenkonzentration bis hin zur mehrfachen Konzentration der kritischen Mizellenkonzentration die Zeitdauer, in der 80 % der Flüssigkeit aus einem Schaum ausfließen, zunächst noch einmal deutlich abfällt, bevor wiederum ein starker Anstieg zu beobachten ist [Laheja et al. 1998].

2. 2. 4. 2 Blasenkoaleszenz und Tensidwirkung auf die Zerfallsstabilität

Reine Flüssigkeiten sind grundsätzlich nicht geeignet, um dispergierte Gasblasen zu stabilisieren, da in Abwesenheit oberflächenaktiver Zusätze keine physikalischen Prozesse wirksam werden, die das Auslaufen der Flüssigkeit aus den Blasenzwischenräumen und die Koaleszenz sich nähernder Blasen effektiv verzögern. Das Vermögen einer flüssigen Phase, Schäume zu bilden, beruht auf der Eigenschaft, die Bildung von Phasengrenzfläche zu fördern und der lokalen Verjüngung der entstehenden Flüssigkeitsschichten zwischen den Blasen einen Widerstand entgegenzusetzen [Vadar- Sukan 1998]. Die Bildungsfähigkeit und die Stabilisierung von Schaumlamellen sind unterschiedliche Prozesse, die getrennt, aber nicht voneinander unabhängig, betrachtet werden müssen [Drogaris 1983].

Die Geschwindigkeit der Ausdünnung der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Blasen, die letztlich zum Einreißen der Lamellen und damit zur Blasenvereinigung führt, wird durch die Zusammensetzung und Eigenschaften der flüssigen Phase determiniert. Die Anwesenheit verschiedener Additive kann diesen Prozess deutlich verzögern (bzw. u. U. auch beschleunigen). Für fluide Zweiphasenmedien sind die Eigenschaften und der Besetzungsgrad absorbierter Moleküle in der Oberfläche von entscheidendem Einfluss für die Aufrechterhaltung des dispergierten Zustandes. Die Stabilität eines Schaumes steht in engem Zusammenhang mit der Elastizität der entstehenden Flüssigkeitslamellen und dem Viskositätsanstieg, der in der Grenzflächenregion aufgebaut werden kann. Die Zugabe oberflächenaktiver Substanzen, beispielsweise von Tensiden, reduziert einerseits die Oberflächenspannung zwischen den Phasen, was eine Vergrößerung und Neubildung von Grenzfläche fördert, und führt weiterhin zu einer repulsiven Abstoßung benachbarter Grenzflächen, welche die Lebensdauer der Flüssigkeitslamellen erhöht. Andere Additive steigern die Viskosität der Grenzflächenregion, wodurch der Flüssigkeitsausfluss verzögert wird [Kornev et al. 1999]. Je nach Zerfallscharakteristik eines Schaumes lassen sich Schäume pragmatisch in verschiedene Kategorien einteilen [Vadar- Sukan 1998]:

- instabile Schäume (sofortiger Zerfall)
- transiente Schäume (Existenzdauer im Bereich mehrerer Sekunden)
- metastabile Schäume (stark verzögerter Zerfall)
- persistente Schäume (Existenzdauer von Stunden und Tagen)

Die Zerfallsstabilität eines Schaumes ist unmittelbar mit den physikalischen Eigenschaften der Phasengrenzschicht verknüpft, in welcher sich oberflächenaktive Substanzen in sehr hohen Konzentrationen anreichern können, die um ein Vielfaches die Konzentrationen in der flüssigen Kernphase übersteigen. Die Anreicherung der Phasengrenze mit oberflächenaktiven Substanzen ändert die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche stark, wodurch in mehrfacher Hinsicht ausgeprägte Unterschiede zur Kernphase festzustellen sind.

Allgemein ist die Charakteristik der Grenzschicht abhängig von der Art und Struktur der in ihr angereicherten oberflächenaktiven Substanzen [Bergeron 1997, Jachimska et al. 2001],

den Wechselwirkungen zu und zwischen anderen chemischen Komponenten der Grenzschichtumgebung, der Art der Adsorption und Orientierung der Moleküle in der Grenzschicht sowie der Kompressibilität, der Viskosität und der Elastizität der Phasengrenzfläche [Vadar-Sukan 1998]. Kurzkettige, hydrophobe Kohlenstoffketten adsorbieren vergleichsweise schnell in der Grenzschichtregion, erreichen aber eine vergleichsweise geringe Absenkung der Oberflächenspannung, während langkettige Moleküle langsamer adsorbieren und aufgrund ihrer schlechteren Löslichkeit oft ebenfalls in antagonistischer Weise zu einer nur geringen (und auch langsamen) Absenkung der Oberflächenspannung beitragen. Daher sind es oft ionische Tenside mit mittleren Kettenlängen der hydrophoben Molekülbereiche (12 – 16 Kohlenstoffatome), die gute oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen [Ross 1996, Beneveti et al. 2001]. Als ein charakteristisches Maß für die Stabilität des zu erwartenden Schaumes einer bestimmten Flüssigkeit kann die für die Koaleszenz zweier Blasen benötigte Zeit bestimmt werden [Drogaris 1983].

In einem Schaum werden die Blasen durch dünne Flüssigkeitsfilme voneinander getrennt. Die mechanische Festigkeit der Doppelschicht aus oberflächenaktiven Substanzen auf beiden Seiten der separierenden Flüssigkeitsfilamente stabilisiert die Lamellenstruktur des Schaumes und ist mitverantwortlich für das Auftreten eines nicht-newtonsche Fließverhalten der gasreichen Dispersion. Wenn die blasenseparierende Flüssigkeitsschicht instabil wird und durch zufällige oder bedingte mechanische, thermische oder chemische Störungen reißt, vereinigen sich die Gasvolumina der beteiligten Blasen zu einer größeren Blase. Auf diese Weise kann der Zerfall durch verschiedene interne und externe Einflüsse, wie Vibrationen, Druckstöße, durch Partikeleinwirkungen oder das Ausdampfen von Flüssigkeit aus der Lamelle eingeleitet werden. Die Koaleszenz von Blasen verringert die Zahl der Gasblasen in einem Schaum und führt zu einem Anstieg des mittleren Blasenvolumens und ändert damit unmittelbar die Dispersivität des Mediums [Bhakta et al. 1997]. Wegen des geringen Krümmungsradius des durch Koaleszenz entstandenen, größeren Gaseinschlusses sinkt in diesem Zusammenhang der von der Flüssigkeit zu kompensierende Innendruck an der Vereinigungsblase.

Die Ausdünnung von Flüssigkeit zwischen den Blasen bis zum Erreichen der kritischen Schichtdicke führt nicht zwangsläufig zum sofortigen Zerbersten der Flüssigkeitslamelle und kann als metastabiler Zustand über eine gewisse Zeitdauer existent bleiben. Der Flüssigkeitsverlust und das Auslösen des Lamellenzerfalls können als Abfolge zweier Prozesse auf jeweils ihren eigenen Zeitskalen betrachtet werden, wobei das Einreißen der Filme wahrscheinlich durch zufällige Parameterfluktuationen eingeleitet wird [Szekrenyesy et al. 1992a, Pilon et al. 2002], die letztlich zu spontan anwachsenden Fluktuationen der Filmdicke führen [Hedreul et al. 2001].

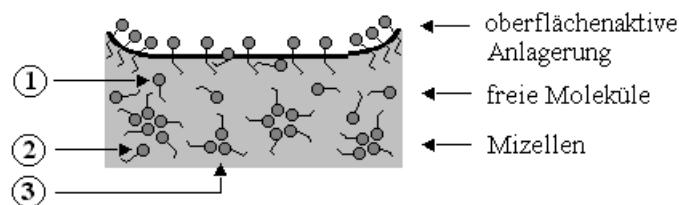
Der zur Koaleszenz von Blasen führende, irreversible Lamellenzerfall wird immer wahrscheinlicher, wenn die Wandstärke der separierenden Flüssigkeitsschicht abnimmt. Die kritische Dicke, ab welcher blasenseparierende Flüssigkeitsschichten beginnen einzureißen, ist dabei abhängig von der Viskosität und Dichte der Flüssigkeit, der Oberflächenviskosität sowie der Oberflächenspannung des Zweiphasenmediums [Mangan et al. 1996]. Unter besonders guter Stabilisation der Phasengrenzflächenregion können durch Tenside Lamellendicken im Bereich weniger Nanometer (Newton Black Film) über längere Zeiträume hinweg stabilisiert werden.

Oberflächenaktive Substanzen sind in der Regel amphiphile Moleküle, d. h. sie weisen sowohl hydrophile und wie auch hydrophobe Eigenschaften auf, aufgrund derer sie sich spontan in der Grenzfläche anlagern können [Dukhin et al. 1995, Langevin 2000]. Dabei sind sie geneigt, an der Grenzfläche eine Monoschicht auszubilden. Oberflächenaktive chemische Verbindungen können kationischer, anionischer oder nicht-ionischer Natur sein. Wegen der starken hydrophilen Wechselwirkungen der hydrophilen Funktionalitäten zur den Molekülen der flüssigen Phasen ordnen sich oberflächenaktive Moleküle in der Grenzfläche einer (hydro-

philen) Flüssigkeit bevorzugt mit den hydrophoben Funktionalitäten des Moleküls zur Gasphase orientiert hin aus, während die hydrophilen Kompartimente in Richtung der Flüssigkeit weisen. Durch die ausgerichtete Belegung der Phasengrenzschicht mit oberflächenaktiven Spezies wird die Oberflächenspannung der Phasengrenze herabgesetzt. Bei gleichzeitig höherer Löslichkeit ionischer Tenside werden, wegen des zusätzlichen Beitrages der elektrostatischen Stabilisation, mit ionischen Tensiden tendenziell stabile Schaumlamellen gebildet als mit nicht-ionischen, oberflächenaktiven Substanzen, obwohl diese wiederum häufig die Grenzflächenviskosität stärker erhöhen und somit die Persistenzdauer und den Flüssigkeitsgehalt entsprechender Schäume steigern.

Während des Gaseintrages in eine Flüssigkeit reichern sich oberflächenaktive Stoffe aus der Kernphase in der Grenzflächenregion stark an und senken die Oberflächenspannung des dispergierten Systems. Bis zum Erreichen der kritischen Mizellenkonzentration, welche für jede oberflächenaktive Substanz in einem Lösungsmittel eine spezifische Größe darstellt (vgl. Abschnitt 3.1.4.1), sinkt die Oberflächenspannung monoton mit steigender Konzentration.

molekulare Dynamik oberflächenaktiver Substanzen



- ① **Absorption ↔ Desorption in der Grenzfläche**
- ② **Absorption ↔ Desorption in Mizellen**
- ③ **Mizellenneubildung**

Zeichnung 2.2.4.2 – 1: Oberflächenaktive Substanzen, z. B. Tenside, bilden selbstorganisierte Strukturen. Sie lagern sich in hohen Konzentrationen in bevorzugter Ausrichtung in der Grenzflächenregion eines fluiden Zweiphasensystems an und agglomerieren in einer Flüssigkeit z. T. zu hochgradig strukturierten Mizellen [Patist et al. 2001]. Die Thermodynamik und die Kinetik der Absorption in der Grenzschicht und der Mizellenbildung sind von entscheidender Bedeutung für die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Zweiphasensystemen.

Oberhalb der Kritischen Mizellenkonzentration beginnen die bis dahin monomer gelösten Moleküle in der flüssigen Phase sich in Form von Mizellen zu aggregieren. Analog zu anderen physikalischen Eigenschaften, z. B. dem osmotischen Druck, der Lichtstreuung oder der elektrische Leitfähigkeit, ändert sich die Charakteristik der Abhängigkeit der Oberflächenspannung unter Variation der Tensidkonzentration beim Überschreiten der kritischen Konzentration drastisch. Trotz weiterer Zugabe der oberflächenaktiven Substanz sinkt die Oberflächenspannung plötzlich nicht weiter (bzw. nur wesentlich langsamer) ab und erreicht damit einen für das System minimalen Wert. Die Kritische Mizellenkonzentration ist neben der Temperatur und dem Druck auch abhängig von den Konzentrationsverhältnissen anderer gelöster Komponenten der flüssigen Phase. Die Kinetik der Mizellenrelaxation basiert auf zwei charakteristischen Zeitskalen, einer langsamen für die Bildung und Auflösung mizellarer Aggregationen (im Millisekunden- bis Sekundenbereich) sowie einer schnellen für den Austausch von monomeren Tensidmolekülen zwischen Kernphase und Mizellenaggregation (im Mikrosekundenbereich) [Patist et al. 2001]. Insbesondere der langsamere Prozess der Mizellenneubildung und -auflösung spielt eine wesentliche Rolle für die dynamische Oberflächenspannung einer flüssigen Phase, die bei Prozessen, die mit einem rapiden Anstieg oder der Neubildung von Phasengrenzfläche einhergehen, z. B. der Schaum- oder Blasenbildung [Patist et al. 2001].

Erst mit der Belegung der Phasengrenzfläche durch oberflächenaktive Moleküle sinkt die Oberflächenspannung ab. Bei der Neubildung ist das Maß der Anreicherung und der Bedeckungsgrad der oberflächenaktiven Stoffe in der Phasengrenzfläche naturgemäß gering. Die momentane Oberflächenspannung an einer sich neu bildenden Phasengrenze ist wegen der noch nicht vollständigen Bedeckung mit der oberflächenaktiven Komponente damit grundsätzlich höher als im zu erreichenden Gleichgewichtszustand. Für eine Sättigung der Grenzfläche und die Einstellung des Gleichgewichtes wird oft eine erhebliche Zeit benötigt, in der die oberflächenaktiven Spezies aus der Kernlösung an die Phasengrenze diffundieren können, um sich dort anzureichern. Die Oberflächenspannung erweist sich bei einer Neubildung oder Vergrößerung der Phasengrenzfläche, z. B. während des Prozesses der Blasenbildung oder Schaumentstehung, in der Phase der Anreicherung oberflächenaktiver Substanzen als ein zeitabhängiger Parameter, welcher erst nach dem Erreichen eines gewissen Oberflächenalters einen Gleichgewichtswert aufweisen wird [Drogaris 1983]. Daher wird die Absorptionscharakteristik der betreffenden, oberflächenaktiven Substanz in die Phasengrenze den dynamischen Prozess der Schaumbildung in entscheidendem Maße mitbestimmen. Auch andere, beispielsweise grenzschichtstabilisierende, Eigenschaften oberflächenaktiver Moleküle können erst mit Adsorption in der Grenzfläche einsetzen und sind für frisch entstehende Schäume von der jeweiligen Existenzdauer der Phasengrenze abhängig [Malysa et al. 1995]. Der Zeitbedarf für eine schnelle, diffusionskontrollierte Adsorption oberflächenaktiver Substanzen ohne Aktivierungsbarriere kann nach folgendem Zusammenhang für die Grenzflächenkonzentration Γ einfacher Tenside überschlagen werden [Schürch et al. 1998, Langevin 2000, Mishchuk et al. 2001]:

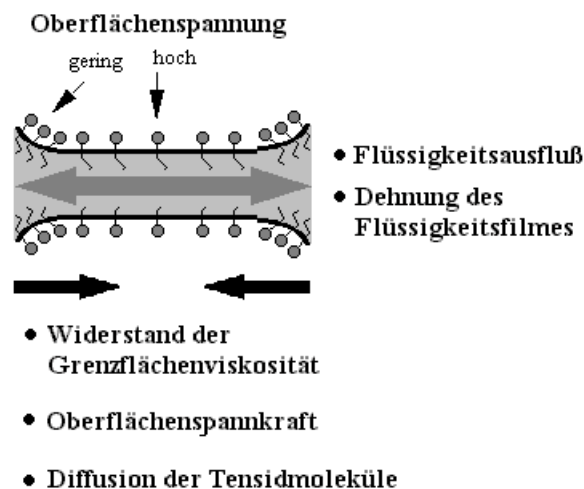
$$\Gamma = 2 \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} \cdot c_i^{\text{Kernflüssigkeit}}$$

Typische Zeitbedarfe für das Erreichen der Gleichgewichtskonzentration liegen für Kernflüssigkeitskonzentrationen um 0,1 bis 1 mmol nach dieser Abschätzung im Bereich um 0,1 bis 10 s [Langevin 2000], was stets im Vergleich mit den Bildungszeiten für Schäume (bzw. Blasen) berücksichtigt werden muss. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Alter der Phasengrenzfläche hat beispielsweise auch Einfluss auf die Lebensdauer von Blasen an einer Flüssigkeitsoberfläche (und damit das Potential zur Schaumbildung!), welche z. B. ansteigt, wenn Blasen aus größerer Entfernung zu ihrem Bildungsort an die Oberfläche gelangen [Jachimska et al. 1998]. Die meisten Literaturangaben zur Dynamik der Absenkung der Oberflächenspannung resultieren aus Messungen der Blasenentstehung an Kapillaren und zeigen die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Blasenbildungsfrequenz oder der Existenzdauer der Blasen. Für eine Interpretation von Daten gilt es zu berücksichtigen, dass sich die ermittelten Werte stark in Abhängigkeit von der Messmethode unterscheiden, nach welchen das effektive Oberflächenalter, die Blasenbildungszeit oder Dauer zum Erreichen des maximalen Blaseninnendruckes der jeweiligen Zeitangabe zugrunde gelegt worden sein kann [Dukhin et al. 1995].

Die Fähigkeit der oberflächenaktiven Spezies in ihrer physikalischen und chemischen Umgebung, den Flüssigkeitsverlust in den Blasenzwischenräumen zu verzögern, die blasenseparierenden Flüssigkeitsschichten zu stabilisieren und das Einreißen der Lamellen zu verhindern, sind wesentliche Punkte für die Zerfallsstabilität eines Schaumes. Wichtig ist zu klassifizieren, welchen Einfluss oberflächenaktive Stoffe auf die Neubildung bzw. die Verringerung von Phasengrenzfläche ausüben. Durch Besetzung mit oberflächenaktiven Substanzen werden lateral wirkende Wechselwirkungskräfte in der Phasengrenze verringert, wodurch makroskopisch die Oberflächenspannung sinkt. Die Absenkung der (dynamischen) Oberflächenspannung durch oberflächenaktive Substanzen genügt jedoch allein nicht, um die veränderten Eigenschaften von tensidstabilisierten Schäumen zu verstehen [Langevin 2000]. Für die

Schaumstabilität von mindestens gleichwertiger Bedeutung ist der Einfluss der Tenside auf die rheologischen Oberflächeneigenschaften der flüssigen Grenzschichten und deren Fähigkeit zur Filmstabilisierung [Fruhner et al. 1999]. Die höhere Viskosität einer tensidbedeckten Grenzflächenschicht verzögert einerseits einen Ausfluss von Flüssigkeit aus den blasenseparierenden Zwischenräumen und setzt andererseits neue Bedingungen für Stofftransportprozesse. Die Ausdünnung der Schaumlamellen durch einen Abtransport von Flüssigkeit führt zur Bildung schmaler Flüssigkeitsfilme zwischen den Blasen, deren weiterer Flüssigkeitsverlust eng mit der Oberflächenviskosität der Phasengrenzschicht verknüpft ist. Die elastische Verformbarkeit eines solchen Filmes hängt mit der Belegung der Grenzschicht durch oberflächenaktive Komponenten zusammen, welche die Oberflächenspannung herabsetzen.

stabilisierende und ausgleichende Effekte von Tensiden



Zeichnung 2.2.4.2 – 2: Die mechanische Dehnung der Flüssigkeitslamellen und der Ablauf von Flüssigkeit führen zu einer Verjüngung der Schichtdicke, einer relativen Verarmung der oberflächenaktiven Belegung und zu einer Abflachung der Grenzflächenkrümmung. ([Myers 1992, Bhakta et al. 1997]) Der viskose Widerstand der Oberflächenschichten und die dem Konzentrationsgradienten entgegenwirkende Oberflächenspannkraft wirken dem Flüssigkeitsverlust und der flächenvergrößernden Verformung der Oberfläche entgegen, während die Grenzflächendiffusion der oberflächenaktiven Substanzen zu einem Ausgleich der lokalen Konzentrationsunterschiede führt und durch die gleichmäßige Belegung der Grenzfläche deren Zerfallsstabilität unterstützt.

Eine Streckung der Phasengrenze führt lokal zu einer Vergrößerung der Grenzfläche, wodurch die Belegungsichte der Phasengrenze mit oberflächenaktiven Spezies sinkt und damit am Ort der Vergrößerung eine erhöhte Oberflächenspannung hervorruft. Die Differenz der lokalen Oberflächenspannungen bewirkt einen Flüssigkeitstransport zum Ort höherer Oberflächenspannung, welcher dem Prozess der Ausdünnung entgegenwirkt. Dieser als Gibbs-Mahagoni-Effekt bezeichnete Prozess bewirkt eine „Selbsteilung“ des Flüssigkeitsfilmes und damit eine Stabilisation der Schaumlamellen. Dem Flüssigkeitstransport überlagert, findet ein molekularer Transport oberflächenaktiver Substanzen zum Ort der geringeren Konzentration statt, welcher einerseits die Oberflächenspannung absenkt, andererseits jedoch den Transport von Flüssigkeit in die Filmregion versiegen lässt. Für die Wiederherstellung der Filmschichtdicke ist es somit notwendig, dass der Flüssigkeitstransport schneller erfolgt als die Wiederabsenkung der Oberflächenspannung durch den molekularen Konzentrationsausgleich [Myers 1992, Vadar-Sukan 1998].

Die Wirkung von oberflächenaktiven Substanzen hängt nicht allein von der Konzentration der zugegebenen Tenside ab. Vielfach bewirkt die Zugabe von Zusammensetzungen oberflächenaktiver Substanzen und auch nicht-oberflächenaktiver Komponenten deutliche Effekte zur Schaumstabilität, beispielsweise indem sie die Anlagerung der oberflächenaktiven Stoffe in

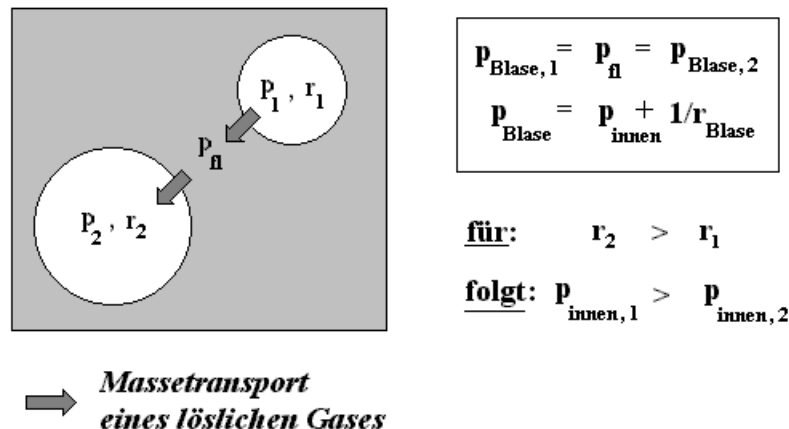
der Phasengrenzfläche und ihre physikalisch- chemischen Charakteristika dort beeinflussen. In hohem Maße werden Wechselwirkungen grenzflächenstabilisierender Substanzen mit anderen Bestandteilen der Flüssigkeit, z. B. ölige Zusätze, Polymere usw. an der Schäumbarkeit, der Schaumcharakteristik und der Persistenz von Schäumen beteiligt sein [Bhattacharyya et al. 2000]. Der Trend der Einflussnahme bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen ist dabei nicht immer klar, weil die Auswirkungen auf unterschiedliche Schaumparameter, z. B. Oberflächenviskosität, Oberflächenelastizität, Oberflächenspannung usw., durchaus unterschiedlich sein können [Laheja et al. 1998] und zudem noch zeitabhängig sind [Poptoshev et al. 1997].

Oft kann die Schäumbarkeit einer tensid- oder proteinhaltigen Flüssigkeit durch die Zugabe geringer Mengen kurzkettiger Alkohole deutlich gesteigert werden, obwohl diese selbst wenig schaumstabilisierend wirken [Drogaris 1983, Vadar- Sukan 1998]. Auch die Ionenstärke der Flüssigkeit und der pH- Wert der Lösung sind mitbestimmend für die Dicke und Stabilität von Flüssigkeitsfilmen, da Ionen an der elektrostatischen Abstoßung der Doppelschicht und kurzreichweitigen, molekularen Wechselwirkungen mit oberflächenaktiven Molekülen beteiligt sein können [Ruckenstein et al. 1996, Khristov et al. 1997, Tocca- Herrera et al. 1998]. Doch auch hier ist ein Einfluss komplex, weil verschiedene Ionen in Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse die Mizellenbildung und die Sättigungskonzentration oberflächenaktiver Substanzen in der Grenzschicht unterstützen können, gleichzeitig aber auch strukturverändernd (z. B. durch Komplexbildung [Askvik et al. 1999] oder Denaturierung [Vadar- Sukan 1998, Sagis et al. 2001]) an der Art der Belegung und den Eigenschaften der Grenzschicht beteiligt sind [Szekrenyesy et al. 1992b]. Der Elektrolytgehalt durch gelöste Salze beeinflusst bereits in geringen Konzentrationen deutlich die Blasen-Blasen- Wechselwirkungen koaleszenzhemmend [Hofmeier et al. 1995, Deschenes et al. 1998] und führt in Lösungen nicht-ionischer Tenside in der Regel zu einer Abnahme der Gleichgewichtsdicke der Flüssigkeitschicht bei geringen Salzkonzentrationen, während bei mittleren und hohen Salzkonzentrationen die Filmdicke etwa die doppelte Breite der Absorptionsschichten („Newton Black Film“ ~ 5 – 20 nm) erreicht, welche wiederum allgemein als unabhängig von der Salzkonzentration gilt [Müller et al. 1996].

2. 2. 4. 3 Ostwald- Reifung von Blasen

Kugelförmige Blasen unterschiedlicher Größe weisen wegen abweichender Krümmungsradien einen unterschiedlichen Innendruck des Gases auf. Selbst für Blasen, deren Gestalt von der idealen Kugelform abweicht, ergeben sich lokale Unterschiede der Oberflächenkrümmung, die ortsabhängig zu unterschiedlichen, von der flüssigen Phase zu kompensierenden Gegendrücken führen. Die druckabhängige Löslichkeit des Gases aus den Gasblasen in der Flüssigkeit steigt an Orten höherer Krümmung, während sie an Orten größerer Krümmungsradien sinkt. Dies führt zu einer Situation, bei der Gas aus kleineren Blasen oder von abgeflachten Bereichen in Lösung geht und in die Blasen mit größeren Radien hineindiffundieren kann.

Diffusiver Massetransport zwischen Blasen unterschiedlicher Größe



Zeichnung 2. 2. 4. 3 – 1: Ähnlich der Ostwald- Reifung von Kristallen findet zwischen Blasen unterschiedlicher Größe ein diffusiver Massentransport von kleineren zu größeren Einschlüssen statt. Der im Vergleich höhere Innendruck der kleineren Blasen gegenüber den größeren induziert ein höheres Lösungsbestreben der Gaskomponente in der Flüssigkeit aus den kleineren Gaseinschlüssen, wodurch bei entsprechender Sättigung in der Flüssigkeit in Bezug auf die größeren Blasen eine Übersättigung resultiert. Die Folge ist eine von der räumlichen Blasenverteilung abhängige, auf Diffusion basierende Disproportionierung der Blasengrößen mit einem Anwachsen der größeren Blasen bei gleichzeitiger Schrumpfung und u. U. der völligen Auflösung der kleineren Gaseinschlüsse in der unmittelbaren Umgebung anwachsender Blasen.

Durch die Kombination des Phasentransfers der löslichen Gaskomponente und des diffusiven Transportes in der Flüssigkeit wachsen die Volumina größerer Blasen auf Kosten der kleineren und es findet eine Disproportionierung der Blasengrößen statt, ohne dass Koaleszenzereignisse notwendig werden. Wegen der diffusiven Natur des Gastransportes zwischen den Blasen bleibt dieser Disproportionierungsprozess jedoch lokal beschränkt und ist deutlich stärker ausgeprägt, je dünner die blasentrennenden Flüssigkeitsschichten werden. Der Druckausgleich durch Massentransportprozesse ist im Vergleich zur mechanischen Formadaption von Grenzflächen an die lokalen Druckbedingungen recht langsam, weshalb in der Regel die Blasenformen und die Schaumgeometrie vorwiegend durch die vorherrschenden Druckverhältnisse festgelegt werden [Kornev et al. 1999]. Die räumliche Verteilung unterschiedlich großer Blasen in polydispersen Systemen spielt eine wesentliche Rolle für den Prozess der diffusiven Blasendisproportionierung, welcher als eine Art Ostwald- Reifung größenverteilter Blasen (anstelle von Kristalliten in einer Lösung) aufgefasst werden kann.

Folge des Prozesses der Ostwald- Reifung von Gasblasen ist eine Disproportionierung der Blasengrößen, durch ein Wachstum größerer Blasen und ein Schrumpfen kleinerer Gaseinschlüsse, was so weit führen kann, dass die kleineren Blasen verschwinden. Der Beitrag der Ostwald- Reifung zur Blasendisproportionierung und zu damit zu den zeitabhängigen Veränderungen des Blasenspektrums übersteigt bei entsprechend stabilisierten Schäumen in vielen Fällen (Anm. insbesondere bei einer guten Löslichkeit des Gases in der flüssigen Phase oder bei sehr kleinen Blasengrößen) deutlich den Einfluss von Koaleszenzvorgängen [Gopal et al. 1995]. Theoretisches Endprodukt der Ostwald- Reifung ist die stoffliche Vereinigung des gesamten Gasvolumens zu einem einzigen Gaseinschluss, der weiterhin von der Flüssigkeit ummantelt wird.

Eine ähnliche Charakteristik des Anwachsens und Schrumpfens unterschiedlicher Tropfen- größen lässt sich auch für Emulsionen finden. Letztlich unterscheiden sich Blasensysteme von diesen vorwiegend durch die höhere Stoffdichte und Inkompessibilität der dispersen Phase, was für die Physik der beteiligten Stofftransportprozesse lediglich quantitative Auswirkungen hat [Webster et al. 2001].

Selbst in einem anfänglich perfekt geordneten Schaum einheitlicher Blasen führen unvermeidliche Fluktuationen zu Formvariationen, topologischen Konfigurationsänderungen und zu lokalen Druckschwankungen, die einen irreversiblen Prozess des Anwachsens größerer Blasen zu Ungunsten der kleineren Gaseinschlüsse einleiten und damit u. U. sogar ohne Koaleszenzereignisse zu einer kontinuierlichen Disproportionierung der initialen Blasengröße führen [Kornev et al. 1999, Levitan 1994, el Kader et al. 1997, 1998, 1999].

Der Zerfall eines Schaumes wird in der Regel durch Drainage, dem Zerfall und der Koaleszenz von Blasen eingeleitet. Der Prozess der Ostwald-Reifung tritt erst in späteren Stadien und wegen des Flüssigkeitsverlusts vor allem in der oberen Region ruhender Schäume in Erscheinung [Bhakta et al. 1997, Pilon et al. 2002]. Insbesondere in einem initial monodispersen Schaum ist die Triebkraft zur Ostwald-Reifung im Anfangsstadium zunächst noch gering. Wenn durch Koaleszenz in einem monodispersen Schaum größere Blasen entstehen oder wenn im zeitlichen Verlauf dann kleinere Größenunterschiede langsam anwachsen können, werden aber auch monodisperse Schäume – nach einer initialen Verzögerung – dem Prozess der Ostwald-Reifung unterliegen.

Der Anstieg des mittleren Blasenradius durch den Prozess der Ostwald-Reifung erfolgt meist proportional zur Quadratwurzel der Zeit ($t^{1/2}$) [Sire 1995, Rzeszotarska et al. 1998,]. So wurde für ein zweidimensionales System ein linearer Anstieg der mittleren Blasenoberfläche bei einem sich verbreiternden Blasengrößenspektrum beobachtet [Stavans 1990]. Für trockene Schäume (Anm. deren Lamellen eng aneinander lagern) soll für jede einzelne Blase im Schaum die Änderung der Blasenoberfläche lediglich von der Zahl der Nachbarn, d. h. der topologischen Umgebung, nicht aber von der Identität, d. h. den jeweiligen Blasengrößen, abhängig sein. Die zeitliche Entwicklung der Oberfläche der Blasen kann damit nach einer einfachen, mikroskopischen Gesetzmäßigkeit (der Neumannschen Regel) aus der Zahl der umgebenen Nachbarblasen z_{Umgebung} abgeschätzt werden: $dA_{\text{Blase}}/dt \sim (z_{\text{Umgebung}} - 6)$ [Levitan 1994, el Kader et al. 1997].

Die Zeitskala auf denen der Prozess der Ostwald-Reifung stattfindet steht in engem Zusammenhang mit der Löslichkeit des Gases in der flüssigen Phase [Bhakta 1997]. So lässt sich die unterschiedliche Stabilität von Schäumen mit unterschiedlicher Gasphase leicht erklären [Hilgenfeldt et al. 2001]. Wässrige Schäume auf Kohlendioxidbasis sind wegen der mehrfach höheren Wasserlöslichkeit von Kohlendioxid deutlich weniger stabil als Stickstoff- oder Sauerstoffschäume. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass Schäume aus Gasmischungen unter Umständen stabiler sind als Schäume reiner Gase, da der Beitrag der Mischungsenthalpie dem bevorzugten Auslösen einer Komponente entgegenwirkt. Die osmotische Stabilisation eines unlöslichen Gases kann auch kleinere Blasen vor der Auflösung bewahren und diese als isolierte Blasenpackungen in den Zwischenräumen polyedrischer Überstrukturen der sehr großen Blasen in trockenen Schäumen existent bleiben lassen [Webster et al. 2001].

2. 2. 5. Schaumzerstörung

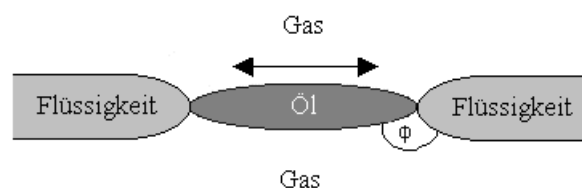
Für viele technische Anwendungen sind Schäume recht nutzbringend. Im Zusammenhang mit anderen Prozessen können sie (wiederum aber auch) unerwünscht sein. Wenn die Intensität des Gas- und Energieeintrages in die schäumbare Lösung und die chemische Zusammensetzung der flüssigen Phasen [Al-Enezi et al. 1992] nicht derart variiert werden kann, umso eine Schaumbildung zu verhindern bzw. zu reduzieren, muss der im Prozess entstehende Schaum anderweitig vernichtet bzw. seine Entstehung unterbunden werden.

Schaumzerstörende Maßnahmen dienen meist der Zerstörung der blasenseparierenden Flüssigkeitslamellen auf mechanischem oder chemischem Wege. So ist es möglich, durch Bereg-

nen oder Beschallung von Schäumen die Schaumhöhe deutlich herabzusetzen, obgleich unter ungünstigen Umständen der Energieeintrag aber auch zur Bildung von Schäumen führen kann. Die Schaumzerstörung auf mechanischem Wege erfolgt meist unter der Wirkung von Scherkräften in alternierenden Druckfeldern, die beispielsweise wirksam werden, wenn ein Schaum durch rotierende Mischer forciert wird, mit hoher Geschwindigkeit enge Passagen zu durchströmen [Deshpande et al. 2000a].

Die Zugabe bestimmter Salze, deren Bestandteile (z. B. Kalzium- oder Magnesiumionen) mit den vorhandenen Tensiden schwer lösliche Verbindungen eingehen, eignen sich, die Schäumbbarkeit der Ausgangslösungen zu verringern [Myers 1992]. Im Gegensatz zu den mechanischen Verfahren zur Schaumzerstörung, verhindern chemische Entschäumer bereits die Bildung von Schäumen [Vadar- Sukan 1998]. Als Entschäumer wirkende chemische Zusätze kommen beispielsweise hydrophobe Partikel oder dispergierte Flüssigkeiten in Kombination mit Emulgatoren, z. B. verschiedene Silikonöle oder Wachse, zum Einsatz [Pelton 1996], die oft fein emulgiert eingesetzt werden, um die Struktur der sich an der Schaumoberfläche ausbildenden Doppelschicht der schaumbildenden Inhaltsstoffe zu stören. Die Wirkung dieser Entschäumer beruht meist auf der Ausbreitung der Zusätze über die Oberflächenschicht des entstehenden Schaumes sowie der Absorption der oberflächenaktiven Substanzen. Homogen gelöste Entschäumer, z. B. stark verzweigte, aliphatische Alkohole, funktionieren, indem sie die Packungsdichte der Oberflächenmoleküle in der Grenzfläche herabsetzen oder die kritische Mizellenkonzentration der oberflächenaktiven Substanzen herabsetzen [Myers 1992, Nemeth et al. 1997]. Durch die Abnahme der Oberflächenviskosität steigert sich die Ausflussrate der Flüssigkeit zwischen den Blasen und durch die gemeinsame Adsorption der oberflächenaktiven Substanzen nimmt die Oberflächenspannung, aber auch die laterale Elastizität der Grenzfläche, stark ab, wodurch in Kombination die Blasen deutlich schneller zerplatzen [Pelton et al. 1986, Garrett 1993]. Entschäumend wirkende Zusätze verändern zielführend die Benetzungseigenschaften [Bergeron et al. 1997] und führen zur Ausbildung instabiler, hydrophober Ölbrücken, welche schnell einreißen [Denkov et al. 1999]. Zugewetzte Emulgatoren vermitteln in diesem Zusammenhang die Verträglichkeit zwischen den schäumenden Inhaltsstoffen und den Entschäumersubstanzen und regulieren darüber hinaus die Tropfengrößen der Zusätze.

Wirkung von Entschäumern



Zeichnung 2.2.5 – 1: Die Zugabe von entschäumenden Mitteln, z. B. bestimmten Ölen, dient häufig der Unterdrückung der Schaumbildung vor deren Entstehung. Die Wirkung beruht meist auf einer Störung der Ausbildung blasenstabilisierender Flüssigkeitsfilme. In der dargestellten Prinzipskizze lagert sich das entschäumend wirkende Öl aufgrund seiner Benetzungseigenschaften in die Flüssigkeitslamelle ein und destabilisiert diese aufgrund seiner geringeren Grenzschichtviskosität. Die Dehnung der vorliegenden Schaumlamelle durch mechanische Beanspruchung führt zum Reißen des Filmes und damit zur Blasenkoaleszenz [Garrett 1993].

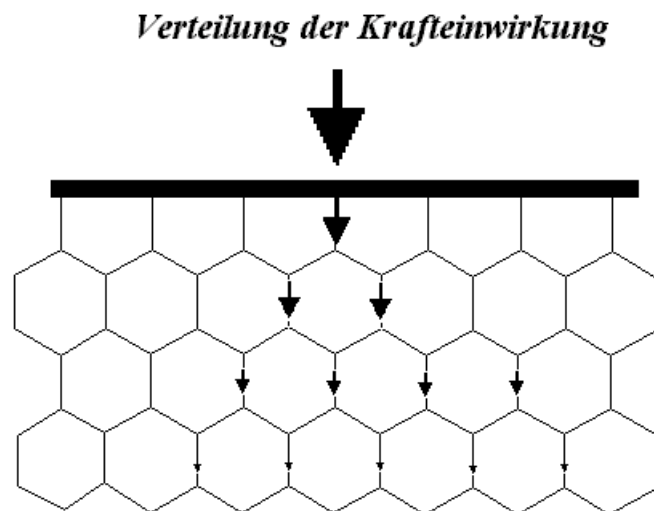
2.2.6 Mechanische Stabilität von festen Schäumen und zellulären Materialien

Ein durchaus realistisches und technisch sehr interessantes Potential flüssiger, monodisperser Schäume, die durch Methoden hergestellt werden können, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, liegt in der Stabilisation und Verfestigung der hochgeordneten Schaumstrukturen zu zellulären Werkstoffen mit monodispersen Hohlraumstrukturen. Feste Schäume entstehen

meist durch chemische oder physikalische Prozesse unmittelbar oder verzögert aus einer vorgeschäumten Flüssigkeit. Die mechanische Stabilität der festen Matrix erlaubt es, die Struktur quasi als thermodynamisch stabil anzusehen. Oberflächenaktive Substanzen, obwohl diese durch den Entstehungsprozess im Schaumstoff noch erhalten sein können, beeinflussen die Schaumstruktur im Gegensatz zu flüssigen Schäumen nicht wesentlich [Myers 1992].

In zellulären Materialien umgibt eine elastische oder plastisch-steife, feste Phase gasförmige Zellen, die entweder offen oder geschlossen porig sein können. Derartige Materialien sind in der Natur, z. B. als Kork, Holz oder in Form von Knochen, vielfältig zu finden und vereinigen Eigenschaften hoher mechanischer Belastbarkeit mit einem niedrigen Gewicht [Wang et al. 2000, Engin et al. 1999]. Wie bereits oben erwähnt, sind lediglich geschlossenenporige Systeme nach strenger Nomenklatur als Schäume anzusehen. Poröse Materialien und offenporige Systeme (Anm. ausschließlich als Festkörper existent) sind nach gängiger Klassifikation disperser Systeme keine Schaumstoffe, weil bei ihnen durch eine Vielzahl weitreichender und vielfältiger Verknüpfungspunkte die Gasphase nicht mehr als disperse Phase angesehen kann und als ebenfalls ein kontinuierliches Medium seine umgebene, kontinuierliche Feststoffmatrix durchdringt. Wenn es jedoch auf die mechanische Strukturfestigkeit von Leichtgewichtmaterialien ankommt, macht es dennoch bis zu einem gewissen Grade Sinn, beide Arten von Medien mit zellulären Strukturen gemeinschaftlich zu diskutieren.

Viele natürliche Materialien und biologische Strukturen bilden hexagonale Strukturen. Die optimale Raumausnutzung und eine isotrop divergente Charakteristik der Belastungsableitung führen zu Materialien von besonderer Festigkeit und Langzeitstabilität bei geringen Materialstärken und folglich sehr geringem Gesamtgewicht.



Zeichnung 2.2.6. – 1: Die hexagonale Wabenstruktur stellt eine hervorragende Leichtgewichtskonstruktion für eine sehr effiziente und breit verteilende Ableitung einwirkender Kräfte dar. Gerundete Knotenpunkte, wie sie in Schäumen üblich sind, unterstützen dabei die Stabilität der Strukturen. Die Hohlräumenordnung sollte aber möglichst frei von Fehlstellen, insbesondere singulären, deutlich größeren Einschlüssen sein, da diese potenziell Ursprung von Materialbrüchen sind. Eine Perspektive der monodispersen Schäume liegt in der Herstellung derartiger Materialien z. B. durch eine verfestigende Aushärtung flüssiger Blasenmatrizen unter Strukturserhalt.

In plastischen Materialien führt die Strukturbeanspruchung vorwiegend über Abknickvorgänge und progressiver Ausbreitung von Wandbrüchen zur Zerstörung durch Überbelastungen [Huang et al. 1996, Yamada et al. 2000]. Oft sind es vorwiegend lokale, plastische Veränderungen der Zellularstruktur, die nach der Kraftbeanspruchung eines Schaumes beobachtet werden [Park et al. 2001b] und zu veränderten Materialeigenschaften führen. Insofern können die physikalischen Eigenschaften von der Vorgeschichte des Schaumes beeinflusst sein.

Die Stabilität bzw. Steife eines festen Schaumes oder porösen Materials ist stark abhängig von den Zellengrößen, den Zellformen, der Morphologie und den (lokalen) Wandstärken des Materials [Gradinger et al. 1999, Grenestedt et al. 2000, Markaki et al. 2001]. Während die mechanische Festigkeit mit steigender Blasengröße anwachsen kann, sinkt mit steigender Zellgröße die thermische Belastbarkeit verschiedener Materialien [Vedual et al. 1998]. Die Steifigkeit und die Belastbarkeit eines Materials mit hexagonaler Zellenstruktur werden vor allem durch Fehlstellen in der Hohlraumstruktur negativ beeinflusst [Chen et al. 2001a]. Bei der Verformung eines Materials mit inhomogener Dichteverteilung fällt die Energieabsorption und die mechanische Stabilität dabei deutlich geringer aus als bei Materialien mit homogener Verteilung der Phasen [Simone et al. 1998, Daxner et al. 1999] und ist durch lokale Effekte charakterisiert [Gradinger et al. 1999]. Nicht unbedingt muss die Größenverteilung der Zellen dominierender Faktor für die Materialverformung unter Belastung sein [Grenestedt 1999]. Jedoch bahnen kleine Fehlstellen oft korrelierte Defekte plastischer Deformationen an, welche sich schließlich durch das Material hindurch fortsetzen [Evas et al. 1998].

Als Leichtgewichtskomponenten [Baumeister et al. 1997, Degischer 1997] sind feste zelluläre Materialien von hohem, technischen Interesse, insbesondere wegen ihrer akustischen, mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften [Chen et al. 1999]. Die hohe Steifheit und Belastbarkeit [Simone et al. 1998, Mukai et al. 1999], katalytische Eigenschaften [Pestryakov et al. 1996], eine hohe mechanische Energieabsorption [Daxner et al. 1999] und die ausgezeichnete Wärmeaufnahme [Lu et al. 1998] machen z. B. metallische Schäume zu sehr interessanten Werkstoffen, die in naher Zukunft umfassenden Einzug in viele technische Bereiche erwarten lassen [Banhart 2001]. Das Potential metallischer Strukturschäume für erfolgreiche Anwendungen in der Technik erfordert die Findung neuer und preiswerter Techniken für die Schaumbildung mit höherer Qualität sowie ein präzises Verständnis der mechanischen Eigenschaften der entstehenden Materialien [Fleck et al. 2001, Park et al. 2001a].

Die Struktur von Schäumen steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der mechanischen Stabilität geschäumter Werkstoffe. Materialien mit periodischer Mikrostruktur, z. B. hexagonale Bienenwaben, zeigen in Bezug auf ihre Gesamtmasse eine ausgeprägt hohe mechanische Stabilität. Die Wandlung kreisförmiger oder quadratischer Querschnittsflächen an den Ecken in eine Plateau-Anordnung erhöht die Materialsteifigkeit um etwa 60 – 70 % [Simone et al. 1998]. Derzeitig kommerziell erhältliche Metall- und Polymerschäume sind jedoch in aller Regel Mikrostrukturen mit zufälliger Verteilung der gasgefüllten Poren in einer festen Matrix [Kovacic et al. 1998, Evans et al. 2001] und zeichnen sich durch geometrische und morphologische Unvollkommenheiten aus, die zu großen Teilen durch den Herstellungsprozess bedingt wurden [Fortes et al. 1999, Duarte et al. 2000, Park et al. 2000, 2001a, Yang et al. 2000b].

Im Vergleich mit massiven Materialien ist das mechanische Verhalten und die Stabilität geschäumter Werkstoffe weitaus schwieriger zu charakterisieren [Li et al. 2000, Elzey et al. 2001]. Das mechanische Verhalten von Schäumen hängt allgemein von ihrer Zellstruktur und der Materialdichte ab [Motz et al. 2001]. Zelluläre Werkstoffe verschiedener Materialien unterscheiden sich durch die Materialeigenschaften und strukturell durch die Krümmung von Wänden und Stegen. Allgemein weisen dabei Strukturen in Metallen stärkere Krümmungen auf als z. B. Polymere [Grenestedt 1999]. Durch den Stabilitätsbeitrag der Wandungen macht es durchaus einen Unterschied, ob geschlossoporige Schaumstoffe oder offenporige Materialien eingesetzt werden [Andrews et al. 2001, Ramsteiner et al. 2001]. In vielen Fällen verhalten sich zelluläre Werkstoffe herstellungsbedingt anisotrop [Elzey et al. 2001] und weichen aufgrund mikrostruktureller Defekte gelegentlich deutlich von theoretischen Vorhersagen ab [Li et al. 2000, Park et al. 2000b]. Beispielsweise wirken verschiedene Arten von Fehlstellen hexagonaler Idealstrukturen in unterschiedlicher Weise auf die Materialeigenschaften [Chen et al. 1999, 2001a] und die Materialermüdung [Huang et al. 1996] eines Werkstoffes. Insbe-

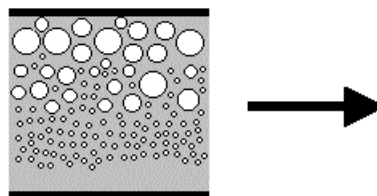
sondere der Bereich und die Charakteristik des kritischen Zusammenbruches eines zellulären Materials unter Kraftereinwirkung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Größenverteilung uneinheitlicher Zellen und damit mit der geometrischen Struktur des Mediums [Vaz et al. 2001]. So weisen anisotrope Schäume in Richtung länglich verformter Zellularstrukturen einen größeren Kraftwiderstand und eine größere Steifigkeit auf als in lotrechter Orientierung [Ramsteiner et al. 2001].

2.2.7 Fließende Schäume

Die Fließeigenschaften flüssiger Schäume sind von großer Relevanz, wenn in technischen Systemen (erwünschte oder unerwünschte) Gas\Flüssig- Dispersionen während eines Prozesses transportiert werden müssen. Das Strömungsverhalten von Schäumen unterscheidet sich grundlegend dabei von dem einphasiger Fluide. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten sind Schäume elastisch verformbar und im Gegensatz zur Gasphase ist die Viskosität der Dispersion um Größenordnungen höher. Die Rheologie eines fließfähigen, dispersen Zweiphasenmediums kann dabei nicht unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, der lokalen, räumlichen Phasenverteilung sowie der Größenverteilungsfunktion der dispergierten Einschlüsse betrachtet werden. Während für Einphasenmedien Druck- bzw. Energieverluste beim Transport relativ gut kalkuliert werden können, stellt sich für Schäume als dispergierte Medien die Situation deutlich schwieriger dar, nicht zuletzt, weil sich die Struktur, die Stabilität und die Eigenschaften des Zweiphasenmediums während des Transportvorganges beim Durchqueren von Leitungen und anderen Einbauten stark verändern können. Phasenseparation, Fließregimewechsel und eine Vielzahl (oft unbekannter) Parameter bewirken – je nach Situation – stark unterschiedliche Transporteigenschaften [Deshpande et al. 2001]. Die komplexe Struktur und die Metastabilität von Schäumen machen verständlich, warum zur Zeit wenig gesicherte Fundamentalaussagen über Fließeigenschaften von Schäumen bekannt sind [Deshpande et al. 2000b].

Für die Rheologie von Schäumen sind physikalische Zusammenhänge, die auf einer Beschreibung durch globalisierende Mittelwertsangaben basieren, oft nicht in der Lage, selbst qualitative Charakteristika derartiger Systeme hinreichend, geschweige denn vollständig zu charakterisieren. So können z. B. vertikale Unterschiede in der Fließfähigkeit eines Schaumes mit inhomogenem Gasgehalt, der durch aufsteigende Gasblasen und ausfließende Flüssigkeit bedingt sein kann, durch die Annahme einer mittleren Viskosität für das Medium nicht mit erfasst werden. Ein zentrales Problem der Mittelwertbildung bei der Beschreibung komplexer Systeme ist der Verlust an Information, der nachträglich durch zusätzliche (und z. T. willkürliche) Annahmen wieder ausgeglichen werden muss [Marchioro et al. 2000].

vertikale Unterschiede der Gasverteilung bei einer Zweiphasenströmung in einem Rohr



Zeichnung 2.2.7 – 1: Aufschwimmende Gasblasen führen u. U. bei der Rohrströmung eines Schaumes zu vertikalen Unterschieden im Gasgehalt und in der Größenverteilung der Blasen. Der Fließwiderstand der Dispersion ist in der Regel stark abhängig vom Gas/Flüssig- Volumenverhältnis und steigt mit diesem deutlich an. Die Korrelation einer Blasen- oder Schaumströmung mit entsprechend gemittelten Werten, beispielsweise der Dichte oder Leitfähigkeit des Mediums, sollte daher auf homogene Dispersionen beschränkt bleiben.

Der Ansatz, unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Gases in der Flüssigkeit das Schaum- oder Blasensystem als ein Einphasensystem mit eigenen stofflichen Eigenschaften gemittelt zu beschreiben, die von der speziellen Zusammensetzung und der Dispersivität im Einzelfall abhängen, ist nur nutzbar, wenn die charakteristischen Abmessungen des Schaumes um Größenordnungen von den typischen Blasendurchmessern abweichen [Durian 1995].

In strömenden Schäumen ist der Bewegung des Schaumes als Gesamtheit oft eine Strömung der Flüssigkeit relativ zu den Blasen überlagert [Weaire et al. 2003]. Unter Scherbeanspruchung verhält sich ein Schaum zunächst wie ein elastischer Feststoff, wobei durch die Verformung der Grenzflächen Energie aufgenommen wird. Der Ursprung der visko-elastischen Charakteristik, welche vor allem Schäume mit wenig mobilen Gasblasen charakterisiert, liegt in dem Bestreben der Oberflächenspannung, die Phasengrenzfläche gegen das Wirken externer verformender Kräfte zu minimieren und sich so den Auswirkungen einer Strukturveränderung entgegenzustellen [Khan et al. 1986, Durian 1995, Yuan et al. 1995]. Während ein Schaum fließt, werden die Gaseinschlüsse durch die wirksamen Kräfte elastisch verformt und nehmen beim Stillstand des Schaumflusses z. T. wieder ihre ursprüngliche Form ein. Bei zunehmender Krafteinwirkung beginnen die Blasen aneinander vorbei zu gleiten, wodurch die Struktur des Schaumes irreversibel, d. h. plastisch, verändert wird. Das Kräftefeld der Strömung kann somit zu Umorganisationen in der Grenzflächentopographie führen, die über ungünstige Zwischenstufen verlaufen, sich energetisch aber recht ähnlich sind. Auf diese Weise kann sich die Detailstruktur von Schäumen während des Transportvorganges wandeln, ohne dass die Blasengrößenverteilung oder der Anteil elastisch gespeicherter Energie sich ändern [Weaire et al. 1983, Yuan et al. 1995]. Bei Überschreitung einer Maximalbeanspruchung setzt sich das Schaummedium schließlich als Gesamtheit in Bewegung und verhält sich in seiner Gesamtheit wie ein strömendes Fluid. Die Charakteristik einer Schaumströmung unter dem Einfluss einer treibenden Kraft hängt eng mit den Fließeigenschaften der Flüssigkeit sowie der Grenzflächenrheologie zusammen und ist stark an den Flüssigkeitsgehalt des Schaumes geknüpft. So sinkt z. B. bei steigendem Flüssigkeitsgehalt der Kraftbedarf für die Initiation einer Schaumströmung signifikant ab [Weaire et al. 1995, 2003].

fließender Schaum in einem Rohr

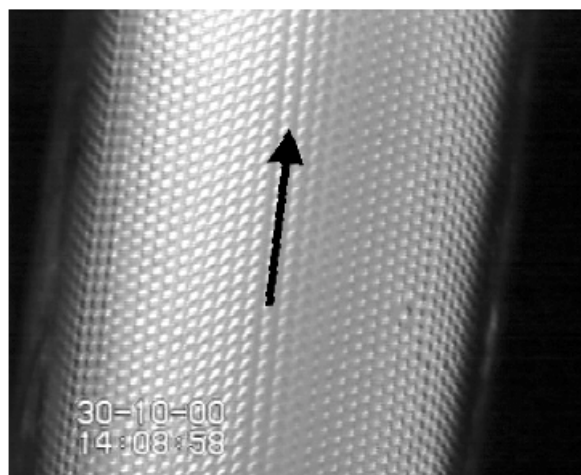
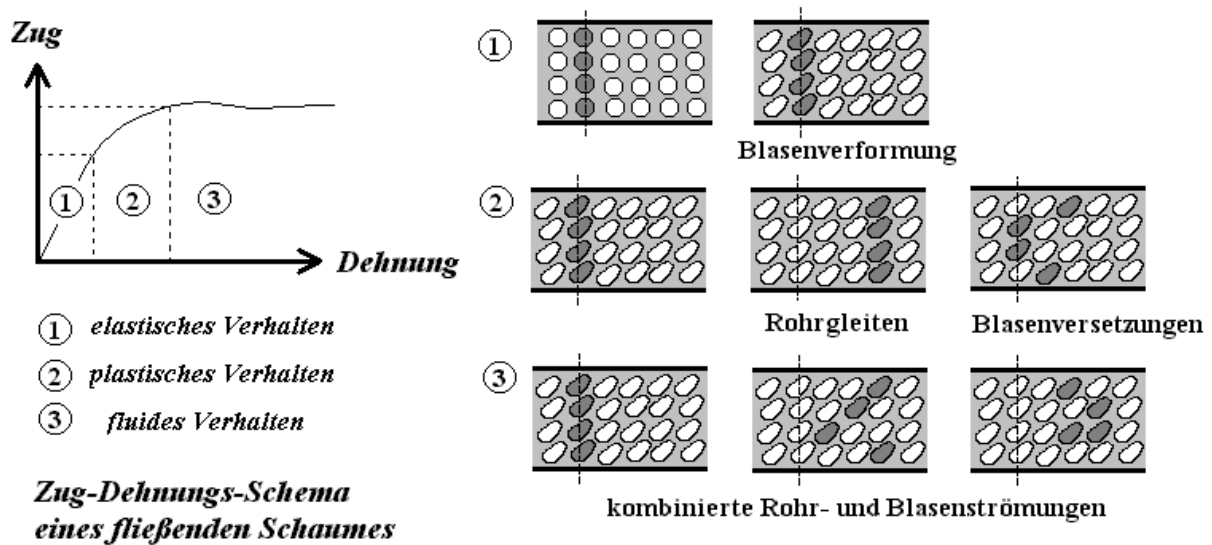


Abbildung 2.2.7 – 1: In ruhenden Schäumen lagern sich koaleszenzstabilisierte Blasen in dichte Kugelpackungen zusammen (vgl. Abschnitt 2.2.7). Das Fließen eines Schaumes verursacht ein hydrodynamisches Stresspotential und führt – je nach vorherrschenden Bedingungen – zu individuell abweichenden Transportgeschwindigkeiten von Einzelblasen und zu Formveränderungen, welche das lokale Druckfeld repräsentieren. Im Falle kristallartiger Agglomerationen monodisperser Blasen kann die Strömung, wie in der Abbildung dargestellt, eine adaptierte Verzerrung der räumlichen Strukturen verursachen bzw. führt zu ständigen Umordnungen durch energetisch begünstigtes Gleiten von Gitterebenen (vgl. Abbildung 3.2.1.9–8).

Die Rheologie eines fließenden Schaumes in einem Rohr ist vorwiegend von zwei eng miteinander verknüpften Faktoren abhängig, der Fließfähigkeit des Schaummediums und der Gleit-effizienz an der Rohrwandung. Während, wie oben beschrieben, die Viskosität des Schaumes von der lokalen Verteilung der Blasen und der Blasengrößen und den physikalischen Eigenschaften der dispergierten Phasen abhängig sind, bestimmt vor allem die Breite und Viskosität der Randschicht, welche letztlich auch von der Zusammensetzung des Schaumes und den Oberflächenbeschaffenheit der Wandung abhängig ist, die Gleitfähigkeit eines Schaumes an der Rohrwandung. Der Reibungswiderstand an der Gefäßwandung ist, insbesondere für das pfpfropfenförmige Fließen einer Dispersion mit intern reduzierter Phasenbeweglichkeit, der dominierende Faktor für Druckverlust und Fördergeschwindigkeit [Gardiner et al. 1999].

Schaumströmungen als kombinierte Struktur- und Blasenströmungen



Zeichnung 2.2.7–2: Unter Scherbeanspruchung werden Blasen unter Kräfteeinwirkungen in der Flüssigkeit elastisch verformt. Beim Abklingen dieser Kräfte nehmen sie aufgrund der Oberflächenspannung und Grenzschichtelastizität wieder ihre ursprüngliche Form ein. Das Fließen eines Schaumes basiert auf zwei Vorgängen: der gemeinschaftlichen Translation der Schaumstruktur sowie strukturverändernden Versetzungen einzelner Blasen und Gitterstrukturen. Die Charakteristik der Zweiphasenströmung eines Schaumes oder eines Blasensystemes ist dabei stark von der Zusammensetzung und der räumlichen Struktur des Mediums abhängig, welche insbesondere im Regime des Rohrgleitens aufrechterhalten bleiben kann [Wheaire et al. 2003].

Die meisten Aussagen zur Rheologie von Schäumen werden aus Experimenten in Kapillaren extrapoliert, obwohl offensichtlich ist, dass hier Randeffekte eine wesentlich stärkere Rolle spielen, als bei großen Rohrquerschnitten erwartet werden kann. Experimentelle Probleme bestehen auch bei der Strukturaufklärung der untersuchten Schäume, da z. B. mit photographischen Methoden nur die wandberührenden Außenlagen der Dispersion erfasst werden bzw. das Zweiphasenmedium durch invasiv entnommene Proben analysiert werden müssen [Deshpande et al. 2000b].

Da bereits in vielen Fällen schon die Initialstruktur einer Dispersionen unbekannt ist, geschweige denn die raumzeitlichen Veränderungen in einem Schaum experimentell erfasst werden können, ist es vorteilhaft, rheologische Zusammenhänge zu finden, die nicht mit der jeweiligen strukturellen Parametern des Schaumes zusammenhängen. So kann der Reibungsverlust in einem geradlinigem Rohr mit konstantem Rohrquerschnitt über die gesamte Länge unabhängig von Einbauten, von der Struktur und dem Fließregime der Dispersion sehr gut einem einheitlichen Reibungsfaktor von $16/Re$ überschlagen werden [Deshpande et al. 2001].

Deshpande et al. [Deshpande et al. 2000a, b] untersuchen experimentell das Fließverhalten von Schäumen in unterschiedlich begasten Schaumsäulen. Die Rheologie des Zweiphasenmediums hängt dabei stark von der bereits erwähnten Mobilität der Blasen im Schaum ab. Der Regimewechsel zwischen immobilisierten, polyedrischen Dispersionen und kugelförmigen Blasen wässriger Schäume führt zu signifikant abweichenden Druckverlusten über feste Wegstrecken. Ein Einfluss der Oberflächenspannung auf den Druckverlust des Schaumes ist in den Experimenten nur unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration und dort nur für Dispersionen mit mobilen Blasen feststellbar. In diesen Fällen hemmt eine zunehmende Tensidkonzentration den Flüssigkeitsausfluss und verzögert die Koaleszenz von Blasen. Über den Einfluss bestimmter Blasengrößen kann durch diese Arbeiten nur wenig ausgesagt werden, da die Größe der Gaseinschlüsse einer breiten logarithmischen Normalverteilung unterlag. Eine höhere Viskosität der Flüssigkeit und kleinere Blasen aus Begasern mit kleineren Öffnungsdurchmessern führen bei geringerem Gaseintrag zu einem Regimewechsel der Entstehung mobiler Kugelblasen mit entsprechend kleineren, mittleren Blasengrößen. Ab einer bestimmten Größe der Rohrdurchmesser im Bereich von einigen Zentimetern scheinen Randeffekte vernachlässigbar zu sein, weshalb Skaleneffekte oberhalb dieser Minimalgröße nicht mehr zu erwartet sind [Deshpande et al. 2000b]. Die Rheologie der in einer Säule aufsteigenden Schäume ist schwierig zu interpretieren, da das Wechselspiel verschiedener Parameter, beispielsweise der Blasengröße, der Koaleszenzstabilität und der Flüssigkeitsviskosität darüber entscheiden, in welchem Fließregime, mit welcher Gas/Flüssig-Zusammensetzung und in welcher Struktur die Dispersion im Rohr aufsteigt. Die Tatsache, dass ein langsamer Eintrag von Gas zum Aufstieg trockener, polyedrischer Schäume führt, ist zwar leicht verständlich, entkoppelt jedoch die Begasungsintensität und die Zusammensetzung des Gesamtsystems vom Fließverhalten der aufsteigenden Partialmenge des Mediums.

Die Verformung der Grenzflächen kann, insbesondere in trockenen, polyedrischen oder wenig stabilisierten Schäumen zur Koaleszenz von Blasen führen, wenn deren Oberfläche durch die Formänderung über Maß vergrößert wird oder die Kontaktwinkel der Plateau-Kanäle sich stark ändern. Diese strukturverändernden Phänomene sollten bei der Simulation fließender Schäume durch Modellrechnungen unbedingt berücksichtigt werden [Neethling et al. 1999].

Beim Blasenfluss mit hohem Gasgehalt dominieren Kapillar- und Kompensationskräfte zwischen den Gaseinschlüssen das Fließverhalten eines flüssigen Schaumes. Das Wirken der Oberflächenspannung und die hydrodynamischen Charakteristika der flüssigen Phase, vorliegend als dreidimensionales Gebilde dünner Schichten und Kanäle, verhindern einen Vergleich mit einer Situation bei geringem Gasgehalt.

Allgemein ist es lediglich für sehr einfach strukturierte Gas/Flüssig-Zweiphasensysteme, z. B. Dispersionen mit einer periodischen Struktur, überhaupt möglich, die Rheologie umfassend zu charakterisieren. Ansonsten ist es meist die Annahme einer räumlichen Homogenität, die es ermöglicht, z. B. den Rechenaufwand auf ein handhabbares Maß zu reduzieren [Marchioro et al. 2000]. Dennoch sind derzeit noch nicht einmal experimentell gesicherte Aussagen darüber bekannt, wie sich z. B. verschiedene Blasengrößen auf das Fließverhalten eines Schaumes auswirken [Deshpande et al. 2000b]. Dass dieses Problem noch nicht gründlich untersucht worden ist, könnte daran liegen, dass es bisher noch keine Methode existierte, nach welcher monodisperse und gleichzeitig homogene Schäume mit unterschiedlichem Gasgehalt und variablen Blasengrößen hergestellt werden konnten. Mit den experimentellen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, sollte es jedoch leicht möglich sein, derartige Untersuchungen praktisch durchzuführen.

2. 2. 8 Blasendurchmesserbestimmung und -größenverteilungen

In Schäumen aller Art sind die darin enthaltenden Blasen in der Regel nicht monodispers, sondern in irgendeiner Form größenverteilt. Sie unterliegen damit stets einer Größenverteilung, deren Verteilungsfunktion für das betreffende System sehr charakteristisch sein kann. Zur Charakterisierung dieser Größenverteilungen werden allgemein statistische Methoden eingesetzt.

Der Einfluss der Blasengrößenverteilung auf die Stabilität und andere ausgewählte Eigenschaften eines Schaumes kann in der Regel nur sehr schwierig unabhängig von allen anderen Prozessparametern experimentell untersucht werden, weil die entstehenden und vorliegenden Blasengrößen oft sehr stark streuen, stets eng von anderen Parametern des Schaumes und des Prozesses der Schaumbildung abhängig sind und zudem stark mit dem Fortschritt der Schaumalterung variieren. Die physikalischen Zusammenhänge sind auch hier recht komplex, weshalb unterschiedliche Analysen zu gegensätzlichen Ergebnissen kommen. Kleinere Blasen besitzen einen höheren Innendruck als größere Blasen [Bhakta 1996], weshalb sie in Kontakt mit größeren Blasen bzw. an einer Oberfläche deren Kollaps unterstützen. Gleichzeitig besitzen größere Blasen jedoch eine größere und stärker verformbare Oberfläche und bieten so mehr Schwachpunkte für ein Aufbrechen der Lamelle [Szekrenyesy et al. 1992b].

Volumenbezogen wiederum ändert sich ein Zerfall weniger kleiner Blasen (insbesondere der Koaleszenz mit einer großen) in einem Schaum äußerlich wenig, obwohl sich numerisch die Größenverteilung deutlich stärker ändert. Das komplexe Zusammenspiel der Flüssigkeitsdurchströmung von Blasenordnungen, Interblasendiffusionsprozessen, der Abhängigkeit der Koaleszenzwahrscheinlichkeit von den Nachbarschaftsbeziehungen der Blasen führt dazu, dass nicht nur die Größenverteilung (und deren zeitliche Entwicklung) für den Prozess des Schaumzerfalles bestimmend wird, sondern letztlich die Struktur des gesamten Schaumes, d. h. die räumliche (und zeitlich variable) Anordnung aller größenverteilter Blasen berücksichtigt werden muss. Realistisch gesehen ist ein derartig komplexes System nicht erfassbar, so dass entweder unter starken Vereinfachungen analysiert werden muss oder aber dass es notwendig wird, stark vereinfachte Systeme zu untersuchen.

Aus der Untersuchung von einzelnen Blasen [Drogaris 1983] und von Flüssigkeitsfilmen [Khrstov et al. 1995, Fruhner et al. 1999] gewonnene Erkenntnisse lassen erweiternd eine Vielzahl von Aussagen zur Stabilität und den Charakteristika entsprechender Schäume zu. Dennoch gilt es stets zu berücksichtigen, dass eine Vielzahl benachbarter Blasen physikalisch zu qualitativ und quantitativ abweichendem Verhalten führen kann. Die mittlere Lebensdauer einer einzelnen Blase an einer Flüssigkeitsoberfläche kann durch die Anwesenheit anderer Blasen trotz ansonsten identischer Bedingungen deutlich verlängert werden. Gleichfalls sind beispielsweise an Einzelblasen und frei schwimmenden Monolagen von Blasen keine polyedrischen Strukturen beobachtbar. Das laminare Flüssigkeitsnetzwerk zwischen Blasen in einem Schaum mit geringem Flüssigkeitsgehalt wiederum besitzt völlig andere mechanische und hydrodynamische Eigenschaften als eine zusammenhängende flüssige Phase in dicker Schicht und schränkt die Bewegungsfreiheit und die Flüssigkeitsumströmung der Blasen ein [Szekrenyesy et al. 1992b, Koehler et al. 2000].

Eine wichtige Eigenschaft von Blasen ist die Blasengröße bzw. das Blasenvolumen. Im Prinzip nach oben völlig offen, ist in der Realität die maximale Blasengröße aber beschränkt, weil hydrodynamische Effekte zu große Blasen verformen und dabei in kleinere Blasen zerteilen. Als praktische Obergrenze wird für wässrige Systeme ein Äquivalentdurchmesser von etwa einem Zentimeter angegeben [Clift et al. 1978], wobei in höher viskosen Medien auch größere Blasen anzutreffen sind. Kleine Blasen sind in Abwesenheit stark verformender Kräfte stets kugelsymmetrisch. Mit zunehmender Oberflächenkrümmung steigt aufgrund des Wirkens der Oberflächenspannung der Innendruck des Gases in der Blase. Der kritische Wert

wird erreicht, wenn die Löslichkeit des Gases in der umgebenen Flüssigkeit unterschritten wird und die Blase durch Auflösung des in ihr enthaltenen Gases in die Flüssigkeit kollabiert.

Gaseinschlüsse in einer Flüssigkeit streben aufgrund der Grenzflächenspannung zwischen gasförmiger und flüssiger Phase eine minimale Oberfläche an, die mit der Kugelgestalt zu realisieren ist und eingenommen wird, solange keine verformenden Kräfte wirksam sind. Aus der Angabe des Blasendurchmessers lässt sich in diesem Falle direkt auf das Volumen der Blase rückschließen und im Gegenzug kann aus der Kenntnis des Blasenvolumens direkt auf den Durchmesser zurückgeschlossen werden.

Die kugelsymmetrische Form einer Blase wird durch das Wirken externer Kräfte verzerrt, wobei die relative Verformung für kleinere Blasen grundsätzlich geringer ausfällt als für größere, da diese einem Strömungsfeld einen geringeren Anströmquerschnitt entgegen setzen und durch einen höheren Innendruck gegenüber externen Druckschwankungen weniger empfindlich sind. Da die Oberflächenspannung als treibende Größe für das Minimalflächenbestreben der Blasen indirekt proportional vom Krümmungsradius der Oberfläche abhängt, werden Blasen mit größerem Innenvolumen durch externe Kräfte leichter verformt. Befindet sich also eine Blase in einem räumlichen Kraftfeld, so kann das Blasenvolumen und sogar die Form der Blase selbst mit der Stärke des Kraftfeldes in Wechselwirkung treten und gegebenenfalls sogar das Kraftfeld selbst mit verändern.

Eine solche Situation ist bereits gegeben, wenn sich die Blase im Gravitationsfeld der Erde befindet. Üblicherweise wird eine Blase, wenn sie sich im Inneren einer Flüssigkeit aufhält, wegen ihrer geringeren Dichte durch Auftriebskräfte beschleunigt und bei der Bewegung im umgebenden Medium hydrodynamischen Kräften unterliegen, die wechselseitig von der Größe und der Form der Blase sowie vom jeweiligen Strömungsfeld abhängig sind. Bereits diese recht triviale Situation kann bei mittleren und größeren Blasen zu einer sehr komplexen Oberflächendeformation führen, die zudem im Regelfall einer zeitlichen Dynamik unterliegt.

Die Verformbarkeit der Phasengrenze ist ein charakteristisches Merkmal von Fluid/Fluid – Dispersionen. In Blasensystemen wässriger Lösungen, die der Gravitation ausgesetzt sind, liegt beispielsweise die Obergrenze für eine kugelförmige Blasengestalt bei einem Blasendurchmesser von 0,4 – 1 mm. Wenn sich Blasen in räumlich eng begrenzten Medien bewegen, wird ihre Form zusätzlich in erheblichem Ausmaß durch die Gefäßwandungen bestimmt.

Weicht die Form der Blase von der idealen Kugelgestalt ab, so gilt die wechselseitige Transformierbarkeit von Volumen und einer eindimensionalen Charakterisierungsgröße, z. B. einer Durchmesserangabe, weiterhin nur für Objekte, welche geometrisch recht ähnlich sind. In aller Regel kann nur für sehr einfache geometrische Partikel, als welche unregelmäßig geformte Blasen nur unter Einschränkungen betrachtet werden können, von der Durchmesserangabe direkt auf die jeweilig benötigte Kenngröße schließen. Soll nun aber eine dreidimensionale Charakteristik eines Objektes mit unterschiedlicher Form durch die Angabe einer niedrigdimensionalen Bestimmungsgröße charakterisiert werden, gelingt dies in der Regel nur unter der Einführung eines oder mehrerer für alle betrachteten Objekte gemeinsam gültiger Vorurteile, die einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Objekteigenschaft und der Bestimmungsgröße rechtfertigen, nach denen die verschiedenen Objekte durch eine Ähnlichkeitstransformation ineinander überführt werden können. Für die Interpretation einer derartig gewonnenen Größe, ist es daher notwendig, die Methode zu spezifizieren, nach der die Maßangabe gewonnen wurde.

Eine häufig angewendete Methode, um Blasengrößen zu vermessen und um deren Verteilungscharakteristik zu bestimmen, besteht in der Auswertung optischer Abbildungen (vgl. Abschnitt 3. 1. 6). Durchmesserangaben von Einzelblasen können mit einigen charakteristischen Einschränkungen nach denselben Methoden gewonnen werden, wie sie für die Vermessung von Festkörperpartikeln Anwendung finden. Als problematisch erweist es sich

hierbei, dass Gasblasen in Flüssigkeiten in vielen hydrodynamischen Situationen wegen ihrer Oberflächenflexibilität zu starken, zeitlichen Veränderungen der Blasenformen neigen. Andererseits stellt es sich wiederum als vorteilhaft heraus, dass Blasenoberflächen durch das Wirken der Oberflächenspannung und der Formbeweglichkeit der beiden fluiden Phasen in der Regel glatt sind. Je nach der maximalen wirksamen Stärke angreifender Kräfte ist die Oberfläche von Blasen durch einen minimalen Krümmungsradius charakterisiert und weist daher prinzipiell nie scharfen Kanten oder Ecken auf.

Bereits aus zweidimensionalen Projektionsflächen eines dreidimensionalen Gebildes lässt sich die dreidimensionale Gestalt, die für die Berechnung des Objektvolumens notwendig wäre, eindeutig nicht rekonstruieren. Ebenso kann eine beliebige zweidimensionale Form nicht durch eine eindimensionale Maßangabe vollständig beschrieben werden. Für die Angabe von Partikelgrößen aus zweidimensionalen Abbildungen haben sich, je nach Bezug, mehrere Durchmesserangaben etabliert. Einige relevante Beispiele sollen im Folgenden nur namentlich aufgeführt werden, wobei insbesondere deutlich werden soll, dass identische Populationen durch verschiedene Durchmesserangaben charakterisiert werden können [Clift et al. 1978, Deckwer 1985, Hunt 1993, Kruse 1999]:

- Maximaldurchmesser
- Ferets Durchmesser
- Projizierter Durchmesser
- Siebdurchmesser
- Äquivalentdurchmesser zum Kugelvolumens
- Sauter- Durchmesser
- Stokes- Durchmesser

Allen aufgezählten Durchmesserangaben ist gemeinsam, dass für die Charakterisierung kugelsymmetrischer Teilchen in allen Fällen die gleichen Bestimmungswerte, nämlich exakt die Kugeldurchmesser, erhalten werden. Da eine Durchmesser- bzw. Radiusangabe in vielen Fällen nicht eindeutig ist, weil diese Messgröße auf unterschiedliche Weise bestimmt worden sein kann, sollte für die gewünschte physikalische Interpretation einer Größenangabe stets berücksichtigt werden, in welchem Zusammenhang die Methode der Vermessung zu der jeweilig angestrebten Aussage steht – ob beispielsweise ein Bezug zum Strömungswiderstand (Flächenprojektion), zur Größe der Phasengrenzfläche (Sauter- Durchmesser), zum Volumenanteil (Äquivalentdurchmesser) oder zum Aufstiegverhalten der Blasen (Stokes- Angaben) gesetzt werden soll.

Für eine statistische Analyse der Blasengrößenverteilungen wird aus der Gesamtheit der Objekte meist nur eine Stichprobe mit einer gewissen Anzahl von Einzelobjekten vermessen. Aus den Messdaten der Einzelobjekte können mit den Methoden der mathematischen Statistik durch statistische Messzahlen, wie unterschiedliche Mittelwerte, Variationskoeffizienten, Streubreiten oder Standardabweichungen, verallgemeinerte Aussagen über das Gesamtsystem ermittelt werden. Aus einer genügend großen Anzahl von Einzelmessungen kann so eine empirische Verteilung der Messgröße für die Gesamtheit aller Objekte ermittelt werden [Pai 1977, Robel et al. 1980, Alex 2001].

Obwohl für die Blasengröße typischerweise der Radius bzw. der Blasendurchmesser als Maßangabe akzeptiert wird, ist es in vielen Fällen sinnvoller, unmittelbar messbare physikalische Bestimmungsgrößen, wie das Blasenvolumen, die Blasenoberfläche oder evtl. die Projektionsfläche, zu quantifizieren.

2. 2. 9 Zwischenfazit:

Schäume sind als Dispersionen zweier Phasen komplexe, physikalische Systeme, in denen die innere Gasphase in einer Vielzahl von Blasen zerteilt vorliegt. Für die Eigenschaften dieser Medien sind die chemische Natur der Ausgangsphasen, das Mengenverhältnis der Phasen zueinander und der Zustand der Dispersivität maßgeblich. Die mittlere Blasengröße, die Größenverteilung der Blasen und die räumliche Verteilung der Gaseinschlüsse bestimmen bei identischer chemischer Zusammensetzung eines Schaumes die breite Variabilität vieler physikalischer Eigenschaften wie Stabilität, Kompressionsverhalten oder Wärmeleitfähigkeit.

Die Struktur von Schäumen ergibt sich als Einheitlichkeit der Struktur der Gasphase in der flüssigen Phase. Sie kann sowohl als Struktur der Flüssigkeit um die Blasen wie auch aus dem Raumspruch der Gaseinschlüsse abgeleitet werden. Üblicherweise sind Schäume durch eine breite Variabilität der Blasengrößen und eine uneinheitliche Verteilung im Raum charakterisiert, wodurch eine Prognose physikalisch-chemischer Charakteristika und die Reproduzierbarkeit von Schaumeigenschaften stark erschwert werden. Bereits die Schaumbildung erweist sich häufig als ein äußerst irregulärer Prozess, welcher in der Praxis oft nur schwierig zu kontrollieren ist.

variable Blasengrößen in einem polydispersen Schaum

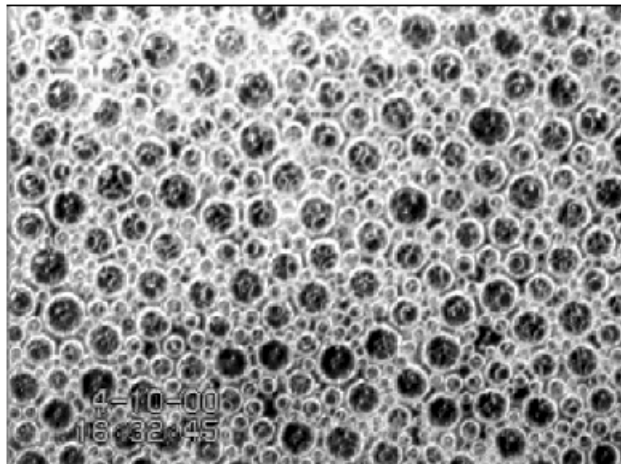


Abbildung 2. 2. 9 - 1: Die Blasengrößen typischer Schäume zeichnen sich durch (Anm. mehr oder weniger) verbreiterte Verteilungen der Blasengrößen aus. Ein polydisperser Schaum beinhaltet stets Blasen unterschiedlicher Größe, welche z. B. unterschiedliche Stabilitäten und verschiedenen Gasinnendrucke aufweisen. Das Miteinander von Blasen mit stark unterschiedlichen Größen führt zu einer dichten, aber ungleichmäßigen Raumausfüllung der Blasen mit einer variablen Anzahl an Nachbarschaftskontakten.

Monodisperse Schäume (vgl. Abbildung 2. 2. 3–7) stellen eine Klasse von Schäumen dar, bei denen die Verteilung der Blasengrößen durch einen sehr engen Bereich charakterisiert ist. Sie stellen (Anm. mit der Möglichkeit ihrer Herstellung) bezüglich der physikalisch-chemischen Eigenschaften einen besonders gut reproduzierbaren Vertreter dieser Zweiphasendispersionen dar und nehmen darüber hinaus aufgrund der zum Teil besonderen physikalischen Eigenschaften (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 9) gleichzeitig eine gewisse Sonderstellung ein.

Monodisperse Schäume sind Agglomeration einheitlich großer Blasen in einer umgebenen festen oder flüssigen Matrix. Für eine effektive Schaumerzeugung müssen diese als Gaseinschlüsse in einer kontinuierlichen Phase mit hohen Bildungsraten erzeugt werden. Die Bildung monodisperser Blasen gelingt in der Regel nur unter sehr speziellen Bedingungen. Insbesondere für den Gaseintrag in Flüssigkeiten gelingt dies meist nur bei vergleichsweise niedrigen Durchflussraten. Im folgenden Abschnitt werden im Hinblick auf die Herstellung monodisperser Schäume die allgemeinen Prinzipien für die Erzeugung von Blasen in Flüssigkeiten diskutiert und im Anschluss an eine Analyse der beteiligten Parameter ein Konzept erarbeitet, mit dem die Bildung monodisperser Blasenpopulationen erreicht werden kann.

2.3 Blasenbildung

Alle Schäume, die in dieser Arbeit untersucht werden, wurden durch einen kontinuierlichen Gaseintrag in eine gleichfalls strömende Flüssigkeit hergestellt. Dabei gibt das Durchflussverhältnis der zukünftigen Dispersionskomponenten den relativen Gasgehalt des entstehenden Schaumes vor. Grundvoraussetzung für die Herstellung von Schäumen mit einer sehr engen Verteilung der Blasengrößen (nach der vorgestellten Methode) ist die fortwährende Produktion gleich bleibend großer Einzelblasen. Günstig erweist sich hierbei eine ungewöhnlich hohe Blasenbildungsfrequenz und zusätzliche regulatorische Möglichkeiten, um die entstehenden Blasengrößen gezielt beeinflussen zu können.

Der Gaseintrag in Flüssigkeiten durch die Blasenbildung an Öffnungen ist wegen vielseitiger Applikationen bei industriellen Prozessen seit Jahrzehnten bereits intensiv untersucht worden [Siemes 1954, Liepe et al. 1988, Camarasa et al. 1999]. Zahlreiche Modelle wurden entwickelt, um unter unterschiedlichen Bedingungen die Blasenbildung an Düsen, Lochblechen und porösen Begasern zu verstehen [Davidson 1960a, b, Wraith 1971, Kim et al. 1994]. Die Beteiligung hydrodynamischer Strömungen an der Blasenbildung ist offensichtlich und wurde aus unterschiedlichen Blickrichtungen vielfach dokumentiert [Chuang et al. 1970, Gosh et al. 1989a, b, Tsuge et al. 1997b]. Praktisch orientierte Ansätze zur gezielten Beeinflussung von Blasenbildungsprozessen für die Erzeugung gewünschter Blasengrößen [Burns et al. 1997, Krishna et al. 2000, Bouaifi et al. 2001, Loubiere et al. 2003] wie auch die Faszination an komplexen dynamischen Prozessen [Buyevich et al. 1996, Ruczika et al. 1999, Tufaile et al. 2000a, b] lassen das Interesse an Blasenbildungsprozessen nicht abreißen.

In den letzten Jahren entwickelte sich ein intensives Forschungsinteresse an der Problematik der Blasenbildung [Buyevich et al. 1996, Tsuge et al. 1997a, b] und der Zweiphasenströmung [Nahra 2000] unter Mikrogravitationsbedingungen. In diesem Zusammenhang lässt wegen der Gewichtsreduktion für die Weltraumforschung [Tsuge et al. 1997a, b], aber auch für die schnelle Wärmeleitung in Mikrosystemen [Tuckermann et al. 1981, 1982, Hibiki et al. 2001], die erhöhte Wärmetransporteffizienz von strömenden Gas/Flüssig-Systemen erhebliche Vorteile für effizientere Temperaturkontrollen erwarten.

Einhergehend mit einigen Mikrogravitationsexperimenten entstanden experimentelle Aufbauten, die – unter einer anderen Zielsetzung entwickelt – den in dieser Arbeit verwendeten Mikrokapillarmischern geometrisch recht ähnlich scheinen [Bhunia et al. 1998, Pais et al. 1998]. Abgesehen davon, dass die tatsächlichen Abmessungen der vorgestellten Kapillaranordnungen deutlich größer sind und damit im gewissen Sinne der Grundidee widersprechen, die räumlichen Abmessungen der Blasenbildungszone deutlich unterhalb der ohne die räumliche Beschränkung zu erwartenden Blasengröße zu halten, erlaubt die geometrische Ähnlichkeit des Aufbaus eine vergleichende Beschreibung des Blasenabrissprozesses. Keine der Arbeiten ist jedoch auf das Endprodukt Schaum ausgerichtet. Infolgedessen konzentriert sich das Interesse vorrangig auf den Einzelblasenabriss und ist folglich nicht auf der Suche nach Bedingungen, unter denen die Bildung einheitlicher Blasen in schneller Folge und möglichst robust gegenüber Parameterschwankungen zur Schaumentstehung führt.

Konsequenterweise wurden die entsprechenden Experimente nahezu ausschließlich in koaleszierenden Flüssigkeiten, d. h. in der Regel mit Wasser, durchgeführt. Angaben über Blasenbildungsfrequenzen und Blasengrößenverteilungen werden vordergründig selten diskutiert und können auch nur gelegentlich den Publikationen überhaupt entnommen werden. Bhunia et al. geben beispielsweise für ihre 1 – 2 cm großen Blasen, welche mit einem etwa zehnfach größerem Versuchsaufbau mit ähnlicher Geometrie hergestellt wurden, eine Standardabweichung der Blasengrößen von +/- 2,5 Prozent an [Bhunia et al. 1998, Pais et al. 1998].

Im folgenden Absatz wird diskutiert wie die Blasenbildung an Öffnungen in der Literatur experimentell und theoretisch dargestellt wird und darauf aufbauend ein Konzept entwickelt, mit dem bei hohen Durchflussgeschwindigkeiten mit hohen Bildungsraten kleine Blasen einheitlicher Größe gebildet werden. In Abschnitt 3. 2. 1. 7 wird darauf aufbauend diskutiert, warum der in dieser Arbeit vorgestellte, experimentelle Aufbau stabil gegenüber hydrodynamischen Parameterschwankungen funktioniert, welche in einer Situation mit vergleichbaren Blasenbildungsfrequenzen bei anderen Methoden zu stark größenverteilten Blasenspektren führen.

2. 3. 1 Blasenbildung an Öffnungen

Schäume können durch spontane Gasbildung in einer Flüssigkeit oder durch direkten Gas-eintrag in eine Flüssigkeit hergestellt werden. Eine äußerst einfache und effektive Methode, um ein Gas in einer Flüssigkeit zu dispergieren, stellt das pneumatische Begasen einer ruhenden Flüssigkeit durch das Einleiten eines kontinuierlichen Gasstromes dar. Wegen der enormen technischen Relevanz ist die Blasenbildung an statischen Öffnungen, Düsen, Membranen oder Poren grundlegender Bestandteil einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Studien [Liepe et al. 1988, Deckwer 1985, Camarasa et al. 1999]. Zur Erforschung der physikalischen Grundlagen des Blasenbildungsprozesses werden in diesem Zusammenhang meist Experimente an Öffnungen durchgeführt, deren Durchmesser den Bereich von einigen Mikrometern bis hin zu wenigen Millimetern abdecken [Clift et al. 1978, Ruzicka et al. 1999]. In der Regel sind diese dabei senkrecht nach oben positioniert [Ramakrishnan et al. 1970].

Blasenbildung an einer Kapillare



Abbildung 2. 3. 1 – 1: Beim Einleiten eines Gasstromes in eine Flüssigkeit durch kleine Öffnungen entstehen in der unmittelbaren Umgebung der Begaservorrichtung (Anm. oder in einiger Entfernung) Blasen, deren Radius im Regelfall die Öffnungsabmessungen deutlich überschreiten. Die feine Zerteilung des zuvor kontinuierlichen Gasstromes in einzelne Blasen führt zur Dispersion der Gasphase in der umgebenen Flüssigkeit.

Trotz des vergleichsweise simplen Aufbaus ist die Blasenbildung an einer Kapillare ein an unterschiedlichen Phänomenen höchst reichhaltiges, dynamisches System. In einer Serie von Einzelereignissen werden bei der Flüssigkeitsbegasung durch eine Düse in der unmittelbaren Öffnungsumgebung eine Vielzahl von Blasen gebildet, wodurch der ehemals kontinuierliche Gasstrom in der Flüssigkeit fein zerteilt und dispergiert wird. Bei nicht zu hohen Durchsatzgeschwindigkeiten des Gases lösen sich in schneller Serie Einzelblasen am Rand der Begasungsvorrichtung ab. Bei diesem Prozess werden oszillierend hydrodynamische Zustände

durchlaufen, die z. B. in Druck- und Durchflussvariationen offensichtlich werden und speziell in den entstehenden Blasengrößen und den dabei realisierten Bildungsfrequenzen ihren Ausdruck finden. Eine zentrale Ursache der nichtlinearen Phänomenologie des Blasenbildungsprozesses liegt in der negativ differentiellen Widerstandscharakteristik einer sich bildenden Blase, welche z. T. von einer sehr komplexen Zweiphasenhydrodynamik überlagert wird [Buyevich et al. 1996].

Bei einer sehr geringen Geschwindigkeit des Gaseintrages erfolgt die Blasenbildung quasi noch unter Gleichgewichtsbedingungen, d. h. die entstehenden Blasen bilden sich im Ausgleich statischer Kräfte. Mit steigendem Gasdurchfluss werden in zunehmender Weise selbstinduzierte, hydrodynamische Strömungen am Blasenbildungsprozess beteiligt und führen dann zu einer sehr reichhaltigen dynamischen Phänomenologie, wobei insbesondere Blasenbildungszeiten und die entstehenden Blasengrößen variieren. Bei sehr hohem Gaseintrag kommt es darüber hinaus in der Umgebung der Öffnung verstärkt zu Blasenkoaleszenzen und das Prinzip der Einzelblasenablösung von der Düse geht schließlich in einen turbulenten Zerfall des einströmenden Gasstrahles über. Abhängig vom jeweilig realisierten Blasenbildungsregime entstehen sehr häufig variable Blasengrößen und unterschiedliche Blasengrößenverteilungen [Ruff 1974, Ruzicka et al. 1997, Sundar et al. 1999].

Blasenbildung an einer Kapillaröffnung

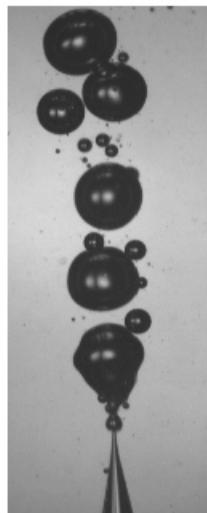


Abbildung 2.3.1 – 2: Die Blasenbildung an einer Öffnung durch Gaseintrag in eine Flüssigkeit ist ein dynamischer Prozess, bei dem – je nach vorliegenden Bedingungen – Blasen mit verschiedenen Volumina gebildet werden. An Begaservorrichtungen mit technischer Relevanz entstehen dabei in aller Regel – in mehr oder weniger großer Ausprägung – Blasengrößenverteilungen mit oft für die Düse prägnanter Charakteristik.

Im folgenden Abschnitt soll auf die allgemeine Problematik der Blasenbildung an einer Düse eingegangen werden, um einen Überblick über die Vielzahl von Kontrollparametern, die an diesem Prozess beteiligt sind, zu vermitteln. Anschließend wird anhand eines einfachen Ansatzes gezeigt, wie eine Modellbildung angegangen werden kann und nach welchen Strategien moderne Methoden den Prozess modellieren, um Blasengrößen, Blasenbildungsfrequenzen und sogar Blasenformen zu beschreiben. Darauf aufbauend soll gezeigt werden, welchen Einfluss ausgewählte Prozessparameter ausüben können und wodurch der Prozess der Blasenbildung gezielt beeinflusst werden kann. Eine effektive Begasung wird in der Regel nicht durch Einzelöffnungen sondern über Mehrlochdüsen, poröse Materialien oder Membranen erreicht. Dies führt zu einer Kopplung der Blasenbildung an verschiedenen Orten, deren Dynamik im letzten Abschnitt zur Blasenbildung ansatzweise diskutiert werden soll.

2. 3. 2 Kontrollparameter und Regime der Blasenbildung

Die Blasenbildung an einer Öffnung erweist sich trotz des einfach erscheinenden Aufbaus als eine hoch komplexe Fragestellung, die von einer Vielzahl von Parametern abhängig ist. Trotz vieler experimenteller und theoretischer Studien bleiben noch immer phänomenologische Beobachtungen im Detail unverstanden und sind präzise Vorhersagen des Strömungsgeschehens extrem schwer zu realisieren [Bhunia et al. 1998, Tan et al. 1986]. Eine vollständige theoretische Analyse scheitert bisher schlicht an der Komplexität der Aufgabenstellung [Lee 1999].

Um einen Eindruck von der Komplexität der Gesamtproblematik der Blasen zu vermitteln, sei – ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit – die folgende Liste von Parametern aufgestellt, die an der Blasenbildung an einer Kapillare beteiligt sein können [Simes 1954, Chuang et al. 1970, Ramakrishnan et al. 1970, McCann et al. 1971, Clift et al. 1978, Chesters 1978, Gosh et al. 1989a, b, Nahra et al. 2003]:

- Flussrate des Gases durch die Öffnung
- Oberflächenspannung des Stoffsystems
- Dichte der gasförmigen und flüssigen Phase
- Viskosität der Fluide

Diese Aufzählung beschränkt sich auf die physikalischen Größen, die am Prozess immer beteiligt sind, d. h. die Stoffeigenschaften des Systems sowie die Intensität des Gaseintrages. Die nun folgende Auflistung berücksichtigt darüber hinaus verschiedene, mögliche geometrische Aspekte eines einfachen experimentellen Aufbaus zur Begasung einer ruhenden Flüssigkeit:

- Eintauchtiefe der Düse
- Abmessungen und Querschnittform der Öffnung
- Länge und Durchmesser der Zuführung bzw. Tiefe und Weite der Bohrung
- Kontaktwinkel und Benetzungseigenschaften der verwendeten Materialien
- Wandstärke und Form der Düse oder Kapillare
- Volumen und sogar Form des Vorkammervolumen
- Abmessungen und Querschnittform des umgebenden Behältnisses
- Einbauten zur Führung und Beeinflussung selbstinduzierter konvektiver Strömungen

Alle angesprochenen Punkte beschränken sich bisher immer noch auf den Fall der einfachen Begasung einer Flüssigkeit durch eine vertikal nach oben geöffnete Düse. Der Prozess der Blasenbildung kann durch eine Vielzahl an Variationen zusätzlich manipuliert werden, von denen an dieser Stelle einige Beispiele exemplarisch aufgezählt werden sollen:

- Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen
- Gezielte Schwankungen der Gaszufuhr
- Konvektive Strömungen in der Flüssigkeit
- Wärme- und Stofftransportprozesse
(unter Beteiligung chemischer Reaktionen, gelöster Gase oder bei Verdampfung)
- Größe der Gravitationskonstante
- Orientierung der Kapillare zum Gravitationsfeld
- Zugabe von Partikeln
- Wirkung eines externen Schallfeldes
- Räumliche Begrenzung der Blasenbildung
- Form und Abmessungen des Auslasskanals

Das Wirken und die Einflussstärke der einzelnen Parameter auf den Prozess der Blasenbildung werden in der Literatur häufig recht kontrovers diskutiert. Dies deutet bereits darauf hin, dass selbst leichte Änderungen am Aufbau oder am untersuchten System – die vordergründig

nicht unbedingt zu erkennen sein müssen – das Prozessergebnis spürbar beeinflussen können. Zirkulierende Ausgleichsströmungen in der Flüssigkeit beispielsweise, die in komplizierter Weise von den geometrischen Abmessungen des Flüssigkeitsbehälters oder der Ausführungsform der Düse beeinflusst sind, können zum Teil in erheblichem Maße an der Blasenbildung an Öffnungen beteiligt sein. So wurde gezeigt, dass ein unterhalb der Düse angebrachter Ring zur hydrodynamischen Abschirmung der Öffnung die Blasenbildungsfrequenz deutlich senken kann, wenn der Ringdurchmesser den eineinhalbfachen Durchmesser der gebildeten Blasen übersteigt [Davidson et al. 1960a].

Regimes der Blasenbildung an einer Kapillaröffnung

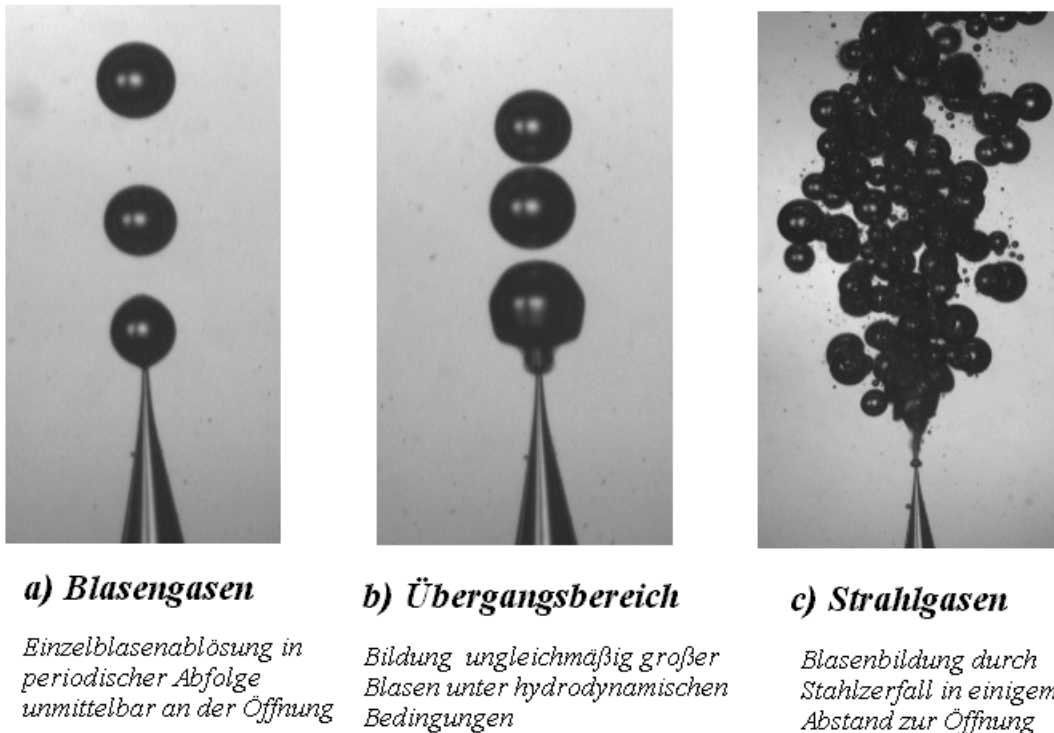


Abbildung 2.3.2–1: Bei der Begasung einer Flüssigkeit durch eine Düse lassen sich in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Gaseintrages verschiedene hydrodynamische Regime unterscheiden. Im Bereich geringer Gaszufuhr lösen sich von der Öffnung stets Einzelblasen ab, während bei hohen Düsengeschwindigkeiten der in die Flüssigkeit eindringende Strahl aufgrund der hydrodynamischen Instabilität zerfällt, wobei nun Gasblasen in einiger Entfernung zur Düse aus dem Strahl abgetrennt werden. Eine klare Unterscheidung der Regime des Blasengases mit der Ablösung von Einzelblasen meist ähnlicher Größe vom Strahlgas mit der Entstehung von deutlich größenvarianten Blasen ist im mittleren Durchflussbereich z. T. nicht immer eindeutig zu treffen, da am Prozess der Blasenentstehung eine Vielzahl an Parametern beteiligt ist.

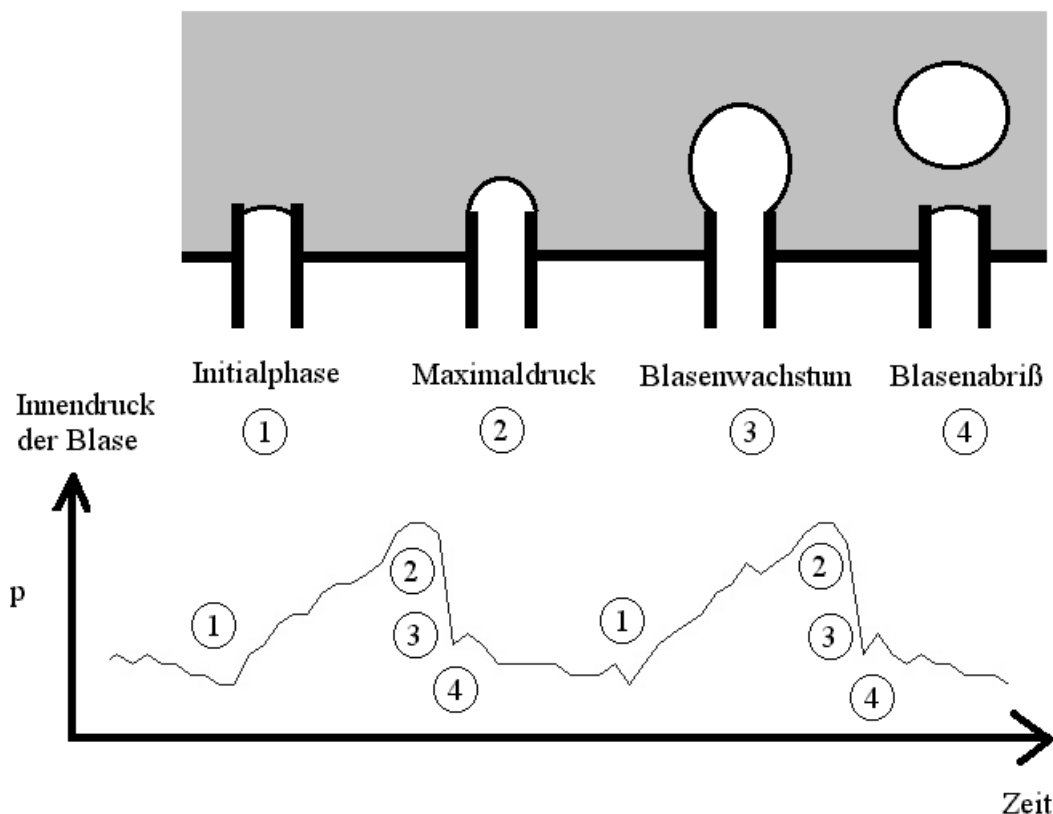
Beim Prozess der Flüssigkeitsbegasung lassen sich zwei Arten der Blasenentstehung unterscheiden, das Blasengas (engl. bubble formation) sowie das Strahlgas (engl. jet formation). Einhergehend mit der Variation des Gasdurchsatzes verändert sich die Charakteristik des Blasenbildungsprozesses. Bei geringem und mäßigem Gasdurchfluss werden an einer Öffnung aufeinander folgend Einzelblasen durch Abriss von der Düse gebildet, wohingegen sich bei hohen Volumenströmen ein Gasstrahl ausbildet, der instabil wird und schließlich an seiner Kuppe in unterschiedlich große Gasvolumina zerfällt [Ruff 1972]. Die Größe der gebildeten Blasen und insbesondere die Breite der Blasengrößenverteilung sind für beide Prozesse sehr unterschiedlich [Ruff 1974]. Der Übergang zwischen den Regimen ist meist keineswegs scharf, sondern verläuft zumeist fließend. Er war Bestandteil vieler Untersuchungen, da sich durch die andersartige Weise der Blasenbildung grundlegende Parameter und funktionale Abhängigkeiten, z. B. in Blasensäulenreaktoren, wesentlich ändern [Siemes 1954].

Der Prozess des Blasengasens an einer Öffnung lässt eine Klassifizierung in weitere hydrodynamische Regime der Blasenbildung zu, wobei auch hier die Übergänge zwischen diesen nicht immer sehr scharf erfolgen und vom jeweiligen Aufbau und den physikalischen Eigenschaften des Systems bestimmt werden. So unterscheiden McCann et al. mit steigendem Gas-eintrag das (quasi-)statische, das dynamische sowie das turbulente Blasenbildungsregime [McCann et al. 1971].

2.3.3 Allgemeine Phänomenologie des Blasenbildungsprozesses

Die Blasenbildung an einer Öffnung ist stets von Druckschwankungen in der Gaszufuhr begleitet, die insbesondere die Blasenbildung an kleineren Düsen und geringeren Durchflussraten deutlich beeinflusst. Die auftretenden Druckoszillationen haben sehr oft eine sehr charakteristische Form, wie sie schematisch in Zeichnung 2.3.3-1 dargestellt ist.

Druckoszillationen bei der Blasenbildung an einer Kapillare



Zeichnung 2.3.3-1: Die Entstehung von Blasen an einer Öffnung wird von charakteristischen Schwankungen des Druckes (Anm. und in diesem Zusammenhang von einem zeitabhängigen Volumeneintrag [Mamur et al. 1976]) begleitet. Mit dem Beginn des Blasenwachstums steigt der Druck in der Gaszufuhr stetig bis auf ein Maximum an, an dessen Punkt die Oberfläche der entstehenden Blase eine maximale Krümmung aufweist. Mit dem weiteren Wachstum der Blase fällt der Krümmungsradius und der Druck des Gases bis zum Zeitpunkt des Blasenabrisses stark ab und erreicht einen minimalen Wert [Dukhin et al. 1996]. Die Abbildung zeigt eine schematische Darstellung der Blasenbildungsphasen in Kombination mit einer skalenfrei aufgetragenen Messung des Druckes beim Lufteintrag in ein wassergefülltes Becken durch eine 1 mm- Kapillare.

Die Blasenbildung an einer Öffnung setzt ein, wenn der Druck des Gases in der Düse die Summe aus dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeit und dem Kapillardruck übersteigt. Zu diesem Zeitpunkt ist der Druck am Ort des Gasaustrittes maximal. Während des Wachstums der Blase steigt der Blasen-schwerpunkt in der Flüssigkeit auf, wodurch vom Blaseninneren ein geringerer hydrostatischer Druck der überdeckenden Flüssigkeit kompensiert werden

muss. Gleichzeitig sinkt mit ansteigendem Krümmungsradius der Oberfläche der Kapillardruck der anwachsenden Blase. Mit zunehmender Blasengröße fällt demnach der von der Gaszufuhr zu kompensierende Druck, wobei am Druckminimum der Blasenabriss erfolgt. Nach dem Abriss steigt der Druck in der Zuleitung wieder auf seinem Ausgangswert zurück und vollendet damit den dynamischen Zyklus im Phasenraum von Druck und Zufluss [Ruzicka et al. 2000].

Aufgrund der kubischen Abhängigkeit des Blasenradius vom Volumeneintrag in die Blase steigt zu Beginn des Blasenwachstums der Blasenradius deutlich schneller als zu späteren Zeitpunkten des Blasenbildungsprozesses. In der Konsequenz wird sich mit fortschreitendem Zustrom der Blasenradius wesentlich langsamer ändern als in der Startphase der Blasenentstehung. Der Mechanismus der Blasenbildung lässt sich grob in zwei Stadien unterteilen, wobei auch hier Übergänge nicht immer scharf zu erkennen sein müssen [Siemes et al. 1956, Kumar et al. 1970].

Während der ersten Phase, dem Expansionsstadium, haftet die entstehende Blase an der Öffnung und wächst in der Flüssigkeit durch das einströmende Gas. Die Grenzfläche von Gas und Flüssigkeit wölbt sich über der Düse auf und nimmt dabei eine sphärische Gestalt an. Die in der Entstehung begriffene Gasblase bleibt zunächst noch an der Öffnung lokalisiert. In der zweiten Phase, dem Ablösestadium, wächst die Blase weiter, beginnt sich nun aber zunehmend von der Öffnung zu lösen. Während die Blase sich vom Bildungsort fortbewegt, bleibt sie weiterhin über einen rückwärtigen Gasschlauch, über den weiterhin Gas einströmt, mit dem Gasreservoir verbunden [Kumar et al. 1970, Ruff 1972]. Letztendlich wird die Form der Blase jedoch instabil, die Grenzfläche wird abgeschnürt, die Blase reißt (meist in der unmittelbaren Umgebung der Düsenöffnung) ab und löst sich damit irreversibel und in ihrer Endmasse vom Gaskontinuum ab.

Abschnürung und Ablösung einer Blase

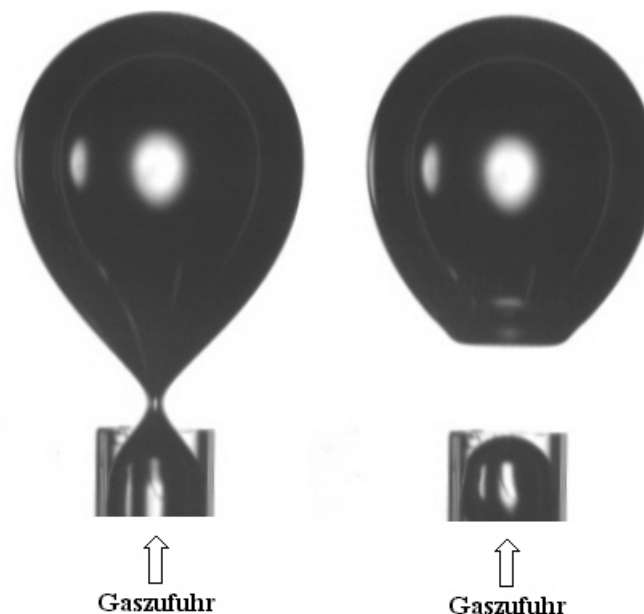
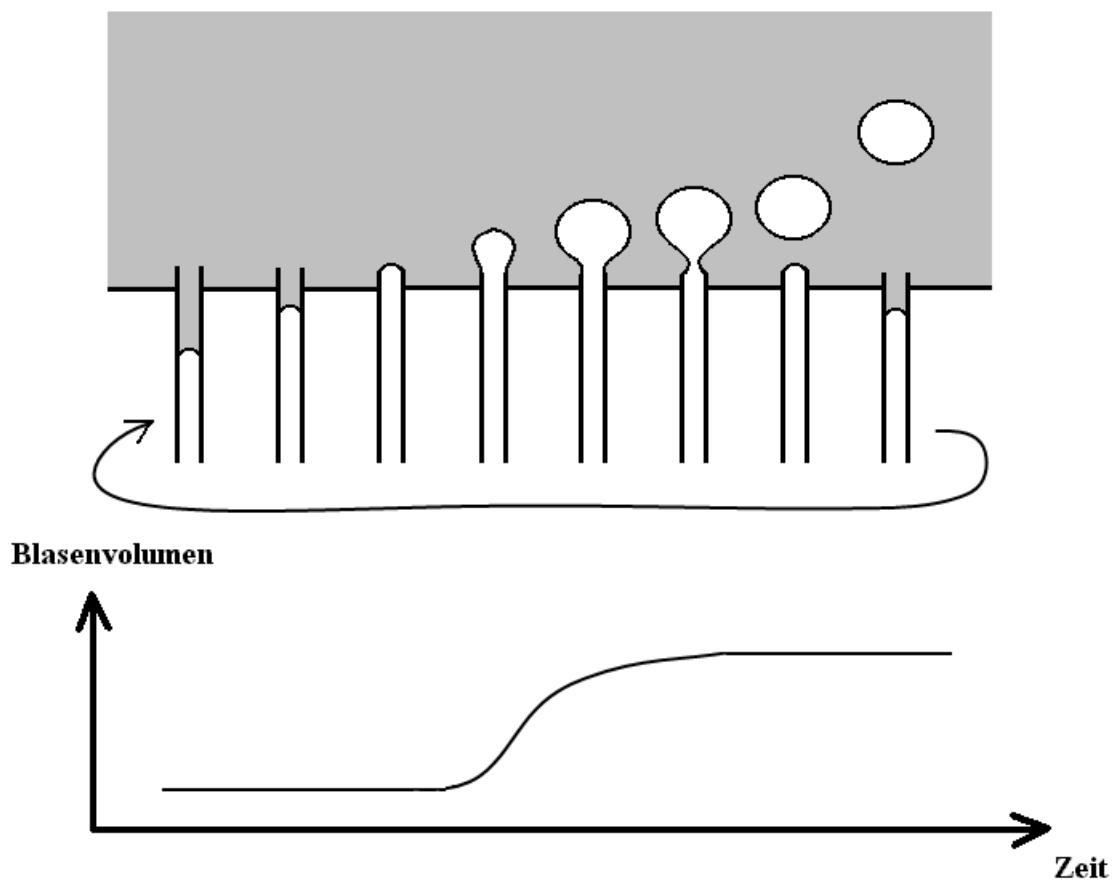


Abbildung 2.3.3 – 1: Der Abriss vom Kontinuum des Gaszustromes wird hydrodynamisch durch die instabile Blasenform initiiert, welche beim Gaseintrag durch eine Kapillaröffnung entsteht. Die anwachsende Blase wird rückwärtig in unmittelbarer Nähe zum Öffnungsrand abgeschnürt und damit irreversibel vom Gaskontinuum getrennt. Die neu gebildete Blase liegt nun als isolierter Gaseinschluss in der Flüssigkeit vor und nimmt im Folgenden eine an die jeweilig vorliegende, hydrodynamischen Situation adaptierte Form an. In einer ruhenden Flüssigkeit steigen daher z. B. kleine Gasblasen aufgrund der Oberflächenspannung kugelförmig auf.

Im Gegensatz zum – mehr oder weniger – kontinuierlichen Blasenwachstum muss der Blasenabriss selbst als ein irreversibles Ereignis betrachtet werden. Eingeleitet wird der Abriss durch die instabile Grenzflächengestalt der Blase, die während des Wachstumsprozesses entsteht. Der sich durch den Forttrieb der Blase im Blasenrücken an der Öffnung gebildete Gasschlauch hat eine geringere Grenzflächenkrümmung als der sphärische Kopf der Blase. Infolgedessen ist der kompensierende Druck im Blasenrücken geringer als im Frontbereich der Blase, was zu einer kompensierenden Flüssigkeitsströmung führt. In der Konsequenz wird der Gasschlauch eingeschnürt, wodurch der lokale Krümmungsradius sich weiter verkleinert bzw. sogar den Charakter seiner Krümmung invertieren kann. Diese hydrodynamische Instabilität führt letztendlich zum Blasenabriss, der wegen der Position der Engstelle der geringsten Grenzflächenkrümmung meist in unmittelbarer Nähe der Öffnung erfolgt [de Tezanos Pinto et al. 1997].

zyklischer Prozess der Einzelblasenentstehung an einer Kapillaröffnung



Zeichnung 2.3.3 – 2: In Analogie zu den Druckverhältnissen (vgl. Zeichnung 2.3.3 – 1) unterliegt im diskontinuierlichen Prozess der Blasenbildung der Volumeneintrag in die entstehende Blase in Abhängigkeit vom Bildungsstadium zeitlichen Variationen [Mamur et al. 1976]. Durch den Abfall des Blaseninnendruckes während der Vergrößerung der Krümmungsradien strömt zu späteren Zeitpunkten das Gas mit höherer Geschwindigkeit ein. Bedingt durch die Druckentspannung der anwachsenden Blase ist selbst unter Bedingungen eines konstanten Volumenstromes (vgl. Zeichnung 2.3.3 – 3) der Volumenzuwachs einer entstehenden Blase nicht linear. Der die Blasenablösung begleitende Druckabfall an der Begaservorrichtung kann insbesondere bei geringen Durchflussraten zu Kapillareffekten führen, die zu einem Eindringen von Flüssigkeit in die Öffnung führen.

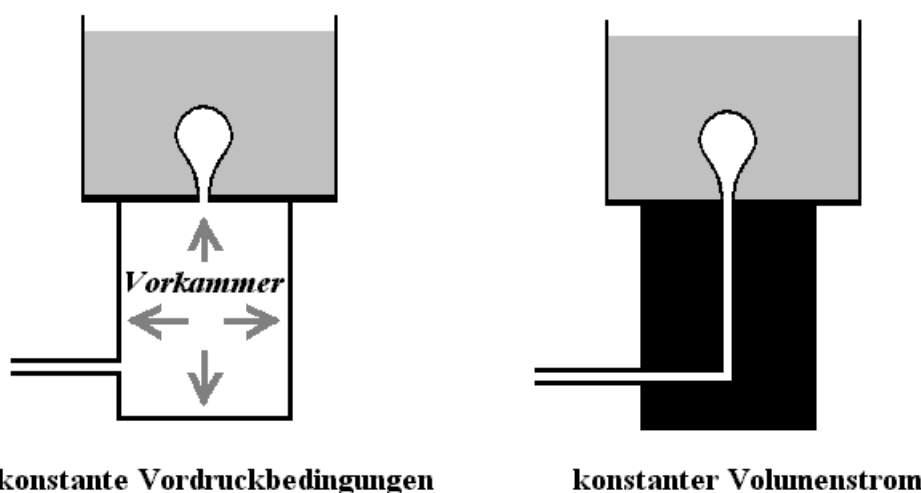
Mit dem plötzlichen Ablösen der Blase übersteigt der hydrostatische Druck an der Öffnung den vorhergehenden Wert. Im Zeitpunkt des Blasenabrisses ist der Druck im Gaszulauf minimal, was unter entsprechenden Bedingungen zum Nachfließen von Flüssigkeit in Richtung der Düse und in die Öffnung hinein führen kann [Kovalchuck et al. 1999]. Bei kleinen Öff-

nungen sind die auftretenden Druckdifferenzen besonders groß, und einhergehend mit der Kapillarwirkung von engen Öffnungen wird ein Flüssigkeitseintritt in die Düse gefördert. Die dabei auftretenden Benetzungs- und Entnetzungs Vorgänge verstärken in charakteristischer Weise die auftretenden Druckoszillationen, da jeweils vor Beginn der Bildung einer neuen Blase die angesaugte Flüssigkeit zunächst wieder aus der Düse getrieben werden muss. Bei einem ausreichend schnellen Wiederanstieg des Druckes im Gaszulauf, unterstützt durch ein geringes Reservoir einer kleinen Öffnung oder durch einen genügend starken Gasdurchfluss, kann der Flüssigkeitseintritt in die Öffnung verhindert werden [McCann et al. 1969, Zhang et al. 2000].

Je nach experimentellem Aufbau lassen sich bei der Blasenbildung durch Begasen zwei kapazitive Grenzfälle mit entsprechenden Zwischenbereichen unterscheiden: das Begasen bei konstanten Durchflussbedingungen und das Begasen bei konstantem Druck. Je nach den durch den Aufbau festgelegten Bedingungen unterscheiden sich die an der Öffnung entstehenden Blasen volumina und mit ihnen auch die Blasenbildungsfrequenzen [Davidson et al. 1960a, b, Clift et al. 1978].

Ein großer Druckabfall des einströmenden Gases in oder unmittelbar vor der Öffnung, gegen diesen die Druckschwankungen während der Blasenbildung klein bleiben, gewährleistet, dass der Volumenstrom während des gesamten Prozesses der Blasenbildung näherungsweise konstant bleibt. Erreicht werden kann ein solcher Zustand beispielsweise durch eine Gaszuleitung mittels einer längeren Kapillare. Ein größeres Vorkammervolumen mit kurzer Gaszuleitung hingegen stellt sicher, dass die Blasenbildung bei konstantem Druck abläuft, da die Öffnung in diesem Fall in unmittelbarem Kontakt mit einem genügend großem Gaspuffer steht, welcher das Aufkommen von Druckschwankungen bei der Ablösung von Blasen verhindert. Wegen der charakteristischen Schwankungen des Kapillargegendruckes der sich bildenden Blase wird auch unter Bedingungen eines konstanten Vordruckes in der Zuführung der Gaszufluss im Zeitraum des Blasenwachstums schwanken.

Grenzbedingungen für konstanten Gaszustrom oder konstanten Vordruck



Zeichnung 2.3.3–3: Der Prozess der Blasenbildung, insbesondere die gebildeten Blasengrößen, die Blasenbildungszeiten und die Charakteristik der Blasengrößenverteilungen unterscheiden sich, mit dem dynamischen Wechselspiel von Druck und Volumenstrom an der Öffnung, welches durch den jeweiligen Aufbau und die herrschenden Betriebsbedingungen festgelegt werden. Als Grenzfälle realer Situationen lassen sich die Bedingungen eines konstanten Volumenstromes (Anm. realisiert durch eine Gaszuführung mit einer langen Kapillare, durch welche ein hoher Druckabfall an der Austrittsöffnung einen konstanten Gasdurchsatz gewährleistet) und die Bedingungen eines konstanten Druckabfalls (Anm. realisiert durch ein großes Vorkammervolumen und einen schmalwandigen Durchbruch) unterscheiden.

Da während des schnellen Anstiegs des Blasendurchmessers im Anfangsstadium des Blasenwachstums bereits in einer frühen Phase der Blasenbildung nahezu der minimale Krümmungsradius erreicht wird, übersteigt der Gaseintrag bei konstanten Druckbedingungen den Volumenstrom bei konstanter Limitierung des Gasdurchflusses. Insbesondere im Ablösestadium wird unter konstanten Druckbedingungen so im gleichen Zeitraum mehr Gas in die Blase eingelassen, als es unter konstanten Durchflussbedingungen möglich ist. Für hohe Durchflussraten gleichen sich die Blasenvolumina jedoch asymptotisch an [Davidson et al. 1960b].

Für reale Bedingungen, bei denen die Blasenbildung zwischen den Grenzbedingungen eines konstanten Volumenstromes bzw. eines konstanten Druckes stattfindet, muss das Vorkammervolumen und die Geometrie des Gaszuflusses mit berücksichtigt werden. Die Größe der gebildeten Blasen liegt zwischen den zu erwartenden Werten der beiden Grenzfälle [Clift et al. 1978].

2.3.4 Modellierung des Blasenbildung an Öffnungen

Die derzeit allgemein akzeptierten Modellvorstellungen zur Blasenbildung beim Blasengasen an einer Öffnung basieren meist auf Zwei- [Siemes et al. 1956, Kumar et al. 1970, Ramakrishnan et al. 1969], nur gelegentlich auf Ein- [Davidson et al. 1960, Chuang et al. 1970] und nur ganz selten Mehrstufenmechanismen [Sullivan et al. 1964].

Wegen der Komplexität des Blasenbildungsprozesses sind die in der Literatur verfügbaren Modelle in der Regel nur unter eingeschränkten Bedingungen gültig. Die folgende Übersicht gibt eine verallgemeinerte Aufzählung möglicher offen oder stillschweigend getätigter Limitationen [Davidson et al. 1960a, Ruff 1972, Clift et al. 1978, Tan et al. 2000]:

- Die Blasengestalt ist während des Bildungsprozesses sphäroid und starr.
- Die Kraftbalancegleichungen und die betrachteten Zeitpunkte oder Ereignissequenzen erfolgen unter willkürlichen Annahmen.
- Der Fließwiderstand der Blase, der Massenzufluss und die kinetische Energie der Blase werden vernachlässigt.
- Die Anwesenheit weiterer Blasen in der Flüssigkeit hat keinen Einfluss auf den Prozess der Blasenbildung.
- Abhängigkeiten von der Vorgeschichte der Prozessbedingungen werden nicht berücksichtigt, obwohl insbesondere Sogwirkungen und Nachlaufströmungen starken Einfluss auf nachfolgende Blasen ausüben können.
- Die Düsenöffnung ist vollständig von der Flüssigkeit benetzt.
- Die Grenzflächenspannkraft und der Kontaktwinkel werden als invariant angesehen und mit ihren Gleichgewichtswerten angesetzt.
- Blasenexpansion und Blasenbewegung erfolgen in Auftriebsrichtung.
- Der Innendruck der Blase ist ortsunabhängig und entspricht dem mittleren Flüssigkeitsdruck an der Grenzfläche.
- Die Flüssigkeit in der Umgebung der Blase ist inkompressibel und von unbegrenzter Ausdehnung.
- Der Gaszustrom ist adiabatisch.

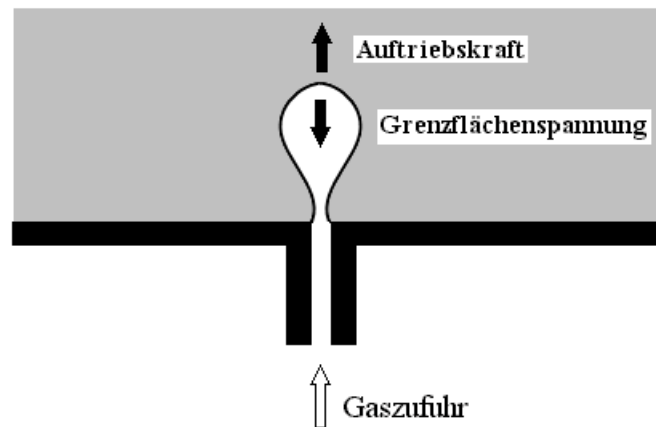
Eine Vielzahl von Modellen wurde vorrangig entwickelt, um den Blasenbildungsprozess an Düsen in Hinblick auf die gebildeten Blasenvolumen und die zugehörigen Blasenbildungszeiten zu beschreiben [Davidson et al. 1960b, Clift et al. 1978]. Viele (ältere) Modelle gehen von einem sphärischen Wachstum und vorwiegend translatorischen Bewegungen aus, die durch Kräftegleichgewichte an der entstehenden Blase hervorgerufen werden [Ruff 1972, Tan et al. 1986].

Bei geringem Gaseintrag hängt das Blasenvolumen prinzipiell von den Fluideigenschaften und der Düsengeometrie ab [Wraith 1971]. In Gleichgewichtsnähe und in ruhender Flüssigkeit wirken auf die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit effektiv vorrangig die Auftriebskraft und die Grenzflächenspannkraft [Ramakrishnan et al. 1969, Drogaris 1983]:

- Auftriebskraft : $F_{\text{Auftrieb}} = V_{\text{Blase}} \cdot g \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}})$
- Grenzflächenspannkraft: $F_{\text{Oberflächenspannung}} = \pi \cdot \sigma \cdot d_{\text{Öffnung}} \cdot \cos \varphi$

Unter Gleichgewichtsbedingungen unterstützt lediglich die Auftriebskraft die Ablösung der Blasen von der Öffnung, wohingegen die Grenzflächenspannkraft bzw. Haftkraft dieser entgegenwirkt [Ruff 1976].

Kräftegleichgewicht bei Blasenablösung



Zeichnung 2.3.4 – 1: Der Zeitpunkt des Blasenabrisses determiniert das Blasenvolumen und damit die Größe der an einer Öffnung entstehenden Blase. Unter der Annahme der schnellen Einstellung von Kräftegleichgewichten lässt sich der Prozess der dynamischen Blasenbildung modellhaft beschreiben. Im Falle einer sehr geringen Rate des Gaseintrages, (Anm. bei der Blasenbildung unter quasi-statischen Gleichgewichtsbedingungen) dominieren den Blasenbildungsprozess die blasenablösende Auftriebskraft und die den Oberflächenzusammenhalt aufrechterhaltende Grenzflächenspannkraft [Ruff 1976]. Durch die volumenbezogen unterschiedlich starke Nichtlinearität der resultierenden Kraftbeiträge wird mit wachsendem Blasenvolumen die Grenzsituation eines Ausgleiches der Kräfte erreicht bzw. zu Gunsten der Blasenablösung überschritten, wodurch die entstehende Blase eine Fortbeschleunigung von der Öffnung erfährt und folglich beim Überschreiten des Kräftegleichgewichtes von der Düse abreißt. Für die Situation der Blasenentstehung unter dynamischen Bedingungen (Anm. bei höheren Geschwindigkeiten des Gaseintrages) werden – je nach Situation und Modellansatz – für die Beschreibung weitere Kräfte berücksichtigt bzw. andere Abrissbedingungen festgelegt.

Mit steigendem Gaseintrag werden in zunehmender Weise hydrodynamische Kräfte an der Blasenbildung beteiligt. Mehrere Autoren erweitern und spezifizieren den obigen Ansatz unter Berücksichtigung weiterer Kräfte für den Fall der dynamischen Blasenbildung [Kumar et al. 1970, Kim et al. 1994, Pais et al. 1998, Snabre et al. 1998]. Es sind dies:

- die Reibungskraft: $F_{\text{Reibung}} = 6\pi \cdot \eta_{\text{Flüssigkeit}} \cdot r_{\text{Blase}} \cdot u_{\text{Blase}} \quad (\text{Gl. 2.3.4-1})$
- die Impulserhaltungskraft: $F_{\text{Impuls}} = \rho_{\text{Gas}} \cdot \left(\frac{Q_{\text{Gas}}^2}{\pi/4 \cdot d_{\text{Öffnung}}^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.3.4-2})$
- die Druckkraft: $F_{\text{Druck}} = A \cdot (p_{\text{Gas}} - p_{\text{Flüssigkeit}}) \quad (\text{Gl. 2.3.4-3})$
(Anm. mit $A = \pi/4 \cdot d_{\text{Blase}}^2$ für eine kugelförmige Blase)

- die Trägheitskraft:

$$F_{\text{Trägheit}} = d/dt (M \cdot u_{\text{Blase}}) = \frac{Q^2 \cdot (\alpha \cdot \rho_{\text{Flüssigkeit}} + \rho_{\text{Gas}}) \cdot V^{-2/3}}{12\pi \cdot (\frac{3}{4}\pi)^{2/3}} \quad (\text{Gl. 2.3.4-4})$$

mit $\frac{1}{2} < \alpha < \frac{11}{16}$

Der Koeffizient der virtuellen Masse beträgt $\frac{1}{2}$ für eine Kugel in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit und $\frac{11}{16}$ für eine sich senkrecht zu einer Wand bewegenden Kugel [Kim et al. 1994, Sabre et al. 1998]. In den meisten Publikationen zu diesem Thema wird daher letzterer Wert angesetzt. Die virtuelle Masse M ergibt sich somit aus der Summe der Gasmasse der Blase und der Masse der umgebenden Flüssigkeit des $\frac{11}{16}$ Teil des Blasen Volumens [Lamb 1932, Davidson et al. 1960a, Ramakrishnan et al. 1969]. Dieser Wert basiert jedoch auf idealisierten, hydrodynamischen Vorstellungen und stellt so für die Betrachtung nicht-sphärischer Blasenformen lediglich einen Näherungswert dar [Chuang et al. 1970, Marmur et al. 1976, Loubiere et al. 2003].

- und die Strömungswiderstandskraft:

$$F_{\text{Strömungswiders tan d}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{u_{\text{eff}}}{|u_{\text{eff}}|} \right) \cdot C_w \cdot \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot u_{\text{effektiv}}^2 \cdot A_{\text{effektiv}} \quad (\text{Gl. 2.3.4-5})$$

mit $A_{\text{effektiv}} = \pi/4 \cdot d_{\text{Blase}}^2$ für eine frei anströmbare Kugelblase.

Der Strömungswiderstand einer Blase kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. Zum einen bewegt sich die Blase während ihres Bildungsprozesses von der Öffnung weg (vgl. Zeichnung 2.3.3-2 und Zeichnung 2.3.4-1). Im Falle einer ruhenden Flüssigkeit gilt dann:

$u_{\text{effektiv}} = u_{\text{Blase}}$. Wenn eine Flüssigkeitsströmung am Blasenabriss beteiligt (vgl. Zeichnung 2.3.7.3.2-1 und Zeichnung 2.3.7.3.2-2) ist gilt näherungsweise [Gosh et al. 1989b]:

$u_{\text{effektiv}} = u_{\text{relativ}}$. Es kann aber auch der Strömungswiderstand der durch die Wirbelschleppe der vorhergehenden Blase hervorgerufenen Strömung den Blasenabriss fördern. Für diesen Beitrag ist zu berücksichtigen, dass im Mittel die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Blasenabstandes proportional zu einem Exponentialterm von $-\frac{2}{3}$ sinkt [Zhang et al. 2001]. Es gilt:

$$F_{\text{Strömungswiders tan d}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{u_{\text{eff}}}{|u_{\text{eff}}|} \right) \cdot C_w \cdot \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot A_{\text{effektiv}} \cdot (u_{\text{Blase}} - u_{\text{Wirbel}}) \cdot |u_{\text{Blase}} - u_{\text{Wirbel}}| \quad (\text{Gl. 2.3.4-6})$$

6)

wobei die mittlere Geschwindigkeit der Wirbelschleppe der vorhergehenden Blase 1 mit der nachfolgend gebildeten Blase 2 durch folgenden Ansatz [Zhang et al. 2001]:

$$u_{\text{Wirbel}} = u_{\text{Blase 1}} \cdot \left(\frac{r_{\text{Blase 1}}}{a_{\text{Blasenrand Blase 1, Blasenzentrum Blase 2}}} \right)^{2/3} \text{ abgeschätzt werden kann.}$$

Für den Strömungswiderstandsbeiwert werden je nach betrachtetem System verschiedene Näherungen angesetzt, die an die speziellen hydrodynamischen Situationen angepasst werden müssen. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Phasengrenzfläche als beweglich (Hadamard-Rybyzski- Bedingungen [Batchelor 1967, Brauer 1971]) oder als starr (Stokes- Bedingungen [Chuang et al. 1970, Ruff 1972]) angenommen werden kann [Nahra et al. 2000, 2003]. Der Widerstandsbeiwert variiert dabei in Abhängigkeit der Re- Zahl der Strömungssituation. In einem räumlich beschränkten System wird der Widerstandsbeiwert darüber hinaus stark durch den Einfluss von Randeffekten variieren, insbesondere wenn der Blasendurchmesser in den Bereich des Rohrdurchmessers fällt [Clift et al. 1978, Kim et al. 1994].

Die zusätzliche Berücksichtigung dynamischer Kräfte wird immer dann notwendig, wenn vom einfachen Fall statischer Blasenbildung in ruhender Lösung nicht mehr ausgegangen werden kann.

Während die Grenzflächenspannkraft, die Reibungskraft und zunächst auch die Trägheitskraft dafür verantwortlich sind, dass die Blase an der Öffnung lokalisiert bleibt, sind die Auftriebskraft und die Impulserhaltungskraft bestrebt, die Blasenablösung einzuleiten. Der Strömungswiderstand wirkt je nach relativer Strömungsrichtung entweder lokalisierend oder auch blasenablösend.

Am Ende des Blasenbildungsprozesses steht der Blasenabriss. Die entstandene Blase wird irreversibel vom Gaskontinuum getrennt. Das eingeschlossene Gasvolumen der Blase ist mit dem Zeitpunkt der Ablösung festgelegt. Für die modellhafte Beschreibung des Blasenbildungsprozesses, wird es folglich notwendig, ein geeignetes Kriterium für den Zeitpunkt des Blasenabrisses festzulegen. Als Abrissbedingung definieren z. B. Kumar et al. [Kumar et al. 1970] den Augenblick, an dem der Schwerpunkt der Blase im Abstand des angenommenen Kugelradius zur Öffnung steht. Als Stabilitätskriterium wird das Gleichgewicht der einbezogenen Kräfte analysiert, wobei im jeweiligen Moment des Blasenabrisses das Kräftegleichgewicht zur Blasenablösung hin kippt, d. h. im kritischen Zeitpunkt identisch mit Null wird [Zhang et al. 2001].

Die vorgestellten Modelle zur Bestimmung der Blasengrößen beim Prozess der Blasenablösung an Öffnungen basieren auf der Aufstellung von Bilanzgleichungen der beteiligten Kräfte. Es werden lediglich Aussagen den Moment über den Blasenabriss und nichts aber über die allgemeine Dynamik des Blasenwachstums oder die spezielle Charakteristik der instabilen Situation abgeleitet. Nur indirekt, nämlich aus dem Zusammenhang der Durchflussdaten mit den gebildeten Blasengrößen, lassen sich aus diesen Gleichungen überhaupt Aussagen über den zeitlichen Ablauf der Blasenbildung extrahieren.

Neuere Ansätze zur modellhaften Beschreibung der Dynamik der Blasenbildung basieren auf dynamischen Berechnungen der Grenzflächentopologie mittels numerischer Methoden. Es wird nicht mehr von beteiligten Kräften ausgehend argumentiert, sondern die Gestalt der entstehenden Blase basierend, auf der Kapillaritätstheorie modelliert [Siemes 1954]. Eine Blase kann als Gaseinschluss betrachtet werden, bei dem jeder Punkt der Grenzfläche das Druckfeld der umgebenden Flüssigkeit repräsentiert [de Tezanos Pinto et al. 1997]. Im Allgemeinen wird die Blasengrenzfläche und die umgebenen Regionen in einzelne Elemente oder Zellen zerlegt und deren räumliche Bewegung numerisch und zeitdiskret berechnet [Tan et al. 1986, Li et al. 2002].

Vereinfachend wird bei der Berechnung meist eine Rotationssymmetrie der entstehenden Blase angesetzt, wobei sich die Blasenform aus den lokalen Werten der Hauptkrümmungsradien ergibt. Auf diese Weise bleibt die Modellierung der Blasenbildung nicht auf die Kugelsymmetrie beschränkt und kann als zweidimensionale Problemstellung gelöst werden [Loubiere et al. 2003].

Die Blasenoberfläche wird dabei durch eine zusammenhängende Anzahl Punkte im zweidimensionalen Phasenraum repräsentiert, denen je zwei Hauptkrümmungsradien zugeordnet werden [Li et al. 1998]. Die raumzeitliche Dynamik der Blasentopologie, gleichbedeutend mit der Verformung der Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, wird über die Trajektorien dieser Punkte charakterisiert, die sich aus der Berechnung der Druckbalancegleichungen ergeben [Tsuge et al. 1997b, Lee 1999].

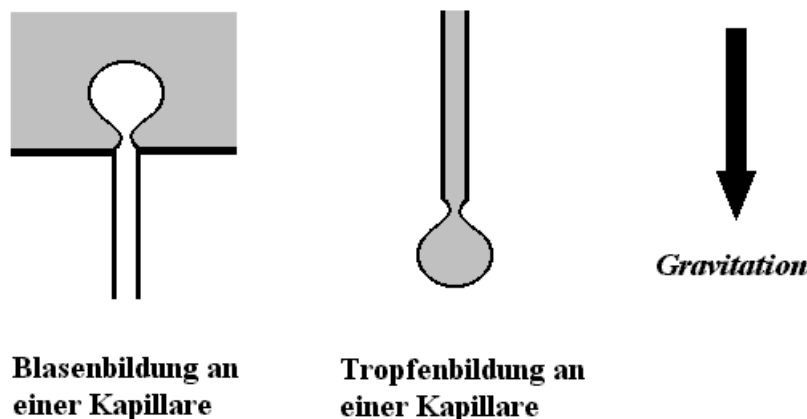
In der Folge muss bei geeigneter Wahl der Modellvoraussetzungen keine empirisches Kriterium für die Blasenablösung von der Öffnung gegeben werden, wodurch die sonst übliche, willkürliche Unterscheidung von Bildungsphasen vermieden werden kann [Tan et al. 1986]. Der Endpunkt der Modellierung – der Blasenabriss – wird durch das Schließen der Grenzflächenpunkte im Blasenrücken zu einer geschlossenen Kurve gesetzt [Marmur et al. 1976], wodurch im Gegensatz zur bisherigen Kräfteargumentationskette das – mehr oder weniger willkürliche – Setzen einer Abrissbedingung entfällt [Tsuge 1997b, Loubiere et al. 2003].

2.3.5 Blasenbildung unter quasi-statischen Bedingungen

Alle Blasen, die an einer Öffnung gebildet werden, entstehen grundsätzlich unter dynamischen Bedingungen. Trotzdem ist es hilfreich, zunächst die Blasenbildung unter Gleichgewichtsbedingungen zu betrachten. Unter oben aufgeführten Einschränkungen werden Kräftebalancegleichungen aufgestellt, die die Bildung von Blasen durch Blasenabriss beschreiben.

Der Prozess der Blasenbildung in einem Fluid ist der Situation der Tropfenbildung sehr ähnlich [Davidson et al. 1960b], solange die Kompressibilität des Gases vernachlässigt werden kann. Hängende Flüssigkeitstropfen und entstehende Gasblasen zeigen in gleichen Medien eine sehr ähnliche Grenzflächengestalt [Siemes 1954]. Der Dichteunterschied zwischen Gasphase und flüssiger Phase und die Orientierung der Gravitationskraft sind beiden Vorgängen zwar identisch, selbstverständlich laufen jedoch die beiden Prozesse in komplementäre Richtungen zur Gravitationsachse ab.

Vergleich Blasenentstehung und Tropfenbildung



Zeichnung 2.3.5 – 1: Die zu beobachtenden Grenzflächenformen und die Physik der Dispersion durch die irreversible Ablösung einzelner Einschlüsse in der kontinuierlichen Phase des anderen Mediums ähneln sich bei der Tropfenbildung und der Blasenentstehung in einem hohen Ausmaß, so dass beide Prozesse oft phänomenologisch verglichen werden. Die Analogie beider Prozesse beruht u. a. auf der formgebenden Wirkung der Oberflächenspannung und Abrissförderung durch die Gravitation. Trotz offensichtlicher Gemeinsamkeiten bleiben aber qualitative Unterschiede bestehen, insbesondere wenn, wie das Beispiel der Blasen- und Tropfenentstehung in den hier untersuchten Mikromischern zeigen wird, die Kompressibilität der Gasphase Einfluss erhält und zudem in Mikrosystemen die Gravitation als Parameter irrelevant wird.

Im quasistatischen Fall der Blasenbildung bei sehr geringem Gaseintrag können dynamische Kräfte noch vernachlässigt werden. Das Kräftegleichgewicht zwischen Auftriebskraft und Grenzflächenspannkraft wird mit anwachsendem Blasenvolumen invertiert, d. h. ab einer kritischen Blasengröße übersteigt die Auftriebskraft die Grenzflächenspannkraft, wodurch die entstehende Blase im Gravitationsfeld von der Öffnung weg beschleunigt wird.

Die Größe der sich unter Gleichgewichtsbedingungen ablösenden Blase (vgl. Zeichnung 2.3.4–1) ergibt damit sich aus der Umkehr des Kräftegleichgewichtes am kritischen Punkt [McCann et al. 1971, Kim et al. 1994]:

$$F_{\text{Auftrieb}} = F_{\text{Grenzflächenspannung}} \quad (\text{Gl. 2.3.5–1})$$

$$g \cdot V_{\text{Blase}} \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}}) = \pi \cdot \sigma \cdot d_{\text{Öffnung}} \quad (\text{Gl. 2.3.5–2})$$

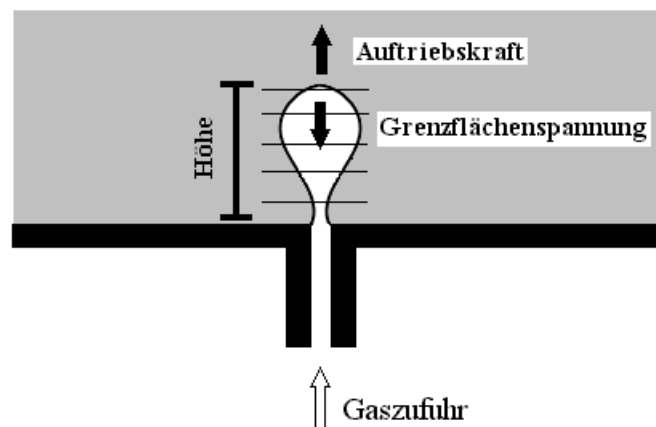
Mit einer Vergrößerung des Blasenvolumens wächst die Auftriebskraft der Blase, wobei gleichzeitig mit steigendem Radius aber auch die entgegengesetzt wirkende Grenzflächen­spannkraft steigt. Wegen der kubischen Abhängigkeit des Auftriebes vom Blasenradius wird die der Auftriebskraft entgegen wirkende Widerstandskraft irgendwann überkompensiert, d. h., die Blase wird von der Öffnung weg beschleunigt. Unter der Annahme eines Gleichgewichtsvorganges werden, sobald die Auftriebskraft die rückwirkenden Kräfte übersteigt, Blasen immer des gleichen Volumens separiert.

Für eine kugelsymmetrische Blase ergibt sich mit $V = 1/6\pi \cdot d_{\text{Blase}}^3$ folgender Zusammenhang für die statische Balance [McCann et al. 1970, Drogaris 1983]:

$$d_{\text{Blase}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \sigma \cdot d_{\text{Öffnung}}}{g \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}})}} \quad (\text{Gl. 2.3.5–3})$$

Demnach werden im Falle eines statischen Kräftegleichgewichtes an einer Öffnung, abhängig von den Fluideigenschaften und dem Öffnungsdurchmesser, ausschließlich Blasen von stets identischer Größe gebildet. Die Extrapolation auf den Bereich geringer Gasdurchflüsse lässt erwarten, dass die Blasenbildungsfrequenz in diesem Bereich proportional mit der Zu­ström­geschwindigkeit des Gases ansteigt.

Betrachtung der Blasenform durch horizontale Schnitte



Zeichnung 2.3.5–2: Zu jedem betrachteten Zeitpunkt werden die Details der aktuellen Blasenform durch die Oberflächenspannung und die Kombination der jeweiligen, hydrodynamischen Vergangenheit und der situativen, lokalen Druckverhältnisse in der Grenzflächen­umgebung festgelegt. Eine Ursache der Gestaltmodifikation an einer Öffnung entstehender Blasen liegt in der Höhenabhängigkeit des hydrodynamischen Staudruckes, der lokal auf die Blasenoberfläche wirkt. Durch die ortsabhängige Variabilität der Druckverhältnisse wird die Form der Blase (Anm. auch unter Quasi-Gleichgewichtsbedingungen) vom Ideal einer oberflächenminimalen Kugel abweichen und neigt zu einer länglichen, tropfenförmigen Gestalt. Die Berücksichtigung hydrodynamischer Details, z. B. des Höhenprofils der Druckverhältnisse, führen zu einer realistischeren Beschreibung der Beobachtungen und in der Regel zu präziseren Vorhersagen von Modellen zur Blasenentstehung, wenn auch diese Vorteile oft mit einem gesteigerten Rechenaufwand erkauft werden müssen.

Eine verfeinerte Aufstellung der statischen Kraftbilanz beschreibt die momentane Situation der entstehenden Blasen in horizontalen Ebenen – und nicht nur, wie oben dargestellt, im Kräftegleichgewicht unmittelbar am Austritt der Düse. Die lokale Kraftbilanzgleichung lautet für diesen Fall [Lubetkin 1994]:

$$F_{\text{Grenzflächenspannung}} = F_{\text{Auftrieb}} + F_{\text{Staudruck}} \quad (\text{Gl. 2.3.5-4})$$

$$2\pi\sigma \cdot r_{\text{horizontal}} \cdot \sin(\omega) = V_{\text{Blase}} \cdot g \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}}) + \pi \cdot r_{\text{horizontal}} \cdot \Delta p_{\text{statisch}} \quad (\text{Gl. 2.3.5-5})$$

wobei $r_{\text{horizontal}}$ den Horizontalabstand zum Blasenmittelpunkt darstellt und die Druckdifferenz Δp zwischen Gas und Flüssigkeit in jedem Ort der Grenzfläche in der jeweiligen Tiefe

$h_{\text{Flüssigkeit}}$ gemäß: $\Delta p = 2\sigma / r_{\text{Scheitelpunkt}} + h_{\text{Flüssigkeit}} \cdot g \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}})$ lokal durch den Innen-

druck der Blase ausgeglichen werden muss. Für eine gekrümmte Oberfläche gilt allgemein für zwei orthogonale Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 die Laplace- Gleichung:

$$\Delta p = \sigma \cdot (1/R_1 + 1/R_2) \quad [\text{Landau et al. 1991}].$$

Aus diesem Ansatz kann folgender Zusammenhang abgeleitet werden, welcher tiefenabhängig die möglichen Blasenformen im Kräftegleichgewicht beschreibt [Lubetkin 1994]:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{\sin(\omega)}{r_{\text{horizontal}}} = \frac{h_{\text{Flüssigkeit}} \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}}) \cdot g}{\sigma} + \frac{2}{r_{\text{Scheitelpunkt}}} \quad (\text{Gl. 2.3.5-6})$$

Die für quasistatischen Bedingungen für begaste Flüssigkeiten [Clift et al. 1978] abgeleiteten Zusammenhänge gelten im Prinzip ebenfalls für Dampfblasen [Fritz 1935, van Helden et al. 1995] oder Diffusionsgasblasen [Mori et al. 2001, Kang et al. 2002] bei der Blasenentstehung aus übersättigten Lösungen [Jones et al. 1999], auch wenn der Gaseintrag auf unterschiedliche Weise erfolgt. Durch den Ausdruck von Gleichung 2.3.5-3(6) wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem Öffnungsdurchmesser der Düse und der gebildeten Blasengröße aufgestellt. Die Viskosität der Lösung und weitere hydrodynamische Größen haben gemäß diesen Betrachtungen keinen Einfluss auf die gebildeten Blasengrößen.

2.3.6 Zeiten und Frequenzen der Blasenbildung

Neben den Blasengrößen bzw. den Blasenvolumina werden bei höherem Gaseintrag und schnellerer Blasenbildung die Frequenz der Blasenentstehung sowie der Zeitbedarf für die Blasenbildungsstadien interessant. Die mittlere Blasenbildungsfrequenz kann leicht mit aus Kenntnis der Durchflussgeschwindigkeit und dem mittleren Blasenvolumen ermittelt werden:

$\bar{f}_{\text{Blasenbildung}} = Q_{\text{Gas}} / \bar{V}_{\text{Blase}}$ Die Umstellung von Gleichung 2.3.5-2 ergibt für den dort betrachteten Bedingungen und eine kreisrunde Öffnungsform:

$$\bar{f}_{\text{Blasenbildung}} = \frac{Q_{\text{Gas}} \cdot g \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}})}{\pi \cdot d_{\text{Öffnung}}} \quad (\text{Gl. 2.3.6-1})$$

bzw. für den allgemeinen Fall einer kugelförmige Blase:

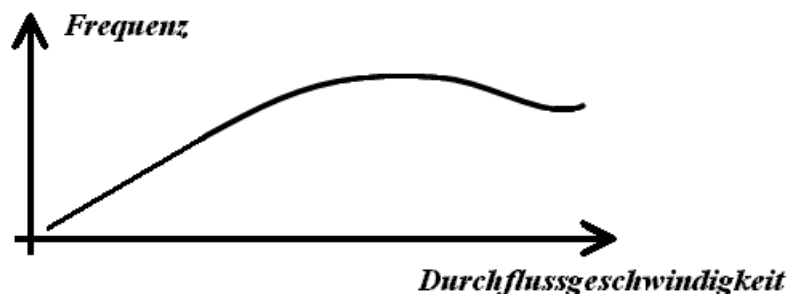
$$\bar{f}_{\text{Blasenbildung}} = \frac{3/4 \pi \cdot Q_{\text{Gas}}}{r_{\text{Blase}}^3} \quad (\text{Gl. 2.3.6-2})$$

Neben der Berechnung der Blasenbildungsfrequenz aus den Daten für Blasenvolumina und Durchflussgeschwindigkeiten können diese durch sehr verschiedenen Methoden: z. B. durch akustische [Remy et al. 1935], elektrische [Siemes 1956], über Druckschwankungen [Dukhin et al. 1996, Ruzicka et al. 1999] bzw. Lichtbrechung [Sundar et al. 1999, Tufaile et al. 2000a, 2000b] oder durch das Auszählen von Schaumblasen [Breitner 1942] experimentell ermittelt werden. Stroboskopische und photographische Methoden geben in diesem Zusammenhang

über die Frequenzinformation hinaus zusätzliche Informationen über den Prozess der Blasenbildung, wobei jedoch stroboskopische Messungen meist auf streng periodische Prozesse beschränkt bleiben.

Für niedrigviskose Flüssigkeiten (Wasser eingeschlossen) unterscheiden deshalb einige Autoren unter Berücksichtigung entsprechender Übergangsbereiche die Blasenbildung mit „konstantem Volumen“ bei geringen Gasdurchflussgeschwindigkeiten von der Blasenbildung bei „konstanter Frequenz“ bei hohem Gaseintrag [Davidson et al. 1960b, Clift et al. 1978]. Im Gegensatz zu kleineren Gasdurchflussraten hängt bei höheren Gasdurchflussgeschwindigkeiten die Blasengröße vom zeitlichen Verlauf der Durchflussrate des Gases während des Prozesses der Blasenentstehung ab. Typische Blasenbildungsfrequenzen bei hohen Gasdurchflussraten liegen in Abhängigkeit vom Düsendurchmesser meist zwischen 10 und max. 60 Hz [Simes 1954].

***schematischer Verlauf der Blasenbildungsfrequenz
in Abhängigkeit der Durchflussrate***



Zeichnung 2.3.6–1: Die graphische Darstellung zeigt schematisch den zu erwartenden Verlauf der Blasenbildungsfrequenz mit steigender Rate des Gaseintrages. Bei langsamen Durchflussgeschwindigkeiten steigt die Blasenbildungsrate zunächst in linearer Weise an, wobei die mittleren Blasengrößen etwa konstant bleiben. Mit stärker steigenden Durchflussgeschwindigkeiten des Gases bleibt der Anstieg der Blasenbildungsfrequenz hinter diesem Trend zurück, wobei von der Öffnung nun im Mittel größere Blasen abgelöst werden. Bei sehr hohem Gaseintrag strebt die Blasenbildungsfrequenz einem Maximalwert entgegen, welcher in ruhenden Flüssigkeiten in der Regel unterhalb von 100 Hz beobachtet wird und sich aus dem Zeitbedarf der Prozesse zur Blasenabschnürung (vgl. Zeichnung 2.3.6–2) ableiten lässt. Experimentell ist häufig vor Erreichen des limitierenden Grenzwertes, (Anm. auch in den hier durchgeführten Experimenten in Mikrokapillarmischern), das Auftreten eines intermediären Frequenzmaximums feststellbar. Bei sehr hohen Durchflussgeschwindigkeiten des Gases wechselt der Prozess der Einzelblasenablösung an Öffnungen in ein Regime des Strahlerfalls (vgl. Abbildung 2.3.2–1), in dem stark unterschiedliche Blasengrößen gebildet werden.

Für das System Luft/Wasser wird beispielsweise für (relativ große) Öffnungen mit einem Durchmesser von 6,3 mm (1/4 Inch) bzw. 3,4 mm (1/8 Inch) eine Grenzfrequenz von ca. 17 Hz angegeben, wobei die Blasenbildungsfrequenzen im unteren Durchflussbereich interessanterweise durchaus noch etwas darüber liegen können. Da die gebildeten Blasengrößen unter konstanten Druckbedingungen generell kleiner sind als bei jenen, die mit gleichem Öffnungsdurchmesser bei konstantem Volumenstrom gebildet werden, liegen konsequenterweise die Bildungsfrequenzen bei der Blasenbildung unter konstanten Durchflussbedingungen niedriger [Ruff 1972, Clift et al. 1978].

Bei geringen Gasdurchflussraten ist das Blasenvolumen, das an einer Düse abgelöst wird, einzig von der Oberflächenspannung, der Auftriebskraft und dem Öffnungsdurchmesser festgelegt (vgl. Gleichung 2.3.5–3). Die Fließgeschwindigkeit des Gases und Effekte des Vorkammer Volumens haben auf die gebildete Blasengröße im unteren Durchflussbereich noch keinen Einfluss. Bei nahezu konstantem Blasenvolumen steigt unter quasistatischen Bedingungen die Frequenz der Blasenbildung mit dem Gaseintrag. Erst bei zunehmender Gasdurchflussrate

wird beobachtet, dass die Blasenbildungsfrequenz langsamer ansteigt und oberhalb eines bestimmten Wertes einer festgelegten Bildungsrate zustrebt, wobei die gebildeten Blasen volumina kontinuierlich zunehmen. Der asymptotische Grenzwert für die maximal erreichbare Blasenbildungsfrequenz kann über folgenden empirischen Zusammenhang

$$f_{\text{Blasenbildung}} = \frac{9,1 \cdot u_{\text{Gas}}^{0,13}}{r_{\text{Düse}}^{0,43}} \text{ abgeschätzt werden [Davidson et al. 1956, McCann et al. 1971].}$$

Grenzwerte der Blasenbildungsfrequenz

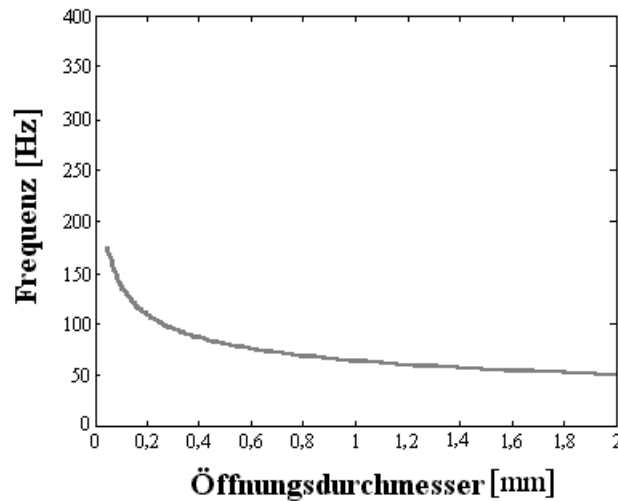


Abbildung 2.3.6 – 1: Der Zeitbedarf für die Ablösung einer Blase von der Öffnung nach dem Erreichen des Gleichgewichtsvolumens ergibt einen limitierenden Überschlag für erreichbare Blasenbildungsfrequenzen. Der Zeitbedarf der Blasenablösung wurde für die vorliegende Auftrugung mit

$\tau_{\text{Ablösung}} = (v_{\text{Wasser}})^{1/6} \cdot (d_{\text{Öffnung}})^{1/3} / (g)^{5/6}$ berechnet [Hohmann et al. 1982]. Für den Bereich typischer Öffnungsdurchmesser liegt die Grenzfrequenz, bei der in der Regel keine einheitlich großen Blasen mehr gebildet werden, im Intervall zwischen 50 Hz und 100 Hz. Erst bei sehr geringen Abmessungen wird diese Größenordnung signifikant überschritten, wobei jedoch die zugehörigen Lehrrohrgeschwindigkeiten für die Einzelblasenbildung dabei unrealistische Werte erreichen.

Die Zeit, die zwischen zwei aufeinander folgenden Blasenabrissereignissen verstreicht und sich aus dem Reziprokwert der Blasenbildungsfrequenz ergibt, setzt sich aus der Summe der benötigten Zeitintervalle für die separat betrachteten Teilprozesse des Wachstum und der Ablösung der Blase zusammen:

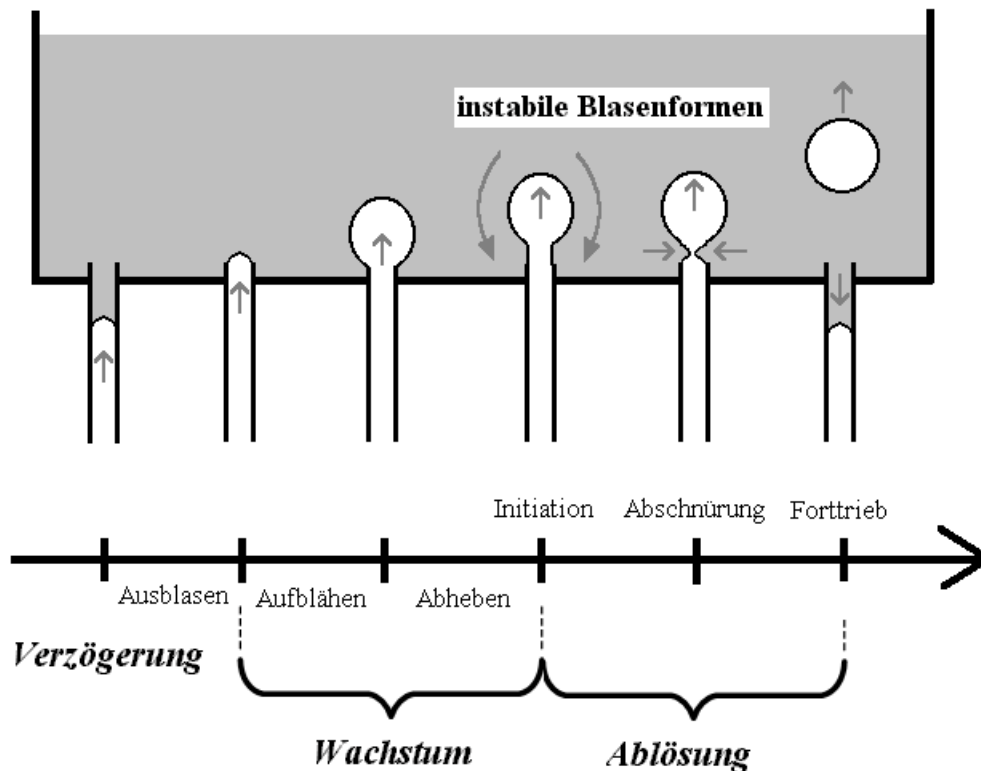
$$1/f_{\text{Blasenbildung}} = \tau_{\text{Wachstum}} + \tau_{\text{Ablösung}} \tag{Gl. 2.3.6–3}$$

Unter bestimmten Bedingungen muss zusätzlich eine Verzögerungszeit $\tau_{\text{Verzögerung}}$ berücksichtigt werden, die zwischen dem Blasenabriss und dem Beginn der Neubildung einer nachfolgenden Blasen verstreicht [Sullivan et al. 1964, Dukhin et al. 1998].

Nach dem Erreichen einer instabilen Topologie der Phasengrenzfläche am Ende der Blasenwachstumsphase lässt sich die Abschnürzeit in wiederum zwei Teilzeiten zerlegen, wobei im ersten, konstant anzusetzenden Zeitintervall die Flüssigkeitsbewegung eingeleitet wird, während im zweiten Abschnitt – abhängig vom Öffnungsradius (bzw. der schmalsten Stelle der Blasenwölbung) sowie unter dem Einfluss der Viskosität der Flüssigkeit – mit konstanter Radialgeschwindigkeit der Blasenwulst abgeschnürt wird [Siemes 1954]. Der Zeitrahmen für den ersten Teilabschnitt der Blasenablösung liegt im Bereich von 1/50 – 1/60 s, woraus rückgeschlossen werden kann, dass auch für dünne Kapillaren in der Regel die Blasenbildungsfrequenz weniger als 50 – 60 Hz betragen muss. Dieser Wert wird in nahezu allen Arbeiten

zur Blasenbildung in ruhenden Flüssigkeiten nicht überschritten [Siemes 1954, Calderbank 1956, Davidson et al. 1960b, Ramakrishnan et al. 1969, Bhunia et al. 1998] und scheint im Prinzip auch für Tensidlösungen [Hsu et al. 2000] und die Begasung durch Membranen oder Poren [Loubiere et al. 2003] Gültigkeit zu haben.

Zeitschema für den Blasenbildungsprozess



Zeichnung 2.3.6–2: Der Prozess der Blasenentstehung an Öffnungen kann vereinfachend in mehrere Teilabschnitte, mit ihrem jeweilig eigenen, separat zu kalkulierenden Zeitbedarf, unterteilt werden. Nach einer nicht immer feststellbaren Verzögerungsphase, welche beispielsweise durch die Kompression des Gasvolumens in der Vorkammer oder die Flüssigkeitsbenetzung der Düse bedingt sein kann, setzt die Phase des Blasenwachstums ein, in der das Volumen der Blase (Anm. insbesondere zu Beginn (vgl. Zeichnung 2.3.3–2)) schnell ansteigt. Beim Prozess des Blasenwachstums entsteht eine Blase mit einer instabilen Oberflächengestalt, die zur Abschnürung und Ablösung der Blase von der Düse führt. Die Phase der Blasenablösung lässt sich in einen Abschnitt, der zur Initiation der verjüngenden Flüssigkeitsbewegung und zu deren Beschleunigung führt, sowie in einen Zeitabschnitt untergliedern, der für die zur Abschürung führenden Flüssigkeitsbewegung und das Schließen des Gaskanals benötigt wird. Je nach experimentellen Bedingungen kann die eine oder andere Phase für den Gesamtprozess von dominierender Bedeutung sein.

Das Blasenvolumen bei konstantem Volumendurchfluss ergibt sich aus der Summe der Gleichgewichtsblasengröße bei quasistatischer Blasenbildung, dem während der Ablösezeit in die Blase einströmenden Gasvolumen sowie dem nachfließenden Zusatzvolumen, das bis zum maximalen Druckanstieg im Vorkammervolumen gespeichert wird. Das Volumen der gebildeten Blase setzt sich bei separierter Betrachtung der Blasenbildungsstadien aus folgenden drei Termen zusammen, wobei der dritte Term häufig vernachlässigt werden kann, wenn während des Prozesses der Druck oder der Durchfluss konstant bleiben [Liepe et al. 1988]:

$$V_{Blase} = V_{Gleichgewicht} + Q_{Gas} \cdot \tau_{Ablösung} + \Delta V_{Vorkammer} \quad (\text{Gl. 2.3.6–4})$$

Blasenbildung bei konstanten Druckbedingungen tritt immer dann auf, wenn die Öffnung direkt mit einem Gasreservoir in Verbindung steht. Dieser Fall ist von Interesse, wenn Gasverteiler mit vielen Öffnungen betrachtet werden, wie beispielsweise Siebplatten. Die Durch-

flussrate des Gases kann in diesem Falle variieren, je nachdem, wie stark der Gegendruck der entstehenden Blase die Druckdifferenz zur Vorkammer erniedrigt. Zur Berechnung der Blasengröße kann die zum Zeitpunkt gültige Durchflussrate nach folgender Gleichung berechnet werden [Davidson et al. 1960a, Satyanarayan et al. 1969]:

$$Q_{\text{Gas}} = K \cdot \sqrt{p_{\text{Vorkammer}} - \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot g \cdot h + \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot g \cdot r_{\text{Blase}}(t) - 2\sigma/r} \quad (\text{Gl. 2.3.6-5})$$

Die Gleichgewichtsblasengröße ergibt sich aus der Betrachtung quasistatischer Blasenbildung. Der zweite Term erfasst das nachströmende Gasvolumen während der Ablösezeit. Das aus der Vorkammer nachfließende Zusatzvolumen, das sich während der Blasenbildung bis zum maximalen Druckanstieg speichert, muss zusätzlich berücksichtigt werden, wenn sich unter nichtkonstanten Druckbedingungen die Durchflussgeschwindigkeit zeitlich variieren kann.

Die Zeit, die für die Ablösung der Blase angesetzt wird, ist unabhängig von der Gasflussgeschwindigkeit [Davidson et al. 1960a] und der Oberflächenspannung des Systems [Hohmann et al. 1982]. Für die Ablösezeit wird folgender Zusammenhang angegeben [Ruff 1974]:

$$\tau_{\text{Ablösung}} = 3,3 \cdot \frac{\eta_{\text{Flüssigkeit}}^{1/2} \cdot d_{\text{Öffnung}}^{1/2}}{g^{1/2}} \quad (\text{Gl. 2.3.6-6})$$

2.3.7 Blasenbildung unter dynamischen Bedingungen

Die Bildung von Blasen durch Begasen einer Flüssigkeit ist ein nicht-spontan ablaufender, dynamischer Prozess. Bei sehr geringem Gaseintrag findet die Blasenbildung noch in der Nähe des Gleichgewichtes statt. Mit steigender Gaszufuhr werden am Prozess der Blasenbildung in zunehmender Weise dynamische Kräfte beteiligt. Für eine Modellierung müssen spätestens jetzt weitere Kräfte berücksichtigt werden, wodurch die aufgestellten Bilanzgleichungen wesentlich aufwendiger werden [Kumar et al. 1970, Nahra et al. 2003].

Gleichzeitig reicht es nicht mehr aus, mitbestimmende Stoffeigenschaften, wie beispielsweise die Oberflächenspannung mit ihren konstanten Gleichgewichtswerten anzunehmen. Stattdessen müssen ihre zeitabhängigen, dynamischen Größen in die Berechnungen einfließen [Homann et al. 1982, Hsu et al. 2000]. Um einen Überblick oder einen Eindruck, über die Einflussnahme einzelner beteiligter Prozessgrößen zu vermitteln, sollen im Folgenden die Auswirkungen ausgewählter Parameter kurz diskutiert werden.

2.3.7.1. Stoffliche Einflussgrößen

Am Prozess der Blasenbildung sind Parameter beteiligt, welche sich vorwiegend aus den physikalischen Eigenschaften und der stofflichen Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phase ergeben. Folglich sind diese Parameter nicht frei wählbar, sondern können in realen Systemen nur innerhalb bestimmter Bereiche variiert werden. Der Einfluss wichtiger Systemgrößen wird im folgenden Abschnitt generalisierend diskutiert.

2.3.7.1.1. Dichte

Eine Änderung der Dichteverhältnisse kann entweder durch Variation der Gas- oder der Flüssigkeitsdichte erreicht werden. Der Einfluss der Gasdichte auf den Blasenbildungsprozess ist eher gering, da die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Gas wegen der grundsätzlich deutlich geringeren Dichte der Gase kaum variiert werden kann. Eine spürbare Reduktion der Gasdichte kann durch hohe Drücke hervorgerufen werden und führt unter diesen Bedingun-

gen tendenziell zur Ablösung kleinerer Blasen [Fan et al. 1999], wobei jedoch die Dekompression des verdichteten Gases wiederum zu einem deutlichen Volumenzuwachs führen kann. Der Effekt unterschiedlicher Gasdichten beruht vorwiegend auf der unterschiedlichen Trägheit verschiedenerer Gase [Huttenhuis et al. 1996].

Der Einfluss der Flüssigkeitsdichte auf den Blasenbildungsprozess beschränkt sich unter konstanten Durchflussbedingungen auf den Bereich geringer Durchflussraten, größerer Öffnungen bzw. höherer Viskosität [Ramakrishnan et al. 1969]. Eine höhere Dichte fördert den Blasenanstieg und führt somit zur Ablösung kleinerer Blasen. Für konstante Druckbedingungen beeinflusst die Flüssigkeitsdichte hingegen den Gaseintrag in die Blase, indem mehr Gas pro Zeiteinheit zufließen kann, wenn der Blaseninnendruck durch ein dichteabhängig höheres Aufwölben der Blase sinkt [Davidson et al. 1960a].

2.3.7.1.2 Viskosität

Der Einfluss der Viskosität der Flüssigkeit auf die Blasengröße bei der Begasung durch eine Öffnung wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Einige Autoren stellen bei einem Anstieg der Viskosität eine Vergrößerung der Blasen fest [Satyanarayan et al. 1969], andere eine Verkleinerung [Datta et al. 1950] und wiederum andere finden keinen signifikanten Einfluss [Ramakrishnan et al. 1969, Kumar et al. 1970, Clift et al. 1978].

Der Einfluss der Viskosität bei der Blasenbildung ist recht vielfältig. Er wurde kategorisiert in Bezug auf den Viskositätsstress in Normalenrichtung, der mit der Expansion der Blase einhergeht, auf einen tangentialen Stress, der durch Oberflächenspannungsgradienten hervorgerufen wird sowie auf Viskositätseffekte, die mit dem Blasenauftrieb assoziiert sind [Chesters 1978].

Die Viskosität als Vermittler von Strömungskräften ist über die der Hydrodynamik in der Flüssigkeit und die Beweglichkeit der Grenzfläche unmittelbar an den Blasenformen und dem Prozess der Blasenabschnürung beteiligt, insbesondere dann, wenn der Einfluss der Oberflächenspannung mit zunehmendem Energieeintrag zu vernachlässigen ist.

Mit steigendem Gaszufluss und bei kleineren Öffnungen, also insgesamt mit zunehmend dynamischer Charakteristik der Blasenbildung steigt der Einfluss viskoser Einflüsse. Bei hohem Gasstrom oder bei hochviskosen Flüssigkeiten übersteigt der viskose Widerstand die Wirkung der Oberflächenspannung und der Dichte [Ramakrishnan et al. 1969, Kumar et al. 1970, Clift et al. 1978]. Für zähe Flüssigkeiten wird die Viskosität damit zum hauptbestimmenden Kriterium. Eine hohe Viskosität der Flüssigkeit verzögert das Ablösen der Blase und verlängert damit die Kontaktzeit mit der Öffnung [Davidson et al. 1960a]. Aus diesem Grund wird mit zunehmendem Gasdurchsatz die Blasengröße bei steigender Viskosität der Lösung progressiv ansteigen [Kumar et al. 1970].

2.3.7.1.3 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung scheint als ubiquitärer Parameter an fast allen Begebenheiten des Blasenbildungsprozesses beteiligt zu sein. Die Oberflächenspannung wirkt der Oberflächenvergrößerung beim Blasenwachstum entgegen und ist gleichzeitig Triebkraft zur Aufrechterhaltung des Oberflächenzusammenhaltes. Auf diese Weise ist die Grenzflächenspannkraft maßgeblich an der Form der Blase, dem Blaseninnendruck und am Abriss selbst beteiligt. Nur wenn die Oberflächenspannkraft überwunden werden kann, können Blasen vom Gaskontinuum getrennt werden. Eine gesteigerte Haftung an einer Wandfläche und eine höhere Oberflächenspannung der Blase erschwert die Blasenablösung, wobei insgesamt größere Blasen gebildet werden [Nahra et al. 2000].

Trotz der vielfältigen Beteiligung ist der Einfluss der Oberflächenspannung auf den Blasenbildungsprozess insgesamt jedoch eher als gering einzustufen, da die Form der Blasen im Nicht-Gleichgewichtsfall zu großen Teilen von der Viskosität geprägt wird. Für kleine Öffnungsdurchmesser und bei hochviskosen Flüssigkeiten ist der Einfluss der Oberflächenspannung in der Regel vollständig vernachlässigbar, da die Oberflächenform der entstehenden Blase hier fast ausschließlich durch die Viskosität bestimmt wird [Davidson et al. 1960a]. Auch unter schwerkraftreduzierten Bedingungen wurde festgestellt, dass die Oberflächenspannung zwar die Minimierung der Blasenoberfläche und damit eine Kugelform der Blase unterstützt, jedoch am Blasenwachstum und an der Form der Blase kaum beteiligt ist [Tsuge 1997a]. Nur im Falle eines geringen Gaseintrages, d. h. bei langsamer Oberflächenvergrößerung, bestimmt das Gleichgewicht der zur Ablösung führender Kräfte mit der Grenzflächenspannkraft die resultierende Blasengröße. Auch die Zeit, die für den Blasenabriss benötigt wird, ist weitgehend unabhängig von der Oberflächenspannung der Fluide [Hohmann et al. 1982]. Für niedrigviskose Flüssigkeiten [Ramakrishnan et al. 1969, Wraith 1971] und für größere Öffnungen [Satynarayan et al. 1969] bleibt ein signifikanter Einfluss der Oberflächenspannung auf den Bereich kleiner Durchflussraten beschränkt und nimmt mit steigender Gaszufuhr kontinuierlich ab [Ramakrishnan et al. 1969, Wraith 1971].

Die geringe Bedeutung der Oberflächenspannung auf die Blasenbildung hat verschiedene Ursachen: Zum einen wird die aktuelle Blasenform bei hohem Gaseintrag und kleinen Öffnungen, wie erwähnt, von viskosen Kräften dominiert und andererseits übersteigt die in der Flüssigkeit induzierte Hydrodynamik in vielen Fällen den Einfluss der Oberflächenspannung auf den Prozess der Blasenbildung. Insgesamt ist die reversible Arbeit, die für die Neubildung der Blasenrenzfläche aufgewendet werden muss, klein im Vergleich zur irreversiblen Arbeit für viskoelastische Verformungen und zur Beschleunigung von flüssigen Kompartimenten [Lubetkin 1994].

Allerdings ist die Oberflächenspannung krümmungsabhängig mit dem Innendruck der Blase verknüpft. Für ideal benetzende Flüssigkeiten, d. h. wenn kein Kontakt zwischen Gas und Düsenoberfläche besteht, resultiert unter konstanten Durchflussbedingungen aus den verschiedenen Kräftebeiträgen insgesamt kein Beitrag der Oberflächenspannkraft, der auf die Blase wirkt. Nur wenn, sich die Blase sich auf der Düsenoberfläche ausbreiten kann, was ab einem bestimmten Kontaktwinkels möglich wird, behindert die Entnetzung den Blasenabriss [Buyevich et al. 1996]. Für nichtkonstante Durchflussbedingungen hängt darüber hinaus der aktuelle Gaseintrag in die Blase über den Innendruck der Blase trotz des dominierenden Einflusses der Viskosität auf die Blasenform unmittelbar mit der Oberflächenspannung zusammen [Buyevich et al. 1996]. Auch die Frequenz der Blasenbildung an unterschiedlich großer Öffnungen unterscheidet sich nur im unteren Durchflussbereich, wenn die Oberflächenspannung das Blasenwachstum limitiert [Ruff 1972, Clift et al. 1978].

Zur Variation der Oberflächenspannung werden oft Lösungen oberflächenaktiver Substanzen eingesetzt. Im Speziellen kommen für grundlagenorientierte Fragestellungen häufig Tensidlösungen oder wässrige Glycerinmischungen zum Einsatz, um Einflüsse der Oberflächenspannung und anderer Parametern zu studieren [Ruff 1972]. Im Gegensatz zu reinen Flüssigkeiten kann in Lösungen – abhängig vom Alter der Phasengrenze – ein Unterschied zwischen der dynamischen und der statischen Grenzflächenspannung bestehen. Die Oberflächenspannung einer sich bildenden Blase ist bei einer Blasenbildungsdauer von weit weniger als einer Sekunde noch stark abhängig vom Alter der Oberflächen [Hsu et al. 2000, Mischuck et al. 2001]. Mit wachsendem Gaszufluss, d. h. mit wachsender Blasenbildungsfrequenz ist die Existenzdauer der neu gebildeten Oberfläche zum Zeitpunkt des Blasenabrisses unter Umständen zu kurz, um durch Adsorption der oberflächenaktiven Spezies eine signifikante Erniedrigung der Oberflächenspannung erreicht zu haben. Da die Oberflächenrelaxation ein wichtiges Phänomen bei der Blasenbildung in Lösungen oberflächenaktiver Substanzen zu sein scheint, sollte

in jedem Fall bei entsprechenden Lösungen, anstatt der Gleichgewichtsgröße, die dynamische Oberflächenspannungswert zum jeweiligen Zeitpunkt betrachtet werden [Hsu et al. 2000].

Folglich aber wird eine sehr schnelle Blasenbildung auch von oberflächenaktiven Substanzen wenig beeinflusst. Die Zugabe von Tensiden verringert bei kleinen Blasenbildungszeiten nicht die primäre Blasengröße selbst, sondern ist in der Lage, lediglich eine anschließende Koaleszenz zu verhindern [Siemes et al. 1956, Hohmann et al. 1982]. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass bei der Verwendung eines Tensides sehr einheitliche Oberflächenformen der Blasen resultieren [Stich et al., 1979]. Die kritische Düsengeschwindigkeit an einer Öffnung, die den Übergang vom Blasengasen zum Strahlgasen einleitet, wird von einer Tensidkonzentration hingegen wiederum nicht beeinflusst [Hohmann et al. 1982].

2.3.7.2 Umgebungsbedingungen

Die Blasenbildung an Öffnungen wird in fast allen Studien unter isothermen Bedingungen, meist bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei häufig die Gasphase mit der gewählten Flüssigkeit via Gaswäsche gesättigt wurde, um einen Einfluss von Grenzflächentransportprozessen vorzubeugen [Ramakrishnan et al. 1969]. In der Regel befindet sich die Flüssigkeit dabei in einem Ausgleich mit dem atmosphärischen Luftdruck. Abgesehen von speziellen Ausnahmen befinden sich die Experimentalaufbauten unter normalen Gravitationsbedingungen und sind örtlich fixiert. Die standardisierten Umgebungsbedingungen lassen sich mit einem gewissen experimentellen Aufwand innerhalb bestimmter Bereiche variieren. Die Einflussnahme dieser Parameter auf die gebildeten Blasengrößen bleibt jedoch mit Ausnahme der Gravitation in der Regel gering.

2.3.7.2.1 Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur senkt die Viskosität und die Dichte von Gas und Flüssigkeit. Da beiden Größen für die Gasphase im Vergleich zur den typischen Werten einer Flüssigkeit vernachlässigbar gering ausfallen, beschränkt sich ein Temperatureffekt vorwiegend auf die rheologischen Eigenschaften der flüssigen Phase. Der Temperatureinfluss auf die Viskosität und die Dichte der Fluide ist oft vernachlässigbar in Bezug auf die Variation der Oberflächenspannung der entstehenden Blasen (siehe Abschnitt 2.3.7.1.3) [Chesters 1978]. Weiterhin nimmt die dekompressible Ausdehnung der Gasphase bei konstantem Druckabfall mit steigender Temperatur leicht zu.

2.3.7.2.2 Druck

Bevor Blasenbildung überhaupt einsetzen kann, muss der Druck in der Gaszufuhr zunächst ein Minimum überschreiten, damit die Summe des statischen Druckes an der Öffnung und der Grenzflächenspannung überschritten wird. Bei einem weiteren Druckanstieg steigert sich der Gaseintrag schnell auf seinen Endwert [Davidson et al. 1960b]. Hohe Systemdrücke und eine hohe Gasdichte führen unter den meisten experimentellen Bedingungen zur Bildung signifikant kleinerer Blasen [Yang et al. 2000c]. Bei einer Druckentlastung kann jedoch das Volumen der Blase wiederum entsprechend ansteigen.

Wenn der Druckabfall zwischen dem Vorratsbehälter des Gases und der kapillaren Öffnung hoch ist, wird der Gasdurchfluss durch die Kapillare von den Druckschwankungen während der Blasenbildung nicht beeinflusst werden. Folglich ist für konstante Durchflussbedingungen der Druckeinfluss unerheblich [Luo et al. 1998, Li et al. 2001].

2.3.7.2.3 Gravitation

Unter Normalbedingungen wirkt aufgrund des Dichteunterschiedes von Flüssigkeit und Gas stets eine Auftriebskraft. Aus der Ableitung der Gleichung wird ersichtlich, dass durch eine Verstärkung der zur Ablösung führenden Kräfte kleinere Blasengrößen gebildet werden. Mit zunehmendem Einfluss dynamischer Kräfte an der Blasenbildung verringert sich die Bedeutung des Blasenauftriebes, welches sich besonders bei niedriger Viskosität der Flüssigkeiten manifestiert [Ramakrishnan et al. 1969]. Bei zähen Flüssigkeiten hingegen wirkt der viskose Widerstand der Flüssigkeit dem Auftrieb entgegen, wodurch die entstehenden Blasen länger an der Öffnung lokalisiert bleiben und insgesamt deutlich größer werden [Davidson et al. 1960a].

Der Einfluss der Gravitation auf den Prozess der Blasenbildung wurde intensiv unter reduzierten Schwerkraftbedingungen untersucht [Buyevich et al. 1996, Pais et al. 1998, Nahra et al. 2000]. Das Wechselspiel zurückhaltender und ablösender Kräfte wird durch eine Variation der Gravitationskonstante zu größeren Blasen und längeren Blasenbildungszeiten hin verschoben. Die Gravitation hat daher einen durchaus bedeutenden Einfluss auf die Blasenbildung, wenn sie auch unter „normalen“ Bedingungen eine Konstante ist. Falls aber der Einfluss der Gravitation sinkt, z. B. in mitbewegenden Systemen, dann wächst die Bedeutung der anderen zur Blasenablösung führenden Kräfte, wodurch sich insgesamt der Prozess der Blasenbildung verändert [Tsuge et al. 1997a]. Unter Mikrogravitationsbedingungen können bei geringem Gaseintrag die Blasen nur schwer abgelöst werden und werden infolgedessen sehr groß. Daher wird es notwendig, die Ablösung durch andere Kräfte, beispielsweise ein elektrisches Feld zu erzwingen [di Marco et al. 2003].

Fallturmexperimente zeigen, dass unter schwerkraftreduzierten Bedingungen unterhalb einer kritischen Weberzahl, durch die das Verhältnis von hydrodynamischen Kräften zu Oberflächenspannung beschrieben wird, überhaupt keine Blasen abgelöst werden [Pamperin et al. 1995, Nahra et al. 2003]. Während unter „normalen“ Bedingungen die kinetische Energie der sich ablösenden Blase vernachlässigt werden kann [Kumar et al. 1970], wird bei höheren Gasdurchflüssen unter Mikrogravitationsbedingungen die Blasenablösung durch die kinetische Energie bzw. die Initialkräfte des zuströmendes Gases eingeleitet. Die entstehenden Blasen werden oft größer als die begrenzenden Kanaldurchmesser und bilden Taylor-Blasen (vgl. Abschnitt 2.4.3.3) [Bhunia et al. 1998]. Eine geeignete Flüssigkeitsströmung kann den Abriss deutlich fördern. Dadurch wird es möglich, auch unter schwerkraftreduzierten Bedingungen bei geringen Durchströmrat – sowohl für das Gas, wie auch für die Flüssigkeit – eine Blasenbildung zu ermöglichen [Nahra et al. 2000].

Die Blasenbildung unter Mikrogravitationsbedingungen steht in engem Zusammenhang mit der Blasenbildung in räumlich beschränkten Systemen, da in beiden Fällen der Einfluss der Gravitation im Vergleich mit anderen Kräften vernachlässigt werden kann und so andere Mechanismen als der Auftrieb zur Blasenablösung führen müssen.

2.3.7.3 Hydrodynamische Faktoren

Mit zunehmendem Gaseintrag (und damit gesteigerter Energiezufuhr!) in die Flüssigkeit bilden sich selbstinduziert konvektive Strömungen aus, die im Bereich der Düsenöffnung den Prozess der Blasenbildung zunehmend beeinflussen. Wie später noch deutlich werden wird, sind Flüssigkeitsströmungen ein effektives Mittel, um den Blasenabriss gezielt zu beschleunigen oder zu verzögern. Als Folge zunehmender Gaszufuhr werden die entstehenden Blasen nicht mehr unter Gleichgewichtsbedingungen gebildet, sondern je nach Überlagerung von Hydrodynamik und Blasenbildungsprozess etwas früher oder später von der Düse abgelöst, als es in einer ruhenden Flüssigkeit zu erwarten gewesen wäre. Die entstehenden Blasen sind

wegen der nichtstationären Charakteristik der selbstinduzierten Flüssigkeitsströmung nicht mehr alle gleich groß, sondern werden – von Ausnahmen abgesehen – einer verbreiterten Blasengrößenverteilung unterliegen, die stark von den Prozessbedingungen abhängt.

Je nach experimenteller Situation sind ggf. verschiedene hydrodynamische Strömungen am Prozess der Blasenbildung beteiligt bzw. können vernachlässigt werden. Im Folgenden soll nur ein kurzer Überblick vermittelt werden, inwiefern welche Kräfte wirken können und unter welchen allgemeinen Umständen ein Einfluss von Bedeutung sein kann.

2.3.7.3.1 Trägheit und kinetische Energie des Gasstromes

Der Einfluss der kinetischen Energie des Gases auf den Blasenbildungsprozess ist in den meisten Fällen nur gering [Kumar et al. 1970] und kann im Vergleich zu anderen wirksamen Faktoren in aller Regel vernachlässigt werden [Tan et al. 1986]. Lediglich im Bereich größerer Durchflussraten ist ein Beitrag spürbar und reduziert in nach oben ausgerichteten Düsen tendenziell das Blasenvolumen, da die Impulserhaltungskraft des Gases das Aufwölben der Grenzfläche über die Düsenöffnung unterstützt [Wraith 1971]. Allerdings werden auch unter diesen Bedingungen andere Einflüsse, beispielsweise induzierte Flüssigkeitsströmungen, diese Effekte häufig überdecken, sodass alleinig bei der Blasenbildung unter hohen Systemdrücken [LaNauze et al. 1974] oder in Abwesenheit alternativer, blasenablösender Kräfte [Pamperin et al. 1995, Nahra et al. 2003] die hydrodynamische Kraft des Gaszustromes eine signifikante Bedeutung für den Prozess der Blasenablösung erlangen kann. Beispielsweise kann unter reduzierten Schwerkraftbedingungen die kinetische Energie des Gases zum dominierenden Faktor für den Blasenabriss an einer Öffnung werden, wobei dann jedoch extrem große Blasen abgelöst werden [Pamperin et al. 1995].

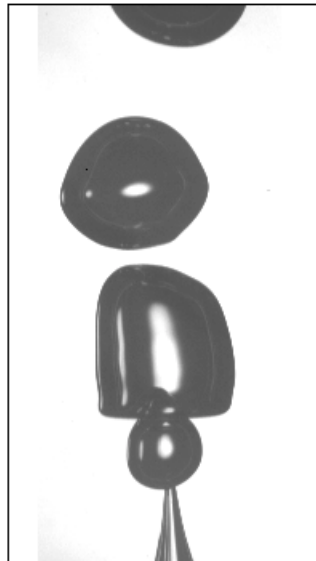
2.3.7.3.2 Trägheit und kinetische Energie der Flüssigkeit

Dem Aufwölben der Blasenoberfläche und dem Blasenauftrieb steht neben dem Fließwiderstand der Blase die Viskosität und die Trägheit der flüssigen Phase entgegen, da deren Verdrängung und die anschließend einsetzende Beschleunigung der Blase auch Kompartimente der Flüssigkeit in Konvektion versetzen muss. Für hochviskose Flüssigkeiten kann die Trägheit der Flüssigkeit im Bezug auf die Viskosität vernachlässigt werden. Für nicht viskose Flüssigkeiten und kugelförmige Blasen ergibt sich für die Berechnung der Trägheit eine virtuelle Masse von $11/16$ der Masse der von der Blase verdrängten Flüssigkeit [Davidson et al. 1960a]. Folglich nimmt die Trägheit mit größerer Dichte der Flüssigkeit zu. Allerdings steigt im Gegenzug mit zunehmender Flüssigkeitsdichte der Auftrieb des Gases, was wiederum diesem Einfluss der Dichte entgegenwirkt.

Bei höheren Blasenbildungsfrequenzen werden die Zusammenhänge zunehmend kompliziert. Über den Gasstrom und als Folge des Auftriebes wird kinetische Energie in die Flüssigkeit eingetragen. Dies verursacht hydrodynamische Strömungen, die durch den Blasenbildungsprozess selbst induziert werden und wiederum als lokale und globale Strömungen am Prozess beteiligt sein können.

Eine Blase oder eine sich bildende Oberfläche, die relativ zur Flüssigkeit eine Bewegung ausübt, induziert als Formkörper einen Fließwiderstand. Die Fließwiderstandskraft wirkt einer Bewegung der Phasengrenze grundsätzlich entgegen. In ruhender Lösung verzögert der Fließwiderstand somit den Auftrieb und damit ein Ablösen der sich bildenden Blase. Gleichzeitig werden durch den Gaseintrag Teile der Flüssigkeit von der Öffnung weggedrückt und damit beschleunigt. Die Charakteristik des Blasenwachstums und der Blasenfortrieb nach dem Abriss verursachen eine lokale Umströmung der Blase und andererseits makroskopische Ausgleichsströmungen, die im gesamten Flüssigkeitsbehälter den Blasenauftrieb kompensieren.

Hydrodynamik der raschen, sukzessiven Blasenbildung an einer Kapillaröffnung



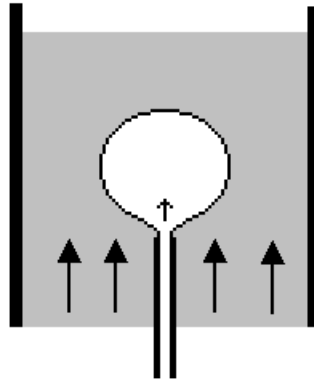
- a) **beschleunigt
aufsteigende Blase**
- b) **rundliche Blasenform
(Oberflächenspannung)**
- c) **längliche Blasenform
(im Strömungsschatten)**
- d) **sehr enger Kontakt der
nachfolgend entstehenden
Blase mit der vorherigen**

Abbildung 2.3.7.3.2 – 1: Bei der raschen, sukzessiven Blasenentstehung an einer Öffnung, die durch hohe Raten der Gaszufuhr erreicht werden, kommt es zu hydrodynamischen Wechselwirkungen der vorherig gebildeten Blase mit der nachfolgend entstehenden. Der minimale Gasdruck beim Blasenabriss und die Wirtelschleife der aufsteigenden Blasen erzeugen an der Öffnung einen Sog, welcher auf die dort neu entstehende Blase wirkt. Aber auch in einigem Abstand ist ein deutlicher Einfluss feststellbar, wie an den einzelnen Blasenformen in der Abbildung zu erkennen ist. Im Strömungsschatten der zuvor abgelösten Blase, die aufgrund der Oberflächenspannung einer Kugelform zustrebt, besitzt die gerade abgelöste und nachfolgend aufsteigende Blase beinahe die Gestalt einer Taylor-Blase (vgl. Abbildung 2.4.3.3 – 1), welche die Fortbeschleunigung von der Düse begünstigt. Am größeren Abstand zur obersten, noch zu erkennenden Blase lässt sich der beschleunigte Charakter der Auftriebsbewegung in diesem Stadium und die Abschwächung der hydrodynamischen Wechselwirkungen mit anwachsendem Blasenabstand klar feststellen.

Konvektive Strömungen können, je nach Strömungsrichtung, einen früheren oder verzögerten Blasenabriss erzwingen, je nachdem, ob die Strömung die Blasenablösung unterstützt oder den Blasenabriss verzögert. Die Strömungen in der Flüssigkeit werden für den Akt der Blasenablösung also bereits dann maßgeblich, wenn der Fließwiderstand der Blase den Auftrieb signifikant überlagert. Auf das Wirken der Sogkräften vorherig abgelöster Blasen sind in vielen Fällen reichhaltige, dynamische Rückkopplungsphänomene zurückzuführen, die bei höheren Blasenbildungsraten auftreten und u. a. zur Entstehung verschiedener Blasengrößen beitragen [McCann et al. 1969]. Hydrodynamische Effekte, die in fließender Flüssigkeit durch den Strömungswiderstand an einer (haftenden) Blase hervorgerufen werden, fallen umso deutlicher ins Gewicht, je größer die relative Strömungsgeschwindigkeit ist und je größer der sich der Strömung entgegenstellende Blasenquerschnitt ausfällt.

Die Ermittlung des Widerstandsbeiwert für Blasen beim Abrissprozess scheint recht kompliziert. Vereinfachend wurde (gemäß der Stokes-Gleichung) die Näherung durch eine harte Kugel in unendlich ausgedehnter Lösung eingeführt [Ramakrishnan et al. 1969] und später auf unterschiedliche Weise modifiziert [Ruff 1972, Takahashi et al. 1976]. Obwohl insbesondere größere Blasen bewegliche Grenzschichten haben, scheint in vielen Fällen die Näherung für eine harte Kugel eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu liefern. Eine Begründung kann darin liegen, dass die Gaszirkulation innerhalb der Blase durch den Gaseinstrom beeinträchtigt ist und die Blasenoberfläche durch Oberflächenkontaminationen teilweise immobilisiert werden kann [Nahra et al. 2000].

Unterstützung des Blasenabrisses durch Flüssigkeitsströmung

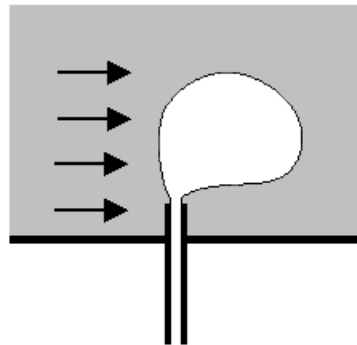


Zeichnung 2.3.7.3.2 – 1: In ruhenden Flüssigkeiten führt vor allem der Auftrieb der entstehenden Blase zum Abriss und Forttrieb von der Düse (vgl. Zeichnung 2.3.4–1). In bewegten oder strömenden Flüssigkeiten ist es möglich, die Blasenbildung durch die konvektive Hydrodynamik stark zu beeinflussen, wobei deutlich kleinere oder größere Blasen bei abweichenden Blasenbildungsfrequenzen gebildet werden können. In effektiver Weise wird der Blasenabriss beispielsweise durch eine kollinear zur Begasungsrichtung geführte Strömung unterstützt, wobei deren Einfluss bei entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten den Beitrag des Auftriebes übersteigen kann. Durch eine den Abriss unterstützende Hydrodynamik können unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen wesentlich kleinere Blasen erzeugt werden, als es ohne Strömung möglich wäre.

Unter dem Einfluss einer abrissfördernden Flüssigkeitsströmung in Richtung des Blasenwachstums werden deutlich kleinere Blasen von der Öffnung abgelöst [Chuang et al. 1970, Ghosh et al. 1989b]. Die blasenablösende Wirkung einer kollinear geführten Strömung übertrifft den Einfluss der Wirbelschlepe vorausgehender Blasen um ein Vielfaches, wenn mit ansteigender Geschwindigkeit der Strömung am Ort der Blasenentstehung die Relativgeschwindigkeit der Phasen ansteigt. Unter diesen Bedingungen wird die Geschwindigkeit der gerichteten Flüssigkeitsströmung zu einem hauptentscheidenden Faktor des Blasenbildungsprozesses [Chuang et al. 1970]. Bei steigender Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit stellte sich heraus, dass die Blasenbildungsfrequenz und der Gasdurchfluss für die erwarteten Blasengrößen nebensächlich werden, wodurch sich diese nun vorwiegend aus der Strömungsgeschwindigkeit der parallel fließenden Flüssigkeit sowie dem Öffnungsdurchmesser der Düse ergeben. Oberhalb einer Blasenbildungsfrequenz von 50 Hz stellen die Verfasser jedoch fest, dass keine einheitlichen Blasengrößen mehr gebildet werden und die Größe der Blasen nun in komplizierter Weise auch von der Bildungsfrequenz abhängt. Aus den Abbildungen der Publikation wird deutlich, dass bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Flüssigkeit, die Blasengröße einem Grenzwert anstrebt, welcher den Düsendurchmesser etwa um das Vierfache übertrifft, wobei der auf den Öffnungsdurchmesser bezogene Wert für die größere der beiden Düsen kleiner scheint und bereits bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten konvergiert [Chuang et al. 1970].

Seitliche gerichtete Flüssigkeitsströmungen vergrößern tendenziell die zu erwartenden Blasen volumina, wenn der Blasenabriss nicht vorzeitig durch die Strömung initiiert wird [Tan et al. 2000]. Die horizontale Verschiebung der Blase beim Blasenauftstieg wird bei mittleren Gaszuflussgeschwindigkeiten eher verzögert [Clift et al. 1978].

Unterstützung des Blasenabrisses durch seitliche Anströmung



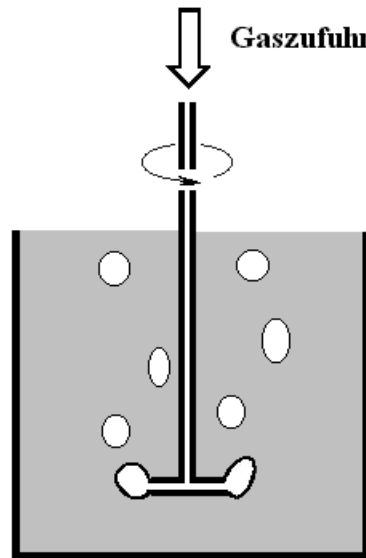
Zeichnung 2.3.7.3.2 – 2: Neben der Unterstützung des Blasenabrisses durch eine kolineare Anströmung der Begaservorrichtung kann auch eine seitliche Anströmung sehr gut geeignet sein, um die Blasengrößen und Blasenbildungsfrequenzen effektiv zu beeinflussen. Der Abriss der Blasen erfolgt dabei in seitlicher Richtung, wobei die Düsenausrichtung, der Auftrieb und die Anströmungsrichtung zu überlagerten Bewegungen mit unterschiedlichen Orientierungen führen. Je nach Anströmgeschwindigkeit, Versuchsaufbau, Gaszufuhr und Orientierung der Flüssigkeitsströmung können an einer Düse auf diese Weise gezielt deutlich größere oder auch deutlich kleinere Blasen erzeugt werden.

Untersuchungen zur Blasenbildung bei seitlicher Strömung in einem Rohr zeigen eine deutliche Korrelation von Blasenbildungsfrequenz und Blasenform: Bei langsamer Flüssigkeitsströmung geht die Blasenform an der Öffnung langsam in eine ellipsoide Form über, wobei einhergehend die Blasenbildungsfrequenz sinkt. Bei weiter zunehmender Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit steigt diese dann wiederum an, weil der Gassdurchsatz nicht ausreicht, um Gasschläuche oder gar Kolbenblasen zu bilden, wobei in schneller Folge kleine und unregelmäßige Blasen gebildet werden [Stich et al. 1979].

Im Unterschied zur Blasenentstehung in ruhenden Flüssigkeiten liegen die Blasenbildungsfrequenzen unter Beteiligung konvektiver Strömungen nicht unterhalb von 100 Hz, sondern mit 500 – 6.000 Blasen pro Sekunde durchaus im Kilohertzbereich [Bragg et al. 1943, Stich et al. 1979]. Ein derartig rapides Anwachsen in der Blasenbildungsfrequenz kann nur durch das Wirken der Flüssigkeitsströmung als abrissfördernde Kraft auftreten. In gegenläufiger Weise lässt sich die Blasenablösung verzögern, indem die Strömung der Ablösung der sich bildende Blase an der Öffnung entgegenwirkt [Datta et al. 1950] bzw. entsprechende Strömungen durch konstruktive Maßnahmen gezielt unterdrückt werden [Davidson et al. 1960].

Die Bedeutung alternativer, blasenablösender Kräfte erlangt verstärkt Bedeutung, wenn die Blasenbildung unter Bedingungen stattfindet, bei dem der Auftrieb vernachlässigt werden kann. Unter Bedingungen reduzierter Gravitation wird das Blasenwachstum nicht durch die Ablösung von der Öffnung und dem daraus resultierendem Abriss der Blase beschränkt. Diese Funktion kann effektiv eine gerichtete Flüssigkeitsströmung übernehmen [Tsuge 1997b]. Die Durchmesser der Blasen und der Gasgehalt der resultierenden Zweiphasenströmung steigen mit anwachsenden Gaseinträgen, Rohrdurchmessern und Öffnungsradien bzw. verringern sich mit zunehmendem Flüssigkeitsstrom, wobei sich herausstellt, dass unter ähnlichen Bedingungen die Blasengröße etwas kleiner ausfällt, wenn eine zum Gasstrom parallele Flüssigkeitsströmung den Blasenabriss fördert [Pais et al. 1998]. Der Vergleich der Anströmrichtung zeigt, dass die kleinsten Blasen im Kreuzstrom, mittlere Blasen im rückwärtigen Koaxialstrom und die größten Blasen im Gegenstrom gebildet werden. Der Grund liegt in der Ablösung der Blase von der Öffnung, die im Gegenstrom verzögert und im rechtwinkligen Kreuzstrom durch die Scherung promoviert wird [Tsuge et al. 1997b]. Auch in viskosen Flüssigkeiten werden deutlich kleinere Blasen erhalten, wenn eine (seitliche) Flüssigkeitsströmung beteiligt wird [Ghosh et al. 1989].

Gaszufuhr durch eine rotierende Begaservorrichtung



Zeichnung 2.3.7.3.2–3: Anstelle einer gerichteten, die Blasenablösung unterstützenden Konvektion der Flüssigkeit (vgl. Zeichnung 2.3.7.3.2–1 und –2) kann auch die Bewegung der Begaservorrichtung genutzt werden, um den Prozess der Blasenbildung positiv zu beeinflussen. Eine oft angewendete Methode stellt eine in der Flüssigkeit rotierende Begaservorrichtung dar, bei der durch die Relativbewegung zur begasten Flüssigkeit in der Regel (Anm. geschwindigkeitsabhängig) die Entstehung deutlich kleinerer Blasen beobachtet wird.

Da es auf die Relativbewegung der Flüssigkeit und der Begasungseinrichtung ankommt, wird anstelle eines Flüssigkeitsstromes in technischen Anlagen häufig die Begasungseinrichtung bewegt. Die Blasen von einem rotierenden Begaser sind deutlich kleiner als aus einer ruhenden Begasungseinrichtung. Darüber hinaus werden sie schneller von der Begasungsvorrichtung entfernt, wodurch Koaleszenz mit nachfolgend gebildeten Blasen vermieden wird. Auf diese Weise kann häufig die Blasengröße und die Bildungsfrequenz besser kontrolliert werden [Forrester et al. 1998].

Eine sehr elegante Methode, um kleine und einheitliche große Blasen mit hoher Frequenz herzustellen wurde bereits 1947 vorgestellt [Bragg et al. 1947]. Anstelle eines statischen Behälters wird die Flüssigkeit in einem rotierenden Zylinder durch eine fest stehende Kapillare begast (vgl. Zeichnung 2.2.2–1). Die Größe der Blasen kann durch die Rotationsgeschwindigkeit, durch den Gaseintrag und durch die Öffnungsweite der Düse variiert werden. (Anm. Mit einem analogen Aufbau lassen sich anstatt monodisperser Blasen auch in präzise kontrollierbarer Weise und effizient (bis zu einer Bildungsfrequenz um 10^5 Hz) monodisperse Tropfemulsionen erzeugen [Umbanhowar et al. 2000].)

2.3.7.4 Geometrie des Aufbaus

Die dominierenden Faktoren für die Begasung einer stehenden Flüssigkeit stellen die Gasflussrate, der Öffnungsdurchmesser sowie das Kammervolumen unterhalb der Öffnung dar, wohingegen andere Parameter wie Dichte, Temperatur, Druck, Oberflächenspannung, der Fluide und die Eintauchtiefe der Öffnung von weit geringerem Einfluss sind [Davidson et al. 1960a, Mamur et al. 1973].

Als wichtige Begleitkomponenten von statischen und dynamischen Kräften sind stets geometrische Gegebenheiten als experimentelle Randbedingungen am Prozess der Blasenbildung beteiligt. Durch diesen günstigen Umstand eröffnet sich die Möglichkeit, den Prozess der

Blasenbildung unabhängig vom jeweiligen Stoffsystem auf die jeweiligen Bedürfnisse hin gezielt zu beeinflussen [Ponasse et al. 1998].

Auf die Vielzahl weiterer Einflussmöglichkeiten auf den Blasenbildungsprozess kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Insbesondere das Wirken nichtstatischer Einbauten, wie Rührer oder Vibratoren sowie das Anlegen externer Felder, beispielsweise von Schall oder Temperatur, sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Wichtig für die Blasenbildung an und in Kapillaren sind im Hinblick auf diese Arbeit jedoch die Beschaffenheit von Öffnungen, das Wirken räumlicher Begrenzungen, gerichtete Flüssigkeitskonvektionen sowie einige dynamische Effekte, die im Folgenden kurz abgehandelt werden sollen.

2.3.7.4.1 Öffnungsdurchmesser

Der Abriss einer Blase vom Kontinuum des Zustromes erfolgt durch das separierende Schließen der Blasenoberfläche in der Nähe der Öffnung. Die Form des Blasenrückens bzw. des anhaftenden Gasschlauches wird neben einer Vielzahl weiterer Einflussgrößen durch die Form, die Umgebung und die Benetzungseigenschaften der Öffnung bestimmt.

Die Vergrößerung des Öffnungsdurchmessers bewirkt einen Anstieg der Blasengröße, und zwar unabhängig von der Viskosität, der Dichte oder den meisten anderen Parametern. Dieses gilt insbesondere für den Bereich niedriger Gasdurchflüsse [Kumar et al. 1970] sowie für den Fall größerer Öffnungen [Satyanarayan et al. 1969]. Die Frequenz der Blasenbildung hängt von dem Öffnungsdurchmesser nur für kleine Durchflussgeschwindigkeiten ab [Ruff et al. 1972, Clift et al. 1978]. Für Bedingungen, die einen konstanten Volumendurchsatz fördern, d. h. ein kleiner Querschnitt der Düse und ein hoher Druckabfall vor der Öffnung, ist der Einfluss des Öffnungsdurchmessers auf die Blasengröße nur gering [Satyanarayan et al. 1969]. Gleiches gilt für hoch viskose Flüssigkeiten [Davidson et al. 1960a].

2.3.7.4.2 Öffnungsorientierung

Eine geringe Neigung der Öffnung hat in der Regel einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Blasenbildung. Bei horizontaler Ausrichtung der Düse werden bis zu 15 % kleinere Blasen beobachtet als bei vertikaler aufrechter Anordnung. Eine detaillierte Analyse mit variablen Orientierungswinkeln der Öffnung zeigt, dass während der Wachstumsphase veränderte Werte der Grenzflächenspannkraft bewirken, dass das Blasenvolumen durch die Neigung verringert und im Bereich von 60 bis 90° minimal wird. Da aber einhergehend die Ablösestrecke winkelabhängig größer wird, erhöht sich andererseits der Volumenzuwachs im Ablösestadium. In der Summe bleibt der Einfluss der Öffnungsorientierung eher gering und ist von einem Kreuz- und Querverhalten der kombinierten Einflüsse geprägt [Kumar et al. 1970].

Beim Ausgasen an abwärts orientierten Öffnungen werden bei geringen Gasdurchflussraten in der Regel größere Blasen gebildet [Datta et al. 1950]. Neben der Richtungsänderung der Auftriebskraft kommt es zu einer sterischen Hinderung an der Düse, welche der Auftriebtendenz der Blase im Wege steht. Dadurch wird die neu entstehende Blase, im Vergleich zur Situation an einer aufwärts orientierten Öffnung, zu einem späteren Zeitpunkt der Blasenentstehung von der Öffnung seitlich weggedrückt, bevor sie dann über den äußeren Rand der Düse abreißt [Liow 2000, Kovalchuk et al. 2001].

Öffnungsorientierung gegen den Auftrieb



Abbildung 2.3.7.4.2 – 1: Neben einer Vielzahl weiterer Parameter ist auch die Ausrichtung der Düse zur Orientierung der abrissfördernden Kräfte für den Prozess der Blasenentstehung von Bedeutung. Beim Gasaustritt durch eine der Ablösekraft entgegen gerichtete Düse werden in der Regel deutlich größere Blasen beobachtet, als im umgekehrten Fall, da hier die Blase für einen längeren Zeitraum in der Umgebung der Öffnung fixiert wird. Meist ist bei entgegengerichteter Ausrichtung die Geometrie der Begaservorrichtung von entscheidender Bedeutung, da die entstehenden Blasen oft über den Rand der Düse abgelöst werden müssen.

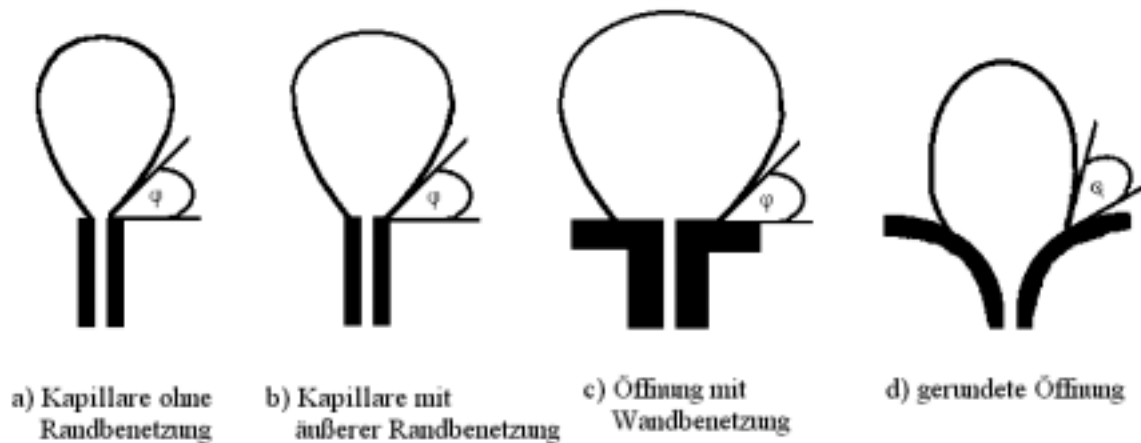
2.3.7.4.3 Öffnungsform und Öffnungsmaterial

Die Benetzbarkeit und der Kontaktwinkel sind Einflussgrößen, welche bei der Blasenbildung an kleinen Öffnungen eine wichtige Rolle spielen [Horozov et al. 1996]. An dünnen Bohrungen ist die Analogie offensichtlich, aber auch bei schmalwandigen Kapillaren sind die Form der Spitze und das Material der Kapillare für den Prozess der Blasenbildung bedeutend. Der Benetzungszustand entscheidet gegebenenfalls, ob der innere oder der äußere Durchmesser der Düse für die Berechnung der hydrodynamischen Bedingungen eingesetzt werden muss [Chesters 1978]. Insbesondere bei der Begasung durch eine Bohrung ist nicht der Öffnungsradius sondern der Benetzungsradius ausschlaggebend für das Blasenvolumen [Fritz 1935, Blackmore et al. 2001]. Im Vergleich identischer Öffnungsgeometrien von nicht benetzbarem Acrylglas und benetzbarem Messing entstehen an der flüssigkeitsbehafteten Messingdüse kleinere Blasen [Wraith 1971].

Der Prozess der Blasenbildung an einer scharfkantigen Öffnung kann in zwei Moden unterschieden werden, je nachdem, ob der Öffnungsrand oder die von der Gasphase benetzungsfähige Umgebung der Öffnung die Grenzbedingungen für den Kontaktwinkel vorgibt. Je nach Situation entstehen so unterschiedliche Blasenformen, wobei an einer von der Gasphase nicht entnetzbareren Öffnung der Kontakt des Gasschlauches der entstehenden Blase am Öffnungsrand fixiert bleibt, wohingegen bei einer ausgeprägt seitlichen Gasbelegung die Blasenform von der Entnetzbarkeit der Öffnungsumgebung geprägt wird.

Während die zeitabhängige Krümmung der Phasengrenzfläche in der Umgebung einer scharfen Kante im Prozess des Blasenwachstums durch das Anwachsen der Blase stark variiert, kann im Falle einer gewinkelten oder abgerundeten Öffnung bzw. bei seitlicher Entnetzung der Flüssigkeit angenommen werden, dass der nichtlokale Kontakt zwischen Düsenmaterial und Phasengrenze den Kontaktwinkel stabilisiert. Je günstiger der Kontaktwinkel und je kleiner die von der Gasphase benetzte Düsenumgebung ausfällt, desto kleinere Blasen werden bei ansonsten identischen Bedingungen an einer Öffnung gebildet [Chester 1978, Schäfer et al. 2002]. Damit stehen hydrophobe Düsenmaterialien grundsätzlich der Bildung kleinerer Blasen entgegen [Ponasse et al. 1998].

Blasenbildung bei identischen Öffnungsdurchmessern und Kontaktwinkeln



Zeichnung 2.3.7.4.3 – 1: Trotz identischer Öffnungsquerschnitte und Kontaktwinkeln an den Düsen kann es aufgrund verschiedener Düsenformen und für die Begaservorrichtung verwendeten Materialien durch die unterschiedliche Be- und Entnetzung bei seitlicher Gasbelegung zu stark abweichenden Formen während der Blasenentstehung und damit zu deutlichen Unterschieden der Größe und Frequenz abgelöster Blasen kommen [Chesters 1978, Schäfer et al. 2002].

Die Art der Benetzung der Kapillaröffnung übt einen entscheidenden Einfluss auf das Blasenwachstum und den Blasenabriss aus, da über jeweilige die Form der anwachsenden Blase die Randbedingungen für das verengende Schließen des Blasenrückens beim Blasenabriss vorgegeben werden. Über diesen Umstand kann neben dem Material auch die Geometrie der Düsenöffnung den Blasenbildungsprozess beeinflussen. Solange noch die Abweichungen von der Kreisform verhältnismäßig klein bleiben und insbesondere, wenn die Oberflächenspannungseffekte groß und die Ablösezeiten klein sind, entsprechen die Blasengrößen in etwa den erwarteten Werten für die an einer Kreisöffnung gleicher Querschnittsfläche gebildeten Blasen. Stark abweichende Geometrien jedoch, wie Rechteckquerschnitte mit hohem Aspektverhältnis, zeigen hingegen ein deutlich komplexeres Verhalten, wobei Ecken und Kanten allgemein einen Blasenabriss fördern [Clift et al. 1978].

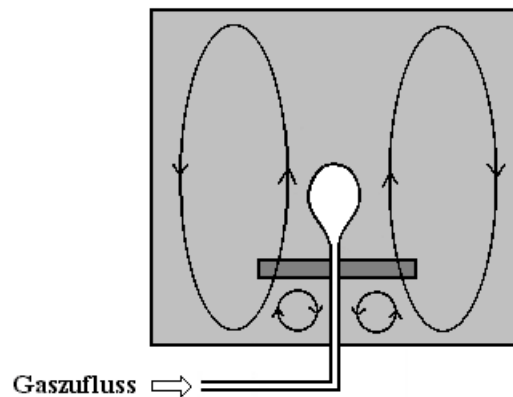
In jüngerer Zeit werden für die Blasenenerzeugung statt poröser oder gelochter Gasverteiler flexible Membranen zur Begasung eingesetzt. An elastischen Öffnungen variiert der Äquivalent-Öffnungsdurchmesser sowie die Öffnungsform gemeinsam mit den Druckschwankungen während der Begasung. Zusätzlich zu den Kräften an starren Öffnungen müssen Elastizitätskräfte mit berücksichtigt werden [Loubiere et al. 2003].

2.3.7.4.4 Öffnungsposition

Wenn die Öffnung seitlich umströmt wird, unterscheidet sich der Prozess der Blasenbildung, je nachdem, ob die Begasung durch die Öffnung einer frei stehenden Düse oder Kapillare erfolgt oder ob sie von der Wand her durchgeführt wird (vgl. Zeichnung 2.3.7.4.3 – 1). Dies liegt zum einen an den Bedingungen zur Benetzbarkeit der Öffnungsumgebung und zum anderen aber an einer veränderten hydrodynamischen Situation für die Umströmung der entstehenden Blasen [Nahra et al. 2000, 2003].

Als eine geeignete, konstruktive Maßnahme, durch welche die hydrodynamischen Bedingungen an einer Düse im Hinblick auf eine gleichmäßige Blasenbildung optimiert werden konnten, hat sich ein Ring erwiesen, welcher um den Bereich die Öffnung angeordnet wurde. Durch abschirmende Wirkung dieses Ringes werden zirkulative Ausgleichströmungen in der Flüssigkeit unterdrückt, was einerseits einen gleichmäßigen Blasenabriss fördert, aber andererseits in signifikanter Weise die Blasenbildungsfrequenz senkt und mit einer leichten Erhöhung der Blasengrößen einhergeht [Davidson et al. 1960a, Sabre et al. 1998].

hydrodynamische Abschirmung der Blasenentstehungszone



Zeichnung 2.3.7.4.4–1: Hydrodynamische Strömungen können den Blasenbildungsprozess signifikant beeinflussen (vgl. Zeichnungen 2.3.7.3.2–1 und –2). Dies gilt auch für Strömungen innerhalb der Flüssigkeit, die durch den Gaseintrag selbst oder die zum Ausgleich der aufsteigenden Blasen absinkende Flüssigkeit induziert werden. Ein um die Düse platzierter Ring eignet sich zur Abschirmung der Düsenumgebung gegenüber den makroskopischen Konvektionen in der Flüssigkeit und führt tendenziell zur Ausbildung größerer Blasen bei deutlich geringeren Bildungsfrequenzen [Davidson et al. 1960a, Sabre et al. 1998].

2.3.7.4.5 Vorkammervolumen

Das Vorkammervolumen ist das Volumen des Gases zwischen der Öffnung und dem Punkt im Gasstrom, zu dem ein sehr hoher Druckabfall herrscht [Marmur et al. 1976]. Dieses Volumen (vgl. Zeichnung 2.3.3–3) kann einen durchaus signifikanten Einfluss auf den Prozess der Blasenbildung haben. Neben einer Variation der gebildeten Blasengrößen wird – im Zusammenspiel mit der Begasungsöffnung – die Kapazität der Vorkammer in hohem Maße an der Manifestation komplizierter, dynamischer Blasenbildungsmuster beteiligt sein.

Ein großes Vorkammervolumen und große Düsenöffnungen setzen die Vorbedingungen für die Begasung bei konstantem Druck. Eine kleine Öffnung und Maßnahmen, die einen starken Druckabfall zum Gasreservoir fördern, führen hingegen tendenziell zur Blasenbildung bei konstantem Volumenstrom. Die Kapazität des Vorkammervolumens entscheidet also mit, wie stark der Vordruck im Aufbau variiert, während eine neue Blase gebildet wird. Ab einer gewissen Vorkammergröße wird das Kammervolumen dann unerheblich, wenn nämlich die Druckfluktuationen durch den Gasentnahmestrom der entstehenden Blasen durch die ausreichende Kapazität der Kammer bereits optimal kompensiert werden können. Bei kleinen und mittleren Vorkammervolumen kommt es jedoch zu einem Wechselspiel von Befüllung, Kapazität und Entnahme, wodurch sich zum Teil recht regelmäßige, dynamische Blasenbildungsmuster etablieren können [McCann et al. 1971].

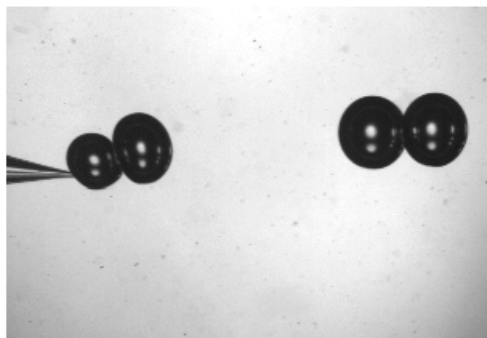
Eine Vergrößerung des Vorkammervolumens führt tendenziell zum Anstieg der gebildeten Blasen volumina [Zhang et al. 2000], wohingegen die Blasenbildungsfrequenz sinkt [McCann et al. 1971]. Erklären lässt sich der Effekt der Vorkammer auf den Blasenbildungsprozess durch eine detaillierte Betrachtung der Zeitabhängigkeit des Gaseintrages in die sich bildende Blase. Die Dynamik der Blasenbildung wird durch die Interaktion von Druckvariationen in der Vorkammer und an der Düse in der Flüssigkeit bestimmt [McCann et al. 1971]. Selbst wenn die Kammer mit konstantem Druck am Blasenbildungsprozess beteiligt ist, muss trotz makroskopisch konstanter Gaszufuhr der zeitliche Zustrom in die Blase variieren. Wenn das Gaskammervolumen ansteigt, wird der Gaseintrag in die Blase verzögert initiiert, da zunächst in der Vorkammer der nötige Vordruck aufgebaut werden muss, um den Widerstand des hydrostatischen Druckes und der Oberflächenspannung das Blasenwachstum zu überwinden

[Lee 1999]. Anschließend wird das Wachstum deutlich schneller erfolgen, als es bei konstanten Durchflussbedingungen der Fall wäre, weil die Kammerkapazität über einen längeren Zeitraum einen höheren Druck aufrechterhalten kann [Mamur et al. 1975].

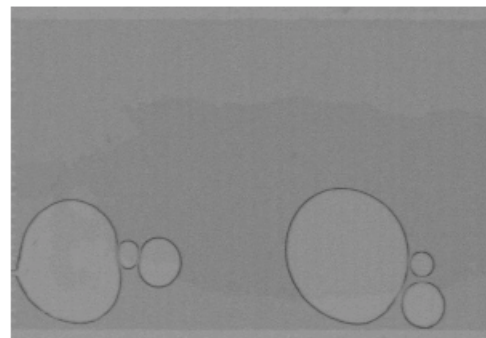
Große Öffnungen führen während des Prozesses der Blasenbildung zu einem Durchregnen von Flüssigkeit in die Vorkammer. Mit dem Blasenabriss und der Beschleunigung der neuen Blase von der Öffnung weg, sinkt der Druck in der Umgebung der Düse, wohingegen der statische Flüssigkeitsdruck sein Maximum erreicht. Daraus resultiert in Richtung der Begaservorrichtung eine die Blasen umströmende Konvektion der Flüssigkeit und unter deren Druck bei geeigneten Bedingungen Flüssigkeit in die Öffnung eintreten bzw. durch diese hindurch fließen kann.

Ein Einfluss des Vorkammervolumens auf den Durchflussbereich des Gasstromes, bei dem ein Flüssigkeitsdurchtritt in die Kammer auftritt, sowie auf die durchtretende Flüssigkeitsmenge kann verstärkt bei kleineren und mittleren Öffnungsdurchmessern festgestellt werden. Als Ursache wird die verstärkte Interaktion aufeinander folgender Blasen diskutiert, die zu deutlich ausgeprägteren Druckschwankungen im Nachlaufbereich abgelöster Blasen führen [Zhang et al. 2000]. Dabei entstehen in mehr oder weniger charakteristischen Folgen Blasen unterschiedlicher Größe, die von meisten Blasenbildungsmodellen nicht zu erwarten sind bzw. wie sie experimentell durch eine kollektive Bestimmung oder statistische Mittelwertbildung oft überdeckt werden. Im einfachsten Fall treten in periodischer Folge ausschließlich zwei charakteristische Blasengrößen auf. Dabei gilt es zu unterscheiden, ob die Blasen gepaart oder in wechselnder Folge gebildet werden, weil diesen beiden Bildungsregimen unterschiedliche physikalische Prozesse zugrunde liegen [McCann et al. 1969].

gepaarte Blasenbildung an einer Öffnung und im Glasmischer



Doppelblasenbildung an einer Kapillare



Blasentriplets im Glasmischer

Abbildung 2.3.7.4.5 – 1: In Abhängigkeit vom Aufbau und den jeweiligen Betriebsbedingungen können Blasen an einer Kapillaröffnung in sehr charakteristischer Abfolge gebildet werden. Eine Möglichkeit, durch die entsprechende Muster der Blasengrößen und Blasenabstände entstehen können, stellt die paarweise Bildung von Blasen dar, bei der aufgrund der Druck- und Durchflussverhältnisse und durch die Wechselwirkungen zwischen aufeinander folgend gebildeten Blasen (vgl. Abbildung 2.3.7.3.2 – 1) die Größe der meist rasch nachfolgenden Blase durch den Abriss und den Forttrieb der Vorhergehenden bestimmt wird. Wie Abbildung 3.2.1.3 – 4 zeigt, können die auftretenden, charakteristischen Blasenmuster recht komplex werden und gehen bei hohen Durchflussraten in irreguläre Abfolgen mit stark variablen Blasengrößen im Übergangsbereich zum Strahlgasen über (vgl. Abbildungen 2.3.1 – 2 und – 3).

Das Phänomen der gepaarten Blasenbildung tritt bevorzugt bei hohen Vorkammervolumina und bei kleinen Öffnungsdurchmessern auf. Paarweise Blasenbildung kann immer dann auftreten, wenn der Druck in der Vorkammer den Druck an der Öffnung übersteigt, wobei die Gasdurchflussrate nicht zwangsläufig hoch zu sein braucht [McCann et al. 1969]. Der entstehende Blasenkörper an der Öffnung mit seinem Gasschlauch im Blasenrücken zerfällt in zu meist zwei unterschiedlich große Einzelblasen [McCann et al. 1971]. Es ist anzunehmen, dass

die Ablösung der Nebenblase durch den Rückgang des Gaseintrages nach dem Abriss der Hauptblase unterstützt wird. Die Bildung von Doppelblasen hingegen geschieht bevorzugt bei geringen Vorkammerkapazitäten, wenn im Falle höherer Gasdurchflussgeschwindigkeiten die Bildung der folgenden Blase durch den Nachlauf der vorhergehenden Blase beschleunigt wird. Im Falle eines geringeren Gaseintrages setzt hier hingegen die Bildung der nachfolgenden Blase durch Druckschwankungen in der Kammer und durch den möglichen Flüssigkeitseintritt in die Kapillare erst zeitverzögert ein [McCann et al. 1971].

2.3.7.4.6 Flüssigkeitsgefäß

Die Eintauchtiefe der Düse, die Abmessungen des begasten Flüssigkeitsbehälters, wie auch die Düsenumgebung sind mitverantwortlich für die globale, selbstinduzierte Hydrodynamik, die sich während des Prozesses der Begasung etabliert. Die Beruhigung der Strömung in der Öffnungsumgebung [Davidson et al. 1960a, Snabre et al. 1998], die Unterdrückung starker vertikaler Strömungen durch eine geringe Eintauchtiefe [Ruzicka et al. 2000] sowie eine geeignete Behälterform verzögern tendenziell den Blasenabriss und vermeiden hydrodynamisch induzierte Irregularitäten der Blasenbildungsdynamik.

2.3.8 Blasenbildung unter Bedingungen fernab des Gleichgewichts

Mit steigendem Gas- und Energieeintrag und damit wachsendem Einfluss hydrodynamischer Parameter erhöht sich naturgemäß die phänomenologische Reichhaltigkeit in der Blasenbildungsdynamik [McCann et al. 1971]. Zunehmend kommt es zu Wechselwirkungen der sich neu formierenden Blasen mit der hydrodynamischen Vorgeschichte des gesamten Systems. Dabei spielen Wechselwirkungen zwischen den Blasen, Wechselwirkungen zwischen Blasen und Gaszufuhr sowie die Interaktion der Blasen mit der selbst- oder fremdinduzierten Hydrodynamik des Systems eine Rolle [Ruzicka et al. 1997].

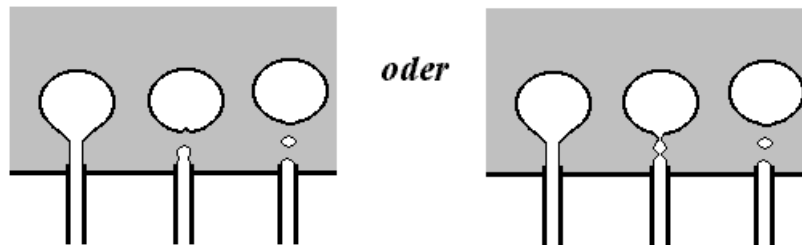
Für größere Öffnungen bleiben die Blasen volumina mit steigendem Gaseintrag zunächst konstant. Ab einem bestimmten Wert, wie auch für kleine Öffnungsdurchmesser, nehmen die Blasengrößen mit der Durchflussrate dann kontinuierlich zu [Satyanarayan 1969]. Der Druckabfall an diesem Punkt entspricht bei konstanten Druckbedingungen etwa dem Laplace-Druck der entstandenen Blase [Davidson et al. 1960b].

Im nicht- statischen Fall ist die Blasenbildung nicht mehr nur ausschließlich vom Stoffsystem und der verwendeten Geometrie des Aufbaus abhängig. Während bei sehr geringen Gasdurchflussraten unter Quasi- Gleichgewichtsbedingungen im Prinzip unabhängig voneinander Einzelblasen gebildet werden, wird bei höheren Gasdurchflussgeschwindigkeiten die Dynamik der Blasenbildung deutlich reichhaltiger, wenn nämlich in Form von induzierten Strömungen die Blasenbildung von der hydrodynamischen Vorgeschichte des Systems beeinflusst werden kann. Der plötzliche Druckabfall an der Öffnung beim Blasenabriss und die induzierte Hydrodynamik durch Blasenanstieg, Blasenkoaleszenz und Blasenzerfall erzeugt in der Umgebung der Düse hydrodynamische Bedingungen, welche am Wachstum der nachfolgend entstehenden Blase beteiligt sein können. Insbesondere bei niedrigviskosen Flüssigkeiten werden so in der unmittelbaren Umgebung der Düse starke konvektive Strömungen generiert.

Bei höheren Flussraten werden die Werte für das Blasen volumen von Blase zu Blase zunehmend streuen, wobei durch die höhere Blasendichte in der Flüssigkeit gleichzeitig die Koaleszenzwahrscheinlichkeit der Blasen steigt. Bedingt durch den hohen Energieeintrag des Gasstromes werden mit steigendem Gaseintrag die Blasenformen zunehmend irregulär.

Mit zunehmender Durchflussgeschwindigkeit des Gases wächst die entstehende Blase nicht mehr in sphärischer Gestalt, sondern es bildet sich an der Düse ein Gasschlauch aus, der im Zusammenhang mit dem Blasenabriss unter Ausbildung einer so genannten „Satellitenblase“ zerfallen kann. Dieses Verhalten wird vorrangig bei größeren Vorkammervolumina (siehe Abschnitt 2. 3. 7. 4. 5) und bei kleineren Düsendurchmessern beobachtet [McCann et al. 1969].

Entstehung von Doppel- oder Satellitenblasen



Zeichnung 2. 3. 8 – 1: Eine andere Möglichkeit zur Ausbildung von charakteristischen Mustern gebildeter Blasengrößen stellt das Auftreten von Satellitenblasen dar. Im Gegensatz zur paarweisen Blasenbildung an einer Öffnung (vgl. Abbildung 2. 3. 7. 4. 5 – 1) entstehen hier zusammengehörige Blasenpopulationen simultan durch den Zerfall der beim Blasenwachstum entstandenen, instabilen Grenzflächengestalt. Der sich vor der Blasenablösung im Blasenrücken ausbildende Gasschlauch zerfällt dabei unter Ausbildung einer oder mehrerer und im Vergleich zur Hauptblase meist wesentlich kleinerer Satellitenblasen.

Der Forttrieb einer kurz zuvor abgelösten Blase beschleunigt in seiner Wirbelschleppe die Front der sich nachfolgend bildenden Blase. Bei genügend starker Sogwirkung entweicht hinter jeder betreffenden Großblase eine weitere, kleine Blase aus der Mündung, mit der sie unter Umständen in einiger Entfernung koaleszieren kann [Siemes 1954]. Bei dieser Art der Doppelblasenbildung wächst mit steigendem Volumenstrom das Volumen der nachfolgend gebildeten Blase soweit an, bis schließlich die Volumina der Blasen etwa gleich groß werden. Die ursprünglich periodische Bildung von Einzelblasen an Öffnungen geht mit einem Anstieg des Gasdurchsatzes in neue Regime der Blasenbildung über, wobei unter Diskriminierung von Bildungszeiten unterschiedliche, z. T. in recht charakteristischer Folge unterschiedlich große Blasen gebildet werden und z. T. stöchiometrisch koaleszieren können. So beschreiben z. B. Zhang et al. mit wachsendem Gaseintrag aufeinander folgend folgende dynamischen Muster: Einzelblasenformation, Paarbildung, Doppelkoaleszenz und letztendlich ein Tripletregime der Blasenbildung [Zhang et al. 2001]. Welche dynamischen Regime sich in Abhängigkeit von der Durchflussgeschwindigkeit etablieren, hängt in großem Ausmaß vom Vorkammervolumen und der Gaszufuhr ab. Bei Variation der Vorkammerkapazität lässt sich der Übergang von Paarbildung über Einzelblasenbildung hin zur Doppelblasenentstehung nachweisen [McCann et al. 1971].

Mit stark zunehmenden Gasdurchsatz durch die Öffnung wird zwischen aufeinander folgend gebildeten Blasen die separierende Flüssigkeitsschicht zunehmend dünner bis schließlich die kinetische Kraft des aus der Düse austretenden Gasstrahls ausreicht, die Flüssigkeitlamelle zu zerschlagen (vgl. Abbildung 2. 3. 7. 3. 2 – 1) bzw. die Ausbildung einer trennenden Schicht verhindert (vgl. Abbildung 2. 3. 2 – 1) [Ruff 1974]. Der Übergangsbereich von Einzelblasenbildung zur Blasenbildung durch den Strahlzerfall scheint dabei intermittente Grundzüge aufzuweisen [Ruzicka et al. 1997].

Bei Überschreiten einer kritischen Einstromgeschwindigkeit des Gases in die Flüssigkeit werden Blasen nicht mehr unmittelbar an der Öffnung gebildet, sondern entstehen durch turbulenten Abriss an der Spitze des sich ausbildenden Gasschlauches. Dabei werden kleine Blasen variierender Größe und irregulärer Form gebildet, die jedoch in einiger Entfernung wieder zu größeren Gaseinschlüssen koaleszieren können [Pai 1977, Buyevich et al. 1996]. Für die kritische Gasdurchflussgeschwindigkeit werden in der Literatur mehrere Ansätze

angegeben [Mersmann 1962, Wraith 1971, Ruff 1974]. Der entsprechende Wert wird durch Tensidzusätze kaum beeinflusst [Hohmann et al. 1982].

Im Übergangsbereich zwischen Blasenbildung und Strahlgasen werden die zwischen aufeinander folgenden Blasen gebildeten Flüssigkeitslamellen durchschlagen [Liepe et al. 1998] bzw. können gar nicht erst entstehen. Alternativ kann argumentiert werden, dass der aus einer Düse schießende Strahl mit sinkendem Gaseintrag instabil wird und nicht in einiger Entfernung, sondern bereits unmittelbar an der Düse in einzelne Blasen zerfällt [Chen et al. 1997a]. Im Übergangsbereich zwischen den Regimen der Blasenbildung schwankt die Struktur der Dispersion zwischen der komplexer Blasenbildung und der des Strahlzerfalls, was experimentell in einer Blasensäule durch ein Maximum im Gasgehalt festgestellt werden kann [Sundar et al. 1999].

Als Übergangskriterium vom (unregelmäßigem) Blasengasen zum Strahlgasen wird der vom Öffnungsradius unabhängige Staudruck des Gases herangezogen, woraus sich ergibt, dass für den Übergang eine feste Lineargeschwindigkeit an der Düse maßgeblich ist, die speziell für Wasser bei 19 m/s angegeben wird und hier zu einer einfachen funktionalen Grenzkriterium führt: $Q_{\text{Übergang}} = 60 \cdot r_{\text{Düse}}^2$ [Siemes 1954]. Für niedrigviskose Flüssigkeiten ergibt sich aus der gegensätzlichen Wirkung der Grenzflächenspannkraft auf der Lochseite und der kinetischen Kraft des Gases seitens des Gasschlauches für den Übergang vom Blasen- zum Strahlgasen eine kritische Weberzahl (von ca. 2 für ein kolbenförmiges Strömungsprofil) [Ruff et al. 1976]. Am Regimeübergang steht das Verhältnis aus Düsendurchmesser und Flüssigkeitshöhe in linearer Abhängigkeit zu einer modifizierten Froude- Kennzahl sowohl für Einzelöffnungen [Payne et al. 1975], wie auch für Siebplatten [Payne et al. 1977] und reduziert sich in Kombination mit einer weiteren dimensionslosen Kennzahl, der Bond-Nummer, folgenden Zusammenhang: $h_{\text{Flüssigkeit}} / D_{\text{Öffnung}} = 0,794 \cdot Fr \cdot Bo^{1/4} + 2,124$, welcher für alle praktisch genutzten Fluidbereiche und geometrischen Parameter nutzbar sein soll [Sundar et al. 1999].

Bei hohen Gaseintragsraten wird die Blasenbildung durch Koaleszenz entstehender und bereits gebildeter Blasen begleitet [Wraith 1971]. Blasenbildungsfrequenzen an der Öffnung können daher sehr verschieden von der Aufstiegsrate sein, die in einiger Entfernung von der Düse gemessen wird [Stich et al. 1979]. Durch die Zugabe oberflächenaktiver Substanzen wird die kritische Gasdurchflussrate, bei der die Einzelblasenbildung zum Strahlgasen übergeht, nicht beeinflusst [Hohmann et al. 1982]. Die kleineren Blasengrößen, die bei hohem Gasdurchsatz in Anwesenheit oberflächenaktiver Beimengungen beobachtet werden, sind vorrangig durch die verringerte Koaleszenzneigung der entstandenen Blasen verursacht.

2.3.9 Blasenbildung an mehreren und miteinander verbundenen Öffnungen

Um den Gaseintrag in die Flüssigkeit zu steigern, ist es ein häufiges Vorgehen die Anzahl der Öffnungen, an denen Blasen gebildet werden deutlich zu erhöhen. Für diesen Zweck werden Lochplatten, poröse Materialien oder auch Membranen eingesetzt. Lokale und globale hydrodynamische Wechselwirkungen der Blasenbildung an verschiedenen Öffnungen, mit nicht immer identischer Charakteristik, führen oft zu einer stark verbreiterten Verteilungsfunktion der gebildeten Blasengrößen [Smith et al. 1996, Camarasa et al. 1999, Schäfer et al. 2002]. Mehrfachspeisung einer Blase, Koaleszenz unmittelbar hinter der Düse, hydrodynamische Kopplungen und die Ausbildung unkontrollierbarer turbulenter Konvektionssfelder um die Öffnungsbereiche sind nur einige mögliche Betriebszustände, die bei der Speisung aus vielen Öffnungen auftreten können. Teilweise werden an bestimmte Düsen, Lochblechanordnungen oder Materialien, die für die Begasung eingesetzt werden, recht charakteristische, in der Regel aber stark verbreiterte Blasengrößenverteilungen gefunden.

Für eine möglichst effiziente Nutzung wird in verfahrenstechnischen Anlagen in der Regel die Begasung durch eine hohe Zahl von Öffnungen angestrebt. Neben einem hohen Gaseintrag können durch eine breitflächige Begasung unerwünschte Rückmischungseffekte durch große Zirkulationsströmungen verringert werden [Ruff 1976]. In der Regel werden die Öffnungen einer Begaservorrichtung aus einem gemeinsamen Gasreservoir gespeist. Die Begasung erfolgt z. B. über Lochplatten, poröse Materialien oder durch Membranen. Der Physik des Gasaufschlags einer Flüssigkeit aus einem Set von Öffnungen wird an dieser Stelle einige Aufmerksamkeit gewidmet, weil ein offensichtlicher Zusammenhang zur Konstruktion der in dieser Arbeit anfänglich genutzten Mikromischer des *IMM* festzustellen ist.

Während bei Lochplatten Durchmesser, Abstand und die Geometrie der Bohrungen vorgegeben werden können, ist bei porösen Materialien oder Membranen von dicht nebeneinander liegenden, sehr kleinen Öffnungen mit unterschiedlichem Querschnitt auszugehen.

Prinzipiell basieren die Vorgänge an Einzel- und Mehrlochdüsen auf vergleichbaren Gesetzmäßigkeiten [Siemes 1954]. Die Bildung von Blasen an Einzelöffnung stellt insofern eine vereinfachte Darstellung des Prozesses dar, weil wechselseitige Einflüsse mit Blasen, die an benachbarten Öffnungen gebildet werden, nicht berücksichtigt werden müssen [Marmur et al. 1976]. Bei der Begasung aus mehreren Öffnungen ist mit dynamischen Effekten zu rechnen, die sich aus dem hydrodynamischen Wechselspiel innerhalb der Flüssigkeit, der Kopplung über das gemeinsame Gasreservoir, wie über die Vorgeschichte der Öffnungen selbst ergeben.

selektive Aktivität gekoppelter Kapillaröffnungen im Glasmischer

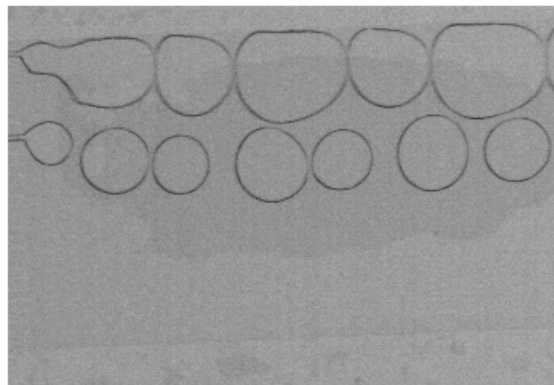


Abbildung 2.3.9 – 1: Bei der Begasung einer Flüssigkeit durch eine Mehrzahl von Öffnungen, die mit einem gemeinsamen Reservoir verbunden sind, gasen in aller Regel die einzelnen Zuführungen nicht gleichmäßig. Bei geringen und mittleren Durchflussraten, also jenen, die für die Bildung regulärer Blasengrößen und enger Blasengrößenverteilungen von Interesse sind, ist in den meisten Fällen (vgl. Abschnitt 2.4.3.5) nur eine geringe Anzahl der Öffnungen aktiv. Die Kopplung über das gemeinsame Gasreservoir und zwischen den entstehenden Blasen führt bei einer Mehrlochbegasung zu hydrodynamischen Effekten, wie sie beispielhaft in der gezeigten Abbildung durch das bei beiden aktiven Kanälen feststellbare, wechselseitige Auftreten zweier verschiedener Blasengrößenklassen zu erkennen ist.

Bei mäßigem Gaseintrag sind an der Begasung von Flüssigkeiten durch Mehrlochdüsen in der Regel nicht alle Öffnungen (gleichmäßig) beteiligt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die einzelnen Öffnungen relativ klein sind [Mersmann 1963]. Die selektive Aktivität der Öffnungen ist eine unmittelbare Folge der Oberflächenspannung des Fluidsystems. Immer wenn eine Oberflächenspannung existiert, durchströmt das Gas im Bereich geringer Durchflussraten nur einen Teil der zur Verfügung stehenden Öffnungen und tritt dabei bevorzugt durch Öffnungen mit größerer Querschnittsfläche aus. Hydrodynamisch folgt das Gas damit dem Weg des geringsten Strömungswiderstandes. Die erforderliche Mindestgeschwindigkeit des Gases durch die einzelne Öffnung ist umso größer, je kleiner der Lochdurchmesser und desto größer

die Oberflächenspannung ist [Mersmann 1963]. Aus einem Set identischer Öffnungen gasen vorwiegend benachbarte Öffnungen, was unter anderem auf die Sogwirkung ablösender Blasen zurückzuführen ist [Siemes 1954].

Wenn die Flüssigkeit nur durch einen Teil der zur Verfügung stehenden Öffnungen begast wird, kann dies insbesondere bei großen Öffnungen zu einer Situation führen, bei der die Flüssigkeit in die nicht vom Gas durchströmten Öffnungen gelangt bzw. durch diese hindurch in das Gasreservoir eintritt [Ruff et al. 1976]. Erst wenn der Gaseintrag einen Mindestwert überschreitet, gasen alle Öffnungen gleichzeitig [Mersmann 1962, 1963]. Interessanterweise ist dieser Durchsatz identisch mit dem Wert, der den Übergang vom Blasengasen zum Strahlgasen an Einzelöffnungen charakterisiert [Ruff et al. 1976].

Interaktion entstehender Blasen mit umgebenen Blasen

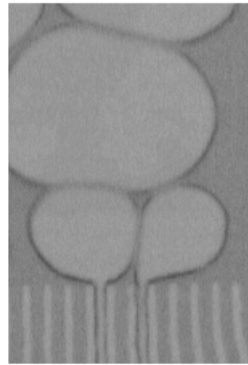


Abbildung 2.3.9 – 2: Die Interaktion zweier in unmittelbarer, räumlicher Nähe entstehender Blasen führt bei der Mehrlochbegasung zu neuen, hydrodynamischen Effekten und zu einem Anstieg der Komplexität der Blasenbildungsprozesse im Vergleich zur Situation an einer isolierten Öffnung. Eine kontinuierliche Bildung einheitlich großer Blasen, die zur Herstellung von monodispersen Schäumen geeignet sind, scheint diese Art der Begasung (Anm. nach den bisherig an solchen Systemen gewonnenen Erfahrungen) nicht zu unterstützen.

Grundsätzlich kann sich eine Öffnung in einem von drei Zuständen befinden: gasend, ruhend oder wird von eintretender Flüssigkeit durchströmt [Siemes 1954]. Wenn aus einem gemeinsamen Gasreservoir ein Satz identischer Öffnungen abgeht, so kann bei genügender Druckbeaufschlagung durch eine zufällige Fluktuation des Druckes eine der Öffnungen beginnen zu gasen. Durch das Ausströmen des Gases sinkt der statische Druck an dieser Düse, wodurch bevorzugt durch diese weiterhin Gas austreten wird. Eine so einmalig „aktivierte“ Öffnung wird demnach weiterhin gasen. Verstärkt wird dieser Effekt durch eventuell in die verbleibenden Öffnungen eintretende Flüssigkeit, wenn nämlich durch das Ausfließen der Druck im gemeinsamen Vorratsbehälter sinkt. Bevor diese nun ebenfalls gasen können, muss aus diesen Öffnungen die eingetretene Flüssigkeit, zunächst ausgetrieben werden. Selbst wenn bereits an zwei oder mehreren Düsen Blasen entstehen, kann eine der Öffnungen dominieren. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Krümmungsradius der entstehenden Blase propagiert ein Wachstum von größeren Blasen auf Kosten der kleineren, wenn eine Möglichkeit des Gastransfers zwischen ihnen besteht. Auf diese Weise kann eine kleinere Aufwölbung an der Düse zurückgebildet werden, während eine andere Öffnung zu gasen beginnt.

Damit alle Bohrungen in einem Lochblech gleichmäßig gasen, sollte der Lochabstand sogar den doppelten Blasendurchmesser übersteigen [Liepe et al. 1988]. Damit einzelne Blasen an der Begasungsvorrichtung frei expandieren können, muss – bereits aus geometrischen Gründen – der Abstand benachbarter Öffnungen den zu erwartenden Blasendurchmesser zumindest übersteigen. Liegen die Öffnungen zu dicht, kommt es zu einer wechselseitig sterischen Beeinflussung der entstehenden Blasen. Die wechselseitige Beeinflussung benachbarter Düsenöffnungen kann dazu führen, dass – insbesondere bei porösen Materialien – mehrere

Öffnungen eine Blase speisen können, welche infolgedessen deutlich größer wird, als vom Düsenquerschnitt her erwartet [Siemes 1954]. Die räumliche Nähe eng benachbarter Begaseroöffnungen gibt in Zielsetzung auf eine monodisperse Blasenbildung äußerst ungünstige Ausgangsbedingungen vor, wie es auch bei den für diese Arbeit bereitgestellten Glasmischer der Firma *mikroglas chemtech GmbH* (vgl. Abschnitt 3. 1. 1. 2) festgestellt werden musste. Die Konstruktion des Mischelementes schafft, durch die sehr gering gewählten Abstände zwischen den Kanälen eine Strömungssituation, die nur unter der Vorbedingung zur Bildung einheitlich großer Blasen führte, dass bei sehr geringen Durchflussraten die Begasung der zufließenden Flüssigkeit nur einer der Gaskanäle stattfand.

Ein interessanter Befund im Zusammenhang mit der Mehrfachbegasung einer Blase durch unterschiedliche Öffnungen ist die Tatsache, dass ein Elektrolytgehalt im Wasser, der in bezüglich Viskosität und Oberflächenspannung nur einen geringen (Anm. erhöhenden) Einfluss auf die Blasenbildung an Einzelöffnungen ausübt, bei der Blasenbildung aus mehreren Öffnungen eine Vereinigung der Gaszufuhr hemmen scheint und somit die mittlere Blasengröße bei Filterbegasung stark herabsetzen kann [Simes 1954, Hofmeier et al. 1995]. Insgesamt ist festzustellen, dass bei der gleichzeitigen Beaufschlagung mehrerer Düsen eine reichhaltige Blasenbildungsdynamik zu erwarten ist, die zu einer breiten Verteilung der gebildeten Blasengrößen führt.

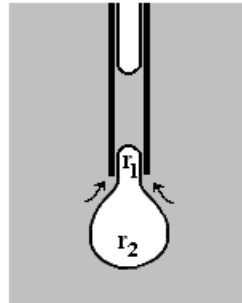
Tatsächlich ist der Dynamik der Blasenbildung und der Dynamik von Blasen an einer geringen Anzahl identischer Öffnungen bisher erstaunlich wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden [Ruzicka et al. 2000]. Nebeneinander aufsteigende Blasenströme neigen dazu, sich einander zu nähern, wobei im Abstand mehrerer Blasendurchmesser die wechselseitige Beeinflussung gering ist im Vergleich zum Effekt, den nacheinander aufsteigende Blasen aufeinander ausüben [Sabre et al. 1998]. Anders verhält es sich, wenn beide Blasenströme aus einer gemeinsamen Kammer gespeist werden und der Abstand der Öffnungen klein ist [Ruzicka et al. 2000]. Der über die Gasdynamik in der Kammer und die Hydrodynamik in der Flüssigkeit gekoppelte Prozess der Blasenbildung an miteinander verbundenen Öffnungen, führt über die Kopplung zur Synchronisation bei geringen Durchflussraten und wiederum zum Verlust der Synchronisation bei mittleren Durchflussraten. Bei hohen Durchflussraten tritt erneut Synchronisation auf, wobei hier die Blasen mit höherer Frequenz gebildet werden und die Bedingungen nun denen entsprechen, unter denen bei der Begasung durch eine Öffnung der Übergang vom Blasengasen zum Strahlgasen beobachtet wird [Ruzicka et al. 1997]. Bei sehr geringen Durchflussraten wird die Blasenbildung in intermittierend asynchronen Bereichen wechselnd in einer der beiden Öffnungen unterbrochen, während bei gesteigertem Gaseintrag die Öffnungen jeweilig nur kurzzeitig mit der Gaszufuhr aussetzen. Bei sehr hoher Gaszufuhr wird die Dynamik der gekoppelten Blasenbildung zunehmend komplex, indem sich synchrone und asynchrone Bereiche der Blasenbildung an beiden Kapillaröffnungen in rascher Folge abwechseln. Die Charakteristik der gekoppelten Blasenbildung wird im Allgemeinen von der Art, die gegenseitigen Möglichkeiten und die Stärke der Interaktionen verschiedener Öffnungen z. B. über die Hydrodynamik in der Flüssigkeit, bestimmt [Ruzicka et al. 2000].

2. 3. 10 Eintritt einer Gasblase in eine Kapillare

In gewisser Hinsicht stellt das Eindringen einer Gasblase in eine kleinere Kapillaröffnung den reversen Fall der Blasenbildung an einer Düse dar, solange die Änderung der Dispersivität nicht berücksichtigt wird. Dieser Prozess ist relevant für die Durchströmung von Mikrokanalstrukturen von bereits dispergierten Gas/Flüssig- Systemen (vgl. Abschnitt 2. 4. 3. 5). Das nicht-spontane Eindringen einer Blase in eine Kapillaröffnung kann nur unter Zunahme der Oberflächenkrümmung erfolgen und läuft ausschließlich in Begleitung einer unterstützenden Flüssigkeitsströmung ab. Das hydrodynamisch induzierte Druckfeld an der Kapillaröffnung,

welches durch die notwendige Flüssigkeitsströmung aufgebaut wird, ist die Triebkraft des Prozesses, bei dem die Blasen gegen den Widerstand der Flüssigkeit in der Kapillare und den Widerstand gegen die notwendige Verformung der Blasengrenzfläche in die Öffnung eintritt [de Tezanos Pinto et al. 1997].

Eindringen einer Blase in eine Kapillare



Zeichnung 2.3.10–1: Das Eindringen einer Blase in eine Kapillare kann nur unter einem Anstieg der Oberflächenkrümmung erfolgen und ist daher aus physikalischer Sicht ein nicht-spontaner Prozess. Notwendigerweise muss das Eindringen der Blase von einem Flüssigkeitsstrom begleitet werden, welcher seitlich in die Kapillare dringt, dabei die Blase zentriert und deren begleitende Druckverhältnisse die Blase in eine Form zwingen, mit der die Blase simultan in die Kapillare eindringen kann [de Tezanos Pinto et al. 1997].

Kleine Blasen können bei kleinen bis verschwindend geringen Flussraten nur dann in eine Kapillare eindringen, wenn sie perfekt mittig auf der Kapillarachse positioniert sind. Ohne die Wirkung einer begleitenden Flüssigkeitsströmung ist es nicht möglich, die Flüssigkeit aus der Kapillare zu vertreiben. Grundsätzlich treten dabei die Blasen coaxial mit der Kapillarachse ein, wobei sie seitlich von Flüssigkeit umspült werden. Beim Eindringen in eine Kapillare wird die ursprüngliche Blase charakteristisch gestreckt, indem sie von parallel einströmender Flüssigkeit an ihrer Spitze länglich verformt wird. Im Bereich der Öffnung entsteht eine konkave Krümmung der Oberfläche, durch welche analog zur Situation bei der Blasenbildung eine kritische Vorbedingung für eine Abtrennung von Gaskompartimenten geschaffen wird. Je nach vorherrschenden Bedingungen können dabei die Blasen mit einer entsprechend instabilen Oberflächenform geteilt werden, indem der Rücken der Blase abgeschnürt wird, wenn das Stocken der umspülenden Flüssigkeit aufgrund der zunehmenden Raumaufüllung der eindringenden Blase zu Druckschwankungen führt, welche den Blasenrücken an der Kapillaröffnung vorbei drücken [de Tezanos Pinto et al. 1997].

2.3.11 Einschränkende Anmerkungen

Fast alle grundlegenden Arbeiten zur Blasenbildung durch Begasen an flüssigkeitsinternen Öffnungen beziehen sich auf das Stoffsystem aus Luft und Wasser. Die Wahl dieses System scheint nahe liegend, weil es einfach, billig, ungiftig, nichtreaktiv und ubiquitär ist. Darüber hinaus verhindert die Wahl einer reinen Flüssigkeit dynamische Oberflächeneffekte sowie eine Schaumbildung. Die geringe Löslichkeit der Luftbestandteile im Wasser minimiert das Auftreten von Phasentransportvorgängen und die vergleichsweise hohe Oberflächenspannung des Wassers verringert Deformationseffekte der Blasenoberfläche in der Düsenregion, obwohl zum Teil recht große Blasen gebildet werden können.

Die in der Literatur gängigen Modelle berechnen aus dem Set an Eingangsgrößen jeweils die zu erwartende Blasengröße für das System am betrachteten Betriebspunkt und korrelieren die Ergebnisse mit den experimentell erhaltenen Werten. Fast alle Publikationen über die Blasenbildung an Einzelöffnungen vermitteln, gewollt oder ungewollt, den Eindruck, dass an Öffnungen ausschließlich Blasen einer Größe gebildet werden. Insbesondere bei Arbeiten, in

denen Angaben von Düsengeschwindigkeiten mit mehreren Metern pro Sekunde auftreten, ist stark davon auszugehen, dass der Angabe von Blasengrößen Mittelwerte oder Einzelmessungen zugrunde liegen. Beispielsweise dann, wenn die Angaben zu Blasengrößen aus stroboskopischen Messungen der Blasenbildungsfrequenz und dem Totalvolumen einer Anzahl von Blasen oder der Durchflussgeschwindigkeit ermittelt wurde, ist die Mittelwertbildung offensichtlich [Ramakrishnan 1969, Kumar et al. 1970]. Nur gelegentlich werden Variationsbreiten der bestimmten Blasengrößen mit angegeben und in den seltensten Fällen wurden Blasengrößenverteilungen bestimmt [Bhunia et al. 1998].

2.3.12 Zielgerichtete Blasenenerzeugung

Mit dem Verständnis des Einflusses beteiligter Parameter kann der Prozess der Blasenbildung gezielt manipuliert werden. In vielen praktischen Anwendungen wird angestrebt, möglichst kleine Blasen mit möglichst hohen Bildungsfrequenzen zu erzeugen. Die zielgerichtete Erzeugung kleiner Blasengrößen kann von drei Ansatzpunkten ausgehend verfolgt werden: der Verringerung der initialen Blasengröße (z. B. Druck, Dichte), der Reduzierung der Blasenkoaleszenz (z. B. Tensid, Viskosität) sowie der Steigerung der Blasenteilungseffizienz (z. B. Tensid, Dichte) [Luo et al. 1999].

Zwar können kleinere Blasen prinzipiell leicht aus kleineren Öffnungen hergestellt werden. Allerdings bleibt dieses Konzept auf nur sehr geringe Gasdurchflüsse beschränkt. Die Linear- geschwindigkeit des Gases durch die Öffnung steigt bei gleichem Massendurchsatz in quadratischer Abhängigkeit mit sinkendem Öffnungsdurchmesser. Oberhalb kritischer Durchfluss- werte kann eine gleichmäßige Blasenbildung nicht aufrechterhalten werden und es kommt zu sehr unregelmäßiger Blasenbildung, die schließlich nicht mehr an der Blasenöffnung statt- findet, sondern in turbulenter Weise auf einem Zerfall sich ausbildender Gasschläuche beruht.

Um Blasen mit gesteigerter Frequenz aus nur einer vorgegebenen Öffnung abzulösen, ist es zielführend, den Blasenabrissprozess deutlich zu beschleunigen. Dafür müssen zusätzliche Maßnahmen eingeleitet werden, die die Ablösung der Blase von der Öffnung fördern. Da- rüber hinaus sollte die Hydrodynamik der Düsenumgebung dahingehend optimiert werden, dass die höheren Blasenbildungsfrequenzen nicht zu einem Abriss unterschiedlich großer Blasen führt.

Deutlich kleinere Blasen werden beobachtet, wenn z. B. die Düse einer gleichmäßigen Strö- mung ausgesetzt wird [Chuang et al. 1970]. Die durch die Konvektion hervorgerufene Wider- standskraft auf die an der Öffnung entstehende Blase unterstützt den Blasenabriss, indem das exponierte Gasvolumen von der Öffnung weg beschleunigt wird. Der Einfluss eines zusätzli- chen, homogenen Strömungsfeldes ist abhängig von der Richtung und der Stärke der Strö- mung [Kim et al. 1994, Pais et al. 1998].

Über selbstinduzierte Effekte des dynamischen Systems hinaus kann die Blasenbildung zu- sätzlich durch externe Parametervariation stimuliert werden. Da in der Regel die Blasenent- stehung und Blasenablösung von deutlichen Druckschwankungen begleitet wird, bietet sich eine Kopplung der Blasenbildungsdynamik mit einem akustischen Schallfeld an. Tufaile et al. finden dabei Synchronisation der Blasenbildung [Tufaile et al. 2000a, b], aber auch periodi- sches Verhalten, Quasiperiodizität, Periodenverdopplung und chaotisches Verhalten [Tufaile et al. 2000a, b, 2001, 2002] wenn sie die Wellenamplitude eines angelegten Schallfeldes als Kontrollparameter variieren. Auf derartige zusätzliche, nicht-statische Einbauten soll jedoch an dieser Stelle nicht weiterführend eingegangen werden, da jeder zusätzliche Aspekt dyna- mischer Kopplungen die Komplexität des Systems erhöht.

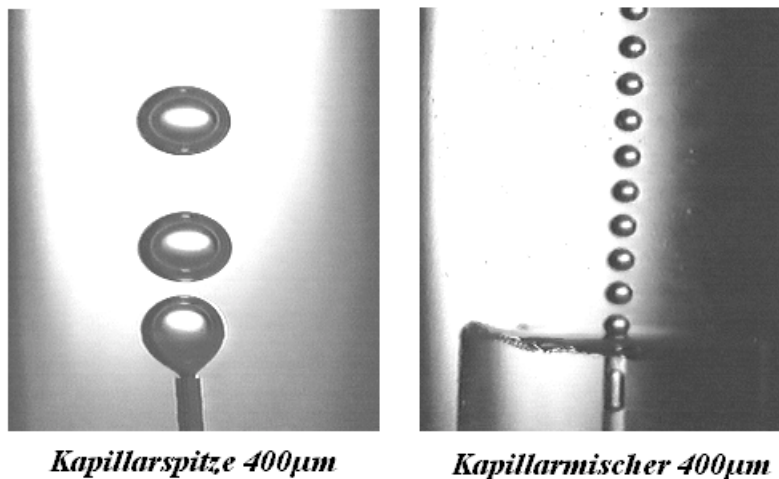
2. 3. 13 Zwischenfazit

Die obige Diskussion der einzelnen Einflussparameter bringt zutage, dass viele der aufgeführten physikalischen Parameter – möglicherweise überraschend – nur einen geringen oder nur unter bestimmten Bedingungen signifikanten Einfluss auf den Prozess der Blasenbildung auszuüben scheinen. Darüber hinaus tritt im Zusammenhang mit Blasensystemen sehr oft der Effekt auf, dass sich verschiedene Parameter frei einstellen bzw. nur in recht begrenztem Umfang variieren lassen [Deckwer 199]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach einer Methode gesucht, nach welcher in möglichst universeller Weise mit hoher Frequenz Blasen gleicher Größe produziert werden können, die idealerweise noch kleiner als die üblichen Blasengrößen sind, die in einer Blasensäule oder bei anderen technischen Konstruktionen beim Begasen einer Flüssigkeit entstehen.

Das Studium der relevanten Literatur deckt auf, dass typische Blasengrößen statischer Begaser üblicherweise im Durchmesserbereich etwa 0,5 mm bis 5 mm (meist zwischen 1 mm und 3 mm) liegen, und zwar allgemein unabhängig vom verwendeten Medium und dem jeweiligen Versuchsaufbau. Kleinere Blasen werden lediglich durch bewegte Aufbauten oder durch extrem kleine Öffnungen erreicht.

Dieser sehr beschränkte Blasengrößenbereich entsteht, weil grundlegende physikalische Einflussgrößen, wie Dichte, Temperatur, Druck, Oberflächenspannung, Trägheit und kinetische Energie des Gasstromes nur über einen gewissen Bereich variiert werden können und oft nur einen beschränkten Einfluss auf die gebildeten Blasengrößen ausüben können. Als tatsächlich relevante Parameter für den Prozess der Blasenbildung verbleiben vor allem die Stärke der Gravitation, die Viskosität, der Gasdurchfluss, die Begaservorrichtung sowie die Hydrodynamik in der Flüssigkeit, deren spezielle Charakteristik durch die geometrischen Randbedingungen des Aufbaus verändert werden kann.

Blasenbildung an Kapillaren und in Kapillarmischern



Kapillarspitze 400µm

Kapillarmischer 400µm

Abbildung 2.3.13 – 1: Für die Herstellung von Schäumen durch die Druckbegasung einer Flüssigkeit ist es sinnvoll, mit möglichst geringen Gasdrücken und bei hohen Durchflussraten möglichst kleine Blasen (Anm. d. h. folglich mit hoher Frequenz) zu erzeugen. An Öffnungen in ruhenden Flüssigkeiten entstehen in aller Regel Blasen um $1 \pm 0,5$ mm mit Frequenzen um 50-100 Hz. Die Abbildung zeigt die Ausgänge einer Kapillaren und eines Kreuzmischers (Abbildung 3. 1. 1. 3 – 3) mit jeweils identischen Strömungsdurchmessern. Deutlich zu erkennen sind die wesentlich kleineren Blasen, die mit sehr hoher Frequenz den Kapillarmischer verlassen, während an der Kapillare unter gleichem Gaseintrag wesentlich weniger und größere Blasen gebildet werden.

In ruhenden Flüssigkeiten ist die Gravitation Haupttriebkraft des Blasenforttriebes von der Düsenöffnung und leitet die Ablösung der Blasen ein. Diese Aufgabe kann von konvektiven Strömungen in der Flüssigkeit in effektiver Weise übernommen werden. Für eine präzise Prozesskontrolle ist es oft günstig, auf eine Überlagerung zweier Einflussparameter zu ver-

zichten und in der Konsequenz für die Blasenbildung einen Versuchsaufbau zu wählen, der einen Einfluss der Gravitation unterbindet. Kanalsysteme mit geringer Querschnittsfläche erfüllen diese Anforderung.

Kleine Blasen können an wesentlich kleineren Öffnungen produziert werden. Sehr kleine Öffnungen limitieren jedoch stark den Gasdurchsatz und erweisen sich darüber hinaus als Ursprung starker Druckschwankungen und Kapillaritätseffekte, welche die gleichzeitige Blasenbildung aus einer Vielzahl von Öffnungen erschwert. Folglich sollte für einen effektiven Gas-eintrag der Öffnungsquerschnitt des Begasers möglichst groß sein, was jedoch der Bildung kleinerer Blasen wiederum entgegensteht.

Die Unterstützung eines frühzeitigen Blasenabrisses und für eine schnelle Erzeugung kleiner Blasen kann effektiv durch eine dem Gasstrom nicht entgegengerichtete, d. h. z. B. mitströmende bzw. günstig anströmende, Flüssigkeitskonvektion realisiert werden. Da der Fließwiderstand der Blase die Hauptursache der Strömungsbeeinflussung ist, bringt es Vorteile den Aufbau so zu gestalten, dass der Formkörper der Blase möglichst stark die Flüssigkeitskonvektion stört.

Einheitlich große Blasen werden in rascher Folge vorteilhaft unter konstanten Durchflussbedingungen erzeugt, weil so ein kapazitiver Einfluss der Vorkammer unterdrückt werden kann. Darüber hinaus entstehen auf diese Weise bei festem Öffnungsdurchmesser kleinere Blasen.

Blasenabriss durch parallele Flüssigkeitsströmung in einem Mikrokanal



Abbildung 2.3.13 – 2: Die Abbildung zeigt einen der Kapillarmischer, welche im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung monodisperser Schäume entwickelt wurden und deren Aufbau in Abschnitt 3.1.1.3 ausführlich beschrieben ist. Der Blasenabriss wird durch eine begleitende Flüssigkeitsströmung in einem Mikrokanal frühzeitig erzwungen, wodurch mit sehr hoher Frequenz einheitlich große Blasen im Flüssigkeitsstrom dispergiert werden. Die Größe der Blasen und das Verhältnis von Gas und Flüssigkeit im Auslasskanal werden variabel durch die geometrischen Abmessungen des Aufbaus und die gewählten Strömungsgeschwindigkeiten von Gas und Flüssigkeit festgelegt.

Erreicht werden können diese Punkte durch den Versuchsaufbau, welcher in Abschnitt 3.1.1.3 detailliert beschrieben wird. Das Gas strömt durch eine Öffnung aus, die parallel oder aus einem rechten Winkel von der Flüssigkeit angeströmt wird. Beide Zuflussströmungen vereinigen sich dabei in einem räumlich limitierten Ausgangsrohr,

wodurch:

- die Blase sich im Wachstum nur begrenzt ausdehnen kann,
- die Flüssigkeitsströmung den Blasenabriss propagiert,
- die Flüssigkeit die wachsende Blase erschwert umströmen kann,
- die Gravitation im Mikrokanal ihren Einfluss verliert,
- die Blasenbildung unter konstanten Durchflussbedingungen stattfindet,

wobei:

- trotz größerem Begaserdurchmesser kleinere Blasen gebildet werden,
- die Blasen mit sehr hoher Frequenz entstehen,
- sich eine sehr gleichmäßige Zweiphasenströmung etabliert,
- das Gas/Flüssigkeits- Verhältnis sehr hoch ist,

und:

- die Blasengrößen durch die (Anm. im Rahmen gewisser Grenzen frei wählbaren) geometrischen Abmessungen begrenzt wird,
- das Gas/Flüssigkeitsverhältnis durch die Zuflussströme variiert werden kann.

Die Bildung monodisperser Blasen in einem Mikrokanalsystem in einer bewegten Flüssigkeit verursacht ein strömendes Zweiphasensystem, in welchem querschnittsausfüllend eingeschlossene Gaseinschlüsse und trennende Flüssigkeitsschichten sukzessiv aufeinander folgen.

Erst am Auslass des Mischers entsteht aus dieser Form der Strömung ein monodisperser Schaum, indem die eingeschlossenen Blasen sich zu einem räumlichen Verbund formieren. Die besondere Strömungscharakteristik in der Auslasskapillare unterstützt den Prozess der gleichmäßigen Blasenablösung zusätzlich und stellt im Rahmen der gewählten Parameterbereiche eine Besonderheit der Hydrodynamik in kleinen Gefäßdimensionen dar.

Hydrodynamische Prozesse in Mikrokanalsystemen unterscheiden sich zum Teil in recht erheblichem Umfang vom Strömungsgeschehen in makroskopischen Pendants und weisen charakteristische Besonderheiten auf, die für die monodisperse Blasen- und Schaumbildung genutzt werden können. Aus diesem Grund und zum Verständnis der kommerziellen Mikro-mischer vom *IMM* und *Mikroglas* ist es notwendig, die Zweiphasenhydrodynamik unter mikrofluidischen Bedingungen zumindest qualitativ zu analysieren.

Darüber hinaus finden die in dieser Arbeit untersuchten Zweiphasenreaktionen unter verschiedenen Bedingungen in strömenden Gas/Flüssig- Dispersionen statt. Hier wird über die unterschiedlichen, auftretenden Strömungsregimes hinaus das relative Strömungsverhalten der gasförmigen und flüssigen Phase interessant. Die Intensität der Umströmung der Blasen durch die Flüssigkeit beispielsweise hat einen enormen Einfluss auf die Effizienz der Stofftransportprozesse über die Phasengrenze.

Der folgende Abschnitt befasst sich aus diesen Gründen vertiefend mit der Hydrodynamik strömender Zweiphasensysteme. Der Schwerpunkt der Diskussion fokussiert sich auf die Besonderheiten, die bei sehr geringen Strömungsquerschnitten in mikrofluidischen Durchflusssystemen auftreten. Insbesondere das Regime sukzessiv strömender Taylor- Blasen ist in Zusammenhang mit dieser Arbeit von intensiverem Interesse für die monodisperse Blasenbildung in Kapillarmischern einerseits und die Strömung und das Reaktionsgeschehen im Auslasskanal der eingesetzten Mischer andererseits und wird daher mit besonderer Ausführlichkeit beschrieben.

2. 4 Zweiphasenhydrodynamik

Eine hydrodynamische Situation, mit zwei oder mehreren gemeinsam bewegten Phasen tritt bei der technischen Realisation chemischer Umsetzungen relativ häufig in Erscheinung. Während bei Einphasenströmungen im Groben nur zwischen zwei dominanten Strömungsregimen unterschieden werden muss, nämlich zwischen dem laminaren oder dem turbulenten Fließen, sind Mehrphasenströmungen durch ein wesentlich reichhaltigeres Spektrum an hydrodynamischen Fließmustern gekennzeichnet. Stets, wenn zwei nichtmischbare Fluide gemeinsam bewegt werden, neigt eine Phase, nämlich die dispergierte, dazu, sich zu agglomerieren, während die äußere Phase als Trägerphase fungiert.

Die hydrodynamischen Eigenschaften bewegter Zweiphasensystem sind deutlich komplexer, als es Einphasensysteme sind. Hier spielen nicht nur die Eigenschaften der einzelnen Fluide eine Rolle, sondern auch die Wechselbeziehungen der Phasen untereinander. Insbesondere bei Strömungen in räumlich begrenzten Abmessungen können die Randbedingungen erheblichen Einfluss auf die Hydrodynamik von Ein- oder Mehrphasenströmungen ausüben. Im Gegensatz zur Einphasenströmung existieren jedoch für Zwei- und Mehrphasenströmungen bisher noch keine einheitlichen Konzepte zu deren Beschreibung.

Die Hydrodynamik von strömenden Zweiphasensystemen kann ausgehend von zwei Standpunkten analysiert werden: 1.) vom externen Standpunkt, bei der die Hydrodynamik des Zweiphasenmediums als Gesamtheit betrachtet wird und 2.) aus interner Sicht, bei der das relative Strömungsgeschehen der Phasen innerhalb des Zweiphasensystems in den Mittelpunkt des Interesses rückt.

2. 4. 1 Messung von Zweiphasenströmungen

Ähnlich wie bei der Bestimmung von Struktur und Zusammensetzung von Schäumen (siehe Abschnitt 2. 2. 3) kommen für die Charakterisierung von Zweiphasenströmungen oft photo- und videographische Methoden zum Einsatz, die in jüngerer Zeit durch die enorm gesteigerten Rechnerkapazitäten computergestützt ausgewertet werden können [Gopal et al. 1997, Thulasidas et al. 1997]. Eine elegante Methode, die räumliche Position von Blasen in wenig gasreichen Strömungen zu dokumentieren, ist die gemeinsame Aufnahme des Originalbildes mit einem seitlichem Spiegelbild [Song et al. 2001a].

Zur Bestimmung der Gas/Flüssig- Zusammensetzung von Schäumen und Blasensystemen kommen vorwiegend Messungen der Leitfähigkeit [Fossa 1998, Cilliers et al. 1999] und von Druckschwankungen [Johnsson et al. 2000, Ruzicka et al. 2000] zum Einsatz. Die räumliche Struktur von Zweiphasenströmungen und die Größenverteilung von Blasen lassen sich mit Hilfe von Maschensensoren [Prasser et al. 1998, 2001, 2002, Schmitz et al. 2000] oder durch tomographische Methoden [Thomas et al. 1998, Cilliers et al. 1999] auflösen. Die Bewegung von Gasblasen verschiedener Größenklassen in der Flüssigkeit kann durch Hitzdrahtanemometrie [Wang et al. 2001] oder im Falle bei geringer Gasgehalte durch Laseranemometrie [Saffmann et al. 1984, Mathiesen et al. 2000] gemessen werden. Eine Visualisierung des Strömungsfeld in der Flüssigkeit lässt mit Hilfe von Partikeln ermöglichen [Kowalewski et al. 2000, Bröder et al. 2001], wohingegen das Strömungsgeschehen innerhalb der Gasblase durch laserinduzierte Fluoreszenz beobachtet werden kann [Grünefeld et al. 2000].

2. 4. 2 Strömung in Zweiphasensystemen

Die hydrodynamische Situation auf der Größenskala typischer Blasengrößen in einem dispergierten Gas/Flüssig- Medium wird dominiert durch die Verformbarkeit sowie die Relativbewegungen der Phasen. Sich mit einer gewissen Geschwindigkeit in Bezug auf die umgebene Flüssigkeit bewegende Gasblasen erzeugen in der Flüssigkeit eine Nachlaufzone, die

dort zur Ausbildung von Verwirbelungen führt. In Abhängigkeit des Blasengasvolumens (der Blasengröße) werden in einer Flüssigkeit strömende Blasen durch die an der Blasengrenzfläche angreifenden Kräfte verformt. Während kleine Blasen ($< 1\text{ mm}$) unter der dominieren Wirkung der Oberflächenspannung bei minimaler Flächenausdehnung in der Regel nahezu kugelförmig bleiben, werden größere Blasen unter der Wirkung viskoser Kräfte zunächst elliptisch verformt. Mit steigender Krafteinwirkung und Verformbarkeit (bedingt durch Oberflächenspannung und Größe) flacht sich der Blasenrücken als Abrisskante ab, während die Front im Strömungsprofil gerundet bleibt. Aufgrund der Verwirbelungen in der Nachlaufzone ändert unter dem Einfluss weiter steigenden und zunehmend irregulär variierenden Strömungskraften der Nachlaufzone der Blasenrücken ständig seine Form, wobei die Blase länglich verformt wird und Oberflächenwellen an der Blasenseite und im Blasenrücken entstehen [Bauer et al. 2000].

Blasenformen beim Aufstieg in einer Flüssigkeit

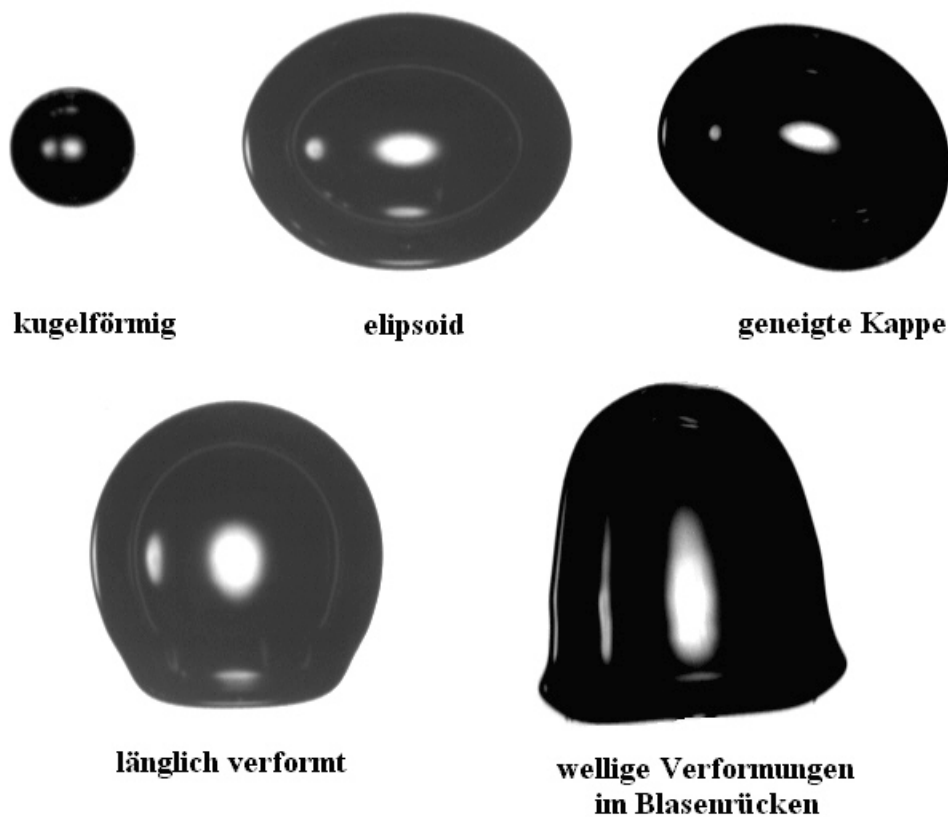


Abbildung 2.4.2 – 1: Der Aufstieg von Blasen in einer Flüssigkeit stellt ein häufig zu beobachtendes Phänomen interner Strömungen in einem Zweiphasensystem dar. Die Gestalt der Blasen in einer Flüssigkeit lässt allgemein Rückschlüsse auf die hydrodynamische Situation zu, in der sich die Blasen, wie auch das Zweiphasensystem als Ganzes, befinden. Die Form der Blasen wird vorrangig bestimmt durch das Wirken lokaler, hydrodynamischer Druckkräfte und das Bestreben eines Zweiphasensystems nach einer Minimierung der Oberfläche aufgrund der Oberflächenspannung. Sehr kleine Blasen sind aufgrund ihres hohen Innendruckes in der Regel kugelförmig, während die Verformbarkeit mit steigender Blasengröße steigt. Grundsätzlich ist die Oberfläche von Blasen glatt, d. h. sie weist keine extreme Spitzen oder Kanten auf. Die Abbildung zeigt Blasen, die in unterschiedlichen Regimes und Geschwindigkeiten in einer Flüssigkeit aufsteigen.

Kugelförmige Blasen in einer ruhenden Flüssigkeit steigen aufgrund ihres Auftriebes zunächst geradlinig auf. Wegen der Viskosität der flüssigen Umgebung und der leichten Verformbarkeit besonders größerer Blasen beginnen diese mit zunehmendem Gaseintrag und abnehmenden Abstand untereinander in einiger Entfernung zum Entstehungsort in oft irregulärer Weise mit Richtungsänderungen, die zu einer Taumelbewegung während des

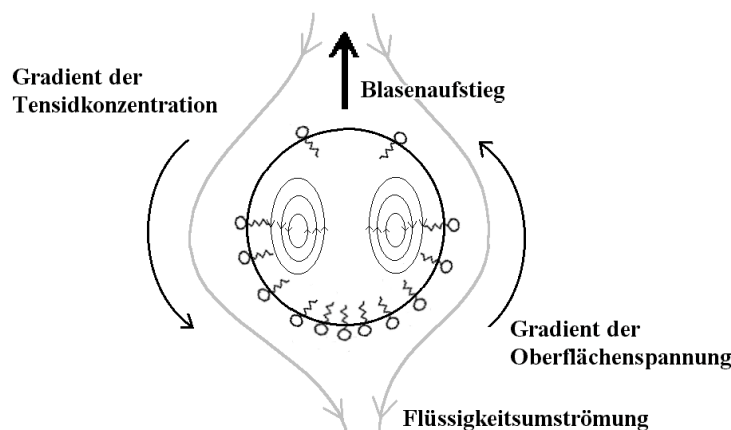
weiteren Aufstieges führt. Da die Gaseinschlüsse in der viskosen Lösung durch deren Strömungswiderstand in Bewegungsrichtung platt verformt werden, verlangsamt sich der Blasenauftstieg in Abhängigkeit von der ständigen Verformung der Blasen [Hong et al. 1984] und führt zu charakteristischen, spiralförmigen Zick-Zack- Bewegungen [de Vries 2001].

Ein Zug von Blasen, der entsteht, wenn Gasblasen in rascher Folge an einer Öffnung gebildet werden, bewegt sich in ähnlicher Weise zunächst geradlinig von der Öffnung fort, bis die Geradlinigkeit der Bewegung in einiger Entfernung instabil wird und der Blasenzug durch Kollisionen zerfällt. Zusätzlich zu der Verformung der Einzelblasen, welche zu unterschiedlichen Aufstiegs- und Bewegungsrichtungen induzieren, kommen neben den sterischen Wechselwirkungen aufeinander treffender Blasen, zusätzlich u. U. Koaleszenzereignisse und induzierte Konvektionen in der Flüssigkeit zum Tragen.

Während beim geradlinigen Aufstieg die Wirbelschlepe der vorhergehenden Blasen den Weg der nachfolgenden Blasen in ihrem Strömungsschatten unterstützt, prallen die in rascher Folge sukzessiv aufsteigenden Blasen intensiv aufeinander, wenn durch eine Verlangsamung oder eine Richtungsänderung der Blasen zug plötzlich ins Stocken kommt.

Die Umströmung einer Blase durch die Flüssigkeit verändert mit steigender Umströmungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften, der Blasengröße, des Verformungszustandes und einer Vielzahl weiterer Parameter den Charakter der Umströmung. Kleine und formstabile Blasen mit immobilier Grenzfläche verhalten sich in der strömenden Flüssigkeit wie starre Formkörper unter dem Einfluss von Scherkräften, wodurch das Stokesche Gesetz zur Anwendung gelangen kann. Mit steigender Umströmungsintensität wandelt sich der Charakter der Umspülung, da die Grenzflächenregion beweglich und die Strömung nun von Kompressions- und Dehnungsvorgängen begleitet wird [Rodrigue et al. 1998]. Das Ungleichgewicht der Konzentrationsverhältnisse oberflächenaktiver Substanzen an der Blasenfront und im Nachlaufbereich der Blase verursacht zusätzliche Zirkulationsströmungen in der Grenzflächenregion, die unter anderem auf Marangoni- Effekten beruhen [Dukhin et al. 1995, Malysa et al. 1995].

Grenzflächenzirkulationen im Hadamard-Regime

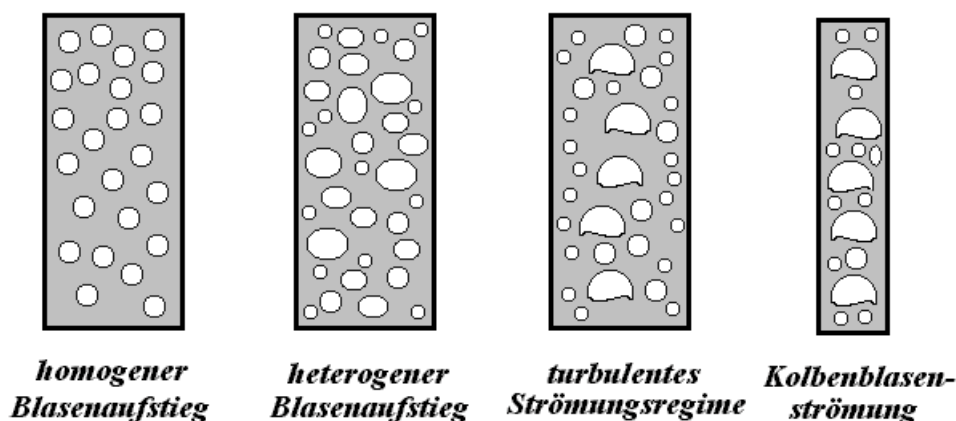


Zeichnung 2.4.2 – 1: Die relative Bewegung von Blasen in einer Flüssigkeit induziert Verformungen, Wirbelschleppen und Gradienten der Oberflächenspannung in der Grenzflächenumgebung, wodurch entsprechende Ausgleichsströmungen hervorgerufen werden. Die als eine Folge der Blasen- und Grenzflächenumströmung induzierte Mobilität der Grenzfläche (Anm. z. B. von Zirkulationsströmungen in der Grenzflächenumgebung, welche auf Marangoni-Effekten beruhen), führt zu einer deutlichen Absenkung des Strömungswiderstandes von Blasen mit mobilen Phasengrenzen (Hadamard- Regime) im Vergleich zur Situation mit unbeweglichen Grenzflächenumgebungen (Stokes- Regime) und äußert sich hydrodynamisch z. B. im Aufstiegsverhalten.

Die einsetzende Beweglichkeit der Phasengrenzfläche der Grenzschichten und der Verlust der Formstabilität im Hadamard- Rybzyński- Regime [Hadamard 1911, Rybzyński 1911] äußert sich im Vergleich zum starren Stokes- Regime in einer deutlichen Erniedrigung des Strömungswiderstandes, welche häufig sehr plötzlich auftritt [Garner et al. 1954, Hong et al. 1984]. (Anm. Dieser sprunghafte Abfall des Strömungswiderstandes hängt nicht mit der Widerstandskrisis der laminaren Umströmung zusammen, welcher durch den einsetzenden turbulenten Charakter umströmender Flüssigkeit hervorgerufen wird [Clift et al. 1978, Landau et al. 1991].)

Für den Fall von Blasenströmungen in Gefäßen mit größeren Abmessungen ergeben räumlich aufgelöste Messungen, dass die radiale Verteilung des Gases im laminaren Regime des Blasenanstieges in Abhängigkeit der Blasengröße variieren kann [Hibiki et al. 2001]. Größere Blasen halten sich bevorzugt im Gefäßzentrum auf, während kleinere Blasen zum Rand tendieren [Song et al. 2001a]. Im Strömungsprofil kann der Auftrieb von Blasen im Zentrum effektiver genutzt werden, wodurch sich größere Blasen auf die Rohrmitte zu bewegen. Sie entstehen jedoch oft am Rand aus der Koaleszenz kleinerer Blasen, welche in der Regel langsamer aufsteigen und so höhere Gasdichten erzeugen, wodurch es zu lateralen Durchmischungseffekten kommt. Gleichfalls können Großblasen in der Rohrmitte wieder in kleinere Blasen zerteilt werden [Lawson et al. 1999, Prasser et al. 2002]. Die Analyse der Hydrodynamik aufsteigender Blasen mit größenverteilten Gaseinschlüssen stellt eine sehr komplexe Problematik dar, nicht zuletzt, weil sich das Aufstiegsverhalten von Gaseinschlüssen in Blasenansammlungen deutlich von der Charakteristik isolierter Einzelblasen unterscheidet [Grace et al. 1969, Deckwer 1977]. Der Aufstieg von Blasen in Blasenschwärmen wird z. B. durch gegenseitige Kollisionen, den möglichen Aufstieg im Strömungsschatten vorhergehender Blasen und durch die lokalen Variationen der Widerstandsbeiwerte aufgrund der schwarminduzierten Turbulenz in sehr komplexer Weise vom integralen Gasgehalt, den hydrodynamischen Bedingungen und vom jeweiligen Zustand der Zweiphasendispersion abhängig sein [Scheid 1998].

Strömungsregimes in Blasensäulenreaktoren



Zeichnung 2.4.2 – 2: Die Gasverteilung in Zweiphasensystemen, wie in der Abbildung an typischen Situationen in Blasensäulen [Bouafi et al. 2001] dargestellt wird, ist, u. U. sogar unbeeinflusst von der Blasengrößenverteilung, in vielen Fällen nicht homogen. Der Auftrieb von Blasen in ruhenden Flüssigkeiten führt häufig zu einem Anstieg des relativen Gasgehaltes in den oberen Regionen des Zweiphasenmediums. Eine gute Durchmischung der Dispersion oder ein gleichmäßiger Blasenanstieg unterstützen eine homogene Gasverteilung, während z. B. lokale Punkte der Blasenentstehung oder die unterschiedliche Hydrodynamik verschiedener Klassen von Blasengrößen eine heterogene Phasenverteilung fördern.

In engen Kanalsystemen ist der Weg der Blasen durch die Kanalführung fest vorgegeben. Da diese im Regime der Kolbenströmung (vgl. Abschnitt 2. 4. 3. 3) den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllen, können einzelne Blasen nicht aneinander vorbeiströmen. Sie können sich lediglich einander nähern, indem sich die separierende Flüssigkeitsschicht zwischen ihnen verjüngt. Dies kann nur geschehen, wenn die Flüssigkeit in einer Relativbewegung die Blase an der Gefäßwand umströmt. Da aber der Wandstärke der flüssigen Grenzschicht für diese Umströmung in der Regel sehr klein ist, neigen im Gegensatz zu größeren Kanalsystemen die Flüssigkeitssegmente dazu, im Strömungsschatten der sukzessiven Taylor- Blasen verbleibend das Rohr zu durchqueren. Folglich findet eine Ausdünnung der blasenseparierenden Flüssigkeitssegmente nur recht langsam statt und somit ist die Vereinigung von Blasen durch Koaleszenz im Kolbenflussregime recht selten zu beobachten. Mikrokanalsysteme werden von Blasen tendenziell sukzessiv unter Beibehaltung ihrer originalen Größe durchströmt.

Taylorblasenströmung in einem Mikrokanal

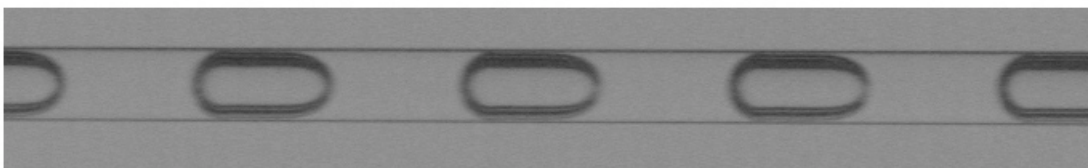


Abbildung 2. 4. 2 – 2: Das Taylor- Blasen- oder Kolbenflussregime zeichnet sich durch das Auftreten charakteristisch geformter, rohrausfüllender Blasen aus, welche durch Flüssigkeitssegmente voneinander separiert werden. Die durch die Querschnittsausfüllung bedingte, gleichmäßige und sukzessive Charakteristik der Strömung ähnelt einem Zug aus Blasen (engl. bubble train flow), der sich durch das Rohr bewegt. Aufgrund der begrenzten Variabilität typischer Blasengrößen (Anm. insbesondere der Notwendigkeit von Mindestgrößen) tritt dieses Regime der Zweiphasenströmung bevorzugt bei kleinen Rohrdurchmessern auf und dominiert im Gegensatz zu makroskopischen Abmessungen in Mikrokanalsystemen die hydrodynamische Charakteristik über extrem weite Parameterbereiche.

Wenn die Schichtdicken der separierenden Flüssigkeitsschichten zwischen den Blasen aufrechterhalten bleiben, müssen sich im Umkehrschluss die Blasen mit identischer Geschwindigkeit durch das Rohr bewegen. Die erschwerte Umströmung der Blasen, die Unterschiede in der Transportgeschwindigkeit verhindert, führt zu einer weitreichenden Möglichkeit der Rückkopplung im System, deren stabilisierender Effekt später für die monodisperse Blasenbildung ausgenutzt werden wird.

Nun ist es aber nicht so, dass die gesamte gasförmige und flüssige Phase sich tatsächlich mit einheitlicher Geschwindigkeit durch einen Kanal bewegen. Am Gefäßrand haftet stets eine dünne Schicht Flüssigkeit, die nicht notwendigerweise stationär sein muss. Insbesondere bei größeren Innendurchmessern der Strömungskapillare kann Flüssigkeit die Blasen umströmen, und zwar derart, dass die Blasenabstände trotzdem konstant bleiben, da in die einzelnen Segmente genauso viel zu- wie abläuft. In der Konsequenz ändert sich das sichtbare Strömungsmuster nicht, obwohl die beiden Phasen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit den Strömungsabschnitt durchqueren.

Die Relativgeschwindigkeit zwischen den Blasen und Flüssigkeit kann aus der proportionalen Abhängigkeit zur Quadratwurzel der Kapillarnummer: $Ca = \eta_{\text{Flüssigkeit}} \cdot u_{\text{relativ}} / \sigma$ abgeschätzt werden, wobei sich die Blasen in einer Zweiphasenströmung schneller bewegen als die Flüssigkeit [Thulasidas et al. 1997]. Die Relativgeschwindigkeit der Blasen zur flüssigen Phase bestimmt deren Form und Rohrausfüllung. Je schneller sich die Blasen im Vergleich zur mittleren Geschwindigkeit der Flüssigkeit bewegen, desto breiter wird der an der Gefäßwand haftende Flüssigkeitsfilm [Woehl et al. 2001]. Für sehr kleine Kapillarzahlen ($Ca < 10^{-4}$) ist der Flüssigkeitsfilm zwischen den Blasen nur einige wenige Mikrometer dick, wodurch eine

axiale Durchmischung, d. h. ein Flüssigkeitsaustausch zwischen den Segmenten, praktisch unterbunden wird [Thulasidas et al. 1999].

Für diese Arbeit von großer Wichtigkeit ist die Physik der Strömung von Zweiphasensystemen in engen Kanalabmessungen. Zunächst soll der Vergleich mit charakteristischen Merkmalen von Strömungen in makroskopischen Dimensionen einen Einstieg bieten, Unterschiede und Gemeinsamkeiten beim Übergang zu sehr kleinen Kanalabmessungen zu erkennen, bevor im Anschluss auf einige relevante Eigenheiten der Hydrodynamik in Mikrosystemen eingegangen werden soll.

Die Hydrodynamik von Gas/Flüssig- Strömungen ist durch die unterschiedliche Dichte der Phasen, die Kompressibilität des Gases und die Verformbarkeit beider Fluide gekennzeichnet. Fließende Zweiphasenmedien können durch sehr unterschiedliche räumliche Phasenverteilungen, so genannte Fluss- Regime, gekennzeichnet sein. Deren spezielle Charakteristika haben entscheidenden Einfluss auf die Fließeigenschaften, die Stabilität der Dispersionen, Wärme- und Stofftransporteigenschaften und einer Vielzahl weiterer physikalischer Eigenschaften und technischer Anforderungen [Chen et al. 1997a].

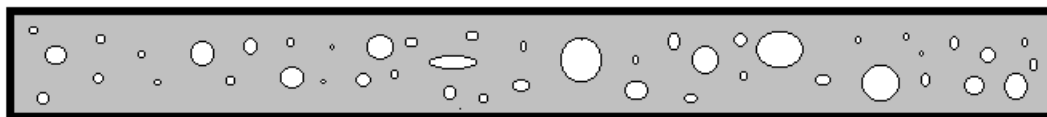
Zur Eingrenzung des Parameterbereiches verschiedener Strömungsmuster werden – systemabhängig – Fließmusterkarten erstellt, aus denen ersichtlich wird, bei welchen Situationen im Parameterraum (der Durchflussmengen der beteiligten Fluide) bestimmte Fließmuster etabliert werden [Hibiki et al. 2001]. Schwierigkeiten bei der Interpretation ergeben sich, wenn unterschiedliche Übergangskriterien angesetzt werden. Je nach Strömungsgeschwindigkeiten, Stoffeigenschaften, Zusammensetzung und räumlicher Situation werden verschiedenartige Strömungsmuster etabliert, die das hydrodynamische Geschehen im System zumindest pragmatisch charakterisieren lassen [Mishima et al. 1996, Furukawa et al. 2001]:

- In langsam bewegten Gas/Flüssig- Dispersionen mit sehr geringem Gasgehalt (max.40 %), d. h. bei Gasemulsionen, tritt ein *Blasenfluss* auf, wenn nämlich kleine, isolierte Gaseinschlüsse im flüssigen Kontinuum bewegt werden.
- Mit Anstieg des Gasgehaltes im Gas/Flüssig- Medium kann es verstärkt zu Blasenvereinigungen kommen. Im Übergangsbereich zur Pfropfströmung tritt die *Blasen-Kolben- Strömung* auf, bei der sich eine ungleichförmige Verteilung des Gases in der Flüssigkeit ausprägt, und zwar sowohl aus räumlicher Sicht, wie auch bezüglich des Grades der Dispersion. Häufige Blasenkollisionen erhöhen die Koaleszenzrate und die Effizienz der axialen Durchmischung.
- Bei hohem Gasgehalt, mittleren Strömungsgeschwindigkeiten und bei nicht zu großen Rohrdurchmessern kann die Situation eintreten, dass die Gaseinschlüsse aufgrund ihrer Größe beinahe den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllen. Unter Einschränkung eines dünnen, an der Wand haftenden Filmes, der die Kontinuität der flüssigen Phase aufrechterhält, fließen Gas- und Flüssigkeitssegmente in einer *Kolbenströmung* mit spezieller Ausformung der Phasengrenzflächen. Es entstehen große, kolben- oder geschossförmige Blasenformen mit variabler Länge, die von streulinsenförmigen Flüssigkeitssegmenten (in oft intermittenter Weise) separiert werden.
- Im Übergangsbereich der *Kolben- Schaum- Strömung* wird die Oberfläche der Gaseinschlüsse mit steigender Gaszufuhr (d. h. der Gasgehalt und die Fließgeschwindigkeit des Mediums nehmen zu) zunehmend (d. h. zunächst charakteristisch wellig und später in irregulärer Weise) verformt.
- Hohe Fließgeschwindigkeiten erzeugen ein turbulentes Zweiphasenfließen, wobei die Gaseinschlüsse an ihrer Front und im Nachlauf stark verformt werden und sich gegebenenfalls in große und kleine Blasen zerteilen. Dieses in der engl. Literatur als *Churn-* oder *Froth- Flow- Regime* bezeichnetes Regime beinhaltet eine chao-

tische Bewegung der größenvariabel dispergierten Gaseinschlüsse in der turbulent strömenden Flüssigkeit.

- Im Übergangsbereich der *Schaum- Schicht- Strömung* werden die blasentrennenden Flüssigkeitssegmente dünner bis letztendlich die dünne Lamellen durch die schnell fließenden Gasblasen zerschlagen werden, wobei sich die gasförmige Phase in der Rohrmitte aufkonzentriert.
- Es bildet sich erneut ein *ringförmiges Strömungsmuster* aus, bei dem die Flüssigkeit an der Wand und das Gasphase welche oft auch dispergierte Flüssigkeit in Form von kleinen Tröpfchen enthalten kann. in der Rohrmitte fließen. Von der Nebelbildung abgesehen, strömen in diesem Regime beide Fluide als kontinuierliche Phasen. Je nach hydrodynamischen Bedingungen lassen sich im Regime der Ringströmung weitere Unterregime mit charakteristischen Filmdicken und Oberflächenwellen des flüssigen Ringes experimentell dokumentieren [Kawahara et al. 2002].

Zweiphasenströmung in Rohrsystemen



a) Blasenströmung



b) geschichtete Rohrströmung (horizontal)



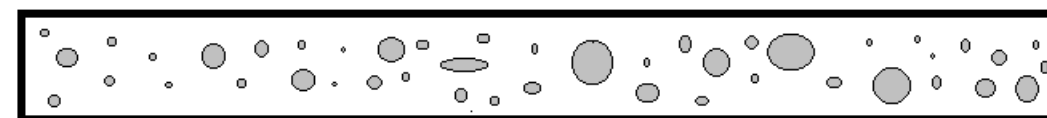
c) wellige Rohrströmung (horizontal)



d) Kolbenblasenströmung



e) Ringströmung



f) Tropfen- oder Nebelströmung

Zeichnung 2.4.2 – 3: Die vorliegende Darstellung zeigt schematisiert einige der möglichen Fließregimes, die bei Zweiphasenströmungen auftreten können. Ihr Auftreten in der Praxis wird meist photographisch dokumentiert oder kann durch Messungen der Leitfähigkeit oder von Druckschwankungen detektiert werden. Sie können – je nach Anlage und Betriebsbedingungen – in verschiedener Abfolge und Ausprägung bei Parametervariationen durchlaufen werden. Die verschiedenen Strömungsregimes unterscheiden sich in der Art der Phasenverteilung, der relativen Phasenanteile und der Strömungsgeschwindigkeit beider Phasen. Die gewählte Darstellung zeigt von oben nach unten eine mögliche Abfolge, wie sie in einem horizontal ausgerichteten Rohr mit mittelgroßem Querschnitt bei zunehmendem Gaseintrag ablaufen könnte.

Ein extrem hoher Gasgehalt und extrem hohe relative Phasengeschwindigkeiten führen dazu, dass die kontinuierliche flüssige Phase in Tröpfchen zerteilt dispergiert wird.

- Wenn die Flüssigkeit durch den hohen Energieeintrag und hohe Relativgeschwindigkeit der Phasen in kleine Tropfen zerteilt wird, resultiert ein schnell *fließender Nebel*. Wurde bisher von Gas/Flüssig – Dispersionen ausgehend argumentiert, bildet sich hier phaseninvert eine Flüssig/Gas- Situation, bei dem die Flüssigkeit im Gas als kontinuierliche Phase dispergiert vorliegt.

Diese Abfolge der Übergänge von Strömungsregimen lässt sich vor allem bei mittleren und kleineren Rohrdurchmessern finden, bei denen wegen einer genügend hohen Strömungsgeschwindigkeit ein Einfluss der Gravitation nicht wirksam wird. Der Dichteunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit verleiht der gasförmigen Phase stets eine Auftriebstendenz. Bei kleinen Gefäßabmessungen sind Auftriebeffekte jedoch wegen der dort dominierenden Oberflächenkräfte oft zu vernachlässigen. Daher wird, je nach betrachteter Situation, eine Unterscheidung zwischen großen und kleinen Systemen notwendig. Solange Auftriebskräfte relevant bleiben, wird es durch das Wirken der Gravitation notwendig, zwischen horizontaler und vertikaler Strömungsausrichtung zu unterscheiden [Pai 1997, Delfos et al. 2001]:

- Im Falle eines **vertikal** strömenden Systems wirkt der Auftrieb mit oder gegen die Strömung. Entsprechend steigt die relative Phasengeschwindigkeit, lokal und in Abhängigkeit von der Blasengröße an. Bei einem hohen Gasgehalt werden sich unterschiedlich große Blasen nähern und sich zu Großblasen vereinigen, die als rohrausfüllende Taylor- Blasen im *Kolbenflussregime* strömen. Wegen des typischen Geschwindigkeitsprofils mit einer höheren Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte eines Rohres, konzentriert sich die weniger dichte Gasphase in dieser Region. Unterstützt durch die allgemein höhere Wandhaftung der Flüssigkeit bildet sich bei hohen Fließgeschwindigkeiten ein *ringförmiges Strömungsmuster* aus, bei dem die Flüssigkeit an der Gefäßwand und das Gas in der Rohrmitte strömt.
- Das **horizontale** Fließen einer nicht koaleszenzstabilisierten Gas/Flüssigkeit-Dispersion führt, wenn Blasenauftstieg stattfindet, zu einer Phasenseparation, wobei die flüssige Phase wegen ihrer höheren Dichte am Boden verbleibt. Daraus resultieren im Gegensatz zur Konzentration der Gasphase in der Rohrmitte bei vertikalen Strömungen *geschichtete Fließmuster* beider kontinuierlicher Phasen.
- Mit steigender Relativgeschwindigkeit der geschichtet fließenden Phasen bilden sich verstärkt *wellenförmige Oberflächenprofile* aus. Querschnittsausfüllende Taylor- Blasen können entstehen, wenn bei hohen Durchflussgeschwindigkeiten die Höhe der Wellenberge die obere Gefäßwandung erreichen kann und treten daher mit wachsenden Rohrabmessungen nur sehr selten auf.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Strömungsmustern bei kleineren und mittleren Gefäßabmessungen ist es in den nicht-dispergierten Fließregimen (bei denen beide Phasen kontinuierlich vorliegen) in größeren Abmessungen möglich, dass in geeigneten Strömungsregimen Gas- und Flüssigkeitsphase im Gegenstrom zueinander fließen.

2. 4. 3 Mikrokanalströmung

Die Hydrodynamik von Strömungen in sehr kleinen Gefäßabmessungen unterscheidet sich grundlegend von der Hydrodynamik in makroskopischen Systemen. Während für einphasige Fluidströmungen noch entsprechende skalenuabhängige Konzepte existieren, ist für Zweiphasen- oder Mehrphasenströmung eine Übertragbarkeit makroskopisch etablierter Beschreibungen in vielen Fällen nicht möglich bzw. muss im Einzelfall sehr kritisch geprüft werden.

Zwar existieren bereits Grundlagenuntersuchungen auf dem Gebiet der Mehrphasenhydrodynamik in kleinen Systemen, dennoch muss dieser Bereich der Hydrodynamik als noch nicht abschließend verstandenes Feld in Wissenschaft und Anwendung angesehen werden. Obwohl die Übertragung einiger Konzepte in die mikroskopische Welt aus hydrodynamischer Sicht sinnvoll erscheint, kann es durch Extrapolation der als skalenunabhängig wahrgenommenen, hydrodynamischen Kennzahlenbeschreibungen incl. der bei Strömungsberechnungen verwendeten Algorithmen zu starken Abweichungen bzw. gar zu völligen Fehlinterpretationen der physikalischen Realität kommen. Im Zuge des technischen Fortschritts auf dem Gebiet der Miniaturisierung verfahrenstechnischer Anlagen und der Mikrosystemtechnik wird es aber zunehmend wichtig, die abweichende Physik in sehr kleinen hydrodynamischen Systemen verstehen zu lernen.

Auf strömende Fluide wirken je nach Situation sehr verschiedene Kräfte, die in unterschiedlichem Ausmaß von den charakteristischen Abmessungen abhängig sind, wie anhand einiger Beispiele in unten stehender Auflistung dargestellt ist. In sehr kleinen Systemen gewinnen dabei solche Kräfte an Bedeutung, bei denen ein geringer Exponentalkoeffizient die Abhängigkeit von den Dimensionen der Kanalabmessungen beschreibt [Guo et al. 2003].

Elektromagnetische Kräfte	$\sim L^4$	Trägheitskraft	$\sim L^2$
Zentrifugalkräfte	$\sim L^4$	Viskositätskräfte	$\sim L^1$
Gravitationskraft	$\sim L^3$	Oberflächenspannkraft	$\sim L^4$
Auftriebskräfte	$\sim L^3$	Elektrostatische Kräfte	$\sim L^{-2}$

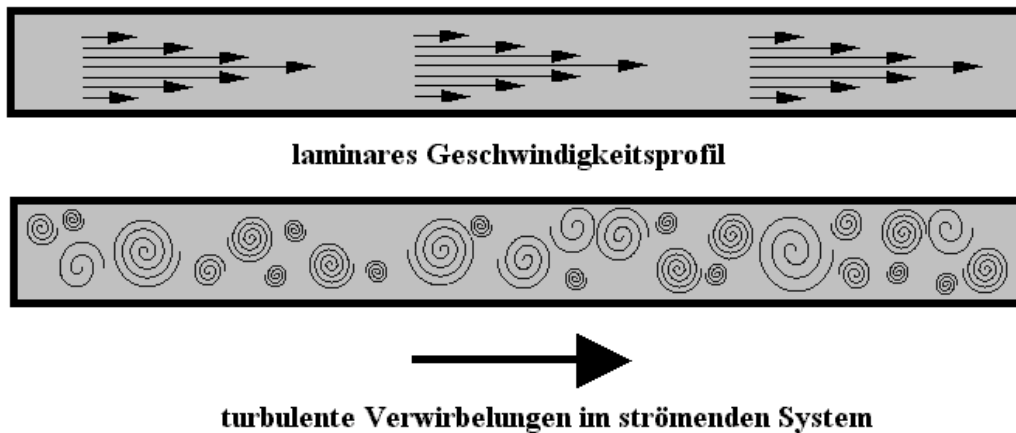
Allgemein zeigen Strömungsregime in Systemen mit großen und kleinen Abmessungen eine Vielzahl an Übereinstimmungen. Beim Übergang zu sehr kleinen Kanaldimensionen treten jedoch quantitative und qualitative Abweichungen auf, wenn Kapillarkräfte beginnen das Strömungsgeschehen zu dominieren. Im Gegensatz zu makroskopischen Abmessungen, (beginnend etwa ab mehreren Millimetern) spielen in Mikrokanalsystemen (d. h. bei Kanalbreiten von einigen Mikrometern bis Millimetern) Kapillar- und Oberflächenkräfte eine zunehmend dominierende Rolle, wohingegen der Einfluss von Gravitationskräften zunehmend an Bedeutung verliert [Triplett et al. 1998]. In Mikrokapillarsystemen ist das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen stets sehr groß, woraus resultiert, dass Fluide stets in einer sehr engen Nachbarschaft zur Gefäßwand fließen. Folglich haben Haft- und Viskositätseffekte einen deutlich höheren Einfluss, als es in größeren Systemen üblich ist.

2. 4. 3. 1 Einphasenströmung in Kapillaren

Wegen der geringen charakteristischen Abmessungen weisen Strömungen in Mikrokanalsystemen über weite Parameterbereiche eine laminare Charakteristik auf. Das stark steigende Verhältnis von Randfläche zum Volumen in mikrodimensionierten Systemen und die zunehmende Relevanz von Kapillareffekten führen im Gegensatz zu makroskopischen Systemen bei kleinen Kanalabmessungen zu einer starken Abhängigkeit der Hydrodynamik von der Oberflächenbeschaffenheit und dem Material der Kanalwände [Guo et al. 2003]. Die Strömungscharakteristik in Mikrokanalsystemen zeigt deutliche Abweichungen von ihren Entsprechungen in makroskopischen Abmessungen.

In Mikrokanalsystemen kann eine signifikante Änderung der Abhängigkeit des Druckabfalls über einen Strömungsabschnitt vom verwendeten Material der Kanalwände festgestellt werden. Während für Rohrdurchmesser um etwa $\frac{1}{4}$ Millimeter noch die Poiseuille-Beschreibung gilt, steigt bei kleineren Kanaldurchmessern der Druckverlust signifikant über das zu erwartende Maß an. Die Ursachen dieser abweichenden Charakteristik von Mikrokanalsystemen werden in der sich auf die Transportfähigkeit des Fluides auswirkende Rauigkeit des Materials der Kanalwände und ein frühzeitigen Wechsel vom laminaren Fluss zu turbulenter Charakteristik der Strömung diskutiert [Mala et al. 1999].

Einphasen-Strömungsregimes in Rohrsystemen



Zeichnung 2.4.3.1 – 1: In fluiden Monophasen wird zur Beschreibung einer hydrodynamischen Situation in der Regel grob zwischen laminaren und turbulenten Bedingungen klassifiziert. Im Gegensatz zu den charakteristischen Geschwindigkeitsprofilen laminarer Strömungen treten bei hohen Fließgeschwindigkeiten in Strömungsröhren hydrodynamische Wirbel auf, welche die Charakteristik der Strömung u. a. durch Rückvermischungseffekte und eine andere Widerstandscharakteristik verursachen. Der Regimewechsel und die zugehörigen Übergangsbereiche werden in der Regel durch dimensionslose Betrachtung mittels Reynoldzahlen beschrieben. Im Gegensatz zu Einphasensystemen treten in mehrphasigen Systemen eine Vielzahl weiterer und neuartiger, physikalischer Phänomene auf, die in den weitaus weniger komplexen Einphasensystemen prinzipiell nicht auftreten können.

Übereinstimmend stellen auch Peng et al. [Peng et al. 1995] am Beispiel rechtwinkliger Kanalstrukturen fest, dass die Reynoldzahlen, bei denen der Übergang von laminaren Wärmetransportvorgängen zur turbulenter Charakteristik ($Re \sim 300$) und der Übergang zum voll ausgebildeten, turbulenten Wärmeabtransport ($Re \sim 1.000$) stattfindet, deutlich geringer ausfallen, als durch die klassische Theorie (mit $Re \sim 2.300$ und $Re < 10.000$) vorhergesagt wird [Peng et al. 1995]. Als Ursache des abweichenden Verhaltens werden auch hier ein erhöhter Reibungswiderstand im laminaren Regime und ein geringerer Strömungswiderstand bei auftretender Turbulenz diskutiert. Der Übergang zwischen diesen Regimen ist damit deutlich verschieden von konventionellen Rohrabmessungen und kann demzufolge nicht mehr dimensionsunabhängig betrachtet werden. Er wird darüber hinaus von der Temperatur der Flüssigkeit, der Fließgeschwindigkeit und der Kanalgeometrie und der Oberflächenrauigkeit beeinflusst, wodurch eine Beschreibung der hydrodynamischen Situation auf Grundlage der Reynoldzahl bei den untersuchten Mikrokanalabmessungen nicht mehr ausreicht. Ähnliche Ergebnisse wie für strömende Flüssigkeiten werden auch für strömende Gase festgestellt [Wu et al. 1984b].

Im Hinblick auf den Wärmetransport und die Hydrodynamik von Wasser in rechteckigen Mikrokanalstrukturen wurden Strukturen mit hydraulischen Durchmessern von 0,113 mm bis 0,367 mm untersucht [Peng et al. 1996]. Die Abmessungen der Mikrostrukturen sind so gering, dass der hydraulische Radius in den Größenordnungsbereich der Subschichtdicke fällt, sodass im Gegensatz zu konventionellen Kanalabmessungen der Widerstand dieser Schicht zu entscheidendem Einfluss gelangt. Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass der Wärmeabtransport von der Gefäßgeometrie abhängig ist und dass mit einem dimensionslosen Verhältnis von Höhe zu Weite von 0,5 im turbulenten Regime die besten Ergebnisse erzielt werden. Während für makroskopische Systeme bei laminaren Strömungen die Nusseltzahl (das Verhältnis von Wärmeübergangstrom zu Wärmeleitstrom) von der Reynoldzahl (Verhältnis von Trägheit

zur Reibung) unabhängig bleiben sollte, steigt diese Kennzahl in Mikrokanal im laminaren Bereich mit der Reynoldszahl an, während im turbulenten Bereich geringere Werte erreicht werden, als zu erwarten gewesen wäre [Peng et al. 1996].

Die an Mikrokanalsystemen gewonnenen Experimentaldaten scheinen in vielen Punkten widersprüchlich und akkurate Messungen an mikroskopischen Systemen sind oft schwierig zu realisieren. Dies veranlasst einige Autoren, die Abweichungen, die bei mikroskopischen Systemen gefunden werden, auf Messfehler, beispielsweise die Anwesenheit gelöster mikroskopischer Partikel [Li et al. 2001], oder Messungenauigkeiten, z. B. bei der exakten Bestimmung des Strömungsquerschnittes, zurückzuführen [Ghiaasiaan et al. 2001, Judy et al. 2002].

Die für makroskopische Systeme allgemein übliche Beschreibung der Hydrodynamik mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen überschreitet beim Übergang zu kleinen Gefäßdimensionen ihren Gültigkeitsbereich, da dort ansonsten zu vernachlässigende physikalische Effekte die Charakteristik der Strömung in entscheidendem Maße zu beeinflussen beginnen. Zwar ist es nicht unbedingt zielführend, die in Mikrosystemen auftretenden, starken Abweichungen zu ihren makroskopischen Entsprechungen als physikalisch neue Phänomene auf der Mikroskalenebene begreifen zu wollen – das wäre wahrscheinlich sogar falsch – dennoch muss stets berücksichtigt werden, dass hier Parameterbereiche dimensionsbehaftet sind und makroskopisch zu vernachlässigende Größen, vor allem Randeffekte, stark an Einfluss gewinnen [Papautsky et al. 2001, Guo et al. 2003].

Durch die starke Abhängigkeit der Oberflächenspannung und Grenzflächenviskosität von bereits kleinsten Mengen an geeigneten Verunreinigungen (vgl. Abschnitt 2. 2. 4) ist es auch erklärlich, warum die Ausbildung bestimmter Fließregime stark im Zusammenhang mit dem Reinigungszustand eines Mikrokanals stehen kann [Serizawa et a. 2002].

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Hydrodynamik in Mikrokanalsystemen selbst für einphasige Systeme noch nicht ausreichend verstanden ist. Die dimensionsbelasteten Klassifikationen mikrofluidischer Systeme mit (denselben) dimensionslosen Kennzahlen, wie sie für makroskopische Fragestellungen Anwendung finden, dienen zwar u. U. einer erleichterten wissenschaftlichen Kommunikation, dokumentieren aber gleichzeitig den Bedarf an grundlagenorientierter Forschung auf diesem Gebiet.

2. 4. 3. 2 Gas/Flüssig- Strömungen in Kapillaren

In den letzten Jahren wurden, im Zusammenhang mit einem intensiven Interesse an Strömungsprozessen in Mikrokanalsystemen eine Vielzahl von Studien durchgeführt, die sich auf Gas- Flüssigkeit- Strömungen unter räumlich beschränkten Bedingungen bezogen [Serizawa et al. 2002]. Die Hydrodynamik von Mehrphasenströmungen in mikroskopischen Gefäßdimensionen unterscheidet sich in vielen Fällen nicht nur quantitativ von seinen größeren Pendanten, sondern weist oft auch ein qualitativ andersartiges Verhalten auf, für das es selten keine, aber unter Umständen eine nur unter sehr besonderen Bedingungen auftretende, makroskopische Entsprechung gibt.

Insbesondere die Hydrodynamik mit Kanalabmessungen im Millimeter- und Submillimeterbereich ist gerade in jüngster Zeit aus recht vielen Blickwinkeln heraus intensiv bearbeitet worden. Durch den Fakt, dass im Vergleich zu sehr großen Systemen bei miniaturisierten Abmessungen die Hydrodynamik nicht mehr vorwiegend auf die Stoffeigenschaften des strömenden Mediums reduziert werden können, sondern nun in zunehmenden Maße auch die Geometrie und die Beschaffenheit begrenzenden Gefäßwände berücksichtigt werden müssen, wird es notwendig, die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse neu zu bewerten.

Wissenschaftliche Untersuchungen auf diesen Gebiet beschränken sich derzeit, wie zuvor bei Studien makroskopischer Kanalabmessungen auch, in den meisten Fällen auf einfachste

Stoffsysteme. Vornehmlich sind wässrige Systeme eingesetzt worden, in denen sich Luft- oder Wasserdampfblasen befinden. Gelegentlich wurden dabei die Stoffeigenschaften der flüssigen Phase in Form einfacher Mischungen, z. B. durch die Zugabe von Glycerin, variiert [Serizawa et al. 2002].

***verschiedene Regimes der Zweiphasenströmung
monodisperser Blasen in runden Glaskapillaren***

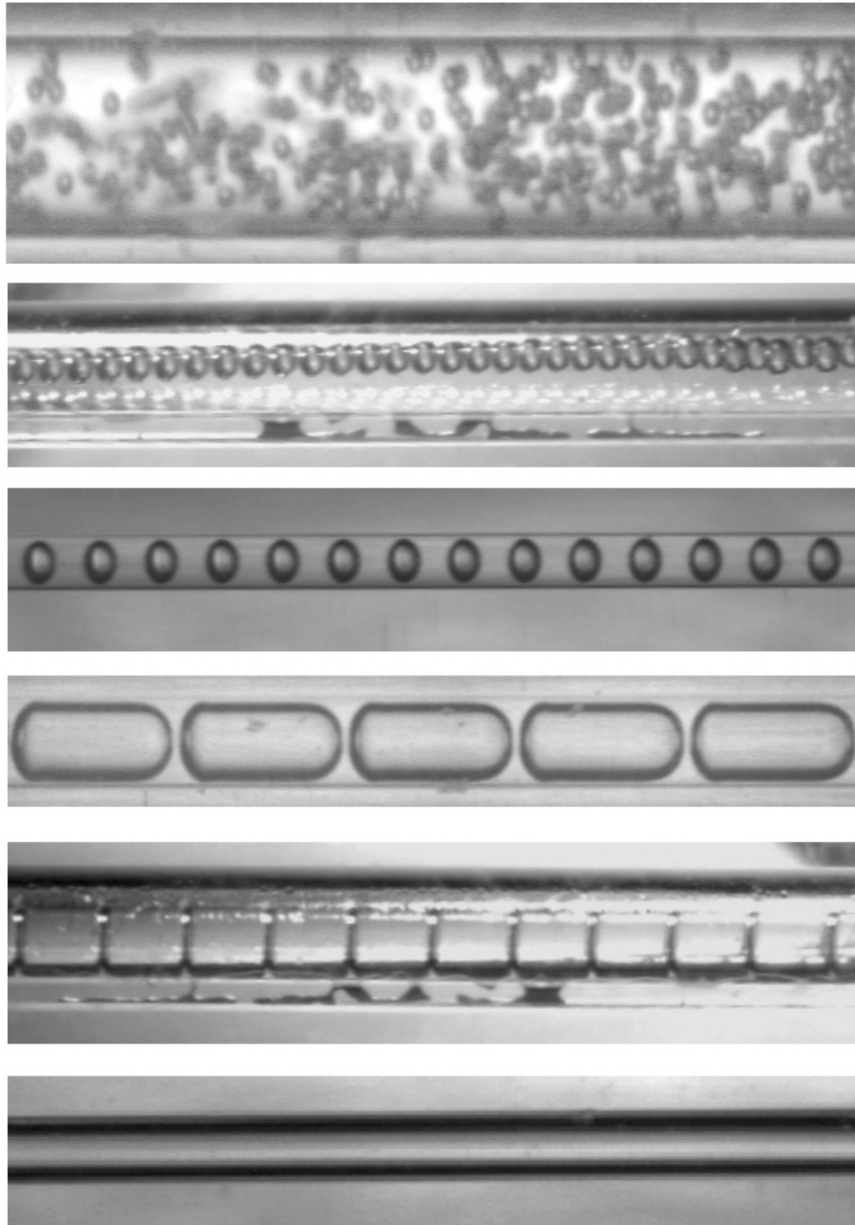


Abbildung 2.4.3.2 – 1: Die Abbildung zeigt Zweiphasenströmungen monodisperser Blasen in Glaskapillaren mit von oben nach unten zunehmendem relativen Gasgehalt und auf den Rohrdurchmesser bezogenen Blasengrößen. Während in den oberen Abbildungen die Blasen noch runde Formen aufweisen, passen sich die Blasenformen zunehmend dem Rohrquerschnitt an, werden länglich verformt und füllen schließlich als Schichtströmung die Rohrmittre vollständig aus. Ebenso wie die Position der Gaseinschlüsse wird in der dargestellten Abfolge die Position der kontinuierlichen Phase durch die Strömungsbedingungen festgelegt. Abgesehen vom obersten Bild einer irregulären Strömung kleiner Blasen, bei der im Gegenzug auch die Struktur der Flüssigkeit irregulären Charakter aufweist, befindet sich der Hauptteil der Flüssigkeit in der Abfolge der Abbildungen zunächst im zwischen den rohrausfüllenden Taylor-Blasen, wobei sich der Freiraum zunehmend verjüngt, bis schließlich nur schmale Lamellen verbleiben und letztlich bei der Schichtströmung sämtliche Flüssigkeit als konzentrischer Ring an der Rohrwandung haftend fließt.

Eine Vielzahl von Studien auf dem Gebiet der Zweiphasenhydrodynamik von Gas/Flüssig-Systemen in kleinen Systemen beschäftigt sich mit der Charakterisierung der auftretenden hydrodynamischen Regime anhand der räumlichen Struktur der Zweiphasendispersion, die durch Bildanalyse festgestellt oder aus anderen Experimentaldaten, z. B. Druckfluktuationen, extrahiert werden können. Die Klassifizierung der Bedingungen für das Auftreten bestimmter Strömungsmuster erfolgt anhand hydrodynamischer Kennzahlen, die aus Ähnlichkeitsbetrachtungen, wie sie makroskopisch anwendbar sind, abgeleitet werden oder durch Aufstellung von Regimekarten, die bestimmten Betriebsparametern, z. B. den Durchflussbedingungen für Gas und Flüssigkeit, die auftretenden Fließregime zuordnen.

Beide Arten der Charakterisierung haben Vor- und Nachteile. Die Beschreibung über hydrodynamische Kennzahlen stößt für miniaturisierte Systeme an die Grenzen ihrer Aussagekraft, da physikalische Phänomene mikroskopischer Reichweite Bedeutung erlangen. Dies verlangt zwar nach der Verwendung anderer Kennzahlen, wobei jedoch die Vergleichbarkeit mit makroskopischen Systemen wiederum verloren geht. Ein weiteres Problem bei der Vergleichbarkeit der Hydrodynamik in mikrofluidischen Kanalstrukturen liegt in der Präzision der Erfassung (bzw. der Streuung) bedeutsamer Parameter, wie Oberflächenrauigkeit und der chemischen Natur der Oberfläche, so dass es, solange noch keine zusammenhängend fundamentale Beschreibung und Erfassungsmöglichkeit existiert, derzeit durchaus sinnvoll ist, die jeweiligen Systeme parametrisch zu beschreiben. Dieser Ansatz, wie er über Flussregime-Karten verfolgt wird [Coleman 1999, Hibiki et al. 2001], bleibt aber im Groben auf das jeweilig betrachtete System beschränkt und muss in bezüglich der Übertragbarkeit auf neue Mikrokanalstrukturen jeweils kritisch geprüft werden.

Die Fließmuster von Gas/Flüssig-Dispersionen in Rohrsystemen weisen eine sehr reichhaltige Dynamik auf und sind in recht komplexer Weise von den Stoffeigenschaften des untersuchten Systems, von der Art der Dispergierung und nicht zuletzt stark von den Abmessungen des verwendeten Gefäß abhängig. Dies gilt insbesondere für den Bereich sehr kleiner Kanalgeometrien, in denen das charakteristische Größenmaß der diskontinuierlichen Phase, d. h. typische Blasendurchmesser, in den Maßstabbereich der Gefäßdimensionen fällt.

In schmalen Kanälen ist das Fließen von Fluiden meist von laminarer und viskoser Charakteristik. Die flüssige Phase einer Blasendispersion ist dabei üblicherweise frei von kleineren Gaseinschlüssen und Koaleszenzen bzw. Blasenzerfälle finden über weite Bereiche nicht statt [Thulasidas et al. 1995]. Wenn die Wandreibung und Oberflächenkräfte die Zweiphasenhydrodynamik in Kanälen mit kleinem Querschnitt stark beeinflussen, werden Strömungsmuster mit qualitativen Abweichungen, in anderer Reihenfolge bzw. unter anderen Bedingungen beobachtet als es bei makroskopischen Abmessungen der Fall ist [Coleman et al. 1999, Serizawa et al. 2002]:

- Das Regime des Blasenflusses tritt bei geringen Kanalquerschnitten nicht (bzw. nur sehr selten) auf, da die Blasengrößen entsprechend sehr klein sein müssen.
- Das *Kolbenflussregime*, wie es oben beschrieben wurde, weist im Vergleich zu größeren Strömungsquerschnitten bei engen Kanalabmessungen einige Abweichungen auf. Hier sind alle Blasen (auch die, welche im Blasenflussregime auftreten würden) kleiner als der Rohrquerschnitt, wodurch die kolbenförmigen Gaseinschlüsse nicht erst durch Koaleszenz entstehen müssen. Somit handelt es sich um ein initiales Strömungsmuster und Dispersionsphänomen, dessen Ausbildung weitaus weniger von der An- oder Abwesenheit von Tensiden beeinflusst wird [Serizawa et al. 2002]. Die Kolbenströmung tritt daher bereits bei viel geringeren Fluidgeschwindigkeiten auf, als es bei größeren Gefäßdimensionen sonst beobachtet wird. Die Blasen sind meist wesentlich gleichmäßiger in der Flüssigkeit verteilt, als es beim Kolbenfluss in dicken Rohren üblich ist. Da die räumliche Limitierung in Mikrokanälen zu diesem Strömungsregime führt, wird es von

einigen Autoren auch als ein Regime der *Kapillarblasenströmung* referiert [Zhao et al. 2001]. Es wird von Druckoszillationen mit relativ kleiner Amplitude, aber extrem hohen Frequenzen, begleitet [Zhao et al. 2001].

Strömungsmuster in Systemen mit kleinen Kanalabmessungen sind typischerweise glatt. Stationäre, selbstverstärkende oder gar brechende Wellenmuster, wie sie bei größeren Kanalquerschnitten auftreten können, können hier nicht beobachtet werden [Coleman et al. 1999].

Alle oben aufgeführten Fließmuster sind sowohl in makroskopischen Aufbauten wie auch in Mini- und Mikrokanälen gefunden worden. Eine Ausnahme bilden lediglich geschichtete Fließmuster, die nur im Einfluss der Gravitation auftreten. Zusätzlich zu den vorgestellten Fließmustern treten in sehr kleinen Systemen jedoch weitere hydrodynamische Regime auf, zu denen keine makroskopische Entsprechung existiert [Mishima et al. 1996]. Es sind dies:

- Blasenfluss von kohärent spiralförmigen bewegten Einzelblasen in der Rohrmitte
- intermittente Blasenzüge nicht koaleszierender, rohrausfüllender Blasengruppen
- rohrausfüllende Gassegmente, die quer durch Flüssigkeitslamellen geteilt werden
- rohrausfüllende Gassegmente ohne sphärische Frontcharakteristik

Bei kleiner werdenden Kanaldurchmessern konzentriert sich allgemein der Gasgehalt in der Rohrmitte. Gleichzeitig ist die Rohrwandung, wegen der wirkenden Kapillarkräfte, in aller Regel vollständig benetzt. Bei geringen Kanalabmessungen tritt das Regime des Schaumfließens nicht mehr auf, da die einzelnen Blasen bereits den Querschnitt des Strömungskanals ausfüllen. Durch Koaleszenz der Blasen und die Konzentration der Gasphase in der Rohrmitte kann das Kolbenflussregime direkt in eine Ringströmung übergehen, bei der die Flüssigkeit an der Gefäßwandung haftet.

monodisperse Blasen in räumlicher Beschränkung eines engen Kanals

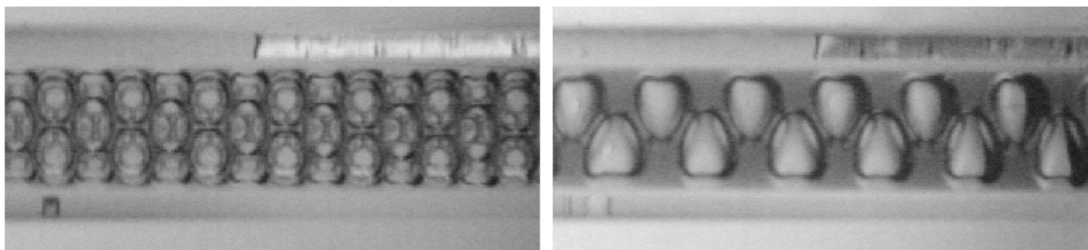


Abbildung 2.4.3.2 – 1: Die Abbildung zeigt Strukturen monodisperser Blasen in engen Kanälen, deren Kanaldurchmesser zwar größer als die Blasendurchmesser sind, beide Abmessungen sich aber noch in einer gemeinsamen Größenordnung befinden. Die monodispersen Blasen können folglich nicht rohrausfüllend vorliegen und lagern sich zu dicht gepackten Strukturen mit hoher Fernordnung zusammen. Die Packungsdichte beträgt aufgrund der Randeffekte nur wenige Blasendurchmesser. Auf der rechten Seite deutlich zu erkennen ist eine charakteristische Zick-Zack- Anordnung von abwechselnd oben und unten liegender Blasen, wobei häufig im Größenordnungsbereich weniger Kanaldurchmesser auch spiralförmige Verwindungen auftreten.

In glatten Röhren wickeln sich die Blasen monodisperser Schäume in hexagonaler Anordnung mit verschiedenen Winkeln an der Außenseite um die Rohrmitte [Weaire et al. 1992]. Geordnete Schaumstrukturen in zylindrischen Röhren ermöglichen allgemein die Etablierung sehr interessanter und ungewöhnlicher Strömungsmuster, die dazu noch in der Regel hochgradig reproduzierbar sind [Weaire et al. 2003]. (Anm. Diese Schäume wurden gewonnen, indem mit geringer Durchflussgeschwindigkeit Stickstoff durch eine feine Düse in eine Tensidlösung eingetragen wurde [Weaire et al. 1995].) Das Einbringen von großen Blasen identischer Größe in ein dünnes Rohr führt zu periodischen, geordneten Zick-Zack- Strukturen, die strukturell variabel sind [Weaire et. al 1998]. Stark koaleszenzstabilisierte, schmale Seifenlamellen, welche die Gaseinschlüsse voneinander separieren, bilden dabei in Analogie zu Polyederschäumen

und unter Einhaltung der Plateau- Regeln periodische Grenz-flächenstrukturen mit Winkeln um 120° , wobei die Gefäßwandungen in einem Winkel von 90° benetzt werden. Durch die propagierende Ausbreitung einer Dislokation kann sich diese Grenzflächentopologie in eine periodische Scheibenstruktur wandeln, die unter bestimmten Voraussetzungen energetisch günstiger ist [Reinelt et al. 2001]. Dabei verliert jedoch die flüssige Phase ihren kontinuierlichen Zusammenhalt. Ein analoger Wechsel zwischen diesen Strömungsregimen kann an einem Y-Teilerstück erreicht werden, bei dem die Blasen in Zick-Zack- Strömung wechselseitig aufgeteilt werden und rohrausfüllend von Flüssigkeitslamellen getrennt werden. Das resultierende Fließregime der Scheibenströmung erinnert damit stark an eine Grenzsituation des Taylor- Blasen- Kolbenflussregimes, deren Flüssigkeitsfilamente extrem schmal sind.

2. 4. 3. 3 Segmentierte Kolbenströmung

In Systemen mit kleinen Kanaldimensionen sind die Übergangs- und Existenzbereiche für die oben beschriebenen Strömungsformen oft stark abweichend von denen makroskopischer Systeme. Da einerseits bei kleinen Rohrabmessungen bereits kleine Blasen rohrausfüllend sind, andererseits aufgrund der limitierten Schichtdicke der Strömung turbulente Regime erst sehr spät auftreten können (Anm. sowie die Gravitation vernachlässigt werden kann), etabliert sich in Mikrokanalsystemen die phasensegmentierte Kolbenströmung über einen extrem weiten Bereich hydrodynamischer Kontrollparameter.

Das Strömungsregime des kapillaren Kolbenblasenflusses ist von besonderem Interesse für den hier verfolgten Ansatz, einheitliche große Blasen in einer in einem Mikrokanal strömenden Flüssigkeit zu erzeugen, um schließlich diese Art der Strömung in einen kontinuierlichen Fluss eines monodispersen Schaum zu wandeln. Die eher oben vorgestellten, turbulenten Strömungsregime, z. B. der Schaumfluss, die Schicht- oder Ringströmungen, scheiden wegen der Verhältnisse der Gas/Flüssigkeit- Strömungsgeschwindigkeit bzw. der ungleichmäßigen Qualität der Dispersion für den Zweck monodisperser Blasenbildung prinzipiell aus.

Da die Ausbildung dieses Fließmusters in Mikrokanalsystemen in dieser Arbeit genutzt wird, um die gewünschten Schäume herzustellen, soll an dieser Stelle vertiefend auf dieses Strömungsmuster eingegangen werden. Der erste Abschnitt des folgenden Absatzes beschäftigt sich mit der Struktur und den Eigenschaften dieses Strömungsregimes, während im Weiteren Verlauf auf die interne Hydrodynamik eingegangen wird, welche vor allem für die Koaleszenz der Blasen verantwortlich ist und die hydrodynamischen Rahmenbedingungen für die implementierte, chemische Reaktion vorgibt, welche bereits im Mischerauslass einsetzt.

Wichtig bleibt festzuhalten, dass im Gegensatz zu makroskopischen Systemen, wo große Gaseinschlüsse, die den Rohrdurchmesser überspannen, in der Regel durch Blasenkoaleszenz entstehen, das Auftreten einer Kolbenströmung in Mikrokanalsystemen ein Startphänomen darstellt. Einmal in der fließenden Flüssigkeit ausgebildete – z. T. auch unterschiedlich große – Initialblasen bleiben beim Durchströmen eines Kanales in ihrer Größe stabil. Das Wirken der Grenzflächenspannkraft erhält die Blasenform aufrecht und verhindert somit das Ausdünnen der separierenden Flüssigkeitsschicht, wodurch die Gaseinschlüsse, ähnlich einem Zug aus Blasen, mit gleicher Geschwindigkeit durch das Rohr transportiert werden (vgl. Abbildung 2. 4. 3. 2 – 1).

Das Strömungsmuster der Kolbenströmung (engl. „slug flow“) tritt auf, wenn wechselnd Gas- oder Flüssigkeits- Elemente den Rohrquerschnitt beinahe komplett ausfüllen. Der Hauptteil des Gases ist dabei in großen, geschlossenen Blasen, den so genannten Taylor- Blasen konzentriert welche den Rohrquerschnitt beinahe vollständig überspannen. Auf diese Weise wird ein Fließmuster etabliert, bei dem Gas- und Flüssigkeitssegmente sukzessiv durch den Rohrquerschnitt transportiert werden. Die Kontinuität der flüssigen Phase wird lediglich

durch eine schmale, an der Kapillarwand haftenden Flüssigkeitsschicht aufrechterhalten, wobei sich u. U. in dieser Randschicht auch kleinere Gaseinschlüsse befinden können [van Hout et al. 2001]. In den Mikrokapillarsystemen, die in dieser Arbeit Anwendung fanden, sind aufgrund der sehr geringen Kanalabmessungen jedoch derartige Einschlüsse in keinem Fall festgestellt worden.

In dieser Arbeit werden monodisperse Schäume erzeugt, indem zunächst Einzelblasen gleicher Größe unter räumlich limitierenden Bedingungen hergestellt werden. Durch diesen Prozess entstehen kapillarausfüllende Blasen, die zunächst im Kolbenfluss-Regime eine Kapillare bis zum Mischerauslass durchströmen. Während dieses kurzen Zeitabschnitts können bei der Involvierung einer chemischen Reaktion Stofftransportvorgänge und chemisches Reaktionsgeschehen bereits einsetzen, weshalb im Folgenden näher auf Details der Hydrodynamik und der Grenzflächenform der Blasen eingegangen werden soll.

Im Kolbenflussregime sind die diskontinuierlichen Gaseinschlüsse durch Flüssigkeitsfragmente separiert. Wegen der räumlichen Limitation ist es den Blasen in dieser Situation nicht möglich, ihre Oberfläche in einer Kugelform zu minimieren. Stattdessen liegen sie länglich verformt vor, sind aber bestrebt ihre Länge, so weit dies möglich ist, zu verkürzen. Aus diesem Grund füllen die zunehmend projektilförmigen und als Taylor-Blasen bezeichneten Gaseinschlüsse beinahe den gesamten Rohrdurchmesser aus und werden von einem dünnen Flüssigkeitsmantel an der Rohrrinnenseite ringförmig umgeben. Die Formdetails der beweglichen Phasengrenzen werden durch die lokalen Druckverhältnisse festgelegt und hängen über diesem Umstand eng mit der Hydrodynamik im System zusammen. Die Flüssigkeit umschließt die den Rohrquerschnitt beinahe ausfüllenden Gaseinschlüsse mit einem dünnen, an der Rohrwand haftenden Film und trennt die einzelnen Blasen durch Flüssigkeitssegmente. Die Kontinuität der flüssigen Phase bleibt erhalten, da die Rohrwandung stets von Flüssigkeit benetzt wird. Die kompressible Gasphase stellt bei der Zweiphasenströmung in der kontinuierlichen und inkompressiblen Flüssigkeit einen verformbaren Strömungswiderstand dar, welche folglich bestrebt ist, diese Hindernisse zu umströmen.

Formdetails einer strömenden Taylor-Blase

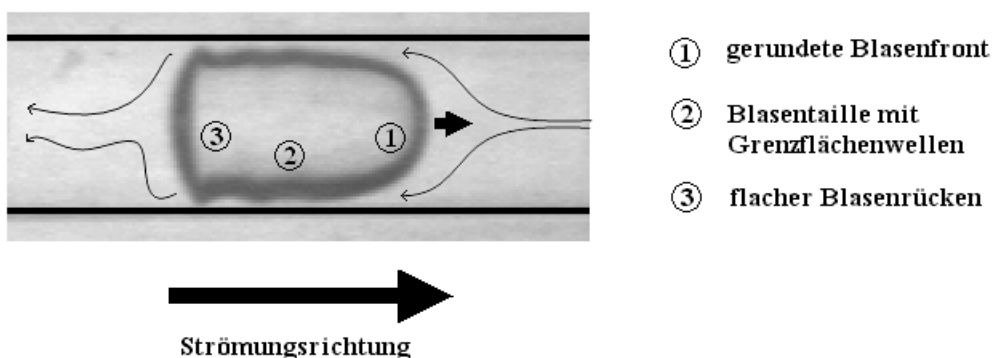


Abbildung 2.4.3.3 – 1: Die Formdetails von Taylor-Blasen, wie sie im Kolbenflussregime in Mikrokanälen beobachtet werden können, offenbart eine Vielzahl von Informationen über den Strömungszustand des Zweiphasensystems. Die Gestalt der geschossähnlichen Gaseinschlüsse lässt sich untergliedern in eine Blasenfront, deren Krümmung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, die Blasentaille, in welcher mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und Umströmung der Blase das Auftreten charakteristischer Wellenprofile beobachtet werden kann und einen Blasenrücken, der – je nach Strömungssituation – konkav oder konvex ausgeformt und glatt oder zerklüftet vorliegen kann.

Für voll ausgebildete Taylor- Blasen (deren Blasenlänge den Rohrquerschnitt um mindestens das fünffache übersteigt) kann die Form des Gaseinschlusses in drei asymptotische Regionen unterteilt werden; einer sphärischen Kappe, einer Übergangsregion und dem Hauptkörper, welcher als ein Zylinder mit dem Radius des Rohres abzüglich der Dicke der umgebenden Flüssigkeitsschicht angesehen werden kann [Nigmatulin et al. 1997]. Die Stärke der ummantelnden Flüssigkeitsschicht hängt dabei von der dynamischen Viskosität und einer Vielzahl weiterer Faktoren ab [Jayanti et al. 1992].

Die Form der Blasen, die Umspülung und die Schichtdicke der umgebenden Flüssigkeit ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz von Massentransportphänomenen. Zum Konzentrationsausgleich führende turbulente oder laminare Konvektion in den einzelnen Phasen unterstützt durch den Ausgleich von Stoffkonzentrationen durch diffusive Mischungsvorgänge und führt tendenziell zu einem globalen Reaktionsgeschehen, welches ansonsten auf die Grenzflächenumgebung beschränkt bliebe.

Nigmatuli et al. untersuchten Strukturdetails von Taylor- Blasen in vertikalen Röhren mit Querschnitten von 1,56 cm und stellten fest, dass die Formstabilität des Blasenendes von der Länge der Blase abhängt. Während kurze Blasen eine sphärische Form aufweisen, bilden sich bei längeren Blasen am hinteren Ende Kapillarwellen, die Costigan et al. als Kriterium für den Übergang vom Kolbenfließen zur Schaumströmung verwenden [Costigan et al. 1997]. Diese Kapillarwellen verändern zwar das Volumen der Blasen nur wenig, werden aber bedeutsam, wenn die Oberfläche der Phasengrenzfläche für Massen-, Impuls- oder Energietransportprozesse kalkuliert werden muss [Nigmatulin et al. 1997, Tsuchiya et al. 2001]. Weiterhin stellen die Autoren fest, dass die Taylor- Blasen im untersuchten System (Luft/Wasser bei einem Rohrquerschnitt von 1,56 cm) bei einer Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 0,13 m/s in der Schwebe gehalten werden, d. h. in dieser Situation wird der Auftrieb gerade durch die Reibungs- und Fließwiderstandskraft [Nigmatulin et al. 1997] kompensiert.

In kontinuierlich fließenden Systemen sind den Stofftransport unterstützende Strömungen der Bewegung des Gesamtsystems überlagert. Nachdem bisher die Struktur und die Hydrodynamik des Zweiphasensystems in Bezug auf die jeweiligen Aufbauten betrachtet worden sind, sollen im folgenden Abschnitt die Strömungen innerhalb von Gas/Flüssig- Dispersionen im Vordergrund stehen. Der folgende Text konzentriert sich damit weniger auf das gesamtheitliche Strömungsgeschehen im Rohr als vielmehr auf die Hydrodynamik um, in und zwischen den sukzessiv strömenden Blasen. Diese Betrachtungsweise spielt eine wesentliche Rolle, wenn im Anschluss chemische Reaktionen in ruhenden und strömenden Zweiphasenmedien untersucht werden sollen, bei denen grenzflächenüberschreitende Stofftransportvorgänge beteiligt sind.

Allgemein gilt (Anm. von z. B. Auftriebseffekten abgesehen), dass bei gleichgerichteten Zweiphasenströmungen dispergierter Blasen in einer Flüssigkeit die Fließgeschwindigkeit der Gaseinschlüsse in einer Flüssigkeit tendenziell höher ausfällt als die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase. Einer Relativbewegung eines Formkörpers in einem Fluid wirkt ein Strömungswiderstand entgegen. Dabei übt eine begrenzende Wandschicht einen deutlichen Einfluss auf das Ausmaß und die Charakteristik des Strömungswiderstandes aus. Während im ungebundenen Fall für kleinere Blasen noch in gewissen Grenzen eine Formstabilität angenommen werden kann, ändert sich die Situation grundlegend, wenn die räumlichen Abmessungen in den Bereich des Blasendurchmessers fallen.

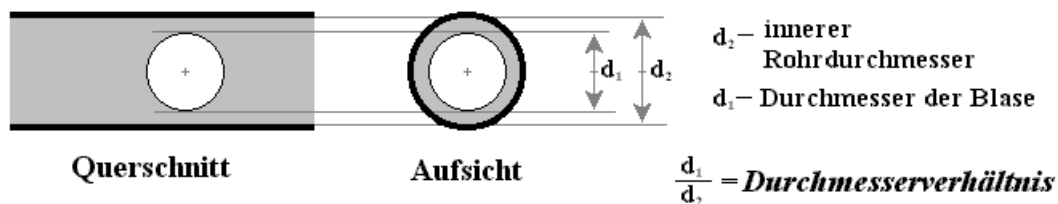
Während zunächst die Wandeffekte auf das Strömungsverhalten von Blasen einen ähnlichen Einfluss ausüben, wie auf formstabile Körper, wird mit zunehmendem Durchmesser Verhältnis von Rohrdurchmesser zum Blasendurchmesser die Verformbarkeit der Blasen eine bemerkenswerte Rolle spielen. Während feste Formkörper das Rohr verstopfen würden, können sich die Gasblasen unter Querschnittsverringern in der Länge ausdehnen. Wenn das Durchmes-

serverhältnis einen Wert von etwa 0,6 überschreitet, beginnt der Rohrdurchmesser die Form, die Länge sowie Geschwindigkeit der Gasblasen zu beherrschen [Clift et al. 1978].

Unter ansonsten ähnlichen Bedingungen ist die Relativgeschwindigkeit der Phasen im Regime des Kolbenflusses wesentlich langsamer als im Falle des Blasenflussregimes [Wang et al. 2001]. Dies liegt daran, dass die flüssige Phase die rohrausfüllenden Blasen deutlich schlechter umfließen kann und diese somit im Strömungsfeld der Flüssigkeit sehr gut mittransportiert werden können.

Durchmesserverhältnis von Rohr und Blase

(nach Clift et al. 1978)



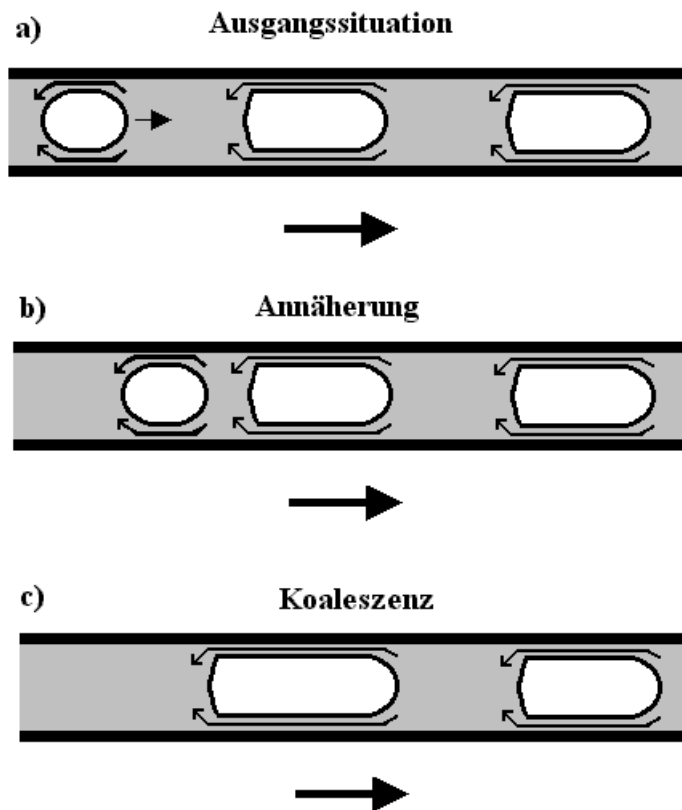
Zeichnung 2.4.3.3 – 1: Ein wichtiges Maß zur Beschreibung und Klassifizierung der Hydrodynamik von Gaseinschlüssen in Rohrsystemen stellt das Verhältnis des Blasendurchmessers zum Rohrdurchmesser dar [Clift et al. 1978]. Wenn auch diese dimensionslose Größe nur begrenzt dimensionslose Beschreibungen in Mikrokanalsystemen zulässt, stellt die relative Rohrausfüllung der Blase eine durchaus geeignete Orientierung für eine Einstufung hydrodynamischer Situationen dar. Insbesondere kann mit dem Überschreiten eines Mindestmaßes nicht mehr von der Basisannahme „randfreier“ Bedingungen ausgegangen werden, die der klassischen Beschreibung der makroskopischen Hydrodynamik häufig zugrunde liegt.

Yang et al. führten mit der Lattice- Boltzmann- Methode numerische Simulationen der Bewegung von Taylor- Blasen in engen Kanälen durch. Sie untersuchten modellhaft den Einfluss wirkender Kräfte und verschiedener Blasengrößen auf die Hydrodynamik des Zweiphasensystems. Dabei kommen sie zu dem Schluss, dass nur kleinere Blasen von signifikantem Interesse für eine Änderung des Fließmusters sind [Yang et al. 2002]. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, die bei größeren Kanalabmessungen gewonnen wurden [Costigan et al. 1997, Delfos et al. 2001], spielt die Länge der Taylor- Blasen für die terminale Geschwindigkeit der Gasphase in erster Näherung keine Rolle. Blasen mit einem Wirkquerschnitt, welcher kleiner ist als der Querschnitt des Rohres, bewegen sich im Vergleich schneller als ihre größeren Partner. Auf diese Weise nähern sich in einem Rohr strömende Blasen mit unterschiedlicher Größe und können schließlich koaleszieren.

Als Resultat der Analysen ergibt sich demzufolge im Umkehrschluss, dass Taylor- Blasen derselben oder ähnlicher Größe mit nahezu identischer Geschwindigkeit in einem Mikrokanal strömen. Ohne weitere Störungen wird auf diese Weise ein Fließmuster stabil aufrechterhalten, da die Blasenabstände konstant bleiben und im Strömungskanal keine Koaleszenz auftreten kann. Eine Annäherung von Blasen unterschiedlicher Größe erfolgt umso früher, je geringer die auf die Blase wirkenden Kräfte sind, d. h. je kleiner die Nettoströmungsgeschwindigkeit ausfällt.

Die Feststellung, dass die relativen Positionen der Blasen und die Breite der separierenden Flüssigkeitsfragmente aufrechterhalten werden, bedeutet aber nicht, dass es zwischen den einzelnen Flüssigkeitssegmenten nicht zu einem effektiven Massenaustausch kommen kann. Für die Aufrechterhaltung eines stabilen Fließmusters müssen jedoch lediglich die Verhältnisse in der Nettobilanz ausgeglichen bleiben. Die Relativgeschwindigkeit der Phasen wird in kleinen Kanalsystemen im Vergleich zur Absolutgeschwindigkeit sehr gering sein, nicht zuletzt, da der laterale Austausch durch die nur sehr dünne, randbenetzende Grenzschicht der Flüssigkeit zwischen der Gasblase und der Rohrwandung erfolgen muss.

Vereinigung von Taylor-Blasen unterschiedlicher Größe



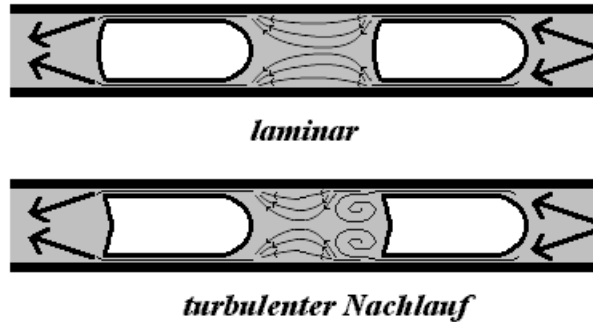
Zeichnung 2.4.3.3–2: Querschnittausfüllende Taylor-Blasen ähnlicher Größe bewegen sich in einem Strömungskanal sukzessiv unter Aufrechterhaltung des Strömungsmusters und der Blasenabstände. Eine Annäherung und schließlich die Koaleszenz von Taylor-Blasen findet in der Regel nur zwischen Blasen unterschiedlicher Länge statt, da ihr Strömungswiderstand in einem Rohr verschieden ist. Kleinere Taylor-Blasen in einem Blasenzug können mit höherer Effizienz von der Flüssigkeit umspült werden und können sich auf diese Weise ihrem Vorgänger nähern und sich mit diesem u. U. vereinigen. Ab einer gewissen Mindestlänge der Blasen ist der Strömungswiderstand jedoch nahezu konstant, wodurch die Breite der trennenden Flüssigkeitssegmente über lange Wegstrecken erhalten bleibt.

Als einen interessanten Aspekt untersuchten Yang et al. in ihrer theoretischen Analyse den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Bewegung der Taylor-Blasen. Sie stellten dabei fest, dass diese physikalische Größe bei geringen Kanaldimensionen grundsätzlich keinen dominierenden Einfluss auf die Form und die Hydrodynamik der Blasen erwarten lässt. Mit Ausnahme einer leicht verzögerten Koaleszenz kleiner und größerer Blasen und geringen Abweichungen im Beschleunigungsverhalten der Initialphase der Strömung kann der Einfluss einer Variation der Oberflächenspannung auf eine bereits etablierte Strömung über den untersuchten Bereich als vernachlässigbar angesehen werden [Yang et al. 2002].

Aus diesem Wechselspiel zwischen dem Ausdehnungsbestreben der Gaseinschlüsse über den Rohrquerschnitt und dem Bestreben der Flüssigkeit zur Umspülung der Gasblasen ergibt sich die charakteristische Gestalt der Gaseinschlüsse bzw. in komplementärer Weise die Form der flüssigen Phase aus den lokalen Druckverhältnissen in der Strömungssituation [Clarke et al. 1997]. Die Gaseinschlüsse bewegen sich im Regime des Kolbenfließens schneller als die Flüssigkeit, wodurch sich in Hauptströmungsrichtung die Blasenfront krümmt. Die Krümmung an der Blasen Spitze beträgt in etwa $3/8$ des Rohrdurchmessers [Dumitresku et al. 1943], während die Rohrausfüllung im Korpus der Blase von der Fließgeschwindigkeit und der Blasenposition abhängig ist [Davis et al. 1949]. Die Flüssigkeit umgibt die Blasen mit einer dünnen Schicht an der Rohrwandung und umspült in dieser die laminar. Der Blasen-

rücken ist meist weitaus weniger stark gekrümmt als die Blasenfront und im Nachlaufbereich der Blase bildet sich bei höheren Relativgeschwindigkeiten der Phasen eine Mischzone (z. B. mit toroidalen Wirbeln in der Flüssigkeit) aus, deren Charakteristik entscheidend an der Form des Blasenrückens beteiligt ist [Polonski et al. 1999].

verschiedene Regimes der Umströmung von Taylor-Blasen



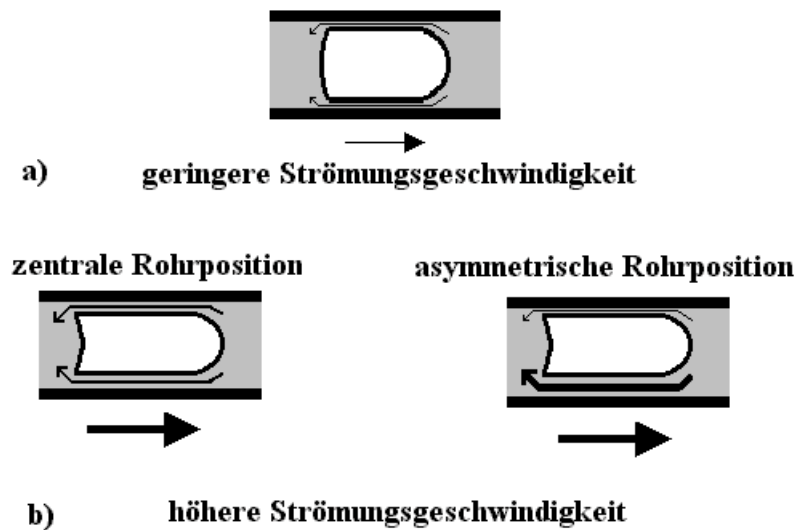
Zeichnung 2.4.3.3–3: Trotz der augenscheinlich oft stark fixiert wirkenden Struktur des Taylor-Blasenregimes kann eine Relativbewegung der Phasen präsent sein. Im gemeinsam strömenden Kolbenblasenregime bewegen sich die Taylor-Blasen tendenziell im Mittel schneller als das gesamte Zweiphasenmedium. Die Ursache liegt in der Umströmung der Taylor-Blasen durch die wandbenetzende Flüssigkeitsschicht. Abhängig von der Intensität der Flüssigkeitsumspülung können im Nachlaufbereich der Blasen und in den Flüssigkeitssegmenten laminare oder turbulente Strömungsverhältnisse herrschen. Einen Hinweis auf die Strömungssituation liefert die Krümmung und Gestalt des Blasenrückens.

Die detaillierte (und u. U. zeitabhängige) Blasenform ist von der Strömungsgeschwindigkeit und den Abmessungen des untersuchten Strömungskanals abhängig. Während die Gestalt der Blasenfront in der Regel recht stabil ist, entstehen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten und längeren Taylor-Blasen im Blasenrücken Oszillationen der Blasenform, die resonanten Charakter aufweisen können [Polonski et al. 1999] (vergl. Abbildung 2.4.3.3–1). Diese wahrscheinlich als Kapillaritätswellen zu identifizierenden Oberflächenoszillationen vergrößern die Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit [Nigmatulin et al. 1997]. Im Strömungsschatten der Blase entstehen bei genügend hoher Effizienz der Umströmung turbulente Nachlaufzonen [Bugg et al. 1998], die letztlich zum Zerfall des Blasenrückens führen und damit den Übergang ins Schaumflussregime einleiten.

Der Fließwiderstand einer Taylor-Blase hängt ab von der Blasengröße, seiner Position im Strömungskanal und der Blasenform [Tudose et al. 1999]. Der Widerstand wird deutlich verringert, wenn die Taylor-Blase aus der Rohrmitte verschoben bzw. die Form der Spitze asymmetrisch verformt werden kann [Kawai et al. 1997]. In kleinen Kanälen fallen Formänderungen von Taylor-Blasen weitaus geringer aus, da der begrenzte Kanaldurchmesser bereits einen hohen Krümmungsradius erzwingt. So ergibt es sich, dass die Bewegung von Taylor-Blasen durch die Oberflächenspannung nur geringfügig und dann bevorzugt während der Initialphase der Blasenbewegung beeinflusst wird [Yang et al. 2002]. Die räumliche Einschränkung verhindert in engen Systemen zusätzlich eine Verschiebung der Blasen aus der Rohrmitte. Die Umspülung von Taylor-Blasen kann folglich in weit geringerem Ausmaße erfolgen, wodurch diese effizient im Strom der Flüssigkeit mitbewegt werden.

Je schneller die Strömungsgeschwindigkeit wird, umso stärker krümmt sich die Blasenfront und desto länglicher wird die Taylor-Blase in der Rohrmitte verformt. Je breiter nun die Flüssigkeitsschicht wird, welche die Umspülung der Gaseinschlüsse ermöglicht, umso stärker werden Verwirbelungen im Nachlaufbereich der Blase gefördert.

Umströmung von Taylor-Blasen bei unterschiedlicher Geschwindigkeit und Rohrpositionierung



Zeichnung 2.4.3.3–4: Für die Effizienz der Flüssigkeitsumspülung im Regime der Kolbenblasenströmung ist neben Lineargeschwindigkeit, der Frontkrümmung und der expliziten Form der Blasen die Rohrposition der Gaseinschlüsse von Bedeutung. Eine Verschiebung aus der Rohrachse realisiert zu beiden Seiten unterschiedliche Schichtdicken der randbenetzenden Flüssigkeit und führt so aufgrund der nichtlinearen Charakteristik des Strömungswiderstandes (vgl. Hagen- Poiseuillesches Gesetz) insgesamt zu einer Steigerung der Umströmungseffizienz. Andererseits bewirken unterschiedliche Umströmungsgeschwindigkeiten eine Druckdifferenz, welche bestrebt ist, das umströmte Hindernis in der Rohrmitte zu positionieren.

Während für mittlere und größere Rohrabmessungen eine Fallfilmcharakteristik der wandhaftenden Flüssigkeitsschicht festgestellt werden kann [Ahmad et al. 1998, Polonski et al. 1999], spielt in Kapillarsystemen der Massentransfer in diesem dünnen Flüssigkeitsfilm eine untergeordnete Rolle und wird vielmehr durch die Länge und die Durchmischung der Flüssigkeitskompartimente dominiert [Bercic et al. 1997]. Bei geringen Umströmungsgeschwindigkeiten ($u_{\text{relativ}}/u_{\text{Blase}} > 1/2$) umspült die Flüssigkeit die Blase strömlinienförmig laminar, während bei höheren Umströmungsgeschwindigkeiten gegenläufige thoroidale Wirbel ausgebildet werden, deren rückwärtiger Fluss durch die voranströmende Blase oder deren Strömungsschatten begrenzt wird [Thulasidas et al. 1997].

Der Effekt der verringerten Umströmung von Gaseinschlüssen bei kleinen Kanalabmessungen beeinflusst nicht nur den Massentransport und die relativen Strömungsgeschwindigkeiten der gasförmigen und flüssigen Phase, sondern trägt auch in entscheidendem Maße für die Stabilität dieses Regimes der Zweiphasenströmung in kapillaren Systemen bei. Das Beschleunigungs- und Verzögerungsverhalten der Gaseinschlüsse bzw. Unterschiede im Zu- und Abfluss von Flüssigkeiten in den einzelnen Segmenten – in Abhängigkeit von der Form und der Position der Blasen – werden so zum Auslöser von Koaleszenz im strömenden Zweiphasenmedium [Kawaij et al. 1997].

Die Koaleszenzereignisse, die nur auftreten können, wenn Blasen sich einander nähern, finden im Regime des Taylor- Blasenflusses vorwiegend zwischen Blasen unterschiedlicher Größe statt. Kleine Blasen bewegen sich im Regime des Kolbenflusses schneller als die größeren Gaseinschlüsse, da sie einen geringeren Fließwiderstand aufweisen. Deutliche Unterschiede im Fließwiderstand treten bei der Taylor- Blasenströmung nur für kleinere (Anm. d. h. kurze) Gaseinschlüsse auf. Ab einer gewissen Länge ist der Fließwiderstand der Taylor- Blasen weitgehend unabhängig vom Blasenvolumen, nicht zuletzt, da der hydrody-

namische Widerstand eine Umspülung der Blasen fast vollständig verhindert. Insbesondere für Blasen gleicher Größe kann so in engen Kanalsystemen ein ausgebildetes Strömungsbild mit wechselnden Gas- und Flüssigkeitskompartimenten ohne weitere Störungen dauerhaft aufrechterhalten werden [Yang et al. 2002].

Interessant im Zusammenhang mit der Blasenablösung von Taylor- Blasen, die an einer Kapillare gebildet werden, ist die Widerstandscharakteristik in Abhängigkeit des Abstandes zur vorhergehenden Blase. Der Nachlauf einer Blase führt, wie im Abschnitt 2. 3. 7 mehrfach angesprochen, zu einer attraktiven Wechselwirkung im Strömungsschatten. Dieser Effekt ist wirksam, wenn der Abstand zwischen den Blasen das drei bis vierfache des Durchmessers der vorausgehenden Blase unterschreitet [Drogaris 1983]. Mit zunehmendem Blasenabstand wird dieser Einfluss schwächer. Experimentell wurde an forminvarianten Festkörperimitationen von Taylor- Blasen, die in unterschiedlichem Abstand positioniert worden sind, festgestellt, dass der Fließwiderstand einer Taylor- Blase zunächst mit dem Blasenabstand rasch auf einen Maximalwert ansteigt, um dann wieder langsam abzufallen. Diese ermittelte Maximalwert für das Modellsystem [Tudose et al. 1999] wird bei einem Abstand von etwa dem zweifachen Rohrdurchmesser erreicht und kann zumindest als Orientierung dienen, unter welchen Bedingungen für die untersuchten Kapillarmischer (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 6 und 3. 2. 1. 7) maximale Fließwiderstandskräfte auf die entstehenden Blasen zu erwarten sind. Allerdings muss hier einschränkend berücksichtigt werden, dass eine anwachsende Blase zu diesem Zeitpunkt noch nicht ihre volle Größe erreicht haben muss oder auch vor Erreichen der maximalen Kraft von der Kapillaröffnung abgerissen werden kann.

charakteristische Abmessungen der Segment-Strömung

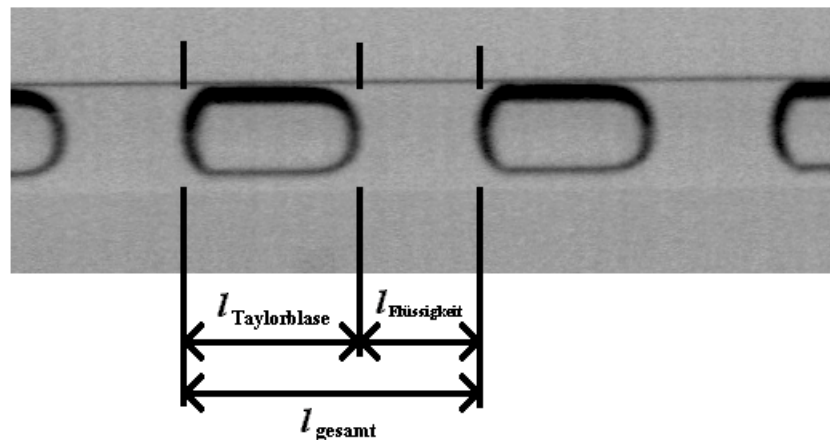


Abbildung 2. 4. 3. 3 – 2: Verschiedene Maßangaben sind zur Charakterisierung der Kolbenblasenströmung möglich und notwendig. Eine besondere Simplifizierung ergibt sich, wenn sowohl die eingeschlossenen Gasblasen und auch die Flüssigkeitssegmente stets von einheitlicher Größe sind, welches in der Regel nicht selbstverständlich ist (vgl. Abbildung 2. 4. 3. 3 – 3). Die Reptiereinheit von Blase und Flüssigkeitssegment ergibt sich dann unmittelbar zur Periodenlänge des Strömungsmusters. Aus dem Abstand der Blasen (Anm. d. h. der Länge der Flüssigkeitssegmente) lässt sich dann in Kombination mit der Blasenlänge die Zusammensetzung der strömenden Dispersion ermitteln. Insbesondere die Dicke der Flüssigkeitssegmente kann weiterhin als ein wesentliches Stabilitätsmerkmal für das Strömungsmuster herangezogen werden [Chen et al. 1997b].

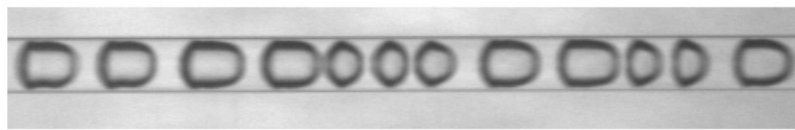
Auf den Bereich der unmittelbaren Nachlaufzone der vorhergehenden Blasen bezieht sich auch ein Vorschlag zur Charakterisierung des Phasenüberganges vom Kolbenfluss zum Schaumfließen. Mit steigendem Gasgehalt werden im Verhältnis zur Blasenlänge die separierenden Flüssigkeitskompartimente stetig dünner, bis sie schließlich in den Wirkungsbereich des turbulenten Blasenrücklaufes gerät. Als ein charakteristischer Wert für den Übergangsbereich wird ein Anteil der Länge des Flüssigkeitsfilamentes an der Gesamtlänge zwischen zwei Blasenköpfen mit etwa 15 Prozent angegeben [Chen et al. 1997b].

Das Regime des Kolbenfließens ist in der Praxis in den meisten Fällen weitaus weniger ausgeprägt repetitiv strukturiert [Polonski et al. 1999, Kapteijn et al. 2001] wie in den untersuchten Fällen dieser Arbeit. Zwar werden für theoretische Betrachtungen oft konstante Längen, Formen und Strömungsgeschwindigkeiten für die Gas- und Flüssigkeitskompartimente angenommen, dennoch ist es eher die Regel, dass das Kolbenflussregime stark irregulären Charakter aufweist und oft durch transiente Zustände und intermittente Charakteristika in der Abfolge von Gas/Flüssig- Kompartimenten gekennzeichnet ist [van Hout et al. 2001].

nicht-periodische Abfolgen von Gas- und Flüssigkeitssegmenten



transienter Blasenzug



intermittenter Blasenzug

Abbildung 2.4.3.3 – 3: Die hohe Periodizität der Strömungsmuster, die im Auslass der in dieser Arbeit verwendeten Kapillarmischer zu beobachten sind, ist keineswegs eine Selbstverständlichkeit, sondern stellen ein ausgezeichnetes Charakteristikum der darauf ausgerichteten Versuchsaufbauten dar. Die Abfolge der Abstände mit der sowohl Blasen wie auch die Flüssigkeitssegmente auftreten, ist häufig irregulär und kann beispielsweise im Zusammenhang mit Druckschwankungen transienten Charakter aufweisen. Weiterhin können die Muster, ähnlich wie beim Prozess der paarweisen Blasenbildung oder paarweiser Koaleszenz besondere Strukturen beinhalten, die sich im Gegensatz zur reinen Blasendynamik bei strömenden Zweiphasensystemen auch auf Merkmale der Flüssigkeitssegmente beziehen können.

Das Taylor- Blasen- Kolbenfließmuster ist in Mikrokanalsystemen über einen sehr weiten Durchflussbereich von Gas- und Flüssigkeit präsent. Erst bei sehr hohen Geschwindigkeiten drückt die Spitze der Taylorblase die Flüssigkeit an die Wand und durchschlägt die blasentrennende Schicht, was zu einer Ringströmung mit einer kontinuierlichen Gasphase in der Rohrmitte führt.

2.4.3.4 Kanalformen

Die Oberflächenspannung ist bestrebt, Blasenformen mit möglichst geringer Oberfläche auszubilden. Wenn die Rohrabmessungen den Bereich der Blasendurchmesser unterschreiten, in der diese in ihre Idealform einer Kugel einnehmen würden, müssen bereits aus räumlicher Notwendigkeit die Blasen verformt werden. Oft werden kreisrunde Kanäle, z. B. gezogene Glaskapillaren, untersucht, an deren Krümmung sich die Blasenform anpassen kann. Die Herstellungsverfahren von Mikrostrukturen (siehe Abschnitt 2.1.4.2) erzeugen in vielen Fällen jedoch kantige, meist trapez- oder quaderförmige Kanalformen, deren Geometrie sich trotz vergleichbarem Strömungsquerschnitt deutlich auf die Mikrokanalströmung von Zweiphasensystemen auswirken kann [Wölk et al. 2000].

Die geätzten Strukturen beider in dieser Arbeit verwendeten Mikromischer vom IMM sind Beispiele für derartige Ätzkanäle, wobei der Glasmischer einen näherungsweise quaderförmigen Kanalquerschnitt aufweist, während sich die Kanalform im Metall-Mikromischer mit einfachen Worten nicht beschreiben lässt. Im Vorgriff auf Abschnitt 3.2.1.3 sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass der Blasenabriss von einer kantigen Struktur anders erfolgen wird, als von einer kreisrunden Öffnung, welche gleichmäßig von der anwachsenden Blase

benetzt werden kann. In diesem Abschnitt soll jedoch der Schwerpunkt auf die Kolbenströmung gelegt werden, die sich am Mischerauslass ausbildet bzw. in Mikrokanälen mit nicht-kreisrundem Öffnungsquerschnitt beobachtet werden kann.

entstehende Blase im Glasmischer

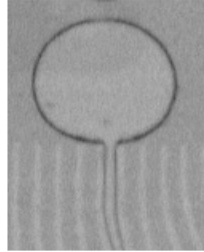


Abbildung 2.4.3.4 – 1: Die fertigungsbedingt planare Struktur der Mikromischer vom IMM (Tiefenätzverfahren) erzeugen Mikrokanäle mit rechteckförmigen Querschnitten (vgl. Abschnitte 2.1.4.2 und 3.1.1.1). Die Blasenbildung an kantigen Kapillaren unterscheidet sich von der Blasenbildung an gerundeten Strukturen, u. a. weil die Öffnungsumgebung sich ungünstiger benetzen lässt. In der Regel entstehen dadurch kleinere Blasen. Deutlich in der Abbildung zu erkennen ist, dass auch im Glasmischer, bei dem die in Blickrichtung durch die Ätztiefe festgelegte Spaltbreite der Öffnung festgelegt ist, das Blasenwachstum in die Breite von der räumlichen Limitierung wenig beeinflusst zu sein scheint. Zwar werden aufgrund der Scheibenstruktur der Blasen geringerer Blasen volumina abgelöst, dennoch lösen sich (Anm. im Gegensatz zu Tropfen [Stipp 1994]) Gaseinschlüsse ab, deren Querschnittsbreite deutlich größer sind als die Kanalbreiten.

Dieser Themenkomplex geht nahtlos über in die Durchdringung poröser Materialien von fluiden Dispersionen, wobei hier zusätzlich Form und Querschnitt der Mikrokanäle variabel sind [Rossen 2000]. Die ursprüngliche Struktur eines Schaumes aus flüssigkeitsummantelten Blasen wird beim Durchtritt durch poröse Materialien aufgebrochen und die Blasen treten einzeln als Blasenzug (u. U. unter Zerteilung) durch das multiple Mikrokanalsystem [Kovscek et al. 1995] wodurch dieser Prozess quasi als ein inverses Pendant der Schaumbildung durch Agglomeration von Blasen am Ausgang eines Mikrokanalsystems betrachtet werden kann.

Die Mikroskaleneffekte, die sich bei verschiedenen Mikrokanälen in abweichenden Reibungswiderständen manifestieren, sind im Falle rechteckiger Kanäle umso stärker ausgeprägt, je unterschiedlicher die Schenkellängen ausfallen [Papautsky et al. 1999]. Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung lässt sich, wie allgemein bei Mikrokanalsystemen, bereits bei kleineren Reynoldszahlen beobachten und findet im Falle rechteckiger Kanalstrukturen abrupt, d. h. ohne die üblichen, größeren Übergangsbereiche, statt [Harms et al. 1999].

Wird die Form, die eine Blase in einem kantigen Rohrquerschnitt einnehmen muss, im Detail betrachtet, so wird offensichtlich, dass im Gegensatz zu einem runden Querschnitt die Schichtdicke der Flüssigkeit in den Kantenbereichen von denen an den Flächen abweichen muss. Während beim Unterschreiten eines Minimalradius ein Blasenanstieg in kreisrunden Kapillaren nicht stattfinden kann, da der Auftrieb nicht ausreicht, den Flüssigkeitstransport durch die dünne Randschicht zu forcieren, kann selbiges bei gleicher Querschnittsfläche mit einer quadratischen Kanalstruktur geschehen [Bico et al. 2002]. Die Abweichungen zwischen kreisrunden und rechteckigen Kanälen nehmen mit kleiner werdenden Abmessungen weiter zu, wobei für die Regimewechsel (nicht Initialverteilung der Flüssig- und Gaskompartimente im Kolbenflussregime!) Oberflächenspannungseffekte verantwortlich scheinen, die in großen Systemen unerheblich sind und in unterschiedlichen Kanalquerschnittsformen unterschiedliche Wirkung entfalten können [Coleman et al. 1999]. In Mikrokanalstrukturen verschieben sich die Fließgeschwindigkeitsbereiche der Regimewechsel von Zweiphasenströmungen, weshalb im Submillimeterbereich modellhafte Vorhersagen für rechteckige und auch zirkuläre Kanäle oft versagen [Hibiki et al. 2001].

Taylor-Blasen in Kanälen mit unterschiedlichen Querschnittsformen



Zeichnung 2.4.3.4 – 1: Die Zweiphasenhydrodynamik rohrausfüllender Gaseinschlüsse zeigt Unterschiede bei verschiedenen Kanalformen. Insbesondere kantige Formen und Querschnitte mit hohen Aspektverhältnissen können von den Blasen aufgrund der Oberflächenspannung weniger effizient und nur ungleichmäßig ausgefüllt werden. Die Folge sind größere Querschnittsbreiten der randbenetzenden Flüssigkeit in den Ecken, wodurch im Vergleich identischer Querschnittsflächen eine intensivere Umspülung der Blasen ermöglicht wird. Im Falle trigonaler Mikrokanäle wurde darüber hinaus sogar die Möglichkeit einer partiellen Entnetzung der Flüssigkeit von der Gefäßwandung festgestellt, die in runden Querschnitten nicht beobachtet werden kann [Zhao et al. 2001].

Eine ähnlich abweichende Charakteristik, wie sie für rechteckige Kanäle beschrieben worden sind, kann auch für trigonale Kanäle gefunden werden. Der Vergleich dreier Testkanäle mit unterschiedlichen Schenkellängen ergab, dass sich im kleinsten Kanal mit 0,866 mm deutliche Abweichungen zu den beiden größeren Pendanten mit 2,866 mm und 1,443 mm ergeben. Der Seitendruck auf die querschnittsbenetzende Flüssigkeit und der Raum in den trigonalen Ecken kann hier soweit führen, dass – was im Falle zirkulärer Kapillaren nie referiert wird – die Seitenwände von der Flüssigkeit völlig entnetzt werden [Zhao et al. 2001].

Eine Verjüngung des Kanalquerschnittes führt zu einer länglichen Verformung der Blasen, die bei einer Weitung des Strömungsquerschnittes wieder ausgeglichen werden kann. Dabei wird die Blase unter Erhöhung und Wiederabnahme ihrer Oberflächenkrümmung durch die Engstelle getrieben. Dieser Vorgang muss folglich mit Druck- und Durchflussschwankungen einhergehen. Unter geeigneten Bedingungen wird hinter einer Verjüngung ein Gaseinschluss am Ort der (möglichst starken) Wiederaufweitung geteilt, indem sich Teile der Flüssigkeit aus der Randschicht an der Verengung in einer Trennschicht akkumulieren [Kovsek et al. 1996, Rossen 2000]. Bei einer allmählichen Verjüngung und Wiederaufweitung bleibt dieser Blasenbildungsprozess allerdings aus. In umgekehrter Weise können bei einer Kanalaufweitung Blasen zerstört werden, wenn Randbenetzung und das Wirken der nun möglicherweise wirksamen Gravitation Flüssigkeit aus der Trennschicht abziehen. Die mit einer Änderung der Querschnittsfläche einhergehenden Druckschwankungen werden in einem Kapillarmischer grundsätzlich auf den Prozess der Blasenbildung rückwirken, was bei der Konstruktion entsprechend berücksichtigt werden muss.

Durchgang von Blasen durch eine Verengung



Zeichnung 2.4.3.4 – 2: Eine Verjüngung und Wiederaufweitung von Kanalstrukturen, wie sie beispielsweise im Edelmischer (vgl. *IMM*-Mischer) oder bei anderen Mischern vom *IMM* [Stipp 2004] konstruiert wurde, führt im Falle bereits ausgebildeter Dispersionen in der Regel dazu, dass bereits vorhandene Einschlüsse länglich verformt durch die Verjüngung getrieben werden. Die beim Eintritt (vgl. Abschnitt 2.3.10) und Wiederaustritt von Blasen induzierten Druckschwankungen können im Falle von Mikromischern ungünstig auf das Entstehungszonen zurückwirken, so dass eine hydrodynamische Fokussierung im Einflussbereich der Mischzone in den meisten Fällen für eine Gas/Flüssig-Kontaktierung nicht ratsam ist.

2. 4. 3. 5 Multilaminare Hydrodynamik

In vielen Applikationen werden in Mikromischern und Mikroreaktoren strömende Fluide in mehreren parallelen Teilströmen geleitet [Ehrfeld 2000]. Die Mikrostruktur besteht dann aus einer Vielzahl von Kanälen, die von einem Reservoir oder einem gemeinsamen Zulaufstrom gespeist werden. Stillschweigend wird in diesen Fällen oft angenommen oder im Detail nicht spezifiziert, dass in einem Set identischer Mikrokanäle durch alle Bahnen gleiche Durchflussmengen fließen, wie es bei größeren Rohrdurchmessern in der Regel festgestellt werden kann.

Wird aber ein verbundenes Kapillarsystem von einem gemeinsamen Zulauf beschickt, so können diese Verhältnisse völlig anders aussehen. Das Anlegen eines gemeinsamen Vordruckes garantiert selbst für zwei identische Kapillaren nicht, dass durch beide derselbe Massenstrom geleitet wird. Die Ursache ist im Zusammenwirken von Initial- und Kapillarkräften zu suchen. Insbesondere bei nicht allzu großen Durchsatzraten kann es für das Kapillarsystem vorteilhaft sein, das strömende Fluid lediglich durch eine Kapillare oder nur wenige Öffnungen zu fördern.

Blasenbildung an gekoppelten Kapillaren im Glasmischer

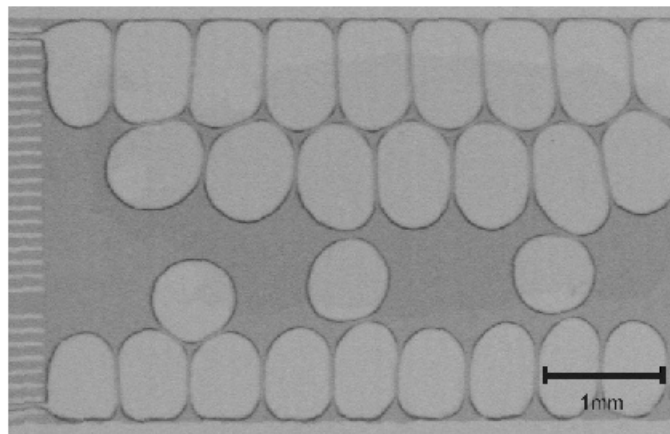


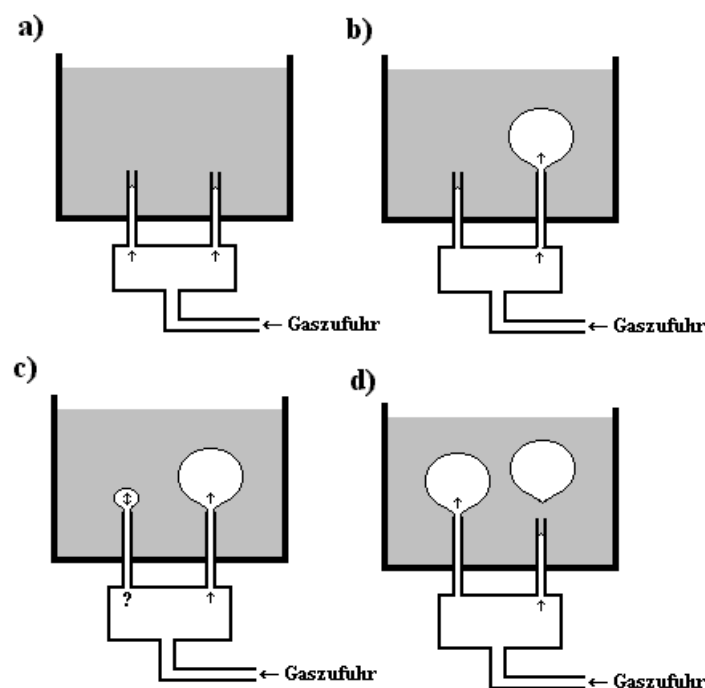
Abbildung 2. 4. 3. 5 – 1: Auf die Blasenbildung an Kapillaröffnungen, die über ein gemeinsames Gasreservoir gespeist werden, wurde bereits in Abschnitt 2. 3. 9 eingegangen. Unter dem Gesichtspunkt der hydrodynamischen Kopplungen in multilamellaren Mikrokanalsystemen soll diese Thematik an dieser Stelle erneut aufgegriffen werden. Die Abbildung zeigt die Blasenbildung im Glasmischer des IMM, wobei zu erkennen ist, dass nur wenige, in diesem Falle randnahe Öffnungen (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 3) aktiv gasen. Die hydrodynamische Kopplung im Mischer äußert sich durch die Synchronisation der Blasenablösung einem schwach angedeuteten, wechselnden Auftreten kleinerer und größerer Blasen.

Betrachtet werden soll an dieser Stelle der Fall zweier oder mehrerer, durch eine gemeinsame Gaszufuhr gekoppelter Kapillaren, an denen folglich der gleiche hydrostatische Druck anliegt. Wenn der Vordruck genügend klein ist, sodass der Kapillardruck gerade noch nicht überwunden wird, kann noch kein Fluidtransport initiiert werden. Durch eine einmalige Fluktuation soll der Kapillardruck kurzzeitig überschritten werden, wodurch das Fluid in der Kapillare zu strömen beginnt. Von diesem Moment an existiert zwischen beiden betrachteten Kapillaren ein hydrostatischer Druckunterschied, der sich aus dem hydrodynamischen Paradoxon ergibt. In einem strömenden System sinkt der hydrostatische Druck, da die Gesamtenergie des Systems auf den Anteil der potenziellen Energie, (betrifft den hydrostatischen Druck) und die Bewegungsenergie der strömenden Flüssigkeit (betrifft den hydrodynamischen Druck) verteilt werden muss. Der Fluidtransport erfolgt nach dem Prinzip des kleinsten Widerstandes durch die Kapillare, über der ein geringerer Druckabfall auftritt.

Bei einer Steigerung des Durchsatzes steigt der Strömungswiderstand in der Kapillare, durch die das Fluid transportiert wird. Erst beim Überschreiten eines bestimmten Maßes, das zur

Überwindung der Kapillarkraft und des statischen Druckes in der zweiten Kapillare dient, wird auch in der zweiten Kapillare eine Strömung initiiert. In dem begrenzten Zwischenbereich von Druck, Widerstandscharakteristik und Durchfluss kann so der Fall eintreten, dass nur durch eine beiden der Kapillaren der Fluidtransport stattfindet. Dieser Bereich beschränkt sich – in Abhängigkeit von den Kapillareigenschaften – nicht unbedingt nur auf relativ geringe Durchflussgeschwindigkeiten, da Kräfte, die sich einer Initiation der Strömung entgegen stellen, in kleinen Kanalsystemen von ungleich größer sind als die der Strömung, wodurch der Bereich partieller Kanalaktivität für kleine Strömungsquerschnitte stark aufgeweitet wird da in stark nichtlinearer Weise sind. Durch die starke, nichtlineare Abhängigkeit des Strömungswiderstand vom Rohrquerschnitt und der Rohrlänge (Hagen- Poiseuillesches Gesetz), können bereits sehr kleine Unterschiede nahezu identischer Kanälen – z. B. baugleiche Kapillaren oder in multilamellaren Mikrokanalsystemen – verantwortlich dafür sein (Anm. d. h. insbesondere den Initialeffekt unterstützen), welche der Kanäle durchströmt werden und welche passiv sind.

Blasenbildung an zwei gekoppelten Kapillaren



Zeichnung 2.4.3.5 – 1: Der Gaseintrag durch mehrere Öffnungen beginnt mit dem Gasen einer zufällig oder aufgrund kleiner Abweichungen prädestinierten Öffnung, wobei der Druckabfall während des Blasenwachstums und der geringere Strömungswiderstand flüssigkeitsfreier Kapillaren das Weitergasen durch den betreffenden Kanal fördert. Eine an einer weiteren Kapillare entstehende (kleine) Blase kann entweder beginnen anzuwachsen oder aber sie wird, wie Zeichnung c) zeigt, u. U. wieder in die Kapillare eingezogen. Die Ursache liegt im geringeren Innendruck größerer Blasen, wodurch der Druckgradient und die Verbindung über die Gasphase die kleinere Blase auf Kosten der Größeren schrumpfen lässt. Bei sehr hohen Raten der Gaszufuhr werden schließlich alle Öffnungen gasen, wobei allerdings die gebildeten Blasengrößen in der Regel stark variieren.

Der Fluidtransport durch das Kapillarsystem erfolgt aus einem Reservoir mit höherem Druck in ein Reservoir mit niedrigerem Druck. In der bisherigen Diskussion wurde davon ausgegangen, dass beide Reservoirs stofflich identisch sind. Wird nun ein System betrachtet, bei dem der Transport aus einem Bereich mit höherem Vordruck in ein Reservoir eines weiteren Fluides erfolgt, welches eine höhere Viskosität und Kapillarität aufweist, tritt ein interessanter Effekt auf, der für die betrachteten Systeme, in denen ein Gas in eine Flüssigkeit geleitet wird von grundlegender Bedeutung ist: das Ausmaß des Druckbereiches der Asymmetrie zwischen transportführender und stehender Kapillare wird im Falle einer Zweiphasenströmung deutlich erweitert.

Wegen der Kapillarität des zweiten Fluids am Kapillarausgang tritt diese in gewissem Umfang durch die Ausgangsöffnung in die Kapillare ein. Nun muss nicht nur der Transportwiderstand des primären Fluides, sondern zusätzlich die Haftung des zweiten Fluides überwunden werden. Bei der Initiation einer Strömung in einer Kapillare durch eine Fluktuation sinkt durch den einsetzenden Transport unter Umständen der Druck im Vorratsreservoir bzw. steigt der Druck am Düsenausgang. Als Folge kann weiteres Volumen des zweiten Fluides in die zweite Kapillare gepresst werden.

Die Existenz eines höherviskosen Fluides erhöhter Kapillarität in der korrespondierenden Kapillare erweitert den Durchflussbereich, in dem der oben beschriebene Transport durch nur eine Kapillare erfolgen kann. Erst wenn die höhere Kapillarität des zweiten Fluides überwunden werden kann und das höherviskose Fluid auch aus dieser Kapillare verdrängt wurde, kann der Transport gleichberechtigt durch beide Kapillaren erfolgen.

Sind an den beschriebenen Vorgängen Abrissphänomene beteiligt, wird die Situation durch die in diesem Zusammenhang auftretenden Druckschwankungen deutlich komplizierter. Liegen die Ausgangsenden der Kapillaren zusätzlich dicht beieinander, sodass während der Phasendispersion wechselseitig zusätzliche räumliche Wechselwirkungen auftreten können, wird die hydrodynamische Situation hochgradig komplex und nur sehr schwierig zu kontrollieren. Aber genau eine solche Situation wurde durch die Konstruktion der Mischelemente in den untersuchten Mikromischern des IMM geschaffen (vgl. Abschnitt 3. 1. 1 und - 2). Interessant, vor allem im Hinblick auf den Glasmischer, bei dem oft beobachtet werden kann, dass die nicht aktiven Gaskanäle vollständig mit Flüssigkeit gefüllt und aus den aktiven Kanälen bereits gebildete Blasen durch die Gaskanäle austreten, ist die Frage, wie ein bereits existentes Zweiphasensystem in ein Multilamellarsystem eintritt.

bereits gebildete Blasen im Zulauf des Glasmischers

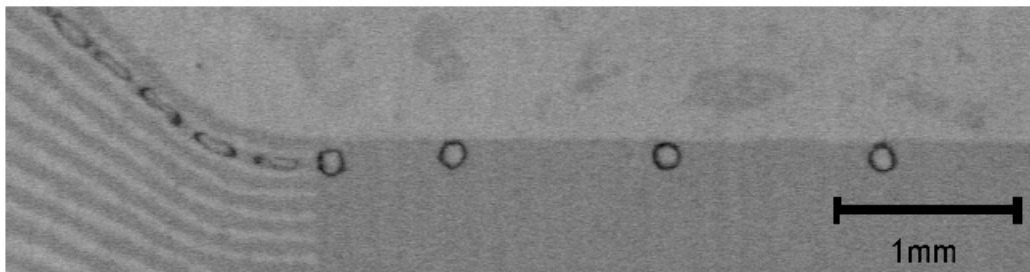
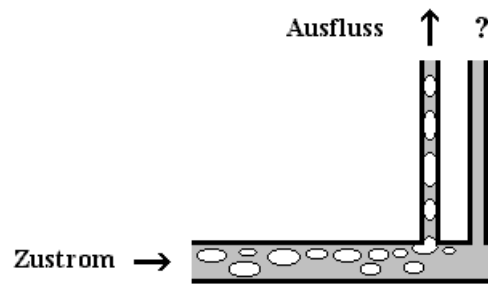


Abbildung 2. 4. 3. 5 – 2: Der Aufbau des Glasmischers offenbart unerwünschte Charakteristika, die bei physikalischen Vorgängen mit Druck- und Volumenstromschwankungen in multilamellaren Kanalsystemen auftreten. Ein Problem stellt das Eindringen von Flüssigkeit in die inaktiven Kapillaren und die Vorkammer, die für den Gaszustrom vorgesehen sind, dar. Auf diese Weise können Blasen an anderer Stelle, z. B. im Zulauf des Glasmischers gebildet werden und entstehen, da sie in Mikrokanälen stabil sind (vgl. Zeichnung 2. 4. 3. 4 – 2), nicht an der Position und nicht in der Weise, wie von der Konstruktion beabsichtigt.

Selbst in mittelgroßen Rohrsystemen (z. B. 2,4 cm Rohrdurchmesser [Tshuva et al. 1999]) kommt es an Abzweigungen vor, dass sich ein dispergierter Zweiphasenfluss asymmetrisch aufspaltet indem eine Fortführung für die Strömung genutzt wird, während die andere stagniert. Dieses Verhalten tritt verstärkt auf, wenn die Gravitation am Strömungsgeschehen weniger stark beteiligt ist. Der inaktive Kanal ist in aller Regel mit Flüssigkeit gefüllt. Oft ist es so, dass bereits kleinste Unterschiede des Strömungswiderstandes entscheiden, welche der zur Verfügung stehenden Kanäle für das Weiterfließen des Mediums genutzt werden. Obwohl diese Strömungsform durch nur einen Kanal energetisch ineffizient sein kann, wird unter Umständen die Initiation eines Flusses durch die ruhenden Kanäle nicht erreicht. Eine Änderung der Strömungscharakteristik kann weniger durch Störungen im aktiven Strömungskanal als vielmehr durch einen Impuls im stagnierenden Rohr erreicht werden [Tshuva et al. 1999].

Eintritt einer Dispersion in eine Abzweigung



Zeichnung 2.4.3.5–2: Eine an anderer Stelle gebildete, bereits existente Dispersion von Gasblasen in der Flüssigkeit, die in ein Mehrkanalsystem eintritt (vgl. auch Abschnitt 2.3.10), dringt an Abzweigungen nicht gleichmäßig in die zur Verfügung stehenden Kanäle ein [Osakabe et al. 1999]. Ein Grund liegt im geringeren Stömungswiderstand, der bei identischen Kanälen dann auftritt, wenn sich bereits Blasen im Kanal befinden und wenn ein Kanal bereits durchströmt wird. Auch wenn ein Zweiphasensystem durch mehrere Kanäle gleichzeitig transportiert wird, so sind die Phasenzusammensetzung und die Flussgeschwindigkeit oft ungleichmäßig verteilt.

Osakabe et al. [Osakabe et al. 1999] untersuchten die Aufteilung von Ein- und Zweiphasenströmen in vier Rundkanäle mit jeweils einem Durchmesser von einem Zentimeter. Während bereits für die Einphasenströmung eine signifikante Verteilung der durchtretenden Flüssigkeitsmenge beobachtet werden konnte, wird schon bei der Zugabe geringer Gasmengen in den Zustrom festgestellt, dass sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Rohren deutlich verstärkt und dass der Flüssigkeitsdurchtritt durch den ersten Kanal der Verzweigung bis hin zu einem Maximum deutlich erhöht wird, durch den wegen des leicht geringeren Druckabfalls zusätzlich auch noch die zugegebene Gasblasen strömen [Osakabe et al. 1999]. Aus dieser Strömungscharakteristik lässt sich ableiten, dass der Strömungswiderstand der Zweiphasenströmung deutlich geringer ausfällt, als der der Einphasenströmung der Flüssigkeit und daher für beiden Phasen der Durchfluss durch eine im Vorfeld leicht bevorzugte Abzweigung deutlich erhöht werden kann.

Erst bei stark erhöhtem Gasgehalt und hoher Durchflussgeschwindigkeit treten auch durch die anderen Kanäle in unterschiedlicher Ausprägung größere Mengen Gas und Flüssigkeit durch. Ein geschichteter Zustrom von Gas und Flüssigkeit wird an der ersten Abzweigung dispergiert, wobei die bis dahin kontinuierliche Gasphase in Blasen dispergiert wird, welche vornehmlich in die räumlich nahe liegenden Kanäle eintreten [Osakabe et al. 1999]. Die Analogie dieser – zwar wesentlich größer dimensionierten Experimente – mit dem Aufbau des Glasmischers (Abschnitt 3.1.1.2) sind offensichtlich, wenn davon ausgegangen werden kann, dass Flüssigkeit durch die inaktiven Kanäle der Gaszufuhr in die Verteilerkammer gelangen kann.

Das Wirken von Druckunterschieden in verschiedenen Regimen der Zweiphasenströmung in verbundenen Kanälen ist in experimentell sehr eleganter Weise untersucht worden, indem zwei Strömungsgräben durch eine durchgehende, sehr schmale Verbindung über die gesamte Wegstrecke verbunden worden sind, wobei ein Austausch (von ausschließlich flüssiger Phase) durch Strömungsfähnchen angezeigt werden kann. Dabei stellt sich heraus, dass die Unterschiede des statischen Druckanteiles in den Subkanälen um ein Mehrfaches steigen, wenn im Kolben- oder Schaumflussregime der Gasgehalt hoch ist [Kawahara et al. 1997]. Aus den publizierten Abbildungen lassen sich Zusammenhänge zwischen den Druckverhältnissen und der räumlichen Struktur des Strömungsregimes gut ablesen. Der Lateraldruck, den eine Taylor-Blase auf die Flüssigkeit aus der umsäumenden Flüssigkeitsschicht zur Rohrwandung ausübt, muss vergleichsweise hoch sein, wodurch Flüssigkeit in den Zwischenraum gepresst wird, wohingegen im Blasennachlauf ein relativer Unterdruck herrscht.

2. 4. 4 Zwischenfazit:

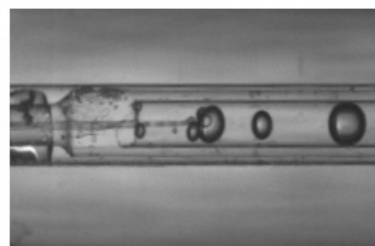
Aus der Tatsache, dass das Strömungsregime von Blasen in Mikrokanälen, wie oben ausführlich beschrieben, in der Regel ein Initialproblem ist, folgt, dass mit dem Eintrag des Gases in den Flüssigkeitsstrom die Zusammensetzung, die Dispersivität und die Struktur des Flussregimes bereits festgelegt ist. Daraus wird unmittelbar deutlich, dass ein Aufstellen von Flussregime- Diagrammen den Prozess der Dispersion zwar allgemein beschreiben kann, jedoch mit diesem Vorgehen nur begrenzte Möglichkeiten zur Verfügung stehen, um in gezielter Weise bestimmte Abfolgen von Gas- und Flüssigkeitskompartimenten zu erzeugen bzw. den Prozess der Phasendispersion bewusst zu variieren. Zwar wird in vielen relevanten Publikationen die Mischzone kurz beschrieben, in der weiteren Argumentation findet sie jedoch meist keine spezielle Beachtung mehr. Bis auf sehr wenige Arbeiten [z. B. Bhunia et al. 1998, Pais et al. 1998] wurde der Dispersionszone in mikrofluidischen Komponenten in der Regel wenig Aufmerksamkeit gewidmet, weil sich die meisten Autoren vorwiegend auf das qualitative Ergebnis der Dispersion konzentriert haben und, um ein breites Spektrum von qualitativ unterschiedlichen Strömungsregimen zu erfassen, die Fließbedingungen über möglichst weite Bereiche variiert haben.

In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf einen hochfrequenten und gleichzeitig homogenen Eintrag von monodispersen Blasen vergleichsweise geringer Größe in eine Flüssigkeit gelegt. Die Ausnutzung der speziellen Eigenschaften von Blasenströmungen in Kapillaren stellt für die Aufgabe der kontinuierlichen Dispersion von Gas und Flüssigkeit zu einem monodispersen Schaum eine geeignete Lösung dar.

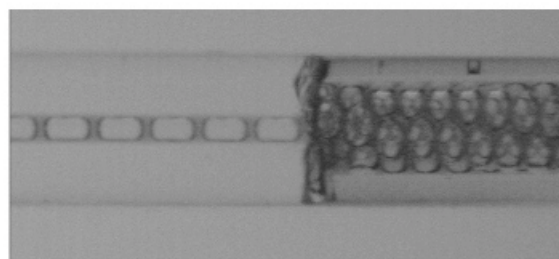
Situation der Zweiphasenströmung am Mischerauslass



a) rasches Zerplatzen der Taylor-Blasen an der Luft



b) schnelle Koaleszenz kleiner Blasen in der Zweiphasenströmung



c) Transformation in einen strömenden Schaum bei Koaleszenzstabilisierung der Gaseinschlüsse

Abbildung 2. 4. 4 – 1: Das Regime der sukzessiven Strömung von Taylor- Blasen und separierenden Flüssigkeitssegmenten führt bei einer Aufweitung des Strömungskanales am Mischerauslass nur zur Bildung eines monodispersen Schaumflusses, wenn die Gasblasen koaleszenzstabilisiert sind. Die untere Aufnahme zeigt die sofortige Transformation sukzessiv strömender Einzelblasen in eine Strömung einer mehrschichtigen, dichten Blasenpackung, bei der die monodisperse Größenverteilung der Ausgangsblasen erhalten bleibt. Die Koaleszenz nicht-stabiler Blasen tritt in der Regel erst am Mischerauslass ein. Im Gegensatz zur Schaumbildung bei Koaleszenzstabilisation führt die rasche Vereinigung von Kleinblasen am Mischerauslass, wie in den obigen Aufnahmen gezeigt, zur Phasenseparation durch Zerplatzen der Einzelblasen oder in einem fortlaufenden Strömungsrohr zur Bildung von Großblasen mit stark abweichenden Blasengrößen.

Durch die Konstruktion von Mikrokapillaranordnungen kann der Prozess der Blasenbildung dahingehend optimiert werden, dass initial Taylorblasen- Kolbenströmungen ausgebildet werden, welche durch eine periodische Abfolge identischer Gas- und Flüssigkeitskompartimente gekennzeichnet sind, woraus sich durch Koaleszenzstabilisation der Blasen am Mischerausslass monodisperse und homogene Schäume bilden lassen. Für eine Steigerung der Produktionsrate monodisperser Schäume scheint eine multilamellare Lösung, wie sie mit dem Glasmischer der microglas AG angestrebt wurde, aus praktischen Gesichtspunkten derzeit wenig zielführend. Im Prinzip ist anzunehmen, dass der Apparatur- und Regelaufwand geringer ausfallen würde, wenn (Anm. unter Umgehung der hydrodynamischen Kopplungseffekte) durch die Speisung aus einem gemeinsamen Reservoir, durch die simultane Verwendung mehrerer Einzelmischer die Durchsatzrate gesteigert werden kann.

Die Implementierung chemisch reaktiver Komponenten in die gasförmige und/oder die flüssige Phase im Vorfeld der Dispersion führt zum Ablauf chemischer Umsetzungen im dispergierten Zweiphasenmedium. Reaktionen zwischen Spezies, die in unterschiedlichen Phasen vorliegen, können nur nach dem Wechsel mindestens einer Komponente in die andere Phase stattfinden. Phasentransfer- und Stofftransportvorgänge, welche zwangsläufig den Ablauf chemischer Zweiphasenreaktionen begleiten, hängen stark mit der Charakteristik der Dispersion sowie den hydrodynamischen Bedingungen des Zweiphasensystems zusammen.

Die Dispersion der Gasphase als einheitlich große Blasen in einer Flüssigkeit mit der Option zur Erzeugung monodisperser Schaumqualitäten erzeugt aus physikalisch- chemischer Sicht sehr interessante Medien für die Führung chemischer Reaktionen. Ausgehend von einheitlich definierten Bedingungen der volumenbezogenen Phasengrenze sowie einer uniformen Strömungscharakteristik lassen monodisperse Blasenpopulationen (Anm. und insbesondere Schäume mit einer kristallartigen Fernstruktur der agglomerierten Blasen) ein Höchstmaß an kontrollierbaren Parametern bei der komplexen Problematik chemischer Reaktionen in strömenden Zweiphasensystemen erwarten.

Erst ein geeignetes Verfahren zur Erzeugung monodisperser Blasen, die homogen in eine Flüssigkeit eingetragen werden können, gibt die Voraussetzung für die Herstellung monodisperser Schäume und erlaubt, darauf aufbauend, durch die Implementierung reaktiver Komponenten verfahrenstechnisch die Durchführung chemischer Reaktionen in diesen räumlich strukturierten Zweiphasenmedien.

2.5 Reaktionstechnischer Teil

Um eine Beschreibung und Klassifizierung dieses Reaktionsmediums im Zusammenhang mit anderen reaktiven Gas/Flüssigsystemen zu ermöglichen, sollen im Folgenden zunächst allgemeine Ansätze für die Modellbeschreibung reagierender Medien diskutiert werden, bevor im Anschluss auf die in dieser Arbeit auftretenden speziellen Situationen eingegangen wird.

2.5.1 Gas- Flüssig- Reaktionen

Chemische Reaktionen setzen bereits oft unmittelbar nach der Vermengung der Edukte ein, bevor die Konzentrationsverhältnisse bis in den molekularen Bereich ausgeglichen werden konnten. Die Umsetzungen laufen daher – insbesondere in der Initialphase – unter lokalen Konzentrationsbedingungen ab, die in der Regel der makroskopischen Auslegung von Reaktoren nicht entsprechen [Roessler et al. 2001]. Besonders für schnelle Reaktionen kommt es so zu signifikanten Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten chemischer Reaktionen von den erreichten Mischungsqualitäten und Transportvorgängen im Reaktionsraum.

Viele, auch großtechnisch durchgeführte Reaktionen, finden unter heterogenen Bedingungen statt. Generell kennzeichnend für mehrphasige Systeme ist dabei eine Überlagerung des chemischen Reaktionsablaufes mit Stofftransportprozessen. Daher ist ein Verständnis des Zusammenwirkens chemischer Umsetzungen mit den relevanten Stofftransportprozessen von fundamentaler Bedeutung für die verfahrenstechnische Gestaltung und Auslegung von Dispergatoren und Phasenkontaktreaktoren. In mehrphasigen Systemen liegen die Reaktanden nicht in einer einzigen, sondern in unterschiedlichen Phasen vor. Um miteinander reagieren zu können, müssen die Reaktionspartner deshalb entweder an der Phasengrenze aufeinander treffen oder mindestens eine Komponente muss von der einen in die andere Phase übergehen. Läuft eine chemische Reaktion mit hoher Umsatzgeschwindigkeit ab, werden die Stofftransportprozesse für den gesamten Prozess limitierend. Der für eine chemische Reaktion zwischen Komponenten aus unterschiedlichen Phasen notwendige Transport durch die Phasengrenze wird umso effektiver, je größer die Stoffaustauschfläche des Systems ist. Über den reinen Stofftransfer hinaus führt die chemische Umsetzung in mehrphasigen Stoffsystemen in vielen Fällen zu einer Kopplung der chemischen Reaktion mit Wärme- und Impulstransportvorgängen an der Grenzfläche und innerhalb der Phasen.

Die reaktionstechnische Auslegung von Fluid- Fluidsystemen stellt in der Praxis häufig ein großes Problem dar, z. B. weil selbst für einfachste Systeme die Hydrodynamik im Reaktionsraum nur unzureichend bekannt ist bzw. nur bedingt vorhergesagt werden kann. So lässt sich in vielen praktischen Situationen oft weder die Größe der gebildeten Phasengrenze noch die Relativgeschwindigkeit der Gasblasen und der umströmenden Flüssigkeit exakt festlegen. Häufig wird an dieser Stelle auf empirisch gewonnene Zusammenhänge verwiesen, deren Übertragbarkeit auf andere Reaktionsaufbauten jedoch in der Regel nicht gewährleistet werden kann [Deckwer 1977, 1985].

Insbesondere eine Extrapolation im Laboratoriumsmaßstab gewonnener Erkenntnisse beim Übergang zu sehr kleinen Gefäßdimensionen, wie sie in der Mikroreaktorchemie üblich sind, ist unmöglich, da die Miniaturisierung eine Vielzahl neuer hydrodynamischer Phänomene mit sich bringt, die teils unerforscht sind bzw. zum Teil nur wenig Beachtung gefunden haben.

Während sich, wie im Abschnitt (Zweiphasenhydrodynamik) ausführlich dargelegt wurde, die Hydrodynamik in Mini- und Mikrosystemen in vielen Punkten von denen in makroskopischen Dimensionen grundlegend unterscheidet, ist doch in gewissen Grenzen anzunehmen, dass fundamentale Beschreibungen, die sich auf eine molekulare bzw. mikroskopische Ebene beziehen, auch in Systemen mit sehr kleinen Abmessungen weiterhin gültig bleiben.

Der Stofftransport chemischer Komponenten zwischen den beiden Phasen eines Gas/Flüssig-Systems wird sowohl von den stofflichen Eigenschaften als auch von der Stoffaustauschfläche des Zweiphasenmediums stark beeinflusst. Eine einfache und wirtschaftliche Methode für die Erzeugung einer großen Austauschfläche stellt die Dispergierung eines Gases in der Flüssigkeit in Form von Blasen dar. Tenside und andere oberflächenaktive Substanzen unterstützen diesen Prozess, indem sie die Oberflächenspannung herabsetzen und so bei gleichem Energieeintrag die Schaffung einer größeren Phasengrenzfläche fördern. Gleichzeitig bewirken diese Substanzen oft eine Stabilisation der gebildeten Blasen, wodurch ein fein dispergierter Zustand einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden kann. Obwohl durch die Anlagerung oberflächenaktiver Stoffe in der Grenzregion ein Stofftransport durch die Grenzflächen oft beeinträchtigt wird, kann durch einhergehenden den Anstieg der Stoffaustauschfläche und die verlängerte Phasenkontaktzeit in der Regel die Phasentransferleistung überproportional gesteigert werden [Drogaris 1983].

2.5.2 Modellierung von Gas/Flüssig- Reaktionen

Zur Beschreibung chemischer Umsetzungen in einem Reaktor wird es notwendig, Mikromodelle, welche den Reaktionsablauf auf molekularer Ebene beschreiben, mit makroskopischen Modellen zu kombinieren, welche die raumzeitliche Charakteristik des Reaktor-inhaltes und der Stofftransportprozesse an der Phasengrenze und innerhalb der Phasen auf makroskopischer Ebene widerspiegeln [Liepe et al. 1988, Baerns et al. 1992]. Während die Mikromodelle Parameterkorrelationen beschreiben, welche unabhängig von der jeweils vorliegenden hydrodynamischen Situation sind, beinhalten Makromodelle Annahmen über Vermischungsgrade, Inhomogenitäten im Reaktor, Strömungsregime und im Falle von Zweiphasenreaktionen Angaben zur raumzeitlichen Struktur der Dispersion. Mikro- und Makromodelle können dabei entweder sequentiell oder simultan ineinander greifend analysiert werden, wobei im Falle räumlicher Inhomogenitäten und nichtstationärer Konzentrationsverhältnisse simultane Strategien besser geeignet sind, um realitätsnahe Ergebnisse zu liefern [van Elk et al. 2000].

Bilanzierung der Stoffmengen in einem Volumenelement



Zeichnung 2.5.2 – 1: Für die quantitative Erfassung von Stoffumsatz und Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Reaktor sind Angaben zur Größe und zeitabhängige Änderungen der absoluten Stoffmengen bzw. der Konzentrationen der beteiligten chemischen Spezies notwendig. Die Erfassung von Stoffströmen und –umsetzungen beruhen auf der Grundlage der Massenerhaltung und bilanzieren die Stoffmengenänderungen in jedem Volumenelement des Reaktors auf Basis von Quell- und Senkentermen, welche den Zufluss, den Abfluss und sämtliche Stoffmengenänderungen aufgrund chemischer Umsetzungen berücksichtigen.

Stofftransportprozesse bilden das Bindeglied zwischen lokaler Kinetik und räumlichem Reaktionsgeschehen. Während die klassische Kinetik ausschließlich zeitliche Phänomene betrachtet, indem in der Regel das Reaktionsmedium über vereinfachende Annahmen orts-invariant genähert wird, muss bei der Betrachtung von raumzeitlich inhomogenen Reaktionsgeschehen die Wirkung und das Auftreten von räumlichen Konzentrationsgradienten mit

berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn Zwei- oder Mehrphasensysteme betrachtet werden. In der Grenzregion zwischen nicht mischbaren Phasen herrschen stets besondere Bedingungen, die allgemein mit sehr starken räumlichen Gradienten diverser physikalischer Größen verknüpft sind.

Eine Beschreibung von makroskopischen Reaktionssystemen auf Grundlage kinetischer Gleichungen vermittelt das Ergebnis einer integralen, statistischen Erfassung vieler Einzelergebnisse. Die Stoffbilanz in einem chemisch reagierenden und strömenden Zweiphasenfluidsystem mit Phasentransfer an der Reaktion beteiligter Komponenten wird durch die Bilanzterme der jeweilig zu berücksichtigenden Vorgänge erfasst: z. B. einem Konvektivterm, einem Konduktivterm, den Reaktionstermen und einem Stoffübergangsterm [Jakubith 1991].

- Der **konvektive Term** beschreibt die Stoffbilanz, die durch die Fluidströmung hervorgerufen wird. Basierend auf der Kontinuitätsgleichung wird in jedem Volumenelement der strömungsbedingte Stoffmengenstrom des Fluids erfasst:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}[\vec{u} \cdot c_i] = -\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z}\right) \cdot c_i \quad (\text{Gl. 2.5.2-1})$$

- Der **Konduktivterm** bilanziert den Stofftransport durch Diffusion auf Grundlage der Fickschen Gesetze. Der diffusive Gesamtstrom ergibt sich dann zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div}[D_i \text{grad} c_i] = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \right] \quad (\text{Gl. 2.5.2-2})$$

Unter der Annahme eines ortsunabhängigen und isotropen Diffusionskoeffizienten führt diese Gleichung auf allgemein übliche Form:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 c_i = D_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot c_i \quad (\text{Gl. 2.5.2-3})$$

- Der Reaktionsterm berücksichtigt die Stoffmengenbilanz der im Fluid ablaufenden chemischen Reaktionen. Die Stoffmengenänderung für jede beteiligte Komponente wird nach Ansatz des Geschwindigkeitsterms für alle betrachteten Reaktionen berechnet, bei denen eine Stoffmengenänderung der Komponente auftritt. Für eine isoliert betrachtete Reaktion gilt allgemein für die Reaktionsgeschwindigkeit R_i mit dem stöchiometrischen Koeffizienten v_{ij} der Spezies i :

$$R_i = \frac{dn_i}{v_{ij} \cdot dt} \quad (\text{Gl. 2.5.2-4})$$

Wenn die Komponente durch die Reaktion verbraucht wird, wird deren Produktionsrate negativ. Die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_i ergibt sich aus dem Zusammenhang $n_i = c_i \cdot V$ und mit $r_i = R_i / V$ zu:

$$r_i = \frac{1}{v_{ij}} \cdot \frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{v_{ij}} \cdot \frac{dV}{V \cdot dt} \quad (\text{Gl. 2.5.2-5})$$

wobei für eine Reaktion mit konstantem Reaktionsvolumen, also $dV/dt = 0$ der zweite Term entfällt und damit die Gleichung in die üblich verwendete Form übergeht:

$$r_i = \frac{1}{v_{ij}} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dc_i}{dt} = v_{ij} \cdot r_i \quad (\text{Gl. 2.5.2-6})$$

Die Konzentrationsänderung jeder Komponente ergibt sich unter der Voraussetzung, dass sich die einzelnen Reaktionen in ihren Reaktionsraten nicht wechselseitig beeinflussen, als Summe der Konzentrationsänderung der jeweiligen Spezies aufgrund aller relevanten Reaktion zu:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (\text{Gl. 2.5.2-7})$$

- Der **Stoffübergangsterm** erfasst den Stofftransport durch die Phasengrenzregion auf Grundlage reiner Diffusionsvorgänge durch hydrodynamische Grenzschichten. Dabei wird oft vereinfachend angenommen, dass lediglich die Grenzschicht $\delta_{\text{Grenzschicht}}$ auf der Seite der Flüssigkeit für den Stofftransportprozess relevant ist. Durch Integration über diesen Bereich bzw. durch Wandlung des Differentialquotienten in einen Differenzenquotienten geht das erste Ficksche Gesetz in folgende Form über:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{D_i \cdot A_{\text{Austausch}}}{\delta_{\text{Grenzschicht}}} \cdot (c_{i,\text{Gleichgewicht}}^{\text{Phasengrenze}} - c_i^{\text{Kernphase}}) \quad (\text{Gl. 2.5.2-8})$$

Der Quotient $k_{\text{Grenzschicht},i} = D_i / \delta_{\text{Grenzschicht}}$ (vgl. Gleichung 2.5.7-7) wird als Stoffübergangskoeffizient der Komponente i durch die jeweilige Grenzschicht bezeichnet. Die obige Gleichung geht damit in folgende Stoffübergangsgleichung über:

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{\text{Grenzschicht},i} \cdot A_{\text{Austausch}} \cdot (c_{i,\text{Gleichgewicht}}^{\text{Phasengrenze}} - c_i^{\text{Kernphase}}) \quad (\text{Gl. 2.5.2-9})$$

Unter erneuter Berücksichtigung, dass während des Prozesses keine zeitliche Änderung des Volumens auftritt, ergibt sich mit $n_i = c_i \cdot V$ und $dV/dt = 0$ für den Stoffübergangsterm:

$$\frac{dc_i}{dt} = (k_{\text{Grenzschicht},i} \cdot A_{\text{Austausch}} \cdot \Delta c_i) / V \quad (\text{Gl. 2.5.2-10})$$

Die Stoffbilanz für einen festen Bilanzraum ergibt sich aus der Summation der Bilanzterme für die erzwungene Konvektion (Gleichung 2.5.2-1), die effektive Diffusion (Gleichung 2.5.2-2), die chemische Reaktion (Gleichung 2.5.2-7) sowie dem Beitrag des Phasentransfers (Gleichung 2.5.2-10) durch die Austauschfläche zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\text{div} \left(c_i \cdot \vec{u} \right) + \text{div} (D_i \cdot \text{grad} c_i) + \sum_j v_{ij} \cdot r_j + k_{\text{gesamt}} \cdot A_{\text{Austausch}} \cdot \Delta c_i / V \quad (\text{Gl. 2.5.2-11})$$

Diese allgemeine Form der Bilanzgleichung beschreibt auf mikroskopischer Ebene die zeitliche Änderung der Stoffmengenkonzentration jeder einzelnen Komponente in einem fluidischen Medium, wobei Quell- und Senkenterme den Stoffaustausch zwischen den Phasen sowie das Reaktionsgeschehen beschreiben. Die Ausweitung auf eine globale Bilanzierung der Stoffströme und Stoffumwandlungen erfordert genaue Kenntnisse der hydrodynamischen Verhältnisse, insbesondere der Geschwindigkeitsprofile in der Grenzflächenumgebung [Deckwer 1985]. Durch eine geeignete Adaption der Modellvorstellung an das jeweilige betrachtete System kann mit gültigen Einschränkungen die Bilanzierung u. U. stark vereinfacht werden. Aber immer wenn Stoffstromänderungen deutlicher Ausprägung auftreten können, ist es für eine zuverlässige Modellierung notwendig, die Ortsabhängigkeit der relevanten Prozesse zu berücksichtigen [Deckwer 1977].

2. 5. 3 Wichtige Kennzahlen chemischer Reaktionen

Zur Charakterisierung des Fortschrittes bzw. des Resultats chemischer Umsetzungen eignen sich – je nach Fragestellung – verschiedene, summarisch globalisierende Kennzahlen wie der Umsatzgrad, die Ausbeute oder die Selektivität der betrachteten Reaktion [Müller- Ehrwein 1998, Bearns et al. 1999].

Der Umsatzgrad U gibt das Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge eines Ausgangsstoffes oder Eduktes E zur eingesetzten Stoffmenge an.

$$U_E = \frac{\text{umgesetzte Menge an } E}{\text{eingesetzte Menge von } E} = \frac{n_{E,0} - n_{E(t)}}{n_{E,0}} \quad (\text{Gl. 2. 5. 3 – 1})$$

Zielsetzung der Durchführung einer chemischen Reaktion ist es in der Regel, die eingesetzten Edukte möglichst vollständig zu den Produkten umzusetzen. Häufig bilden sich jedoch bei chemischen Reaktionen neben den erwünschten Produkten auch unerwünschte Nebenprodukte. Als Maß für den Anteil, in dem ein bestimmtes Edukt in ein bestimmtes Produkt P umgewandelt wurde, ist der Bildungsgrad bzw. die Ausbeute A definiert als:

$$A_{P,E} = \frac{\text{zu } P \text{ umgesetzte Menge}}{\text{eingesetzte Menge an } E} = \frac{n_{P(t)} - n_{P,0}}{n_{E,0}} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad (\text{Gl. 2. 5. 3 – 2})$$

Bei sehr einfachen Reaktionen, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten von Edukt und Produkt identisch sind, stimmen Ausbeute und Umsatzgrad einer Reaktion nach Abbruch der Reaktion überein [Jakubith 1991].

Die Selektivität chemischer Reaktionen spielt in komplexen Reaktionssystemen immer dann eine Rolle, wenn mehrere Reaktionsmöglichkeiten bestehen. Um den Umfang der Produktbildung aus einem bestimmten Edukt auf einer Skala zwischen Null und Eins angeben zu können, wird die gebildete Menge des Produktes P auf den Umsatz des Ausgangsstoffes A bezogen. Die Selektivität des Produktes wird bestimmt als:

$$S_{P,E} = \frac{\text{zum } P \text{ umgesetzte Menge}}{\text{umgesetzte Menge an } A} = \frac{A_{P,E}}{U_E} = \frac{n_{P(t)} - n_{P,0}}{n_{E,0} - n_{E(t)}} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad (\text{Gl. 2. 5. 3 – 3})$$

Eine chemische Umsetzung kann aufgrund kompetitiver Reaktionen mit verschiedenen Substraten (Substratselektivität) oder durch den Angriff eines Eduktes mit abweichenden Reaktionsordnungen an verschiedenen Positionen des Zielmoleküls (Regioselektivität) zu unterschiedlichen Produktspektren führen. Im zweiten Fall ist die Selektivität der Reaktion in der Regel unabhängig von vorgelagerten Diffusionsprozessen, da die jeweiligen Produkte in einer ähnlichen Molekülumgebung gebildet werden [Roessler et al. 2001].

Die Selektivität einer chemischen Umsetzung in technischer Ausführung ist ein extrem wichtiger Parameter für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. In großen Maßstäben können bereits marginale Unterschiede der prozentualen Produktausbeute von wirtschaftlichem Interesse sein. Dabei kann die Selektivität für die Reaktionsführung größere Bedeutung erlangen als die Gesamtumsatzrate [van de Vusse 1966, Thoenes 1980]. Die Selektivität technisch ablaufender Reaktionen erweist sich oft als sehr empfindlich gegenüber Abweichungen von einer optimalen Strömungsführung und Fluktuationen der Durchflussraten im Reaktor. Für dispergierte Systeme kommt es durch die Kopplung von Massentransfer und chemischer Reaktion oft zu einer Diffusionslimitierung der Umsatzrate. Hier spielen die Phasenkontaktierung und die Phasenverteilung, insbesondere am Einlasssystem, eine besonders tragende Rolle. So kann Installation geeigneter Mischer oder Kontaktierungsvorrichtungen substantiell zu einer Steigerung der Selektivität beitragen [Vergel et al. 1995]. Auch aus dieser Motivation wurden die mikrostrukturierten, statischen Mischer entwickelt [Jähnisch et al. 2000, Ehrfeld et al. 2000], welche in dieser Arbeit für die Kontaktierung von Gas und Flüssigkeit eingesetzt wurden.

2. 5. 4 Kopplung von Reaktion und Stofftransport

Um den Fortschritt einer chemischen Reaktion quantitativ erfassen zu können, müssen geeignete Daten gewonnen werden, von denen auf die Menge der gebildeten Reaktionsprodukte zurückgeschlossen werden kann. In vielen Fällen genügt es, die jeweils aktuelle Geschwindigkeit der Reaktion zu ermitteln und über eine Zeitintegration den bisherigen Reaktionsumsatz zu bestimmen.

$$U = \int_{t=0}^{t=t} r(t) \cdot dt \quad (\text{Gl. 2. 5. 4-1})$$

Experimentell ist es oft vorteilhaft, die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit über eine zeitabhängige Konzentrationsbestimmung der Ausgangsstoffe, welche durch die chemische Reaktion abgebaut werden, indirekt zu ermitteln. Aus diesem Zusammenhang wird die Geschwindigkeit einer Reaktion, also der Reaktionsumsatz pro Zeiteinheit, in der Regel als Funktion der aktuellen Konzentration der reagierenden Spezies beschrieben:

$$r = f(c_i) \quad (\text{Gl. 2. 5. 4-2})$$

Die Konzentration jeder Spezies muss, mit Ausnahme idealisierter Modellansätze, stets in Abhängigkeit vom Ort und von betrachtetem Zeitpunkt angegeben werden. Eine derartig exakte, raumzeitliche Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse lässt sich jedoch in aller Regel theoretisch und experimentell beliebig aufwendig gestalten und ist letztendlich doch unmöglich zu bewältigen. Eine real gestellte Problematik kann somit nur durch eine näherungsweise Beschreibung des Reaktionsgeschehens unter der Verwendung vereinfachender Annahmen sinnvoll bearbeitet werden. Das Maß der notwendigen bzw. zulässigen Vereinfachung hängt von der individuell gestellten Problematik ab.

Chemische Reaktionen finden ausschließlich auf molekularer Ebene statt. Bevor die entsprechenden Reaktionspartner chemisch miteinander reagieren können, müssen sie sich durch Transportvorgänge bis auf die Reichweite molekularer Kräfte (einige Å) nähern [Roessler et al. 2001]. Wenn ein Reaktionssystem aus mehreren Phasen besteht, in denen sich die jeweiligen Reaktionspartner aufhalten, kann die Reaktion entweder unmittelbar in der Grenzfläche stattfinden oder aber mindestens ein Reaktionsteilnehmer muss aus seiner Ursprungsphase in die entsprechende Phase übertreten, in der sich sein Reaktionspartner befindet.

Phasenübergreifende Stofftransportprozesse chemischer Komponenten beschränken sich auf die Bereiche des Phasenkontaktes, d. h. der Grenzflächenumgebung, wobei es stets zu einer Kopplung zwischen der Transportprozessen in den Kernphasen sowie der Grenzflächenregion kommt, deren hydrodynamische Eigenschaften sich oft drastisch von den Eigenschaften der Kernphasen unterscheiden.

Stofftransportprozesse finden hauptsächlich durch Strömungen (konvektiv) oder aufgrund von Diffusion (konduktiv) statt. Auf mikroskopischer Ebene und für hochviskose Medien dominiert die Diffusion den Konzentrationsausgleich chemischer Spezies, während konvektive Strömungen bei einer effektiven Durchmischung innerhalb kontinuierlicher Phasen eine feine Filamentisierung des makroskopischen Ausgangsmediums bewirken.

2. 5. 5 Diffusionsprozesse

In nichtkonvektiven Fluiden und über kurze Distanzen hinweg werden Stofftransportprozesse vorwiegend durch Diffusion erreicht. Die Triebkraft für den Stofftransport von Orten höherer Konzentration zu Orten geringerer Konzentration hängt mit der Forderung nach einer Zunahme der Gesamtentropie zusammen. Aus thermodynamischer Sicht muss jeder existierende Konzentrationsunterschied chemischer Spezies ausgeglichen werden.

Die Diffusion ist eine Transporterscheinung, die auf Grundlage der thermischen Molekularbewegung einen räumlichen Ausgleich von Erhaltungsgrößen (z. B. Stoffmengen chemischer Spezies, Impuls, Energie u. ä.) anstrebt. Sie ist das Resultat stochastischer Molekularbewegungen, welche bei der Existenz eines Konzentrationsgradienten zu einem gerichteten Massentransport wird, der den Konzentrationsunterschieden entgegenwirkt. In Hinblick auf die mittleren freien Weglängen sowie die Beweglichkeiten von Molekülen im jeweils betrachteten Medium ist die Diffusion ein zwar sehr schneller, jedoch im Allgemeinen ein recht kurzreichweitiger Vorgang. So erfolgt in flüssiger Phase ein Konzentrationsausgleich gelöster Spezies im Mikrometerbereich innerhalb von Sekundenbruchteilen, wohingegen für einen Konzentrationsausgleich im Bereich weniger Millimeter typischerweise Tage und Wochen benötigt werden.

Die Phänomenologie des Diffusionsprozesses kann mit Hilfe der Fickschen Gesetze beschrieben werden. Der Diffusionsstrom ergibt sich als der Nettofluss einer großen Teilchenzahl, die einer Zufallsbewegung und einer räumlichen Konzentrationsverteilung unterliegen. Aus der statistischen Beschreibung einer Vielzahl sukzessiver, stochastischer Bewegungsschritte und Richtungswechsel einer großen Anzahl von Molekülen ergibt sich für die Nettotransportrate (dem Fluss j_i einer Spezies i) eine direkte Proportionalität zum räumlichen Konzentrationsgradienten mit einem Proportionalitätskoeffizienten D_i , welcher als Diffusionskonstante der transportierten Spezies bezeichnet wird. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt die Bilanz der Teilchenströme einer Komponente durch ein isotropes Medium und lautet für den dreidimensionalen Fall:

$$j_i = \frac{\partial n_i}{A \partial t} = -D_i \operatorname{grad}(c_i) = -D_i \nabla c_i \quad (\text{Gl. 2. 5. 5-1})$$

Das negative Vorzeichen vor den Diffusionskoeffizienten ergibt sich als Folge der physikalischen Konvention des Gradienten, wonach der zum Konzentrationsausgleich führende Nettostoffstrom der Konzentrationsdifferenz entgegen gerichtet ist. In der Realität erweist sich der Diffusionskoeffizient jedoch nicht grundsätzlich als eine Konstante, sondern kann von der Konzentration der betrachteten Spezies oder anderen Komponenten sowie einer Vielzahl weiterer Parameter, z. B. der örtlichen Viskosität in einem Grenzfilm, abhängig sein [Reif 1976, Deckwer 1985].

Für die Beschreibung von zeitabhängigem Reaktionsgeschehen (z. B. in einem Reaktor) ist es in vielen Fällen günstiger, anstatt mit mathematischen Ausdrücken für Quellen, Flüsse und Senken mit absoluten Konzentrationsangaben und deren zeitlichen Änderungen umzugehen. Infolge des Stofftransports, der u. U. durch chemische Umsetzungen überlagert wird, können zu jedem Zeitpunkt die räumlichen Konzentrationsprofile variieren. Mit dem ersten Fickschen Gesetz ist es allgemein möglich, in jedem gegebenen, räumlichen Konzentrationsprofil die resultierenden Stoffströme zu berechnen. Das Zweite Ficksche Gesetz beschreibt die zeitliche Wandlung eines initialen Konzentrationsprofils unabhängiger und konservativer Teilchen der Spezies i durch den Prozess der Diffusion. Die mathematische Beziehung hierfür lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div}[j_i] = D_i \nabla^2 c_i \quad (\text{Gl. 2. 5. 5-2})$$

$$\left(\text{bzw. für den eindimensionalen Fall: } \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_x = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\right). \quad (\text{Gl. 2.5.5-3})$$

Nach dieser Gleichung ist die zeitliche Änderung der Konzentration an einem Ort proportional der Divergenz des räumlichen Konzentrationsgradienten.

Die Beschreibung des Stofftransports durch Diffusion auf Grundlage der Fickschen Gesetze ist streng genommen auf die Betrachtung einer Zweikomponentenmischung limitiert, weil Interaktionen verschiedener Komponenten nicht berücksichtigt werden. Eine Beschreibung von Mehrkomponentensystemen unter Berücksichtigung interaktiver Wechselwirkungen liefert die Maxwell- Stefan- Gleichung. Diese Betrachtung führt allerdings auf recht komplizierte Matrixfunktionen, die nur sehr aufwendig zu lösen sind [Allopaeus 2001].

2.5.6 Phasentransfer

Bei Fluid/Fluid- Zweiphasenreaktionen, bei denen eine chemische Reaktionen zwischen Komponenten stattfindet, die getrennt in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten oder in einem Gas und einer Flüssigkeit vorliegen, müssen zwangsläufig phasenübergreifende Stofftransportprozesse beteiligt sein, welche die Reaktionspartner miteinander in Kontakt bringen. Dabei muss mindestens eine der beteiligten Komponenten in die Phasengrenzfläche ein- bzw. aus der einen Phase in die andere Phase übertreten. In der Regel findet die chemische Reaktion nur in einer der beiden Phasen und dort oftmals in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenze, statt.

Die Umsatzraten von Gas/Flüssig- Reaktionen hängen durch diese notwendige Kopplung mit Phasentransferprozessen von der Größe der Phasengrenzfläche, der Stoffdurchgangseffizienz, den Diffusionskonstanten in der gasförmigen und flüssigen Phase und den Konzentrationen aller beteiligten Spezies ab.

chemische Reaktion in der Phasengrenzregion

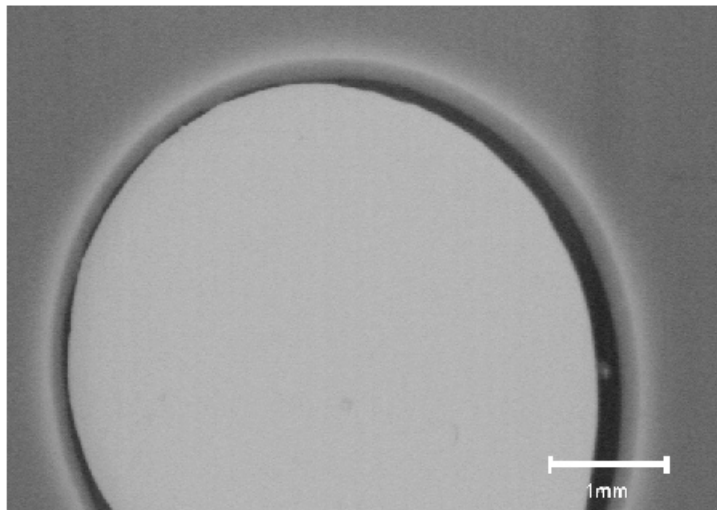
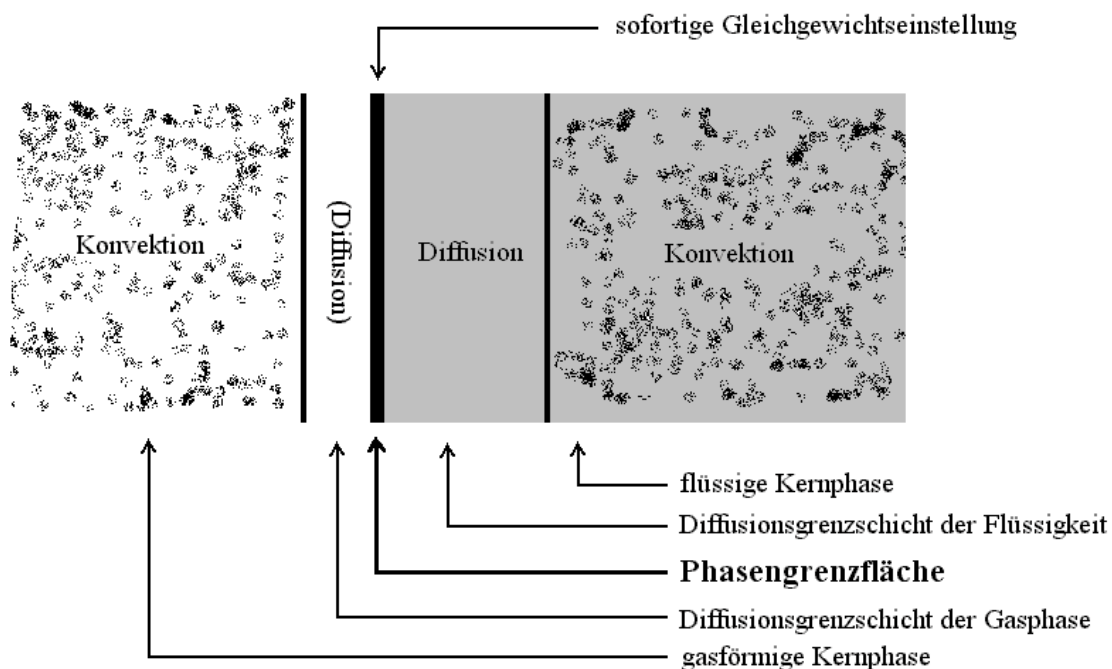


Abbildung 2.5.6–1: Heterogene Reaktionen unter Beteiligung eines Phasentransfers reaktiver Komponenten setzen mit dem molekularen Kontakt der Reaktionspartner an der Phasengrenze ein. Im Reaktionsverlauf werden in der Umgebung der Grenzfläche die Edukte verbraucht und führen zu einer lokalen Verarmung der Ausgangsspezies, in der abgebildeten Situation der Konzentration eines stark absorbierenden Farbstoffes. Transportvorgänge innerhalb der Phase, in welcher die Reaktion stattfindet und der Nachschub reaktiver Moleküle durch Phasentransfer schafft in der unmittelbaren Umgebung der Phasengrenze Konzentrationsverhältnisse, welche sich stark von den Bedingungen in der Kernphase unterscheiden.

Die allgemeinen Stofftransportvorgänge können aus dem übergeordneten Fall der nicht mischbaren Fluid/Fluid- Problematik unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Beteiligung eines Gases abgeleitet werden. Der Stoffdurchgang von einer Phase in die andere wird allgemein bei modellhaften Beschreibungen auf den Stoffübergang durch die jeweilig betrachteten Grenzschichten in beiden Phasen und u. U. durch die Phasengrenze selbst reduziert [Rischbieter 2000]. Der Transfer über die Grenzfläche wird durch den An- und Abtransport in den Kernphasen limitiert [Pertler et al. 1995]. Er wird notwendigerweise von räumlichen Inhomogenitäten begleitet und erzeugt starke lokale Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung.

Die meisten Modellbeschreibungen für den Phasentransfer chemischer Spezies basieren auf der Annahme von Filmmodellen oder verschiedenen Oberflächenenerneuerungstheorien. Ein Filmmodell liefert eine zeitfreie Beschreibung von Stofftransportprozessen durch die Phasengrenze, wobei die Konzentrationen der beteiligten Spezies räumlich erfasst werden. Die Oberflächenenerneuerungstheorien hingegen beschreiben die Konzentrationsverhältnisse in zeitlicher und räumlicher Abhängigkeit [Shaikh et al. 1995]. Beide Phasentransfermodelle beschreiben lediglich die unmittelbare Umgebung der Phasengrenze und treffen folglich keine Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse in den Kernbereichen der Flüssigkeit. Aus diesem Grund bleibt ihre Aussagekraft für die umfassende Charakterisierung von Gas/Flüssig- Reaktionssystemen grundsätzlich beschränkt [Wang et al. 1997].

Schichtenmodell der Gas / Flüssig- Phasengrenze



Zeichnung 2.5.6 – 1: Die Modelle zur Beschreibung fluider Phasengrenzen beruhen auf der Postulation einer näheren Grenzflächenumgebung als Schicht, in welcher Stofftransportvorgänge ausschließlich auf Grundlage von Diffusionsprozessen erfolgen. Im Gegensatz zur Kernphase, in welcher z. B. konvektive Strömungen mit wesentlich höherer Effizienz lokale Konzentrationsunterschiede auf makroskopischem Maßstab ausgleichen können, sind auf mikroskopischer Ebene vorrangig Molekularbewegungen Ursache von Transportprozessen. Die Phasengrenze selbst wird in den meisten Modellen als eine quasi-zweidimensionale Fläche (d. h. ohne eine Tiefenausdehnung) betrachtet, in welcher als Folge der Annahmen physikalische Prozesse stets im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet werden können.

Allen gängigen Modellen gemeinsam ist die Annahme einer Phasengrenzregion, in welcher sich die charakteristischen Transporteigenschaften grundlegend vom Kern der beteiligten Phasen unterscheiden. In der unmittelbaren Umgebung der Phasengrenzfläche bildet sich auf beiden Seiten der Phasengrenze ein Strömungsfeld aus, in welcher das Fluid ausschließlich laminar sowie parallel zur Phasengrenzfläche strömt [Jakubit 1991]. Ein Stofftransport zur Phasengrenze hin und aus dieser heraus kann nur senkrecht zur konvektiven Fließrichtung und durch molekulare Diffusion erfolgen. Die Ausdehnung der Grenzschicht ist von zahlreichen stofflichen und hydrodynamischen Parametern abhängig und in der Regel experimentell nicht zugänglich.

Bei der modellhaften Beschreibung wird – auch im Falle der Beteiligung einer chemischen Reaktion – in der Regel der Einfluss der Gasphase auf den Prozess nicht berücksichtigt. Insbesondere durch die Reaktionswärme erzeugten Wärmeübertragungs-, Verdampfungs- und Konvektionsprozesse werden in aller Regel explizit vernachlässigt [Tamir et al. 1975]. Bei nicht-isothermen Prozessen, wie es reagierende Systeme mit Wärmetönung in der Regel sind, werden sämtliche Transportprozesse durch Wärmeeffekte, z. B. wärmeinduzierte Konvektion oder Oberflächenspannungsänderungen, sehr komplex. Auf die Beschreibung einer Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse [Peres- Cisneros et al. 1992] soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da im Rahmen dieser Arbeit keine Temperaturen gemessen wurden, obwohl alle Experimente ohne Temperaturkompensation bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

Die modellhafte Beschreibung von fluiden Zweiphasensystemen basiert in der Regel auf der Grundannahme einer homogenen, d. h. ideal durchmischten, kontinuierlichen Phase sowie einer dispersen Phase, die im gesamten Raum mit identischen Eigenschaften vorliegt. (Anm. Streng genommen impliziert dies bereits eine monodisperse, homogene Dispersion.) In der Umgebung der Phasengrenze besitzt jede Phase ihre eigene Grenzschicht. Für die Phasengrenze selbst, welche im mathematischen Sinn als eine zweidimensionale Grenzfläche postuliert wird, kann wegen der fehlenden räumlichen Tiefe zu jedem Zeitpunkt davon ausgegangen werden, dass in der Grenzfläche Konzentrationsverhältnisse herrschen, die auf einer sofortigen Einstellung des Gleichgewichtszustand basieren.

In vielen Fällen kann bei heterogenen Zweiphasenreaktionen in nicht mischbaren Fluid/Fluid-Systemen davon ausgegangen werden, dass die chemische Reaktion nur in einer der beiden Phasen stattfindet. Häufig ist im speziellen Falle eines Gas- Flüssig- Systemes die flüssige Phase Ort des Reaktionsgeschehens. Der Stofftransfer ist dann auf die gasförmigen Reaktionsspezies beschränkt, da die Komponenten der flüssigen Phase als nicht-flüchtig angesehen werden können [Müller- Ehrwein, 1998].

Allgemein lässt sich feststellen, dass zwar je nach angewendetem Modell der exakte, funktionale Zusammenhang variiert, der Charakter der Beschreibung sowie die bestimmenden Einflussgrößen jedoch modellunabhängig bleiben. Da im Allgemeinen Daten über lokale Konzentrationsgefälle nur selten zur Verfügung stehen, ist es für praktische Anwendungen meist hilfreich, sich auf leichter messbare Konzentrationsunterschiede zu beziehen [Liepe et al. 1988]. Die Stoffmengenströme einer Komponente durch die Phasengrenzschicht (allgemein als „Film“ bezeichnet) in der sich ein Konzentrationsprofil ausbildet, ist in der Regel proportional der Oberfläche der Phasengrenze sowie der Höhe der Konzentrationsdifferenz Δc_i zwischen der aktiven Phasengrenzfläche und dem Fluidkontinuum der betreffenden Schicht. Als Proportionalitätskonstante wurde an dieser Stelle, unter der Voraussetzung, dass in der Phasengrenzfläche sich spontan einstellende, stationäre Bedingungen herrschen, der Stoffübergangskoeffizient $k_{\text{Grenzschicht}}$ eingeführt:

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{\text{Grenzschicht}, i} \cdot A_{\text{Austausch}} \cdot \Delta c_i \quad (\text{Gl. 2.5.6-1})$$

(Diffundierte Stoffmenge pro Zeiteinheit = Stoffübergangskoeffizient · Austauschfläche · „treibende Kraft“)

Damit gilt unter Maßgabe der getätigten Vereinfachungen für den Stoffstrom folgender funktionaler Zusammenhang:

$$j_i = \frac{dn_i}{A \cdot dt} = k_{fl} \cdot (c_i^{Phasengrenze} - c_i^{Phasen kern}) \quad (\text{Gl. 2.5.6-2})$$

Die Stoffmenge der pro Zeiteinheit zwischen den Phasen übertretenden Komponente ergibt sich zu:

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{Grenzschicht,i} \cdot A_{Austausch} \cdot (c_i^{Phasengrenze} - c_i^{Phasen kern}) \quad (\text{Gl. 2.5.6-3})$$

Im Fall einer gasförmigen Phasengrenze kann die Konzentration einer Spezies durch den Partialdruck ersetzt werden:

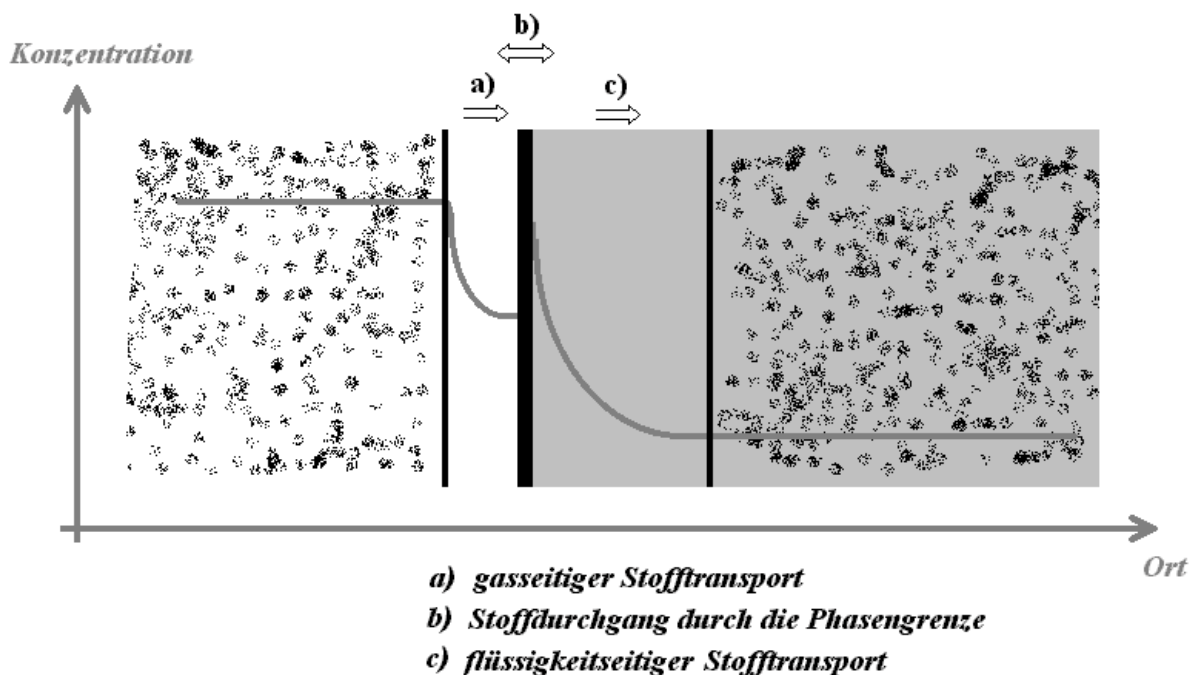
$$\frac{dn_i}{dt} = k_{Gas,i} \cdot A_{Austausch} \cdot (p_i^{Phasengrenze} - p_i^{Phasen kern}) / (R \cdot T) \quad (\text{Gl. 2.5.6-4})$$

An der Phasengrenzfläche wird eine sofortige Gleichgewichtseinstellung angenommen, wodurch die Konzentrationsverhältnisse durch das Henrysche Gesetz beschrieben werden können, welches die Phasenverteilung zwischen Gasphase und Flüssigkeit beschreibt:

$$c_i = H_i \cdot p_i \quad (\text{mit: } H_i = \text{Henry-Konstante der Spezies } i) \quad (\text{Gl. 2.5.6-5})$$

Die Konzentration eines flüchtigen Stoffes i in der Flüssigkeit c_i ist demnach über eine (temperaturabhängige) Konstante H proportional zum Partialdruck des Stoffes in der Gasphase.

Schichtenmodell der Gas / Flüssig- Phasengrenze



Zeichnung 2.5.6-2: Auf Basis der Filmmodelle zur Beschreibung der Phasengrenze, deren grundsätzliche Struktur in Zeichnung 2.5.6-1 vorgestellt wurde, finden drei Schichtübergänge und Schichtdurchgänge Betrachtung, wobei je nach spezieller Modellannahme der eine oder andere Vorgang vernachlässigt werden kann. Von einer idealen Durchmischung der Kernphasen ausgehend, beginnt der Stofftransport einer Spezies aus der Gasphase in die flüssige Phase durch die gasseitige Diffusionsschicht. An der Phasengrenze stellt sich, Gleichgewichtsbedingungen vorausgesetzt, gemäß der Henry- Beziehung stets das zu erwartende Konzentrationsverhältnis der Spezies im Phasengleichgewicht ein. Der Stofftransport in die Kernphase der Flüssigkeit erfolgt via Diffusion durch die Phasengrenzschicht der Flüssigkeit, wobei am Rand zur flüssigen Kernphase die Konzentrationsbedingungen durch eine ideale Durchmischung dort festgelegt werden.

Der Massentransfer aus der Gasphase in die flüssige Phase kann in drei Prozesse separiert werden, die additiv eigene Transportwiderstände aufweisen: dem Transport aus der Kernphase des Gases in die Grenzregion zwischen Gas und Flüssigkeit, dem Durchgang durch die Grenzschicht und dem Transport aus der Grenzflächenregion in die flüssige Kernphase. Unter der zweifachen Annahme des Henryschen Gesetzes mit der Henry-Konstante H an beiden Seiten der Phasengrenze ergibt sich für den Stofftransportwiderstand des Gesamtprozesses mit dem Beschleunigungsfaktor für den Stofftransport β (siehe Gleichung 2. 5. 6. 1 – 1) folgender Zusammenhang [Terasaka et al. 2002]:

$$\frac{1}{k_{gesamt}} = \frac{H}{k_{Gasphase}} + \frac{H}{k_{Flüssigkeit}} + \frac{1}{\beta \cdot k_{Grenzschicht}} \quad \text{(Gl. 2. 5. 6 – 5)}$$

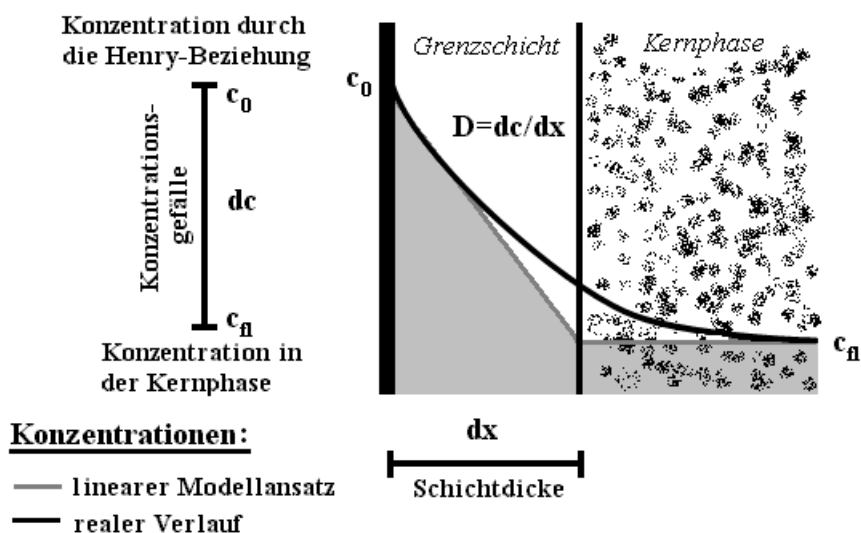
Wenn die Konzentration der übertretenden Spezies in der Gasphase vergleichsweise hoch ist und der Absorptionsprozess nicht von einer extrem schnellen Abreaktion der Spezies begleitet wird [Deckwer 1985], ergibt sich aus der Annahme, dass lediglich der Stoffdurchtritt durch die Grenzschicht auf der Seite der flüssigen Phase für den gesamten Stofftransferprozess von Bedeutung ist [Terakasa et al. 2002] für den Stoffdurchgang der in Abschnitt 2. 5. 2 eingeführte Term für die Stoffbilanz (Gleichung 2. 5. 2 – 11):

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{Flüssigkeit, i} \cdot A_{Austausch} \cdot (H_i \cdot p_i^{Gasphase} - c_i^{Flüssigkeits kern}) \quad \text{(Gl. 2. 5. 6 – 6)}$$

Für ortsfeste Grenzschichten auf beiden Seiten der Phasengrenze kann angenommen werden, dass ein Stofftransport auf Grundlage der molekularen Diffusion erfolgt. Der experimentell bestimmbare Stoffübergangskoeffizient $k_{Flüssigkeit}$ kann dann auf Grundlage des 1. Fickschen Gesetzes durch einen Diffusionskoeffizienten D und eine Schichtdicke δ ausgedrückt werden:

$$k_{Flüssigkeit, i} = D_i / \delta_{Grenzschicht} \quad \text{(Gl. 2. 5. 7 – 7)}$$

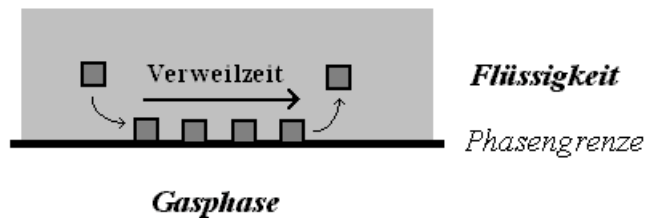
Ermittlung einer Schichtdickenangabe für die Grenzschicht



Zeichnung 2. 5. 6 – 3: Zur Ermittlung einer Maßangabe für die Dicke der Diffusionsschicht, die durch Filmmodelle beschrieben werden, wird bei Kenntnis der Diffusionskonstanten der betrachteten Spezies im betreffenden Medium der Linearansatz, welcher durch das 1. Ficksche Gesetz gegeben ist, angesetzt. Die benötigten Konzentrationen an den jeweiligen Grenzen zur Diffusionsschicht werden durch die Modellbedingungen (z. B. Vernachlässigung der gaseitigen Diffusionsschicht, Gültigkeit der Henry-Gesetzmäßigkeit und ideale Durchmischung in der flüssigen Kernphase) gesetzt [Deckwer 1985]. Der reale Konzentrationsverlauf weicht von der vereinfachenden Modellvorstellung zwar ab, dennoch vermittelt dieses Vorgehen eine grobe Klassifizierung der betrachteten Dimensionen.

In umgekehrter Weise lässt sich aus diesem Proportionalitätsansatz unter gewissen Näherungen aus den experimentell zugänglichen Werten für die Diffusions- und den Stoffübergangskoeffizienten eine zugehörige Filmschichtdicke ermitteln, welche aufgrund der groben Simplifizierung durch den Linearansatz zwar nicht unbedingt eine physikalische Realität besitzen muss, aber dennoch als eine überschlagsmäßige Abschätzung der geometrischen Verhältnisse verwendet werden kann. Dieses Vorgehen setzt jedoch voraus, dass sich der Diffusionskoeffizient der entsprechenden Spezies in der Grenzflächenregion nicht vom Diffusionskoeffizienten in der Kernflüssigkeit unterscheidet, was insbesondere in Anwesenheit grenzflächenaktiver Substanzen, welche zu stark variierenden Eigenschaften der Grenzschicht führen, u. U. fraglich erscheint. In der Realität kann davon ausgegangen werden, dass eine Grenzschicht weder scharf noch von einheitlicher Dicke sein wird, insbesondere dann, wenn zusätzlich Konvektionen in der fluiden Phase zu Grenzflächenbewegungen führen [Linde 1970, Linde et al. 2001, Pertler et al. 1995].

Modellansatz der Grenzflächenenerneuerung



Zeichnung 2.5.6–4: Die Struktur der Phasengrenze wird, je nach Modellvorstellung, als starr oder zeitlich variabel angesetzt. Für die Beschreibung des dynamischen Transportgeschehens an einer mobilen Phasengrenze postulieren die Theorien der Grenzflächenenerneuerung einen Austausch von Volumenelementen der Kernphase mit jenen in der Phasengrenzregion, in welchen ein diffusiver Stofftransport mit der Phasengrenze stattfinden kann. Dem dynamischen Austausch der Volumenelemente liegt eine charakteristische Verweilzeit zugrunde, welche – je nach Modellansatz – konstant ist oder einer Verweilzeitverteilung (Anm. im Sinne einer Wahrscheinlichkeit) unterliegt.

Im Gegensatz zur Theorie stagnierender Fluidfilme [Whitman 1923] postuliert die Penetrationstheorie einen Austausch von Fluidelementen an der Phasengrenze und legt ihnen eine charakteristische Verweilzeit zugrunde, während dessen ein unmittelbarer und sofortiger Stoffaustausch über die Phasengrenze in die stagnierende Flüssigkeit erfolgen kann, bevor die Fluidelemente in der Grenzregion durch neue ersetzt werden [Higbie 1935]. Andere Oberflächenenerneuerungstheorien erweitern diese Modellvorstellung und legen z. B. der Verweilzeit an der Phasengrenze einen Wahrscheinlichkeitsansatz zugrunde [Danckwerts 1951].

Penetrations- Film- Modelle kombinieren letztlich beide Modellvorstellungen, indem sie den Stofftransport der an der Grenzfläche verweilenden Fluidelemente via Diffusion in ein stagnierendes System beschreiben [Dobbins 1956, Toor et al. 1958]. Der Ansatz einer mittleren Verweilzeit τ_v bzw. einer Verweilzeitverteilungsfunktion $\Psi(\tau_v)$ charakterisieren in diesem Zusammenhang die Fluidynamik des Systems. Der dominierende, flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient $k_{\text{Flüssigkeit},i}$ ergibt so (im Vergleich zur linearen Filmtheorie (Gleichung 2.5.7–7) z. B. für die Modellansätze nach Higbie (Gleichung 2.5.6–8) und Danckwerts (Gleichung 2.5.6–9) folgende Wurzelterme [Robel et al. 1980, Rischbieter 2000]:

$$k_{\text{Flüssigkeit},i} = \sqrt{\frac{D_{\text{Flüssigkeit},i}}{\pi \cdot \tau_v}} \quad (\text{Gl. 2.5.6–8})$$

$$\text{bzw.} \quad k_{\text{Flüssigkeit},i} = \sqrt{\frac{D_{\text{Flüssigkeit},i}}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\Psi(\tau_v)}{\sqrt{\tau_v}} d\tau_v \quad (\text{Gl. 2.5.6-9}).$$

Je nach Modellansatz führt die Beschreibung des Stoffübergangskoeffizienten auf eine unterschiedliche mathematische Beziehung zum Diffusionskoeffizienten, wobei in realen Systemen zum Stoffübergangskoeffizienten $k_{\text{Flüssigkeit},i}$ Proportionalitätswerte zwischen $D^{1/2}$ und $D^{2/3}$ gefunden werden [Baerns et al. 1999, Rischbieter 2000].

2.5.6.1 Implementierung einer chemischen Reaktion

Aus Gleichung 2.5.6-6 wird ersichtlich, dass bei dauerhaftem Stofftransport die Konzentration des eindringenden Stoffes in der kontinuierlichen Phase ansteigt und der Stoffübergang sinkt, da die Triebkraft des Vorganges, der Konzentrationsunterschied zwischen Phasengrenze und Kontinuum kleiner wird.

Der Stoffdurchgangskoeffizient k_{gesamt} wird hauptsächlich durch die Viskosität, dem Diffusionskoeffizienten der Gasspezies in der flüssigen Phase als stoffliche Parameter und durch die Blasengrößen und deren räumlichen Verteilung in der Flüssigkeit beeinflusst. Oft wird zur Charakterisierung eines Systems ein volumenbezogener Stoffdurchgangskoeffizient herangezogen, bei dem die Größe der Phasengrenzfläche auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen wird $a = A_{\text{Austausch}}/V_{\text{Flüssigkeit}}$ [Deckwer 1985]. Der kombinierte Koeffizient $k_{\text{gesamt}} a$ kann durch den Reaktionsumsatz verschiedener chemischen Umsetzungen leicht quantifiziert werden [Vazquez et al. 2000], stellt jedoch lediglich eine globale Größe dar [Bouafi et al. 2001].

In einem Gas/Flüssig- System ist die Phasentransferleistung nicht nur von der initialen Größe der zur Verfügung stehenden Phasengrenzfläche abhängig. Durch Koaleszenz, Teilung und Grenzflächenverformung von Blasen und einer Vielzahl weiterer Prozesse kann die Phasenaustauschfläche in einem Gas/Flüssig- Reaktor zeitlich stark variieren. Oft, wie auch im Falle der Blasensäule, hängt die mittlere Verweilzeit der Gasphase in der Flüssigkeit stark mit dem initialen Zustand der Dispersion zusammen. Folglich ist der integrale Massentransferkoeffizient $k_{\text{gesamt}} a$ eines Reaktors keine reaktorunabhängige Größe und variiert darüber hinaus mit der Rührerleistung und der Geschwindigkeit des Gaseintrages [Chiang et al. 1997].

Eine dem Stofftransport überlagerte chemische Reaktion erhöht die Effizienz des Stoffdurchtrittes an der Gasphase. Durch den Reaktionsumsatz sinkt die Konzentration der übertretenden Spezies in der Grenzflächenregion, wodurch sich im Vergleich die Triebkraft des Stofftransfers erhöht. Schnell ablaufende Reaktionen führen gegenüber langsamen Reaktionen zu einer Verlagerung der Reaktionszone in die Nähe der Phasengrenze. Die Wechselbeziehungen von Massentransport und chemischer Reaktion sind derzeit jedoch im Detail noch unverstanden [Wang et al. 1997], da in der Regel von sehr vereinfachenden Modellannahmen ausgegangen werden muss [Tamir et al. 1975]. Meist wird der Erhöhung der Transporteffizienz chemisch reagierender Systeme lediglich durch einen multiplikativen Beschleunigungsfaktor β Rechnung getragen. Er ergibt sich aus dem Verhältnis

$$\beta = \frac{k_{\text{gesamt}} a (\text{mit Reaktion})}{k_{\text{gesamt}} a (\text{ohne Reaktion})}, \quad (\text{Gl. 2.5.6.1-1})$$

und kann experimentell bestimmt werden, wenn vorausgesetzt wird, dass sich wesentliche Parameter, wie z. B. die Blasengrößenverteilung durch die Implementierung der chemischen Reaktion nicht ändern [Chiang et al. 1997].

Während die Implementierung einer chemischen Reaktion die Geschwindigkeit der Absorption erhöht, bleibt gleichfalls festzustellen, dass aus entgegengesetzter Blickrichtung die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion durch den Massentransport limitiert wird [van de Vusse 1966].

Oft wird versucht, durch die Zugabe grenzflächenaktiver Zusätze die Transportleistung zu erhöhen, indem kleinere Blasen stabilisiert werden, die (abgesehen vom höheren Blaseninnendruck) eine auf ihr Volumen bezogen höhere Phasengrenzfläche aufweisen und zudem deutlich langsamer im Gravitationsfeld aufsteigen. Dennoch kann in der Praxis häufig auch ein gegenteiliger Effekt erzielt werden, da die Oberflächenbelegung des Zusatzes den Transport der gewünschten Spezies erschwert oder die Hydrodynamik im System ungünstig verändert wird. Eine durch Tensidzugabe verursachte Reduktion des Turbulenzgrades in einer Blasen säule beispielsweise, die zur Stabilisation größerer Blasen führt, kann die Effizienz einer Gas/Flüssig- Kontaktierung signifikant reduzieren [Vazquez et al. 2000].

Alles in allem ist es in der Regel schwierig, die Wirkung spezieller Parametervariationen vorherzusagen oder zu detektieren. Simultane Effekte der Steigerung des Massentransportes durch Implementierung einer chemischen Reaktion oder durch effizienteres Mischen der flüssigen Phase bzw. die Abnahme der Transferleistung durch die Belegung der Grenzfläche mit oberflächenaktiven Substanzen erschweren eine Vergleichbarkeit verschiedener Gas/Flüssig- Systeme im selbigen Reaktionsapparat bzw. des Verhalten von identischen chemischen Zusammensetzungen in verschiedenen Reaktoren.

2. 5. 6. 2 Klassifizierung von Grenzflächenreaktionen über die Hatta- Zahl

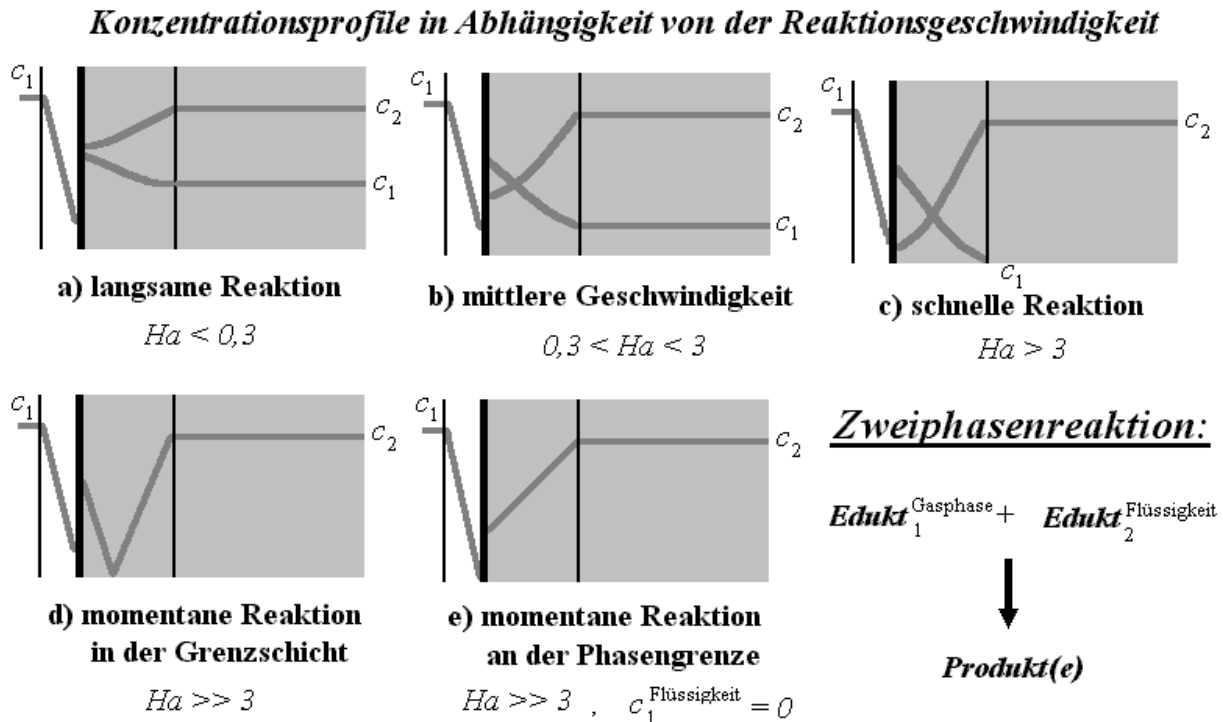
Je nach Geschwindigkeit des Massentransportes, der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und den Konzentrationsverhältnissen variiert in einem Zweiphasensystem der Ort und die räumliche Ausdehnung des Bereiches, in dem eine chemische Reaktion unter Maßgabe des Phasentransfers reaktiver Spezies stattfindet. Für sehr schnelle Umsetzungen bleibt die Reaktionszone eng begrenzt, während sich für langsame Reaktionen breite Reaktionsbereiche mit räumlichen Konzentrationsprofilen ausbilden. Hohe Konzentrationen von Edukten aus der flüssigen Phase und niedrige Stoffströme eintretender, reaktiver Spezies aus der Gasphase lokalisieren den Bereich der chemischen Umsetzung in der Nähe der Phasengrenze [Levenspiel et al. 1974].

Bei vergleichsweise niedriger Reaktionsgeschwindigkeit wird sich die übertretende Komponente in der neuen Phase anreichern und vorwiegend in der Kernphase abreagieren. Nur bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten findet die chemische Reaktion vorwiegend in der Phasengrenzschicht statt, wenn gleichzeitig gewährleistet werden kann, dass der entsprechende Reaktionspartner aus der umgebenen Phase auch dort zur Verfügung steht. Der Stoffumsatz schneller chemischer Reaktionen ist in den meisten Fällen von Seiten der übertretenden bzw. bereits vorliegenden Komponente transportlimitiert. Ein Kriterium nachdem Reaktionsort und Reaktionscharakteristik in Bezug auf die betrachtete Spezies klassifiziert werden kann, ist die Hatta- Zahl, welche aus dem Verhältnis des maximalen Reaktionsumsatzes und der im selben Zeitraum maximal transportierten Stoffmenge ermittelt wird:

$$Ha = \delta_{\text{Grenzschicht}} \cdot \left(\frac{k_{\text{Reaktion}}}{D_{\text{Gasspezies}}^{\text{Flüssigkeit}}} \right)^{1/2} = \frac{\left(\frac{2}{m+1} D_{\text{Gasspezies}}^{\text{Flüssigkeit}} \cdot k_{\text{Reaktion}} \cdot c_{\text{Ausgangskonzentration der Flüssigkeitskomponente}}^{(m-1)} \right)^{1/2}}{k_{\text{gesamt}}}$$

mit m=Reaktionsordnung [Rischbieter 2000]

(Gl. 2. 5. 6. 2 – 1)



Zeichnung 2.5.6.2 – 1: Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit nimmt die pro Zeiteinheit die Phasengrenze passierende Stoffmenge zu, da die Triebkraft des Prozesses, der Konzentrationsgradient steigt. Eine chemische Reaktion findet statt, wenn die (aus den Zeichnungen ersichtlichen) Konzentrationen der Ausgangssubstanzen von Null verschieden sind. Bei niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten kann ein Aufeinandertreffen der Reaktionspartner vor der Abreaktion nur in Bereichen der Phasengrenzschicht stattfinden. Eine momentane Umsetzung verschmälert die Reaktionszone auf eine quasi-zweidimensionale Fläche, deren Position bis an die unmittelbare Phasengrenze verlagert sein kann. Als beschreibende Kennzahl für die Reaktions- Massentransport- Situation, die mit dem Phasentransfer reaktiver Spezies verknüpft ist, dient die Hatta- Zahl, in welche die Diffusionskonstante sowie die Reaktionsgeschwindigkeit einfließen [Levenspiel 1972, 1974, Deckwer 1985].

Je nach Zahlenwert für die Hatta- Zahl lassen sich folgende Regime unterscheiden [Müller-Ehrwein 1998, Rischbieter 2000]:

$Ha < 0,3$ (langsame Reaktion):

Der Stofftransport ist deutlich schneller als die Abreaktion der übertretenden Spezies. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung der reaktiven Komponente in der flüssigen Phase. Der Reaktionsumsatz findet in erheblichem Maße in der Kernflüssigkeit statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Wesentlichen durch die Kinetik der Reaktion im flüssigen Medium bestimmt. Das Konzentrationsgefälle im Film wird durch die chemische Reaktion vergleichsweise wenig beeinflusst.

$0,3 < Ha < 3$ (Reaktion mit mittlerer Reaktionsgeschwindigkeit):

Gegenüber den langsamen Reaktionen kommt es mit steigenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu einer deutlichen Beeinflussung der Konzentrationsverhältnisse in der flüssigen Grenzschicht durch die chemische Reaktion. Dennoch gelangt die reaktive Komponente in die Kernflüssigkeit und wird zu großen Teilen dort umgesetzt. Diese Situation stellt den Übergangsbereich zwischen kinetischer Kontrolle und transportlimitierter Reaktion dar.

$3 < Ha \ll \beta$ (Schnelle Reaktion):

Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten findet der Umsatz vorwiegend in der Grenzschicht statt. Die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung hängt sowohl von der molekularen Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch von der Geschwindigkeit des Stofftransportes und damit von der spezifischen Grenzfläche und dem Diffusionskoeffizienten der reaktiven Spe-

zies ab. Als Folge der Abreaktion der übertretenden Komponente wird der Stofftransport in der Grenzflächenregion durch die chemische Reaktion verstärkt. Limitierender Faktor der Reaktion wird mit steigender Ha- Zahl der Stofftransport über die Grenzfläche und in die sekundäre Phase hinein.

$\beta \ll Ha$ (Momentane Reaktion):

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hinreichend groß gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit ist, findet die Umsetzung der übertretenden Komponente sofortig in einer scharf begrenzten Reaktionsebene innerhalb der Grenzschicht statt, in der die reaktive Spezies auf ihren Reaktionspartner trifft. Diese Reaktionsfläche befindet sich in der Grenzflächenregion und kann sich im Extremfall bis direkt an die Phasengrenze verlagern. Dabei kann es auch zu einem Konzentrationsgefälle und Übertrittswiderstand auf der Gasseite der Grenzschicht kommen, der ansonsten meist vernachlässigt werden kann [Garg et al. 2000].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Fälle der Ozonierung von organischen Molekülen lässt sich die dimensionslose Hatta- Zahl bei Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der anderen Parameter gemäß folgendem Zusammenhang berechnen [Wu et al. 2000]:

$$Ha = \frac{(k_{\text{Reaktion}} \cdot D_{\text{Ozon}} \cdot c_{\text{Reaktionspartner}})^{1/2}}{k_{\text{gesamt}}} \quad (\text{Gl. 2.5.6.2-2})$$

Für den Selbstzerfall von Ozon ergeben sich nach $Ha = \frac{(k_{\text{Zerfall}} \cdot D_{\text{Ozon}})^{1/2}}{k_{\text{gesamt}}}$ für pH- Werte bis

über 12 Hatta- Zahlen, die unterhalb von 0,3 liegen, woraus gefolgert werden kann, dass der Ozonzerfall vorwiegend im Kernbereich der Flüssigkeit stattfindet [Wu et al. 2000].

2.5.6.3 Grenzflächeninstabilitäten

Ein grundlegendes Problem der vorgestellten Grenzflächentransportmodelle ist die Tatsache, dass die Stofftransportprozesse in der Realität häufig sehr viel besser ablaufen, als theoretisch vorhergesagt wird.

Die im obigen Textabschnitt diskutierten, diffusiven Transporttheorien basieren auf der vereinfachenden Annahme eines widerstandsfreien Massentransportes durch eine (quasi-zweidimensionale) Phasengrenzfläche, in der sich die Konzentrationsverhältnisse sämtlicher chemischer Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Darüber hinausgehend werden keinerlei Auswirkungen einer chemischen Reaktion auf die Konzentrationsverhältnisse an der Phasengrenze berücksichtigt. Die sehr vereinfachende Annahme eines widerstandsfreien Massentransportes durch die Grenzfläche unter Gleichgewichtsbedingungen verliert im Zusammenhang mit dieser Art von Grenzflächenphänomenen vollständig ihre Grundlage und darüber hinaus führen die makroskopischen Bewegungen sogar zu direkten Mischungseffekten in den umgebenen fluiden Kernphasen [Pertler et al. 1995].

Dies berücksichtigend, muss die Grenzflächenregion als ein dreidimensionales Gebiet mit eigener physikalischer Charakteristik und Auswirkung auf den Stofftransport wahrgenommen werden. Die im Zusammenhang mit Grenzflächeninstabilitäten hervorgerufenen konvektiven Strömungen erhöhen die Effektivität des Stofftransportes durch die Grenzschicht hindurch und erzeugen an der Phasengrenze eine turbulente Bewegung, durch welche die grenzflächen-nahen Volumenelemente ständig erneuert werden. Der Stofftransport über Grenzflächen hinweg kann somit Grenzflächeninstabilitäten hervorrufen, welche den Stofftransport um ein Mehrfaches beschleunigen [Linde 1970, Warmuzinski et al. 1995].

Der Stofftransport über eine Grenzfläche wird notwendigerweise von räumlichen Inhomogenitäten der chemischen Zusammensetzung begleitet und erzeugt lokale Fluktuationen, wel-

che üblicherweise auf ein kleines Raummaß beschränkt bleiben und die durch Diffusionsvorgänge oder gegenläufige Strömungen ausgeglichen werden können. Solange die hydrodynamischen Fluktuationen gering bleiben und statistisch verteilt auftreten, sind keine makroskopischen Effekte zu erwarten. Wenn an der Phasengrenze lokale Änderungen der Zusammensetzung mit Änderungen der Oberflächenspannung verknüpft sind, können Grenzflächeninstabilitäten auftreten, die Ausgleichströmungen mit gegenseitig verstärkender Tendenz induzieren. Die ursprünglich kleinen, mikroskopischen Effekte können jedoch unter geeigneten Bedingungen makroskopische Grenzflächenkonvektionen auslösen, die z. B. auf Marangoni-Instabilitäten zurückzuführen sind (Anm. welche gefördert werden, wenn der Stofftransport in Richtung der höher viskosen Phase erfolgt [Drogaris 1983]). Im Zusammenhang mit Grenzflächeneffekten können – je nach Situation – Eruptionen, stabile Rollzellen, makroskopischen Wirbel, Pulsationen, Solitonenwellen oder Eruptionen der Grenzfläche und eine Vielzahl weiterer, lateral wie horizontal zur Grenzfläche ausgerichteter, konvektiver Ereignisse ausgelöst werden [Dukhin et al. 1995, Pertler et al. 1995, Linde et al. 2001].

Weiterhin können Grenzflächeninstabilitäten mit Wärmetransportprozessen an der Grenzfläche zwischen Orten unterschiedlicher Temperatur und somit lokal unterschiedlicher Dichte gekoppelt sein. Der für eine Instabilität notwendige Temperaturgradient kann z. B. durch die Wärmetönung einer an der Grenzfläche stattfindenden chemischen Reaktion hervorgerufen werden. Während Grenzflächeninstabilitäten den Stoffaustausch über die Phasengrenze tendenziell stark fördern, ist jedoch gleichfalls zu erwarten, dass durch diese Prozesse die Koaleszenzstabilität von Dispersionen herabgesetzt wird [Drogaris 1983].

In Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen und den hydrodynamischen Randbedingungen führt der fortwährende Konzentrationsausgleich in abgeschlossenen Systemen jedoch schließlich zum Absterben der makroskopisch beobachtbaren Grenzflächenprozesse, so dass die klassischen Annahmen für eine diffusionbasierenden Beschreibung des Massentransportes zu späteren Zeitpunkten des Phasenkontaktes getätigt werden können [Pertler et al. 1995].

2. 5. 7 Reagierende Zweiphasensysteme

Das Resultat einer chemischen Umsetzung, d. h. die Gesamtumsatzrate und die Selektivität, hängt in sehr hohem Maße von den Konzentrationsverteilungen während der Reaktionszeit im Reaktionsraum ab. Die Kenntnis und Möglichkeiten zur deren mathematischen Erfassung bilden die Grundlage für die Systemoptimierung und Maßstabsvergrößerungen von Reaktoren. Die Konzentrationsverteilungen im Raum ergeben sich aus der Überlagerung von Transportprozessen und den chemischen Umwandlungen der Komponenten. Während für einphasige Medien effektive Modellierungsansätze bestehen, kommt bei der Erweiterung auf Mehrphasensysteme erschwerend hinzu, dass neben den Vorgängen in den einzelnen Phasen die Transportprozesse zwischen den Phasen und der Phasen zueinander berücksichtigt werden müssen [Zehner et al. 1996].

Meist wird experimentell der Eintrag reaktiver oder absorbierender Komponenten durch Konzentrationsmessung nach einer gewissen Zeit oder Zugabemenge an Gas bestimmt. Damit kann die Zeitabhängigkeit des Stoffübertrittes durch die Messung nicht aufgelöst und letztlich nur die Effizienz des Gesamtstoffeintrages bestimmt werden. Die Bilanzierung der in realen Zweiphasensystemen stattfindenden Stoffaustauschprozesse wird modellhaft über die Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse und der Stoffflüsse jeder einzelnen Spezies und über der Kalkulation der dem Massentransport zur Verfügung stehenden Oberfläche durchgeführt. Als einzig verbleibende extensive Größe bildet damit die Phasenkontaktfläche das Bindeglied zwischen den beteiligten intensiven Größen des Stofftransfers und der transportierten Gesamtstoffmenge. Allerdings gilt es in realen Systemen zu berücksichtigen, dass das Oberflächen-

alter und der Belegungsgrad der Phasengrenze mit oberflächenaktiven Substanzen eine entscheidende Rolle für die Effizienz des Stoffaustausches spielt [Drogaris 1983]. Die Kopplung von Stofftransferprozessen in Blasensystemen mit hydrodynamischen Strömungsbedingungen führt zu dynamischen Formänderungen der Gaseinschlüsse, die von einem ständigen Abbau und der Neubildung von Phasengrenzflächenregionen begleitet sind. Durch die dynamische Formvariabilität der Phasengrenzflächen – die insbesondere bei größeren Blasen auftritt – sinkt das mittlere Grenzflächenalter, unterstützt die Umströmung der Blasen, verringert tendenziell die Auftriebsgeschwindigkeit und steigert somit insgesamt die Effizienz der Stoffaustauschprozesse formveränderlicher Blasen, wobei offensichtlich wird, dass die Phasengrenzfläche eines Systems unter dynamischen Bedingungen nicht einheitlich ablaufen kann [Deckwer 1985, Tsuchiya et al. 2001]. Die häufig getätigte Aussage, dass mit der Dispersion in kleinere Gasblasen durch die Bereitstellung einer größeren Stoffaustauschfläche die Massentransferleistung in einem Reaktor deutlich gesteigert werden kann [Burns et al. 1997, Krishna et al. 2000], bedarf daher zumindest einiger Einschränkungen.

Unterschiedliche Begaservorrichtungen dispergieren bei gleichen Durchflussraten das zuströmende Gas in Blasen verschiedener Größenverteilungen und mittleren Blasengrößen. In einem Reaktor, z. B. in einer Blasensäule, bedeutet dies, dass der integrale Gasgehalt, die Verweilzeit des Gases im Reaktor, dessen Durchmischung und letztlich auch die Größe und Veränderlichkeit der Phasengrenzfläche bei der Verwendung unterschiedlicher Begaser variiert [Smith et al. 1996, Zhuo et al. 2000]. Insofern ist es nicht trivial, den Einfluss der Austauschfläche von den anderen Parametern zu separieren. Obwohl der Zusammenhang der Blasenspektren mit der Stofftransportleistung vielfach festgestellt wird, gibt es wenige systematische Untersuchungen zu diesem Thema [Camarasa et al. 1999, Bouaifi et al. 2001, Schäfer et al. 2002]. Sehr verschiedene Blasenspektren können z. B. durch sehr ähnliche Gesamtflächen charakterisiert sein, wodurch der Einfluss verschiedener Begleitgrößen untersucht werden kann, wenn es gelingen sollte, beliebige Blasenspektren in kontrollierter Weise zu erzeugen.

Die interne Struktur eines strömenden Zweiphasenmediums, das Flussregime, wird auf globaler Ebene durch das Volumenverhältnis der Phasen und die Größe der Phasengrenzfläche bestimmt. Während das Volumenverhältnis die Verteilung der Phasen charakterisiert, bedingt die Größe der Phasenaustauschfläche die Effizienz des Grenzflächentransfers von chemischen Komponenten, Impulskräften und Energie. Schwierigkeiten bei der modellhaften Beschreibung von Transportvorgängen an Phasengrenzen ergeben sich vorrangig aufgrund der komplexen Verknüpfung dieser Prozesse mit der Bewegung der Fluide und der komplizierten Geometrie der Phasengrenzen, die in der Regel nur auf Grundlage von vereinfachenden Annahmen [Thoenes 1980] und geeigneter Mittelwerte zu beherrschen sind [Hibiki et al. 1999].

Für die Beschreibung von Zweiphasenreaktionen in einem Reaktor wäre es wünschenswert, die Modellierung auf den Fall einer Einzelblase reduzieren zu können, um über eine geeignete statistische Methode auf das Makrogeschehen im gesamten Reaktionsraum zu schließen. Dies gelingt jedoch nur in seltenen Fällen befriedigend, insbesondere da sich das Verhalten von Einzelblasen stark von Blasen in einem Blasenkollektiv unterscheidet [Deckwer 1977]. Für präzise Analysen muss für die jeweilige Situation eine mikroskopische Betrachtung der Einzelblasen im betrachteten Blasenkollektiv durchgeführt werden, was einerseits die Rechnungen stark ausweitet und andererseits eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Reaktorsituationen stark einschränkt, besonders dann, wenn deren raumzeitliche Dispersionsstruktur nicht experimentell bestimmt werden kann [Deckwer 1985, Hibiki et al. 1999].

Grundvoraussetzung für jede ernsthafte Modellierung ist zumindest die Kenntnis der Blasengrößen und deren Verteilung, die durch den jeweiligen Prozess der Gasdispersion erreicht worden ist. Neben zahlreichen weiteren Parametern, die sich wechselseitig beeinflussen und eng gekoppelt agieren, z. B. dem Systemdruck und der Gaslöslichkeit, sind es insbesondere

hydrodynamische Parameter, wie Blasengrößen, relative Phasenanteile, die Größe der Phasengrenzfläche usw., die in komplexer Weise von den der Reaktorgeometrie abhängig sind und in der Realität nur innerhalb geringer Grenzen gezielt variiert werden können. Selbst in extrem einfach erscheinenden Aufbauten, wie beispielsweise Blasenreaktoren, führt die Vernetzung von Hydrodynamik, geometrischen Faktoren, Transportprozessen und chemischem Reaktionsgeschehen zu komplexen Modellannahmen mit stark eingeschränkten Vertrauensbereichen, die eine universale Abhandlung der Problematik unmöglich erscheinen lassen, wobei selbst stoffspezifische Daten aus der Literatur nur mit Vorsicht zu verwenden sind, da auch diese in der Regel unter sehr speziellen Bedingungen gewonnen worden sind [Deckwer 1985].

Aus der Vielzahl dieser Gründe bietet es sich daher an, nach einem System zu suchen, bei dem die elementare Hydrodynamik und die Dispersion der Einflussgrößen auf ein Minimum an Freiheitsgraden reduziert werden kann. Ein monodisperser Schaum in kristallartiger Aggregation der Blasen sollte unter diesem Gesichtspunkt ein sehr interessantes Reaktionsmedium darstellen, weniger im Hinblick auf eine Optimierung der Reaktionsergebnisse, als vielmehr zur reproduzierbaren Reaktionsführung unter deutlich besser definierten Bedingungen.

Die in der Literatur vorgestellten Modelle und Beschreibungen heterogener Reaktionen gehen meist von stationären Zuständen aus, d. h. es wird sowohl in der dispergierten, als auch von der kontinuierlichen Phase ein zeitlich konstantes Eduktreservoir angenommen. Für die Situation in einer kontinuierlich gebildeten Dispersion, einem fließendem Schaum, kann von diesen Voraussetzungen nicht mehr ausgegangen werden. Mit Übertritt der reaktiven Spezies verarmt die Gasphase zunehmend an dieser Komponente. Außerdem wird die Konzentration der Edukte in der flüssigen Phase nicht in einem zu hohen Überschuss gewählt sein, da der maximal mögliche Gesamtreaktionsumsatz durch die Eduktmenge in der Gasphase stöchiometrisch limitiert ist.

Eine vollständige Erfassung der Zweiphasenreaktion im untersuchten System muss alle Stadien berücksichtigen, in denen die chemische Reaktion mit der jeweiligen hydrodynamischen Situation gekoppelt ablaufen kann. Eine involvierte Zweiphasenreaktion startet mit dem Beginn des Massentransportes über die Grenzfläche zum Zeitpunkt des ersten Phasenkontaktes und endet mit der Abreaktion der Komponenten nach dem Versiegen des Zustromes weiterer reaktiver Spezies aufgrund einer Phasenseparation oder dem vollständigen Verbrauch eines Eduktes. In den hier durchgeführten Experimenten kann die Reaktion bereits mit dem Beginn der Blasenbildung im Mischelement einsetzen, sobald also eine für den Massentransfer notwendige Phasenkontaktfläche existiert und setzt sich in der Regel über den gesamten Zeitraum des Phasenkontaktes fort. Für die in dieser Arbeit untersuchten, experimentellen Situationen lässt sich das Gesamtreaktionsgeschehen auf drei Stadien einschränken, die mit dem Prozess der monodispersen Blasenbildung, der Schaumbildung und der Schaumexistenz als fließendes Medium verknüpft sind:

- 1.) Der Stofftransport über die Phasengrenze initiiert die chemische Reaktion bereits durch den Stofftransport im Stadium der Blasenbildung.
- 2.) Die Reaktion setzt sich über den Zeitraum der segmentierten Kolbenströmung in der Kapillare des Mischerauslasses fort.
- 3.) Am Auslass des Mixers formiert sich die austretende Kolbenströmung in einen fließenden, monodispersen Schaum, der während seiner Persistenzdauer als Medium für die chemische Reaktion dient. Das weitere Abreagieren der verbleibenden Komponenten im monodispersiv strukturierten Schaum stellt zwar in der Regel das längste, dennoch lediglich das letzte Stadium des massentransportbegleiteten Reaktionsgeschehens dar und kann so – je nach spezieller Situation – in deutlichem Maße von der Initialphase der Schaumbildung beeinflusst sein.

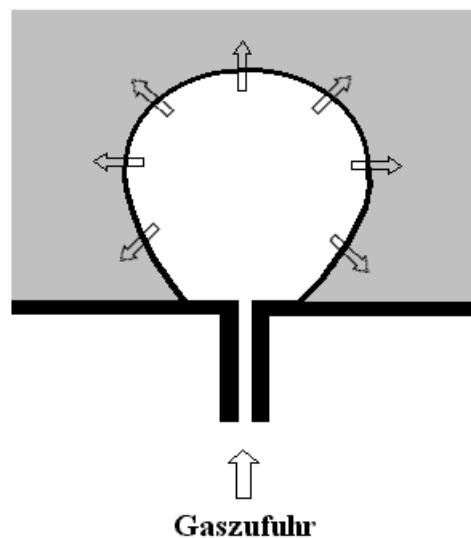
Die schnelle Zerstörung des Schaumes am Ende des Reaktionsrohres führt zur Trennung der flüssigen Phase von den reaktiven Spezies in der eingeschlossenen Gasphase und leitet damit das Ende des Reaktionsgeschehens ein.

Im weiteren Text soll auf die drei angesprochenen Situationen etwas näher eingegangen werden.

2. 5. 7. 1 Stofftransport und Reaktionsgeschehen während des Blasenwachstums

Massentransferprozesse können in allen Phasen der Lebensdauer von Blasen stattfinden. Während der Blasenbildung an einer Öffnung wird mit hoher Geschwindigkeit neue Oberfläche gebildet und mit einströmendem Gas versorgt. Mit dem Blasenabriss wird die Blase von der Versorgung getrennt und bewegt sich im umgebenen Strömungsfeld von der Begaservorrichtung fort. Koaleszenz mit anderen Blasen oder bei Phasenseparation an der Flüssigkeitsoberfläche verringern die zur Verfügung stehende Phasenaustauschfläche sprunghaft und häufig unter Begleitung hydromechanischer Stöße. Für instationäre Zustände mit stark veränderlicher Phasengrenzfläche, z. B. hydrodynamischer Verformbarkeit bzw. bei der Grenzflächenneubildung durch Blasenwachstum sind die Oberflächenenergie- und -erneuerungstheorien (siehe Abschnitt 2. 5. 6) allgemein für die Beschreibung des Stoffdurchganges an der Phasengrenze besser geeignet als statische Filmmodelle.

Stofftransport und Reaktionsbeginn während des Blasenwachstums



Zeichnung 2. 5. 7. 1 – 1: Der Stoffaustausch zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase setzt mit dem Zeitpunkt des Phasenkontaktes und damit bereits im Stadium der Blasenentstehung ein. Während in einer existierenden Dispersion die Größe und der Zustand der Phasenaustauschfläche meist näherungsweise konstant vorliegt, wächst während der Entstehung und des Wachstums von Blasen die Grenzfläche schnell an, wobei neben mechanischen Bewegungen ständig Phasengrenzgebiete neu entstehen. Die mit der Neuformierung verbundenen Transportvorgänge unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen, z. B. der Beschleunigung der umgebenen, flüssigen Phase oder der zeitverzögerten Belegung der Grenzfläche durch oberflächenaktive Substanzen, unterscheiden sich, wenn auch nur über einen kurzen Zeitraum, von den sonstigen Bedingungen.

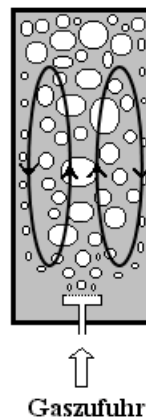
Der Übertritt löslicher Komponenten aus der Gasphase in der Flüssigkeit beginnt bereits mit der Kontaktierung der Phasen während der Blasenbildung. In dieser Situation wandelt sich jedoch fortwährend die Form, die Größe und das lokale Alter der Phasengrenze [Mischuck et al. 2001], wobei bis zum Blasenabriss das abzuschnürende Gasvolumen noch mit dem Gaskontinuum verbunden bleibt [Clift et al. 1978]. Terakasa et al. nehmen in diesem Zusammenhang dennoch an, dass die entstehende Phasengrenze während der Blasenbildung nach

denselben Ansätzen beschrieben werden können, welche für bereits existente Dispersionen zur Anwendung kommen. Für die Modellierung des Stofftransfers an entstehenden Blasen gehen sie davon aus, dass die Flüssigkeit um die entstehenden Blasen statisch sei und damit Expansionsbewegungen (lateral und vertikal) keinen zusätzlichen Einfluss auf den Masse-transport ausüben [Terakasa et al. 2002].

2. 5. 7. 2 Stofftransport und Reaktionsgeschehen in Blasensystemen (Blasensäule)

Der für Gas/Flüssig- Reaktionen am häufigsten eingesetzte Reaktortyp ist aufgrund seines vergleichsweise simplen Aufbaus und der Möglichkeit zum kontinuierlichen Gaseintrag die Blasensäule. Da dieser Aufbau in den einfachen Ausführungen keine bewegten Teile beinhaltet, sind Blasensäulen durch ihre Konstruktion meist sehr robust und anpassungsfähig [Deckwer 1977]. In den meisten Fällen werden Blasensäulen aus Bodennähe stetig begast, um durch die Dispersion der Gasphase in einer stehenden Flüssigkeit eine große Phasenaustauschfläche zu erzeugen. Die Gasblasen steigen dabei in der Blasensäule auf und induzieren in diesem Zusammenhang im Reaktor makroskopische, hydrodynamische Konvektionen, die eine mechanische Umwälzung oft erübrigen [Hong et al. 1984, Deckwer 1985].

makroskopische Umwälzung in einer Blasensäule



Zeichnung 2. 5. 7. 2 – 1: Die Begasung einer Flüssigkeit, z. B. zum Zwecke der Durchführung von Zweiphasenreaktionen, wird in der Technik oft in einer Blasensäule durchgeführt. Die Gaszufuhr erfolgt im unteren Teil eines mit Flüssigkeit gefüllten Gefäßes, wobei der Gasstrom in der Flüssigkeit fein in Form von Blasen dispergiert wird. Induziert durch den Auftrieb der gebildeten Gasblasen in der Flüssigkeit entstehen in einer Blasensäule makroskopische, konvektive Strömungen, welche zu einer intensiven Durchmischung des begasten Mediums führen. Zusätzliche Einbauten zum Homogenisieren der Reaktorkompartimente sind durch diese Charakteristik der Blasensäule für viele Anwendungen nicht notwendig.

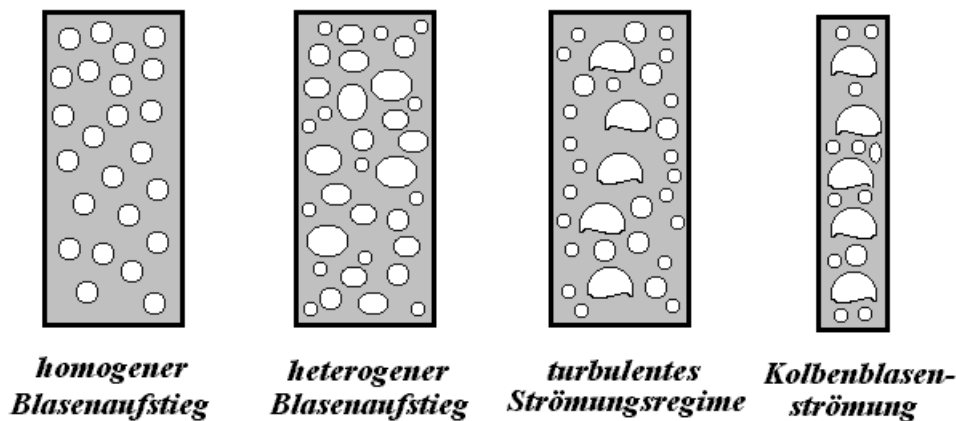
In Blasensäulen sind in der Regel die Phasen inhomogen verteilt und dispergiert. Dies liegt an der Charakteristik des Blasenanstiegs und der induzierten Hydrodynamik in der Säule in verschiedenen Bereichen. An der Oberseite der Säule [Bikerman 1973] sowie in der unmittelbaren Umgebung der Begaservorrichtung [Drogaris 1983] sind die Gasgehalte meist höher als in anderen Teilen des Reaktors, da hier aufgrund der Blasengröße bzw. der Schaumagglomeration die Blasenanstiegs-geschwindigkeiten geringer ausfallen. Abhängig von der Strömungssituation werden neben horizontalen Inhomogenitäten der Phasenverteilung oft zusätzlich vertikale Phasenverteilungsprofile etabliert [Hibiki et al. 1999].

Wichtige globale Kenngrößen von Blasensäulenreaktoren sind der integrale Gasgehalt ($V_{\text{Gasphase}}/V_{\text{gesamt}}$) und die Gesamtgröße der Phasengrenze. Letztere ergibt sich aus der Summation der Oberfläche aller Blasen und steht somit in einem engen Zusammenhang zur Bla-

sengrößenverteilungsfunktion. Blasengrößen und Blasengrößenverteilungen sind bedeutsame Parameter für Flüssigkeitsvermischung und Zirkulationsströmungen in Blasensäulen. Durch die Festlegung der Phasengrenzfläche sind Blasengrößenspektren, die durch die Begasung erreicht werden, unmittelbar mit der Effizienz und Charakteristik von Grenzflächentransportvorgängen verbunden [Heindel 2002]. Die Phasenaustauschfläche wird jedoch meist als Globalmessung durch verschiedene Methoden der Kombination von Gasabsorption mit einer nachfolgenden, chemischen Reaktion oder einfacher quantitativer Analytik experimentell bestimmt [Vazquez et al. 2000, Meikap et al. 2001]. Lokale Messwerte bzw. eine Auflösung der Größenverteilung der Blasen können durch z. B. nicht-invasive Bildverarbeitung [Lage et al. 1999, Schäfer et al. 2002] oder z. B. durch akustische [Boyd et al. 2002] Verfahren erreicht werden. Die Größenverteilung und die mittlere Blasengröße von Blasen in einem Blasensäulenreaktor kann für komplexe Reaktionen entscheidend an der Produktverteilung einer chemischen Umsetzung beteiligt sein [Sriram et al. 1977].

Bezeichnend für Blasensäulen sind oft breite Verteilungen der Blasengrößen, wobei – in Abhängigkeit von der Begaservorrichtung – die mittleren Blasengrößen meist im Bereich von einem halben bis hin zu einigen Millimetern liegen [Smith et al. 1996, Camarasa et al. 1999, Schäfer et al. 2002]. Die Blasengrößen in einer Blasensäule werden vorwiegend von der Konstruktion der Begaservorrichtung, der Stoffzusammensetzung der Flüssigkeit (incl. Salz oder Tenside), der Geschwindigkeit des Gaseintrags sowie der Hydrodynamik im Reaktor dominiert. Aufgrund von Blasenkoaleszenzen, Blasendesintegration durch Scherung, Phasentransportprozessen und Druckeffekten weicht die initiale Blasengrößenverteilung am Begaser oft drastisch von der mittleren Verteilung im Reaktor ab [Bauer et al. 1999].

Strömungsregimes in Blasensäulenreaktoren



Zeichnung 2.5.7.2 – 2: In Blasensäulen können – je nach Aufbau und Begasungsintensität – verschiedene Regimes des Blasenaufstieges beobachtet werden. Bei geringer und mäßiger Gaszufuhr entstehen Blasen mit begrenzter Größenvarianz und steigen meist gleichmäßig in der Flüssigkeit auf. Mit steigendem Gaseintrag entstehen breitere Blasengrößenspektren, wobei größere Blasen einen stärkeren Auftrieb erfahren als kleinere. Durch die unterschiedlichen Aufstiegsgeschwindigkeiten kommt es zu Unterschieden der Verweilzeit der Gases und zu einer inhomogen Gasverteilung in der Säule. Mit weiter steigendem Gaseintrag wird diese Charakteristik verstärkt und die durch die Begasung induzierte Hydrodynamik in der Blasensäule erhält turbulenten Charakter. Mit einem sehr hohen Gasgehalt kann vor allem bei geringen Säulenabmessungen der Fall auftreten, dass die Größe der Gaseinschlüsse den Querschnitt ausfüllen, wodurch ein Regime der Kolbenblasenströmung auftritt.

Größere Blasen steigen aufgrund ihres höheren Auftriebes und radiusbezogen geringeren Reibungskoeffizienten schneller auf, wobei sie sich in der Rohrmitte aufkonzentrieren. Sie zeigen aufgrund ihrer leichteren Verformbarkeit im Gegensatz zu kleineren Blasen während ihres Aufstieges in der Flüssigkeit oft ausgeprägte, unregelmäßige Zick-Zack- Bewegungsmuster. Durch unterschiedliche Aufstiegsbewegungsmuster charakterisiert, werden verschie-

dene Blasen (und Blasenansammlungen) auf unterschiedliche Weise von der umgebenen Flüssigkeit umspült. Insbesondere die Ansammlung in Schwärmen führt bereits bei Gasgehalten über 5% zu einer starken Änderung und Dispersion der Verweilzeiten der Gasphase im Reaktor und beeinflusst stark die Blasengrößenverteilung und den integralen Gesamtgasgehalt der Blasensäule [Schlüter et al. 2001a]. Insofern stehen das Gas/Flüssig- Verhältnis, die Phasenaustauschfläche, die Verweilzeit des Gases und wichtige hydrodynamische oder anderweitig für die chemische Umsetzung relevante Parameter in einer direkten oder indirekten Abhängigkeit zur raumzeitlichen Gasverteilung im Reaktor, d. h. zu den Blasengrößen, Blasenformen, Blasenbewegungen und Blasengrößenverteilungen [Deshpande et al. 1995, Camarasa et al. 1999, Bouaifi et al. 2001]. Überlagernde Einflüsse des Systemdruckes, der Temperatur, der Viskosität und der chemischen Zusammensetzung des Reaktorinhaltes sowie des vorliegenden Flussregime müssen dabei stets in Kombination mit berücksichtigt werden [Kantak et al. 1995, Stegmann et al. 1996, Schäfer et al. 2002]. Trotz des sehr simplen Aufbauprinzips entstehen in einer Blasensäule sehr komplexe Abhängigkeiten im Rahmen einer sehr reichhaltigen und variablen Hydrodynamik, wodurch für viele Fragestellungen eine recht aufwendige, Charakterisierung dieses Reaktortyps erforderlich wird [Deckwer 1985].

Eine pragmatische Klassifizierung der charakteristischen Hydrodynamik in Blasensäulen lässt sich aufgrund der Aufstiegsregime der Blasen in der Säule treffen [Zahradnik et al. 1997]. Bei geringem Gaseintrag treten wenige und geringe Blasen- Blasen- Wechselwirkungen auf. Koaleszenzraten und der Energieeintrag in die Blasensäule bleiben in diesem Bereich vergleichsweise gering. Als Folge langsamer Gaszufuhr variieren die Größen der Gaseinschlüsse nur wenig und die Blasen steigen mit ähnlicher und konstanter Geschwindigkeit gleichmäßig in der Säule auf, wodurch Verwirbelungen und laterale Vermischungseffekte verhältnismäßig gering bleiben [Hong et al. 1984]. Die beim Blasenauftstieg mittransportierte Flüssigkeit kann dabei in den genügend breiten Zwischenräumen der Gaseinschlüssen ablaufen. Bei höherem Gaseintrag geht dieses homogene Blasenauftstiegsregime in ein heterogenes Regime über, bei dem aufgrund der Entstehung ungleichmäßig großer Blasen bei höheren Zuflussgeschwindigkeiten mit hohem Energieeintrag, Blasenkoaleszenzen und Blasenabschnürungen ungleichmäßig große, interagierende Blasen aufsteigen und nebenher makroskopisch starke, konvektivmischende Strömungen und räumlich inhomogene Phasenverteilungen verursachen [Deckwer 1985, Deshpande et al. 1995]. Die mittleren Blasengrößen und Blasengrößenverteilungen weichen dabei in der Regel stark von den initial gebildeten Werten ab. Oft etablieren sich im heterogenen Regime bimodale Blasengrößenverteilungsspektren mit zwei ausgeprägten Häufigkeitsmaxima der Blasengröße. Bei sehr hohem Gaseintrag wird schließlich im Zweiphasenmedium ein turbulenter Schaumfluss oder ein Kolbenflussregime ausgebildet, die beide durch einen hohen Gasgehalt, jedoch unterschiedliche Rückvermischungsgrade gekennzeichnet sind [Smith et al. 1996, Camarasa et al. 1999, Bouaifi et al. 2001].

Die im obigen Text angedeutete Komplexität des dynamischen Zweiphasensystems in Blasensäulen macht eine individuelle Beschreibung auf der Ebene von Einzelblasen unmöglich und verlangt nach einer Globalisierung der Parameter. Andererseits sind es aber gerade auch lokale Parameter, wie der hydrodynamische Nachlauf umströmter Blasen, die entscheidenden Einfluss auf Transport- und Mischungsprozesse ausüben [Schlüter et al. 2001b]. In dieser offensichtlichen Ambivalenz liegt ein Großteil der Schwierigkeiten bei der Charakterisierung strömender und reagierender Blasensysteme begründet.

Während in einer breiten Verteilung die Großblasen den Hauptteil des Gasvolumens beinhalten, bieten die kleinen Blasen den Großteil der Phasengrenzfläche an [Burns et al. 1997]. Ein effizienter Massentransport durch kleine Blasen steht damit u. U. einem zu geringen Inhalt gegenüber, wohingegen durch Großblasen im Zeitrahmen der Verweildauer im Reaktor der notwendige Stofftransport nicht erreicht werden kann. Andererseits treten aber bei kleineren Blasen, wie sie oft für die Schaffung einer großen Phasenaustauschfläche angestrebt

werden [Krishna et al. 2000] wiederum häufig kleinere Stofftransportraten auf, weil die zunehmende Beweglichkeit der Oberfläche größerer Blasen, z. B. durch eine Erhöhung des Turbulenzgrades in der Lösung oder durch Variationen des Bedeckungsgrades der formveränderlichen Phasengrenze mit oberflächenaktiven Substanzen, den Stoffaustausch deutlich fördern kann [Deckwer 1985]. Für eine Reaktorgeometrie/Stoffaustausch- Optimierung wäre insgesamt eine enge bzw. kontrollierbare Größenverteilung der erzeugten Gasblasen nutzbringend, damit die bei der Begasung entstehenden Blasengrößen optimal an das unmittelbare Problem angepasst werden können.

2.5.7.3 Stofftransport und Reaktionsgeschehen im segmentierten Kolbenfluss

Während in Blasensäulen des einfachen Typs in eine stehende Flüssigkeit kontinuierlich und unter globaler Rückvermischung der flüssigen Phase Gas in Form von aufsteigenden Blasen eingetragen wird und zu einer komplizierten Hydrodynamik führt, sollen im Folgenden nun gleichgerichtet strömende Gas/Flüssig- Blasensysteme analysiert werden. Die Art der Strömungsführung hat entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Rückvermischung innerhalb des Zweiphasenmediums, was sich signifikant auf die Selektivität und Umsatzrate einer implementierten Reaktion auswirken kann. Dabei sind es insbesondere partielle chemische Umsetzungen, die mit höherer Selektivität von einer geringeren Rückvermischungsrate profitieren [Romaneinen et al. 1992].

Chemische Reaktionen im Kolbenflussregime sind – auch in kleineren Gefäßabmessungen – bereits intensiv untersucht worden. Dies liegt daran, dass diese Form des Zweiphasenflusses in Monolithreaktoren, beispielsweise für wandkatalysierte Umsetzungen, zum Einsatz gelangen. Diese Art von Reaktoren bestehen aus einer Vielzahl einheitlicher, paralleler, gerader und nicht miteinander verbundener Kanäle mit oft rechteckigem Querschnitt im Bereich von mehreren Mikrometern bis hin zu einigen wenigen Millimetern und dienen der Realisation transportlimitierter, chemischer Reaktionen, die im Wandkontakt zu einem Katalysator durchgeführt werden [Thulasidas et al. 1997, 1999]. Monolithreaktoren sind eine gute Alternative für Schlamm- oder Sickerreaktoren, weil sie in effizienter Weise kurze Diffusionswege zum Katalysator mit der Effizienz des Phasentransfers von kapillaren Blasensystemen bei nur geringem Energiebedarf kombinieren. Die meist offene Bauweise dieser Reaktoren sorgt trotz kleiner Kanaldurchmesser für vergleichsweise geringe Systemdrücke [Kreutzer et al. 2001, Nijhuis et al. 2001]. Besondere Kanalformen ermöglichen über weite Bereiche eine variable Anpassung an Betriebsbedingungen und erlauben sogar den Gegenstrombetrieb dieser Reaktorform [Lebens et al. 1999, Heibel et al. 2001].

Das segmentierte Kolbenflussregime von Gas und Flüssigkeit besitzt technisch sehr interessante Eigenschaften, findet zur Reduktion der axialen Dispersion in der Analytik Anwendung [Edwards et al. 1999] und erweist sich zur Steigerung von Wärme- und Massentransportleistungen als sehr effizient [Thulasidas et al. 1997, 1999]. Dabei muss die segmentiert dispergierte Gasphase nicht unbedingt als eine aktive, d. h. an Transportprozessen beteiligte, Komponente darstellen, sondern kann auch lediglich genutzt werden, um den Stoffaustausch zwischen Flüssigkeitssegmenten zu hemmen oder um unterschiedliche Fluide voneinander zu trennen [Facchin et al. 1995]. In umgekehrter Weise können aber genauso gut die Flüssigkeitssegmente verwendet werden, um z. B. Segmente unterschiedlicher Gase für analytische Zwecke voneinander zu separieren [da Silva et al. 1999]. Vorteilhaft erweist sich, dass Kolbenströmungen in der Regel keine ausgeprägten „Totzonen“ aufweisen, wie sie bei anderen Strömungsformen häufig auftreten.

Segmentierung von Gas- und Flüssigkeitsvolumina

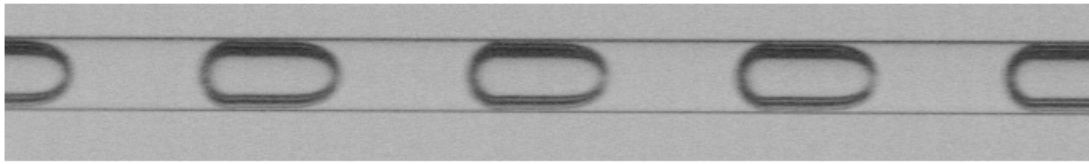


Abbildung 2.5.7.3 – 1: Das Regime der Kolbenblasenströmung (vgl. Abschnitt 2.4.3.3) weist aus hydrodynamischer und verfahrenstechnischer Sicht einige ungewöhnliche und sehr interessante Charakteristika auf. Der segmentierte Fluss von Gas- und Flüssigkeitseinschlüssen stellt für den Phasentransfer chemischer Spezies eine hohe Austauschfläche zur Verfügung und separiert effektiv Segmente der einzelnen Phasen. Darüber hinaus zeigt das dispergierte Zweiphasenmedium Wärmetransporteigenschaften, (Anm. z. B. relevant für die Kühlung von Mikrosystemen), wie sie von beiden Einzelphasen nicht zu erwarten sind.

In Monolithreaktoren strömen Gas/Flüssig- Dispersionen aufgrund der Kanalabmessungen, der meist gleichgerichteten Strömungsrichtung der Phasen sowie der üblicherweise gewählten Durchflussgeschwindigkeitsbereiche in den meisten Fällen im Regime des Kolbenflusses [Nijhuis et al. 2001]. Mit dieser Art der kombinierten Reaktions- und Strömungsführung lassen sich mit Monolithreaktoren im Vergleich zu anderen Reaktoren höhere Umsatzraten und Selektivitäten erreichen [Kaptajin et al. 2001]. Ein Hauptproblem bei der Berechnung und Reaktionsführung in Monolithreaktoren ist die bereits mehrfach diskutierte Problematik der parallelen Strömungsführung durch eine Vielzahl kleinerer Kanäle (siehe dazu Abschnitt 2.4.3.5), die zu recht starken Abweichungen der Durchsatzmengen durch die einzelnen Kanäle, zu Umverteilungen der Gaseinschlüsse und damit zu stark unterschiedlichen Dispersionszusammensetzungen in den einzelnen Kanälen führt [Bercic 2001].

Selbstverständlich sind in Monolithreaktoren die Massentransfervorgänge an den Gas/Flüssig- und Flüssig/Fest –Grenzflächen (unter Berücksichtigung der chemischen Umsetzungen an den katalytisch wirkenden Gefäßwänden) nicht voneinander unabhängig zu betrachten [Kreutzer et al. 2001]. Insofern stellen die für diese Arbeit relevante Situationen von unkatalysiert ablaufenden Gas/Flüssig- Reaktionen eine enorme Vereinfachung dar, weil lediglich der Massentransfer über eine Art der Grenzschicht relevant ist.

Die Phasenaustauschfläche, d. h. die Blasenoberfläche, von Taylor- Blasen wird für die Massentransfermodelle oft über die Oberfläche von Rotationskörpern um die Rohrachse berechnet [Elperin et al. 1998]. Der Hauptteil des Massentransfers erfolgt jedoch im Kopf- und im Nachlaufbereich der Taylor- Blase, während der Beitrag des dünnen, wandhaftenden Flüssigkeitsfilm zu vernachlässigen ist. Ersteres mag daran liegen, dass bei der Umspülung die Flüssigkeit vor dem Einfließen in den Lamellenbereich und während des schnellen Passierens bereits mit der übertretenden Komponente stark vorgesättigt ist [Bercic et al. 1997]. In der Konsequenz sichern kurze Taylor- Blasen einen effizienten Massentransfer aus der Gasphase in die Flüssigkeitssegmente [Kreutzer et al. 2001]. Die mit lokal sehr unterschiedlicher Effizienz ablaufende Charakteristik muss bei einer Kalkulation des Massentransfers über die Größe der Phasenaustauschfläche mit berücksichtigt werden. Dieses vernachlässigend, kommen Modellrechnungen zu dem Schluss, dass der Hauptteil des Stofftransfers durch den dünnen Flüssigkeitsmantel an der Gefäßwandung erfolgt [Irandoost et al. 1989], was jedoch höchstens für sehr geringe Stofftransportkoeffizienzen bzw. den Transport von Gasteilchen an eine katalytisch wirkende Gefäßwand sinnvoll erscheint [Bercic 2001].

Reaktionsgeschehen um ruhende Taylor-Blasen

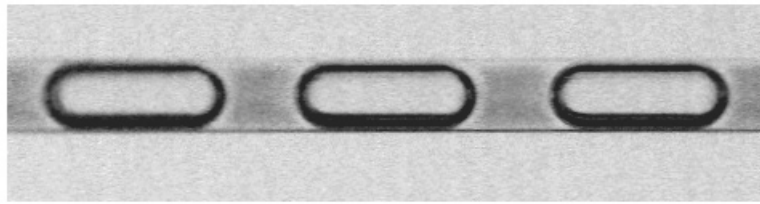


Abbildung 2.5.7.3–2: Der Massentransfer durch die Phasengrenzregion bei Taylor-Blasen findet, wie auch bei anderen fluiden Zweiphasensystemen, durch Diffusion statt. Die schmale Flüssigkeitsschicht, welche die Gasblasen von der Gefäßwandung trennt, ist infolgedessen schnell gesättigt, während in den Flüssigkeitssegmenten die aus der Gasphase stammende Komponente auf Basis von Diffusionsvorgängen nur langsam in die Kernbereiche vordringen kann. Konvektive Strömungen innerhalb der Flüssigkeit (vgl. Abbildung 2.5.7.3–3) unterstützen die Homogenisierung der flüssigen Phase und tragen so zum Reaktionsablauf bei.

Dennoch spielt auch für den hier untersuchten Fall des Massentransfer zwischen den fluiden Phasen (auch ohne eine katalytische Aktivität der Wand) die Schichtdicke der ummantelnden Flüssigkeitsschicht eine wesentliche Rolle, da die Effizienz der Umströmung und damit der axiale Flüssigkeitsaustausch zwischen den Segmenten sowie die Etablierung entsprechender Strömungsregime, für die Umwälzung und Durchmischung innerhalb der Flüssigkeitsabschnitte verantwortlich ist [Thulasidas et al. 1997]. So stellt es sich heraus, dass die axiale Dispersion für geringe Blasengeschwindigkeiten größer ausfällt als für hohe. Dieses könnte zunächst verwundern, ist jedoch letztlich leicht zu erklären, da Taylor-Blasen in langsamer Lineargeschwindigkeit der Flüssigkeit nur eine schmale Schicht für die Umspülung zur Verfügung stellen und umgekehrt höhere Blasengeschwindigkeiten durch eine Verjüngung der Gaseinschlüsse im Strömungrohr die Umspülung der Blasen fördern [Thulasidas et al. 1999].

Umströmung von Taylor-Blasen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten



Zeichnung 2.5.7.3–3: Allgemein bewegt sich im Regime der Kolbenströmung die Gasphase im Mittel schneller als die umgebende Flüssigkeit. Die Effizienz der Flüssigkeitsumspülung von Taylor-Blasen wird durch die Rohrabmessungen, die Lineargeschwindigkeit der Strömung sowie die Eigenschaften des Zweiphasenmediums, aus denen z. B. Viskosität und die Blasenformen resultieren, festgelegt (vgl. Abschnitt 2.4.3.3). Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der Zweiphasenströmung und mit einer Verbreiterung der blasenummantelnden Randschicht der Flüssigkeit nimmt die Effizienz der Umspülung der Taylor-Blasen zu.

Für den Massentransport im Kolbenflussregime sind das Strömungsgeschehen und die Durchmischung der zwischen den Blasen eingeschlossenen Flüssigkeitssegmente von großer Relevanz. In Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser, der Rohrform und der Relativgeschwindigkeit der Phasen determiniert u. a. die Verformbarkeit und die Position der Blasen die Hydrodynamik im Strömungskanal. Dabei werden laminare Strömungsmuster und toroidale Wirbelbildung beobachtet, die zu unterschiedlich effizienten Konzentrationsausgleich im Kernbereich der flüssigen Phase führen [Thulasidas et al. 1997, Kapteijn et al. 2001].

Konvektive Durchmischung in einem Flüssigkeitssegment

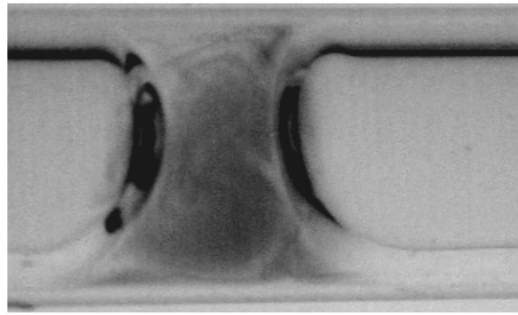


Abbildung 2.5.7.3 – 4: Durch eine effiziente Umspülung strömender Taylor-Blasen können in der Flüssigkeit hydrodynamische Konvektionen beobachtet werden. Die Durchmischung und Homogenisierung der durch die Kolbenblasen separierten Flüssigkeitssegmente wird durch die seitliche Umströmung der Gaseinschlüsse – in Abhängigkeit von den jeweiligen Strömungsverhältnissen – deutlich gefördert. Die vorliegende Abbildung visualisiert die Ausbildung charakteristischer Konvektionsmuster durch die Entfärbung einer Farbstofflösung aufgrund einer chemischen Reaktion während der Zweiphasenströmung in einem Glasrohr.

Die Charakteristik und die Effizienz des Massentransports in strömenden Zweiphasensystemen stehen in der Regel in einer starken Abhängigkeit zum Strömungsmuster, in welchem das Zweiphasenmedium sich befindet. Während im Kolbenflussregime Nicht-Newtonscher Polymerlösungen eine inverse Abhängigkeit der Massentransferleistung von der Polymerkonzentration (und damit von der Viskoplastizität des Fluides) festgestellt werden kann, ist diese im Falle der Schaumströmung von der Polymerkonzentration unbeeinflusst. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, dass sich die Auswirkungen der stärkeren Turbulenz und Vermischung gegenüber dem Abfall der zur Verfügung stehenden Austauschfläche etwa ausgleichen [Luo et al. 1997]. Allgemein sind Trends von Messdaten zum Massentransfer in strömenden Zweiphasensystemen meist sehr komplex und schwierig zu interpretieren. Erschwerend kommt oft hinzu, dass unterschiedliche Publikationen unterschiedliche Ergebnisse referieren [Luo et al. 1997]. Darüber hinaus greifen die meisten Studien jeweils einzelne Aspekte heraus, wohingegen nur wenige Arbeiten existieren, in denen eine Vielzahl von Größen zur Vergleichbarkeit und Charakterisierung an nur einem Versuchsaufbau gewonnen worden ist [Bercic et al. 1997, Bouaifi et al. 2001, Schäfer et al. 2002].

In der Literatur zur Beschreibung des Reaktionsgeschehens im segmentierten Taylorblasenfluss wird davon ausgegangen, dass die chemische Reaktion vornehmlich in diesem Strömungsregime durchgeführt werden soll. In Zusammenhang mit dieser Arbeit ist jedoch die Erzeugung eines reaktiven Kolbenflussregimes in einer Kapillare lediglich Mittel zum Zweck, um monodisperse Schäume herzustellen. Folglich war es Ziel, durch die Konstruktion des Mischers die Verweilzeit des Zweiphasenmediums in diesem Strömungszustand möglichst gering zu halten. Im Gegensatz zu einem in der Literatur als „Horizontal-Blasenzug-Reaktor“ beschriebener Versuchsaufbau [Swartz et al. 1997], mit dem die Absorption von Formaldehyd in Wasser untersucht worden ist und welcher mit den in dieser Arbeit eingesetzten statischen Kapillarmischern eine ähnliche Bauart und z. T. ähnliche Abmessungen aufweist, liegen die maximalen Verweilzeiten in dieser Arbeit weit unterhalb dem dort realisierten Sekundenbereich und werden gleichzeitig Blasenbildungsfrequenzen weit oberhalb von 10 bis 25 Hz realisiert. Insbesondere sind in beiden Arbeiten die Zielstellung des Aufbaus und die Ausrichtung der Experimente grundlegend verschieden. Wie bereits in der Literaturrecherche zur Blasenbildung an und in Kapillaren (vgl. Abschnitt 2.3) festgestellt wurde, ist auch bei diesen Experimenten explizit mit einem sofortig koaleszierenden Medium gearbeitet worden, welches durch den unmittelbaren Zerfall am Reaktorauslass die Analytik der austretenden Gasphase ermöglichen sollte. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit steht die Reaktionsführung in einem Schaum im Vordergrund, auf dessen theoretische Grundlagen im Folgenden eingegangen werden soll.

2. 5. 7. 4 Stofftransport und Reaktionsgeschehen im Schaum

Die Durchführung chemischer Reaktionen zwischen Gas und Flüssigkeit setzt voraus, dass – je nach angestrebten Bedingungen – der Phasenkontakt und die interne Durchmischung der unterschiedlichen fluiden Medien aus verfahrenstechnischer Sicht optimiert werden sollte. Dabei gelangt, ausgehend von unterschiedlichen Strategien, z. B. dem kontinuierlichen Begasen in einem Blasensäulenreaktor oder dem kontinuierlicher Flüssigkeitseintrag in einem Sprühreaktor, eine Vielzahl von Techniken zur Dispersion der beiden Phasen zum Einsatz. Wenn verfahrenstechnische Prozesse mit Schäumen durchgeführt werden, geschieht dies meist in Schaumbettreaktoren, die volumenbezogen eine große Phasenaustauschfläche bei relativ langer Kontaktzeit ermöglichen [Biwas et al. 1981].

Nicht in jedem Fall ist ein kontinuierlicher Gaseintrag wünschenswert für die Durchführung einer chemischen Reaktion, weil dabei bereits aus Kontinuitätsgründen eine Relativbewegung der Phasen induziert werden muss, welche zu Rückmischungsprozesse in der flüssigen Phase führt. Das Auftreten und die Effizienz von Rückvermischung hat in der Regel deutlichen Einfluss auf die Kinetik (komplexer) chemischer Reaktionen, insbesondere, wenn mehrere, parallel ablaufende Reaktionspfade möglich sind [Levenspiel 1972, Baerns et al. 1992]. Dabei auftretende Selektivitätsunterschiede sind an der Ausbeute und Produktverteilung der Gesamtreaktion beteiligt. Da eine technische Reaktionsführung in den meisten Fällen auf eine möglichst hohe Ausbeute der Hauptproduktes oder aber auch bestimmter Nebenprodukte ausgelegt wird, kann eine effektive Rückvermischung für eine Reaktion gewünscht, für einen anderen Fall aber auch durchaus schädlich sein. Vom Standpunkt des Forschungsinteresses ist es deshalb zielführend, auch solche Systeme zu charakterisieren, die bisher aus praktischen Erwägungen u. U. heraus wenig untersucht worden sind.

Im Gegensatz zu Blasenströmungen, wo makroskopische Konvektionen der Umströmung der im Auftrieb befindlichen Blasen überlagert werden, sind in geschäumten Gas/Flüssig-Systemen die Flüssigkeitsschichtdicken zwar in der Regel irregulär, dennoch in der Regel so gering, dass in der flüssigen Phase maximal eine recht langsame Umspülung der Blasen durch eine laminare Strömung erfolgen kann.

Schäume erweisen sich als vorteilhaft, wenn eine hohe Absorption chemischer Spezies in der Phasengrenzflächenregion angestrebt wird. Sie werden daher für Flotationsprozesse eingesetzt, um in großer Konzentration oberflächenaktive Substanzen aus der flüssigen Phase an der Phasengrenze anzureichern und durch Abschöpfen des Schaumes diese von der Kernphase zu separieren. Vorrangig kommen bei diesen verfahrenstechnischen Prozessen vergleichsweise trockene, polyedrische Schäume zum Einsatz, da sie, auf das in ihnen enthaltene Flüssigkeitsvolumen bezogen, die größte Phasengrenzfläche darbieten und die gesamte flüssige Phase in nur geringer Schichtdicke existiert.

Der im Vergleich zur Blasensäule in einem Schaum über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhaltende Phasenkontakt steht einem diskontinuierlichen und ggf. einmaligem Gaseintrag entgegen, so dass Schäume für vergleichsweise langsame Absorptionsprozesse, die möglichst vollständig durchgeführt werden sollen, geeignet erscheinen. Da die Teilchendichte jedoch von Gasen um ein Vielfaches geringer ist, als die einer Flüssigkeit, sind auch hier trockene Schäume das Medium der Wahl für die Prozessführung derartiger Operationen.

Polyedrische Schäume treten aber auch deshalb in der Verfahrenstechnik oft auf, weil sie aufgrund der Natur der Prozesse, z. B. dem kontinuierlichen Begasen einer stehenden Flüssigkeit mit oberflächenaktiven Beigaben, schlichtweg als Begleiterscheinung entstehen. Der kontinuierliche Flüssigkeitsausfluss von oben nach unten und die Flüssigkeitszufuhr von unten nach oben führen in Kombination mit dem verzögerten Schaumzerfall zur Ausbildung von polyedrischen Schäumen oberhalb weniger Blasenschichten über der sich zur Drainageflüssigkeit meist scharf abgrenzenden Schaumschicht. In gasreichen Schäumen befindet sich der Hauptteil der Flüssigkeit des Schaumes in den lamellenverknüpfenden Plateau- Kanälen, die selbst ein in sich verknüpftes Netzwerk bilden, welches sich bei fortwährendem Gaseintrag aufwärts bewegt, während durch dieses hindurch Flüssigkeit nach unten ausfließt [Bhaskarwar et al. 1990]. Der ständige Volumenaustausch der hoch gesättigt ablaufenden Flüssigkeit aus dem Schaum mit der unterschichteten, flüssigen Phase macht diese Art der halbkontinuierlichen Prozessführung irregulär und damit für konzentrations- bzw. verweilzeitkontrollierte und damit selektive Prozesse unbrauchbar. Der Nutzwert beschränkt sich daher meist auf das Erreichen einer hohen Gesamteffizienz des Masseaustausch bzw. der Grenzflächenakkumulation bestimmter Stoffe.

dichte Blasenpackung in einem reaktiven Schaum

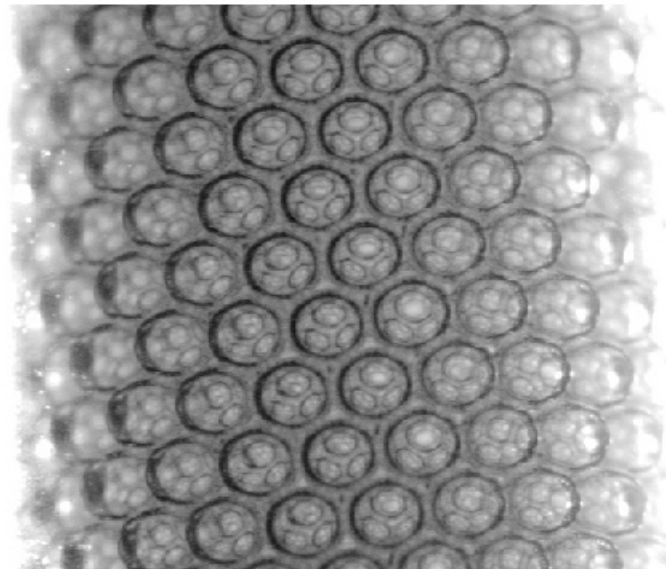


Abbildung 2.5.7.4 – 1: In einem reagierenden Schaum kann eine chemische Reaktion in jeder der beiden Phasen mit oder ohne die Beteiligung von Phasentransferprozessen stattfinden. Die räumliche Struktur eines reagierenden Schaumes ist für das Transportgeschehen innerhalb und zwischen den Phasen gleichermaßen mitbestimmend. Die Abbildung zeigt das Beispiel eines dispergierten Ozon/ Sauerstoff- Gasmisches in einer wässrigen Farbstofflösung, bei welchem die in der Dispersion vorliegende, in den Schaum eingeschlossene Ozonmenge den maximal erreichbaren Umsatzgrad der Farbstoffoxidation festlegt. Die kristallartig fixierte Struktur monodisperser Blasen lässt für die Umgebung jeder Blasen identische Reaktionsbedingungen erwarten, wobei die dichte Kugelpackung der Blasen die geringen Distanzen für den Stofftransport festlegt.

Für die Stöchiometrie chemischer Reaktionen zwischen Gas und Flüssigkeit muss berücksichtigt werden, dass die Stoffmengenichte in flüssiger Phase bei Normalbedingungen etwa um einen Faktor Tausend höher liegt, als in der Gasphase. Auf diese Weise wird der maximale Reaktionsumsatz bei einmaliger Phasendispersion prinzipiell begrenzt. Wird davon ausgegangen, dass der Molenbruch der Dispersion bei einem Gas: Flüssigkeits- Teilchenverhältnis von etwa 1 : 1.000 liegt, so wird offensichtlich, dass bei einem vollständigen Reaktionsumsatz einer äquimolaren Reaktion bei gleichen Phasenvolumina in der Flüssigkeit maximal eine Stoffmengenkonzentration von 1 mmol umgesetzt werden kann. Dieses zu umgehen, wird in aller Regel die flüssige Phase kontinuierlich begast (z. B. in Blasensäulen)

bzw. ein großer Gasüberschuss vorgelegt (z. B. in Sprühtürmen). Eine doppelphasig kontinuierliche Stoffzufuhr, wie sie in der Praxis ebenfalls häufig umgesetzt wird, bedeutet in diesem Zusammenhang aber auch notwendigerweise unterschiedliche Volumenströme von Gas und Flüssigkeit mit der Option des Abreagierens der Gasphase bzw. von Phasenseparation.

Das Reaktionsgeschehen in sehr trockenen Schäumen, in denen die gesamte Flüssigkeit fast ausschließlich in Polyederblasentrennschichten vorliegt, wird auf Basis von Filmmodellen beschrieben, in denen konvektive Transportprozesse vernachlässigt werden [Garg et al. 2000].

2. 5. 8 Zwischenfazit

Gase können verfahrenstechnisch auf drei verschiedene Weisen mit einer Flüssigkeit zum Stoffaustausch gebracht werden: dem Durchleiten beider Phasen als Kontinuum durch geeignete Aufbauten (z. B. Fallfilmreaktoren), dem Dispergieren der Flüssigkeit im Gas (z. B. in Sprühreaktoren) oder dem Zerteilen der Gasphase in einer Flüssigkeit (z. B. in einer Blasen säule). Die jeweiligen Verfahren unterscheiden sich durch die Größe der Phasenaustauschfläche, der Verweilzeit der Komponenten und insbesondere dem Mengenverhältnis der beiden Phasen [Robel et al. 1980]. Für einen hohen Gesamtumsatz wird in der Praxis in der Regel angestrebt, die beiden Ausgangsphasen mit möglichst großer Austauschfläche miteinander in Kontakt zu bringen. Um gleichzeitig möglichst einen reproduzierbaren und gleichförmigen Reaktionsablauf zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, im Falle der Dispersion einer der beiden Phasen auf eine gleichmäßige Verteilung im Raum und eine möglichst geringe Variationsbreite der Partikelgrößen der inneren Phase zu achten.

Aus stöchiometrischen Gründen ergibt sich, dass bei einmaliger Phasendispersion ein vergleichsweise hoher Gasgehalt für einen genügend großen Gesamtumsatz notwendig ist. Diese Problematik wird in der Praxis meist durch eine kontinuierlich Zuführung von wenigstens einer der beiden Phasen in das Reaktionssystem umgangen. Die Reaktionsführung in einem Schaum bietet durch den recht hohen Gasgehalt zumindest die Grundvoraussetzung für die Zufuhr genügender Eduktmengen. Aus verfahrenstechnischer Sicht finden Schäume für Zweiphasenreaktionen in der Praxis bewusst eher selten Anwendung, obgleich sie oft als Nebenprodukt im Prozess des kontinuierlichen Gaseintrages entstehen. In aller Regel sind Schäume verfahrenstechnisch schwierig in ihrer Stabilität und der zeitlichen Blasengrößenverteilung zu kontrollieren und werden nach Möglichkeit oft vermieden.

Monodisperse Schäume bieten durch die selbstorganisierte Agglomeration in kristallartige fixierte Blasenstrukturen eine neue Qualität der Dispersion, die es lohnt, sie auf ihre Praxis-tauglichkeit zu prüfen. Meist finden chemische Umsetzungen von Zweiphasenreaktionen innerhalb der flüssigen Phase statt, indem die Edukte aus der Gasphase in die Flüssigkeit übertreten. Die Reaktionszone beschränkt sich auf die Zwischenräume der Blasen, die im Falle monodisperser Schäume regelmäßig strukturiert vorliegt.

Die strukturversteifte Packung der Blasen einheitlicher Größe schafft insgesamt eine Situation mit homogenem Gasgehalt, mit hoher Zerfallsstabilität, und geringen Abständen zwischen den einzelnen Blasen. Die dichte Anordnung, die geringen Abstände und die regelmäßigen Versetzungen der Blasen behindern konvektive Prozesse innerhalb der Flüssigkeit und die allorts geringen Abstände zu einer Phasengrenze sichern so einen effektiven Stofftransport auf Grundlage von Diffusionsprozessen bei vergleichsweise geringen Schichtdicken.

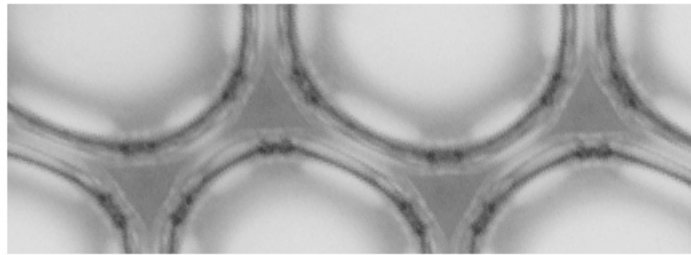
trigonale Zwischenräume zwischen Blasen

Abbildung 2.5.8 – 1: Chemische Reaktionen in der flüssigen Phase von Schäumen finden in der räumlichen Struktur der Blasenzwischenräume statt. Aufgrund der geringen Schichtdicken dominieren Diffusionsvorgänge das Transportgeschehen chemischer Spezies. Die Überlagerung von Stofftransportprozessen und chemischen Umsetzungen führt zu einer Kopplung des chemischen Reaktionsgeschehens an die räumliche Struktur der Zweiphasendispersion, d. h. des Schaumes. Hier gezeigt sind die trigonalen Zwischenräume und die Flüssigkeitslamellen zwischen benachbarten Blasen in einem reaktiven Schaum.

Aus der Summe dieser Gründe unterscheidet sich die Reaktionsführung in dieser Art von Zweiphasenmedien grundlegend von etablierten Methoden, z. B. in einer Blasensäule, und lässt prognostizieren, dass Ablauf, Geschwindigkeit und Nebenprodukte chemischer Umsetzungen unterschiedlich ausfallen werden. Insbesondere für partielle Umsetzungen steht zu erwarten, dass – je nach Situation – abweichende Produktverteilungen gebildet werden.

Monodisperse Schäume und Blasenpopulationen als Reaktionsmedien einzusetzen, wurde – im Gegensatz zur allgegenwärtigen (Anm. aus den Vereinfachungen resultierenden) Situation der Modellierung von Reaktionen in Zweiphasensystemen – bisher auf experimentellem Wege nicht untersucht, da geeignete Verfahren zur kontrollierten und reproduzierbaren Erzeugung dieser Systeme bisher fehlten.

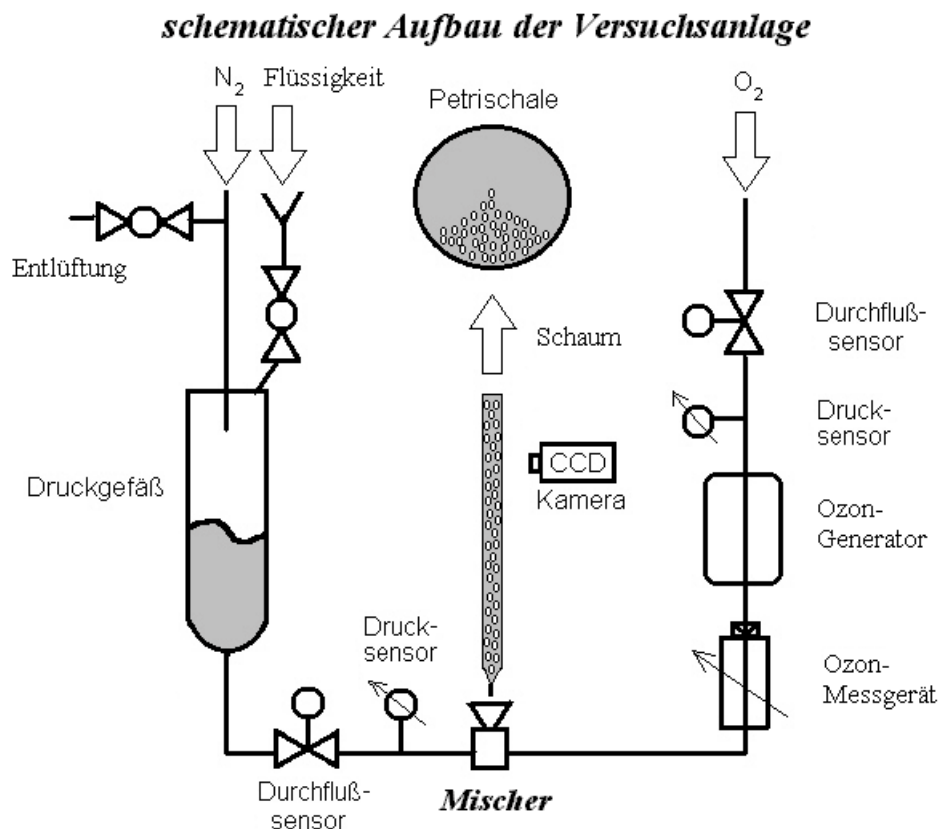
3 Praktischer Teil

Der praktische Teil der Arbeit stellt in Abschnitt 3.1 zunächst den experimentellen Aufbau vor und geht anschließend detaillierter auf einzelne Komponenten und die Grundlagen der jeweilig verwendeten Methodik ein. Besondere Aufmerksamkeit wird der Gewinnung sowie der rechnerunterstützten Auswertung von Bildinformationen über Schäume, Blasen und Blasenströmungen in begrenzenden Gefäßen gewidmet.

In Abschnitt 3.2 werden die durchgeführten Experimente vorgestellt und interpretiert. Basierend auf einfachen Annahmen wurden in diesem Zusammenhang einige simple Modellansätze entwickelt, um die experimentellen Beobachtungen zu stützen. Beispielsweise ist mit der Programmierung eines einfachen, dreidimensionalen Modells begonnen worden, welches auf Grundlage von kinetischen Reaktions- Diffusions- Gleichungen den Reaktionsablauf in einem strukturierten Zweiphasensystem beschreiben soll.

3.1 Experimenteller Aufbau

Für die Erzeugung monodisperser Schäume wurde ein experimenteller Aufbau entwickelt, der bestehend aus möglichst einfach konstruierten Komponenten ein kontinuierliches Dispergieren von Gas und Flüssigkeit ermöglicht.



Zeichnung 3.1 – 1: Die schematische Darstellung zeigt den Aufbau der experimentellen Anlage. Von zwei Seiten kommend werden die Zulaufströme von Gas und Flüssigkeit in einem Mischer dispergiert und verlassen diesen als Zweiphasenströmung in einer Kapillare. Die Triebkraft der Förderung beider Fluide ist die Beaufschlagung mit Druck aus Druckgasflaschen. Mit Massendurchflussreglern wird die Förderleistung eingestellt. Hierbei werden die Druck- und Durchflussdaten im Betrieb von Sensoren gemessen. Eine CCD-Kamera mit geeigneten Beleuchtungskomponenten erfasst die Bilddaten der entstehenden Dispersionen im Auslassstrom des Mixers bzw. der Blasen, die auf einer Petrischale aufgefangen werden. Mit Hilfe eines Ozonisators kann im Sauerstoffstrom der Gaszufuhr Ozon direkt und ohne Umbauten erzeugt und mit einem Spektrometer die Ozonkonzentration im Durchfluss gemessen werden.

Die Ergebnisse der Vorversuche ergaben, dass die Auswahl geeigneter Komponenten unter dem Gesichtspunkt einer möglichst pulsationsarmen Förderung von Gas- und Flüssigkeit durchgeführt werden muss. Das System besteht aus zwei getrennt regelbaren Zulaufzweigen, einer für den Gas- und einer für den Flüssigkeitsstrom, die in einem statischen Mischelement vereinigt werden. Zur pulsationsarmen Beschickung der Anlage mit Gas wird ein kontinuierlicher Sauerstoffstrom einer Druckgasflasche entnommen und über Drosselventile und einen thermischen Massendurchflussregler konstant eingeregelt. Die Flüssigkeit wird in einem 100 ml Vorratsgefäß vorgelegt und mit Druckgas beaufschlagt auf einen konstanten Vordruck gesetzt. Der Flüssigkeitsstrom wird mit einem thermischen Massendurchflussregler für Flüssigkeiten kontrolliert.

Die gesamte Anlage ist aus praktischen Gründen für einen maximalen Durchfluss von 10 ml/min Flüssigkeit ausgelegt und durch die Auswahl der Begleitkomponenten auf einen Betriebsdruck von 2 bar (Absolutdruck) begrenzt. Dem statischen Mischelement und dem Massendurchflussregler des Gasstromes sind ein Ozongenerator und ein Ozonmessgerät zwischengeschaltet. Der Ozongenerator ermöglicht es, im Sauerstoffstrom Ozon zu erzeugen, welches als reaktive Spezies für die späteren Experimente eingesetzt werden kann. Das Ozonmessgerät misst im Anschluss die Konzentration des Ozons im Trägergasstrom. Im ausgeschalteten Zustand verhalten sich beide Geräte als offene Durchflusssysteme mit nur geringem Druckabfall strömungstechnisch passiv. Hinter jedem Massendurchflussregler befindet sich ein Druckmessaufnehmer, mit dem der Systemdruck gemessen werden kann.

Foto der Anlage

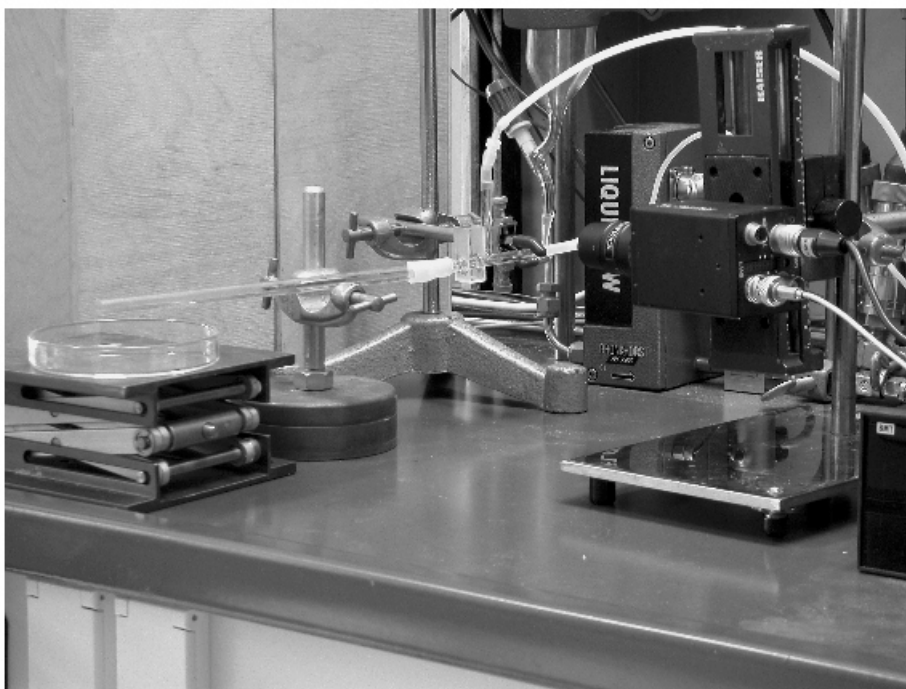


Abbildung 3.1 – 1: Die Abbildung zeigt Teile der experimentellen Versuchsvorrichtung, welche in Zeichnung 3.1. – 1 schematisch dargestellt worden ist. Im Zentrum des Bildes befindet sich das Mischelement kurz vor der Küvette, welche als optische Korrekturbox für den Ausgangskanal (vgl. 3.1.5.4) dient. Durch ein Glasrohr weitergeleitet fließt der entstandene Schaum auf eine Petrischale auf der rechten Seite des Bildes. Mit einer CCD-Kamera in der linken Bildhälfte lassen sich die relevanten Bildinformationen aufzeichnen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Beleuchtungsvorrichtungen entfernt. Im Hintergrund, nicht oder nur zum Teil dargestellt sind die Mess- und Regeleinrichtungen für Druck, Durchfluss und Ozonkonzentration sowie der Ozonisator und die Anbindung an die Messkarte und den Computer, die sich hinter der Trennwand befinden.

Die Messwertaufnahme erfolgt über eine A/D- Wandlerkarte mit dem Computer. Das Ergebnis des Dispersionsprozesses, die entstehenden Blasen bzw. der entstehende Schaum wird mit einer CCD- Videokamera dokumentiert.

Es war ein Ziel, alle verfügbaren Betriebs- und Messinformationen gemeinsam mit dem entstehenden Schaum bzw. den entstehenden Blasen zu dokumentieren. Die Aufgabe bestand darin, die Signale der Messsensoren für Druck und Durchfluss, die Vorgabegrößen für die Massendurchflussregler und – je nach Bedarf – einige weitere Größen zeitgleich mit den Aufnahmen der digitalen Kamera festzuhalten. Da es möglich war, alle relevanten Informationen auf dem Bildschirm eines Computers darzustellen, bot es sich an, den Bildschirminhalt in periodischen Abständen auslesen zu lassen und diesen als Graphikdatei zu speichern.

Auf diese Weise stehen sämtliche Betriebsdaten gemeinsam mit der Bildinformation für eine spätere Auswertung zur Verfügung. Ein speziell an diese Art der Datenaufnahme adaptiertes Programm wurde erstellt, mit welchem die in graphischer Form vorliegenden Zahlenwerte der Messgrößen in eine rechnerkompatible Tabellenstruktur überführt werden können.

Alternativ ist es möglich, die Messsignale der A/D- Wandlerkarte auch ohne Bildinformationen direkt in einer Tabellenform zu speichern. Die Kameraaufnahmen können dann mit höherer zeitlicher Auflösung (50 Hz) videographisch festgehalten werden. Dies würde allerdings zu Qualitätseinbußen der Einzelaufnahmen führen, weil derzeit übliche Videoformate das für die Abbildung beweglicher Objekte sehr vorteilhafte Progressive- Scan- Verfahren nicht unterstützen bzw. deutlich höhere Anforderungen an die Rechnerleistung gestellt werden müssten.

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus im Zusammenhang mit ihrer Funktion bzw. der Messmethode vorgestellt. Im Anschluss an die Beschreibung der verwendeten Chemikalien vor dem Hintergrund der technischen Relevanz und experimentellen Vorzüge ihrer Auswahl werden die Bildaufnahme von Schäumen und Blasen und die Analyse der gewonnenen Daten ausführlich diskutiert, da die photographische Erfassung und Auswertung relevanter Phänomene der Zweiphasenhydrodynamik neben der Entwicklung von Mischern zur Herstellung monodisperser Schäume aus experimenteller Sicht zu einem zentralen Bestandteil dieser Arbeit wurde.

3. 1. 1 Mikrokapillarmischer

Statische Mikromischer, d. h. mikrostrukturierte Einbauten ohne bewegliche Bauteile in Strömungskanäle für Fluide, werden konstruiert und eingesetzt, um in kontinuierlichem Fluss verschiedene Fluide effizient miteinander zu vermischen. Die gezielte Beeinflussung des Strömungsbildes durch mikrostrukturierte Einbauten soll die Geschwindigkeit und die Güte der Vermischung gegenüber herkömmlichen Methoden entscheidend verbessern. Beginnend mit kommerziell erhältlichen Mikromischern vom *Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH* (kurz: *IMM*) und der *mikroglas chemtech GmbH* (kurz: *Mikroglas*) wurde in dieser Arbeit die Eignung mikrofluidischer Mischer für die Herstellung monodisperser Schäume untersucht.

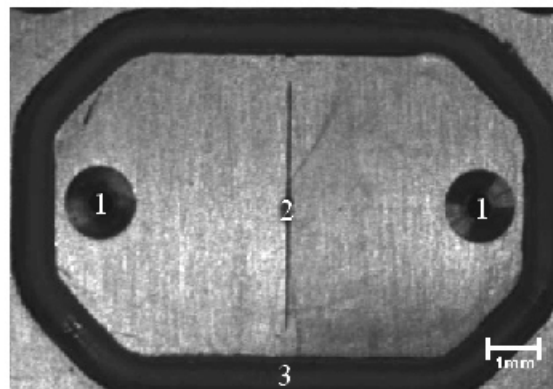
Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen über die Funktionsweise des *IMM*- Edelmischers und den physikalische Vorgängen, die der Blasenentstehung in mikrostrukturierten Bauteilen zugrunde liegen, wurden schließlich eigene Vorrichtungen zur Herstellung monodisperser Schäume entwickelt, mit Erfolg eingesetzt und im Rahmen der Möglichkeiten charakterisiert. Der folgende Abschnitt führt zunächst in die Konstruktion der verwendeten Mikromischer vom *IMM* und *Mikroglas* ein und beschreibt anschließend die Herstellung der in dieser Arbeit entwickelten Mikrokapillarmischer.

3. 1. 1. 1 IMM- Mikromischer

Der in der Startphase dieser Arbeit eingesetzte *IMM*- Mikromischer wurde konzipiert, um im Mikrometermaßstab einen multilamellaren Fluss der zu vermischenden Fluide zu erzeugen [Ehrfeld et al. 2000, Hardt et al. 2003]. Im Falle mischbarer Flüssigkeiten ist es das Ziel, die Prozesse des strömungsabhängigen Makromischens von denen des diffusionsgetriebenen Mikromischens zu separieren und durch die Optimierung des Strömungsmusters eine Effizienzverbesserung des gesamten Mischvorganges zu erreichen [Ehrfeld et al. 1999]. Für den Fall nicht mischbarer Flüssigkeiten konnte gezeigt werden, dass die gleichen Mischer geeignet sind, sehr feine Dispersionen mit sehr engen Verteilungen der Tropfengrößen zu erreichen [Haverkamp et al. 1999]. Die unter verschiedenen Gesichtspunkten erhöhte Effizienz des Mischens von Flüssigkeiten wurde genutzt, um Ausbeute, Selektivitäten und Geschwindigkeiten von Extraktionsprozessen [Benz et al. 2001] und chemischen Reaktionen in Flüssigkeiten [Ehrfeld et al. 1999, 2000, Jähnisch et al. 2000] deutlich zu verbessern. Hessel et al. konnten im Vorfeld diese Arbeit zeigen, dass es möglich ist, mit Hilfe des *IMM*- Mikromischers einen Fluss monodisperser Schaumblasen zu erzeugen, den sie als „Hexagon Flow“ bezeichneten [Hessel et al. 1998].

Der verwendete Mikromischer besteht aus einem Edelstahlgehäuse mit verschraubter Unterschale und einem Deckel, die gegenseitig durch einen O- Ring abgedichtet werden. Die Konstruktion des Deckels enthält zwei Einlässe und einen Auslass mit mikrostrukturiertem Auslassschlitz (vgl. Abbildung 3. 1. 1. 1–1).

Bodenansicht des Gehäusedeckels



- 1 - Einlassöffnung
- 2 - Auslassschlitz
- 3 - Dichtung

Abbildung 3. 1. 1. 1–1: Die Abbildung wirft einen Blick auf die Unterseite des Gehäusedeckels des Mikromischers vom *IMM*. Zu erkennen sind die beiden Öffnungen der Fluideinlässe, durch welche die Zuflussströme in die Mikrostruktur (Abbildung 3. 1. 1. 1–2) gelangen. In der Mitte befindet sich ein Auslassschlitz mit einer Breite von 60 μm , welcher sich auf der Gegenplatte über die gesamte Breite der Mikrostruktur erstreckt. Hinter dem Querschlitz verbirgt als Auslasskanal sich eine Konstruktion aus Bohrungen mit verschiedenen Durchmessern, die schematisch in Abbildung 3. 1. 1. 1–3 dargestellt ist. Ein O- Ring dient als Dichtung für die beiden Platten, welche durch vier Schrauben (Anm. hier nicht abgebildet) miteinander verschraubt werden.

Die Bodenschale beinhaltet das mikrostrukturierte Mischelement, welches aus einer Nickelschicht besteht, die nach einem LIGA- Verfahren (vgl. Abschnitt 2. 1. 4. 2) auf eine Kupferplatte aufgebracht wurde. Die Aussparungen der Mikrostruktur sind als Strömungskanäle für die durch die Deckeleinlässe eintretenden Fluide konzipiert (vgl. Abbildung 3. 1. 1. 1–2). Die Anordnung der Kanäle im Mischelement führt die Fluide in einer Interdigitalstruktur zusammen. Die wellige Konstruktion der mikrostrukturierten Kanäle und Stege dient dabei der Erhöhung der mechanischen Stabilität des dünnwandig erhabenen Materials. Die beiden Zufuhrkanäle enden jeweils auf der gegenüberliegenden Seite der Interdigitalstruktur, sodass die von beiden Seiten her eintretenden Fluide den Mischer nur durch den Auslassschlitz, wel-

cher vertikal zur Strukturebene steht, verlassen können. Die Anzahl der mikrostrukturierten Kanäle und die Kanalbreiten variieren bei verschiedenen Modellen an Mischelementen, die in die Unterschale eingesetzt werden können. Im hier untersuchten Fall bestand die Struktur aus 2×18 Kanälen mit jeweils $25 \mu\text{m}$ Kanalbreite bei einer Strukturtiefe von ca. $300 \mu\text{m}$. Im Betrieb des Mischers wird angenommen, dass beide Fluide nach dem Durchströmen der interdigitalen Mikrostruktur in einem polylamellar geschichteten Profil (Anm. für den hier betrachteten Fall 2×18 Schichten) durch den Auslassschlitz fließen [Ehrfeld et al. 2000]. Wegen der im Vergleich zu den Kanalweiten recht massiven Wandstärken der erhabenen Wälle (vgl. Abbildung 2. 1. 4. 1 – 1) muss bei der Ausbildung einer multilamellaren Schichtstruktur mit einer deutlichen Aufweitung der Breite der Fluidschichten gerechnet werden.

Mikrostruktur im IMM-Mikromischer

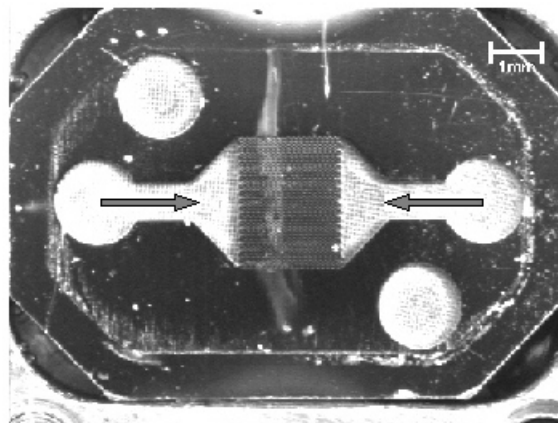


Abbildung 3. 1. 1 – 2: Von der Oberplatte kommend (Abbildung 3. 1. 1. 1 – 1) gelangen einströmende Fluide in die vertieften Bereiche der Bodenplatte. Das mikrostrukturierte Mischelement (Anm. Eine vergrößerte Darstellung bietet Abbildung 2. 1. 4. 1 – 1.) wurde konstruiert, um die beiden Fluidströme interdigital zu kontaktieren. Dafür greifen kammartig von beiden Seiten gewellte Kanäle (hier mit $25 \mu\text{m}$ Kanalbreite) ineinander, welche an ihren Enden geschlossen sind. Durch diese Konstruktion sollen die beiden Fluide nicht in den Zulauf des jeweilig anderen gelangen können, sondern den Mischer lediglich durch den Auslassschlitz im Gehäusedeckel verlassen. Die ungefähre Position des Schlitzes und der O- Ring- Dichtung lassen sich in der Abbildung an den Ablagerungen auf der Bodenplatte erkennen.

In Abschnitt 3. 2. 1. 1 wird ausführlich diskutiert, dass die stark plausibilisierenden Vorstellungen der hydrodynamischen Vorgänge im Mikromischer zumindest für den Fall des Dispergieren von Gas und Flüssigkeit verworfen werden müssen. (Anm. Auch für die Zusammenführung zweier Flüssigkeiten gibt es trotz stützender Aufnahmen im Glasmischer (Abschnitt 3. 1. 1. 2) Gründe, die starke Zweifel am Auftreten dieser Strömungsmuster zulassen, worauf an dieser Stelle jedoch nicht vertiefend eingegangen werden soll.) Relevant für das Auftreten von monodisperser Blasenbildung (vgl. 3. 2. 1. 1) bei der Vermengung von Gas und Flüssigkeit durch den IMM- Mikromischer scheint die Konstruktion des Auslasskanals im Gehäusedeckel zu sein, welche in Abbildung Zeichnung 3. 2. 1. 2 - 1 dargestellt wird.

3. 1. 1. 2 Mikroglas - Glasmischer

Von der *mikroglas chemtech GmbH* werden mikrofluidische Komponenten, beispielsweise Mikroreaktoren, Mikrowärmetauscher oder auch Mikromischer aus photostrukturierbarem *FORTURAN*- Glas (vgl. Abschnitt 2. 1. 4. 2) hergestellt [Freitag et al. 2000]. Ein großer Vorteil der Verwendung eines transparenten Materials liegt in der Möglichkeit, Strömungsmuster zu visualisieren und mit optischen Methoden zu dokumentieren [Hessel et al. 2003]. Ein weiterer Vorteil liegt in verbesserten Möglichkeiten zur Abdichtung der Mikrostrukturen, was die Fertigung quasi-zweidimensionaler Mischerstrukturen fördert.

Die Mikrostruktur des in dieser Arbeit verwendeten Glasmischers ist konstruiert, um die Zuströme zweier Fluide in 18 Teilströme zu zerlegen und an der Kontaktierungskante aufeinanderzutreffen zu lassen. Die Mikrokanäle mit einer Strukturbreite von $25\mu\text{m}$ sind im Gegensatz zum *IMM*-Mischer nicht gewellt, sondern verlaufen geradlinig. Anstelle eines Auslassschlitzes (Abbildung 3. 1. 1. 1–3) bewegen sich die vereinigten Fluidströme über eine Wegstrecke von ca. 2,5 cm in der ebenen Struktur des Mischers weiter, bevor sie diesen verlassen. Der Glasmischer wurde aus mehreren mikrostrukturierten Schichten gefertigt, die irreversibel miteinander verklebt wurden [Hessel et al. 2003]. Die beiden Einlässe und der Auslass wurden senkrecht zur Strukturebene angeflanscht. Wie in Abbildung 3. 1. 1. 2–1 zu erkennen, sind – im Gegensatz zum *IMM*-Mischer – die Fluidzuführungen nicht identisch. Nur eine der beiden Zuführungen ist symmetrisch aufgebaut, während die zweite deutlich unterschiedliche Wegstrecken vom Punkt der gemeinsamen Speisung durch den Einlass bis zum Ende des Multilamellarsystems aufweist. Folglich weichen die hydrodynamischen Bedingungen, selbst bei identischen Mikrokanälen, von Kanal zu Kanal voneinander ab. Weiterhin deuten mehrere Experimente darauf hin, dass im Auslasskanal die Deckelplatte u. U. leicht gewölbt aufliegt, wodurch folglich der Durchfluss in randständigen Kanälen gefördert wird. (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 3).

Mikrostruktur des Mikroglas-Glasmischers

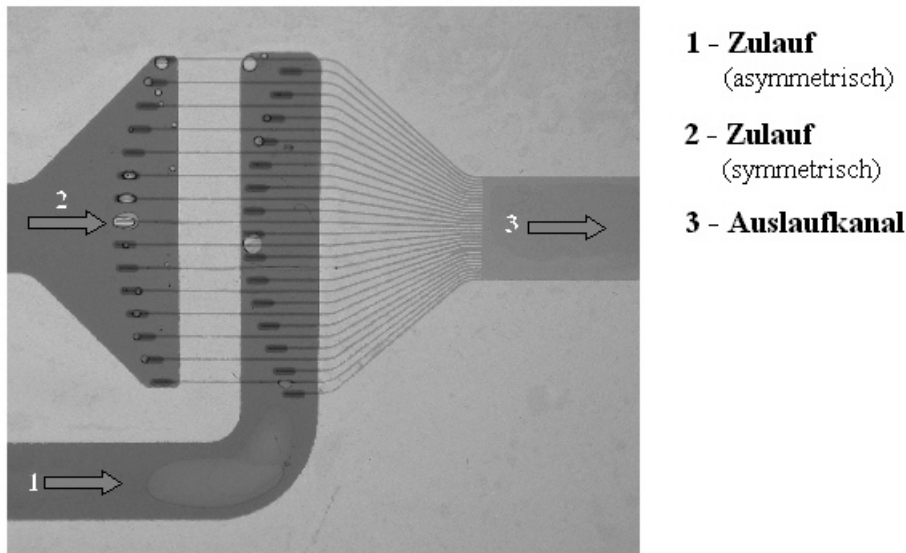


Abbildung 3. 1. 1. 2–1: Die zweischichtige Mikrostruktur (Anm. hell- und dunkel abgesetzt) des Glasmischers ist konzipiert, um zwei Fluide, die durch die beiden Zuläufe in den Mischer gelangen, in jeweils fünfzehn Teilströme in Mikrokanälen mit einer Breite von $25\mu\text{m}$ zu zerlegen und diese am Auslaufkanal in multilamellarer Schichtung aufeinander treffen zu lassen. Ziel ist es, mit diesem Mischer eine effektive Vereinigung der Fluidströme zu erreichen, die Mischzeiten verkürzt bzw. optimale Dispersionen erzeugt.

Der in dieser Arbeit verwendete Glasmischer wurde konstruiert, um nach einem ähnlichen Mischprinzip ähnliche multilamellare Strömungsmuster zu erzeugen, von denen angenommen wird, dass sie auch im *IMM*-Mikromischer auftreten [Pennemann 2002, Hessel et al. 2003]. Bei der Kontaktierung zweier nicht-mischbarer Flüssigkeiten können in dem Glasmischer bei der Tropfenentstehung entsprechende Muster visuell beobachtet werden, welche hydrodynamisch instabil sind und schließlich in Einzeltropfen zerfallen [Hardt et al. 2001, Pennemann 2002, Hessel et al. 2003, Stipp 2004]. Der Mechanismus der Tropfenbildung wird dabei auf die Rayleigh-Plateau-Instabilität zurückgeführt [Hardt et al. 2001, Stipp 2004]. Abschnitt 3. 2. 1. 3 dieser Arbeit wird in Übereinstimmung mit zeitgleichen Experimenten am *IMM* (Pennemann 2002) zeigen, dass mit dem Glasmischer – im Gegensatz zu den Erwartungen, die in ihn gesteckt wurden – eine monodisperse Blasenbildung, die mit dem Edelmischermischer möglich ist, nur in Ausnahmefällen bei sehr geringen Gaseinträgen erreicht werden kann.

3. 1. 1. 3 Konstruktion eigener Mischelemente

Die Konstruktionsidee verbindet zwei sich gegenseitig unterstützende Effekte, von denen jeweils für sich bekannt war, die Blasenbildungsfrequenz an einer Düsenöffnung deutlich zu erhöhen und bei vergleichbaren Durchflussgeschwindigkeiten deutliche kleineren Blasen zu erzeugen. Die räumliche Einschränkung des Blasenwachstums durch eine wachstumsbegrenzende Vorrichtung in der unmittelbaren Düsenumgebung [Bikerman et al. 1973] führt zu einem Abgleiten der entstehenden Blasen von der Öffnung und damit zu einem frühzeitigen Abriss, welcher durch eine geeignete Flüssigkeitsströmung zusätzlich unterstützt werden kann [Chuang et al. 1970]. Die Kombination dieser beiden Effekte gelingt in einem den Blasenwachstum räumlich beschränkenden Kanalsystem mit Abmessungen im Größenmaßstab der zu bildenden Blasen, bei dem der Blasenabriss von der Öffnung durch eine begleitende Flüssigkeitsströmung hervorgerufen wird. Hierbei ergibt sich im Auslasskanal, einen Blasenabriss unterstützend, eine Zweiphasenströmung mit Kolbenblasenregime. Am Mischerauslass wandelt sich mit der Verbreiterung des Strömungsquerschnittes auf ein Mehrfaches der Blasen durchmesser die Charakteristik des Strömungsregimes. Die austretenden Taylor-Blasen nehmen Kugelgestalt an und ordnen sich aufgrund ihrer einheitlichen Größe und der kapillaren Wechselwirkung in einen lockeren Kristallverband, in dem sie nun als Schaumblasen vorliegen. Die beim Austreten hervorgerufenen Druck- und (Anm. in der Konsequenz) Durchflussschwankungen am Mischerauslass können bei nicht zu großer Dämpfung durch eine lange Auslasskapillare auf den Bereich der Kontaktierungszone rückwirken und dort durch die hydrodynamische Rückkopplung (Anm. beispielsweise eine synchronisierende Taktung) die Ablösung einheitlicher Blasen zusätzlich unterstützen.

Es wurden zwei Arten von Mischelementen hergestellt, in denen die Dispersion der Phasen durch Einzelblasenbildung im Ausgangsrohr hervorgerufen wird und entweder durch eine gleichgerichtete bzw. eine rechtwinklige Anströmung der Zuflussströme erfolgt. Der Außendurchmesser des Ausgangsrohres ist in beiden Fällen hauptbestimmend für den Durchmesser der zu erwartenden Blasen. Der für die Konstruktion notwendige Grad der Miniaturisierung bei der Herstellung geeigneter Mischelemente sind handwerkliche Grenzen gesetzt bzw. beschränken sich an den zur Verfügung stehenden Konstruktionselementen. Zur Verfügung standen:

- (Standard): dünnwandige Glaskapillaren mit 0,7 mm und 1 mm Innendurchmesser,
- (verfügbar): dickwandige Glaskapillaren bis zu einem Innendurchmesser von 0,4 mm,
- (begrenzt): dünnwandige Glaskapillaren mit:
 - Innendurchmesser \varnothing 0,10 mm (Außendurchmesser \varnothing 0,65 mm),
 - Innendurchmesser \varnothing 0,15 mm (Außendurchmesser \varnothing 0,80 mm),
 - Innendurchmesser \varnothing 0,20 mm (Außendurchmesser \varnothing 0,95 mm).

Das Prinzip dieses Mischelements mit gleichgerichteter Anströmung basiert auf zwei ineinander gesteckten Kapillaren. Der innere Durchmesser der äußeren Kapillare bestimmt den zur Verfügung stehenden Raum für das Blasenwachstum und damit die Größenordnung der zu bildenden Blasen. Die innere Kapillare für die Begasung muss so konstruiert sein, dass sie mit der Spitze in die äußere Kapillare, aus der die Flüssigkeit einströmt, hineinreicht und dort fixiert werden kann. Dabei sollen der Durchmesser der Öffnung – und nach Möglichkeit auch die Form der Spitze – möglichst reproduzierbar sein. Zu diesem Zweck wurden die Kapillarspitzen beispielsweise aus beidseitig offenen Standardkapillaren (1,05 mm Außendurchmesser und 0,7 mm Innendurchmesser) mit Hilfe eines Flaming/Brown- Mikropipetten- Ziehgerätes [Shutter Instrument Company Model P-87] unter sehr definierten Bedingungen gezogen. Die Spitzenlänge, Spitzenhärte sowie die Innen- und Außendurchmesser der Öffnung können die verwendeten Komponenten (Kapillaren und Heizfilamente) und durch die Wahl der Betriebsbedingungen (Temperatur, Heizdauer, Kühlleistung, Zugkraft) leicht variiert werden [Brown

et al. 1977, Flaming et al. 1982]. Bei bestimmten Einstellungen kann die Kapillarspitze von der Maschine in mehr als einem Durchgang gezogen werden, welches – für die Verarbeitung oft günstig – zu einer harten Kernspitze mit einer weichen Vorderspitze führt.

verschiedene Formen reproduzierbar gezogener Kapillarspitzen

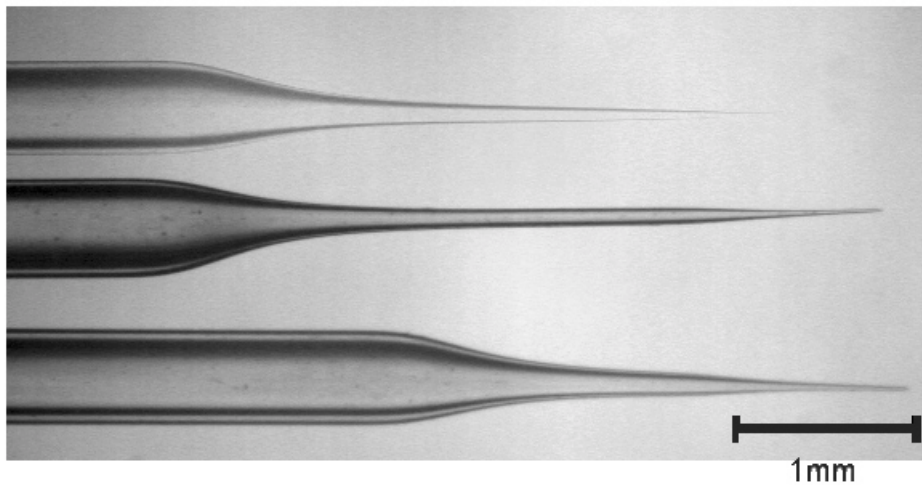


Abbildung 3.1.1.3–1: Mit Hilfe eines Mikropipetten- Ziehgerätes können Kapillarspitzen in definierter Weise gezogen und ausgeformt werden. Die Kontrolle des Temperatureintrages und der mechanischen Kraftbeanspruchung erlauben es, Glaskapillaren mit bestimmten Abmessungen und Spitzenformen zu reproduzieren.

Die gezogene Spitze wird an einem Übergang oder an einem anderen Bereich der Spitze mit einem Glasschneider ohne Bruchkanten abgeschnitten und unter dem Mikroskop vermessen. Als käufliche Alternative boten sich gewöhnliche Metallkanülen sowie spezielle Spritzenaufsätze aus einem flexiblen Plastik-Silikat-Werkstoff an, die mit Abmessungen von $\varnothing 20 \mu\text{m}$ (innen) und $90 \mu\text{m}$ (außen) bis $\varnothing 700 \mu\text{m}$ (innen) und $\varnothing 850 \mu\text{m}$ (außen) eingesetzt wurden. Die Vorteile liegen in der leichten Verfügbarkeit, den definierten Abmessungen und in der mechanischen Stabilität des Materials. Als nachteilig erweist sich der über die Gesamtlänge konstante Innendurchmesser, welcher im Betrieb bei dünnen Kapillaren sehr hohe Gegen drücke erzwingt, insbesondere sobald Flüssigkeit eindringen kann.

Zum Aufbau der Mischer dienten Glasrohlinge, die aus dickwandigen Glaskapillaren (außen $\varnothing 6 \text{ mm}$, innen $\varnothing 1 \text{ mm}$ bzw. $\varnothing 0,4 \text{ mm}$) durch eine seitliche Einbohrung mit einem Bohrdurchmesser von 1 mm gefertigt wurden. In diese Querbohrung der Rohlinge wurde eine Standardkapillare (außen $\varnothing 1 \text{ mm}$, innen $\varnothing 0,7 \text{ mm}$) für die Flüssigkeitszuführung eingeklebt, an welcher ein Schlauch entsprechender Stärke einfach zu befestigen ist. Zu beiden Seiten der Bohrung, einen Abstand frei lassend, wurde in der Rohrmittle des Rohlings bei Bedarf je eine entsprechende Glaskapillare eingeklebt, welche zur einen Seite – je nach den gewünschten Abmessungen – den späteren Auslasskanal des Mischers bildet, sowie zur anderen Seite als Führungskanal für die einzusetzende Innenkapillare diente. Unter Umständen erübrigt sich das Einsetzen auf der einen oder anderen Seite, wenn die Abmessungen des Auslasskanales oder die äußeren Abmessungen der Innenkapillare für die Gaszufuhr den Anforderungen bereits genügen.

Die Kapillarspitzen für die Gaszufuhr werden unter dem Mikroskop in Glaskapillaren mit bekanntem Innerdurchmesser eingeschoben und eingeklebt. Beim Zusammenbau ist zu beachten, dass die Spitze möglichst mittig sitzt und nur so weit in die äußere Kapillare hineinreicht, dass genügend Platz für den seitlichen Flüssigkeitsstrom verbleibt. In die Querbohrung des oben beschriebenen Rohlings wird eine weitere Kapillare als Anschluss für den Flüssigkeitszufluss eingeklebt. An die beiden Enden der Zuführungskapillaren können auf einfache Weise Schläuche angeschlossen werden, welche die Gas- und Flüssigkeitszufuhr durch die Versuchsanlage (vgl. Zeichnung 3.1.–1) ermöglichen.

Mikrokapillarmischer für Blasenabriss im Parallelstrom

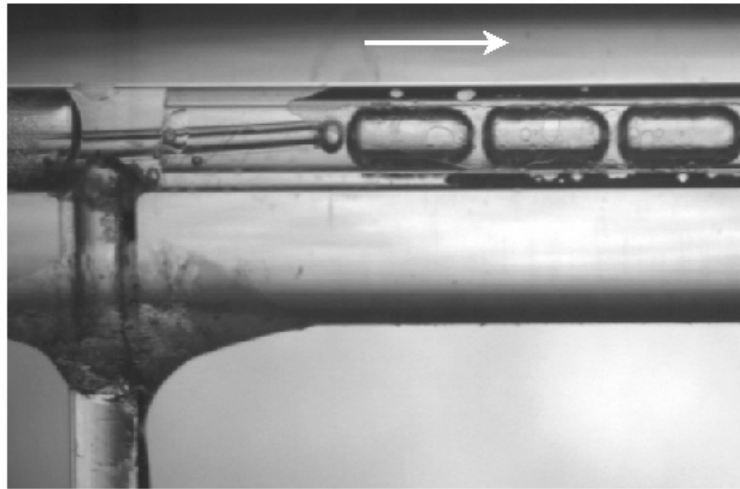


Abbildung 3.1.1.3–2: Die Abbildung zeigt die Konstruktion eines Mikrokapillarmischers, bei dem die Kontaktierung von Gas und Flüssigkeit im gleichgerichteten Parallelstrom erfolgt. Dargestellt ist ein relativ großer Mischer mit 0,7 mm Innendurchmesser der äußeren Kapillare, in dem die Blasen entstehen. Zu erkennen ist die seitlich eingelassene Zuführung für die Flüssigkeit und die von links kommende Kapillare für die Gaszufuhr, an dem die Blasen entstehen. Der Auslasskanal wird durch die von rechts in den umgebene Rohling eingelassene Kapillare gebildet, in der Gas und Flüssigkeit parallel strömen (Anm. im Durchflussverhältnis 5:1).

Die Prozesse im Mischelement und die den Mischerauslass passierende Zweiphasenströmung können mit der Kamera leicht beobachtet werden, weil der gesamte Mischer aus transparenten Materialien besteht. Der Mischerauslass kann zur Korrektur der optischen Verzerrungen in eine Küvette eingelassen werden, welche mit einer zum Glas brechzahlähnlichen Flüssigkeit befüllt wird (vgl. Abschnitt 3.1.5.4).

Die zweite Bauweise von Kapillarmischern führt die Zuströme von Gas und Flüssigkeit im Kreuzstrom aufeinander. Die prinzipiell einfachere und mechanisch stabilere Konstruktion scheiterte an den derzeitigen Möglichkeiten in der Präzision der Fertigung. Seitliche Einbohrungen in dickwandige Glaskapillaren konnten im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nur mit einem Bohrerdurchmesser von minimal 1 mm realisiert werden. Die kleinste, derzeit umgesetzte Variante besteht in der rechtwinkligen Verschmelzung dreier Glaskapillaren mit Innendurchmessern von 0,4 mm.

Mischelement für Kontaktierung im Kreuzstrom



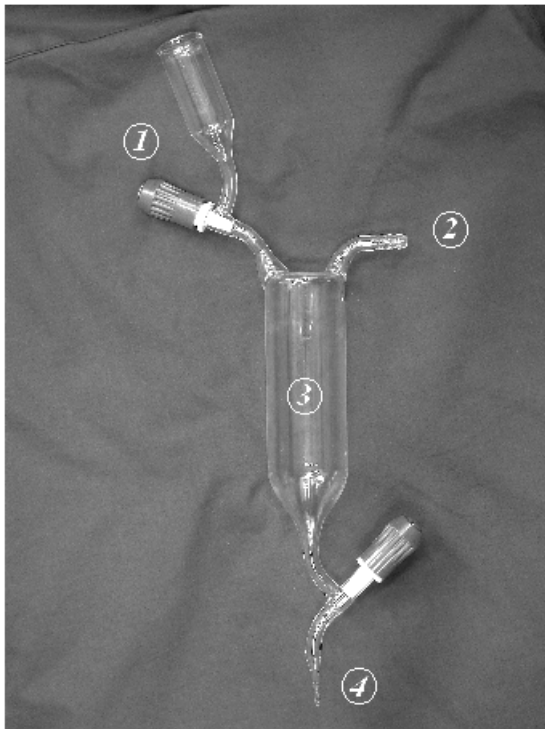
Abbildung 3.1.1.3–3: Die Abbildung zeigt einen Kapillarmischer, welcher die Zulaufströme von Gas und Flüssigkeit im Kreuzstrom vereinigt. Der Durchmesser der innen liegenden Kapillare beträgt hier 0,4 mm. Aufgrund der Wölbung des dickwandigen Glasrohres werden innen liegenden Strukturen optisch verzerrt dargestellt. Die Aufweitung der Kontaktzone ist durch die Herstellung bedingt. Trotzdem entstehen – in Abhängigkeit von den Durchflussbedingungen – mit hoher Frequenz Blasen identischer Größe.

Bei der Dispersion des Gasstromes im Flüssigkeitsstrom entstehen in den Kapillarmischern bei höheren Gasströmen Taylor-Blasen mit zunehmender Länge (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 6). Unter Berücksichtigung der Ausführungen in Abschnitt 2. 3 lässt sich prognostizieren, dass die Bildung kleinerer Blasen u. U. weiter optimiert werden kann, indem anstatt der bisherig zum Einsatz gelangten kreisrunden Öffnungen von Glaskapillaren Öffnungen aus geeignet benetzbaren Materialien mit kantigen Querschnitten und Austrittsenden verwendet werden (vgl. Abschnitt 2. 3. 7. 4. 3).

3. 1. 2 Druckgasgefäß für die Flüssigkeit

Während für den Gasstrom zwischen der Druckflasche und den Einbauten ein einfaches Rohr- und Schlauchsystem genügt, an deren Ende eine dünne Kapillare die Bedingungen für einen konstanten Volumenstrom sicherstellte, musste die Flüssigkeit in einem Vorratsgefäß unter Druck gesetzt werden.

Druckgefäß für die vorgelegte Flüssigkeit



**1 - Einfülltrichter
mit Absperrhahn**

**2 - Anschluss für die
Druckleitung**

3 - Vorratsvolumen

**4 - Auslaufspitze mit
Olive und Sperrhahn**

Abbildung 3. 1. 2 – 1: Das Gefäß für die Druckbeaufschlagung der Flüssigkeit besteht aus einer Vorratskammer mit einem Fassungsvermögen von ca. 100 ml, einer Öffnung mit Schlaucholive, an welcher ein Gasdruckschlauch zu befestigen ist, einer Zulauföffnung mit Trichter, welche durch einen Spindelhahn gesperrt werden kann und einem Auslauf an der Unterseite des konisch zulaufenden Gefäßes, welcher durch einen zweiten Spindelhahn geschlossen werden kann, um den Flüssigkeitsausfluss zu unterbrechen. Die Entlüftung während des Befüllens des Druckgefäßes erfolgt über ein elektrisch zu öffnendes Magnetventil, welches sich in einer Abzweigung im Rohrsystem der Gaszuleitung befindet.

Das Druckgefäß selbst beschränkt sich aus sicherheitstechnischen Gründen auf ein Volumen von etwa 100 ml und wurde aus Glas gefertigt. Es besitzt zwei Öffnungen an der Oberseite und einen trichterförmigen Auslass an der Unterseite. Durch einen Eingang mit Trichter an der Oberseite kann die gewünschte Flüssigkeit vorgelegt werden. Der Zugang kann durch einen Spindelhahn druckdicht verschlossen werden. Die zweite Öffnung an der Oberseite ist mit dem Druckgassystem verbunden, durch welches die Flüssigkeit im Gefäß unter Druck

gesetzt werden konnte. In der Druckzuleitung befindet sich ein zusätzliches Entlüftungsventil, welches die Flüssigkeitsbefüllung erleichterte. Der trichterförmige Auslass ist unmittelbar mit dem Massendurchflussregler für die Flüssigkeit verbunden. Er kann jedoch für eventuelle Umbauten des Versuchsaufbaus durch einen zweiten Spindelhahn verschlossen werden.

Da zu vermuten ist, dass Druckschwankungen im Vorratsgefäß der Flüssigkeit die Blasenbildung beeinflussen können, weil sie u. U. durch das inkompressible flüssige Medium bis an den Ort der Blasenbildung weitergeleitet werden können, wurde, soweit es möglich war, unelastische Metallzuleitungen und kurze Schläuche aus wenig dehnfähigem Teflonmaterial verwendet, um Druck- und Durchflussschwankungen durch Elastizitätseffekte zu minimieren.

3. 1. 3 Datenaufnahme

Viele Messgeräte wandeln die Quantität ihrer Messgröße in ein (proportionales) elektrisches Signal, eine Spannung oder eine Stromstärke, weil diese einfach zu messen sind bzw. früher leicht durch einen Schreiber dargestellt werden konnten. Die Spannung gibt den elektrischen Potentialunterschied zwischen zwei Messpunkten an. Eine Analog/Digital- Wandlerkarte digitalisiert analoge Spannungssignale in ein computerlesbares digitales Format. Als physikalisches Potential kann eine Spannung nur durch Differenzmessung bestimmt werden. Das Signal kann dabei entweder auf eine stabile, geräteinterne Referenzgröße bezogen (single-ended input) oder als Differenz an zwei Kontaktpunkten (differential input) gemessen werden. Die differentielle Messmethode ist meist etwas genauer und weniger stör anfällig, weil zwischen den Geräten eine Kopplung über gemeinsam verbundene, negative Pole verringert wird. Bei dieser Messmethode wird jedoch die doppelte Anzahl an Messkanälen benötigt.

3. 1. 3. 1 Analog/Digital- Wandlerkarte

Die analogen Spannungssignale der Drucksensoren, des Ozonmessgerätes, die Ausgabe der Massendurchflussregler, wie auch die Vorgabespannungen, die diesen vorgelegt wurde, um den gewünschten Durchflusswert einzustellen, wurden mit Hilfe einer Analog/Digital- Wandlerkarte aufgezeichnet und mit Hilfe der zugehörigen Software auf dem Bildschirm dargestellt. Gemeinsam mit der Analog- und Digitalausgabe des Frequenzmessers wurde die Aufnahmekapazität der zur Verfügung stehenden Anschlussmöglichkeiten der A/D-Wandlerkarte erschöpfend genutzt. Gemessen wurde nach der differentiellen Methode. Der digitale Zähler der Karte wurde verwendet, um die Ausgabe des selbstkonstruierten Blasenfrequenzmessers (siehe Abschnitt 3. 1. 3. 4) zu analysieren.

Technische Daten:

Hersteller:	Advantech
Bezeichnung:	PCL- 818HD
Analogeingänge:	16 (single ended) bzw. 8 (differential)
Messbereich:	0 – 10 V unipolar (verschiedene Messbereiche uni- und bipolar)
Messauflösung:	12 bit (4096 Intervalle im Messbereich)
Messfrequenz:	20 – 100 Hz (max. 100 kHz möglich)
Digitaleingang:	16 bit Kanal
Besonderheiten:	programmierbarer digitaler Zähler, externes Anschlussboard, Software VisiDAQ 1. 1

3.1.3.2 Druckmessung

Der Druck ist eine Potentialgröße und beschreibt die auf eine Flächeneinheit wirkende Kraft. Potentialmessungen können immer nur relativ erfolgen und benötigen daher stets einen Bezugswert. Bei jeder Messung einer Druckdifferenz muss also der Referenzdruck spezifiziert werden. Häufig wird der atmosphärische Umgebungsdruck als Bezug für die Druckmessung verwendet. Die Absolutdruckmessung bezieht ihre Referenz hingegen auf ein ideales Vakuum als invarianten Festwert. Die Druckmessungen bei Vorgängen der schnellen Blasenbildung geben wegen der limitierten Messauflösung und aufgrund von Dämpfungseffekten immer nur zeitlich gemittelte Werte der Druckschwankungen während des Prozesses wieder [Simes 1954].

Druckmessaufnehmer:

Zwei Druckmessaufnehmer auf Basis eines Messelementes aus einkristallinem Silizium wurden eingesetzt, um den Systemdruck in den Zuflussleitungen von Gas und Flüssigkeit kontinuierlich zu überwachen. Die integrierte Verstärkerschaltung ermöglicht, das Sensorsignal durch die A/D- Wandlerkarte auslesen zu lassen. Die Messung erfolgte nach dem Prinzip der Absolutdruckmessung. Bei der Auswahl des Gerätetyps wurde besonderer Wert auf die Präzision des Messgerätes gelegt. Mit einer Kennlinienabweichung (dem maximalen Fehler aus Nichtlinearität, Hysterese und Reproduzierbarkeit) von 0,04 % und einer Abweichtoleranz von 0,1 % des Messbereiches übertrifft der ausgewählte Gerätetyp die Spezifikationen anderer Hersteller und ermöglicht mit der Messspanne eine Messwertauflösung im Millibarbereich.

Technische Daten:

Hersteller:	Druck GmbH
Bezeichnung:	PM 4015
Messbereich:	1 – 2 bar (Absolutdruck)
Ausgangssignal:	0 – 10 V
Genauigkeit:	±0,04 % vom Endwert
Temperaturkompensation:	0 – 50 °C
Temperaturfehlerband:	±0,05 % vom Endwert
Abweichtoleranz:	±0,1 % der Messwertspanne
Versorgungsspannung:	15 – 32 V
Werkstoffe im Kontakt:	Edelstahl, Hastelloy
Druckanschluss:	¼“ NPT außen
Besonderheiten:	extrem präzise Messwertauflösung < 0,5 mbar, Temperaturkompensation, hohe Langzeitstabilität

3.1.3.3 Massendurchflussmessung und -regelung

Der Massendurchfluss gibt die pro Zeiteinheit durch einen Transportabschnitt beförderte Gewichtsmenge eines kontinuierlich strömenden Mediums an. Ein Massendurchflussregler ist ein kombiniertes Gerät aus einem Massendurchflussmesser und einem Regelventil. Das Prinzip der Massendurchflussmessung basiert auf der Bestimmung einer Temperaturdifferenz, die durch die Wärmeaufnahme des strömenden Gases an einem Heizelement hervorgerufen wird. Damit ist diese Art der Durchflussmessung unabhängig vom Druck und der absoluten Temperatur des transportierten Mediums. Bei einem Massendurchflussregler wird zusätzlich zur Messung die Abweichung des gemessenen Ist- Wertes von einem vorgegebenen Soll- Wert über einen Regelschaltkreis zur Steuerung des Magnetventils verwendet. Auf diese Weise kann ein Gas- bzw. Flüssigkeitsstrom aus dem Regelbereich konstant gehalten bzw. eingestellt werden. Abgesehen von der Einstellung des Magnetventils funktionieren Massendurch-

flussregler ohne bewegte Teilen, wodurch eine stetige und pulsationsfreie Förderung möglich wird. Die Ansprechzeiten der verwendeten Geräte sind hinreichend langsam, so dass hochfrequente Druck- und Durchflussschwankungen, z. B. bei Blasenabrissprozessen, mess- und regeltechnisch nicht registriert werden.

Massendurchflussmesser für Gas:

Massendurchflussregler müssen aufgrund ihres Messprinzips auf die Eigenschaften des transportierten Mediums kalibriert werden. Als Fördergas wurde Sauerstoff (Messer- Griesheim verdichteter Sauerstoff 4.8) verwendet. Zum gasdichten Transport dienten Edelstahlrohre (\varnothing 6 mm) mit Swedgelock- Verbindungen, die streng auf ihre Dichtigkeit geprüft worden sind.

Technische Daten:

Hersteller:	Bronkhorst High- Tech B.V.
Bezeichnung:	EL- Flow F-200C-EA-33-V (bzw. F-201C-FA-33-V)
Flussratenbereich:	0,02 – 10 ml/min (bzw. 0,1 – 50 ml/min)
Ausgangssignal:	0 – 10 V (bzw. 1 – 5 V)
Genauigkeit und Linearität:	0,8 % vom Messwert zzgl. 0,2 % vom Endwert
Reproduzierbarkeit:	0,1 % vom Endwert
Medium:	kalibriert auf Sauerstoff
Werkstoffe im Kontakt:	Edelstahl, EPDM
benötigter Vordruck:	2 bar (Absolutdruck)
Spannungsversorgung:	\pm 15 V

Massendurchflussmesser für Flüssigkeit:

Als Transportmedien wurden destilliertes Wasser und verschiedene wässrige Lösungen eingesetzt. Der Massendurchflussregler ist auf Wasser kalibriert worden. Da ausschließlich stark verdünnte Lösungen zum Einsatz kamen, sollten Abweichungen (bedingt durch einen leicht variierten spezifischen Wärmekoeffizienten) vernachlässigbar gering bleiben.

Technische Daten:

Hersteller:	Bronkhorst High- Tech B.V.
Bezeichnung:	Liqui- Flow L2
Flussratenbereich:	0,02 – 10 ml/min
Ausgangssignal:	0 – 10 V
Genauigkeit und Linearität:	1 % vom FS
Medium:	kalibriert auf Wasser (dest.)
Werkstoffe im Kontakt:	Edelstahl
benötigter Vordruck:	2 bar (Absolutdruck)
Spannungsversorgung:	\pm 15 V

3. 1. 3. 4 Messung der Blasenbildungsfrequenz

Die Frequenz der Blasenbildung ist durch die Anzahl der Blasen festgelegt, die pro Zeiteinheit gebildet werden. Diese Frequenz ist eine wesentliche Größe für den Prozess des Dispergierens eines Gasstromes. Durch den photographischen Nachweis der Einheitlichkeit gebildeter Blasen und über die Kenntnis der Durchflussgeschwindigkeit des Gases, lassen sich die Blasen volumina mit deutlich höherer Präzision berechnen, als sie bildanalytisch vermessbar

sind. Das Prinzip der Frequenzmessung basiert auf einer Sender- Empfänger- Optik, deren Antwortverhalten durch den Digitaleingang der A/D- Wandlerkarte ausgelesen werden kann. Die Optik nutzt die in Abschnitt 3. 1. 5. 3. 1 vorgestellte Eigenschaft von Blasen, kollimiertes Licht zu dispergieren.

Optischer Sender

Eine Leuchtdiode oder ein Lichtleiterkabel, welches aus einer Kaltlichtquelle gespeist wurde, lieferte in Kombination mit einer engen Blende das Licht, durch welches der exakt zu positionierende Empfänger die Frequenz der passierenden Einzelblasen detektieren kann. Grundvoraussetzung für die auswertbare Wiedererfassung des Lichtes war eine hohe Einstrahlungsintensität sowie ein enger Abstrahlwinkel.

Technische Daten:

Hersteller:	Marl
Bezeichnung:	Leuchtdiode ultrahell
Farbe:	klar grün
Wellenlänge:	525 nm
Lichtintensität:	6.000 mcd (bei 20 mA)
Strahlwinkel:	15°
Gehäuse:	Kunststoff

Optischer Empfänger

Der optische Empfänger enthält in einem hermetisch dichten Gehäuse Photodiode, Verstärker, Spannungsregelung und Schmitt- Trigger mit gepuffertem Kaskadenausgang, sodass unabhängig von der Änderungsgeschwindigkeit des einfallenden Lichtes Helligkeitssprünge komfortabel durch den Digitaleingang der A/D- Wandlerkarte ausgelesen werden konnten. Durch das gute Hystereseverhalten der Trigger verhält sich das Bauelement recht unempfindlich gegenüber Störungen. Wesentlich für das Gelingen der Messung ist ein enger Erfassungswinkel des Empfängers.

Technische Daten:

Hersteller:	Honeywell Optoelectronics
Bezeichnung:	SD5600
Anstiegs-/Abfallzeit:	75 ns
Erfassungswinkel:	12°
Spitzenwellenlänge:	880 nm
Besonderheiten:	Schmitt- Trigger, hermetisch gekapselt
Spannungsversorgung:	±4,5 – 16 V

3.1.4 Eingesetzte Chemikalien

Der folgende Abschnitt enthält jeweils eine kurze Beschreibung der wichtigsten, im Verlauf dieser Arbeit zum Einsatz gelangten Chemikalien, wobei an einigen Punkten vertiefend auf die technische Relevanz der verwendeten Stoffe und durchgeführten Reaktionen eingegangen werden soll. Zwar werden in dieser Arbeit die einzelnen Substanzen vorwiegend exemplarisch genutzt, da aus physikalisch-chemischer Sicht möglichst allgemeingültige Aussagen aus den Experimenten abgeleitet werden sollten, dennoch sind insbesondere die im zweiten Abschnitt der Arbeit (siehe Abschnitt 3.2.2) untersuchten chemischen Reaktionen durchaus auch von praktischem Interesse.

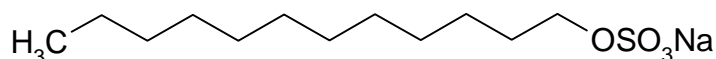
3.1.4.1 Grenzflächenaktive Substanzen

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene Tenside zum Einsatz, um die durch die Mikrokapillarmischer gebildeten Blasen in Form von Schäumen zu stabilisieren. Dabei wurden weit verbreitete Standardtenside verwendet, deren physikalisch-chemische Eigenschaften bekannt und gut charakterisiert sind. Auch hier wurden die speziellen chemischen Verbindungen beispielhaft ausgewählt, um den Einfluss dieser Stoffklassen auf die durchgeführten Experimente zu untersuchen. Um das mögliche Spektrum oberflächenaktiver Substanzen auf möglichst umfassende Weise abzudecken, wurden, als Tenside anionische, nicht-ionische und kationische Verbindungen eingesetzt.

3.1.4.1.1 Natriumdodecylsulfat

Viele organische Verbindungen abgeleitete Tenside beinhalten Sulfonsäuregruppen als wasserlösliche Bestandteile. Natriumdodecylsulfat – oder auch Natriumlaurylsulfat – ist aufgrund seiner einfachen Struktur, seiner Wirksamkeit und seiner preiswerten Verfügbarkeit das wohl meistverbreiteste Tensid überhaupt [Dukhin et al. 1995]. Diese Verbindung ist Bestandteil fast sämtlicher Haushaltswaschmittel und findet Anwendung in vielen technischen Prozessen. Mit speziell diesem anionischen Tensid wurden viele wissenschaftliche Untersuchungen zu den Eigenschaften von Schaumlamellen [Krustev et al. 1997, Hedreul et al. 2001], zur Schaumstabilität [Bikerman 1973, Laheja et al. 1998] und zur Blasenbildung durchgeführt [Hsu et al. 2000]. Die Zugabe Natriumdodecylsulfat senkt die Oberflächenspannung von reinem Wasser (ca. 72 mN/m) bis zum Erreichen der Kritischen Mizellenkonzentration auf etwa die Hälfte (ca. 33 – 38 mN/m) ab [Dukhin et al. 1995, Hsu et al. 2000]. Im Vergleich mit seinen kurz- oder länger-kettigen Homologen scheint Natriumdodecylsulfat für viele Anwendungen ein Optimum aus Grenzflächenaktivität und Wasserlöslichkeit zu bieten [Bikerman 1973, Myers 1992].

Struktur:



Natriumdodecylsulfat

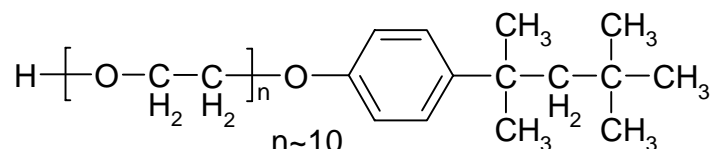
Struktur 3.1.4.1.1 – 1: Die Struktur von Natriumdodecylsulfat entspricht dem typischen Bild eines Tensides mit einer hydrophilen, ionischen Kopfgruppe auf der einen Seite und einer hydrophoben, organischen Kohlenstoffkette andererseits.

Stoffdaten:

Summenformel:	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Name:	Dodecylsulfat- Natriumsalz
Synonyme:	Natriumlaurylsulfat, Schwefelsäuredodecylester- Natriumsalz
CAS:	151-21-3
Molekulargewicht:	288,38 g/mol
Löslichkeit:	100 g/l H_2O (bei 293K)
CMC:	8,3 mmol/l H_2O (bei 298K)

3. 1. 4. 1. 2 Triton X-100

Als ein nicht-ionisches Tensid wurde als Vertreter der Stoffgruppe der Glykoether das weit verbreitete Triton X-100 verwendet. Es ist bekannt für seine stark schäumenden Eigenschaften, wird vielfach für medizinische Zwecke sowie in der Biochemie eingesetzt und ist zudem gut biologisch abbaubar. Die Oberflächenspannung von Wasser kann mit diesem Tensid, wie im Falle von Natriumdodecylsulfat, ebenfalls etwa halbiert werden (ca. 30 – 35 mN/m), obwohl diese Werte bereits bei deutlich geringeren Konzentrationen erreicht werden. Dynamische Messungen nach der Methode des maximalen Blasendruckes zeigen, dass selbst für Konzentrationen von 0,5 g/l signifikante Änderungen der Oberflächenspannung erst auftreten, wenn das Oberflächenalter 0,01 s übersteigt [Dukhin et al. 1995, Hsu et al. 2000], wobei im Detail der Einfluss dieses Tensides auf den Prozess der Blasenbildung mit den charakteristischen Eigenschaften der Begasungskapillare und anderen Details des Versuchsaufbaus variiert [Lylyk et al. 1998]. Die Angabe der Kritischen Mizellenkonzentration von Triton X-100 ist abhängig von der Methode, nach der die Größe bestimmt worden ist und liegt im Bereich von 1,3 – 2,7 mol/l [Rzeszotarska et al. 1998].

Struktur:

Triton X-100

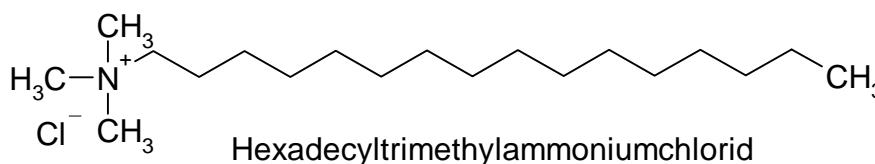
Struktur 3. 1. 4. 1. 2 – 1: Triton X-100 ist ein nicht-ionisches Tensid, dessen Löslichkeit in protonischen Lösungsmitteln auf der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besteht. Als technisches Produkt variiert die Länge der Seitenkette der oligomeren Glykoether um einen mittleren Wert von $n \sim 10$.

Stoffdaten:

Summenformel:	$C_{34}H_{62}O_{11}$
Name:	o-[4-(1,1,3,3- Tetramethylbutyl)-phenyl-] deca(oxyethylen), Octylphenoldecaethylglycoether
Synonym:	Triton X-100
CAS:	9002-93-1
Molekulargewicht:	647 g/mol
CMC:	0,2 mmol/l H_2O (bei 298 K)

3. 1. 4. 1. 3 Hexadecyltrimethylammoniumchlorid

Quaternäre Ammoniumsalze sind typische kationische Tenside sind, deren amphiphiler Charakter durch die Hydrophilie der positiven Ladung des vierfach substituierten Stickstoffes einerseits und die Hydrophobie der organischen Kohlenstoffseitenketten andererseits bedingt wird. Von den einfach substituierten Verbindungen dieser Stoffklasse mit nur einer längeren Kohlenstoffkette scheinen Kationen mit einer Kettenlänge zwischen 10 und 16 ein Optimum an oberflächenaktiven Eigenschaften darzustellen [Begeron 1997]. Kationische Tenside sind jedoch im Vergleich zu den anionischen Verbindungen oft weniger gut biologisch abbaubar, weswegen sie seltener im kommerziellen Waschmitteln zu finden sind. Neben der Wirkung als Tensid finden quaternäre Ammoniumverbindungen aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften Anwendung als Phasentransferkatalysatoren in der organischen Synthese [Starks et al. 1994].



Struktur 3. 1. 4. 1. 3 – 1: Als kationisches Tensid weist die Struktur von Hexadecyltrimethylammoniumchlorid eine positive Ladung an der hydrophilen Kopfgruppe auf, die von einem vierfach organisch substituierten Stickstoffatom gebildet wird. Die hydrophoben Eigenschaften des oberflächenaktiven Moleküls vermittelt ein langkettiger, organischer Seitenrest, dessen Struktur für die Art der Grenzflächenbelegung mitbestimmend ist.

Stoffdaten:

Summenformel:	C ₁₉ H ₄₂ ClN
Name:	Hexadecyltrimethylammoniumchlorid
CAS:	112-02-7
Molekulargewicht:	320,01 g/mol
Löslichkeit:	leicht löslich in Wasser
CMC:	0,92 mmol/l H ₂ O (bei 298 K)

3. 1. 4. 2 Farbstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Farbstoffe in verdünnter Lösung verwendet, um chemische Abbaureaktionen mit Ozon durch Entfärbung beobachten zu können. Dabei sollten die Farbstoffe gut in Wasser löslich sein, um in wässriger Lösung für die Kameraobservation hohe Kontraste zu liefern und um die Mikrokanäle nicht zu verstopfen bzw. eine u. U. notwendige Dekontaminierung zu erleichtern.

Unter dem Begriff der Farbstoffe werden allgemein Moleküle zusammengefasst, die mit sichtbarem Licht (im Wellenlängenbereich von 400 – 800 nm) wechselwirken können, wobei selektiv bestimmte Bestandteile des Lichtes absorbiert, emittiert bzw. reflektiert werden. Für das menschliche Auge erscheinen diese Stoffe farbig. Farbstoffe finden ubiquitär Einsatz, um alle Arten von Gebrauchsgütern zu färben.

Die intensive Färbung organischer Farbstoffmoleküle wird in der Regel durch ausgedehnte, resonanzstabilisierte Doppelbindungssysteme hervorgerufen. Die Molekülstruktur und die Molekülumgebung sind mitentscheidend für die Charakteristik der Lichtabsorption. Die bedeutendste Gruppe von Farbstoffen, die in der industriellen Färberei derzeit Verwendung findet, ist die Gruppe der Azofarbstoffe. Die zentrale Stickstoffdoppelbindung verknüpft bei

dieser Stoffgruppe meist ausgedehnte aromatische Elektronensysteme. Indigofarbstoffe, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, sind Karbonylfarbstoffe und enthalten ein gekreuzt konjugiertes Doppelbindungssystem, an dem sich sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten befinden [Berneth 2001].

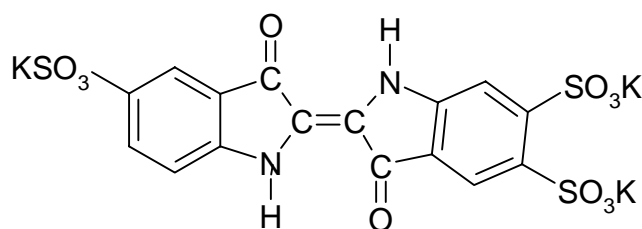
Die Färbetechnik hat sich in den letzten zwei Jahrhunderten sehr weiterentwickelt, wobei insbesondere Fortschritte in der Kohleverarbeitung und die rasante Entwicklung der organischen Chemie dazu geführt haben, dass mittlerweile allein in der Textilindustrie mehr als 10.000 Farbstoffe und Pigmente Anwendung finden [Poon et al. 1999, Berneth 2001]. Wegen ihrer positiven Färbeeigenschaften gehören Reaktivfarbstoffe in der Textilindustrie mittlerweile zu den am häufigsten eingesetzten Farbstoffen. Sie dienen zum Färben von Zellulosefasern und anderen Materialien. Für den Färbeprozess werden Reaktivfarbstoffe in einem Salzbad gelöst und im alkalischen Medium chemisch an der Faser fixiert. Die kovalente Bindung erfolgt dabei bevorzugt an sterisch nicht gehinderten nucleophilen Hydroxylgruppen der Fasermoleküle. Durch die hervorragende Wasserlöslichkeit der Farbstoffe werden eine gute Durchfärbung, ein hohes Deckvermögen und eine gute Reproduzierbarkeit der Färbung erreicht. Reaktivfarbstoffe zeichnen sich durch ein extrem breit verfügbares Spektrum brillanter und gedeckter Farbtöne aus. Die Färbung mit Reaktivfarbstoffen ist lichtecht, waschfest und abriebstabil. Zum überwiegenden Teil gehören Reaktivfarbstoffe in die Stoffgruppe der Azoverbindungen [Ritter 1999].

Ein wesentlicher Nachteil gut löslicher Farbstoffe liegt in der Auswaschbarkeit beim Färbeprozess (ca. 10 – 50 %). Der Energieaufwand für die Aufarbeitung entsprechender Abwässer kann die Kosten für den Färbeprozess um ein Mehrfaches übersteigen. Der Wasserbedarf pro Kilogramm Färbeprodukt übersteigt die Menge von 100 Litern, die aufbereitet werden müssen [Karcher et al. 2001]. In kommunalen Kläranlagen werden viele Farbstoffe nur in sehr geringem Maße abgebaut, sodass die entsprechenden Abwässer getrennt aufgearbeitet werden müssen. Reaktivfarbstoffe erweisen sich hier als besonders resistent gegenüber einem aeroben biologischen Abbau und anderen Reinigungsmethoden [Panswad et al. 1999, Karcher 2000a, b]. Entsprechende Abwässer müssen dementsprechend aufwendig behandelt werden, wobei erschwerend hinzukommt, dass gerade durch aufbereitende Schritte, z. B. bei der biologischen oder chemischen Behandlung, erst toxische und mutagene Substanzen gebildet werden [Chen 2002]. Insofern ist eine begleitende, chromatographische Analytik von entscheidendem Vorteil, um detaillierte Informationen über den Prozess zu erhalten, als es über konventionelle Methoden durch Summenparameterisierung verschiedener Sauerstoffbedarfe möglich ist [Neamtu et al. 2002, Rehorek et al. 2002].

Die Rückgewinnung ausgewaschener Farbreste ist in der Regel nicht sinnvoll, weil die hydrolysierten Farbstoffmoleküle ihre Bindungsfähigkeit verloren haben. Die Aufnahme durch sorbierende Materialien [Karcher et al. 1999, Chen et al. 2001b] oder die Bindung an Ionentauscher [Karcher 2002] sind jedoch geeignete Methoden, um Farbstoffreste zu binden, lösen aber grundsätzlich nicht das Entsorgungsproblem, wenn die Sorbentien nicht wiederverwertet werden können [Karcher 2000a, b, Georgiou et al. 2002]. Insofern ist ein Abbau überschüssiger Farbstoffe in Prozessabwässern oft notwendig und erfordert effektive, preiswerte Verfahren zur primären Oxidation der potenziellen Schadstoffmoleküle. Hierbei stellt insbesondere die Behandlung mit Ozon (siehe Abschnitt 3.1.3.4.7) eine Methode der Wahl dar, welche speziell zu einer schnellen Entfärbung von Farbstofflösungen führt, da durch Ozon besonders selektiv chromophore Gruppen angegriffen werden. Die typischen Folgeprodukte der Ozonolyse, z. B. Karbonsäurederivate, Ketone und Aldehyde (vgl. Abschnitt 3.1.3.4.4), eignen sich darüber hinaus für eine nachgeschaltete, biologische Aufbereitung der ozonbehandelten Abwässer.

3.1.4.2.1 Indigotrisulfonat

Indigotrisulfonat ist ein vom Indigo abgeleiteter Farbstoff und wurde in dieser Arbeit verwendet, weil er im Gegensatz zum Indigo durch zusätzliche Sulfonsäuregruppen im Molekül gut in Wasser löslich ist. Der Farbstoff wird durch Ozon in einer stöchiometrischen Reaktion zerstört, wobei dessen blaue Farbe verschwindet. Eine Weiterreaktion der Oxidationsprodukte mit Ozon ist eingeschränkt. Aus diesem Grund wird Indigotrisulfonat verwendet, um gemäß DIN 38 408 Ozonkonzentrationen zu messen. Der Farbstoff eignet sich daher besonders gut dafür, die Menge des tatsächlich in die wässrige Phase übertretenden Ozons zu bestimmen.



Indigotrisulfonat-Kaliumsalz

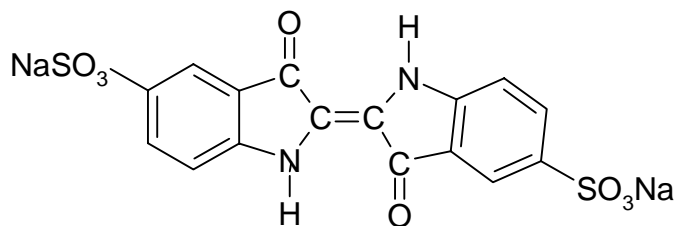
Struktur 3.1.4.2.1 – 1: Die intensive Färbung des blauen Farbstoffes beruht auf den ausgedehnten, konjugierten Doppelbindungssystemen, die sich auch durch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken ausbilden können. Die gute Wasserlöslichkeit des ansonsten nur geringfügig wasserlöslichen Indigos vermittelt die zusätzliche Einführung ionischer Sulfonsäureseitengruppen, in diesem Fall mit Kalium als Gegenion.

Stoffdaten:

Summenformel:	$C_{16}H_7K_3N_2O_{11}S_3$
Name:	Indigotrisulfonat: Kaliumsalz
Synonyme:	Indigo trisulfonate potassium salt
CAS- Nr.:	28606-01-1
Molekulargewicht:	616,73 g/mol
Absorptionsmaximum:	608 nm

3.1.4.2.2 Indigocarmin

Indigocarmin ist ein ebenfalls blauer und gut wasserlöslicher Farbstoff, welcher strukturell mit Indigotrisulfonat sehr eng verwandt ist. Er enthält im Gegensatz zum Trisulfonat jedoch nur zwei Sulfonsäuregruppen im Molekül. Wegen seiner generell sehr leichten Oxidierbarkeit wird Indigocarmin zum qualitativen Nachweis von Ozon und anderen starken Oxidationsmitteln verwendet. Der Farbstoff wird schnell unter Bildung gefärbter, aromatischer Intermediate (u. a. der Isatinsulfonsäure) zerstört. Im Vergleich mit Indigotrisulfonat ist Indigocarmin wesentlich günstiger im Anschaffungspreis.



Indigocarmin

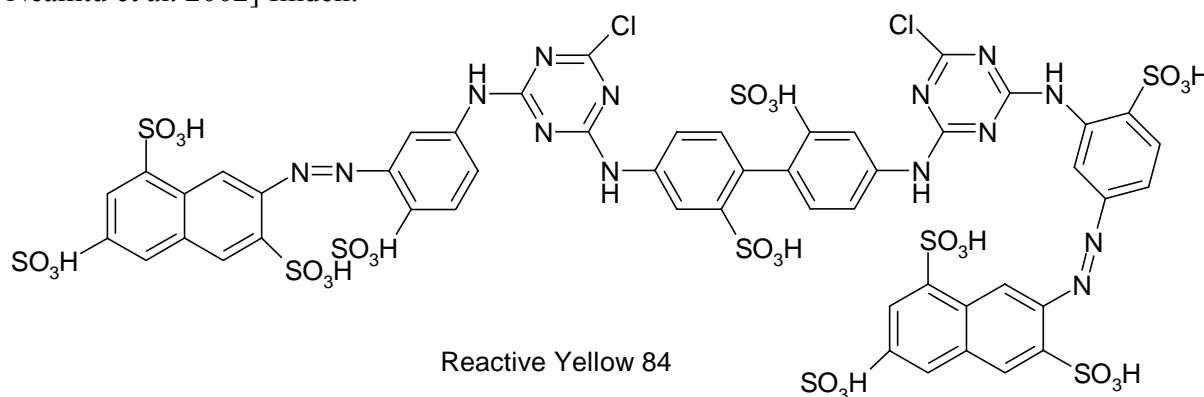
Struktur 3.1.4.2.2 – 1: Indigocarmin ist ebenfalls wie das Indigotrisulfonat (Abschnitt 3.1.4.2.1) ein vom Indigo abgeleiteter tiefblauer Farbstoff, dessen zusätzliche Sulfonsäuregruppen (in diesem Falle zwei) für die sehr gute Wasserlöslichkeit dieser Verbindung verantwortlich sind.

Stoffdaten:

Summenformel:	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Name:	5,5'-Indigodisulfonic acid disodium salt
Synonyme:	Acid Blue 74, Indigocarmine, E 132 1H-Indole-5-sulfonic-acid, 2-(1,3-dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indole-2-ylidene)-2,3-dihydro-3-oxo, disodium salt
CAS- Nr.:	860-22-0
Molekulargewicht:	466,36 g/mol
C.I.	73015, Natural Blue
Löslichkeit:	ca. 10 g/l H ₂ O (bei 298 K)
Absorptionsmaximum:	608 bis 612 nm (in Wasser)

3.1.4.2.3 Reactive Yellow 84 (C.I. 84)

Reactive Yellow 84 ist ein in großen Mengen industriell eingesetzter Diazo- Farbstoff mit zwei Aminochlorotriazingruppen als reaktive Komponente und wird z. B. häufig zum Färben von Textilien verwendet. Folglich ist diese Substanz Bestandteil in industriellen Abwässern und daher von entsprechendem ökologischen Interesse. Als Brillantfarbstoff weist Reactive Yellow 84 eine vergleichsweise schmale und sehr kräftige Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei 408 nm auf. Durch das Vermessen dieser intensiven Bande kann der oxidative Abbau spektroskopisch präzise beobachtet werden. Darüber hinaus lassen sich in der Fachliteratur Vergleichsdaten zur Ozonoxidation und detaillierte Untersuchungen zur Abbaukinetik mit Ozon (z. B. in der Blasensäule [Koch et al. 2002] oder im halbkontinuierlichen Gegenstrom [Arslan et al. 2000]) sowie auch mit anderen Methoden [Alaton et al. 2002, Neamtu et al. 2002] finden:



Struktur 3.1.4.2.3 – 1: Die Verbindung unter dem Pseudonym Reaktiv Gelb 84 gehört zu der Verbindungsklasse der Azofarbstoffe, welche für ihre sehr intensive und oftmals recht schmalbandige Absorption bekannt sind und aus diesem Grunde als Brillantfarbstoffe Anwendung finden.

Stoffdaten:

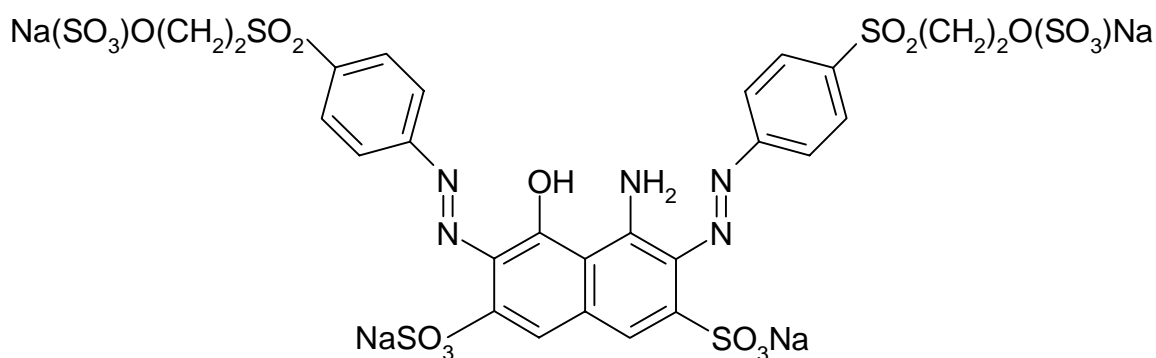
Summenformel:	$C_{50}H_{24}Cl_2N_{14}Na_{10}O_{30}S_{10}$
Synonyme:	Procion Yellow H-E4R, Reactive Yellow 84, Procion Gelb H-E4R
Molekulargewicht:	1922,45 g/mol
C.I.	RY 84
Löslichkeit:	70 g/l H ₂ O (bei 293K)
Absorptionsmaxima:	420 nm, (278 nm)
Sicherheit:	WGK 2, wassergefährdend, Lagerklasse 11, brennbare Feststoffe

3.1.4.2.4 Reactive Black 5 (C.I. 5)

Reactive Black 5 ist einer der weitverbreitetsten Farbstoffe in der Textilverarbeitung und enthält zwei Sulphatoethylsulfonatgruppen als reaktive Gruppen. Er wird beispielsweise in der Türkei jährlich im Megagramm- Maßstab eingesetzt, wobei durch den Färbeprozess ca. 20 % in hydrolysiertes Form als nicht-wiederverwertbarer Abfall ungenutzt freigesetzt werden [Alaton et al. 2001]. Von entsprechend großem Interesse sind daher Verfahren zum kostengünstigen Abbau und zur Entsorgung dieses Farbstoffes und ähnlicher Verbindungen.

Die Absorption des Diazo- Farbstoffes umfasst den gesamten sichtbaren Spektralbereich. Diese Eigenschaft macht diesen Farbstoff als wirksames Kontrastmittel für die Kameraobservation des Farbstoffabbaus sehr interessant. Der Farbstoff besitzt zwei Hauptabsorptionsbanden bei 312 nm und 596 nm. Diese können unterschiedlichen funktionellen Gruppen zugeordnet werden, die mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon abgebaut werden [Ince et al. 2001]. Da sich beide reaktiven Gruppen in einem Molekül befinden, entfällt in diesem Fall für das Studium der Kinetik selektiver Konkurrenzreaktion der Einfluss unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten, womit anstelle einer Substratselektivität die Regioselektivität des oxidativen Angriffs untersucht werden kann.

Reactive Black 5 ist ebenfalls Inhalt mehrerer publizierter Untersuchungen. Vergleichsdaten lassen sich zu verschiedenen Abbaumethoden [Vinodgopal et al. 1998, Alaton et al. 2001, Ince et al. 2001, Neamtu et al. 2002, Sponza et al. 2002], z. B. zur Ozonierung in einer Blasensäule [Wu et al. 2001] und im halbkontinuierlichen Gegenstrom [Arslan et al. 2000] finden. Die Ozonbehandlung dieses Farbstoffs resultiert in einer raschen Entfärbung der Lösungen, wobei der Farbstoffabbau durch eine Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben werden kann und zu einer signifikanten Absenkung des chemischen Sauerstoffbedarfs führt. Die Effizienz des Ozoneintrages wirkt für den Prozess limitierend und ist systemabhängig. Durch die Ozonbehandlung von Reactive Black 5 kann beispielsweise in einer vorgelegten Lösung die Rate der biologischen Abbaubarkeit um das 11 bis 66- fache gesteigert werden [Wu et al. 2001].



Reactive Black 5

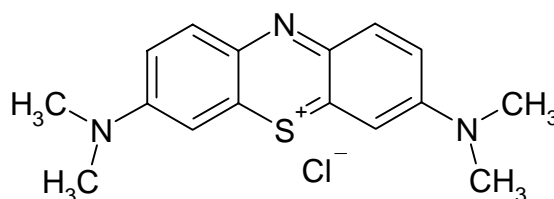
Struktur 3.1.4.2.4–1: Reactive Black 5 ist ebenfalls wie das Reaktiv Gelb 84 (Abschnitt 3.1.4.2.3) ein Vertreter der Gruppe der Azofarbstoffe. Im Gegensatz zu diesem absorbiert diese Verbindung über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes, was nicht zuletzt auf das Mitwirken intramolekularer Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Über die reaktiven Seitengruppen (Sulfinsäureester) kann die chemische Anbindung und Fixierung des Reaktivfarbstoffes an geeignete funktionelle Gruppen der Textilfasermoleküle erfolgen.

Stoffdaten

Summenformel:	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Name:	4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[[4-[[2-(sulfonatooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulfonate, Tetra-4-amino-5-hydroxy-3,6(bis(4-(2-(sulfooxy) ethylsulfonyl)phenyl)azo)-2,7-naphthalenedisulfonic acid
Synonyme:	Remazol Black B, Reactive Black 5, Basilen Schwarz FB Remazol Schwarz 5 133 % Gran
Molekulargewicht:	991,8 g/mol
C.I.	RB 5
Löslichkeit:	160 g/l H_2O (bei 293 K)
Absorptionsmaxima:	391 nm, um 600 nm (pH- abhängig)
Sicherheit:	WGK 2, wassergefährdend Lagerklasse 11, brennbare Feststoffe

3. 1. 4. 2. 5 Methyleneblau

Als ein nicht-azogruppenhaltiger Farbstoff wurde Methyleneblau eingesetzt. Da bei der Reaktion jedoch Präzipitation und Fällung von makroskopischen Teilchen beobachtet wird, wurde diese Reaktion vorerst nicht weiter verfolgt. Das Absinken von Agglomeraten aus der Phasengrenzfläche im Schwerfeld führt zu reaktionsbegleitenden, konvektiven Strömungen in der Kernflüssigkeit, die gut beobachtet werden können und sicherlich weiterer Untersuchungen wert wären (vgl. Abbildung 3. 2. 2. 6–4).



Methyleneblau

Struktur 3. 1. 4. 2. 5–1: Methyleneblau ist ein schwefelhaltiger, blauer Farbstoff, der bereits durch die positive Ladung des Moleküls gut wasserlöslich ist. Allerdings entstehen bei einer Ozonierung der Lösungen deutlich schlechter lösliche Produkte, welche zu entsprechenden Ausfällungen in der Phasengrenzschicht führen.

Stoffdaten:

Summenformel:	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Name:	3,7-Bis(dimethylamino)phenothiaziniumchlorid
Synonyme:	Methyleneblau, Tetramethylthioniumchlorid
Molekulargewicht:	319,86 g/mol
C.I.	52015
Löslichkeit:	3 g/l H_2O (bei 293K)
Absorptionsmaxima:	660 – 665 nm (in Wasser)

3.1.4.2.6 Spektralphotometrie zur Analytik von Farbstoffen

Wie viele Substanzen absorbieren besonders Farbstoffe in charakteristischer Weise nur bestimmte spektrale Bestandteile des Lichtes. Diesen Umstand macht sich die Spektralphotometrie zunutze, indem sie wellenlängenabhängig die Abschwächung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Probe misst. Grundlage der UV/Vis- Spektroskopie ist das Lambert-Beersche Gesetz, welches die lineare Abhängigkeit der gemessenen spektralen Absorption eines Stoffes von der Durchstrahlstrecke (d. h. der Küvettenlänge) und der Konzentration der Substanz mathematisch beschreibt [Hesse 1995, Kunze 1996]:

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{0,\lambda} \cdot l \cdot c_{0,i} \quad (\text{Gl. 3.1.4.2.6-1})$$

mit: E = Extinktion, l = Küvettenlänge [cm], $\varepsilon_{0,\lambda}$ = molarer spektraler Absorptionskoeffizient [$\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$] unter Normbedingungen, c_0 = Konzentration der absorbierenden Substanz [mol l^{-1}] unter Normbedingungen.

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass bei einer bestimmten Schichtdicke und einstrahlten Wellenlänge des Lichtes und bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten die Konzentration einer Substanz leicht bestimmt werden kann. Durch zeitabhängig gestaltete Analysen lassen sich zeitliche Stoffmengenveränderungen leicht feststellen, weshalb sich diese Messmethode für kinetische Messungen etabliert hat.

Spektralphotometer vermessen meist homogen durchmischte Proben, die sich in einer Küvette befinden. Die Messmethode lässt sich prinzipiell auch orts aufgelöst realisieren [Bühler 2001].

UV/Vis- Spektrometer:

Das verwendete Hochgeschwindigkeits- Doppelstrahl- Photometer arbeitet mit einer wartungsfreien, gepulsten Xenonlampe als Lichtquelle und ermöglicht eine schnelle und probenschonende Aufnahme von UV/Vis- Spektren. Die Datenausgabe erfolgt über eine PCI- Einsteckkarte auf dem Bildschirm eines Standardcomputers, wobei die Spektrendaten anschließend in einem Tabellenformat gespeichert werden können.

Technische Daten:

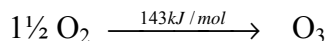
Hersteller:	Varian
Bezeichnung:	Cary 50 Scan
Wellenlängenbereich:	190 – 1100 nm
Spektrale Bandweite:	1,5 nm
Wellenlängengenauigkeit:	$\pm 0,07$ nm (bei 541,9 nm)
Photometrische Genauigkeit:	0,0007 bei 1 E
Scangeschwindigkeit:	max. 24.000 nm/min
Besonderheiten:	Software Cary-50-Scan und Cary-50-Conc

3.1.3.3 Eingesetzte Gase

Zum Druckaufbau in der Apparatur wurden Druckgasflaschen verwendet. Auf der Flüssigkeitsseite wurde Stickstoff verwendet, während auf Seiten der Gaszufuhr vorwiegend Sauerstoff zum Einsatz kam. Neben der Funktion zur Blasenherstellung konnte der Sauerstoffstrom genutzt werden, um darin Ozon als reaktives Gas für die Auslösung chemischer Reaktionen im späteren Schaum herzustellen.

3. 1. 3. 4 Ozon

Ozon (chem. O₃) stellt eine allotrope Form des Sauerstoffs dar, dessen charakteristischer Geruch sich bereits bei Konzentrationen im Bereich von 0,02 – 0,05 ppm feststellen lässt. Das Ozonmolekül besteht aus drei trigonal positionierten Sauerstoffatomen und ist deutlich energiereicher als die bimolekulare Form des Sauerstoffs.



Das Gleichgewicht dieser Umsetzung liegt nahezu vollständig auf der Seite des bimolekularen Sauerstoffs. Die hohe chemische Reaktivität und die mittelfristige Stabilität von Ozon basiert auf der resonanzstabilisierten Elektronenmangelkonfiguration in der sich die drei Sauerstoffatome befinden. Ozon ist jedoch nicht besonders langzeitstabil und zerfällt bei typischen Laborbedingungen unkatalysiert mit einer Halbwertszeit von etwa 15 – 25 min zu bimolekularem Sauerstoff O₂. Die Zerfallsrate wächst mit steigender Temperatur, mit zunehmender Luftfeuchtigkeit und in wässriger Lösung mit steigendem pH- Wert sowie unter dem Einfluss ultravioletter Strahlung. Verschiedene Katalysatoren, wie z. B. manganhaltige Oxide, und raue Materialien können den Zerfallsprozess darüber hinaus deutlich beschleunigen [Radhakrishnan 2001]. Bei hohen Konzentrationen kann die exotherme Zerfallsreaktion, die zu einer Zunahme der Teilchenzahl führt, explosionsartig verlaufen.

Löslichkeit in Wasser:	0,003 g/l H ₂ O (20 °C), 49 ml/l H ₂ O (0 °C)
Oberflächenspannung:	38,4 dyn·cm (gegenüber 3,2 dyn·cm für Sauerstoff)
Molvolumen:	21,6 l/mol (gegenüber 22,39 l/mol, Sauerstoff und 22,4 l/mol Luft)
Molmasse:	48 g/mol
Explosionsgrenze:	13 Gew.% Ozon im Ozon/Sauerstoffgemisch

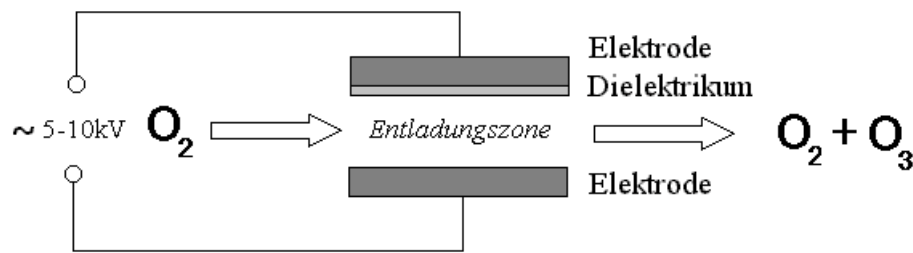
Ozon ist eines der stärksten Oxidationsmittel (Redoxpotential 2,08 V), welches technische Relevanz aufweisen kann. Als solches ist Ozon in der Lage, sehr viele organische und anorganische Stoffe zu oxidieren. Dabei hat Ozon ein deutlich höheres Oxidationspotential als der bimolekulare Sauerstoff und ist noch ein doppelt so starkes Oxidationsmittel wie Chlor. Viele organische Stoffe werden somit um ein Mehrfaches schneller oxidiert, als es z. B. mit Chlor der Fall wäre.

3. 1. 3. 4. 1 Ozonherstellung

Im Gegensatz zu den meisten anderen Chemikalien ist Ozon nicht kommerziell erhältlich, da es selbst über einen mittelfristigen Zeitraum nicht lagerbar ist [Janknecht et al. 2001]. Es muss aufgrund seiner geringen Stabilität unmittelbar vor der Reaktion durch die Zufuhr elektrischer, chemischer oder photochemischer Energie in einem Ozongenerator erzeugt werden [Rischbieter 2000]. In Laboratoriumsmaßstab und auch für industrielle Anwendungen haben sich drei Methoden für die Ozonerzeugung durchgesetzt: UV- Bestrahlung, Elektrolysen sowie die stille Korana- Entladung.

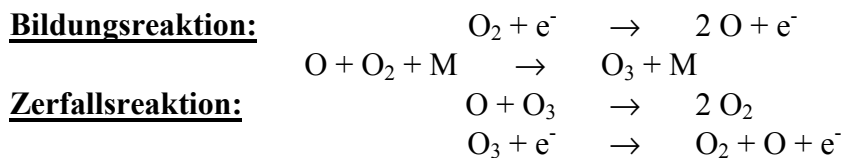
Auf letzterem Prinzip arbeitet auch der Ozonisator, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde. Ozon wird dabei in einem Luft- oder Sauerstoffstrom zwischen zwei dielektrischen Platten erzeugt, zwischen denen eine genügend hohe Spannung (> 5.000 Volt) angelegt wurde. Aus thermodynamischen Gründen kann bei der Umwandlung von Ozon aus Sauerstoff dabei nur ein Teil des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt werden, sodass immer Gasmischungen der beiden Gase zum Einsatz gelangen. Typischerweise liegt der Ozongehalt von Entladungs- ozonisatoren im Bereich von 10 %wt/wt, wenn trockener Sauerstoff als Trägergas dient.

Prinzip der Ozonerzeugung durch Korona-Entladung



Zeichnung 3.1.3.4.1 – 1 : In einem Sauerstoffstrom, welcher durch die Entladungszone eines Hochspannungsfeldes geleitet wird, entsteht als Folge der elektrischen Anregung und Spaltung der Trägergasmoleküle in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen das reaktive Allotrop Ozon [Rice et al. 1982].

Bimolekularer Sauerstoff wird durch beschleunigte Elektronen des Entladungsstromes gespalten und reagiert vorrangig nach einem Dreistoßmechanismus zu Ozon. Gleichzeitig wird aber auch bereits gebildete Ozon durch Reaktion mit Sauerstoffatomen und Elektronen wieder gespalten [Rice et al. 1982]:



Die Ozonkonzentration, die im Gasstrom erreicht werden kann, hängt von der Durchflussgeschwindigkeit des Gases ab und sinkt mit steigender Temperatur. Eine hohe Plattenspannung und hohe Volumenkonzentrationen des Sauerstoffs im Gaszufluss unterstützen hingegen die Bildung von Ozon. Der Prozess der Ozonbildung mittels Korona-Entladung ist jedoch nicht sehr energieeffizient (4 – 12 %) und verlangt nach einer intensiven Kühlung des Systems. Durch diese Art der energetischen Doppelbelastung wird die Herstellung von Ozon nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu einem „Energievernichtungsprozess“ mit dementsprechend hohen Erzeugungskosten.

Ozonisator:

Für die in situ Erzeugung von Ozon wurde ein Ozonisator [BMT- 802X] eingesetzt, welcher auf dem Prinzip der stillen Korona-Entladung arbeitet. Dieses Gerät stellt in gewisser Hinsicht einen Kompromiss dar, weil kommerziell erhältliche Ozonisatoren für wesentlich höhere Durchflussbereiche ausgelegt werden, als sie in dieser Arbeit benötigt wurden. Auf einen Bypass-Betrieb sollte im Hinblick auf die Laborsicherheit und die speziellen Anforderungen des Experimentalaufbaus verzichtet werden. Professionelle Ozonisatoren arbeiten bei Volumenströmen, die um ein Vielfaches über den in dieser Arbeit angestrebten Durchflussbereichen liegen. Alternativ sind Ozonisatoren mit geringen Durchflussraten für den Aquariumsbereich erhältlich, deren maximal erreichbare Ozonkonzentrationen für die angestrebte Anwendung jedoch viel zu gering sind.

Der Ozonisator, der in dieser Arbeit verwendet wurde, erzeugt auch bei geringen Durchflussraten hohe nutzbare Ozonkonzentrationen. Als Trägergas für eine besonders hohe Ozonausbeute wurde reiner Sauerstoff eingesetzt. Maximale Ozonkonzentrationen werden bei geringen Durchflussraten erzeugt. Die Konzentrationswerte, die erreicht werden können (250 g/Nm³ = 17 %wt/wt) gelangen in den Bereich der Explosionsgrenze von Ozon (13 vol.-%). Die Leistung des Gerätes kann über ein externes Potentiometer variiert werden, ist aber wegen des geringen Durchflusses nur schwer regelbar.

Das ausgeschaltete Gerät verbleibt bei Experimenten, in denen kein Ozon benötigt wird, im Gasstrom. Abgesehen von einem gewissen Totvolumen und einem vernachlässigbar geringem Fließwiderstand ist durch die beidseitig offene Konstruktion kein weiterer Effekt für den Gasstrom zu erwarten. Auf diese Weise müssen während verschiedener Experimente weniger Verbindungen gelöst, verbunden und gedichtet werden. Außerdem kann so ohne Umbau zwischen ozonfreiem und ozonhaltigem Betrieb geschaltet werden.

Technische Daten:

Hersteller:	BMT Messtechnik Berlin
Bezeichnung:	802X
Flussrate (typ.):	0,1 – 1 l/min
Ozonproduktion bei 100 g/Nm ³ :	4 g/h
maximale Ozonkonzentration:	> 250 g/Nm ³
Maximalüberdruck:	2 bar (Absolutdruck)
Besonderheiten:	Leistungsregelung via Potentiometer (1 : 20)

3. 1. 3. 4. 2 Ozonzerfall

Die detektierbare Menge in die Flüssigkeit übertretenden Ozons hängt stark von der Wasserqualität und einer Vielzahl weiterer Parameter ab, was in der Zerfallsneigung von Ozon begründet liegt. Ozon zerfällt unter Wärmeabgabe (143 kJ/mol) in bimolekularen Sauerstoff. Dieser Zerfall kann durch die Gefäßeigenschaften, in dem es sich befindet (z. B. Oberflächenrauheit, Material und katalytische Aktivität) stark beeinflusst werden. Auch die Gastemperatur und der Bewegungszustand des Gases beeinflussen die Dynamik des Zerfallprozesses.

In Wasser ist Ozon etwa um einen Faktor zehn bis zwölf besser löslich als Sauerstoff. Molekular gelöstes Ozon reagiert mit Wasser in sauren Lösungen (d. h. unterhalb von pH 7) nicht [Gordon 1995]. Die Haltbarkeit von Ozon in wässrigen Lösungen ist aber sehr stark von der Wasserqualität und der Wassertemperatur und vom pH- Wert einer Lösung abhängig [Stockburger 2002]. Die Ionenstärke der Lösung und die Anwesenheit verschiedener chemischer Komponenten, z. B. Karbonate, Phosphate oder organische Substanzen, können den Ozonzerfall stark beschleunigen oder verzögern [Fabian 1995, Kornmüller et al. 1997]. Diverse Edelmetalle und Oxide von Übergangsmetallionen eignen sich hervorragend, um Ozon in wässrigen Lösungen katalytisch schnell und zeitsparend abzubauen [Heising et al. 1997, Lin et al. 2002].

Der Zerfall von Ozon in Wasser ist vergleichsweise langsam und findet daher vorwiegend in der flüssigen Kernphase statt. Als Zerfallsraten gemäß einer Reaktionskinetik erster Ordnung werden in der Literatur für pH = 2 mit $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, für pH = 7 mit $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und für pH = 12 mit $2,1 \text{ s}^{-1}$ angegeben.

Der Abbau von Ozon in alkalischer Lösung führt zur Bildung HO_2^- , wobei dieser Zerfall über einen Radikalkettenmechanismus erfolgt. Im Reaktionsverlauf entsteht eine Vielzahl intermediärer Zwischenprodukte, z. B. H_2O_2 , O_2^- , O_3^- , HO_2^- , HO_2^\bullet und OH^\bullet , die alle ebenfalls sehr starke Oxidationsmittel darstellen [Fabian 1995, Gordon 1995]. Für den Ozonzerfall variieren die Grade der angegebenen kinetischen Gleichungen in der Literatur zwischen Null und Zwei [Hermanowicz et al. 1999].

3.1.3.4.3 Spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung

Die Konzentration bezieht die Stoffmenge oder die Masse einer chemischen Spezies auf eine extensive Größe. Die Konzentrationsbestimmung von Ozon kann in der Gasphase oder in wässriger Phase gelöst erfolgen und wird in Bezug auf das Volumen oder die Masse des Trägermediums bestimmt.

Ozon wird vorwiegend über sein starkes Oxidationsvermögen, die selektive Zerstörung von Doppelbindungen oder über die Bestimmung der spektralen Absorption im ultravioletten Bereich quantitativ analysiert. Die iodometrische Methode basiert auf der Oxidation von Iodit zu Iodat, welches wiederum mit überschüssig vorgelegtem Iodit zu Iod komproportioniert und mit schwefliger Säure entfärbt werden kann. Alternativ kann die Konzentration von wässrig gelöstem Ozon durch die sofortige Entfärbung von Indigotrisulfonat spektralphotometrisch gemessen werden [DIN 38 408, 1993].

Ozon absorbiert ultraviolettes Licht mit einem Absorptionsmaximum bei 253,7 nm. Der Absorptionskoeffizient beträgt bei dieser Wellenlänge und 273 K und unter Atmosphärendruck $3.000 \pm 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Wallner 2000]. In der Gasphase und in Lösung ist eine direkte photometrische Absorptionmessung von Ozon recht empfindlich und ermöglicht eine präzise Bestimmung der Konzentration. Ozon weist im UV/Vis- Spektrum zwei deutliche Absorptionsbanden auf, die für eine photometrische Vermessung geeignet sind. Wegen der geringeren Absorptionsstärke kommt die Bande im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes zwischen 500 und 700 nm (mit einem Absorptionsmaximum bei 590 nm) in der Praxis relativ selten zum Einsatz. Für die photometrische Konzentrationsbestimmung wird daher meist die Absorption im ultravioletten Spektralbereich zwischen 200 – 300 nm (mit einem Absorptionsmaximum bei 254 nm) genutzt [Wallner 2000]. Standardisierte Messungen erfolgen bei einer Wellenlänge vom 254 nm, d. h. basierend auf der Emmissionslinie einer Quecksilberdampflampe. Gemessen wird der Abnahme der Lichtintensität zwischen zwei parallelen und für ultraviolettes Licht transparenten Fenstern. Luft, reiner Sauerstoff und andere Trägergase, die im untersuchten Wellenlängenbereich kaum absorbieren, stören die Messung nicht.

Spektralphotometer erzielen optimale Ergebnisse bei Absorptionswerten von kleiner zwei. Bei höheren Werten wird wegen der logarithmischen Skala der spektralen Absorption weniger als ein Prozent des eingestrahlt Lichtes detektiert. Der Abstand der Küvettenfenster definiert den Messbereich und die Sensitivität der Messung. Für den erwarteten Konzentrationsbereich berechnet sich mit einem Extinktionskoeffizient ϵ_{254} für Ozon von ca. $3.000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ eine benötigte Küvetteneschichtdicke von weniger als einem Millimeter.

Um die gemessene Menge an Ozon im Messstrahl für eine normierte Konzentrationsbestimmung auf ein standardisiertes Volumen beziehen zu können, müssen zusätzlich der Gasdruck und die Temperatur berücksichtigt werden. Mit $c_0 = n_{\text{Ozon}}/V_0$ und der Näherung des idealen Gasgesetzes $V_0 = V \cdot \frac{T_0 \cdot p}{T \cdot p_0}$ ergibt sich für die auf Normbedingungen bezogene Konzentration:

$$c_0 = n_{\text{Ozon}} \cdot \frac{T \cdot p_0}{V \cdot T_0 \cdot p}$$

Die Ozonkonzentration wird als die Ozonmasse in einem Normkubikmeter Gas bei einer Temperatur von 0 °C unter Atmosphärendruck [in $\text{g Nm}^{-3} = \text{mg L}^{-1}$] angegeben. Dieses Maß ist jedoch von der Zusammensetzung des Trägergases unabhängig. Die Umrechnung in einen prozentualen Anteil von Ozon im Trägergas [% wt/wt] ist wegen der vom Trägergas abweichenden Dichte des Ozons von der chemischen Zusammensetzung des Trägergases abhängig.

Aufgrund der begrenzten Zerfallstabilität wird die Ozonbestimmung in der Gasphase häufig unter Durchflussbedingungen durchgeführt. Die Gesamtmenge an Ozon, die erzeugt bzw. in

die Reaktion eingeleitet wird, kann über die Konzentration des Ozons und den Volumenstrom des Gases kalkuliert werden. Wegen der chemischen Aggressivität und des exothermen Zerfalls von Ozon sollte der Volumenstrom des Gases dabei noch vor der Ozonerzeugung im Ozonisator als Volumenstrom des Trägergases gemessen werden, um das Durchflussmessgerät zu schonen. Bei der Verwendung so gewonnener Durchflussdaten gilt es zu beachten, dass durch die Bildung von Ozonmolekülen aus Sauerstoffmolekülen die Teilchenzahl sinkt und damit der aktuelle Volumenstrom von der aktuellen Ozonkonzentration abhängig ist. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie lässt sich ein Korrekturfaktor ableiten, ohne den mit steigendem Ozongehalt eine viel zu hohe Ozonmenge berechnet werden würde [Wallner 2000]: $f_{\text{Korrektur}} = 1 / (1 + 2,333 \cdot 10^{-4} \text{ N m}^3 \text{ g}^{-1} \cdot c_{\text{Ozon}})$.

Ozonnmessgerät:

Das verwendete Zweistrahlphotometer gibt die gemessene Ozonkonzentration sowohl analog über ein Spannungssignal für die A/D- Wandlerkarte als auch in einem Digitalformat über die RS- 232 Schnittstelle aus, womit die Messdaten durch die mitgelieferte Software unmittelbar auf dem Bildschirm dargestellt werden können. Wegen der extrem geringen Durchflussraten, die in dieser Arbeit nötig waren und die im Bereich konventioneller Ozonanwendungen unüblich sind, wenn einhergehend hohe Ozonkonzentrationen benötigt werden, wurde das verwendete Messgerät speziell für diese Arbeit umgebaut. Die Ozonmessung wurde in Durchflusskonfiguration betrieben, d. h. die Messküvette befand sich direkt in der Gaszuleitung der Anlage. Um die geräteinterne Verweilzeit des Gasstromes auf ein Minimum zu reduzieren, wurden Schläuche mit geringerem Innendurchmesser eingebaut und auf den üblichen Gasfilter verzichtet. Das Übergangsstück vom Ozonisator zum Ozonnmessgerät wurde aus selbigem Grund auf eine minimale Gesamtlänge von 4 cm ausgelegt.

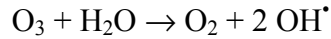
Technische Daten:

Hersteller:	BMT Messtechnik GmbH
Bezeichnung:	BMT 964
Messbereich:	0 – 15 %wt/wt; 0 – 200 g/Nm ³
Druckbereich:	1 – 2 bar (Absolutdruck)
Genauigkeit:	< 0,5 %
Reproduzierbarkeit:	< 0,2 %
Ausgabe:	analog: 0 – 10 V, digital
int. Druckverlust:	3 mbar (bei 0,5 l/h)
Besonderheiten:	digitale Gerätesoftware für RS- 232: BMT 964 Link V 1. 20, Spezialumbau zur Innenvolumenreduzierung, Druck- und Temperaturkompensation

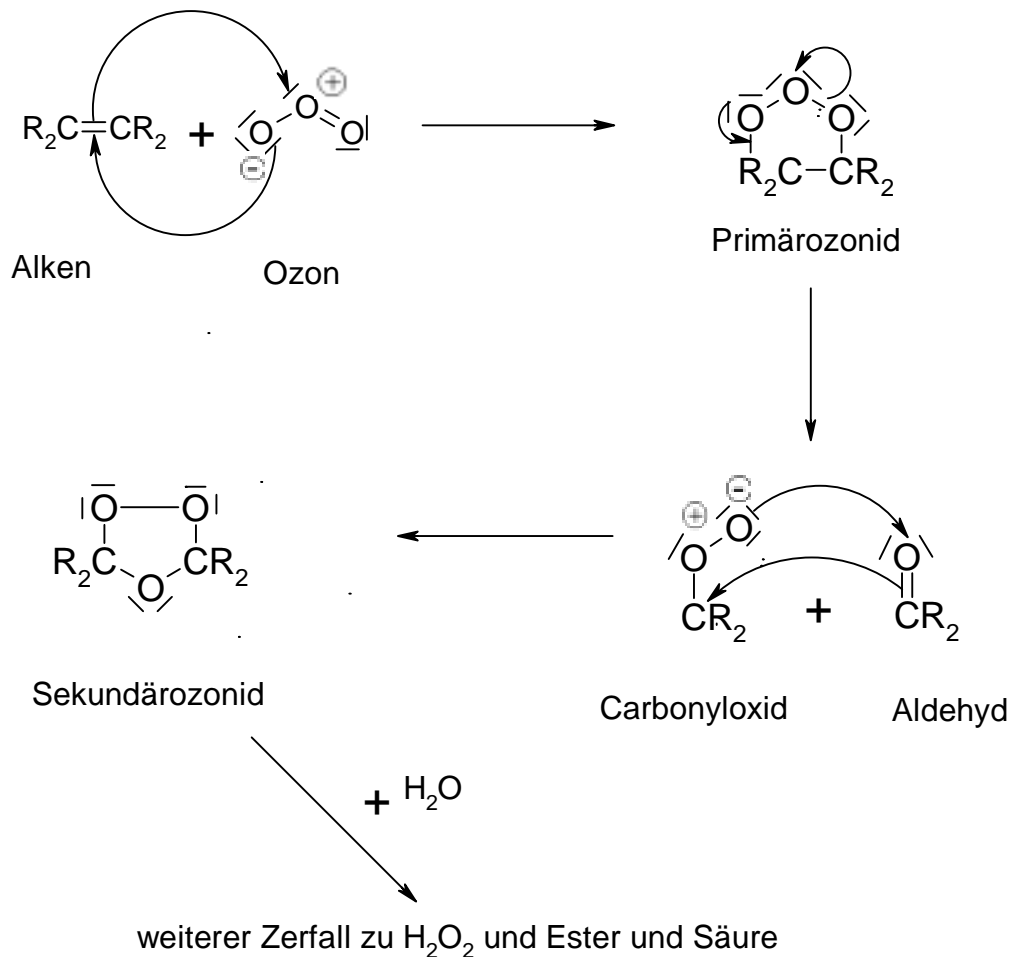
3. 1. 3. 4. 4 Ozonierungen

Reaktionen mit Ozon sind in der Regel sehr schnelle und exotherme Reaktionen. Dabei kann Ozon in der Gasphase oder in Lösung mit oxidierbaren Substanzen reagieren. Im Falle einer Zweiphasenreaktionen muss das in der Gasphase erzeugte, reaktive Gas durch die Phasengrenze in die wässrige Phase eintreten und in der Flüssigkeit gelöst werden, um dort mit den enthaltenen Schadstoffen reagieren zu können. Oxidationsreaktionen laufen im Allgemeinen sehr schnell ab, sodass der Stofftransport die Geschwindigkeit der Abbaureaktionen limitiert. Technisch wird daher meist angestrebt, soviel Ozon wie möglich in kürzester Zeit in die flüssige Phase zu überführen. Da dies z. B. durch hohe Ozonkonzentrationen in der Gasphase erreicht werden kann, ist es sinnvoll, dementsprechende Gasgemische zu erzeugen und zu verwenden.

In wässriger Lösung kann Ozon mit einem Reaktionspartner nach einem molekularen Mechanismus reagieren oder indirekt über die Entstehung von freien Hydroxylradikalen eine Oxidation einleiten. Molekulare Reaktionen mit Ozon finden bevorzugt bei niedrigen pH- Werten statt, wohingegen die sehr reaktiven Hydroxylradikale erst bei mittleren und höheren pH- Werten bei der Reaktion von Ozon mit Wasser entstehen:



Die Bildung von Hydroxylradikalen wird durch ultraviolette Strahlung im Absorptionsbereich von Ozon (um 254 nm) unterstützt und ist stark vom pH- Wert des Reaktionsmediums abhängig. Einmal gebildet, sind Hydroxylradikale extrem effektive Initiatoren für den Zerfall von Ozon in wässrigen Lösungen, wobei wiederum weitere Hydroxylradikale entstehen [Stahelin et al. 1983]. Auf der Möglichkeit zur Bildung von reaktiven Hydroxylradikalen beruht eine Vielzahl von (unspezifischen) technisch relevanten Oxidationsmethoden [Hoigne 1997], die vor allem in Kombination mit synergistischer Steigerung (oder auch Absenkung) der Effektivität geeignet sind, auch schwer abbaubare Substanzen zu oxidieren [Mokrini et al. 1997].



Schema 3.1.3.4.4 – 1: Das Reaktionsschema beschreibt einen der möglichen Abbauege zur Spaltung einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung durch molekular vorliegendes Ozon, wie er in der organischen Synthese allerdings nur durch die Verwendung nicht-wässriger Lösungsmittel und bei sehr tiefen Temperaturen selektiv durchgeführt wird. Unter den im Vergleich recht undefinierten Bedingungen einer Ozonbehandlung von schadstoffhaltigen Abwässern ist – je nach der speziellen Situation – eine Vielzahl weiterer, oxidativer Abbau- und Spaltungsschritte von Bedeutung, deren Zusammenspiel oft zu komplex wird, um die Details zu analysieren.

Die Umsetzung organischer Verbindungen mit molekularem Ozon verläuft im Vergleich zu radikalischen Reaktionen oft recht langsam ab und findet meist selektiv an Doppelbindungssystemen ungesättigter Verbindungen statt. Bei der Oxidation mit molekularem Ozon werden die entsprechenden Moleküle über den Weg der Bildung eines Primärozonides und die Umlagerung in ein stabileres Sekundärozonid verschiedene Carbonylverbindungen, z. B. Aldehyde oder eine Karbonsäurederivate, gespalten, wobei – je nach den gewählten Bedingungen und Ausgangssubstanzen – eine Reihe von weiteren Nebenprodukten entstehen können [Vollhardt 1990, Rischbieter 2000].

Hydroxylradikale greifen ebenfalls selektiv Doppelbindungen an. Als freie Radikale sind sie aber darüber hinaus in der Lage, Wasserstoffatome aus Kohlenstoff- Wasserstoff- Bindungen zu abstrahieren oder Radikalkationen zu bilden, wenn Heteroatome beteiligt sind [Hashem et al. 1997, von Sonntag et al. 1997]. Hydroxylradikale reagieren also weitaus unspezifischer als trimolekulares Ozon und sind in der Lage, organische Kettenmoleküle bis zu Kohlendioxid abzubauen. Tatsächlich finden selektive Oxidationsreaktionen mit Ozon daher bevorzugt unter Bedingungen statt, die einen direkten, molekularen Angriff von Ozon an organische Zielmoleküle ermöglichen [Kornmüller et al. 1997].

Durch die Bildung von radikalischen Spezies werden hingegen die Oxidationsprozesse stark beschleunigt und erreichen eine deutlich höhere Effizienz. Abbaureaktionen durch Ozon können katalytisch, z. B. durch zweiwertige Kationen des Mangans, stark beschleunigt bzw. können, z. B. durch die Anwesenheit von Radikalfängern, auch deutlich verlangsamt werden. So wirken beispielsweise in der Lösung enthaltene bzw. sich im Reaktionsverlauf bildende Karbonate als Radikalfänger und stören folglich die Oxidation über den Reaktionsweg freier Radikalstufen [Ma et al. 2000]. Dieser negative Einfluss von Karbonaten auf die Reaktion steht somit dem Bestreben nach einem vollständigen Abbaus organischer Stoffen entgegen [Chu et al. 2000]. Insofern kann es Sinn machen, um die Effizienz der Ozonolyse zu steigern, vor der Ozonisierung enthaltene Karbonate aus dem verunreinigten Wasser zu entfernen [Sunder et al. 1997].

Die Reaktionsprodukte der Abbaureaktion unterscheiden sich, je nachdem ob die Reaktion durch eine direkte Ozonolyse stattgefunden hat oder ob die Reaktion über radikalische Zwischenstufen verlaufen ist. Die radikalischen Reaktionen laufen meist um Größenordnungen schneller ab als die direkten Reaktionen mit Ozon [Hintze et al. 1998]. Auf diese Weise ist der pH- Wert, bei dem die Ozonolyse durchgeführt wird, in hohem Maße mitentscheidend für das Reaktionsergebnis und die Reaktionsgeschwindigkeit [Wu et al. 2002]. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Wu et al., dass die Kinetik der Ozonolyse von Phenol bei pH = 12,9, ein Bereich, in dem üblicherweise ein radikalischer Mechanismus zugrunde gelegt wird, unbeeinflusst von der Zugabe oder Abwesenheit zweier typischer Radikalfänger abläuft [Wu et al. 2000].

Die Reaktionsprodukte der Ozonolyse zeichnen sich durch geringere mittlere Molmassen aus, da Moleküle mit Doppelbindungen von Ozon und auch von freien Radikalen an diesen gespalten werden [Jochimsen et al. 1997]. In Blasensäulenreaktoren wird festgestellt, dass schwer abbaubarer Verbindungen, z. B. polyaromatische Kohlenwasserstoffe, durch eine Ozonolyse oft nur dann oxidiert werden können, wenn zuvor bzw. simultan andere Komponenten abgebaut wurden [Kornmüller et al. 1997]. Oft steigt der Ozonverbrauch und auch die Reaktionsordnung während des Verlaufes einer Abbaureaktion, welches darauf hindeutet, dass Spezies gebildet wurden, die mit Ozon reaktiver sind [Hermanowicz et al. 1999].

Die Kinetik von Reaktionen mit Ozon wird in der Vielzahl der Fälle gemäß einer Kinetik erster Ordnung bezüglich des in Wasser gelösten Ozons sowie pseudo-erster Ordnung bezüglich des Reaktionspartners behandelt [Wu et al. 2000].

3.1.3.4.5 Massentransfer von Ozon

Bei der Ozonisierung flüssiger Lösungen aus der Gasphase laufen verschiedene Massentransferprozesse und die Reaktionskinetik simultan ab. Die Reaktivität, die Effizienz und die Selektivität bei einer Umsetzung mit Ozon hängt stark mit dem Eintrag von Ozon und der Verteilung in der flüssigen Phase zusammen [Cogo et al. 1999]. Das in der Gasphase gelöste Ozon muss dabei schnell und möglichst vollständig in die Flüssigkeit überführt werden, in der es mit den dort gelösten Edukten reagieren kann. Die Art des Eintrages der reaktiven Spezies ist von entscheidender Bedeutung für den Umsatz, die Geschwindigkeit und den Ablauf der Reaktion.

Ozon ist deutlich besser in Wasser löslich als bimolekularer Sauerstoff. Die Henry-Konstante für Ozon $K_{H, Ozon}$ beträgt bei 12 °C $16,99 \text{ mol m}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ und ist damit etwa zehnfach höher als der Wert für Sauerstoff [Johannsen et al. 2002]. Die Löslichkeit sinkt bei steigender Temperatur und mit fallendem pH-Wert ab. Für die zugehörige Henry-Konstante kann folgende allgemeine Beziehung angegeben werden [Roth 1981]:

$$H_{Ozon} = 3,8 \cdot 10^7 \cdot [\text{OH}^-]^{0,035} \cdot e^{2428/T} \quad (\text{Gl. 3.1.3.4.5 – 1})$$

Da die Oxidationsreaktionen mit Ozon sehr schnell ablaufen, kontrollieren in vielen Fällen der Stoffdurchgang und der anschließende Massentransport das Reaktionsgeschehen im Reaktor. Folglich werden viele Anstrengungen unternommen, das Einbringen von Ozon in die wässrige Phase zu optimieren. Üblicherweise wird Ozon großtechnisch von Ozonisatoren in einem Gasstrom erzeugt und anschließend in die zu ozonisierende Lösung dispergiert. Die geringe Massentransferrate von Ozon und der hohe stöchiometrische Bedarf für die Oxidation der Nebenprodukte (z. B. 2 – 6 mol O_3 pro Mol Phenol [Wu et al. 2002]) bedingen, dass die Massentransferleistung oft den limitierenden Faktor für den Gesamtprozess darstellt.

Aufgrund der mittelmäßigen Löslichkeit von Ozon in Wasser bleibt der Masseeintrag von Ozon zunächst auf die unmittelbare Umgebung der Phasengrenzfläche beschränkt. Daher kann der Massentransfer aus der Größe der Phasengrenzfläche gut abgeschätzt werden. Durch die Implementierung einer chemischen Reaktion wird der Ozoneintrag in eine wässrige Lösung um ein Mehrfaches gesteigert, was auf die Absenkung der Ozonkonzentration durch den Reaktionsumsatz zurückzuführen ist [Rischbieter 2000, Zhou et al. 2000].

Der volumenbezogene Gesamtmasseneintrag von Ozon in eine stehende Flüssigkeit ist abhängig vom Diffusionsvermögen, der Mischungsparameter im System, beispielsweise der Rührergeschwindigkeit, der Temperatur, dem pH-Wert, der Intensität des Gaseintrages, der Größe der Phasengrenzfläche und einer Vielzahl weiterer (hydrodynamischer und physikochemischer) Parameter [Chang 1997]. Meist wird in der Literatur für den Ozoneintrag ein Wert für den totalen Masseneintrag K_{1a} ins System angegeben, in den die Oberfläche der Phasengrenze bereits einbezogen ist. Allerdings ist eine Übertragung der Kenndaten auf andere Reaktoren, andere Begaser, andere geometrische Abmessungen und selbst andere hydrodynamische Bedingungen gefährlich und muss mit großer Sorgfalt geprüft werden (vgl. Abschnitt 2.5.7.2).

Der Ozoneintrag in die Flüssigkeit erfolgt in drei Schritten: der Diffusion des Ozons durch die Grenzfläche, dem gradientengetriebenen Transport durch die Grenzschicht und dem Stofftransport in der flüssigen Phase [Alborfzar et al. 2000]. Die Effizienz des Gaseintrages lässt sich steigern, indem kleinere Blasen erzeugt werden, womit die volumenbezogene Oberfläche wächst, durch welche das Ozon in die Flüssigkeit übertreten kann [Shin et al. 1999]. Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang, dass kleinere Blasen höhere Kapillardrücke aufweisen und wesentlich langsamer in einer Flüssigkeit aufsteigen, wodurch zusätzliche, signifikante Auswirkungen auf den Massentransport zu erwarten sind (vgl. Abschnitt 2.5.7).

Der Gaseintrag in eine Flüssigkeit kann bei koaleszenzstabilisierten Medien zu einer Schaumbildung führen, die oft unerwünscht und technisch schwierig zu kontrollieren ist. Darüber hinaus muss eventuell entweichendes Restgas vor seiner Entlassung in die Umwelt von freigesetztem Ozon befreit werden. Aus diesen Gründen wird daran gearbeitet, durch chemisch inerte Membranen das Ozon gasfrei einzutragen, die Effizienz des Ozoneintrages zu steigern und gleichzeitig eine Möglichkeit zu haben, den Sauerstoff des Trägergases weiterzuverwerten [Janknecht et al. 2001, Picard et al. 2001].

Neben dem Eintrag der reaktiven Spezies in die flüssige Lösung darf aber auch der Transport derselben innerhalb der flüssigen Phase nicht vernachlässigt werden. Die Durchführung der Ozonisierung in einem Sprühreaktor kann wesentliche Vorteile für einen effizienten Ablauf einer schnellen Zweiphasenreaktion, wie eine große Oberfläche, einen hohen Gasgehalt, vor allem aber kurze Reaktionswege in der Lösung, vereinigen. Dementgegen stehen aber auch Nachteile, wie eine große Bauform und ein hoher Energiebedarf für die Vernebelung der Flüssigkeit, weshalb dieser Reaktortyp nur zum Einsatz kommt, wenn es auf einen sehr schnellen Reaktionsumsatz Wert gelegt wird [Hintze et al. 1998].

3.1.3.4.6 Verwendung von Ozon

Ozon gelangt in der Technik vorwiegend in zwei unterschiedlichen Bereichen zur Anwendung: Zum einen in der präparativen organischen Chemie zur selektiven Oxidation ungesättigter Verbindungen sowie zum anderen in der Aufbereitung von Wasser und Abwässern zum Abbau von Schadstoffen und Mikroorganismen [Rischbieter 2000].

Ozon wirkt antibakteriell, fungizid und virenabtötend. Seine hohe Oxidationskraft kann genutzt werden, um Abwässer zu entfärben und aus ihnen Eisen oder Mangan zu entfernen. Vom Standpunkt des Oxidationsvermögens (Redoxpotential $> 2\text{ V}$) ist Ozon prinzipiell in der Lage, fast alle organischen und anorganischen Verbindungen in ihren höchsten Oxidationszustand zu überführen [Chu et al. 2000]. Die Ozonbehandlung ist allgemein eine recht effektive Methode, um den chemischen, biologischen und totalen Sauerstoffbedarf von schadstoffhaltigen Abwässern zu senken.

Für die Desinfektion und die Aufbereitung von verschiedensten Abwässern und Gewässern werden Ozon und andere Oxidationsverfahren auf Sauerstoffbasis gerne verwendet, um Chlor als Oxidationsmittel zu ersetzen, da oft weniger belastende Reaktions- und Zwischenprodukte gebildet werden [Chang 1997]. Wenngleich die Reduzierung von chlorhaltigen Intermediaten erreicht werden kann, so können auch bei der Ozonierung ebenfalls sehr toxische Produkte entstehen [Kramp et al. 2000]. Ozon eignet sich für die effektive Entfärbung industrieller Färbereiabwässer und den wirkungsvollen Abbau vieler umweltresistenter Schadstoffe.

Den hauptlimitierenden Faktor für den breiten Einsatz von Ozon stellen die hohen Kosten für die Erzeugung dar, insbesondere wenn eine komplette Mineralisierung organischer Produkte erreicht werden soll. Die Kosten können verringert werden, wenn das aufwendig erzeugte Oxidationsmittel in effektiver Weise genutzt wird [Boncz et al. 1997]. Das bedeutet zunächst, dass der Transfer von Ozon aus der Gasphase hin zu seiner Wirkstätte, d.h. in die wässrige Phase hinein und dort an Orte hoher Stoffmengenkonzentration der abzubauenen Edukte, schnell und ohne Verluste erfolgen sollte. Typischerweise werden etwa fünf Gramm Ozon für ein Gramm reduziertem Sauerstoffbedarf benötigt [Lin et al. 2001]. Ein wesentlicher Vorteil der Ozonolyse und anderer fortschrittlicher Oxidationsmethoden (engl. AOP: Advanced Oxidation Process) gegenüber anderen Methoden liegt im vergleichsweise effektiven und meist weniger giftigen Aufschluss schwer abbaubarer Komponenten. Die Kosteneffizienz dieser Methoden kann optimiert werden, indem nicht eine vollständige Mineralisierung angestrebt wird, sondern dass nach einer vorhergehenden Teiloxidation schwer abbaubarer Kom-

ponenten der weiterführende Abbau durch eine biologische Behandlungsmethoden erfolgt [Marco et al. 1997]. Als Vorbereitung für eine nachfolgende biologische Aufbereitung sollten durch den chemischen Oxidationsprozess vor allem aromatische Ringe und hochmolekulare Strukturen zerstört und zusätzliche funktionellen Gruppen (Aldehyde, Alkohole usw.) eingeführt werden, wodurch sich sowohl die biologische Abbaufähigkeit, wie auch die Wasserlöslichkeit der Folgeprodukte erhöht. Als einen optimalen Wert für den Ozoneintrag werden 1 – 3 g Ozon / g CSB₀ (Chemischer Sauerstoff- Bedarf des Ausgangsmaterials) angegeben, wobei der chemische Oxidationsprozess so optimiert werden sollte, dass die akute Toxizität der Abbauprodukte für die biologische Nachbehandlung minimal ausfällt [Jochimsen et al. 1997].

Verschiedene Aufbereitungsverfahren für Abwasser liefern sehr unterschiedliche Ergebnisse und es liegt in der Fragestellung des Anwenders, welche Ansprüche an den Prozess gestellt werden. Meist dienen chemische Oxidationsverfahren als Vorbereitung für die biologische Endreinigung. Dabei wirkt es sich positiv aus, dass Ozonierungen über einen weiten pH- Bereich durchgeführt werden können, wodurch sich Aufwendungen, die mit der Einstellung bestimmter pH- Werte einhergehen, in vielen Fällen erübrigen. Bei sehr hohen pH- Werten reagiert Ozon jedoch mit allen organischen Komponenten in der Lösung [Arslan et al. 2000]. Eine selektive Oxidation ist dann sehr interessant, wenn die verhältnismäßig teure Ozonierung nur für eine partielle Oxidation der Problemstoffe durchgeführt werden soll, um die entstehenden kleineren, anoxidierten Molekülfragmente durch andere, z. B. biologische Aufbereitungsstufen weiterführend aufzuarbeiten. Insbesondere ist zu erwarten, dass bei einem solchen Vorgehen, bei denen nicht der Endzustand angestrebt wird, sondern nur eine verhältnismäßig kurze Kontaktzeit und ein Mangelangebot an Ozon die Reaktion beschränken, Massentransport- und Phasentransferprozesse an der Selektivität und Ausbeute der Oxidationsprodukte beteiligt sein werden.

3. 1. 3. 4. 7 Abbau von Farbstoffen mit Ozon

Der Farbstoffabbau von Ozon stellt eine umweltrelevante Fragestellung dar, die unter verfahrenstechnischen Aspekten vielseitig bearbeitet worden ist. Aus physikalisch- chemischer Sicht bietet dieses System darüber hinaus sehr gute Voraussetzungen für die Durchführung grundlagenorientierter Experimente zu Gas/Flüssig- Reaktionen und dem Phasentransfer reaktiver Spezies.

Aus technischer Sicht erweist sich die chemische Oxidation mit Ozon als eine effiziente Behandlungsmethode für die Entfärbung von farbstoffhaltigen Abwässern. Oft genügt hier eine Teiloxidation, um eine anschließende Verfügbarkeit für den biologischen Abbau zu erreichen [Liakou et al. 1997, Ledakowicz et al. 2001]. Zielstellung von Abbaumaßnahmen sollte in der Regel eine möglichst kostengünstige, energiesparende und insgesamt effektive Methode sein, bei der in hinreichendem Maße möglichst selektiv nur die biologisch schwer abbaubaren Verunreinigungen abgebaut werden sollen.

Zwar kann auf rein biologischem Wege bei anaerober Behandlung entsprechender Abwässer oft eine langsame Entfärbung erreicht werden [Lourenco et al. 2001, van der Zee et al. 2001], jedoch verbleiben hier in der Regel hohe Anteile gelöster organischer Komponenten [Liakou et al. 1997]. Jedoch erst vorbehandelte Lösungen können im Anschluss oft zu großen Teilen biologisch aerob abgebaut werden [Panswad et al. 2000, Sponza et al. 2002].

Die chemischen Vorgänge beim Farbstoffabbau sind hochkomplex und bei weitem noch nicht verstanden. Mit Hilfe von chromatographischen Methoden [Rehorek et al. 2002] wird versucht, die Details der Abbauwege aufzuklären. Allgemein können neben den biologischen Behandlungsmethoden verschiedene Oxidationsmethoden, welche in der Lage sind, auf chemischem oder physikalischem Wege Hydroxylradikale zu bilden, umweltresistente Farbstoffe zerstören [Vinodgopal et al. 1998]. Zu den chemischen Oxidationsverfahren, welche Hydro-

xyldradikale erzeugen, zählt neben der wässrigen Ozonierung eine Vielzahl von Methoden, die auf einer Zugabe von Wasserstoffperoxid oder anderen Oxidationsmittel basieren. Auf physikalischem Wege lassen sich entsprechende Radikale effektiv durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, insbesondere unterstützt durch die Verwendung von Photokatalysatoren, erzeugen [Feng et al. 1999, Chun et al. 2001, Neppolian et al. 2002]. Im Vergleich mit Oxidationsmethoden ist zumindest der nicht katalysierte Photoabbau meist wenig effizient, weil eine hohe Farbstabilität die Grundvoraussetzung für die Verwendung von Farbstoffen darstellt.

Überproportional effektiv wirken gemischte Verfahren, welche die chemische Oxidation mit der photochemischen Erzeugung von Radikalen verbinden [Ince 1999, Georgiou et al. 2002, Neamtu et al. 2002]. Effiziente Behandlungsmethoden für die Abwasseraufbereitung arbeiten deshalb oft in Kombination mehrerer Verfahren. Chemische Oxidationsverfahren mit Wasserstoffperoxid [Neamtu et al. 2002], Sauerstoff oder Ozon werden unter UV- Bestrahlung und unter Verwendung von photokatalytischen Katalysatoren, wie z. B. Titandioxid durchgeführt. Die Oxidation der Schadstoffe kann auch elektrochemisch [Pelegri et al. 1999] oder durch Ultraschall [Vinodgopal et al. 1998, Poon et al. 1999] unterstützt werden. Auch für biologische Verfahren bringt die Kombination mit anderen Methoden, z. B. eine photochemische Behandlung, entscheidende Vorteile [Al- Momani et al. 2002, Peralta- Zermona et al. 2003].

Inwiefern der Abbau von Azofarbstoffen tatsächlich über Hydroxylradikale abläuft, soll an dieser Stelle offen gelassen werden. Es wird aber angenommen, dass auch durch diese Spezies ein direkter Angriff auf die Azogruppe erfolgen kann [Vinodgopal et al. 1997]. Die Tatsache jedoch, dass der Ozonabbau durch UV- Bestrahlung nur geringfügig gesteigert werden kann, ist ein starkes Indiz dafür, dass ein molekularer Ozonangriff stattfindet, bevor Radikale entstehen können [Shu et al. 1995]. Die Möglichkeit der Existenz hochreaktiver Spezies deutet aber in jedem Fall darauf hin, dass in wässriger Lösung oxidative Bedingungen herrschen, unter denen auf verschiedenen Reaktionspfaden ein chemischer Angriff auf die Chromophore erfolgen kann [Feng et al. 1999, Galindo et al. 2001].

Die vollständige Entfärbung vieler Farbstoffe durch Ozon erfolgt meist sehr schnell und ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Oft kann der primäre Farbstoffabbau, der zur Entfärbung führt, mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung charakterisiert werden [Chu et al. 2000]. Die Effizienz der Entfärbung liegt an der hohen Affinität des Ozons und anderer relevanter Spezies für die chromophoren Gruppen. Nach der entfärbenden Behandlung farbstoffhaltiger Abwässer mit Ozon sind die organischen Bestandteile jedoch bei Weitem noch nicht mineralisiert. So ändert sich der chemische Sauerstoffbedarf oft zunächst nur geringfügig [Ledakowicz et al. 2001]. Folglich finden in der ersten Reaktionsphase nur leichte chemische Veränderungen an den Farbstoffmolekülen statt. Nebenher besteht die Möglichkeit, dass ungünstigerweise beim Abbau für den Menschen teratogene oder kanzerogene Zwischenprodukte (Anm. z. B. aus Azofarbstoffen) entstehen [Chu et al. 2000]. Die bei unvollständigen Oxidationsprozessen entstehenden Verbindungen können durch chromatographische Analysen zeitlich verfolgt werden [Peralta- Zermona et al. 1999]. Eine zunächst schnelle Entfärbung und der anschließend langsame Abbau deuten in der Regel auf ausgeprägt selektive Züge des Oxidationsprozesses hin. Die Charakteristik des inhibierenden Einflusses von Karbonat als Radikalfänger unterstreicht, dass die ungewöhnlich rasche Entfärbung von Farbstoffen durch Ozon in weit geringerem Ausmaße durch Radikale erfolgt, als bei vergleichbaren Oxidationsmethoden [Arslan et al. 2000]. Es ist anzunehmen, dass chromophore Doppelbindungssysteme zunächst auf molekularem Wege durch Ozon angegriffen werden. Erst in fortgeschrittenen Abbaustadien werden radikalische Mechanismen dominierend. Als typische Endprodukte der nicht vollständigen Ozonisierung mit Ozon entstehen meist Karbonylverbindungen, z. B. organische Säuren, Aldehyde und Ketone.

3. 1. 5 Bildaufnahme

Ein zentraler Punkt in dieser Arbeit war die Aufklärung der physikalischen Mechanismen, die in mikrostrukturierten Kapillarsystemen zu einer monodispersen Blasenbildung führen. In diesem Zusammenhang wurde es nötig, strömende Schäume und sich z. T. mit hoher Geschwindigkeit bewegend Blasen zu beobachten und zu dokumentieren. Das Vorhaben, transparente, lichtbrechende und reflektierende Zweiphasenmedien (z. T. innerhalb transparenter Aufbauten) in geeigneter Weise photographisch darzustellen, stellt keine triviale Herausforderung dar, insbesondere wenn die gewonnenen Bildinformationen anschließend halbautomatisiert mit Hilfe eines Computers ausgewertet und vermessen werden sollen.

Aus diesem Grund werden in den folgenden Abschnitten die optischen Eigenschaften von Blasen und Schäumen im Zusammenhang mit den Komponenten der Bildgewinnung (d. h. Kamera, Optik und Beleuchtung) erläutert und anschließend ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Programm vorgestellt, mit dem aus speziellen Aufnahmen von Blasenpopulationen die Blasengrößenverteilungen computergestützt ermittelt werden können.

Aus physikalischer Sicht unterscheidet sich die wissenschaftlich Bildaufnahme von der Photographie im Wesen der Verwendung des Lichtes. Während üblicherweise die Objektausleuchtung im Vordergrund steht, muss im wissenschaftlichen Sinne ein Lichtfeld als aktives Messsignal interpretiert werden, das mit dem Objekt wechselwirken kann und dessen Antwort von der Kamera detektiert und dokumentiert wird. Unter diesem Gesichtspunkt kann die kameratechnische Bildaufnahme als eine Art der örtlich aufgelösten Spektroskopie betrachtet werden.

Die Aufnahme eines Bildes versteht sich damit als eine ortsabhängige Messung der auf die Abbildungsebene treffenden Lichtintensität. Blasen sind in der Regel lichtdurchlässige Gaseinschlüsse in einer transparenten oder absorbierenden Flüssigkeit. Zur Erkennung der Blasen eignet sich der Unterschied des Brechungsindex der gasförmigen und flüssigen Phase. Eingestrahlt Licht wird an der Phasengrenze in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel gebrochen, reflektiert und gegebenenfalls in der Flüssigkeit absorbiert, bevor es über die Optik auf den CCD- Chip gelangt, welcher die Lichtinformation in ein digitales Bild wandelt.

3. 1. 5. 1 Kameratechnik

Für die digitale Bildverarbeitung müssen Lichtsignale in eine rechnerkompatible Struktur überführt werden. Anstelle eines Films wird bei digitalen Kameras ein lichtempfindlicher Sensor, ein CCD- Chip (*charged coupled device*) für die Bildaufnahme verwendet. Dieser besteht aus einer Vielzahl lichtempfindlicher Elemente, an denen die einfallende Lichtstärke in ein Spannungssignal gewandelt und anschließend digital ausgelesen wird. Die räumliche Verteilung der Lichtintensität wird durch die Anordnung der Sensorelemente als lineare bzw. zweidimensionale Pixelfelder aufgelöst.

Mit Zeilenkameras wird der Bildausschnitt linienweise ausgelesen. Auf diese Weise können hohe Auflösungen erreicht werden, wobei allerdings für zweidimensionale Aufnahmen lange Abtastzeiten notwendig sind. Aus diesem Grund können bewegte Objekte mit Zeilenkameras nicht erfasst werden. Bei Flächenkameras wird der gesamte Bildausschnitt durch die zweidimensionale Anordnung der Sensorelemente vollflächig dokumentiert. Zu Kosten der räumlichen Auflösung können mit Flächenkameras auch bewegte Objekte abgebildet werden. Ein wesentlicher Vorteil liegt in der einfachen Handhabung und Anschaulichkeit der gewonnenen Bilddaten. Für Vermessungsaufgaben ist eine gute Präzision des Sensors eine wichtige Voraussetzung. Nachteilig äußert sich im Vergleich mit Zeilenkameras, der hohe Aufwand, der für eine homogene und intensive Ausleuchtung des Bildfeldes betrieben werden muss.

In der Regel basiert die Lichtempfindlichkeit des CCD- Chips auf der Photosensibilität von Cadmiumsulfid, welches in heutigen Kameras als Sensormaterial Anwendung findet. Farb-Informationen sind mit diesem Sensoren nicht auflösbar und müssen indirekt durch die Aufnahme von nach Rot-Grün-Blau (RGB) spektral zerlegten Teilbilder gewonnen werden [Fischer 1995]. Die dreifache Abtastung der räumlichen Information senkt im Gegenzug die zeitliche oder räumliche Auflösungsfähigkeit des Chips. Aus diesem Grunde sind monochrome Flächenkameras die Lösung der Wahl, wenn bewegte Objekte mit möglichst hoher Auflösung aufgenommen werden sollen, solange die Farbinformation keine Rolle spielt.

Wegen der ehemals langen Nachleuchtzeiten von Bildröhren haben sich in der Fernsehtechnik Halbbildverfahren durchgesetzt, bei denen Vollbilder aus je zwei Halbbildern zusammengesetzt werden, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen werden. Bei der Aufnahme bewegter Objekte entstehen mit dieser Technik typische Kammefekt- Bildfehler, die durch den bewegungsbedingten Versatz des Objektes in der Zeitdifferenz der Halbbildaufnahme bedingt sind.

Progressive- Scan- Kameras nehmen die komplette Bildinformation als Vollbild in nur einer Belichtungsperiode auf und bieten so die Möglichkeit, auch scharfe Abbildungen bewegter Objekte zu erhalten. Mit hohen Lichtintensitäten können zusätzlich kurze Belichtungszeiten eingehalten werden, was ebenfalls für die Abbildungsschärfe bewegter Objekte von großer Wichtigkeit ist. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Belichtung und Bildaufnahme an ein externes Ereignis zu koppeln [Wütschner 1997].

CCD- Kamera:

Der ½" CCD- Chip der verwendeten Kamera löst 768 x 568 Bildpunkte auf und arbeitet im Progressive- Scan- Verfahren, wodurch entgegen der üblichen Videonorm die volle Bildinformation während nur einer Belichtungsphase aufgenommen wird. Dieses Verfahren ermöglicht in Kombination mit einer Framegrabberkarte die Bilderfassung bewegter Objekte ohne störende Kammefekte. Um schnell bewegte Objekte scharf abbilden zu können, sind kurze Belichtungszeiten notwendig. Die Kamera verfügt über einen elektronischen Hochgeschwindigkeitsverschluss, der extrem kurze Verschlusszeiten bis hinunter zu 1/917.000 s ermöglicht. Im Kompromiss des Abbildungsfehlers der Objektbewegung bei entsprechendem Abbildungsmaßstab mit der erforderlichen Belichtungsstärke genügt für die Erfassung der bewegten Blasen in der Regel eine Verschlusszeit von 1/10.000 s, um noch ausreichend scharfe Abbildungen zu erhalten.

Technische Daten:

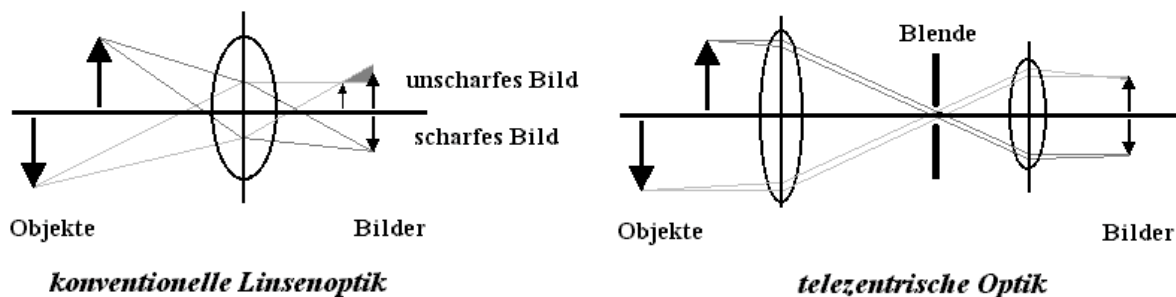
Hersteller:	Jai
Bezeichnung:	CV- M10 CIIR
Pixelzahl:	782 (horizontal) x 582 (vertikal)
Scanfrequenz:	15.625 kHz (horizontal); 50 Hz (vertikal)
Chipgröße:	8,1 x 6,33 mm ² (½")
Pixelgröße:	8,3 x 8,3 µm ² (quadratisch)
Verschlusszeiten:	1/60 s bis 1/917.000 s
Objektivanschluss:	C- Mount

3.1.5.2 Optik

Die perspektivische Projektion herkömmlicher Objektive stellt für die messende Bildverarbeitung ein Problem dar, da abseits der optischen Achse und außerhalb der Schärfenebene die Objektmaße verzerrt dargestellt werden. Eine telezentrische Optik realisiert einen zur optischen Achse parallelen Abbildungstrahlengang, welcher durch seine geringe Winkelabweichung perspektivische Verzerrungen vermeidet und somit unabhängig von der Fokusposition einen konstanten Abbildungsmaßstab gewährleistet [Hentschel et al. 2000].

Telezentrische Objektive besitzen im Vergleich mit Standardobjektiven einen nur wenig vergrößerten Tiefenschärfebereich, weisen aber über diesen Bereich hinaus nur eine geringe perspektivische Größenverzeichnung auf. Der Telezentriebereich des Objektivs gibt an, über welches Tiefenschärfenintervall die Verzeichnung ein Mindestmaß (z. B. 1 μm) nicht überschreitet. In der Regel wird der achsparallele Strahlenverlauf (d. h. der Brennpunkt liegt im Unendlichen) durch das Objektiv lediglich auf der Objektseite realisiert, da der Objektiv-Chip-Abstand fest bleibt. Eine optimale Konstruktion ermöglicht eine beidseitige Telezentrie, wobei jedoch der Nutzen des Aufwandes gering bleibt, wenn der Präzisionsgewinn von der Kamera nicht aufgelöst werden kann.

Strahlenverlauf und Abbildung konventioneller und telezentrischer Optiken



Zeichnung 3.1.5.2 – 1: Die achsparallele Strahlführung einer telezentrischen Optik erzeugt im gleichen Abbildungsmaßstab ein schärferes Bild und zeichnet sich überdies durch einen etwas größeren Tiefenschärfebereich und ein deutlich geringeres Ausmaß optischer Verzerrungen aus [Hentschel et al. 2000]. Der Vorteil einer konventionellen Linsenoptik liegt neben einer einfachen Bauweise in einer kompakteren Bauform, da das Objektiv einer telezentrischen Optik durch die parallele Strahlführung die Größe des Objektes übersteigen muss.

Aufgrund ihres prinzipiellen Aufbaus sind telezentrische Objektive meist sehr groß, da wegen der achsparallelen Strahlführung der maximale Bildausschnitt durch die Größe des Objektivfeldes begrenzt wird. Der Einsatz einer telezentrischen Optik empfiehlt sich insbesondere, wenn höhenunabhängige Konturen vermessen werden sollen oder sich die Messstrecken in unterschiedlichem Arbeitsabstand befinden können. In der Regel werden telezentrische Messoptiken mit festem Abbildungsmaßstab konstruiert, wodurch die Größe des erfassbaren Bildausschnittes in Kombination mit der verwendeten Chipgröße der Kamera invariant vorgegeben ist. Dies erhöht die Sicherheit und Reproduzierbarkeit der Bildaufnahmen, verlangt aber eine Anpassung des Objektivs an die Objektgröße. Optiken mit variablem Objektiv sind flexibler in der Ausschnittsgestaltung, verlangen aber zu jeder Messung die Angabe der gewählten Einstellung bzw. die Feststellung des Abbildungsmaßstabes.

Für Vermessungsaufgaben, bei denen die flächige Homogenität der Beleuchtung von nachgeordneter Wichtigkeit ist, erweist sich der Einsatz einer telezentrischen Optik in Kombination mit einer telezentrischen Beleuchtung als vorteilhaft. Diese liefert ein planparalleles Licht, das die Randstreuung am Objekt minimiert. Je punktförmiger das Licht der Lichtquelle in die telezentrische Beleuchtungsoptik eingekoppelt werden kann, desto geringer bleibt die Divergenz des eingestrahelten Lichtes. Generell bleibt der Nachteil, dass durch die Strahlführung ein

radiales Profil der Beleuchtungsstärke resultiert, was für reine Vermessungsaufgaben nicht stört, sich aber nachteilig auswirken kann, wenn eine hohe Homogenität der Lichtstärke über die Fläche notwendig wird. Darüber hinaus ist die Kombination aus telezentrischer Optik und telezentrischer Beleuchtung vergleichsweise unflexibel, da beide Komponenten starr aufeinander ausgerichtet werden müssen.

Der Abbildungsmaßstab legt in Verbindung mit der Kamera die Größe des Bildausschnittes vor. Durch die gerasterte Bildaufnahme einer digitalen Kamera gilt es, für die Bestimmung von Größenverteilungen ein Optimum zu finden, bei dem ein zu vermessendes Objekt auf eine genügende Anzahl von Pixel verteilt wird und gleichzeitig eine ausreichende Anzahl von Objekten im Bildausschnitt erfasst werden. Darüber hinaus gibt bei der Erfassung bewegter Objekte der Abbildungsmaßstab die maximale zulässige Belichtungszeit vor, in der ein Objektpunkt nicht mehr als einen bestimmten Bereich (z. B. eine Pixelbreite) auf dem Kamera-chip überstreicht und demzufolge „verschmiert“ dargestellt werden würde.

Wiederum die Belichtungszeit legt fest, mit welcher Lichtintensität die Beleuchtung zu erfolgen hat, damit ein kontrastreiches Bild entstehen kann. Insofern steht eine erhöhte Auflösung und Messpräzision durch Vergrößerung des Abbildungsmaßstabes eine Verringerung der Objektzahl und in der Regel zusätzlich einer Abnahme des Telezentriebereiches entgegen. Bei der Vermessung bewegter Objekte verlangt eine gesteigerte Auflösung hohe Beleuchtungsstärken, kurze Verschlusszeiten bzw. eine hohe Chipempfindlichkeit.

Telezentrisches Objektiv:

Der Abbildungsmaßstab des verwendeten telezentrischen Objektivs wurde in Ergänzung zum bereits vorhandenen 1:2-Festobjektivs wegen der Größe der abzubildenden Blasen und Aufbauten mit 1:1 ausgewählt. Das bedeutet, dass Chipgröße und Bildausschnitt gleich groß sind und damit die Punktauflösung dem Pixelabstand der Kamera entspricht. Eine sehr geringe Verzeichnung und ein ausgedehnter Telezentriebereich sowie ein vergleichsweise kurzer Arbeitsabstand charakterisieren die Qualität des verwendeten Objektivs.

Technische Daten:

Hersteller:	Jenoptik
Bezeichnung:	Jenmetar™ 1x/12LD
Abbildungsmaßstab:	1:1 (1,0)
Objektfeld:	6,4 x 4,8 mm ² bei Chipgröße von ½"
Verzeichnung:	0,05 %
Telezentriebereich:	9 mm (3 µm) bzw. 2 mm (1 µm)
Arbeitsabstand:	153 mm
Maximales Bildfeld:	Ø 12 mm
Kameraanschluss:	C- Mount

Festobjektiv:

Alternativ zum vorgestellten telezentrischen Objektiv wurde ein konventionelles Objektiv mit festem Abbildungsmaßstab 1:2 eingesetzt. Mit diesem wurde ein größerer Bildausschnitt erfasst.

Technische Daten:

Hersteller:	Rodenstock
Abbildungsmaßstab:	1:2 (0,5fach)
Objektfeld:	12,8 x 9,6 mm ² bei Chipgröße von ½ Zoll
Arbeitsabstand:	75 mm

3.4.3 Beleuchtungsmethoden

Mehr noch als eine ideale Optik ist eine optimale Ausleuchtung der Schlüssel für eine effektive Bildverarbeitung und Bildanalyse. Insbesondere für den Erfolg einer rechnergestützten Merkmalselektion und digitalen Objektausmessung ist die Art und die mit ihr verbundene Homogenität der Ausleuchtung mitentscheidend für den erforderlichen Aufwand und das Ergebnis nachfolgender Schritte. Erst durch eine geeignete Beleuchtung ist eine Nachbearbeitung und Auswertung von Bildinformationen durch Computer in vielen Fällen überhaupt möglich. Eine aufeinander abgestimmte Wahl von Beleuchtungs- und Kamerakomponenten erleichtert die Bildaufnahme in hohem Maße und sichert die Reproduzierbarkeit der Bilddaten.

Die aufzunehmende Objekte können lichtundurchlässig oder transparent, monochromatisch oder farbig, reflektierend oder matt, glatt oder strukturiert sein, wobei Abstufungen die Regel sind. Die Beleuchtungsstrategie richtet sich nach der Beleuchtungsaufgabe und den optischen Eigenschaften des aufzunehmenden Objektes. Je nach Abstrahlcharakteristik kann die Beleuchtung diffus oder gerichtet im Auflicht, seitlich oder im Durchlicht erfolgen. Kombinierte Methoden und auch die Verwendung mehrerer Beleuchtungskomponenten sind möglich, sollten im Einzelfall der Anwendung sorgfältig auf Reproduzierbarkeit hin geprüft werden.

Ein Beleuchtungssystem besteht im Wesentlichen aus der Lichtquelle und aus optischen Komponenten für die Verteilung oder Lenkung der emittierten Strahlung. Derzeit kommen im professionellen Umfeld vorwiegend drei Beleuchtungssysteme zum Einsatz: lichtemittierende Dioden (LED), Hochfrequenzröhren oder faseroptische Lichtleitung aus Kaltlichtquellen. Wichtige Parameter für die Wahl einer geeigneten Lichtquelle sind die Anforderungen in Hinsicht auf Gleichmäßigkeit, Intensität, Diffusivität und Variabilität des Lichtfeldes, die angestrebte Beleuchtungsmethode und letztendlich die Kosten des Gesamtaufbaus. Je nach Beleuchtungsaufgabe hat die eine oder die andere Variante ihre speziellen Vor- und Nachteile.

Leuchtdioden emittieren zumeist farbiges Licht. Das Wellenlängenspektrum kommerzieller Dioden reicht vom Infrarotbereich über den gesamten sichtbaren Bereich bis hin zu ultravioletter Strahlung. Weiße Leuchtdioden finden für Farbaufnahmen Anwendung. Leuchtdioden sind klein, sehr gut regelbar und bestechen durch eine extrem hohe Lebensdauer von oft mehr als 100.000 Stunden und eine hohe Punktpräzision. Sie haben einen hohen Wirkungsgrad und produzieren im Betrieb nur wenig Wärme. Als nachteilig erweist sich vor allem die begrenzte Lichtausbeute. Hochfrequenzröhren hingegen bieten ein intensives, weißes und sehr diffuses Licht. Die Anwendung dieser Lichtquellen beschränkt sich in der Regel jedoch auf eine großflächige und schattenfreie Ausleuchtung der Objekte.

Die Faseroptik von Kaltlichtquellen lässt sich äußerst variabel einsetzen und somit flexibel an die jeweilige Beleuchtungsaufgabe anpassen. Die Lichtleiterfasern sind mechanisch biegsam und können Licht punktförmig, linienartig, ringförmig oder flächig abstrahlen. Die räumliche Trennung von Lichterzeugung in der Lichtquelle und Lichtabgabe durch die Faseroptik bietet die Möglichkeit, unerwünschte Lichtbestandteile zu filtern und insbesondere eine Wärmeabstrahlung des Objekts zu unterbinden. Lichtleiter eignen sich gut, um je nach Kombination aus Faserquerschnitt und Lichtquelle, ein gerichtetes, homogenes und sehr intensives Licht anzubieten.

Die Ausleuchtung von Objekten kann im Hell- oder im Dunkelfeld erfolgen. Im Hellfeld wird das Licht der Lichtquelle vom Objekt verändert auf den Abbildungsschirm projiziert, wohingegen bei der Dunkelfeldbeleuchtung Lichtquelle und Kamera nicht aufeinander ausgerichtet sind, wodurch nur Licht, welches durch Reflexion oder Beugung am Objekt in Richtung des Abbildungsschirmes gelenkt wurde, detektiert werden kann.

Als zusätzliches Kriterium ergibt sich die Frage nach einer direkten oder diffusen Beleuchtung. Bei der direkten Beleuchtung wird das Licht gerichtet auf das Objekt eingestrahlt, während bei der diffusen Beleuchtung Licht in möglichst vielen Einfallswinkeln auf das Objekt trifft. Beide Varianten haben ihre Vor- und Nachteile, deren Abwägung sich an der jeweiligen Problemstellung orientiert.

Durchlichtbeleuchtungen eignen sich sehr gut für Vermessungsaufgaben, da Konturen in Silhouettenprojektion mit starkem Kontrast und hoher Kantenschärfe abgebildet werden. Messfehler können entstehen, wenn Streulicht an glänzenden Objektkanten den Konturschatten kleiner erscheinen lässt. Hier erweist sich ein telezentrisches Optik als vorteilhaft, weil der auf das Objektiv ausgerichtete parallele Strahlengang eine Kantenüberstrahlung vermeidet. Diffuse Leuchtfelder für die faseroptische Hintergrundaufleuchtung haben hingegen den Vorteil eines deutlich gleichmäßigeren Lichtfeldes bei gleichzeitig sehr geringer Bautiefe.

Auflichtbeleuchtungen können durch Einspiegelung der Lichtquelle in den Strahlengang des Objektivs erreicht bzw. über ein Ringlicht realisiert werden. Diese Art der Beleuchtung eignet sich vorrangig für die Abbildung von diffus streuenden Objekten. Auf glänzenden Oberflächen kann die Lichtquelle in störender Weise vom Objekt direkt oder indirekt in den Strahlengang der Kamera gespiegelt werden. Direkte Reflexionen können dabei durch eine Polarisator- Analysator- Konstruktion effektiv gefiltert werden.

Reflexionen und Glanzlichter an Blasen

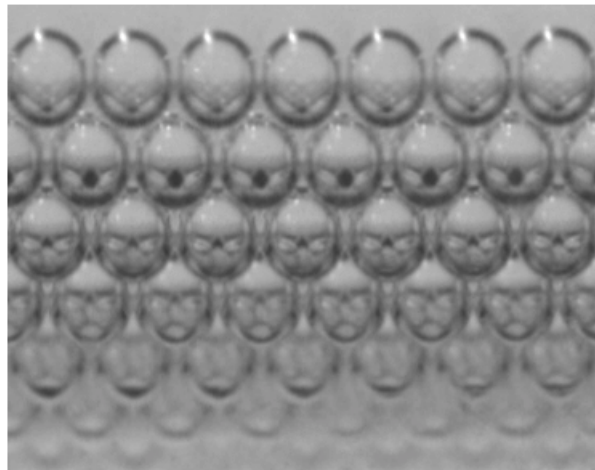


Abbildung 3.1.5.2 – 1: Als transparente Objekte sind Blasen von einer Flüssigkeit mit einem abweichenden (in der Regel einem größeren) Brechungsindex umgeben. Einstrahlendes Licht wird somit an der Phasengrenze winkelabhängig gebrochen und reflektiert. Der Einsatz einer gerichteten Beleuchtung verursacht direkte und z. T. mehrfache Reflexionen und Lichtbrechungen, welche in Abbildungen von Blasen als Glanzlichter und Spiegelungen in Erscheinung treten. Ähnliche Effekte können bei entsprechenden Aufnahmen durch einen abweichenden Brechungsindex von transparentem Glas hervorgerufen werden (vgl. Abbildung 3.1.5.4 – 1).

Um störende Glanzlichter, so genannte Hotspots, und Spiegelungen an der Objekt Oberfläche zu vermeiden, kann statt einer direkten Beleuchtung ein diffuses Licht verwendet werden, weil so der Anteil an ungünstigen Reflexionen minimiert und eine sehr gleichmäßige Objektausleuchtung erreicht werden kann. Die Winkelabhängigkeit des Aufbaus umgehen koaxiale Auflichtbeleuchtungen, bei denen das Licht durch einen Strahlenteiler direkt in das Sichtfeld der Kamera eingekoppelt werden kann. Im einfachsten Fall wird ein homogenes und ungerichtetes Licht über milchglasähnliche Diffusoren erreicht. Die Homogenität des Leuchtfeldes und der Grad der ungerichteten Strahlung kann durch die spezielle geformte Konstruktion und die Beschichtung des Leuchtkörpers optimiert werden. Eine optimal diffuse Auflichtbeleuchtung wird durch Vielfachreflexion im Aufbau einer Ulbrichtkugel erreicht, die in guter Quali-

tät auch durch ein Domlicht ersetzt werden kann. Ringlichter und auch die Einkopplung diffus gestreuten Lichtes führen hingegen abstands- und methodenabhängig zu einer räumlichen Verteilung der Lichtintensität. Eine direkte Aufsichtbeleuchtung im Hellfeld wird jedoch dann interessant, wenn die Rückreflexionen glänzender Oberflächen tatsächlich aufgenommen werden sollen.

Seitliche Beleuchtung kann hilfreich sein, wenn das Objekt und der Bildhintergrund farblich sehr ähnlich erscheinen und damit der Schattenwurf das Objekt erst sichtbar wird. Eine seitliche gerichtete Beleuchtung eignet sich vor allem für plastische Aufnahmen matter Objekte, da das Licht richtungsabhängig und mit feiner Kontrastabstufung reflektiert abgebildet wird. Für messende Aufnahmen ist eine seitliche Beleuchtung in der Regel nicht zu empfehlen. Für ästhetische und darstellende Abbildungen ist Ausleuchtung aus einer oder mehreren Vorzugsrichtungen oft besser geeignet. Mit geeigneten **strukturierten Beleuchtungen** lassen sich u. U. auch räumliche Informationen eines Objektes erfassen.

Blasen in einem Rohr bei seitlicher Beleuchtung

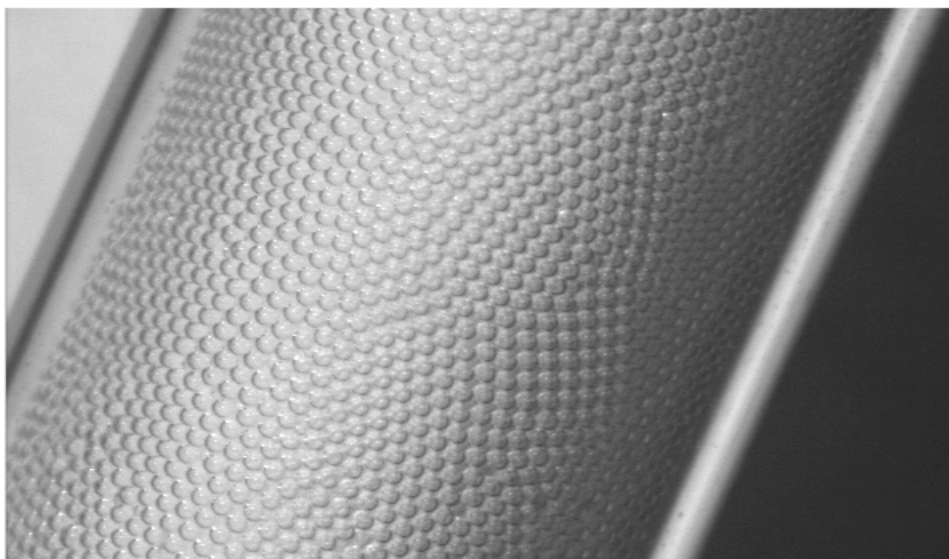


Abbildung 3.1.5.2 – 2: Durch Mehrfachreflexionen an Grenzflächen wirken Schäume aus mehreren Blasenschichten im Aufsicht betrachtet weiß. Eine Beleuchtung durch seitlich auftreffendes Licht erzeugt durch Schattenwurf und die Struktur von Reflexionen dreidimensionale Bildinformationen und visuell einen räumlichen Eindruck. In dieser Abbildung befindet sich der Schaum in einem Rohr, wodurch der Schattenwurf an den einzelnen Blasen sichtbar wird und der Helligkeitsverlauf im Ganzen die Rohrkrümmung anzeigt.

Um mit einer Lichtquelle möglichst hohe Lichtausbeuten zu erzielen, sollte die beleuchtete Fläche so klein wie möglich gehalten werden. Speziell bei diffusen Beleuchtungskomponenten nimmt die erreichbare Lichtintensität mit zunehmendem Arbeitsabstand schnell ab. Aus diesen Gründen ist es notwendig, darauf zu achten, dass Kamera, Objektiv und die Beleuchtungskomponenten aufeinander abgestimmt ausgewählt werden.

3.1.5.3.1 Beleuchtungsstrategien für Schäume und Blasen

Blasen in fließenden Schäumen bildtechnisch zu dokumentieren bedeutet, dass kleine und sich im Bildbereich schnell bewegende Objekte photographisch festgehalten werden müssen. Eine solche Aufgabe verlangt naturgemäß nach kurzen Verschlusszeiten des Kameraobjektivs, damit scharfe Standbildaufnahmen gewonnen werden können. Im Gegenzug wird für eine kontrastreiche Abbildung bei kurzen Belichtungszeiten und festgelegter Lichtempfindlichkeit des CCD-Chips eine hohe Beleuchtungsintensität benötigt. Diese sollte den Bild-

bereich gleichmäßig und reflexionsarm ausleuchten und dabei das Objekt möglichst gering erwärmen.

Zur Aufnahme von Blasenabbildungen eignen sich verschiedene Beleuchtungsstrategien. In Abhängigkeit der Einstrahlrichtung und der Eigenschaften des eingestrahnten Lichtes werden sehr unterschiedliche Aufnahmen derselben Objekte erhalten. Eine auf die Problemstellung adaptierte Art und Weise der Beleuchtung stellt die Grundvoraussetzung für eine spätere Interpretation der Bildinformationen dar. Insbesondere, wenn die erhaltenen Aufnahmen dem Zwecke einer späteren Bildverarbeitung genügen sollen, ist es zwingend notwendig, der Beleuchtung sorgfältige Aufmerksamkeit zu widmen, weil der anschließende Bearbeitungsaufwand in der Regel eine spätere Analyse extrem erschweren wird bzw. unmöglich gestalten kann.

Der Zwischenraum zwischen den Blasen und das Blasenzentrum, auf welches koaxial einfallendes Licht in einem steilen Winkel fällt, sind optisch transparent. Im Auflicht betrachtet erscheint der Rand einer Blase hell, weil das eingestrahlte Licht gebrochen und in einem flachem Winkel von der Grenzfläche reflektiert wird. Der Kontrast wird erhöht, wenn der Hintergrund, auf das das transmittierte Licht trifft, dunkel erscheint. Die transparenten Details der Objekte erscheinen damit in der Bildaufnahme schwarz.

Blasenaufnahme im Auflicht

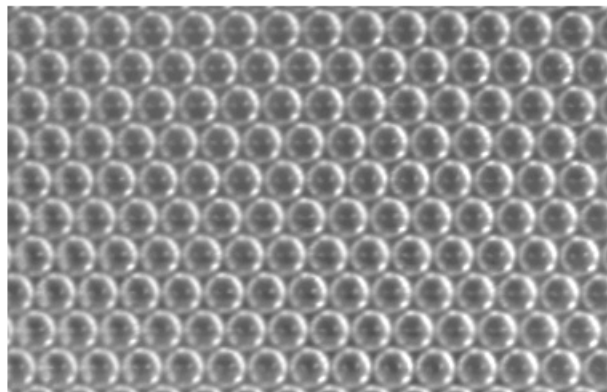


Abbildung 3.1.5.3.1 – 1: Blasen im direkten Auflicht betrachtet, sind anhand des weißen Randes durch diffuse Reflexionen, dem schwarzen Kern, den das in steilem Winkel auf die Grenzfläche auftreffende und durchgehende Licht hinterlässt sowie u. U. an den Glanzlichtern zu erkennen, welche durch direkte Reflexionen der Lichtquelle an der Blasenoberfläche entstehen. Ein Floß schwimmender Blasen ergibt als zweidimensionale Abbildung eine Struktur von Kreisen, aus deren Durchmesser sich das Blasenvolumen ermitteln lässt. Im Falle kleiner Blasen kann die größenvariable Verformung von Blasen auf einer Flüssigkeitsoberfläche vernachlässigt werden (vgl. Zeichnung 2.2.3–4).

Schaumblasen sind in der Regel transparent. An der Grenzfläche der Phasen mit unterschiedlicher optischer Dichte werden auftreffende Lichtstrahlen gebrochen, gestreut und reflektiert. Mehrfache Reflektion und Streuung des einfallenden Lichtes führen dazu, dass mehrschichtige Schäume im Auflicht stets weiß erscheinen. Die lokale Dispersion des Lichtes hängt von der Oberfläche und der Krümmung der Phasengrenzfläche ab und repräsentiert somit eine Eigenschaft der Blasenverteilung im Schaum [Durian et al. 1991b, 1998, Wong et al. 2002].

Rückstreuung von Licht

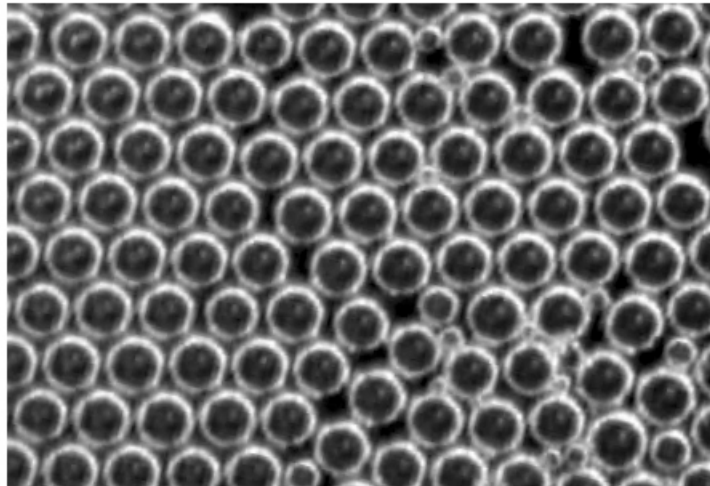


Abbildung 3.1.5.3.1 – 2: Eine Methode, um indirekt den Gasgehalt und die Gasverteilung eines Schaumes nicht-invasiv zu ermitteln, beruht auf der Vermessung der diffus gestreuten Lichtmenge. Der Weißgehalt in einer Abbildung dient als Maß für die lokale Dichte der (Anm. entsprechend zur Lichtquelle geneigten) Phasengrenzfläche. Die erhöhten Helligkeitswerte im unteren, rechten Bereich der vorliegenden Abbildung, werden durch die höhere Rückstreuung hervorgerufen, welche auf dem Anstieg der Phasengrenzfläche durch die lokale Häufung kleinerer Blasen beruht.

Wird ein mehrlagiger Schaum im Auflicht betrachtet, liegen hinter den lichtdurchlässigen Bereichen weitere Grenzflächen tieferer Blasenlagen, die dort das einfallende Licht streuen und die inneren Bereiche ebenfalls hell erscheinen lassen. Daher sind bei mehrschichtigen Schäumen im koaxialen Auflicht keine kontrastreichen Aufnahmen möglich.

Die Effizienz der Streuung verhindert in den meisten Fällen, dass rückseitig einstrahlendes Licht eine mehrlagige Schaumschicht durchdringen kann, wodurch – unabhängig von der Art der gewählten Beleuchtung – Aussagen zum Inneren von mehrschichtigen Schäumen durch optische Methoden nur schwer möglich sind und sich daher in der Regel auf Randbereiche, Oberflächen bzw. dünne Schichten beschränken.

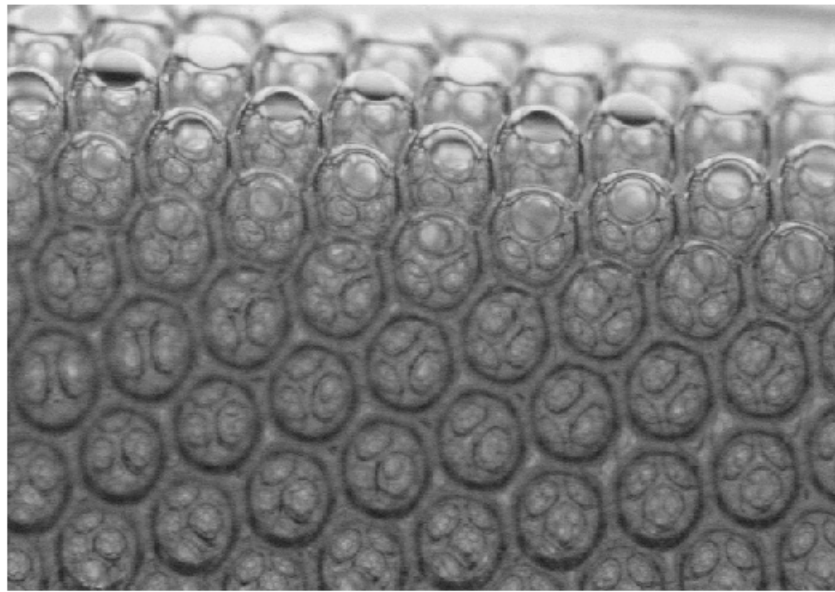
eingeschränkte Tiefeninformationen über einen mehrlagigen Schaum

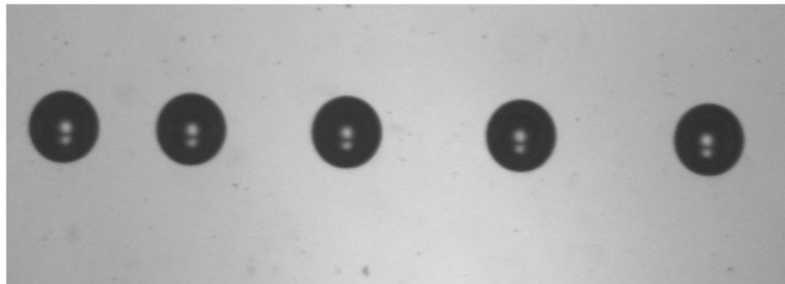
Abbildung 3.1.5.3.1 – 3: Im Durchlicht erscheint der Rand von Blasen aufgrund der Abschwächung des eingestrahnten Lichtes durch diffuse Streuung und Reflexion dunkel. Der Anteil des durchdringenden Lichtes nimmt bereits durch mehrere Blasenschichten so weit ab, dass lichtoptische Aufnahmen kaum möglich sind. Die Aufnahme zeigt im oberen Bereich plastisch wirkende Blasen, die durch die Hintergrundbeleuchtung seitlich diffus angestrahlt werden, sowie im unteren Bereich die abgedunkelten Grenzflächen von diffus beleuchteten Blasen aus tiefer liegenden Schichten.

Dunkelfeldaufnahmen von Schaumoberflächen mit schrägem oder seitlichem Lichteinfall wirken subjektiv oft sehr plastisch. Wegen der schwierig zu realisierenden Homogenität der Beleuchtung und Schattenbildung in der welligen Struktur einer Blasenoberfläche sind die erhaltenen Bilder für Bildbearbeitungssoftware, deren Objekterkennung im Regelfall auf der Analyse von Graustufenwerten basiert, meist gänzlich ungeeignet.

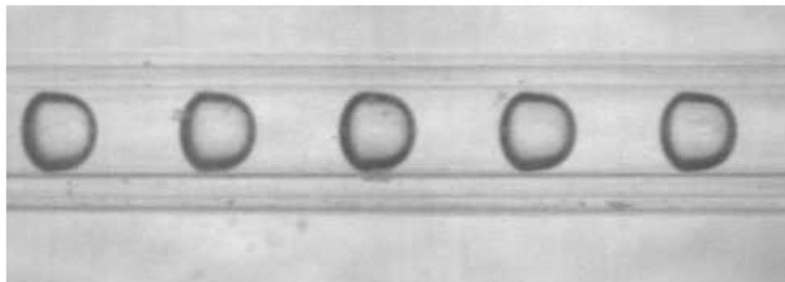
Für den Großteil der Anwendungen bei der Aufnahme von Blasen und Schäumen erweist sich eine diffuse Hintergrundbeleuchtung in Form eines möglichst homogenen Leuchtfeldes als sehr einfache und nützliche Methode, um die Konturen von Blasen (auch in mehreren Schichten) sichtbar zu machen. Diese Art der Ausleuchtung führt zu einer Abbildung der Phasengrenze als dunkler Kranz, von dem aus einfallendes und gebrochenes oder reflektiertes Licht nicht in Richtung des Abbildungsstrahlenganges gelenkt werden kann. Auf diese Weise wird eine zweidimensionale Abbildung der sich im Strahlengang befindlichen Phasengrenzflächen erzeugt. Bei nicht zu vielen Grenzflächenebenen, z. B. einschichtige oder dreidimensionalen Schaumstrukturen mit dünner Schichtdicke, gelangt man so zu Bildaufnahmen, die leicht auszumessen und zu interpretieren sind.

Sehr gute Ergebnisse bei der Aufnahme von Blasen werden im koaxialen Gegenlicht erreicht. Durch mehrfache Reflexionen und die Streuung des einfallenden Lichtes an der Phasengrenze werden die Blasen im Kamerabild dunkel erscheinen. Dabei ist die Abnahme der Lichtintensität sehr stark mit der Divergenz der verwendeten Lichtquelle verknüpft [Borchers et al. 1999]. Je kleiner der Divergenzwinkel der Beleuchtung gewählt wird, desto größer ist die Abschwächung des eingestrahnten Lichtes. In telezentrischer Kondensorbeleuchtung erscheinen die Blasen komplett schwarz. Mit zunehmender Divergenz des einstrahlenden Lichtes erscheint in der Aufnahme der Blasenrand dunkel, während das Zentrum und die Blasenzwischenräume hell erscheinen.

Hintergrundaussleuchtung von Blasen



Lichtquelle in größerer Entfernung

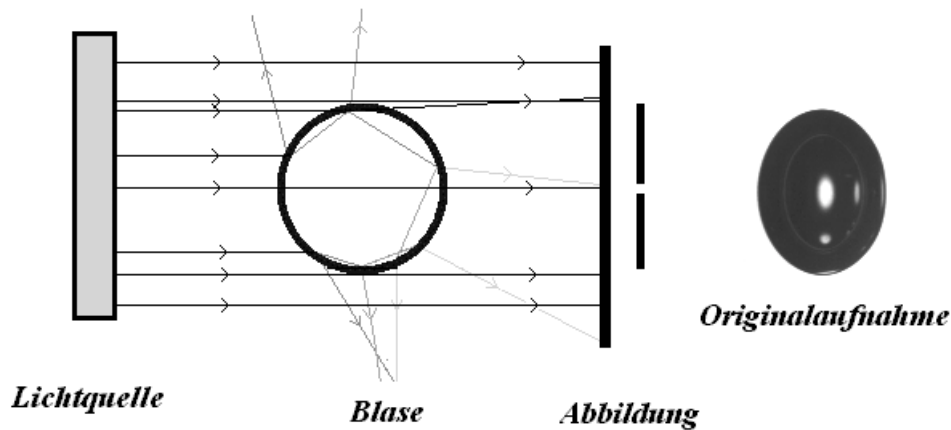


Lichtquelle in geringerer Entfernung

Abbildung 3.1.5.3.1 – 4: Die Abbildung von Blasen für die computerunterstützte Erkennung und bildanalytische Vermessung ihrer Größe verlangt ein standardisiertes Aufnahmeverfahren (vgl. Abschnitt 3.1.6.2 und 3.1.6.3). Geeignet sind photographische Aufnahmen im diffusen Durchlicht, wobei der Grad der Diffusivität der Beleuchtung – gegeben durch den Abstand des Objektes zur Beleuchtung und die Lichtquelle selbst – vorgibt, in welchem Ausmaß das Blaseninnere abgedunkelt erscheint. Je größer der Abstand der Blasen zur Lichtquelle, umso größer wird der Bereich, welcher schwarz abgebildet wird, da der gerichtete Charakter der Beleuchtung steigt und somit sich der Raumwinkel der Lichteinstrahlung verkleinert.

Transparente Strukturen, wie Blasen in einer farblosen Flüssigkeit, sind nur an ihrer Grenze aufgrund der drastischen Änderung der optischen Dichte beim Übergang in ein anderes Medium erkennbar. Ein direkt in einem mittleren Winkel auf eine Blasenoberfläche treffender Lichtstrahl wird wegen der unterschiedlichen Brechzahlen des gasförmigen und flüssigen Mediums an der Phasengrenze gebrochen. Nur in einem entsprechenden Winkel zur Lichtquelle kann dieser Lichtstrahl von der Kamera detektiert werden. Wenn ein nahezu paralleles Lichtbündel als Resultat einer direkten Beleuchtung aus derselben Richtung auf eine gekrümmte Oberfläche trifft, werden wegen der Oberflächenkrümmung alle Lichtstrahlen in unterschiedliche Richtungen gebrochen. Nur ein Bruchteil kann von einer Kamera, die in einem bestimmten Winkel positioniert ist, detektiert werden. Infolgedessen wird eine Blase in direkter Beleuchtung schwarz abgebildet.

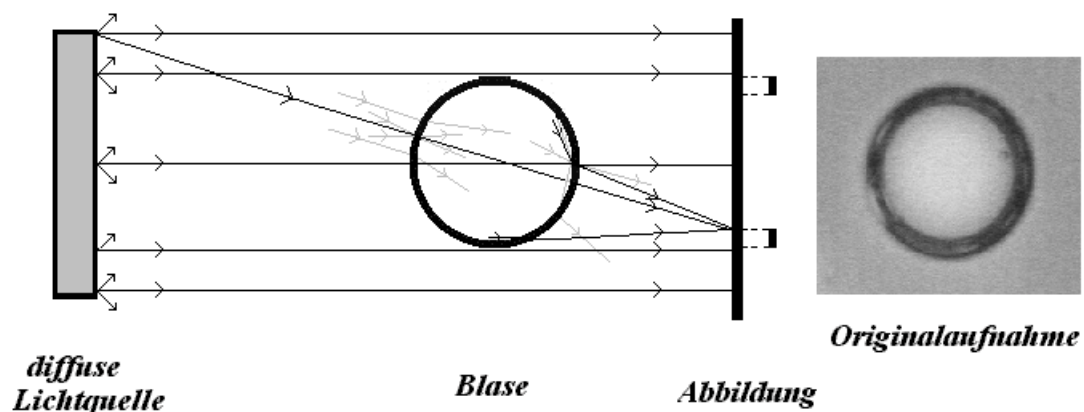
Abbildung bei paralleler Durchlichtbeleuchtung



Zeichnung 3.1.5.3.1 – 1: Die Darstellung zeigt eine Gasblase in einer umgebenen Flüssigkeit, die von einer planparallelen Lichtquelle im Durchlicht angestrahlt wird. Nur ein sehr geringer Teil des Lichtes trifft in einem sehr steilen Winkel auf die Phasengrenze, durchdringt den Gasraum und trifft auf den Abbildungsschirm. Der restliche Anteil wird durch Lichtbrechung abgelenkt oder direkt bzw. durch Totalreflektion reflektiert. In der Abbildung erscheint die Blase schwarz, wobei das Zentrum der Blase als ein heller Fleck erscheint.

Anders verhält es sich, wenn eine diffuse Lichtquelle Licht aus jeder Richtung auf die Blasenoberfläche einstrahlt. Im Mittel sollte aus allen Richtungen eingestrahlt Licht in alle Richtungen gebrochen weitergestrahlt werden. In der Konsequenz wird eine transparente Blasenrenzfläche im diffusen Licht durchstrahlt und ist im Durchlicht der Lichtquelle auf dem Kamerabild nicht sichtbar. Lediglich, wenn die Blasenoberfläche in einem sehr flachen Winkel zur Einstrahlrichtung steht, wird das Licht totalreflektiert bzw. können gebrochene Lichtstrahlen oberhalb eines bestimmten Winkels nicht entstehen. Daraus resultiert in der Abbildung ein dunkler Kranz um den Rand der Blase, welcher mit abnehmender Diffusivität der Beleuchtung, d. h. einhergehend mit zunehmendem Abstand der Lichtquelle zum Objekt, breiter wird.

Abbildung mit diffuser Durchlichtbeleuchtung



Zeichnung 3.1.5.3.1 – 2: Die Bestrahlung einer Blase durch eine diffuse Lichtquelle erzeugt im Durchlicht eine Aufnahme, in der die Grenzfläche der Blase als dunkler Kranz abgebildet wird. Die diffusen Lichtstrahlen treffen aus verschiedensten Winkeln auf die Grenzflächen der Blase ein, werden gebrochen, reflektiert und treffen schließlich nahezu gleichmäßig auf den Bildschirm. Lediglich ein schmaler Bereich, dessen Breite vom Grad der Diffusivität der Lichtquelle abhängt, wird durch bestimmte Einstrahlwinkel und Brechungsverhältnisse ausgeblendet, und hinterlässt als Abbildung des Blasenrandes einen dunklen Ring.

Eine homogene Ausleuchtung und kontrastreiche Konturen sind Grundvoraussetzungen für eine Graustufenanalyse und bilden die Grundlage für eine vereinfachte und automatisierte Bildauswertung.

3.1.5.3.2 Lichtquelle

Grundsätzlich können alle Beleuchtungsaufbauten mit verschiedenen Lichtquellen realisiert werden. Das emittierte Licht sollte in diesem Zusammenhang den Bedürfnissen der verwendeten CCD- Kamera bezüglich der Spektralverteilung und der Lichtstabilität angepasst sein.

Die modernen Varianten von Lichtquellen auf Basis von Leuchtdioden, die monochromatisch, mischfarbig oder weiß ausgelegt werden können, sind aufgrund ihrer Effizienz, der Langlebigkeit der Komponenten, der Punktpräzision der Lichtquelle sowie der Möglichkeit zum Blitzlichtbetrieb sehr vorteilhaft für viele praktische Anwendungen. Die derzeit gängigen Leuchtdioden können allerdings nicht eingesetzt werden, wenn sehr hohe Lichtintensitäten notwendig werden.

Kaltlichtquellen eignen sich wegen der geringeren Temperaturentwicklung am Objekt meist besser als herkömmliche Halogenstrahler für die Bereitstellung von hochintensivem Licht. Das Licht aus Kaltlichtquellen wird über Lichtfaserleiter ausgekoppelt und ist sehr flexibel einsetzbar, präzise zu regeln und kann mit diversen Filtern und Optiken kombiniert werden.

Kaltlichtquelle:

Als Lichtquelle dienten für diese Arbeit Kaltlichtquellen (Schott KL 2500 LCD), die mit einer hohen Leistung geeignet sind, die für die Bildaufnahme benötigte hohe Lichtausbeute zu liefern. Um eine gleichmäßige Beleuchtungsstärke zu gewährleisten und damit flimmerfrei Helligkeitsunterschiede zwischen zwei zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommenen Bildern zu vermeiden, wurden Geräte mit einer sehr gut stabilisierten Lichtquelle ausgewählt. Die Lichtleistung der stufenlos regel- und dimmbaren 250 W- Halogenglühlampe der Kaltlichtquellen wird über eine Parabolspiegel- Linsen- Optik ausgegeben. Über eine einschwenkbare Zusatzoptik ist es dabei möglich, den Lichtaustrittswinkel zu variieren. Darüber hinaus kann das ausgegebene Licht durch verschiedene Einschubfilter spektral manipuliert werden.

Technische Daten:

Hersteller:	Schott
Lichtquelle:	250 W Halogenlampe
Lichtleiterausgang:	15 mm
Helligkeitsregulierung:	stufenlos
Besonderheiten:	sehr gut stabilisierte Lichtquelle, Lichtaustrittswinkel veränderbar, interner Filtereinschub

3.1.5.3.3 Beleuchtungsoptik

Das Licht der Kaltlichtquelle wird am Lichtleiterausgang bereitgestellt und durch Lichtleiterkabel an die Beleuchtungsstelle weitergeleitet. Die Abstrahlcharakteristik des am Ende eines Lichtleiterkabels ausgegebenen Lichtes genügt oft noch nicht den Ansprüchen einer hochwertigen Beleuchtungseinheit. Durch die spezielle Gestaltung der Lichtfaserenden in Kombination mit optischen Hilfskomponenten, wie einem Diffusor oder einer Kondensoroptik, wird die Diffusivität und Homogenität der Lichtauskopplung an die jeweilige Beleuchtungsaufgabe angepasst.

Lichtleiter:

Mittels flexibler Lichtleiterkabel wird das Licht der Lichtquelle an das zu beleuchtende Objekt herangeführt. Letztendlich erzeugt die Beleuchtungsoptik in fixierter Ausrichtung das für die Aufnahme gewünschte Lichtfeld. Durch die Filterwirkung des Lichtleiters von seinen infraroten Bestandteilen befreit, führt die Beleuchtung zu einer weitaus geringeren thermischen Belastung des bestrahlten Objektes, als es durch die direkte Bestrahlung mit der Lichtquelle geschehen würde.

Technische Daten:

Hersteller: Schott
aktiver Faserdurchmesser: Ø 4,5 bzw. Ø 8 mm einarmig
Besonderheiten: hochflexible Ausführung

Leuchtfeld:

Für die meisten Anwendungen wurde eine diffuse Hintergrundbeleuchtung realisiert, weil damit Blasen kontrastreich und ohne störende Reflexionen aufgenommen werden können. Anfänglich wurden Halogenlampen (50 W) verwendet, die mit einer Zwischenlage Papier abgedeckt wurden. Diese schlichte Methode genügt der einfachen Bildaufnahme in vielen Fällen, ist jedoch bezüglich der Flächenhomogenität der Ausleuchtung in Hinblick auf eine standardisierte und automatisierte Bildauswertung nicht ausreichend. Eine deutliche Steigerung der Diffusivität und Gleichförmigkeit der Beleuchtung bei gleichzeitiger Senkung der thermischen Objektbelastung wurde durch die Verwendung eines faseroptischen Lichtfeldes (Volpi Backlite) erreicht.

Technische Daten:

Hersteller: Volpi
Leuchtfeld: 50 x 50 mm²
Gleichförmigkeit: ± 10 %
Lichtleiterlänge: 90 cm
Bauhöhe: 13 mm
Besonderheiten: kein IR- Schutzfilter erforderlich

Telezentrische Kondensorbeleuchtung:

Für die Vermessung von Objekten mit Hilfe einer telezentrischen Optik bietet sich eine telezentrische Kondensorbeleuchtung an, wenn die Beleuchtung im Durchlicht erfolgen soll. Durch kollimiertes Licht werden diffuse Reflexionen an der Objektkante verringert und Blaseninnenräume vollständig schwarz abgebildet. Die ausgewählte Komponente (Jenoptik TBD 35) zeichnet sich durch ein sehr homogenes und lichtintensives Leuchtfeld aus.

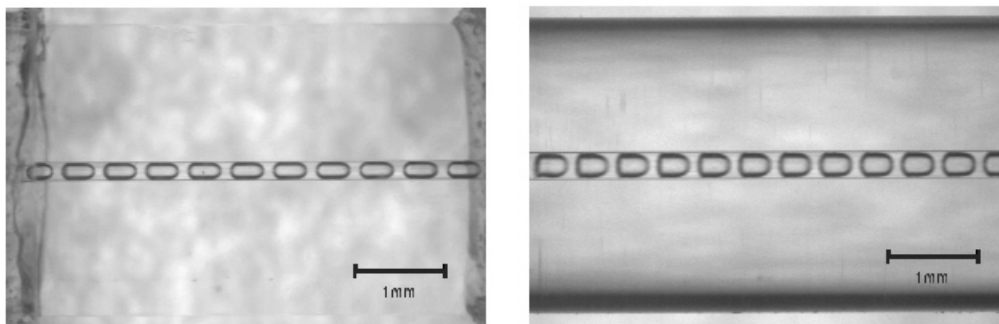
Technische Daten:

Hersteller: Jenoptik
Bezeichnung: TBD 35
Leuchtfeld: Ø 35 mm
Arbeitsabstand: bis 100 mm
Gleichförmigkeit: > 95 %
Besonderheiten: integriertes Kondensorsystem

3.1.5.4 Anpassung des Brechungsindex

Bei transparenten Objekten in transparenter Umgebung kann die Struktur nur an den Rändern mit Brechzahlunterschieden erkannt werden. Bei brechzahlgleicher Einbettung wird die Kontur des Objektes unsichtbar [Sernetz et al. 2000]. In dieser Arbeit wurden Blasen in Glaskapillaren hergestellt und sollten an ihrem Entstehungsort gefilmt werden. Eine Kapillare bzw. ein Glasrohr stellt in seitlicher Betrachtung einen Formkörper mit gekrümmten Oberflächen dar und wirkt infolgedessen optisch als Linse. Objekte, die im Inneren fließen, werden senkrecht zur Kanalorientierung größenverzerrt dargestellt. Um diesen vergrößenden Effekt zu vermeiden, wurden die Glasrohre in eine Küvette eingelassen, welche mit einer Flüssigkeit befüllt wurde, deren Brechungsindex mit dem des Glases übereinstimmt [Hasson et al. 1970, Kawahara et al. 2002]. Auf diese Weise kann die Zweiphasenströmung im Rohr durch ein ebenes Fenster gefilmt werden, ohne dass die Strukturen im Rohrinernen verzerrt dargestellt werden.

Korrektur optischer Verzerrungen durch Einbettung in Flüssigkeit



mit optischer Anpassung

ohne optische Anpassung

Abbildung 3.1.5.4 – 1: Die gewölbte Form eines Glasrohres wirkt – vor allem in dickwandigen Ausführungen – optisch als Linse und verzerrt die Form abgebildeter Strukturen im Inneren des Rohres. Die im inneren Kanal strömenden Blasen werden durch diese Verzerrungen breiter abgebildet, wohingegen in Längsrichtung der Abbildungsmaßstab erhalten bleibt. Mit Hilfe eines optischen Aufbaus mit planer Einbettung in eine brechzahl-ähnliche Flüssigkeit gelingt es, diese optischen Verzerrungen zu eliminieren. Deutlich in den Abbildungen zu erkennen ist, dass durch die Einbettung der obere Rand des Glasrohres kaum noch zu erkennen ist, da aus optischer Sicht eine Beugung von Licht an der Grenze zum Glas unterbleibt.

Brechungsindex:

Borosilikatglas:	1,47 – 1,49
Decahydronaphthalin:	ca. 1,48

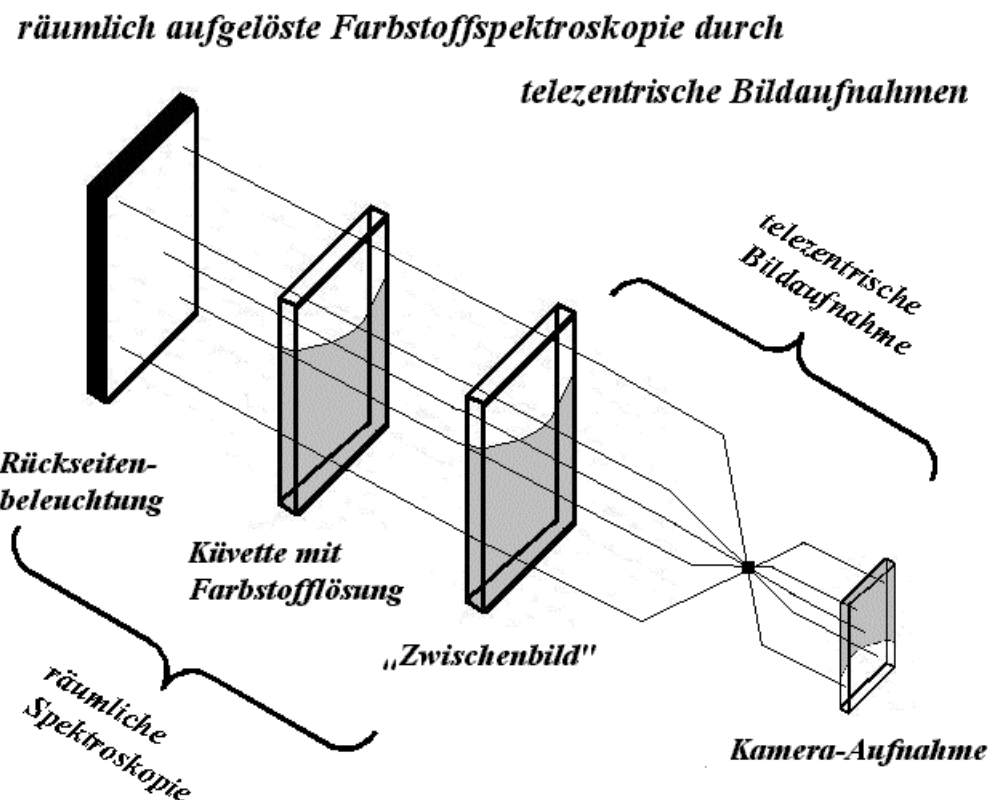
3.1.5.5 Verwendung von Kontrastmitteln

Der Zusatz von Farbstoffen zur Kontraststeigerung in Emulsionen [Haverkamp et al. 1999, Hardt et al. 2001, Hessel et al. 2003] ist in der Regel für Blasen aufnahmen nicht zielführend, weil, wie in Abschnitt 3.1.5.3 erläutert wurde, die Art der Beleuchtung so gewählt werden kann, dass kontrastreiche Abbildungen über den Unterschied der Brechungsindizes in beiden Phasen ohne den Zusatz absorbierender Stoffe erreicht werden können. Lediglich für Aufnahmen im Glasmischer ist der Einsatz von Farbstoffen gelegentlich sinnvoll, da mit deren Hilfe die Flüssigkeit kontraststark gegen das transparente Glasmaterial des Mischers abgesetzt werden kann [Pennemann 2002]. Eine das Licht absorbierende, flüssige Phase kann jedoch abdunkelnde Effekte durch Lichtbrechung und Lichtreflektion an Phasengrenzen u. U. sehr ungünstig überlagern. Für die Bestimmung der Blasengröße ist in der Regel der äußere Blasenrand maßgeblich. Ein innerer Blasenrand kann durch die Art der Beleuchtung variieren bzw.

muss nicht unbedingt abgebildet werden. Wenn nun aber der Kontrast des äußeren Blasenrandes durch die gefärbte Flüssigkeit überdeckt wird, kann dieses zu Fehlinterpretationen führen, wodurch Blasenabmessungen u. U. falsch detektiert werden. Weiterhin ist eine absorbierende Flüssigkeit von Nachteil, wenn flüssigkeitsummantelte Blasen in einer Lösung schwimmend bzw. in mehreren Schichten aufgenommen werden sollen, da die Lichtabsorption schichtdickenabhängig ist und damit (lokal) die Homogenität der Ausleuchtung stört sowie bei einer Durchstrahlung dickerer Flüssigkeitsschichten den Lichtdurchtritt zusätzlich behindert. Letztendlich führt der Zusatz jeder Art von Fremdstoffen zu einer Variation der physikalischen Eigenschaften des untersuchten Systems, z. B. der Oberflächenspannung, deren Auswirkungen zwar oft nur gering, aus experimenteller Sicht aber in jedem Fall unerwünscht und u. U. nicht verifizierbar sind.

3. 1. 5. 6 Räumliche Spektroskopie

Die konzentrations- und schichtdickenabhängige Lichtdurchlässigkeit eines absorbierenden Mediums wird klassisch für die Absorptionsspektroskopie genutzt (vgl. Abschnitt 3. 1. 3. 2. 6). Die Abnahme der Lichtintensität eines Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Probe wird mit einem Photowiderstand vermessen. Digitale Kameras, die mit einem Feld tausender Photosensoren lokal Lichtintensitäten vermessen, eignen sich, bei entsprechender Versuchsanordnung eine räumlich aufgelöste Spektroskopie durchzuführen.



Zeichnung 3. 1. 5. 6 – 1: Das Strahlenverlauf der Kameraobservation einer Farbstofflösung im Durchlicht entspricht dem einer räumlich aufgelösten Transmissionsspektroskopie, insbesondere wenn mit einer telezentrischen Optik gearbeitet wird. Der Graustufenverlauf entsprechender Aufnahmen ermöglicht Rückschlüsse zur Konzentrationsverteilung der absorbierenden Spezies in der beobachteten Flüssigkeitsschicht. Der Einsatz von Filtern ermöglicht – genügend Lichtstärken und Lichtempfindlichkeiten vorausgesetzt – die Auswahl bestimmter Bereiche aus dem Transmissionspektrum der Lichtquelle für die Absorptionssmessung.

Der Graustufenwert digitaler Aufnahmen von Farbstofflösungen, die bei konstanter Schichtdicke (z. B. in einer Küvette) im Durchlicht bei räumlich einheitlicher und konstanter Lichtintensität (z. B. mit einem homogenen Lichtfeld) gewonnen wurden, erlauben einen direkten Rückschluss auf die lokale Konzentration des Farbstoffes. Eine solche Methode eignet sich, um Diffusionsvorgänge in Mikrosystemen zu studieren [Bühler 2001]. In dieser Arbeit werden entsprechende Bildaufnahmen genutzt, um z. B. die raum-zeitliche Dynamik des Farbstoffabbaus durch Ozon zu verfolgen und zu dokumentieren. Besonders geeignet sind Farbstoffe, die über einen breiten Spektralbereich absorbieren, weil hier nicht unbedingt mit Filtern gearbeitet werden muss, wodurch die Lichtintensität im gesamten Spektralbereich der Lichtquelle effektiv genutzt werden kann, um kontrastreiche Aufnahmen trotz kurzer Verschlusszeiten der Kamera zu realisieren.

Konzentrationsverlauf einer Reaktionsfront

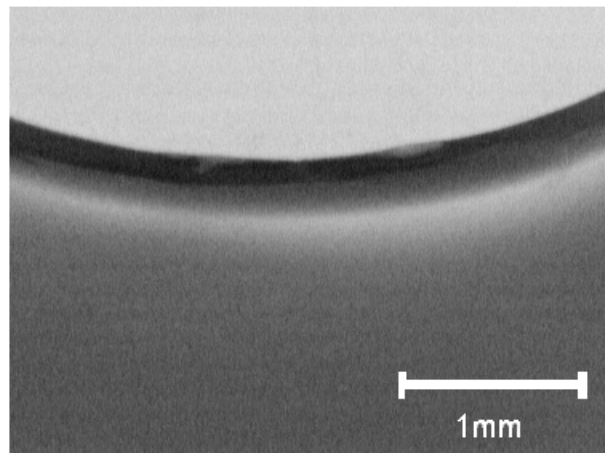


Abbildung 3.1.5.6 – 1: Besonders geeignet für Transmissionsmessungen ohne die Verwendung optischer Filter sind Farbstoffe, die über einen weiten Bereich des eingestrahnten und von der Kamera detektierbaren Lichtes absorbieren. Der violett-schwarze Farbstoff Reactive Black 5 (Abschnitt 3.1.3.2.4) ist ein geeigneter Vertreter dieser Gruppe. Die Abbildung zeigt eine räumlich aufgelöste Messung des Konzentrationsverlaufes in einer Flüssigkeitsschicht während der Oxidation aus der Gasphase. Zu berücksichtigen ist der schwarze Rand an der Grenzfläche, welcher bei der Art der Beleuchtung durch Lichtstreuung und – reflexion an der Phasengrenze entsteht (vgl. Abschnitt 3.1.5.3.1).

3.1.6 Bildanalyse

Die Bildanalyse ist eine gängige Methode, um Prozesse und Strukturen von Schäumen und Blasen wissenschaftlich zu studieren. Für Untersuchungen in allen Phasen der Blasenexistenz werden photographische Methoden eingesetzt, um mehr Licht in die komplexe Physik dieser Objekte zu bringen. Bereits bei den Experimenten zur Blasenentstehung (siehe Abschnitt 2.3) wurde die Form der Blasen während des Blasenbildungsprozesses häufig photographisch dokumentiert [Davidson et al. 1960a, b, Ghosh et al. 1989a, b] und konnte mit entsprechenden Modellen zur Deckung gebracht werden [Tsuge et al. 1997b]. Die Charakteristik und die Geschwindigkeit des Blasenanstieges [Rodrigue et al. 1999, Nguyen et al. 1996], das Schwarmverhalten von Blasenpopulationen [Borchert et al. 1999], der Blasenkollaps [Lu et al. 1999] und viele weitere Aspekte sind mit photographischen und bildverarbeitenden Techniken gut zu analysieren [Kowalewski et al. 2000, Prause 2000]. Insbesondere Informationen über die Struktur [Thomas et al. 1995, 1998, Blacher et al. 2001], die Zusammensetzung und die Dispersivität von Schäumen [Bindrich 2001] können aus photographischen Aufnahmen vergleichsweise einfach extrahiert werden. Als nicht-invasive und lokal messende Methode ist die Bildanalyse eine Methode der Wahl, um Poren- oder Blasengrößenverteilungen und deren

Dynamik zu charakterisieren [Maquet et al. 2000, Vasconcelos et al. 2003], wenn auch die optische Bildgewinnung meist auf eine dünne Schaumschicht bzw. auf die Außenflächen beschränkt bleibt.

3.1.6.1 Bildkonvertierung

Damit Bilder mit Hilfe eines Computers verarbeitet werden können, müssen die Bildinformationen in eine rechnerkompatible Datenstruktur überführt werden. Diesen Vorgang der Digitalisierung übernimmt die eingesetzte CCD- Kamera in Verbindung mit einer Frame- Grabber-Karte. Die somit videographisch gewonnene Bildinformation wird zur späteren Datenverarbeitung zunächst gespeichert. Für eine zeitgleiche Datenverarbeitung reicht zum einen die zur Verfügung stehende Rechnerkapazität bei Weitem noch nicht aus und zum anderen wurde der experimentelle Aufbau noch nicht in dem Maße für standardisierte Messungen ausgelegt, wie es für eine Online- Bildverarbeitung notwendig wäre.

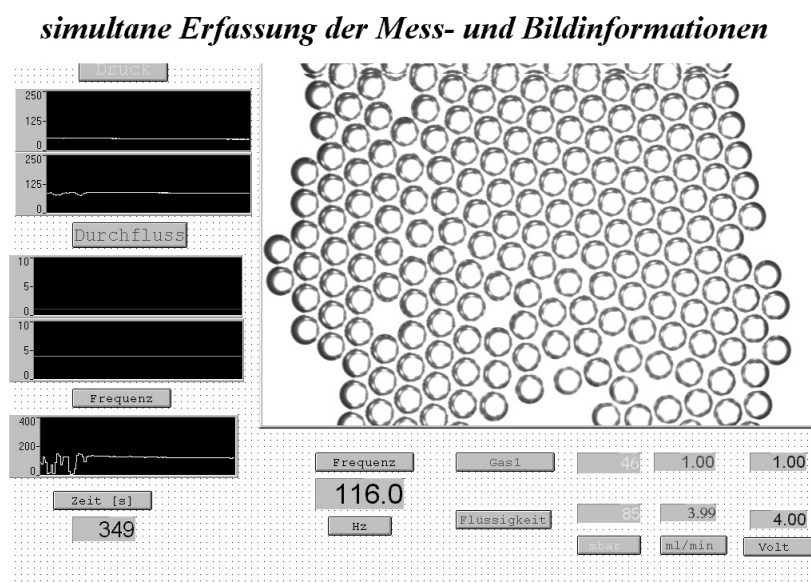


Abbildung 3.1.6.1 – 1: Die als Datei vorliegende Grafik speichert zum Zeitpunkt der Aufnahme simultan die aktuellen Vorgaben und Meßinformationen der verwendeten Massendurchflussregler, der Drucksensoren und der Frequenzmessung gemeinsam mit der Bildinformation der Progressive Scan Kamera. Dies erleichtert für die zeitversetzte Auswertung eine Zuordnung der verfügbaren Informationen zum aufgenommenen Bild. Ausgehend von einer vorgegebenen Positionierung der jeweilig relevanten Informationsfelder ist eine programmierte Segmentierung und rechnergestützte Analyse realisierbar, wie es in den folgenden Abbildungen dargestellt wird.

Die Kette der digitalen Bilderfassung überführt die optische Abbildung des Motivs auf dem Kamerahintergrund, dem CCD- Chip, durch eine orts aufgelöste Rasterung und Quantisierung der gemessenen Lichtstärke in ein Datenformat, das als zweidimensionale Zahlenmatrix dargestellt werden kann. Die von der Framegrabberkarte ausgelesenen und auf dem Computer gespeicherten Bilder hatten in der Regel eine optische Auflösung von 500 x 700 Flächenpunkten (Pixel) und eine Kontrastauflösung von 8 bit, sodass die räumliche Information mit 256 unterscheidbaren Grauwertsstufen dargestellt werden kann. Eine Bildmatrix besteht demnach aus 500 Zeilen zu je 700 Elementen mit erlaubten Zahlenwerten zwischen 0 und 255. Sie stellt die gesamte gewonnene Informationsmenge der digitalen Bilderfassung dar, aus der via Bildanalyse die konkreten Messinformationen gefiltert werden müssen.

3. 1. 6. 2 Bildverarbeitung

Ziel der Bildverarbeitung ist es, die dokumentierenden Aufnahmen für die Analyse vorzubereiten. Während der Mensch durch seine Wahrnehmungs- und Abstraktionsfähigkeit aus einem Bild sehr leicht Informationen filtern kann, die im Zusammenhang mit Erwartungen zu den dargestellten Objekten stehen, ist eine Mustererkennung auf der Ebene digitaler Datenverarbeitung – je nach Aufwand – nur für recht einfache Strukturen möglich.

Blasen liegen – je nach Beleuchtung und Motiv – in unterschiedlichen Graustufenverteilungen vor, die aus menschlicher Sicht leicht als Blasen unterschiedlicher Größe identifiziert werden können. Aus der Wahrnehmungspsychologie ist bekannt, dass eine Ursache für die Leistungsfähigkeit der menschlichen Mustererkennung in der Reduktion der Aufmerksamkeit auf die relevanten Bildinformationen liegt [Goldstein 2002]. Die menschliche Fähigkeit zur Wahrnehmung von Objekten beruht zu großen Teil auf der Identifizierung spezifischer Bildmerkmale wie Linien, Kanten oder Blasen, wobei es bei der Betrachtung eines Bildes sehr stark auf Helligkeitsunterschiede und weniger stark auf die konkreten Graustufenwerte ankommt [Palmer 1999].

Eine Interpretation photographischer Aufnahmen von Blasen durch den Computer ist mit Hilfe einheitlicher Algorithmen nur dann möglich, wenn die Bilder besonderen Anforderungen genügen, welche die Bildinformation auf ein Minimum reduzieren. Um den Aufwand der Bildverarbeitung zu minimieren, ist es zweckmäßig, durch eine konsequent einheitliche Beleuchtung, Kameraeinstellung und Motivanordnung den interpretatorischen Freiraum der Aufnahmen auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

3. 1. 6. 3 Bildverarbeitungsprogramm

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein interaktives und vollständig menügeführtes Bildverarbeitungsprogramm erstellt, dessen Grundideen und Funktionalitäten im Folgenden dargestellt werden sollen.

Für eine rechnergestützte Erkennung und Größenklassifizierung von Blasen muss jeder Bildpunkt der Bildfläche in eindeutiger Weise auf zwei relevante Informationen reduzierbar sein, nämlich auf die Erfüllung der Merkmalskriterien und seine Konnektivität zu anderen Bildpunkten. Die gesamte Bildverarbeitungsprozedur unterteilt sich in zwei Teilprozesse: Erstens der Erkennung und der Segmentierung von Objekten auf Grundlage der beschriebenen Merkmale sowie zweitens einer anschließenden Quantifizierung und Klassifizierung der Objekteigenschaften.

Für den ersten Teilprozess, die Mustererkennung, muss für jeden einzelnen Bildpunkt bestimmt werden, ob dieser Bestandteil eines Objektes, d. h. einer Blase, ist oder ob er dem Bildhintergrund zugehört. Anschließend wird über Nachbarschaftsbeziehungen festzustellen sein, welche Objektpunkte eine Einheit bilden und damit einem gemeinsamen Objekt zuzuordnen sind. Um die Mustererkennung von einem Computer durchführen zu lassen, müssen geeignete mathematische Prozeduren auf die ursprüngliche Bildmatrix angewendet werden, welche in der Lage sind, die gewünschten Informationen aus den zugrundeliegenden, charakteristischen Strukturen zu extrahieren. Der Erfolg einer solchen Prozedur hat sich an der Präzision der Objekterkennung und seiner an der Robustheit gegenüber Störungen und Variationen des Rohdatenmaterials zu messen [Haberäcker 1991, Vasconcelos et al. 2003].

Bezogen auf die konkrete Fragestellung, der computergestützten Auswertung von Blasenabbildungen, bedeutet Objekterkennung, dasjenige Grundmuster zu spezifizieren, durch welches die Blasen in einer photographischen Aufnahme zu identifizieren sind. Das charakteristische Graustufenmuster wird im Wesentlichen durch die Beleuchtung des Blasenmotivs festgelegt.

Für die Vermessung von Blasen wurde in dieser Arbeit festgelegt, Schaumblasen in einer Schicht auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmend zu dokumentieren. Dabei sollten die einzelnen Blasen möglichst kontaktfrei vorliegen und vom Hintergrund aus homogen und möglichst diffus ausgeleuchtet werden. Die Maße des Bildausschnittes waren durch die Wahl des Objektivs fest vorgegeben. Bei dieser Art der Aufnahme werden Blasen als dunkle Ringe mit hellem Kern vor einer hellen Hintergrundfläche abgebildet. Besondere Wertschätzung wurde der Gewinnung möglichst kontraststarker Aufnahmen bei homogener Ausleuchtung des Bildausschnittes gewährt, weil dann eine anschließende Bildverarbeitung überhaupt erst sinnvoll bzw. möglich wurde.

Originalausschnitt

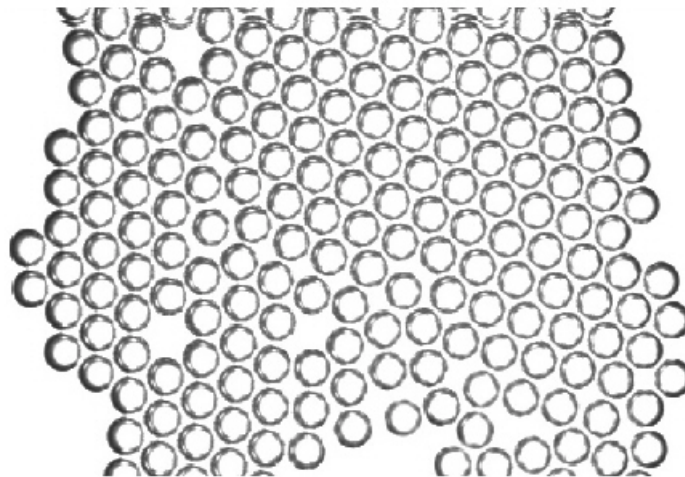


Abbildung 3.1.6.3 – 1: Ausgehend von den als Graphikdatei vorliegenden Daten (vgl. Abbildung 3.1.6.1-1) wurde der von der Kamera aufgenommene Bildausschnitt isoliert und soll bildanalytisch ausgewertet werden. Zu erkennen ist eine in 256 Graustufen digitalisierte Aufnahme eines Floßes von Blasen, die in einer Schicht auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmen und von einer diffusen Lichtquelle im Durchlicht beleuchtet werden.

Primäres Ziel der ersten Verarbeitungsstufe ist die Überführung der originalen Bilddaten, die als zweidimensionale Zahlenmatrix vorliegen, in eine codierende Zugehörigkeitsmatrix. Der erste Schritt im Anschluss an die Rohdatenaufbereitung (Einladen der Datei, Ausschnitt festlegen, Parameter setzen) ist eine Binärdarstellung des Originalbildes nach Vorgabe eines sorgfältig auszuwählenden Schwellwertes für die Merkmalsextraktion. Die mit der Binärisierung einhergehende Datenreduktion verringert die in den Originaldaten enthaltene Gesamtinformation, welche im Anschluss nicht mehr rückgeneriert werden kann. Das Setzen eines Schwellwertes fällt umso leichter, je kontrastreicher das Originalbild aufgenommen wurde. Selbstverständlich sind je nach Aufgabenstellung kompliziertere Binärisierungsverfahren denkbar und zielführend [Prause 2000], sollen aber aus Gründen der Einfachheit hier nicht betrachtet werden. Grundsätzlich gilt, dass eine anschließende Bildverarbeitung überproportional vereinfacht wird und eine manuelle Nachbearbeitung der Daten [Monnereau et al. 1998a, b, Prasser 2000] erübrigt, wenn bereits die Bildgewinnung mit entsprechender Sorgfalt durchgeführt wurde.

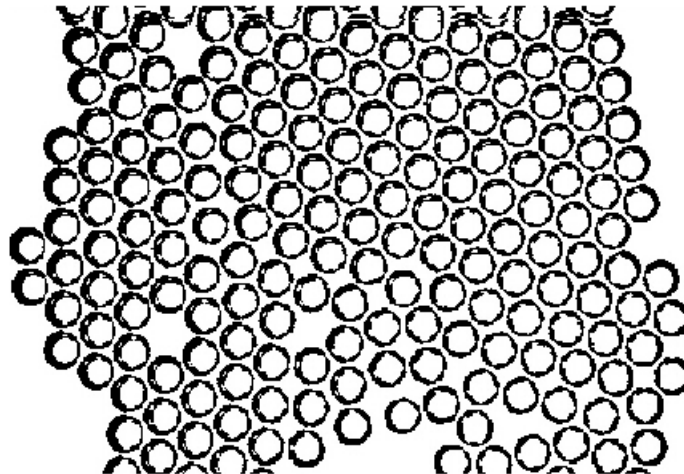
Binärbild des Originalausschnittes

Abbildung 3.1.6.3 – 2: Wie in Abschnitt 3.1.5.3.1 beschrieben, werden Blasen im Durchlicht einer diffusen Lichtquelle als schwarze Ringe mit einem hellen Kern abgebildet. Aufgabe der folgenden Bildbearbeitungsschritte ist es, die gewünschten Strukturen nach einem allgemeinen Schema für eine computer-gestützte Analyse vorzubereiten. Der erste Schritt besteht in der Binarisierung der Grauwertinformation, z. B. durch das Setzen eines Schwellwertes, und ermöglicht im Verlauf der Bearbeitungsschritte eine Klassifizierung der Bildpunkte in Hinblick auf eine Objektzugehörigkeit.

Nach der Binarisierung der originalen Bilddaten wurden Blasenrand und Bildhintergrund bereits komplementäre Zuständen zugeordnet. In einem zweiten Schritt müssen nun die Innenbereiche der Blasen, die wegen der diffusen Beleuchtung in einem Zustand vorliegen können, der den Hintergrund repräsentiert, durch Ausfüllen der umrandeten Bereiche in den Objektzustand überführt werden.

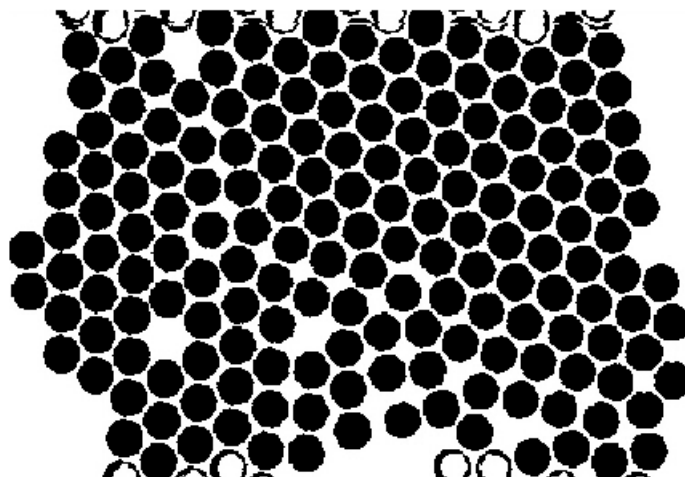
Binärbild mit ausgefüllten Innenräumen

Abbildung 3.1.6.3 – 3: Basierend auf der allgemeinen Struktur der Abbildung von Blasen durch den gewählten Aufbau erfolgt die Digitalisierung der Objektzugehörigkeit der Bildpunkte durch das Ausfüllen innerer Bereiche, die von einem geschlossenen Zug schwarzer Bildpunkte umgeben sind. Die Objekte Blasen sind nun schwarz (0) dargestellt, während der blasenfreie Hintergrund weiß (1) bleibt. Diese einfache Funktion der Bildbearbeitung ist sehr effektiv, führt jedoch noch zu einigen typischen, zu beseitigenden Randeffekten.

Damit ist die Transformation der Bildpunkte in eine binärlogische Objekt/Hintergrund- Identifizierung im Prinzip abgeschlossen. Allerdings ergeben sich für die nachfolgende Segmentierung der Objekte typische Fehlerquellen, die mit Hilfe von Filteroptionen erkannt und bereinigt werden müssen:

- Einander berührende Blasen werden nicht vollständig von Hintergrundbildpunkten umgeben und werden deshalb später als zusammenhängendes Objekt interpretiert.
- Randberührende somit nicht vollständig abgebildete Objekte sollten nicht verarbeitet werden.
- Gelegentlich treten Objekte auf, die außerhalb der zu erwartenden Größenordnung der Blasen liegen. So werden Bildfehler, die z. B. durch die Kameratechnik oder durch die vorherstehenden Berechnungsschritte bedingt werden, als zu kleine Objekte identifiziert oder durch die räumliche Überlappung von Blasen eine Trennung der Objekte verhindert.

Attraktive Kapillarwechselwirkungen zwischen Tensidblasen lassen benachbarte Blasen einander nähern, wonach diese, wenn sie nicht koaleszieren, lediglich durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm voneinander getrennt bleiben. Der Kontaktabstand der Blasen kann aber unterhalb der Kameraauflösung liegen. Durch das Aufeinandertreffen zweier gekrümmter Oberflächen kann der Graustufenwert an dieser Stelle deutlich vom Hintergrundwert abweichen. Auf diese Weise werden zwei Einzelblasen unter Umständen nicht als getrennte Objekte interpretiert.

Um diese Brückenpunkte in Hintergrundpixel zu wandeln, wird die binäre Darstellung mehrfach einer morphologischen Operation unterzogen, wobei jeweils die äußeren Pixel der Objekte in den Komplementärwert gewandelt werden. Bei der Rücktransformation werden die bestehenden Objekte neu umrandet, wodurch der Ausgangszustand wiederhergestellt wird. Durch sukzessive Mehrfachanwendung der morphologischen Operation werden dabei Brückenpunkte zunächst isoliert und im nächsten Schritt vollständig entfernt. Auf diese Weise werden sie bei der Rücktransformation nicht wieder reproduziert. Als Resultat der Gesamtprozedur liegen die ursprünglichen Objekte wieder im Ausgangszustand vor, wobei lediglich die störenden Brückenpunkte eliminiert worden sind.

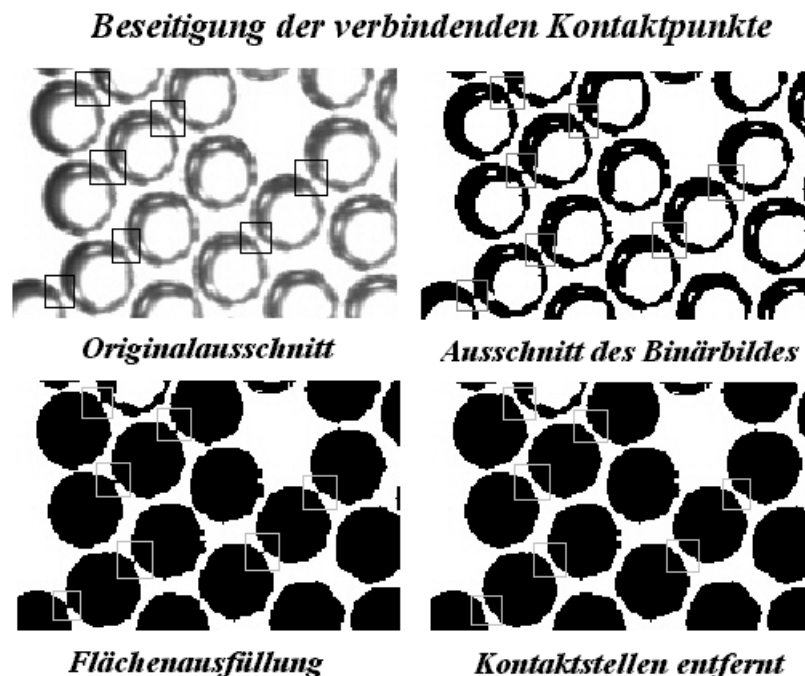


Abbildung 3.1.6.3 – 4: Für die Analyse der Bildinformationen sollen die Einzelblasen als isolierte Objekte vorliegen. Ein Problem der Objektsegmentierung stellen die Kontaktpunkte zwischen den Blasen dar, welche durch den geringen Blasenabstand, die Schwellwertsetzung und z. B. die Beleuchtungsstärke und die Kameraauflösung bedingt werden. Bei dem Vorgang der Binarisierung bleibt gelegentlich zwischen den Rändern unterschiedlicher Blasen ein dünner Steg stehen, welcher beim Ausfüllen der Objektbereiche bestehen bleibt. Durch eine Reihe morphologischer Operationen gelingt es, ausschließlich diese Verknüpfungspunkte zu invertieren.

In einem weiteren Bearbeitungsschritt werden über eine Folge von logischen Operationen und einer Bildbearbeitungsoperation diejenigen Objekte entfernt, die unmittelbaren Kontakt zum Bildrand aufweisen und deshalb nicht vollständig abgebildet werden.

Reduktion auf vollständig abgebildete Objekte

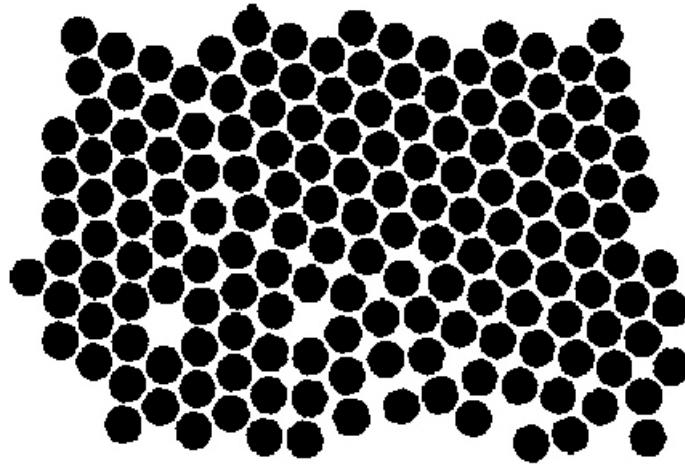


Abbildung 3.1.6.3 – 5: Eine weitere Herausforderung stellen Blasen am Bildrand dar, welche nicht vollständig abgebildet werden und daher beim Ausfüllen der Objektbereiche nicht erfasst werden. Eine einfache Methode zur Fehlerbehebung ist es, sämtliche Bereiche mit Randkontakt in den Hintergrundzustand zu invertieren, wodurch die nicht vollständig abgebildeten Blasen der Analyse entzogen werden. Als Folge typischer Kamerafehler, die bei der Bildaufnahme entstehen, z. B. Versetzungen im Bild, können u. U. schwarze Bereiche entstehen, die deutlich kleiner sind, als reale Blasen. Diese sollten der Analyse entzogen werden.

Durch Anwendung eines morphologischen Filters können alle Objekte entfernt werden, die eine Mindestgröße unterschreiten und offensichtlich auf Inhomogenitäten der Beleuchtung zurückzuführen sind. Zu große Objekte, die durch bei der Bildaufnahme räumlich überlappende Blasen entstehen, werden bei der Objektanalyse einfach ignoriert.

Im Anschluss an die Bildbearbeitung liegen alle relevanten Informationen in einer logischen Objektzugehörigkeitsmatrix vor, die nun segmentiert und analysiert werden kann. Ziel der Bildanalyse ist es, eine Größenverteilungsfunktion der abgebildeten Blasen zu erhalten. Bei dieser Prozedur wird aus einer zweidimensionalen Abbildung dreidimensionaler Objekte eine Verteilungsfunktion einer eindimensionalen Größe bestimmt. Für die Ermittlung des Blasen-durchmessers gibt es nicht, wie in Abschnitt 2.2.8 bereits festgestellt worden ist, einen speziellen Durchmesserwert, der einer Blase zugeordnet werden kann, sondern es zeigt sich, dass je nach Analysemethode zwar ähnliche, im Detail jedoch abweichende Zahlenwerte erhalten werden. Je nach konkreter Aufgabenstellung muss also separat geklärt werden, welche Methode für das betrachtete Problem die aussagekräftigste Lösung liefert. Im Rahmen der Bildanalyse kamen in dieser Arbeit drei Methoden für die Durchmesserbestimmung zur Anwendung:

- Bestimmung des kleinsten Kreises, der im Objekt untergebracht werden kann.
- Berechnung des Durchmessers des Kreises, welcher sich aus der projizierten Fläche des Objektes ergibt.
- Ermittlung des maximalen Abstand eines Objektpunktes zum Bildhintergrund.

Insbesondere die letzte Methode, die vielleicht nicht auf den ersten Blick einleuchtend erscheint, liefert für die Blasenvermessung objektiv die besten Ergebnisse. Weitere Konzepte, die die Berechnung der Objektgrößenverteilung auf Grundlage anderer Kriterien durchführen, z. B. der Kontaktpunkte polyedrischer Schäume [Vasconcelos et al. 2003], können prinzipiell in das Analyseprogramm integriert werden.

Methodenvergleich

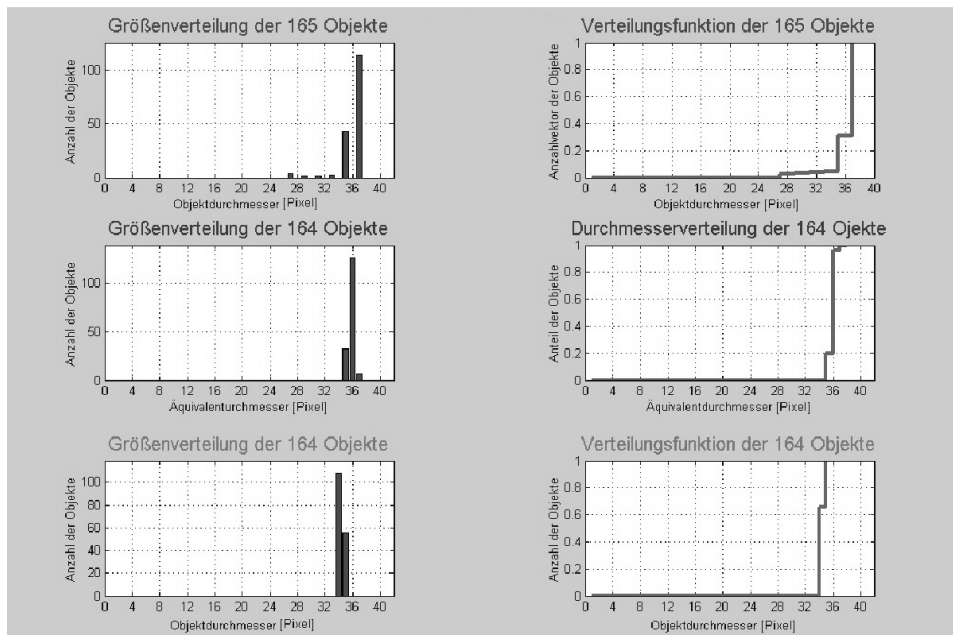


Abbildung 3.1.6.3 – 6: Verschiedene Methoden der Bildanalyse sind zur Auswertung der Bilddaten möglich. Allerdings liefern diese für ein experimentell gewonnene Aufnahme von Blasen leicht unterschiedliche Ergebnisse, welche durch die unterschiedliche Interpretation der Objektbereiche, durch Abweichungen von der Kugelform oder durch die Methode selbst begründet sein können, weshalb die Methode der Analyse an das Problem adaptiert ausgewählt werden sollte. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die Standardmethode, die *Matlab* für die Objektanalyse vorschlägt, gelegentlich zu Abweichungen der Anzahl analysierter Objekte führt. Für kreisförmige Objekte führt in der Regel die Methode der maximalen Abstände zu den besten Ergebnissen.

Bei der Objektanalyse wird davon ausgegangen, dass die abgebildeten Blasen kugelförmig sind. Diese Annahme ist in der Regel gerechtfertigt, solange kleine und ruhende Blasen zu analysieren sind, die nicht durch äußere Kräfte oder räumliche Beschränkungen verformt werden. Für solche Fälle würde es notwendig, zusätzliche Annahmen für die Berechnung der Objektgröße aus der Information der zweidimensionalen Abbildung zu formulieren und in das Programm zu integrieren.

Das Ergebniss der Bildanalyse ist die Klassifizierung der abgebildeten Objekte gemäß eines bestimmten Längenmaßes. Die Klassenteilung der Werte erfolgt in ganzzahligen Pixelschritten, um der Messgenauigkeit der Rasterung bei der Bildaufnahme zu entsprechen. Auf Subpixelverfahren, die selbstverständlich möglich sind, weil die untersuchten Strukturen einfachen Regeln genügen, wurde bisher verzichtet. Eine Umrechnung von Pixelschritten in ein reales Längenmaß erfolgt durch Multiplikation mit einem Umrechnungsfaktor, der sich leicht aus dem Abbildungsmaßstab der Kameraoptik und dem Pixelabstand des CCD-Chips ermitteln lässt.

Mit der Nutzung des Programmes sollen in möglichst einfacher Weise auch größere Datenmengen verarbeitet und anschließend verwaltet werden. Um die Programmstruktur möglichst universell und erweiterbar zu gestalten sind die einzelnen Funktionen in modulhaften Unterprogrammen organisiert. Parameter, Programmoptionen und Resultate werden in speziell dafür vorgesehenen Dateien organisiert abgelegt. Nicht notwendige Informationen werden programmintern baldmöglichst entfernt, um die Speicherkapazität und Rechenzeit möglichst gering zu halten.

Das Programm gliedert sich in drei funktionale Hauptzweige, der Programmvorbereitung, der zentralen Bildverarbeitungs- und Bildanalyse-Funktion und einem Funktionsstrang zum Wiedereinladen und Analysieren der Resultate.

Die durch digitale Datenerfassung aufgenommenen Bilddateien enthalten zusätzlich zur Bildinformation Messwertangaben zum Betriebszustand der Versuchsanlage (vgl. hierzu Abschnitt 3.1.3 und Abbildung 3.1.6.1 – 1). Diese als Bildausschnitt bzw. Schriftzeichen vorliegenden Informationen können parallel zur Bildanalyse in ein computerlesbares Format überführt werden und gemeinsam mit den Resultaten und den zur Analyse angewendeten Programmoptionen dem jeweiligen Bild zugeordnet abgespeichert werden.

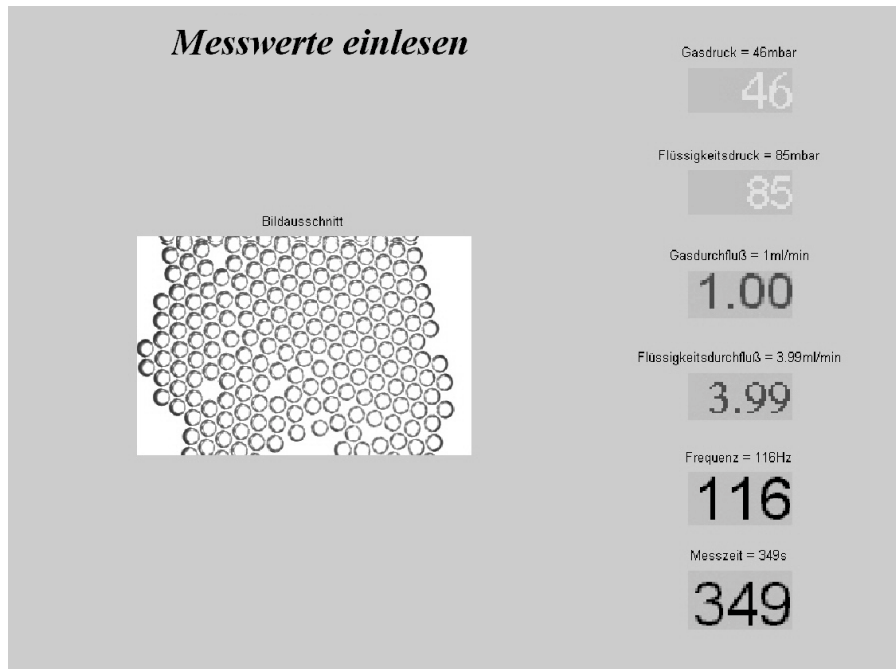


Abbildung 3.1.6.3 – 7: Ein interessanter Baustein des Programmes zur Bildanalyse stellt die Möglichkeit dar, durch eine Methode der Mustererkennung aus dem Bereichen des Originalbildes (vgl. Abbildung 3.1.6.1 – 1) die ausgegebenen Zahlenwerte der Messkarte, die in der Graphikdatei abgespeichert vorliegen, als Dezimalzahlen zu isolieren, ihren Wert zu erkennen und diese Zahl in eine computerlesbares Format zu konvertieren.

Der zentrale Programmabschnitt organisiert die Bildanalyse. Der Benutzer hat die Möglichkeit, die notwendigen Parameter vorab einzugeben und das Programm anschließend ablaufen zu lassen oder er kann nach jedem Prozessschritt eingreifen und somit interaktiv die Bildverarbeitung durch optimales Parametersetzen unterstützen. Für die graphische Darstellung während des Programmablaufs stehen, je nach Vorliebe des Benutzers, mehrere Optionen zur Auswahl. Dabei kann zwischen großformatigen Ablaufsequenzen und kompakter Bildschirmdarstellung, jeweils mit oder ohne Detailinformationen gewählt werden.

Im Anschluss an die nach den Benutzervorgaben durchgeführten Bildverarbeitung werden optional die Betriebsbedingungen rechnerkompatibel eingelesen und die Resultate der gesamten Analyse können in einer Ergebnisdatei gespeichert werden. Im Anschluss bietet das Programm die Wahl, mit dem nächsten Bild fortzufahren, zum Hauptmenü zurückzukehren oder das Programm zu beenden.

Selbstverständlich ist es nicht sinnvoll, die Ergebnisse in Form von Bilddateien zu sichern, weil dieses Vorgehen sehr schnell zu sehr großen Datenmengen führen würde. Deswegen werden nur die Ergebnisse der Objektanalyse sowie alle benötigten Programmparameter gespeichert. Ein dafür vorgesehener Programmabschnitt ermöglicht es für die spätere Ansicht oder eine Nachbearbeitung der Analyse, die Ergebnisse wieder einzuladen und graphisch darzustellen. Dabei werden die Größenverteilungsfunktionen unmittelbar aus den gespeicherten Ergebnisvektoren rekonstruiert, wohingegen für die graphischen Darstellungen durch eine

Neuberechnung auf Grundlage der gespeicherten Programmparameter erstellt werden. Da alle Resultate und Parameter bezogen auf die Dateinomenklatur der Ausgangsdaten in der Ergebnisdatei abgelegt wurden, erkennt das Programm, welche Bildnummern bereits bearbeitet worden sind und bietet anderenfalls deren Neubearbeitung an.

Alle im Quelltext des Programms verwendeten Befehle und einige verwendete Prozeduren sind Bestandteil der *Matlab*- Version 6.5 incl. der Erweiterung Image Processing Toolbox für die Bildanalyse und werden in den zugehörigen Hilfedateien ausführlich beschrieben [Matlab 2003].

3. 2 Ergebnisteil

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente konzentrieren sich auf praktische Möglichkeiten zur Herstellung monodisperser Gas/Flüssig- Dispersionen, der physikalischen Charakterisierung dieser Systeme und weiterführend auf den Einsatz dieser speziellen Dispersionen als Zweiphasenmedium für chemische Umsetzungen, die von einem Phasentransfer reaktiver Spezies begleitet werden.

3. 2. 1 Herstellung von Blasen und Schäumen

Der erste Abschnitt des Ergebnisteils beschäftigt sich mit der Frage der kontrollierten und reproduzierbaren Herstellung monodisperser Schäume und Blasensysteme. Ausgehend von experimentellen Untersuchungen zur Schaumbildung in Mikromischern, die zu Beginn der Arbeit als aktueller Stand der Technik aufgefasst werden konnten, wurden die verfahrenstechnischen Grundlagen zur geeigneten Nutzung des damals aussichtsreichsten, statischen Mischers vom *IMM* untersucht. Als Resultat der Ergebnisse mussten schließlich die kommerziellen Varianten mikrostrukturierter Mischer, die erhältlich waren, als geeignete Hilfsmittel für eine kontrollierbare Herstellung monodisperser Schäume verworfen werden.

Aus den Ergebnissen der mit diesen Bauteilen gewonnenen Erfahrungen gelang es, die physikalischen Prinzipien, die zur nachgewiesenen Fähigkeit der Mischer zur Erzeugung monodisperser Dispersionen führen, aufzuklären und mit diesen Erkenntnissen eigene Mischer zu konstruieren, die es ermöglichen, monodisperse Gas/Flüssig- Dispersionen über weite Bereiche der Phasenzusammensetzung sowie der Blasengrößen in vorherbestimmter Weise zu erzeugen.

Die Erzeugung monodisperser Schäume kann als Herstellung von Gas/Flüssig- Dispersionen mit monodispersen Blasen bei einem hohen Gasanteil aufgefasst werden und gelingt als solche bei geeigneten Durchflussverhältnissen über den homogenen Eintrag eines Gastromes in Form von Blasen identischer Größe in eine strömende Flüssigkeit. Aus wissenschaftlichem Interesse wird im Verlauf des folgenden Abschnittes der simultane Einfluss von räumlicher Restriktion und kontinuierlichen Strömung der Flüssigkeit auf den Prozess des Gaseintrages in eine Flüssigkeit untersucht und als Schlüssel für einen hochfrequenten und homogenen Eintrag von Blasen gleicher Größe in ein vergleichbar geringes Volumen an Flüssigkeit identifiziert.

Die Aufklärung eines physikalischen Prinzips zum homogenen Eintrag eines Gases in Form von monodispersen Blasen in eine strömende Flüssigkeit und dessen Übertragung auf die Konstruktion geeigneter Mischer ermöglichen die Herstellung monodisperser Dispersionen und damit auch experimentelle Untersuchungen zu den Eigenschaften dieser ausgezeichneten Zweiphasenmedien, die im unteren Teil des folgenden Abschnittes vorgestellt werden.

3. 2. 1. 1 Herstellung von Schäumen mit dem *IMM*- Edelstahlmischer

Der kommerziell erhältliche, statische Mikromischer des *IMM* (vgl. Abschnitt 3. 1. 1. 1) wurde bereits im Vorfeld dieser Arbeit für die Herstellung von Gas/Flüssig- Dispersionen verwendet [Hessel et al. 1998, Ehrfeld et al. 2000]. Am Fallbeispiel von (gefärbten) Natriumdodecylsulfat- Lösungen mit einem Glyzeringehalt von 0 % bis 80 % der Gesamtmasse wurde gezeigt, dass mit Hilfe des *IMM*- Mischers verhältnismäßig kleine Blasen mit Blasendurchmessern zwischen 120 und 800 μm gebildet werden können und dass beim Prozess des Dispergierens unter bestimmten Bedingungen monodisperse Schäume entstehen können. Für diesen Fall wird eine Blasengröße von 250 μm ($\pm 30 \mu\text{m}$) angegeben, welche im einem 25 / 60 μm -

Mischer hergestellt worden ist, wobei die flüssige Phase zu 65 % der Masse aus Glycerin bestand und folglich recht viskos war. In ihren Ausführungen stellen die Verfasser fest, dass mit unterschiedlichen Mischelementen unterschiedliche Blasengrößen gebildet werden. Schmalere Mischkanäle, höhere Viskositäten und höhere Durchsätze, sowohl für das Gas als auch für die Flüssigkeit, verringern tendenziell die Blasengrößen. Im Betrieb des Mikromischers wurden ein kontinuierliches und ein diskontinuierliches Strömungsmuster identifiziert, wobei nur im ersteren Regime als „Hexagonaler Fluss“ bezeichneter Durchsatz monodisperser Blasen erhalten wird. Das Regime des kontinuierlichen Strömens tritt allgemein nur für geringe Durchflussraten von Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität auf, während bei höheren Transportgeschwindigkeiten diskontinuierliche und oft periodische Strömungsmuster (Anm. in Hinsicht von sowohl der Durchflussgeschwindigkeit, der Blasengrößen sowie deren geometrischen Anordnung im Auslass) beobachtet werden [Hessel et al. 1998]. (Anm. Die Gasdurchflussraten in dieser Publikation scheinen um einen Faktor 100 zu hoch angegeben worden zu sein.)

Basierend auf diesen Arbeiten wurde zur Aufklärung und Erforschung der diesem Phänomen zugrunde liegenden physikalischen Prozesse aus den verfügbaren Modellen ein Mikromischer mit einem symmetrischen 25/25µm- Mischelement ausgewählt. Die geätzten Kanäle der hier verwendeten Struktur sind kleiner, als die der zuvor für die Gas/Flüssig- Dispergierung eingesetzten asymmetrischen Interdigitalstrukturen [25/40 µm bis 40/150 µm]. Gehäuse, Zulauf, Dichtung und Deckel des Mixers sind jedoch baugleich, da die Konstruktion des Mixers zulässt, lediglich die Mischelemente auszutauschen. Eine detaillierte Beschreibung des bisher angenommenen Mischprinzips ist in Abschnitt 3. 1. 1 bzw. in Kapitel 3. 8. 1 bei Ehrfeld et al. [Ehrfeld et al. 2000] nachzulesen.

Für die ersten Vorversuche mit dem *IMM*- Mikromischer wurden für die Förderung der Flüssigkeit Schlauchpumpen [Ismatec Reglo- Analog] verwendet, die wegen ihrer Konstruktion mit acht oder zwölf Rollen im Betrieb pro Pumpendrehung entsprechend häufig pulsieren. Besonders bei niedrigen Durchflussgeschwindigkeiten, bei denen die permanenten Pulsationen noch gut mit dem Auge beobachtet werden können, stellte sich heraus, dass bei gleichmäßigem Gaseintrag die Größenverteilungen der gebildeten Blasen in direkter Korrelation mit der Pulsationsfrequenz der Pumpe schwankten.

Aus dieser Beobachtung musste die Konsequenz gezogen werden, dass die Umsetzung einer kontinuierlich monodispersen Blasenerzeugung mit einem statischen Mischer vorteilhaft mit einer pulsationsfreien Förderung zu realisieren ist. Als einfache Vorkonstruktion, die zu guten Ergebnissen führte, wurde ein Flüssigkeitsbehälter aus einer Gasflasche mit einem Druckbeaufschlagt und durch ein Nadelventil in den Mischer entlassen. Das Gas wurde dafür direkt aus einer Druckgasflasche entnommen und über einen Druckminderer und ein weiteres Nadelventil reguliert. Der Vordruck in der Gas- und in der Flüssigkeitszufuhr des Mixers konnte mit einfachen Dosenmanometern gemessen werden [Mathes et al. 2001].

Mit Hilfe dieses Aufbaus gelang es, monodisperse Schäume verschiedener Flüssigkeiten herzustellen und deren gleichmäßige Erzeugung über einen längeren Zeitraum (bis zu einer halben Stunde) zu stabilisieren. Da mit diesem Aufbau der Flüssigkeits- und Gasdurchfluss noch nicht im Betrieb gemessen (sondern nur nachträglich bestimmt) werden konnte, wurde die Anlage druckkontrolliert geführt. Hierfür wurde ein fester Einlassdruck für das Gas bzw. die Flüssigkeit vorgelegt und der jeweilige zweite Zulauf entsprechend variiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Bildung monodisperser Blasen nur in einem sehr schmalen Druckbereich stabilisiert werden kann.

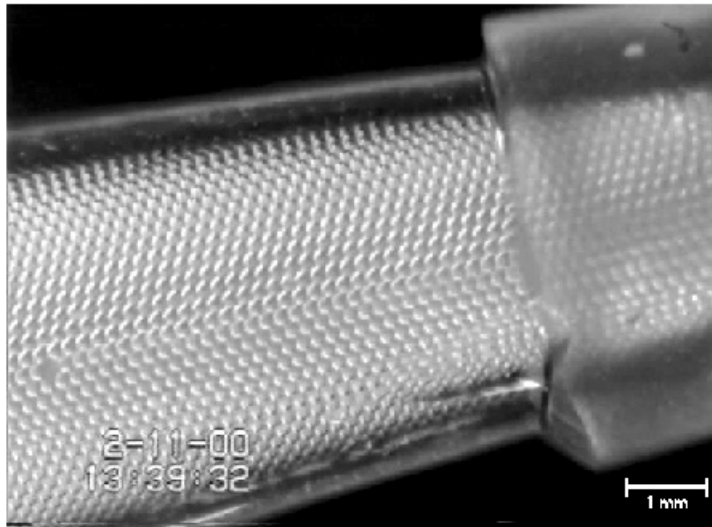
monodisperser Schaum am Auslass des IMM- Mikromischers

Abbildung 3.2.1.1 – 1: Mit Hilfe des Mikromischers vom IMM (Abschnitt 3.1.1.1) ist es möglich, unter geeigneten Betriebsbedingungen, gasreiche Gas/Flüssig- Dispersionen monodisperser Blasenpopulationen zu erzeugen. Die Abbildung zeigt einen monodispersen Schaumfluss im Bereich des Auslasses des verwendeten Mikromischers. Die kristallartige Struktur bildet im vorliegenden Fall (Anm. aufgrund der Strömung) ein verzerrt hexagonales Gefüge. Die hohe Fernordnung der Blasenstrukturen wird insbesondere an der leicht erkennbaren Fehlstelle am linken Bildrand deutlich.

Die geeigneten Betriebsbedingungen für eine monodisperse Blasenbildung lassen sich praktisch leicht finden, indem das Nadelventil für den Flüssigkeitsstrom fixiert und die Gasleitung vorübergehend geschlossen wird, nachdem ausschließlich Gas den Mischerauslass verlässt. Der Druck im Gaszulauf wird bei hohem Durchfluss verhältnismäßig schnell abfallen und geht dann schlagartig wesentlich langsamer zurück. In diesem Zeitpunkt muss nun das Gasventil wieder so weit aufgedreht werden, dass das Gas kontinuierlich ausfließt. Der sensible Punkt besteht darin, das Nadelventil exakt so weit zu öffnen, dass der Gasfluss konstant läuft und dabei der Gasdruck weder ansteigt noch weiter abfällt, weil in diesem Falle der Gaseintrag entweder versiegt bzw. Druckoszillationen einsetzen, die zu einer ungleichmäßigen Blasenbildung führen.

Grundsätzlich ist zu beobachten, dass der Flüssigkeitsdruck in der Zufuhr während des Dispersionsprozesses stets den notwendigen Förderdruck für das Gas übersteigt. Das Regime des monodispersen Schäumens tritt lediglich im unteren Druckbereich auf, kurz bevor der Gasdurchfluss versiegt. Mit einer nur geringen Steigerung des Gasvordruckes wird der Durchfluss des Gases schnell gesteigert, wobei sehr gasreiche Dispersionen entstehen und letztlich ausschließlich Gas den Mischer verlässt.

Druckbedingungen für monodisperse Blasenbildung

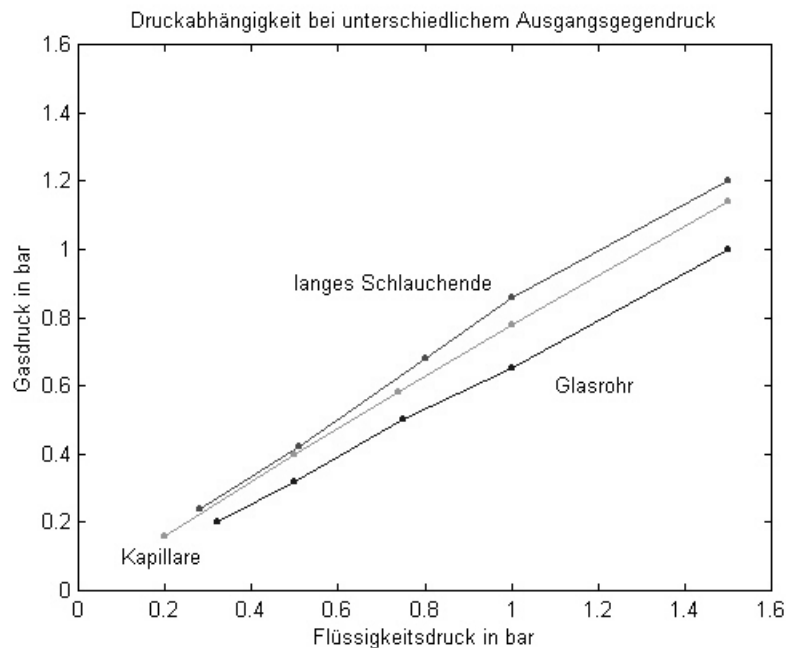


Abbildung 3.2.1.1 – 2: Die Betriebsbedingungen für das Auftreten monodisperser Schaumbildung sind vom Versuchsaufbau sowie den Förderdrücken der Gases und Flüssigkeitszufuhr abhängig. Mit steigendem Flüssigkeitsdruck wird nahezu proportional ein höherer Gasdruck erforderlich, um mit dem Mikromischer des *IMM* eine monodisperse Schaumbildung zu erreichen. Unterschiedliche Gegendrücke am (Anm. letztlich immer offenen) Mischerausslass – realisiert durch ein breites Glasrohr (10 cm, Ø 6 mm), eine kurze Kapillare (7 cm, Ø 1 mm) bzw. einen langen Schlauch (30 cm, Ø 1 mm) – führen zu einer Verschiebung der entsprechenden Bereiche zu leicht höheren Betriebsdrücken in der Gaszufuhr. Vermutlich ist wesentlich, dass in der Zone der Blasenbildung ein Druckausgleich der zugeführten Phasen herrscht, wobei wegen der engen Zufuhrkanäle über den Transportweg in der Flüssigkeit ein höherer Druckabfall auftritt.

Für den Prozess der Druckbeaufschlagung mit Gas lassen sich bei festem Flüssigkeitsdruck qualitativ in fünf Regime unterscheiden:

- 1.) Bei sehr geringem Gasgegendruck verlässt wegen des höheren Flüssigkeitsdruckes ausschließlich Flüssigkeit den Mischer.
- 2.) Mit steigendem Druck in der Gaszufuhr setzt der Gasfluss ein, wobei Dispersionen mit geringem Gasgehalt gebildet werden. Im Gegensatz zur Blasenbildung an Öffnungen (vgl. Abschnitt 2.3) entstehen jedoch in diesem Bereich meist sehr ungleichmäßige Blasengrößen, da Gas- und Flüssigkeitszufuhr miteinander interagieren, was den Gasstrom pulsieren lässt, der gelegentlich und kurzzeitig sogar voll zum Erliegen kommen kann.
- 3.) Der Gaseintrag steigt mit weiter anwachsendem Gasdruck schnell an. In einem sehr schmalen Druckbereich werden recht gasreiche Dispersionen mit monodispersen Blasengrößenverteilungen gebildet.
- 4.) Eine weitere Steigerung des Gasdruckes lässt sehr gasreiche Schäume entstehen, wobei die Blasengrößen wiederum recht unregelmäßig werden. Gleichzeitig beginnt der Flüssigkeitsdurchfluss langsam abzunehmen.
- 5.) Bei sehr hohem Druck in der Gaszufuhr kommt schließlich der Flüssigkeitsstrom gänzlich zum Erliegen und aus dem Mischerausslass strömt ausschließlich Gas aus.

Regime der Gas/Flüssig- Zweiphasenströmung

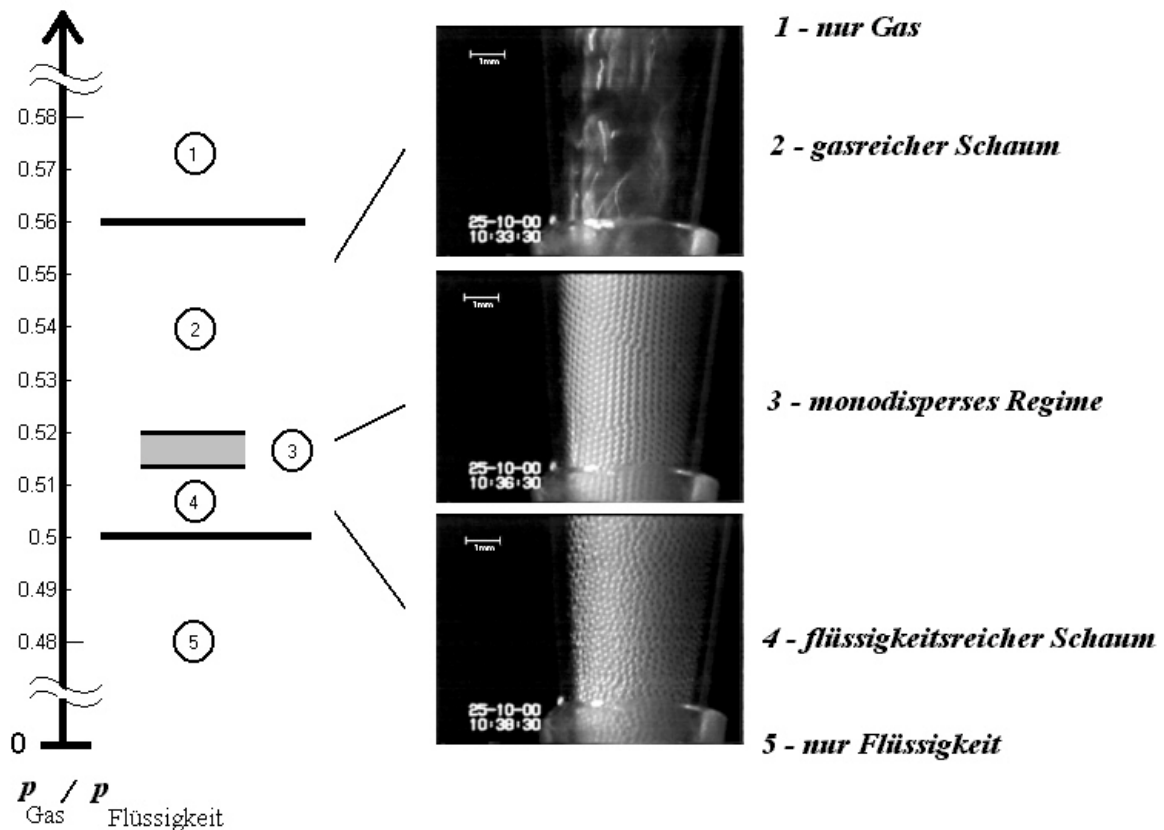


Abbildung 3.2.1.1 – 3: Bei der Dispersion von Gas mit niedrigviskosen Flüssigkeiten mit dem IMM-Mikromischer sind – abhängig von den Betriebsbedingungen – verschiedene Regime der Zweiphasenströmung am Mischerauslass feststellbar. Wegen der Linearität der Druckbeziehung (vgl. 3.2.1.1–2) kann als Kontrollparameter das Druckverhältnis der Zuläufe verwendet werden. Bei verhältnismäßig geringem Gasdruck verlässt ausschließlich Flüssigkeit den Mischer, wohingegen bei sehr hohem Gasdruck fast nur Gas am Auslass austritt. Der Bereich der monodispersen Schaumbildung ist im Druckbereich sehr schmal (<1-2 mbar) und liegt zwischen zwei Regimen, in denen sehr gas- bzw. sehr flüssigkeitsreiche Schäume mit unregelmäßigen und breiten Größenverteilungen gebildet werden. Dennoch lässt sich der Parameterbereich des monodispersen Schäumens leicht finden und kann über längere Zeiträume stabil aufrechterhalten werden. In der Phasenzusammensetzung der monodispersen Schäume, die mit dem Mikromischer gebildet werden, überwiegt in der Regel der Gasgehalt.

Trotz einer langsamen Variation des Gasdruckes als Kontrollparameter des dynamischen Prozesses setzt die monodisperse Schaumbildung meist abrupt ein, was einerseits durch die starke Abhängigkeit des Gasdurchflusses vom Gasdruck und andererseits durch die schnelle Abnahme des Flüssigkeitsdurchflusses beim Überschreiten der Druckbalance verursacht wird. Im einem Zwischenbereich jedoch scheint sich das System in gewissem Ausmaß durch eine Selbstorganisation des Prozesses so zu stabilisieren, dass in einem kontinuierlichen Fluss homogene Schäume mit konstant einheitlichen Blasengrößen gebildet werden.

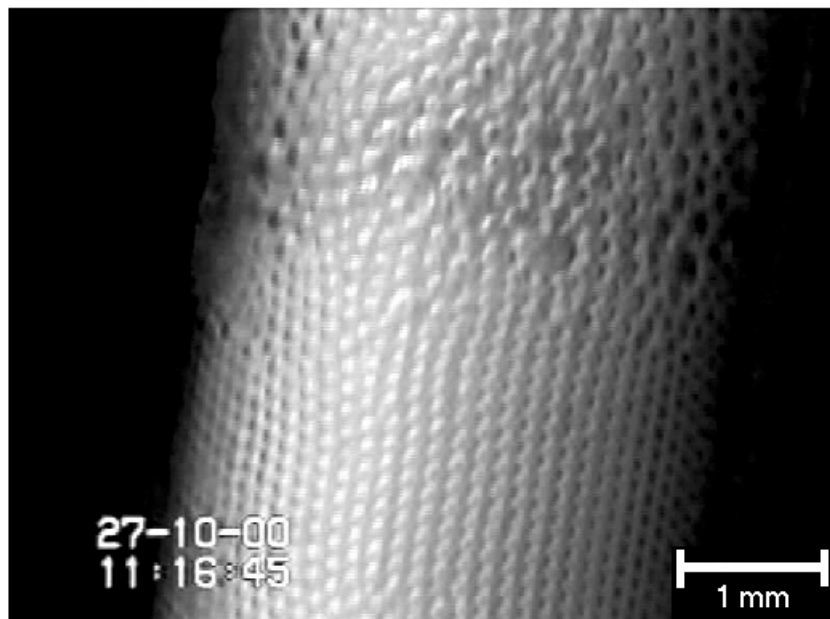
scharfer Übergang des Blasengrößenspektrums

Abbildung 3.2.1.1 – 4: Zwischen den in Abbildung 3.2.1.1 – 3 dargestellten Regimen der Blasenbildung tritt bei leichter Variation der Druckbedingungen in den Zuläufen häufig ein sehr abrupter, dynamischer Phasenübergang auf. Dieser Umstand unterstützt die These, dass der gleichmäßige Prozess des monodispersen Schäumens, der eine pulsationsfreie Fluidförderung voraussetzt, sich in gewissen Schranken selbst stabilisiert.

In den beiden Extrembereichen, wo nur eines der beiden Fluide den Mischer durchfließt, lässt sich sehr häufig beobachten, dass das entsprechende Medium über den zweiten Mischereingang austritt und in den gegenüberliegenden Zulaufkanal gelangt. Diese Beobachtung ist zunächst einmal überraschend, da die Konstruktionsidee des Mixers [Ehrfeld et al. 2000] ein Übertreten der Fluide über die Kanalführung eigentlich nicht vorsieht.

Das Verdrängen eines Fluids und die Belegung des Zulaufsystems des jeweiligen Gegenstromes schafft die Grundlage von Druckpulsationen, die – je nach Betriebsbedingungen – so groß werden können, dass die verschiedenen Stadien des Schäumens, welche oben beschrieben worden sind, wechselnd und wieder aufs Neue durchlaufen werden können. Zwei der Hauptursachen für die Charakteristik der Interaktion beider Zuläufe liegen in der Kompressibilität der Gasphase (Anm. einschließlich dem Vordruckreservoir der Flüssigkeit) und in der Möglichkeit des Eindringens in den jeweils alternativen Zulauf, d. h. die Fähigkeit zum Verdrängen des anderen Fluides dort. Unter Betriebsbedingungen mit geringem Vordruck tritt häufig sogar der Fall auf, dass, noch bevor ein Fluid durch den Auslass ausströmt, der andere Zulaufkanal belegt wird. Dies gilt insbesondere für die Flüssigkeit, die häufig zunächst leichter in den Gaskanal eindringt als durch den Auslasskanal zu strömen.

Allgemein lässt sich beobachten, dass wegen der unterschiedlichen Kompressibilität und Fließfähigkeit Druck- und Durchflussschwankungen in der Gasphase und in der Flüssigkeit unterschiedlich schnell auf- und wieder abgebaut werden können. Wird der Flüssigkeitsaustritt behindert, so steigt der Druck in der Flüssigkeitszufuhr sehr rapide an. Andererseits kann ein zu hoher Druck im System leichter durch ein Ausströmen des Gases abgebaut werden, als es durch eine Erhöhung des Flüssigkeitsdurchflusses möglich ist. Der Druckabbau durch einen Gasabfluss ist jedoch mit deutlichen Volumeneffekten verbunden, die zu einem Anstieg des Gasgehaltes im Ausstrom führen. Aus dem (Anm. recht komplexen) Wechselspiel zwischen den sehr geringen und kurzzeitigen Druck- und Durchflussschwankungen, welche unmittelbar mit dem Prozess der Blasenbildung im Zusammenhang stehen und den länger-

fristigen und zum Teil recht ausgeprägten Druck- und Durchflussschwankungen, die sich durch die Interaktion der Gas-, der Flüssigkeitszufuhr und der Auslassströmung ergeben, entscheidet sich, ob und inwiefern ein gleichmäßiger Dispersionsvorgang kontinuierlich aufrechterhalten werden kann.

Das Eindringen des einen Fluides in den Zulauf des jeweiligen Dispersionspartners wird durch den Druckanstieg begrenzt, der sich einhergehend im gegenüberliegenden Kanal aufbaut und welcher wiederum durch den Strömungswiderstand im Auslasskanal begrenzt wird. Der Fließwiderstand ist für die Flüssigkeit viel höher als für das Gas und steigt weiterhin mit der Viskosität der Flüssigkeit. Eine hohe Viskosität erschwert das Eindringen in den Zulauf und behindert zugleich das Wiederaustreiben der Flüssigkeit durch den Gasstrom. Folglich werden mit steigender Viskosität Druckschwankungen intensiver, und zwar immer dann, wenn sich die Flüssigkeit der Gasströmung entgegenstellt. Die kontinuierliche Gasphase ist wegen ihrer Kompressibilität und ihrer vielfach höheren Fließfähigkeit an diesem Prozess der Selbstinduktion von Druckschwankungen ebenso beteiligt, da durch eine Volumenkompression die Gegenströmung der Flüssigkeit und der viskose Verschluss der Öffnungen erst möglich wird und andererseits aufgebaute Überdrücke durch hohe Volumenströme expandierenden Gases schnell wieder abgebaut werden können, wenn der Durchbruch erneut möglich wurde.

Die Ursache der selbstinduzierten Druckschwankungen liegt also in der Kopplung beider Zulaufströme und der stark unterschiedlichen Viskosität und Kompressibilität der flüssigen und gasförmigen Phase. Durch die Art des hydrodynamischen Wechselspiels verschiebt sich unter Umständen der Ort des Phasenkontaktes, wobei unter den herrschenden Bedingungen eine Phasenvermischung nur dann stattfinden kann, wenn beide Phasen simultan durch einen Auslass ausfließen können. Eine hohe Flüssigkeitsviskosität, die Kompressibilität des Gasreservoirs und der Strömungswiderstand im Auslasskanal unterstützen den Aufbau von Druckschwankungen und verhindern einhergehend eine homogen kontinuierliche Schaumbildung.

Durch eine Minimierung der kapazitiven Vorvolumina mittels langer Zuführungen mit geringem Leitungsquerschnitt lässt sich die wechselseitige Kopplung verringern und gleichzeitig ein konstanter Volumendurchsatz fördern. Druckoszillationen im Aufbau kann durch ein geschicktes Einregeln des leicht zu stabilisierenden Betriebszustandes der monodispersen Blasenbildung effektiv entgegengewirkt werden. Bei niedrigviskosen Flüssigkeiten genügt es meist zudem, mit einem bestimmten Vordruck eine minimale Durchflussgeschwindigkeit zu überschreiten, von der ab große Druckschwankungen nicht mehr auftreten, da auch der Gasstrom dann mit entsprechender Geschwindigkeit kontinuierlich ausströmen kann und mit zugehörigen Systemdruck die Flüssigkeit wiederum hindert, in den Gaszulauf einzudringen. Unter diesen Bedingungen können die beiden Zulaufströme den Mischer nur noch vereinigt durch den Auslass verlassen.

Eine Erklärung, warum im Vergleich zum Gasdruck stets ein höherer Flüssigkeitsdruck benötigt wird, ergibt sich leicht aus der Tatsache, dass wegen der grundsätzlich höheren Viskosität der Flüssigkeit in den engen Kanalabmessungen innerhalb des Mixers stets ein höherer Fließwiderstand überwunden werden muss.

Mit steigender Viskosität der flüssigen Phase verschiebt sich der Druckbereich des monodispersen Schäumens zu höheren Drücken hin. Wegen des zähflüssigen Charakters gelingt es meist nicht, monodisperse Schäume mit hochviskosen Flüssigkeiten zu erhalten, da die Verzögerung, die ein derartiges Medium den notwendigen Druck- und Durchflussänderungen bei der Blasenbildung entgegensetzt, Druck- und Durchflussschwankungen in der Gaszufuhr fördert, die selbst wiederum auf die Flüssigkeitszufuhr rückwirken. Insofern ist es im Gegensatz zu niedrig und mittelmäßig viskosen Flüssigkeiten recht schwer, ein Regime der monodispersen Schaumbildung zu finden und zu stabilisieren.

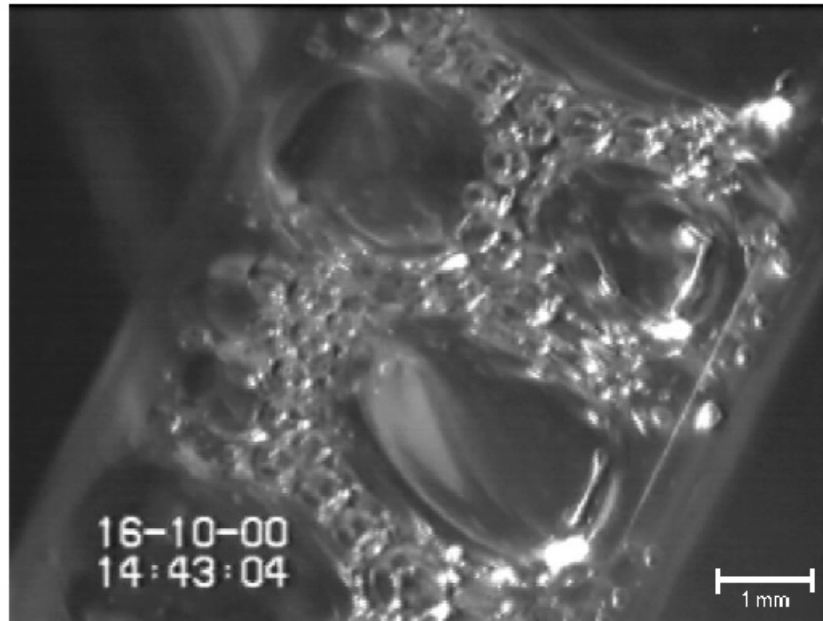
größenverteilte Blasenbildung hochviskoser Flüssigkeiten

Abbildung 3.2.1.1 – 5: Im Rahmen dieser Arbeit wurde wiederholt festgestellt, dass monodisperse Schaumbildung mit höher viskosen Flüssigkeiten nur schwer möglich ist. In der Regel dominieren die Regimes, bei denen ausschließlich eine der beiden Phasen den Mischer verlässt, während das andere Fluid im Zulauf stagniert bzw. dort sogar zurückgepresst wird. Im Falle einer Schaumbildung entstehen Gas/Flüssig- Dispersionen mit einer meist sehr breiten Verteilung der Blasengrößen. Diese Aussagen sind vor dem Hintergrund zu betrachten, dass der bisherig referierte „Hexagon Flow“ monodisperser Blasen bei Verwendung einer wässrigen Lösung dokumentiert worden ist, die zu 65 % der Masse aus Glycerin bestand [Hessel et al. 1998].

3.2.1.2 Anmerkungen zur Konstruktion des IMM- Mikromischers

Mit Hilfe des Mikromischers, des vorgestellten Versuchsaufbaus und nach obig beschriebener Vorgehensweise lassen sich schnell, einfach und in kontinuierlicher Weise konstant einheitlich große Blasen mit hoher Frequenz bilden, womit es möglich wird, den Prozess des kontinuierlichen Dispergieren der simultan zufließenden Phasen als einen fortwährenden Ausfluss eines homogenen Schaumes mit monodisperser Blasengrößenverteilung zu gestalten.

Nachdem die Bedingungen für die Herstellung monodisperser Schäume mit dem Mikromischer vom IMM aufgeklärt worden sind, stellte sich die Frage, in welchem Zusammenhang die Struktur des Mischers mit den gebildeten Blasengrößen steht. Zu Beginn dieser Arbeit war nichts über die Mechanismen bekannt, die der Schaumbildung mit dieser kommerziell vertriebenen Baugruppe zugrunde liegen. Die Konstruktionsidee sah vor, die eintretenden Fluidströme durch mehrfache Aufgliederung in ein multilamellares Interdigitalsystem zu wandeln, das – und dafür ist das Mischerdesign zunächst entworfen worden – eine effektive Vereinigung flüssiger Zuflussströme auf Mikrometerebene begünstigen soll [Ehrfeld et al. 1999, 2000]. Ein System parallel strömender Fluidschichten ist hydrodynamisch instabil und neigt zur Musterbildung [Heislbetz et al. 2001, 2002]. Die anfängliche Arbeitshypothese, aus der umfangreiche theoretische Arbeiten am Institut für Theoretische Physik in Stuttgart (später Münster) [Friedrich et al. 2004] und am IMM in Mainz [Hardt et al. 2001] entstanden, basierten auf der Annahme, dass ein entsprechendes Strömungsmuster ausgebildet werden kann und schließlich durch eine hydrodynamische Instabilität zerfällt. Bei einem solchen Zerfall besteht (prinzipiell) die Möglichkeit, dass sich unter geeigneten Bedingungen Betriebszustände manifestieren, die zu einer periodischen Bildung gleich großer Einschlüsse führen.

Mit Blick auf mögliche Strömungssituationen in Mikromischern wurde in diesem Zusammenhang am Institut für Theoretische Physik Münster/Stuttgart die lineare Stabilität von Flüssigkeitsschichten auf Basis hydrodynamischer Grundgleichungen untersucht [Heislbetz et al. 2001, 2002, Friedrich et al. 2004], während am IMM mit Hilfe numerischer Methoden kommerzieller CFD- Simulationen Berechnungen für hydrodynamische Situationen an konkreten Mischergeometrien durchgeführt wurden [Hardt et al. 2001, 2003]. Allgemein gehen die Modellansätze von Dreischichtsystemen zweier nicht mischbarer Fluide aus, welche über periodische Randbedingungen auf multilamellare Strömungsmuster erweiterbar sein sollen. Die charakteristischen Wellenlängen von Tropfenabschnürungen, welche für den Fall nicht mischbarer Flüssigkeiten in Glasmischern experimentell ermittelt wurden [Hessel et al. 2003, Stipp 2004], stimmen mit der Vorhersage der CFD- Simulationen für die Rayleigh- Plateau- Instabilität gut überein, woraus Hardt et al. ableiten, dass dieser Mechanismus für den Lamellenzerfall in Mikromischern eine dominierende Rolle spielt [Hard et al. 2001]. Hierbei wird angenommen, dass die Emulsionsbildung aus dem Zerfall instabiler, geschichteter Flüssigkeitsströmungen resultiert, wobei Tropfen entstehen, deren Abrisslänge die Strukturbreite um ein Mehrfaches übersteigt. Vom radialsymmetrischen Pendant eines sehr langen (und ruhenden) Flüssigkeitszylinders mit dem Radius r_{Zylinder} ist bekannt, dass dieser dazu neigt, in Tropfen mit einem Volumen von $V_{\text{Tropfen}} = 4,5 \cdot \pi r_{\text{Zylinder}}^3$ zu zerfallen [Bikerman 1958].

Experimentell wurde dokumentiert, dass bei der Vereinigung zweier nicht mischbarer Fluide mit dem Edelstahl- Mikromischer feine Dispersionen erhalten werden, deren mittlere Tropfengrößen im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis etwa $50 \mu\text{m}$ liegen [Haverkamp et. al 1999, Ehrfeld et al. 2000]. Monodisperse Flüssig/Flüssig- Dispersionen sind mit diesem Aufbau bisher nicht publiziert worden. Für den Glasmischer hingegen zeigen Hessel et al. eine sehr regelmäßige und einheitliche Tropfenbildung von Toluol in konzentrierter Schwefelsäure, welche aus dem Zerfall eines multilamellaren Strömungsprofils resultiert [Hessel et al. 2001].

Die theoretischen Analysen und Modellansätze zur Dispersionsbildung in den vorgestellten Mixern beschränken sich derzeit lediglich auf den Fall nicht mischbarer Flüssigkeiten (vermutlich da durch diese Annahme die Kompressibilität eines Gases vernachlässigt werden konnte). Bisher konnten die getätigten Ansätze noch nicht für die Betrachtung von Gas/Flüssig- Systemen erweitert werden.

Beim praktischen Einsatz des Mikromischers für die Schaumerzeugung stellte sich heraus, dass die Größen der entstehenden Blasen bei verschiedenen Experimenten um ein Vielfaches über den Abmessungen der Mikrometerstruktur lagen. Die im Betrieb des Mixers eingesetzten Systemdrücke (von weniger als 2 bar (Absolutdruck)) können diese Diskrepanz aufgrund der Dekompression gebildeter Blasen nicht erklären. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes wird erarbeitet, dass die grundlegenden Annahmen, die für den Betrieb der Interdigital- Mischer für nicht mischbare Flüssigkeiten getätigt wurden, für die Schaumerzeugung fallen gelassen werden müssen, da Blasen in räumlich begrenzten Systemen (Anm. und mit multilamellaren Strukturen) nach anderen Mechanismen gebildet werden, als zum Startpunkt dieser Arbeit allgemein angenommen wurde.

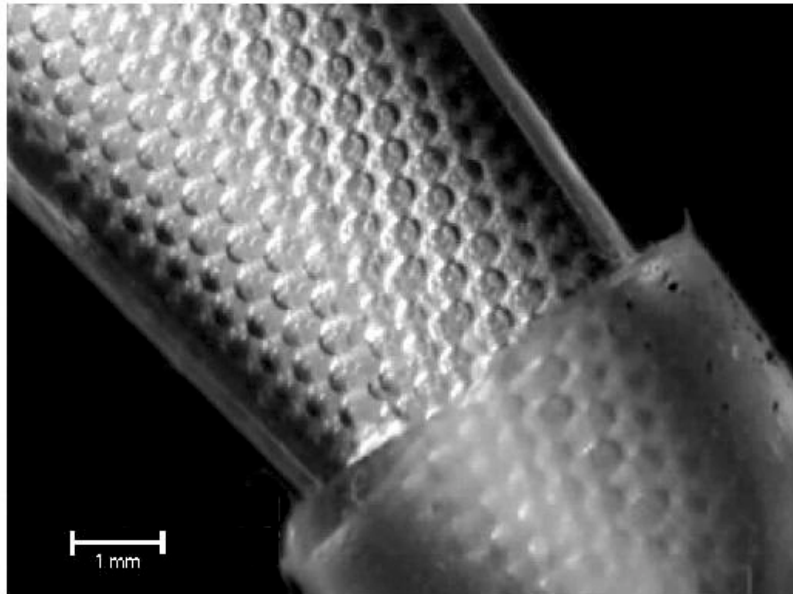
monodisperse Gas/Flüssig-Dispersion durch IMM-Mikromischer

Abbildung 3.2.1.2 – 1: Schäume aus monodispersen Blasen konnten mit dem verwendeten Versuchsaufbau (Abschnitt 3.1) mit Hilfe des IMM- Mikromischers in verschiedenen Größenklassen hergestellt werden. Die Reproduzierbarkeit der Blasengrößen beschränkte dabei sich zumeist auf aufeinander folgende Versuche. Wegen des geschlossenen Aufbaus kann der im Inneren des Mikromischers ablaufende Dispersionsvorgang visuell nicht beobachtet werden. Die typischen Blasengrößen übersteigen meist die Abmessungen der Strukturmerkmale des mikrostrukturierten Mischereinsatz (vgl. Abschnitt 3.1.1.1) um ein Maß, das eine eventuelle Expansion der Blasen durch Druckentspannung im Bereich der experimentell begrenzten Förderdrücke von weniger als 2 bar (Absolutdruck) übersteigt.

In Abschnitt 3.2.1.1 wurde gezeigt, dass der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebene Edelstahl-Mikromischer vom IMM unter bestimmten Betriebsbedingungen geeignet ist, um in einem kontinuierlichen Prozess einen Gas- mit einem Flüssigkeitszustrom zu einer Dispersion mit monodispersen Gaseinschlüssen zu vereinigen. Zwar zeigte sich während der Experimente, dass in der Regel in unmittelbar nacheinander ausgeführten Experimente der vorherige Betriebszustand zum monodispersen Schäumen erneut wieder eingenommen werden kann und die Blasengrößen unter identischen Betriebsbedingungen meist von gleicher Größe waren, solange der Versuchsaufbau nicht verändert wurde. Dennoch unterschied sich die Charakteristik der Schaumbildung durch den Mischer grundsätzlich, wenn der Mischer an verschiedenen Tagen genutzt oder (z. B. zum Reinigen des Mischelementes) zerlegt und erneut zusammengesetzt wurde.

Sowohl notwendigen Betriebsbedingungen für das monodisperse Schäumen, vor allem aber die entstehenden Blasengrößen können sehr stark variieren und waren folglich nie vorherzusagen. Über einen langen Zeitraum hinweg verwunderte darüber hinaus die Tatsache, dass selbst ein hochgradig durch Tensidreste verschmutztes Mischelement in hervorragender Weise monodisperse Schäume liefern konnte.

Beim Betreiben des Mischers bei unterschiedlichen Druck- und Durchflussbedingungen, bei der Verwendung verschiedener Tenside und auch als Folge mehrfachen Zerlegens wurde offensichtlich, dass die zu beobachtenden Blasengrößen nicht einer zufälligen Verteilung unterlagen oder ein gleichmäßiges Spektrum abdeckten, sondern dass im Regime der monodispersen Blasenbildung bevorzugt drei markante Blasengrößen (jeweils einer gewissen Streuung) gebildet wurden. Die Blasendurchmesser lagen dabei entweder unterhalb von 140 μm , im Bereich um etwa 270 μm bzw. oberhalb von 500 μm . In sehr seltenen Fällen konnte auch beobachtet werden, dass diese Bereiche sprunghaft wechselten oder gar zwei der

Blasengrößen (meist die beiden kleineren) gleichzeitig auftraten. Mit zunehmendem Gas-eintrag und sinkendem Flüssigkeitsdurchfluss stiegen die Blasengrößen bei allen drei Größenklassen tendenziell an. Überwiegend wurden mit dem in dieser Arbeit untersuchten Mikromischer Blasen der mittleren Blasengröße erhalten, was jedoch bei baugleichen Mischern nicht unbedingt der Fall sein muss, wie sich später noch herausstellen wird.

dominante Größenklassen monodisperser Blasen des IMM-Mischers

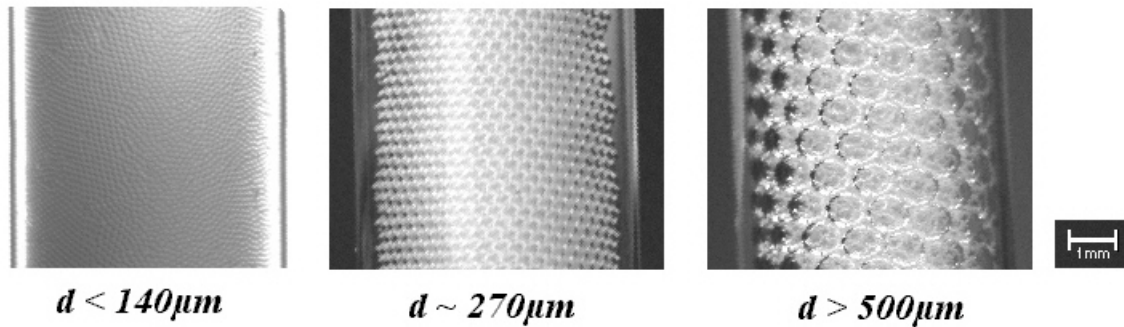


Abbildung 3.2.1.2 – 2: Der Vergleich einer Vielzahl von Versuchen mit dem IMM- Mikromischer bringt zutage, dass sich die bei der monodispersen Blasenentstehung gebildeten Blasengrößen in drei Größenklassen einteilen lassen; sehr kleine Blasen unterhalb von $\sim 150 \mu\text{m}$, eine sehr häufig auftretende Population um $270 \mu\text{m}$ und Blasen, deren Durchmesser $500 \mu\text{m}$ übersteigen. Insbesondere das Zerlegen des Mischers zum Reinigen der Mikrostruktur bedingte, dass in den folgenden Experimenten oft andere Blasengrößen gebildet wurden als zuvor.

Die Fließ- und Dispersionscharakteristik des Mikromischers zeichnet sich durch gelegentlich auftretende, dann aber sehr plötzliche und ausgeprägte Sprünge der gebildeten Blasengröße auf, die wahrscheinlich durch sehr geringe Druck- bzw. Durchflussschwankungen initiiert werden. Nachdem zuvor in kontinuierlicher Weise bestimmte Blasengrößen über einen längeren Zeitabschnitt gebildet wurden, entstehen ohne sichtbaren Übergangsbereich durch einen dynamischen Phasenübergang zwischen verschiedenen Regimen der Blasenbildung in nicht vorhersehbarer Weise sprunghaft Blasen deutlich abweichender Größen.

scharfe Übergänge zwischen Regimes der Blasenentstehung im Mikromischer



Abbildung 3.2.1.2 – 3: Die These des Auftretens bestimmter Klassen von Blasengrößen unterstützt der in einzelnen Situationen feststellbare, abrupte Wechsel zwischen den verschiedenen Blasengrößenklassen während der Dispersion der Fluidströme in monodisperse Schäume. Die obige Abbildung zeigt in kurzer Abfolge zwei sehr scharfe Übergänge zwischen drei verschiedenen Größenklassen von Blasen mit enger Größenverteilung.

Die Unvorhersagbarkeit der entstehenden Blasengröße und der möglicherweise plötzliche Wechsel zwischen verschiedenen Blasengrößenregimen schränken eine reproduzierbare Schaumbildung mit dem Mikromischer in erheblichem Maße ein. Ohne an dieser Stelle im

Detail darauf einzugehen ist es darüber hinaus offenkundig schwierig, die gebildeten Blasengrößen mit den Abmessungen der Mikrostruktur zu korrelieren. Die mittleren Blasengrößen von ca. 260 μm sind etwa zehnfach größer als die Kanalabmessungen der Mikrostruktur. Dieser Anstieg kann bei einer typischen Druckbeaufschlagung des Mischers von weit weniger als einem Bar vordergründig nicht auf die Volumenexpansion bei der Druckentspannung zurückgeführt werden, zumal die Durchmesser- und Radienwerte bei einer Volumenänderung nur nach einem kubischen Wurzelgesetz variieren. Die gebildeten Blasengrößen unterstützen die These der Ausbildung einer multilamellaren Interdigitalströmung folglich nicht, da im Gegensatz zu den theoretischen Ansätzen, die für inkompressible Fluide [Hardt et al. 2001, 2002] berechnet wurden, auf Grundlage der experimentellen Beobachtungen von Gas/Flüssig-Systemen ausgeschlossen werden kann, dass ein uniformer Blasenabriss bei einer vielfachen Länge des Strukturquerschnittes erfolgt.

Vergleich der gebildeten Blasengrößen verschiedener Mikromischer

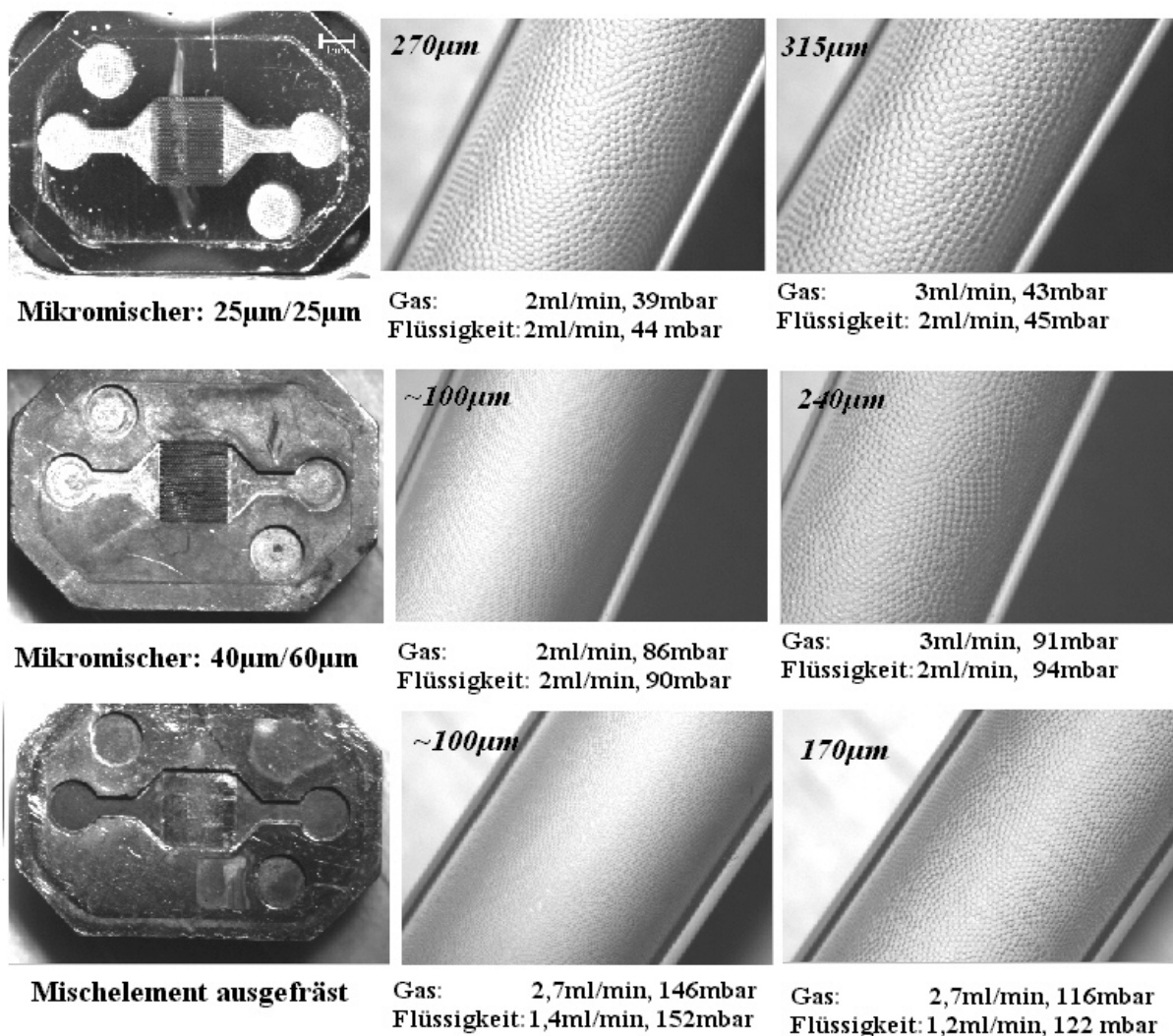


Abbildung 3.2.1.2 – 4: Zwei baugleiche Mischer mit drei unterschiedlichen Einsätzen – dem vorrangig in dieser Arbeit verwendeten 25 μm /25 μm -Mischer und einem weiteren Modell, welches mit einer 40 μm /60 μm -Mikrostruktur oder mit einem ausgefrästem Mischelement versehen werden konnte – wurden unter vergleichbaren Betriebsbedingungen getestet. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse bringt überraschend zutage, dass mit dem feiner strukturierten Mischelement, mit einem baugleichen, (Anm. aber nicht identischen) Gehäuse monodisperse Schäume mit größeren Blasen gebildet werden, während mit demselben Gehäuse, unabhängig vom Einsatz, (Anm. d. h. auch von der Existenz einer Mikrostruktur) unter vergleichbaren Bedingungen ähnliche Schäume gebildet werden [Köpsel 2002].

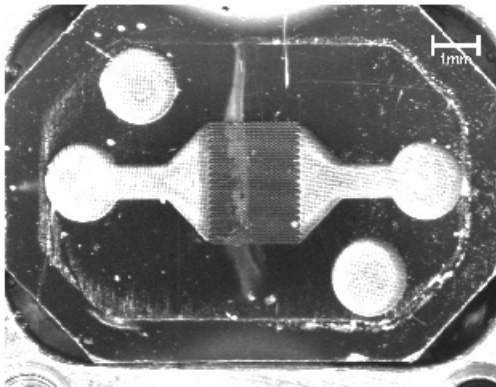
Die vorgestellten Beobachtungen ließen immer stärkeren Zweifel an den Grundlagen der bis daher akzeptierten Vorstellungen zur Funktionsweise des Mixers aufkommen. Insbesondere die Funktion der Mikrostruktur stand in keinem offensichtlichen Verhältnis zu den gebildeten Blasengrößen. Experimente mit einem weiteren Mikromischer mit zwei verschiedenen Mischelementen unterstützen diese Zweifel, da gezeigt werden konnte, dass bei einem Mixer mit größerer Kanalweite kleinere Blasen gebildet wurden, obwohl der umgekehrte Effekt zu erwarten gewesen wäre.

Der Betrieb zweier baugleicher Mixer, des in Abschnitt 3. 1. 1. 1 vorgestellten Bautyps, welcher für diese Arbeit angeschafft wurde und eines weiteren Exemplars, welches kurzzeitig von der Schering AG zur Verfügung gestellt wurde, zeigte, dass unter vergleichbaren Betriebsbedingungen mit verschiedenen Mischelementen (vgl. Abbildung 3. 2. 1. 2–4) unterschiedliche Blasengrößen gebildet wurden. Dabei stellte sich im Vergleich überraschend heraus, dass der Mixer mit dem Mischelement einer feineren $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ - Mikrostruktur größere Blasen produzierte als der Mixer mit der deutlich gröberen $40\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ - Struktur. Dieses unerwartete Resultat lässt bereits die These zu, dass der mikrostrukturierte Einsatz des IMM-Mixers unter Umständen nur sekundär am Blasenbildungsprozess beteiligt ist.

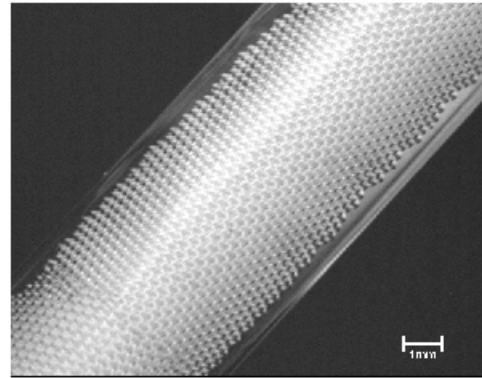
Den endgültigen Nachweis, dass die Mikrostruktur des Mischelementes keinen signifikanten Einfluss auf die Blasengröße ausübt, lieferten Experimente, bei denen das Mischelement ausgefräst worden ist und durch eine glatte Deckschicht abgedeckt wurde bzw. bei denen das Inlett um 180° verdreht, d. h. mit der Rückseite nach oben, eingebaut worden ist. In all diesen Fällen konnten analog zur vorherigen Situation monodisperse Schäume hergestellt werden, wobei die veränderten Mixer dieselbe Charakteristik aufwiesen, die zuvor mit voll „funktionsfähiger“ Mikrostruktur festgestellt wurde. Die Eigenschaft der Mikromischer, monodisperse Schäume zu bilden hängt also nicht mit der Mikrostruktur des Mischelementes zusammen, sondern ergibt sich offensichtlich als unerwarteter Zufall aus der Gesamtkonstruktion dieses Bautyps. Maximal unterstützt und stabilisiert die Strömungsführung in der Mikrostruktur einen gleichmäßigen Fluidtransport, bedingt jedoch nicht unmittelbar den hochfrequenten Eintrag einheitlich großer Blasen in den Flüssigkeitsstrom. Die Ausbildung des mit der Konstruktion angestrebten, multilamellaren Fließmusters ist extrem unwahrscheinlich, was bedeutet, dass die bis dahin formulierten Vermutungen zur Funktionsweise des Mixers verworfen werden müssen.

In Zusammenhang mit den Experimenten, bei denen unterschiedliche Mixer miteinander verglichen wurden (vgl. Abbildung 3. 2. 1. 2–4), trat noch ein weiterer Effekt auf: Der Vergleichsmischer, welcher von der Schering AG stammte, bildete bevorzugt sehr kleine Blasengrößen ($< 140\mu\text{m}$) und wechselte im Betrieb gelegentlich und spontan, unter Begleitung eines leichten Druckanstieges in den Zuläufen, zu mittleren Blasengrößen um $270\mu\text{m}$, und zwar wiederum unabhängig vom eingelegten Mischelement. Unter den identischen Durchflussbedingungen entstanden mit dem für diese Arbeit angeschafften Mikromischer (Anm. mit dem feineren $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ - Inlett gegenüber der $40\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ - Struktur des Vergleichsmixers) vorwiegend mittelgroße Blasen mit einem Durchmesser von etwa $280\mu\text{m}$. Die offensichtlich abweichende Charakteristik der Blasenbildung in beiden Mixern muss daher im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Mischergehäusen stehen, deren Konstruktion wahrscheinlich ungeplant günstige Bedingungen schafft, durch die mit diesem Bauelement monodisperse Schäume hergestellt werden können.

verschieden präpariertes Mischelement im IMM-Mikromischer



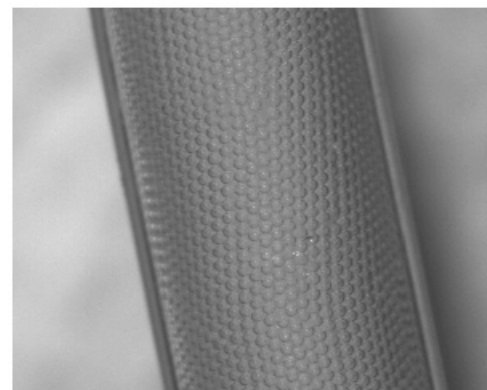
Mischelement korrekt eingebaut



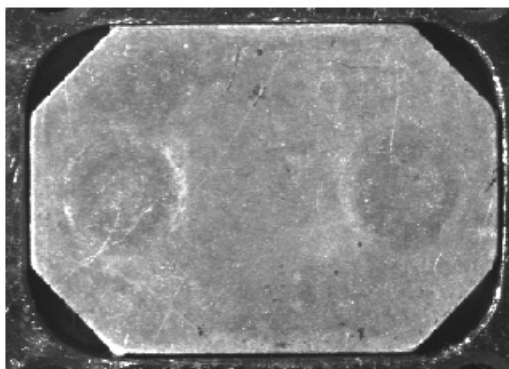
Blasengröße ~ 265µm



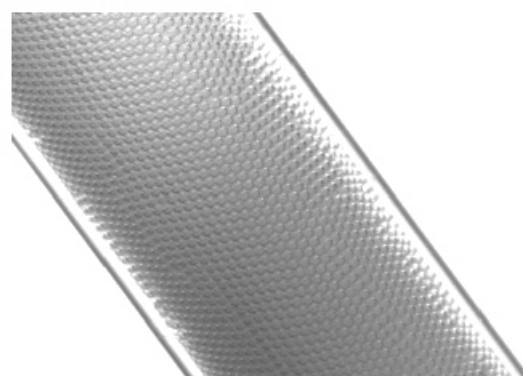
Mischelement verklebt



Blasengröße ~ 275µm



Einlage seitenverkehrt eingebaut



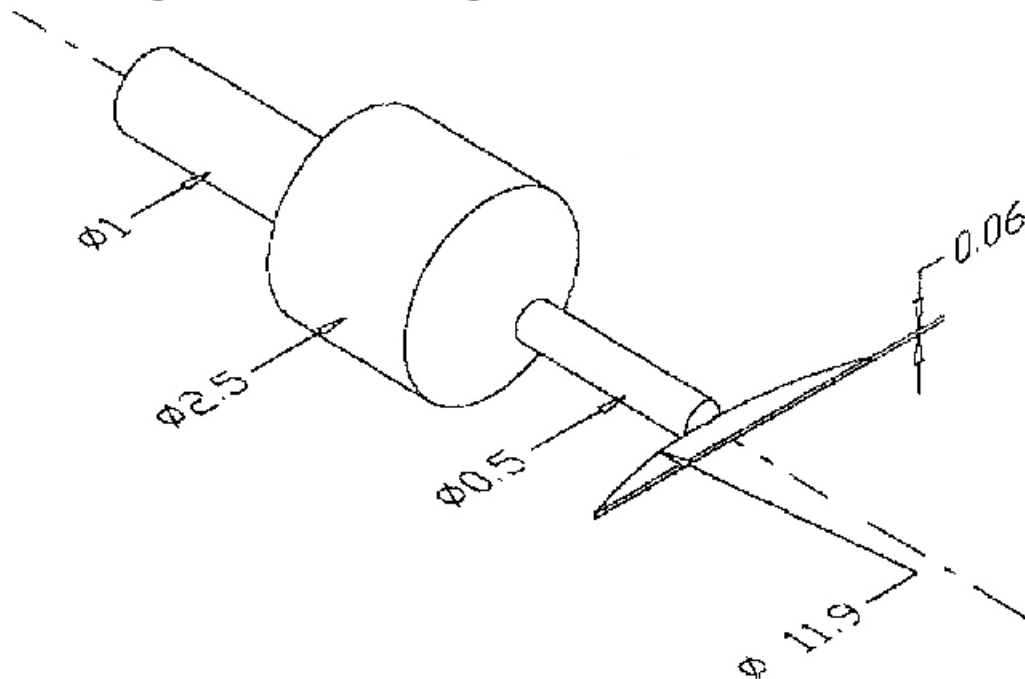
Blasengröße ~ 225µm

Abbildung 3.2.1.2 – 5: Die radikale Präparation des Mischelementes in Abschnitt 3.1.1.1 vorgestellten Mikromischers durch eine Abklebung der Mikrostruktur und die Verstopfung der Zulaufkanäle bzw. der seitenverkehrte Einbau des mikrostrukturierten Einsatzes zeigt, dass mit und ohne die Mikrostruktur monodisperse Schäume erzeugt werden, wobei – sogar unter vergleichbaren Betriebsbedingungen – nahezu identische Blasengrößen entstehen. Diese Experimente lassen zweifelsohne den Schluss zu, dass die monodisperse Blasenbildung durch den Mikromischer nicht in direktem Zusammenhang mit der dafür vorgesehenen Mikrostruktur steht.

Die Ursache des monodispersen Schäumens liegt, wie bereits erwähnt, mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Konstruktion und den Eigenschaften des Gehäuses. Bei näherer Betrachtung des Auslasssystems im Deckel fällt auf, dass der 60 µm breite und ca. 1,5 mm lange Auslassschlitz, der durch Elektrofunkenerosion in den Gehäusedeckel eingebracht wurde, von einer 500 µm- Bohrung kegelförmig eingeschnitten wird. Diese wiederum wird schließlich auf 2,5 mm geweitet, bevor sich der Auslasskanal zum Mischerausgang hin wieder auf einen

Durchmesser von einem Millimeter verjüngt. (Kurz gefasst: Es handelt sich um eine recht eigene Konstruktion, deren Zweck selbst im Hinblick auf das Mischen von Flüssigkeiten nicht auf den ersten Blick klar erkennbar erscheint.)

Darstellung der Auslassbohrungen und des Schlitzes des Mikromischers



Zeichnung 3.2.1.2 – 1: Der komplexe Aufbau des Mikromischers vom *IMM* offenbart sich bei einem Blick ins Detail. Der 60 μm breite Schlitz, der an der Unterseite des Gehäusedeckel zu erkennen ist, mündet an der Durchbruchstelle einer konischen 500 μm - Bohrung in einen Auslasskanal, dessen Querschnitt sich nach einer kurzen Aufweitung auf einen Durchmesser von 2,5 mm wieder zurück auf $\text{Ø} 1$ mm verengt [Köpsel 2002]. Hydrodynamische Aufweitungen und Refokussierung im Auslassstrom gibt Raum für Totzonen und kann insbesondere bei strömenden Gas/Flüssig- Dispersionen Druckschwankungen fördern und beeinflussen.

Im Durchstoßbereich der 500 μm - Bohrung in den Schlitz entsteht eine geschrägte Öffnung mit rechteckiger Aufsicht, deren Kantenlänge zum einen von der Schlitzbreite von 60 μm und zum anderen von der Öffnungsbreite durch die Bohrung (je nach Eindringtiefe ca. 200 μm) vorgegeben ist.

Die Hydrodynamik in Mikrokanalsystemen weicht in wesentlichen Punkten stark von der makroskopisch bekannten Phänomenologie ab (vgl. Abschnitt 2.3.4). In engen Mikrokanälen überwiegt der Einfluss von Oberflächenspannungs- und den Viskositätskräften, wohingegen die Gravitation vernachlässigt werden kann. Wegen der besseren Fließfähigkeit des Gases und der bevorzugten Benetzung des Randes durch eine Flüssigkeit wird in räumlich beschränkten Systemen die Flüssigkeit bestrebt sein, den Gasstrom zu ummanteln. Der Ort der Blasenentstehung im Mischer ist aufgrund des nicht-transparenten Aufbaus aus Metall nicht einsehbar.

Für Vorgang des Dispergierens von Gas und Flüssigkeit muss eine Situation geschaffen werden, bei der beide Fluide simultan austreten können. Da eine interdigitale Multilamellarströmung konstruktionsbedingt ausgeschlossen werden kann, ist anzunehmen, dass die Blasen trotz der bemerkenswert hohen Frequenz ihrer Entstehung ($\sim \text{kHz}$) im Regime der monodispersen Blasenbildung vornehmlich an einem Ort gebildet werden. An welcher Stelle der bis dato kontinuierliche Gasstrom in Einzelblasen zerteilt wird, kann nur spekuliert werden. Ein Mechanismus über Scherteilung und Rekoaleszenz von Blasen ist aufgrund der Charakteristik des Dispersionsprozesses sehr unwahrscheinlich. Der schlagartige Wechsel von Blasengrößen und Blasenbildungsregimen, welcher für die Blasenbildung durch pneumatischen Gaseintrag

in die flüssige Phase sehr unspezifisch ist (siehe Abschnitt 2. 3), deutet darauf hin, dass der Ort der Blasenentstehung variieren kann. Unterstützt wird diese These durch das wechselnde Auftreten bestimmter, eingeschränkter Größenklassen. Insbesondere die Möglichkeit zur simultanen Bildung zweier Größenklassen deutet darauf hin, dass geringe Druckfluktuationen, die unter Umständen sogar direkt mit der Blasenentstehung und Blasenablösung korreliert sein können, mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Änderung des Ortes der Blasenentstehung verantwortlich sind. Aus der Argumentation wird deutlich, dass dieser Wechsel sehr schnell erfolgen können muss. Alternativ könnte erneut spekuliert werden, dass Blasen beispielsweise in stöchiometrischer Weise koaleszieren. Auch wenn bei oberflächlicher Betrachtung jeweils etwa eine Verdopplung der Blasendurchmesser zwischen den drei Größenklassen auffällig ist, muss bei der Koaleszenz jedoch das Blasenvolumen beachtet werden, dass letztlich Volumen über die dritte Potenz mit dem Blasenradius korreliert ist. In koaleszenzgehemmten Medien, die ausschließlich zum Ausstoß monodisperser Dispersionen am Mischer-auslass führen können, ist ein solch kontrollierter Koaleszenzmechanismus sehr unwahrscheinlich, da letztendlich auch die engen räumlichen Bedingungen zu gewissen Unregelmäßigkeiten führen müssen, was insbesondere den gelegentlichen Ausstoß kleinerer, nicht koaleszierter Blasen erwarten ließe. Ein besonderes Charakteristikum der Blasenspektren war es aber gerade, dass (Anm. insbesondere bei der mittleren Größenklasse um $270\ \mu\text{m}$) die Blasengrößen zwar über einen gewissen Toleranzbereich variieren können, dass jedoch stark abweichende Blasengrößen im Prinzip auszuschließen sind.

Wird die Tatsache akzeptiert, dass die Mikrostruktur des Mischelementes für den Prozess der Blasenbildung unerheblich ist, kann folgende Arbeitshypothese die Funktionsweise des Mischers gut beschreiben:

- Gas und Flüssigkeit durchströmen die Mischerkonstruktion nach dem Prinzip des geringsten Fließwiderstandes. Insbesondere, wenn der Zwischenraum zwischen Deckelplatte und Mischelement nicht plan abgedichtet werden kann, werden die Zuströme von Gas und Flüssigkeit nicht durch die Enge der $25\ \mu\text{m}$ - Mikrokanäle fließen, sondern dem Weg des geringsten Widerstandes folgend, das Mischelement nach Möglichkeit überströmen, dabei seitlich in den funkenenerodierten, $60\ \mu\text{m}$ breiten Schlitz eindringen und durch den Bohrkegel in den Freiraum der $500\ \mu\text{m}$ - Bohrung aus dem Mischer austreten. Bei einem eventuellen Durchströmen der Mikrostruktur wird insbesondere das niedrigviskosere Gases nicht (mit einheitlicher Geschwindigkeit) durch alle Kanäle simultan fließen, sondern nur einen bzw. nur wenige Bahnen wählen. Bei nicht zu hohem Gasdurchsatz ist weiterhin anzunehmen, dass die Freiräume im Mischer von Flüssigkeit ausgefüllt werden, da diese – im Vergleich zum Gas – einen höheren Fließwiderstand aufweist und bevorzugt die Wände kapillarer Systeme benetzt, wohingegen das mobilere Gas in einen schmalen Kanal dem Prinzip des geringsten Widerstandes folgend, dem Mischer durchquert.

Blasenbildung, allgemein betrachtet, findet an Orten statt, an denen der Gasstrom in Kontakt mit der Flüssigkeit tritt und sich nach einer Enge aufweiten kann.

- Die Vermutung liegt nahe, dass der Übergang vom Schlitz in die $500\ \mu\text{m}$ - Bohrung entscheidend am Prozess der Blasenbildung beteiligt ist. Im Schlitz treffen die beiden Phasen flach aufeinander und müssen sich nun gemeinsam durch den engen Auslass drängen. Der Durchstoß der Bohrung in den Schlitz des Auslasses schafft eine recht interessante Öffnungsform: Der sich kegelförmig weitende Durchstoß der Bohrung weitet scharfkantig den Schlitz, wobei in der Aufsicht ein rechteckiger Öffnungsquerschnitt von als $60\ \mu\text{m} \times \text{ca. } 200\ \mu\text{m}$ freigelegt wird. Der Gasstrom wird parallel mit der Flüssigkeit durch die Öffnung drängen und sich im Bereich der Bohrung aufweiten. Je nach Benetzung und Abrissbedingung kann die

scharfe Kante der Schlitzbreite von 60 μm den Abriss forcieren oder aber der Gasstrom wird kurzzeitig die Länge der rechteckigen Öffnung entnetzen und entsprechend weiter expandieren, bevor die nachfließende Flüssigkeit den Abriss einleitet.

Auf diese Weise lassen sich die kleinen und mittleren Blasengrößen, wie auch der rasche Regimewechsel und die Drucksensibilität des Dispersionsprozesses erklären. Unter besonderen Umständen kann die Flüssigkeit den Gasstrom auch durch die Benetzung der Wandflächen ummanteln, wobei in der räumlichen Limitation des 500 μm - Auslasskanals im Kegel der Bohrung Blasen entstehen können, welche diesen Durchmesser leicht überschreiten.

Grundsätzlich sind die Durchmesser der entstehenden Blasen immer etwas größer als die Abmessungen der Querschnittsfläche zum Zeitpunkt des Blasenabrisses am Eintrittspunkt des Gasstromes. Allerdings können sich die entstehenden Blasen in der Mikrokanalstruktur des Mischergehäuses aufgrund der räumlichen Enge nicht um ein Vielfaches der Abmessung ausdehnen, wie es an einer frei stehenden Öffnung in einem größeren Flüssigkeitsgefäß der Fall wäre. Im Gegensatz zur Blasenbildung in freien stehenden Flüssigkeiten werden die räumlichen Randbedingungen den Prozess der Blasenbildung beeinflussen. Die entstehenden Blasen können nicht im „gewohnten Maße“ frei expandieren und werden vorzeitig durch den simultanen Strom der flüssigen Phase abgerissen.

Ob diese Arbeitshypothese im Detail die Realität beschreibt, bleibt offen, da, wie erwähnt, während des Dispersionsprozesses das Innenleben des Mixers nicht beobachtet werden kann. Fest steht, dass diese Konstruktion, obwohl sie nicht in der Weise funktioniert, wie es von ihr erwartet wurde, sie dennoch ein nützliches Hilfsmittel darstellt, um mit hoher Frequenz einheitlich große Blasen in einem kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom zu erzeugen.

simultane Bildung zweier Größenklassen von Blasen

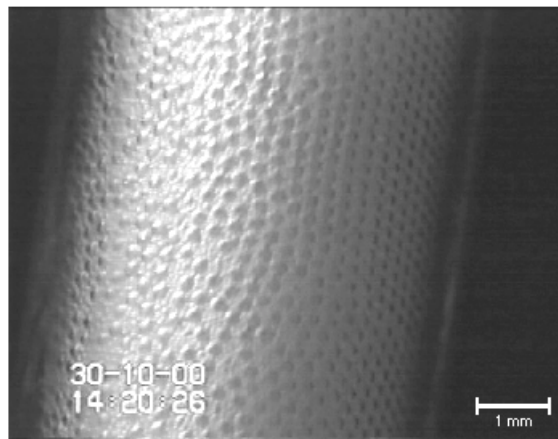


Abbildung 3.2.1.2 – 6: Neben dem abrupten Wechsel zwischen verschiedenen Klassen der Blasengröße (vgl. Abbildung 3.2.1.2 – 3) treten in seltenen Fällen beim Einsatz des *IMM*- Mikromischers zwei der in Abbildung 3.2.1.2-2 beschriebenen Größenklassen simultan auf, so dass bimodale Schäume mit sehr enger Größenklassen der Blasenpopulationen gebildet werden. Die Vermutung liegt nahe, dass entweder ein sehr schneller Wechsel zwischen verschiedenen Orten der Blasenentstehung erfolgen kann bzw. dass unter besonderen Umständen simultan an verschiedenen Stellen monodisperse Blasen mit unterschiedlicher Größe gebildet werden können.

Wo im Speziellen sich der Ort der Blasenentstehung befindet, wenn die Blasenbildung nicht durch Scherung hervorgerufen wird, sondern durch eine Zerteilung des Gastromes geschieht, bleibt an dieser Stelle spekulativ, da in den metallischen Mischer mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht eingesehen werden kann. Es ist aber davon auszugehen, dass Blasen dort gebildet werden, wo deren Querschnitt im Strömungskanal sich nach einer Engstelle aufweitet.

3. 2. 1. 3 Herstellung von Schäumen mit dem Mikroglas- Glasmischer

Der Glasmischer von *Mikroglas*, welcher in Zusammenarbeit dem *IMM GmbH* in Analogie zum Edelmischer nach Vorgabe des Multilamellarprinzip entwickelt wurde und dessen Strömungsführung und Abmessungen ein quasi-zweidimensionales Abbild der dreidimensionalen Konstruktion des Mikromischer darstellt, sollte nicht zuletzt dazu dienen, mittels des transparenten Materials das Strömungsgeschehen in dieser Art von Mischern visuell beobachtbar zu gestalten (vgl. Abschnitt 3. 1. 1. 2).

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Glasmischer enthält eine Mikrostruktur, welche die Zuführung zweier Fluide in jeweils fünfzehn mit einer Breite von 25 μm geätzten Mikrokanälen interdigital spaltet, wodurch die Abmessungen der Mikrostruktur denen im obigen Abschnitt beschriebenen Edelmischer entsprechen (vgl. Abbildung 3. 1. 1. 2 – 1). Beide Fluidströme werden durch diese Kanalstruktur geleitet und vereinigen sich erst am Ende der Interdigitalstruktur in einem Auslasskanal, der die gesamte Strukturbreite der Mikrostruktur erfasst.

Vom *IMM* und *Mikroglas* wurden neben dem hier verwendeten Mischer Mikrostrukturen mit abweichenden Designs entwickelt, die die räumlichen Verhältnisse im Edelmischer, auch im Auslassbereich nachbilden sollten. Im Gegensatz zur Umlenkung der Strömung in den senkrecht angeordneten Auslassschlitz wird im Glasmischer jedoch ein ebenes Strömungsprofil vorgegeben. Die Zuflussströme werden direkt durch die Mikrostruktur eingeleitet und können sich im Idealfall erst an deren Ende vereinigen. Im Gegensatz zum Mikromischer (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 2) haben die Zulaufströme hier keine Möglichkeit, die Mikrostruktur zu umgehen. Folglich wird die Eintrittsöffnung des Gasstromes durch den Querschnitt des Mikrokanals an dessen Ende festgelegt und damit wird auch der Punkt der Blasenentstehung vorgegeben.

Da sich erwartungsgemäß zeigt, dass einmal ausgebildete Blasen in koaleszenzstabilisierten Stoffsystemen stabil sind (vgl. Zeichnung 2. 4. 3. 4 – 2 bzw. Abbildung 3. 2. 1. 3 – 1), lassen sich die oben aufgestellten Arbeitshypothesen für den Edelmischer mit diesem Aufbau nicht überprüfen. Unabhängig davon wird allgemein die Form des Auslasskanales (Anm. insbesondere bei einer hydrodynamischen Fokussierung der Strömung) über die begleitenden Drucksschwankungen, die stets bei der Beschleunigung oder Verzögerung der Rohrströmung entstehen, und die einhergehende Kompression und Dekompression der Gaseinschlüsse mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit rückwirkend am Prozess der Blasenbildung beteiligt sein.

Durchströmung einer Verengung im Kanal

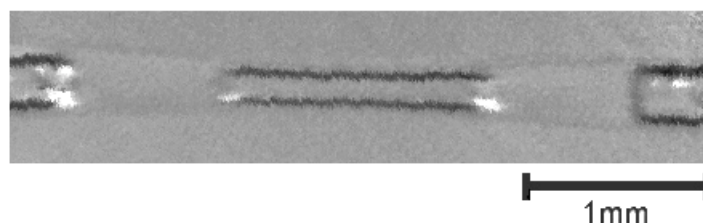


Abbildung 3. 2. 1. 3 – 1: Eine Verjüngung des Strömungsquerschnittes eines Mikrokanalsystems durchströmen bereits gebildete Blasen durch längliche Verformung des Blasenkörpers und einem Anstieg der Frontkrümmung. Bei jeder Änderung des Kanalquerschnittes nehmen die Gaseinschlüsse eine an diesen adaptierte Form ein. Insbesondere bei einem Fließregime sukzessiv strömender Einzelblasen passieren segmentierte Blasen eine Verengung in der Regel einzeln und ohne mit ihren Vorgängern bzw. Nachfolgern zu koaleszieren. Bei der Wiederaufweitung des Kanalquerschnittes wird das ursprüngliche Strömungsmuster wieder hergestellt, so dass die Zahl und die Größe der Gaseinschlüsse beim Passieren einer Enge erhalten bleiben. Dennoch führen die Änderungen des Strömungsquerschnittes zu Blasenverformungen und Druckoszillationen, die durch die Kompressibilität der Gaseinschlüsse gedämpft, auf das gesamte Strömungssystem wirken.

Da sich das Mischelement im Edelstahl- Mikromischer für den Prozess der Blasenbildung als unwesentlich erwiesen hat und nach Möglichkeit von den Fluiden überströmt wird, weicht in dieser Hinsicht die Situation im Falle des Glasmischers ab, da die beiden Fluide durch die Kanalführung in jedem Falle die Mikrostruktur durchströmen müssen.

Die visuelle Beobachtung der Strömungsverhältnisse im Mischer macht jedoch schnell deutlich, dass kein multilamellares Strömungsprofil ausgebildet wird, sondern dass sich die Blasen direkt am Ende der Interdigitalstruktur bilden. Es wird offenkundig, dass das Gas nicht durch alle Kanäle simultan durchströmt, sondern die Blasen an einzelnen bzw. nur wenigen Öffnungen gebildet werden, während die meisten anderen Gaskanäle wegen der Kapillarität mit Flüssigkeit gefüllt ruhen. Die entstehenden Blasen sind am Punkt des Abrisses deutlich größer als die Öffnungsweite des Gaskanals und werden durch die Strömung gemeinsam mit der Flüssigkeit aus dem Mischer transportiert.

Blasenbildung im Glasmischer

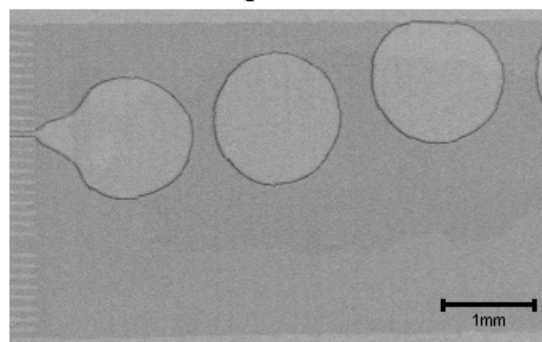


Abbildung 3. 2. 1. 3 – 2: Die ebene Struktur der Mikrokanäle des *Mikroglas-* Glasmischers, die jeweils wechselseitig mit der Gas- und Flüssigkeitszufuhr verbunden sind, endet an der Auslassstrecke des Mischers (vgl. Abbildung 3. 1. 1. 2 – 1). Die Blasenbildungsprozesse und die Blasenströmungen bleiben jedoch im Auslass durch die geringe Strukturtiefe des Mischers weiterhin räumlich limitiert. Auf diese Weise entstehen quasi-zweidimensionale Strömungsmuster, die durch die Transparenz des Materials bildtechnisch dokumentierbar sind. Die Struktur des Glasmischers schafft durch die Anordnung der Mikrokanäle ein ebenes Pendant zur Blasenentstehung an gekoppelten Kapillaren. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass in dieser Analogie die Durchmesser der Blasen den Öffnungsquerschnitt weit übersteigen, wobei berücksichtigt werden muss, dass im Vergleich zur dreidimensionalen Situation die Blasen volumina durch die geringe Strukturtiefe jedoch klein bleiben.

In ähnlicher Weise wie zuvor beim Mikromischer setzt bei gegebenem Flüssigkeitsdruck ab einem bestimmten Gasdruck der Gastrom ein, wobei der Gasdurchfluss schnell gesteigert wird und an einer oder wenigen gasenden Öffnungen Blasen unterschiedlicher Größe gebildet werden. Welche der Öffnungen aktiv sind oder nicht gasen lässt sich nicht eindeutig vorher-sagen und kann unter Variation der Betriebsbedingungen schwanken. Allgemein scheinen randnahe Öffnungen bevorzugt zu gasen. Einmal aktive Gaskanäle bleiben weiterhin aktiv, während mit Flüssigkeit ausgefüllte Kanäle erst bei einem sehr hohen Gaseintrag zusätzlich aktiviert werden. Welche der randständigen Positionen für die Blasenbildung aktiviert wird, ist schwer vorhersagbar. Mit einer gewissen Bevorzugung wird derjenige Kanal mit dem Gasen einsetzen, der wegen die Asymmetrie des Zustromkanalsystemes durch eine kürzere Weglänge gekennzeichnet ist.

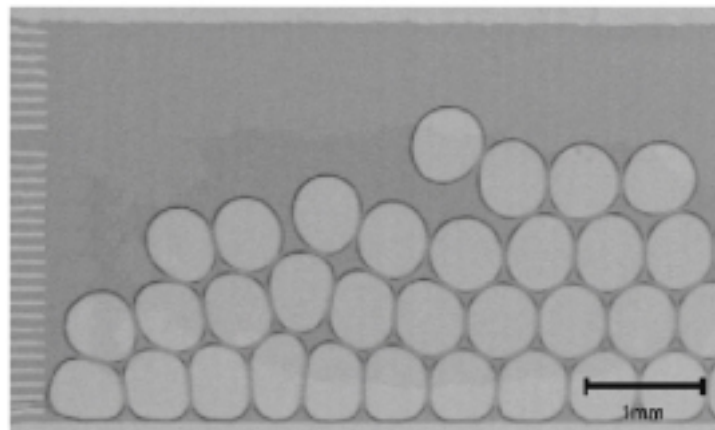
Begasung durch randnahe Kanäle

Abbildung 3.2.1.3 – 3: Die Blasenbildung an gekoppelten Kapillaren erfolgt, wie in Abschnitt 2.3.9 ausführlich beschrieben wurde, trotz evtl. identischer Strömungsquerschnitte nicht in identischer Ausprägung. Meist sind nur einige, wenige der gekoppelten Öffnungen für die Blasenbildung aktiv, wobei bereits kleine Abweichungen die Aktivität einzelner Kanäle initial begünstigen können. Im untersuchten Glasmischer waren häufig randständige Positionen bevorzugt, was sich leicht auf Kapillarwechselwirkungen mit der Wand, eine mögliche Wölbung des Abdeckglases (Anm. und damit eine leicht variable Strukturtiefe des Mixers) sowie die konstruktionsbedingte Asymmetrie der Zuführungskanäle (vgl. Abbildung 3.1.1.2 – 1) zurückführen lässt.

Insgesamt bleibt bei allen Experimente festzustellen, dass sich die hydrodynamische Strömungsführung im Glasmischer verglichen mit der Situation im Edelstahlmischer kaum eignet, um effektiv und reproduzierbar monodisperse Schäume herzustellen bzw. (genau genommen) der Glasmischer für diese Funktion völlig ungeeignet ist. Monodisperse Blasenbildung im Mikromischer lässt sich nur selten und nur bei sehr geringen Gasdurchflüssen beobachten, wobei die Größen der entstehenden Blasen nicht kontrollierbar sind und die gebildeten Schäume sehr viel Flüssigkeit enthalten. Anstelle der Bildung einheitlicher Blasengrößen manifestiert sich durch Rückkopplungen mit dem Gasreservoir und wechselseitige Beeinflussung simultan entstehender Blasen eine Vielzahl komplexer und oft kompliziert periodischer Zustände der Blasenbildung, die allerdings nur über kurze Zeiträume stabil aufrechterhalten werden können und in der Regel nicht quantitativ reproduzierbar sind.

Der Prozess der Blasenbildung in diesem zweidimensionalen Mischerdesign weist wesentliche Züge der Charakteristik des Edelstahl- Mikromischers nicht mehr auf. Das gesamte Verhalten der Blasenbildung im Glasmischer ähnelt vielmehr der Situation der Begasung durch ein miniaturisiertes Lochblech in eindimensionaler Ausführungsform mit geringen Öffnungsabständen und unmittelbarem Kontakt zu einem größeren Gasreservoir. Allerdings wird im Glasmischer abweichend dazu der zum Blasenabriss führende Blasenforttrieb nicht durch den Auftrieb verursacht, sondern durch die parallel zum Gasstrom fließende Flüssigkeit initiiert.

verschiedene Regimes der Blasenbildung im Mikroglas-Glasmischer

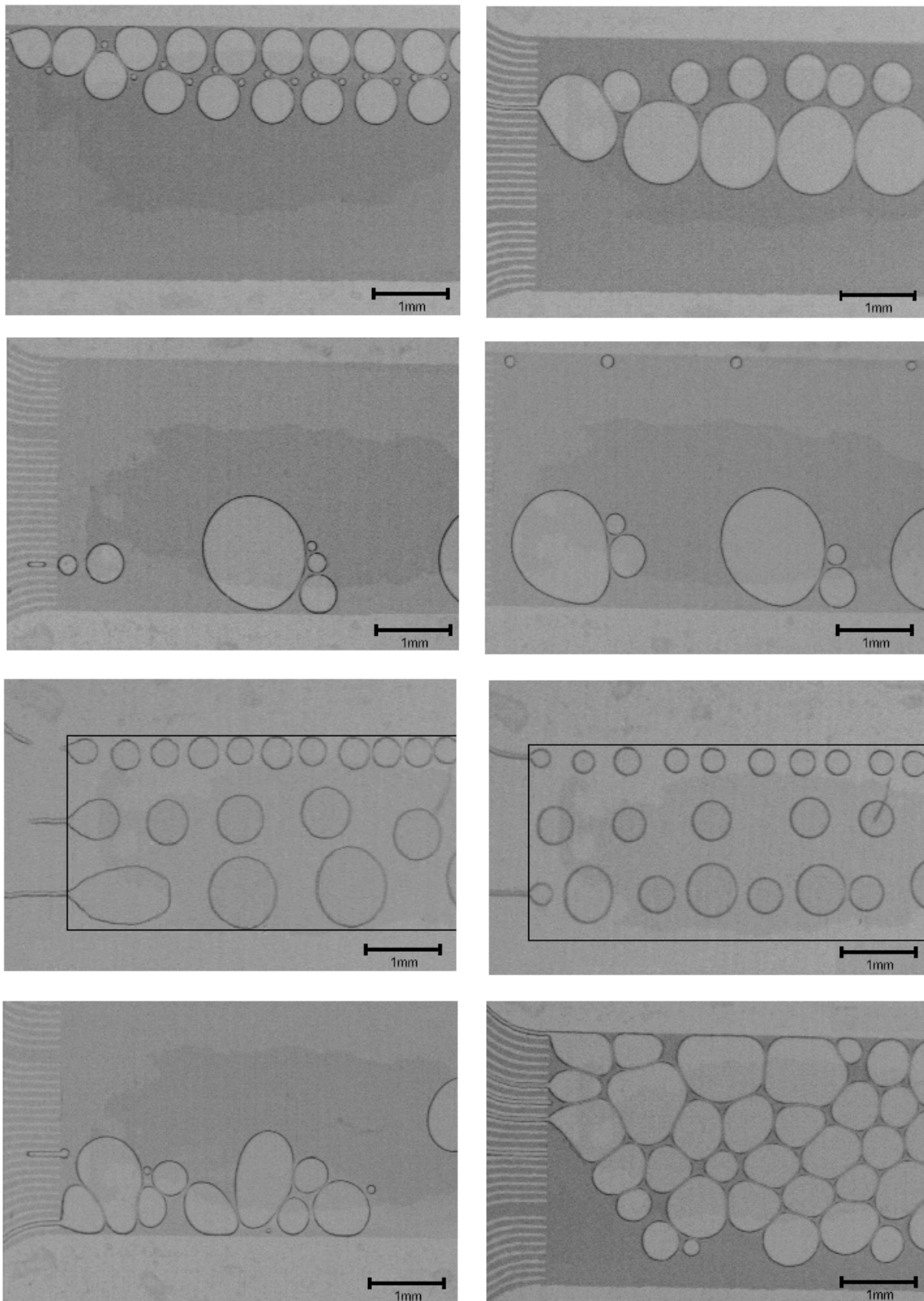


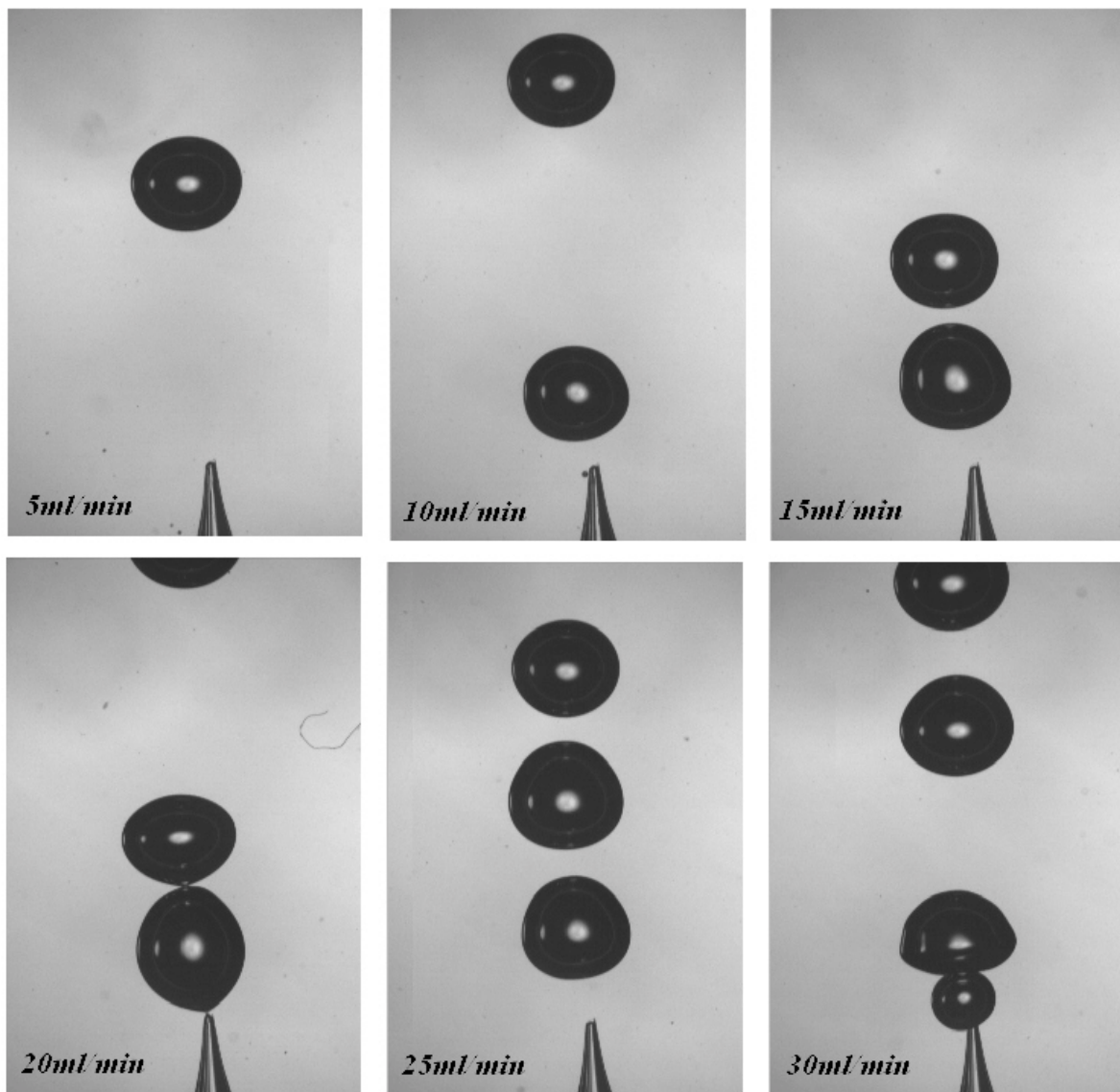
Abbildung 3.2.1.3–4: Der *Mikroglas-* Mischer zeichnet sich durch eine auffällige Variabilität oft periodischer Strömungsmuster aus, die im Zusammenhang mit der Kopplung der Kanäle stehen. In der Regel sind bei der Blasenbildung nur eine geringe Anzahl der Mikrokanäle für die Gaszufuhr aktiv. Auch selbst komplexe Strömungsmuster, wie in der unteren, linken Abbildung dargestellt, weisen häufig noch eine periodische Charakteristik auf. Nur selten jedoch werden im Glasmischer monodisperse Blasenpopulationen gebildet. Die Strömungsmuster sind darüber hinaus zwar oft zeitlich stabil, jedoch in der Regel nur selten reproduzierbar.

3. 2. 1. 4 Blasenbildung an Kapillaren

Die Blasenbildung an Kapillaröffnungen in großen Gefäßen ist dadurch gekennzeichnet, dass die gebildeten Blasengrößen den Öffnungsdurchmesser deutlich überschreiten. Die Blasenbildungsfrequenz bei der Begasung ruhender Flüssigkeiten ist auf weniger als 100 Hz beschränkt und mit steigendem Gasdurchsatz wächst in zunehmender Weise die Streubreite der erzeugten Blasengrößen, da der Prozess der Blasenbildung mit der selbstinduzierten Hydrodynamik in der Flüssigkeit koppelt.

Mit zunehmendem Gaseintrag wächst die Größe der an einer Öffnung gebildeten Blasen. Die Blasenbildung ist gekoppelt an die Hydrodynamik, welche durch die Vorgeschichte des Systems, insbesondere dem Strömungsschatten der zuvor abgelösten Blase, bestimmt wird. Wechselwirkungen der Druckfluktuationen beim Blasenbildungsprozess mit der Vorkammer des Gases führen mit steigendem Gaseintrag zu Situationen, bei denen in mehr oder weniger periodischer Weise Blasengrößen unterschiedlicher Größe gebildet werden. Bei einem weiteren Anstieg der Gaszufuhr streuen die Werte in zunehmender Weise.

Blasenbildung an einer Kapillare mit steigender Gaszufuhr



Blasenbildung an einer Kapillare mit steigender Gaszufuhr

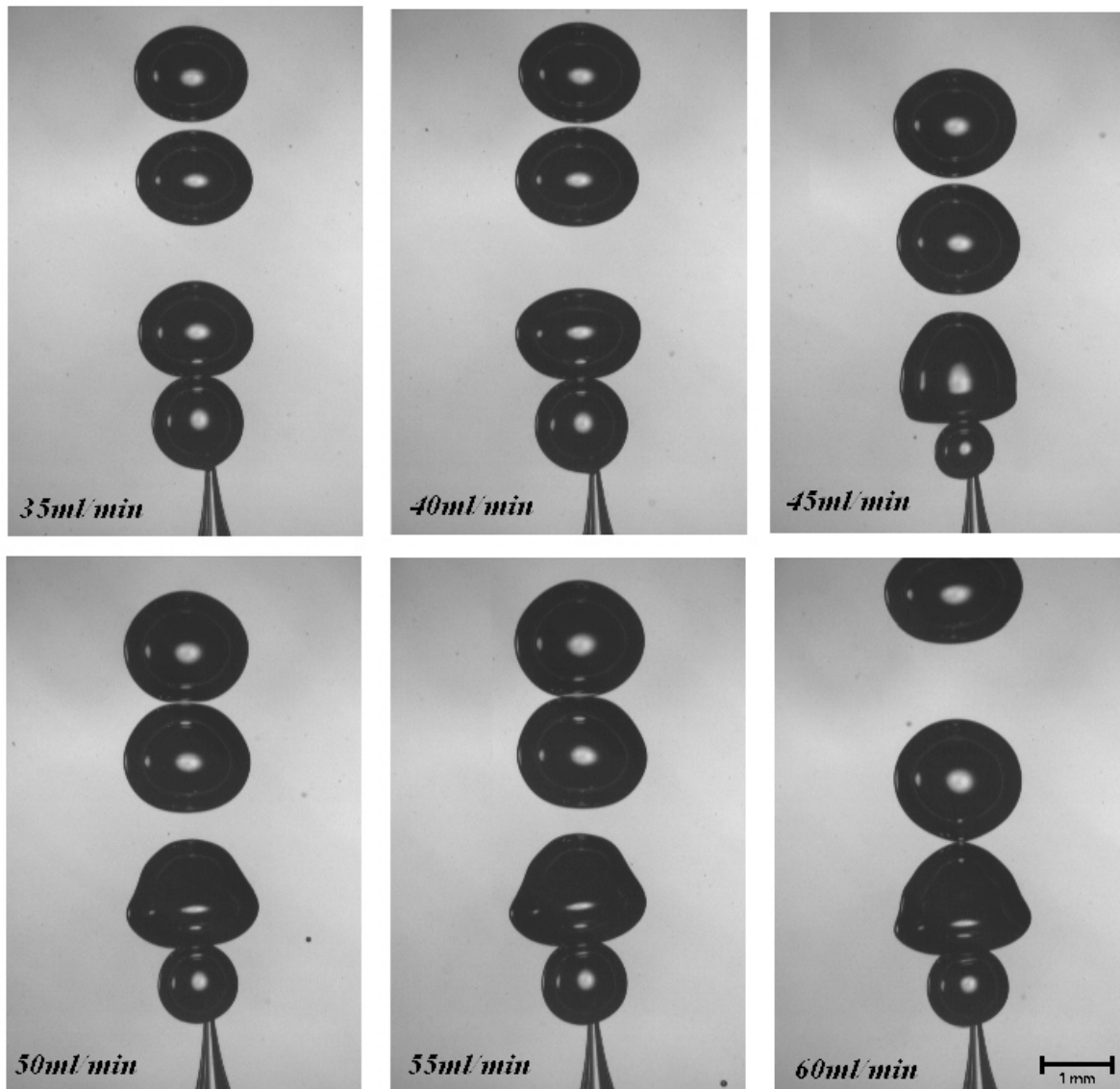


Abbildung 3.2.1.4–1: Die Blasenbildung an einer singulären Öffnung ist abhängig vom Öffnungsdurchmesser, der Durchflussrate des Gases und den hydrodynamischen Bedingungen der Düsenumgebung. Bei geringen Durchflussraten wird ein Gasstrom an der Öffnung einer Kapillare in eine periodische Folge von Einzelblasen ähnlicher bzw. gleicher Größe dispergiert, deren Durchmesser den Querschnitt der Öffnung deutlich übersteigen. Mit anwachsender Geschwindigkeit der Gaszufuhr steigen sowohl die Blasengrößen als auch die Blasenbildungsfrequenz. Bedingt durch selbstinduzierte Druck- und Durchflussschwankungen treten bei höheren Durchflussraten, häufig dynamische Muster auf, deren Parameterbereiche und Ausprägung stark vom jeweiligen Versuchsaufbau abhängig sind. Bei höherer Gaszufuhr werden im Allgemeinen meist weniger einheitlich große Blasen gebildet, als es bei geringen Durchflussraten der Fall ist.

Bei wachsendem Gasstrom wird die Blasenform an der Kapillare zunehmend von der Viskosität der Lösung beeinflusst, da der Beitrag der Oberflächenspannung nicht ausreicht, eine oberflächenminimierende Kugelform aufrecht zu erhalten.

Blasenbildung an einer Kapillaren bei hoher Gaszufuhr

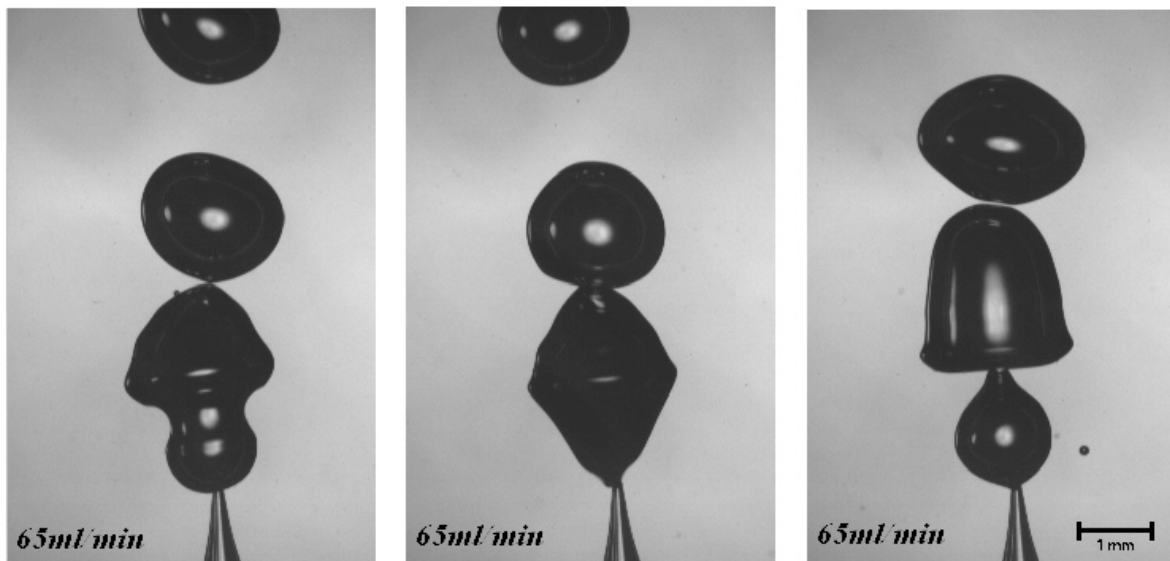
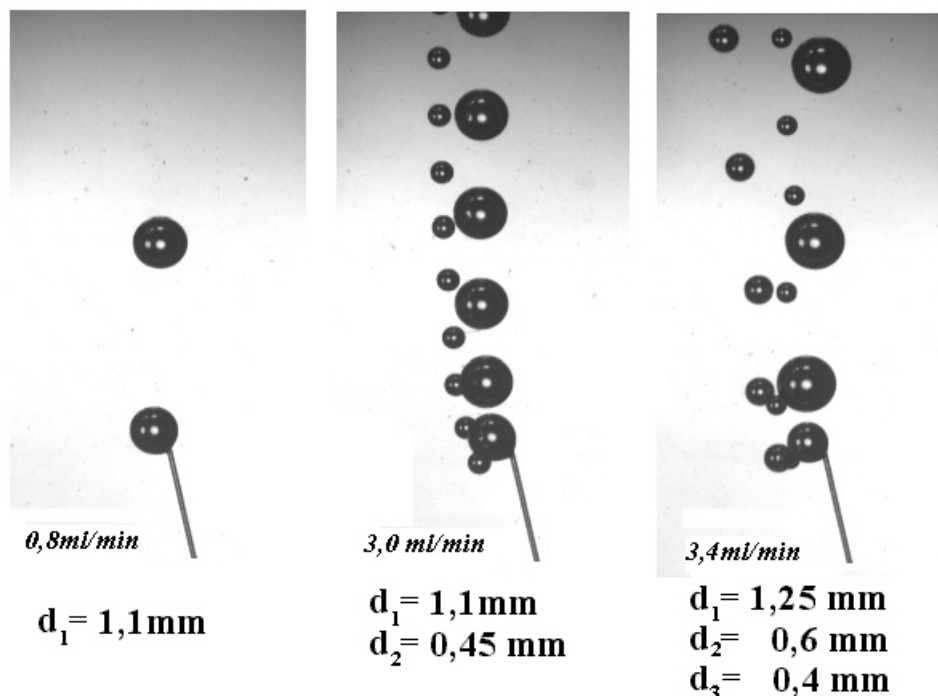


Abbildung 3.2.1.4–2: Mit steigender Geschwindigkeit des Gaseintrages nehmen dynamische Effekte der Blasenbildung zu, die sich in variablen und schnell veränderlichen Formen der entstehenden und gebildeten Blasen äußern, welche zudem oft deutlich von der Kugelgestalt abweichen. Die nachfolgend gebildeten Blasen entstehen im Strömungsschatten der vorhergehenden Blase, wodurch charakteristische Druck- und Durchflussschwankungen induziert werden, die am Blasenbildungsprozess beteiligt sind.

Selbst an sehr kleinen Öffnungen werden Blasen gebildet, welche um ein Vielfaches größer sind, als der Öffnungsquerschnitt. An sehr dünn ausgezogenen Kapillaren können die Druckschwankungen soweit führen, dass die Kapillare beginnt zu schwingen, woraus Regime mit periodischer Blasenbildung unterschiedlichen Blasengrößen resultieren können.

Blasenbildung an einer sehr dünnen Kapillare ($d \sim 15 \mu\text{m}$)



Blasenbildung an einer sehr dünnen Kapillare ($d \sim 15 \mu\text{m}$)

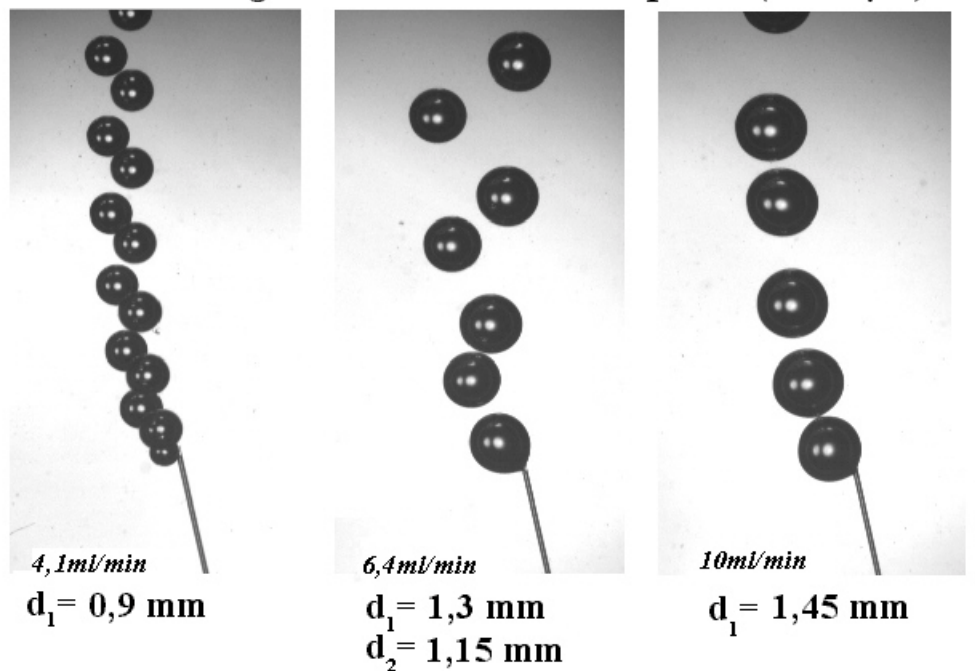


Abbildung 3.2.1.4–4: Die selbstinduzierten, mechanischen Schwingungen einer dünnen Kapillare zur Begasung können, wie in der Abbildung gezeigt, bei verschiedenem Gaseintrag zur sehr regelmäßigen Vorgängen bei der Bildung von Paaren unterschiedlicher Blasengröße führen. Die größenabhängige Teilung der Aufstiegsmuster bewirkt eine ungewöhnliche, räumliche Separation von Blasen verschiedener Größenklassen an der Oberfläche der begasten Flüssigkeit. Die Ursache dieser Charakteristik liegt in der Schwingungscharakteristik der lang ausgezogenen Kapillarspitze, die bei der Blasenablösung einer periodischen Anregung unterliegt.

Sehr kleine Blasen können bei der Begasung ruhender Flüssigkeiten nur erhalten werden, wenn der Querschnitt der Öffnung extrem klein wird, z. B. wenn die Kapillare verstopft ist. Hervorragend eignen sich in diesem Zusammenhang elastische Materialien, die sich unter dem Einfluss des Gasdruckes verformen und in Schwingung versetzen lassen, wodurch trotz hoher Blasenbildungsfrequenz immer noch Einzelblasen an einer Öffnung entstehen.

Blasenbildung an einer verstopften Kapillarspitze bei steigendem Druck

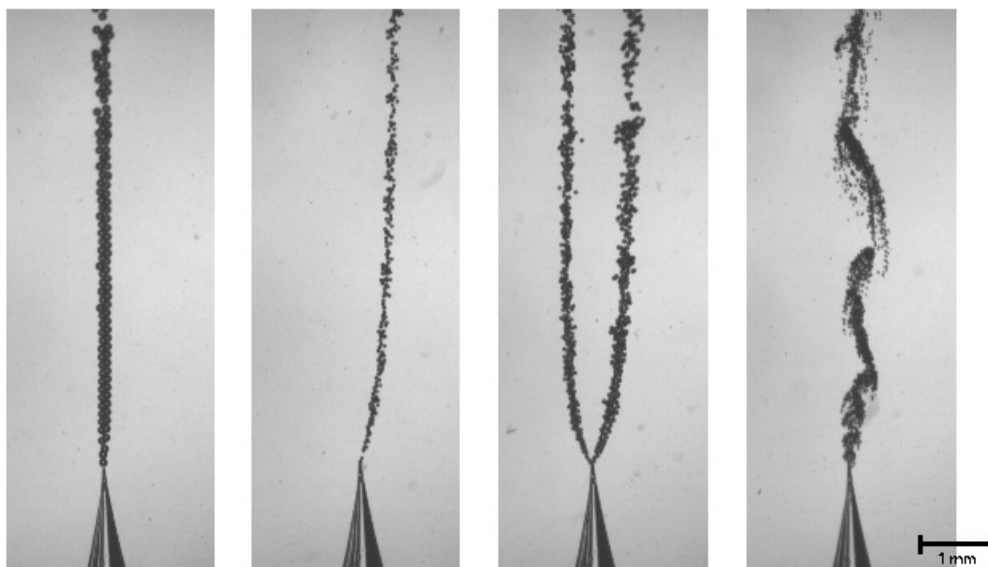


Abbildung 3.2.1.4–5: Die Abbildung zeigt die Blasenbildung an einer Kapillaren, deren Öffnung durch einen Fremdkörper verstopft wird. Bei verschiedenem Gasfluss werden mit steigendem Vorlagedruck in der Gaszufuhr sehr kleine Blasen unterschiedlicher Größe und unterschiedlicher Aufstiegscharakteristik gebildet.

Grundsätzlich aber verringert ein geringer Öffnungsdurchmesser den Gasdurchsatz durch die Öffnung und erfordert hohe Drücke, um einen bestimmten Durchsatz zu ermöglichen. Schnell in die Flüssigkeit einschließende Gasblasen verursachen hydrodynamische Strömungen und Druckpulsationen in der Umgebung der Öffnung, die die kontinuierliche Bildung gleichmäßig großer Blasen verhindern.

Bei der Blasenbildung in (Anm. initial) ruhenden Flüssigkeiten kann häufig der Fall beobachtet werden, dass in periodischer Weise einheitliche oder unterschiedlich große Blasen an einer Öffnung gebildet werden, die in unterschiedliche Richtungen in der Flüssigkeit abgelenkt werden. Eine geradlinige aufsteigende Kette sukzessiv gebildeter Blasen, die einer Öffnung entspringt, wird hingegen in einiger Entfernung von der Öffnung instabil, wenn durch Auftrieb, Hydrodynamik und dem Absinken der Oberflächenspannung die Blase verformt wird und sich in diesem Zusammenhang die Bewegungsrichtung der Blasen irregulär ändert.

Zerfall von Blasketten in der Umgebung einer Kapillare

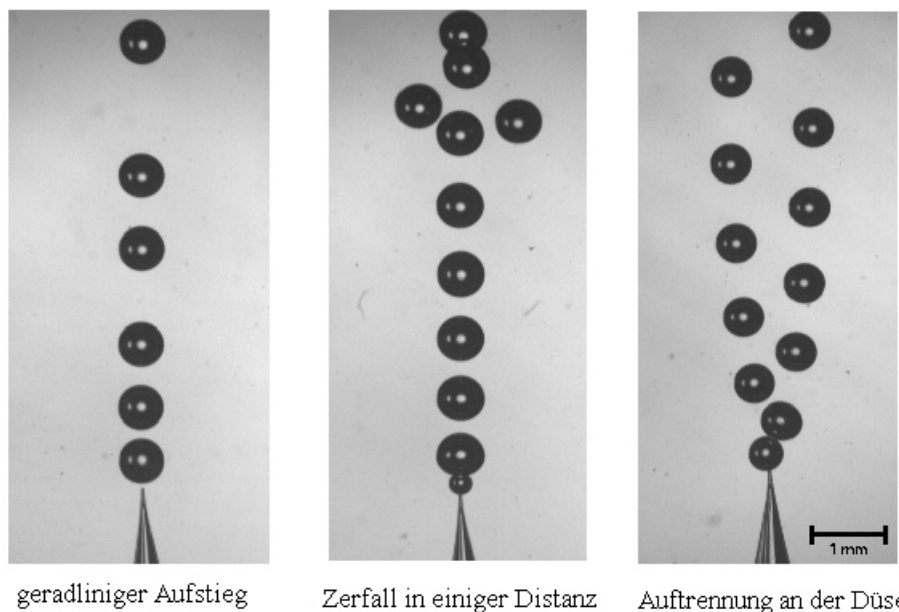


Abbildung 3.2.1.4–3: Der gradlinige Aufstieg in Folge gebildeter Blasen wird meist aufgrund hydrodynamischer Form-, Geschwindigkeits- und Richtungsänderungen der Einzelblasen in einiger Entfernung zur Düse instabil und führt in diesem Zusammenhang zu verschiedenen Aufstiegsmustern. Begünstigt werden stabile Strömungspfade im Aufstieg durch den Strömungsschatten vorhergehender Blasen, während Blaskollisionen Bewegungsrichtung und -geschwindigkeiten ändern. Insbesondere bei der Blasenbildung in Paaren kann durch periodischen, direkten Kontakt in der unmittelbaren Umgebung der Öffnung bereits, wie in der Abbildung zu erkennen, eine stöchiometrische Aufteilung in zwei oder mehrere Teilströme erfolgen.

Die Kopplung simultaner Blasenbildung an zwei oder mehreren Kapillaren kann über die Hydrodynamik in einem gemeinsamen Gefäßvolumen oder in unmittelbarer Nachbarschaft durch räumliche Wechselwirkungen erfolgen. Kapillaren mit einem gemeinsamen Gasreservoir sind darüber hinaus über die Gaszufuhr gekoppelt. Die vielseitigen Möglichkeiten zur gegenseitigen Wechselwirkung der Blasenbildung an räumlich nahen und hydrodynamisch gekoppelten Öffnungen führen zu vielfältigen dynamischen Regimen der Blasenbildung. Unter besonderen Umständen kann dabei Synchronisation auftreten. Nur unter günstigen Bedingungen werden an den beiden Öffnungen simultan einheitlich große Blasen gebildet. Insbesondere wenn die Kapillaren eng beieinander positioniert sind – unter Umständen in geringerem Abstand als die zu erwartenden Blasendurchmesser – wird die wechselseitige Kopplung von Hydrodynamik und räumlicher Abstoßung jedoch dazu führen, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit ungleich große Blasen gebildet werden.

Blasenbildung an zwei benachbarten Kapillaren ($d = 1\text{mm}$)

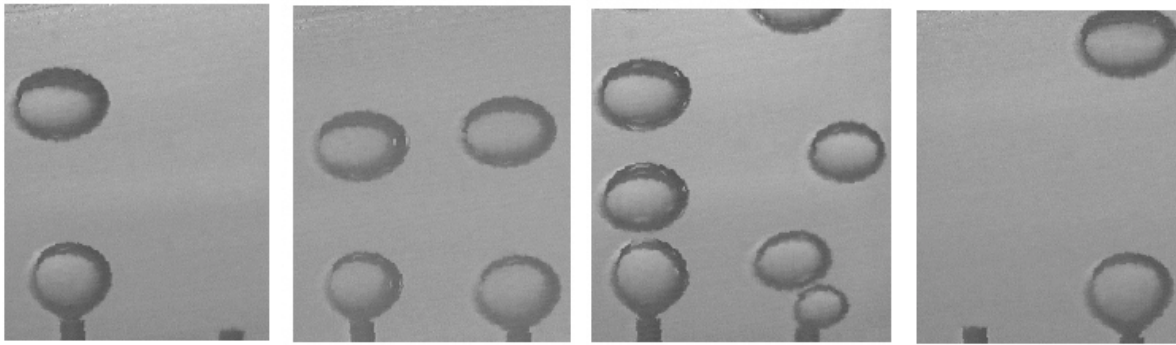


Abbildung 3.2.1.4–6: Die Blasenbildung an räumlich benachbarten und durch eine gemeinsame Gaszufuhr in Verbindung stehender Kapillaren zeigt typische Muster dynamischer Kopplungen. Wie in Abschnitt 2.3.9 beschrieben, führt die Kopplung zweier identisch aufgebauten Kapillardüsen zu einer unterschiedlichen Blasenbildungsaktivität der Öffnungen. Eine langsame Variation der Gaszufuhr führte im dargestellten Experiment zur Blasenbildung an nur einer Öffnung und über ein Regime der synchronisierten Blasenbildung, schließlich zum Verlust der Synchronisation und zu einer unregelmäßigen Blasenbildung an einer der beiden Kapillaren letztlich zum Wechsel der für die Blasenbildung aktiven Öffnung des gekoppelten Systems.

Die gemeinsame Speisung aus einem gemeinsamen Gasreservoir führt in der Regel dazu, dass bei nicht zu hohem Gaseintrag nur ein Teil der zur Verfügung stehenden Öffnungen gasen. Eine Ursache liegt im krümmungsabhängigen Kapillardruck der sich bildenden Blasen. Die Gasvolumina zweier in offener Verbindung stehender oder zum Stoffaustausch fähiger Blasen unterschiedlicher Größe neigen dazu, ihre Volumina zu vereinigen, indem die größere Blase auf Kosten der kleineren wächst. Selbst die Situation gleich großer Blasen ist thermodynamisch instabil, da zufällige Fluktuationen zu geringen Unterschieden des Blaseninnendruckes führen können, die durch den Prozess des Druckausgleiches über den Stofftransport zwischen den Blasen verstärkt werden. Infolgedessen kann eine sich im Anfangsstadium des Wachstums befindliche Blase wieder vom Reservoir eingezogen werden, wenn an einer weiteren Öffnung eine andere Blase wächst.

Wie bereits erwähnt, wird in der Regel bei geringen und mittleren Gaseintragsraten nur eine (oder nur ein Teil) der Öffnungen gasen. Bei einem Satz identischer Öffnungen ist es nicht vorherzusehen, an welcher Öffnung der Gasstrom einsetzt. Eine jedoch einmal aktivierte Öffnung wird weiter gasen, da der hydrostatische Druck im strömenden Fluid geringer ist und in die nicht aktiven Öffnungen Flüssigkeit eindringen kann, welche einen dortigen Gasaustritt zusätzlich erschwert. Oft lässt sich eine Situation beobachten, bei der zunächst beide Öffnungen mit dem Gasen einsetzen, da der einmal zu überwindende Überdruck beide Zuströme aktivieren kann. Nach einiger Zeit aber, wenn der initiale Überdruck abgebaut worden ist, entscheidet sich dann, welche der Öffnungen weiterhin aktiv bleiben, während der Gaseinstrom in der anderen wieder versiegt. Von Kapillaröffnungen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. Öffnungsweite, Zuführungslänge oder Beschaffenheit) wird diejenige bevorzugt zum Gasen aktiviert, die den geringsten Strömungswiderstand aufweist.

Bei hohem Gaseintrag gasen schließlich alle Öffnungen, allerdings ist in dieser Situation der Energieeintrag so hoch, dass nicht zu erwarten steht, dass – sowohl jeweils an einzelnen Öffnungen, wie auch global – einheitlich große Blasen gebildet werden können.

3. 2. 1. 5 Gezielte Beeinflussung des Blasenbildungsprozesses

Ziel des folgenden Abschnittes soll es sein, aus der Vielzahl der Einflussparameter einen kleinen Satz von Parametern zu extrahieren, mit denen es gelingt, in möglichst einfacher, universeller und effizienter Weise kleine Blasen gleicher Größe zu erzeugen, die beim Prozess in genügend hoher Frequenz entstehen, um aus ihnen einen monodispers fließenden Schaum zu bilden.

Eine Vielfalt an Parametern, die beim pneumatischen Begasen einer Flüssigkeit durch kleine Öffnungen am Prozess der Blasenbildung beteiligt sein können, sind in Abschnitt 2. 3. 2 bereits vorgestellt worden. Auf die Beteiligung einiger wichtiger Einflussgrößen soll an dieser Stelle näher eingegangen werden, um die Konstruktion der verwendeten Kapillarmischer, wie sie in Abschnitt 3. 1. 1. 3 vorgestellt wurden, zu verstehen.

3. 2. 1. 5. 1 Physikalische Eigenschaften des Stoffsystems

Die Fließeigenschaften eines fluiden Mediums werden durch dessen grundlegende Stoffeigenschaften wie die Viskosität, die Dichte und die Kompressibilität bestimmt. In Mehrphasensystemen spielt über diese Einflussparameter hinaus die Grenzflächenspannung für viele physikalische Vorgänge des Systems eine fundamentale Rolle.

Für ein vorgegebenes Zweiphasensystem sind die relevanten physikalischen Größen durch die chemische Zusammensetzung meist festgelegt, obwohl insbesondere die Viskosität des Mediums zudem oft stark von der Dispersivität der Phasen abhängig ist. Gegeben durch die stofflichen Eigenschaften der Fluide lassen sich die rheologischen Größen durch eine Veränderung der Zusammensetzung meist nur innerhalb bestimmter Grenzen variieren. Beispielsweise eignet sich die Zugabe geringer Mengen typischer Tenside, die vergleichsweise hohe Oberflächenspannung von Wasser etwa zu halbieren.

Um die Blasenbildung möglichst unabhängig von den speziellen Eigenschaften des unmittelbar betrachteten Stoffsystem untersuchen zu können, sollte der Prozess so geführt werden, dass die Randbedingungen des Versuchsaufbaus den Prozess der Blasenbildung dominieren.

Die Blasenbildung an einer Öffnung unter quasistationären Bedingungen, d. h. bei sehr geringen Blasenbildungsraten, hängt oft in charakteristischer Weise mit der Oberflächenspannung des Zweiphasensystems zusammen (vgl. Gleichung 2. 5. 3 – 3). Allerdings setzt die Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht voraus, dass das Oberflächenalter der entstehenden Oberfläche ausreicht, um den Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung tatsächlich zu erreichen. Typische Zeiträume zum Erreichen einer deutlichen Absenkung der Oberflächenspannung in wässrigen Lösungen oberflächenaktiver Substanzen bei der Neuentstehung einer Oberfläche liegen im Bereich von etwa einer Sekunde. Dieser Zeitraum wird benötigt, damit sich die oberflächenaktiven Moleküle in der Grenzfläche anlagern können. Da die Blasenbildung in den verwendeten Kapillarmischern mit Frequenzen oberhalb von 100 Hz ablaufen (Anm. was bedeutet, dass das Oberflächenalter der entstehenden Blase den hundertsten Teil einer Sekunde unterschreitet) ist ein signifikanter Einfluss der Zugabe oberflächenaktiver Substanzen auf den Prozess der Blasenentstehung unter den gewählten Bedingungen im Prinzip auszuschließen und kann experimentell auch nicht festgestellt werden.

Bei hohen Blasenbildungsraten ist weiterhin davon auszugehen, dass die instabile Form der entstehenden Blasen weniger vom Wirken der Oberflächenspannung beeinflusst wird und daher von anderen beteiligten Kräften, beispielsweise der Viskosität, dominiert sein muss.

Der Einfluss der Dichte auf den Prozess der Blasenbildung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, da sich vorwiegend auf wässrige Systeme beschränkt wurde. Eine Variation der Dichteverhältnisse lässt sich nur eingeschränkt durch den Einsatz verschiedener Gase, als

vielmehr durch die Verwendung unterschiedlicher Flüssigkeiten erreichen. Da der Blasenabriss durch den Fließwiderstand einer entstehenden Blase in der Flüssigkeitsströmung initiiert wird, ist zu erwarten, dass bei gleicher Fließgeschwindigkeit die höhere Trägheit einer dichteren Flüssigkeit zu einem frühzeitigeren Blasenabriss führt. Inwiefern dieser Effekt sich signifikant auf die gebildeten Blasengrößen auswirkt, soll an dieser Stelle ohne begleitende Experimente nicht abgeschätzt werden.

Die Blasenbildung in kapillaren Systemen wird selbstverständlich durch die Fließfähigkeit der Fluide mit beeinflusst. Auch hier gilt, dass bei einer Variation des Stoffsystems insbesondere durch die Wahl der Flüssigkeit die stärkeren Effekte zu erwarten sind. Die Strömungsführung in räumlich eng begrenzten Systemen verlangt, dass die Fließfähigkeit der Komponenten ausreicht, um (mit geeigneten Drücken) einen Transport durch das Kapillarsystem zu ermöglichen. Insofern eignen sich nur niedrig- und mittelviskose Fluide für den Einsatz mit Mikrosystemen. Inwiefern sich die Viskosität auf den Prozess der Blasenbildung auswirkt, könnte in dieser Arbeit ebenfalls nicht im Detail untersucht werden. Hier steht jedoch zu erwarten, dass der Einfluss der Viskosität auf die zu bildenden Blasengrößen von nicht einheitlicher Natur sein wird, d. h. je nach Fließbedingungen können im Vergleich entweder größere oder kleinere Blasen entstehen. Niedrigviskosere Flüssigkeiten sind in der Lage, eine entstehende Blase leichter zu umströmen, was den Abriss verzögert. Andererseits kann jedoch eine entstehende Blase leichter radial anwachsen und der Flüssigkeitsströmung damit eine größere Angriffsfläche bieten, anstatt im Falle höherer Viskosität sich länglich zu verformen. Signifikante Abweichungen von der allgemeinen Charakteristik des Prozesses bei der Verwendung unterschiedlich viskoser, jedoch noch transportfähiger, wässriger Lösungen konnten in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Nichtwässrige Systeme stark abweichender Viskosität konnten bisher im Detail noch nicht untersucht werden.

3. 2. 1. 5. 2 Geometrische Aspekte des Aufbaus

Die geometrischen Gegebenheiten und Abmessungen des Aufbaus sind in Bezug auf die Charakteristik des Blasenbildungsprozesses in Mikrokanalsystemen weitaus einflussreicher als die stofflichen Eigenschaften des Systems. Die Führung der Fluide vor, während und nach dem Dispersionsprozess ist von entscheidendem Einfluss auf das Ergebnis des Dispersionsprozesses. Hohe Bildungsfrequenzen werden bei einem gegebenen Durchfluss durch die Bildung kleiner Blasen erreicht. Die frühzeitige Ablösung von Blasen an einer Öffnung ist durch das Wirken einer geeigneten Flüssigkeitsströmung möglich, wodurch die anwachsende Blase als Fließwiderstand eine Kraft erfährt, welche den Abriss von Gaskontinuum in der Düse erzwingt. Dafür muss die Flüssigkeit die sich bildende Blase möglichst schnell umströmen. Für die Herstellung einer homogenen Schaumqualität ist es vorteilhaft, wenn beide Fluidströme, das Gas und die Flüssigkeit, kontinuierlich zuströmen. Die Bildung gasreicher Schäume mit einer kontinuierlich strömenden Flüssigkeit gelingt allerdings nur, wenn die zur Ablösung eines kleinen Gasvolumens in Form einer Blase führenden Menge an Flüssigkeit gering ist. Eine hohe Fließgeschwindigkeit kleiner Flüssigkeitsmengen lässt sich nur mit engen Kanalabmessungen realisieren. Diese haben zudem den Vorteil, dass das Blasenwachstum ebenfalls beschränkt wird, wodurch sich räumliche Enge und die Erhöhung der Linear- geschwindigkeit der Strömung wechselseitig ergänzen können. Dieser synergistische Effekt führt schließlich dazu, dass in enger Größenverteilung kleine Blasen mit erstaunlich hoher Frequenz gebildet werden, wobei die im gleichen Zeitraum transportierte Flüssigkeitsmenge gering bleibt. Die Strömungsführung in engen Kanalabmessungen verhindert darüber hinaus Störströmungen, die am Blasenbildungsprozess beteiligt werden könnten und führt dazu, dass der Auftrieb, und damit die Orientierung der Mischervorrichtung, nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Strömung von Fluiden in kleinen Kanalabmessungen unterscheidet sich drastisch von der Charakteristik in größeren Dimensionen. Typische Gaseinschlüsse überstreichen oft den gesamten Strömungsquerschnitt und sind dabei nur an der Gefäßwand von einer dünnen, haftenden Flüssigkeitsschicht umgeben. Diese Eigenart ausnutzend, macht es Sinn, das Gas möglichst mittig zu injizieren, und regte die Konstruktion der Kapillar-in-Kapillar- Mischer an. Die Kreuzstrom- Kapillarmischer hingegen nutzen den größeren Anströmquerschnitt der entstehenden Blasen aus. Aus demselben Grund der günstigen Randbenetzung bietet es sich hier an, das Gas seitlich zuzugeben, während die Flüssigkeit ihre Strömungsrichtung beibehalten kann. Letztlich verringert dies auch Druck- und Durchflussschwankungen an Biegungen.

Besondere Aufmerksamkeit verlangt die Zu- und Abführung der Fluidströme, damit es nicht zu Druckschwankungen im System kommen kann und die Blasenbildung kontinuierlich und am gewünschten Ort stattfinden kann. Günstig für kleinere Blasen und die Minimierung von Druckeffekten wirkt sich aus, konstante Durchflussbedingungen durch die Zuführung über einen längeren Abschnitt geringer Strömungsquerschnitte zu erreichen. Dabei ist ein Optimum für die Kapillarlänge zu finden, damit der Prozess trotzdem bei möglichst geringem Förderdruck durchgeführt werden kann und bei der Druckentspannung des Gases die Blasen nicht zu stark anwachsen.

Den größten Einfluss auf den Prozess der Blasenbildung haben jedoch die Abmessungen der Kapillaren in der Mischzone, wobei insbesondere der Durchmesser der Düsenöffnung und der Querschnitt der Flüssigkeitsführung die Druckverhältnisse und die Größe der zu bildenden Blasen determinieren (vgl. Abschnitt 3. 2. 1. 6). Besondere Aufmerksamkeit verlangt die Konstruktion des Auslasskanals, dessen Formgestaltung eine einheitliche Blasenbildung sowohl unterstützen wie auch verhindern kann.

Die Positionierung der Begaserkapillaren, im Falle der gleichgerichteten Strömungsführung, wie auch die Ausformung der Mischzone, im Falle der Querbegasung stellen zusätzliche Aspekte dar, die auf keinen Fall vernachlässigt werden sollten. Benetzungseigenschaften und die Wandstärke des Materials können als weitere, relevante Parameter ebenfalls Auswirkungen auf die Größe und damit die Frequenz der zu bildenden Blasen ausüben.

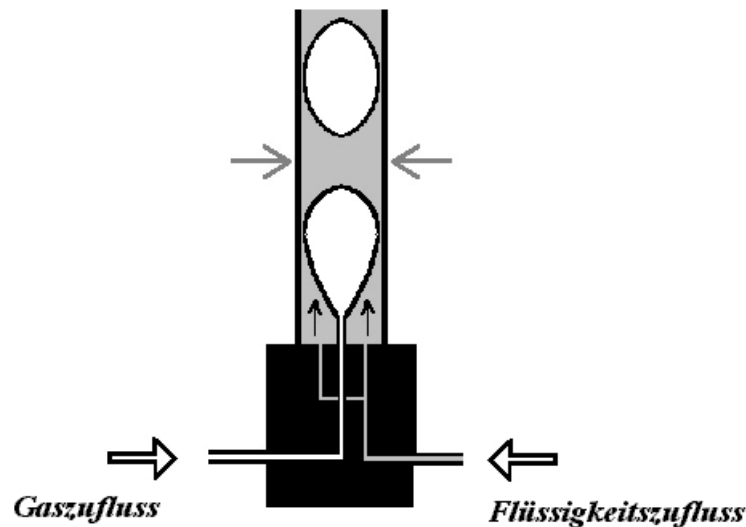
Auf die Implementierung zusätzlicher Maßnahmen, wie z. B. die Unterstützung der Blasenbildung durch ein Schallfeld oder eine gezielt pulsierende Zufuhr der Fluide, wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet, da diese zusätzlichen Einflüsse das zu untersuchende System komplizierter gestalten würden und u. U. durch entsprechende Einbauten das Prinzip statischer Mischers hätte aufgegeben werden müssen.

3. 2. 1. 6 Herstellung monodisperser Schäumen mit Mikrokapillarmischern

Aus den Darlegungen des vorherigen Absatzes und in Abschnitt 2. 3. 7. 3. 2 wird deutlich, dass kleinere Blasen in höherer Frequenz effektiv durch eine den Abriss unterstützende Strömung erzeugt werden können. Da die Lineargeschwindigkeit der Flüssigkeit für diese Aufgabe ein Mindestmaß überschreiten muss, beispielsweise die Ausströmgeschwindigkeit des Gases, ist es notwendig die Flüssigkeitsströmung mit einem möglichst geringen Strömungsquerschnitt an die Blase zu führen, um gasreiche Schäume zu erhalten.

Die in Abschnitt 3. 1. 1. 3 vorgestellten Mikrokapillarmischer bestehen aus einer Kapillare, durch die ein Gasstrom in eine Flüssigkeit, welche ebenfalls in einer Kapillare fließt, eingeleitet und in Form von Blasen dispergiert wird. Durch das Prinzip des Aufbaus werden dabei die sich entwickelnden Blasen frühzeitig von der Kapillaröffnung abgelöst und damit der Gastrom mit hoher Frequenz in Blasen mit geringem Blasenvolumen im Flüssigkeitsstrom dispergiert.

Prinzipskizze paralleler Mikrokapillarmischer



Zeichnung 3.2.1.6–1: Das Schema beschreibt die Grundidee der in dieser Arbeit entwickelten Mikrokapillarmischer. Die Volumenausdehnung der an einer Kapillaröffnung entstehenden Blasen wird durch die Wandbegrenzung eines Auslasskanales mit Abmessungen im Submillimeterbereich räumlich limitiert. Der Blasenabriss von der Öffnung wird durch eine geeignet geführte Flüssigkeitsströmung unterstützt, so dass mit hoher Frequenz Blasen abgerissen werden, deren Abmessungen deutlich kleiner sind, als ohne den Aufbau bei gleicher Düsenöffnung zu erwarten gewesen wäre. Im Auslasskanal entsteht eine Zweiphasenströmung segmentierter Gaseinschlüsse und Flüssigkeitsfilamente, deren Gas/Flüssig- Zusammensetzung durch das Durchflussverhältnis der Zuflussströme vorgegeben ist. Blasengrößen, Druckverlust, die erreichbaren Volumenströme, Blasenbildungsfrequenzen und andere relevante Parameter werden durch die Wahl der Abmessung im Mischer bestimmt und variieren mit den Betriebsbedingungen. Besonderes Merkmal dieser Aufbauten ist ein hochfrequenter und homogener regelmäßiger Eintrag von Gaseinschlüssen gleicher Größe in den Strom der zugeführten Flüssigkeit über einen ausgedehnten Bereich der Durchflussparameter.

Der Auslass des Mischers besteht ebenfalls aus einer Kapillare, damit zum einen das Blasenwachstum im Flüssigkeitsstrom räumlich beschränkt erfolgt und zum anderen sich im Auslass eine Zweiphasenströmung etablieren kann, welche einen gleichmäßigen Blasenbildungsprozess unterstützt. Das sich unter den Bedingungen der Dispersion im Mikrokapillaraufbau ausbildende Strömungsmuster mit rohrausfüllenden Blasen, die von Flüssigkeitsfilamenten getrennt werden, fördert unabhängig von der Größe der vorherig gebildeten Blasen einen gleichmäßigen Auslasswiderstand und unterstützt einen gleichmäßigen Dispersionsprozess. Wenn Gas- und Flüssigkeitselemente wechselnd aus dem Mischer austreten, wird der Auslasswiderstand mit der entsprechenden Frequenz oszillieren. Die verursachten Fluktuationen von Druck und Fließgeschwindigkeit können bei nicht zu langer Auslasskapillare auf den Ort der Blasenentstehung rückwirken und unter geeigneten Bedingungen eine Periodizität der Blasenbildung stabilisieren. Durch diese Art der hydrodynamischen Selbstkontrolle entstehen in Kapillarmischern monodisperse Blasen bei konstanten Durchflussraten mit einer festen, systeminduzierten Frequenz.

Hauptsächlich wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei simple Anordnungen für die Strömungsführung untersucht; nämlich die gleichgerichtet-parallele und die lotrechte Anströmung der Fluidströme. (Anm. Andere Anordnungen sind leicht vorstellbar.) Von speziellen Querversuchen abgesehen, befand sich dabei der Auslasskanal stets in linearer Ausrichtung zur Flüssigkeitsströmung.

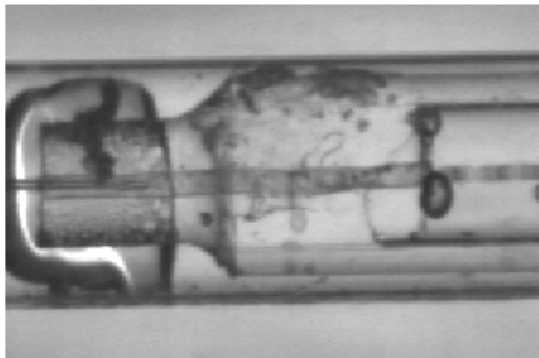
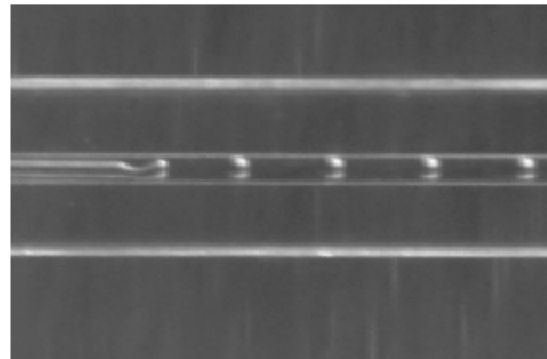
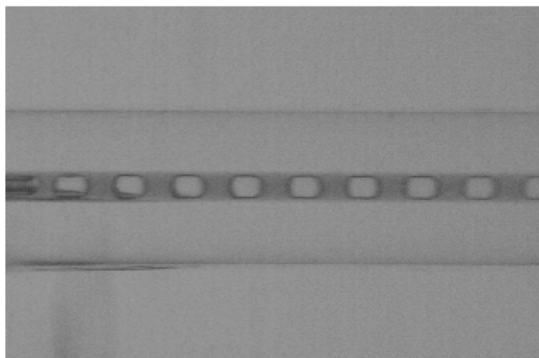
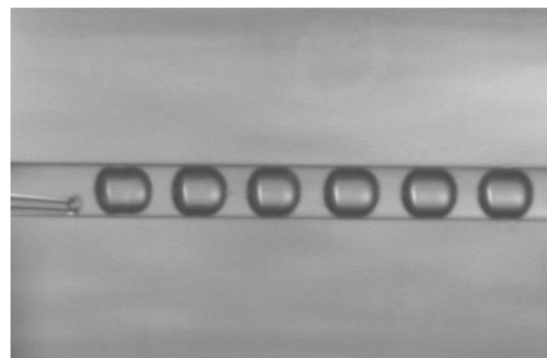
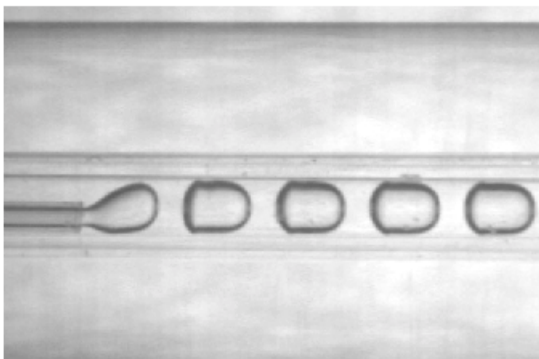
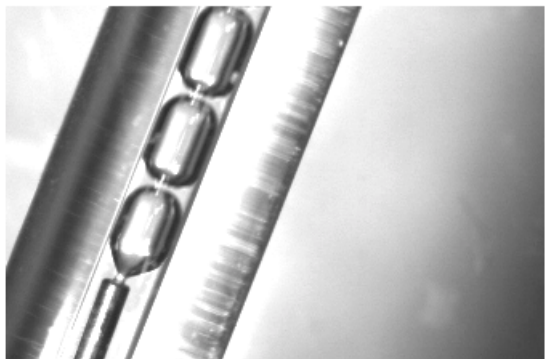
Kapillar-in-Kapillar-Mischer mit verschiedenen Abmessungen**Auslasskanal 100µm****Auslasskanal 150µm****Auslasskanal 200µm****Auslasskanal 400µm****Auslasskanal 700µm****Auslasskanal 1mm**

Abbildung 3.2.1.6–1: Die Abbildung zeigt eine Auswahl von Parallelstrom- Konstruktionen mit verschiedenen Abmessungen der inneren und äußeren Kapillaren. Die Flüssigkeit wurde stets durch die äußere Kapillare geführt, während die Gaszufuhr durch die eingelegte Innenkapillare erfolgte. Auch die Form und die Positionierung der inneren Kapillare ist am Prozess der Blasenbildung und den gebildeten Blasengrößen sekundär beteiligt. Die besten Ergebnisse wurden in der Regel bei vergleichbaren Strömungsgeschwindigkeiten von Gas und Flüssigkeit erreicht, wobei die erreichbaren Maximalbereiche aufgrund der druck- und durchflusslimitierten Ausführung des Versuchsaufbaus (vgl. Abschnitt 3.1) noch nicht ausgetestet werden konnten.

Die Blasengrößen, die mit Kapillarmischern gebildet werden, hängen in erster Linie von den Abmessungen des Mixers, insbesondere vom Querschnitt der Auslasskapillare und den Durchflussgeschwindigkeiten der Fluide ab. Tensidzusätze, welche die Oberflächenspannung herabsetzten und den am Auslass entstehenden Schaum stabilisieren haben kaum einen Einfluss auf die Blasenentstehung selbst. Das liegt, wie bereits erwähnt, nicht zuletzt daran, dass in der Zeit, die zur Blasenentstehung zur Verfügung steht, das Grenzflächenalter zu gering ist, um durch Tenside eine signifikante Änderung der Oberflächenspannung zu erwarten.

Eine Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit des Gases bei konstantem Flüssigkeitsstrom führt progressiv zum Abriss größerer Blasen. Eine Erhöhung des Flüssigkeitsstromes hingegen führt zur Verkleinerung der Blasen, jedoch nicht in gleichem Ausmaß. Das liegt daran, dass mit der Frequenz der Blasenbildung die Länge der blasenseparierenden Flüssigkeitsfilamente variieren kann. Hohe Flüssigkeitsdurchflüsse führen zu langen Filamenten, während hohe Gasgeschwindigkeiten bei niedrigen Flüssigkeitsraten kurzen Trennabschnitte zwischen den Blasen hervorrufen. Insgesamt reagieren die Mischer empfindlicher auf eine Variation des Gasdurchflusses als auf eine Änderung der Flüssigkeitszufuhr.

Blasenlängen eines Parallel-Kapillar-Mischers bei steigender Gaszufuhr

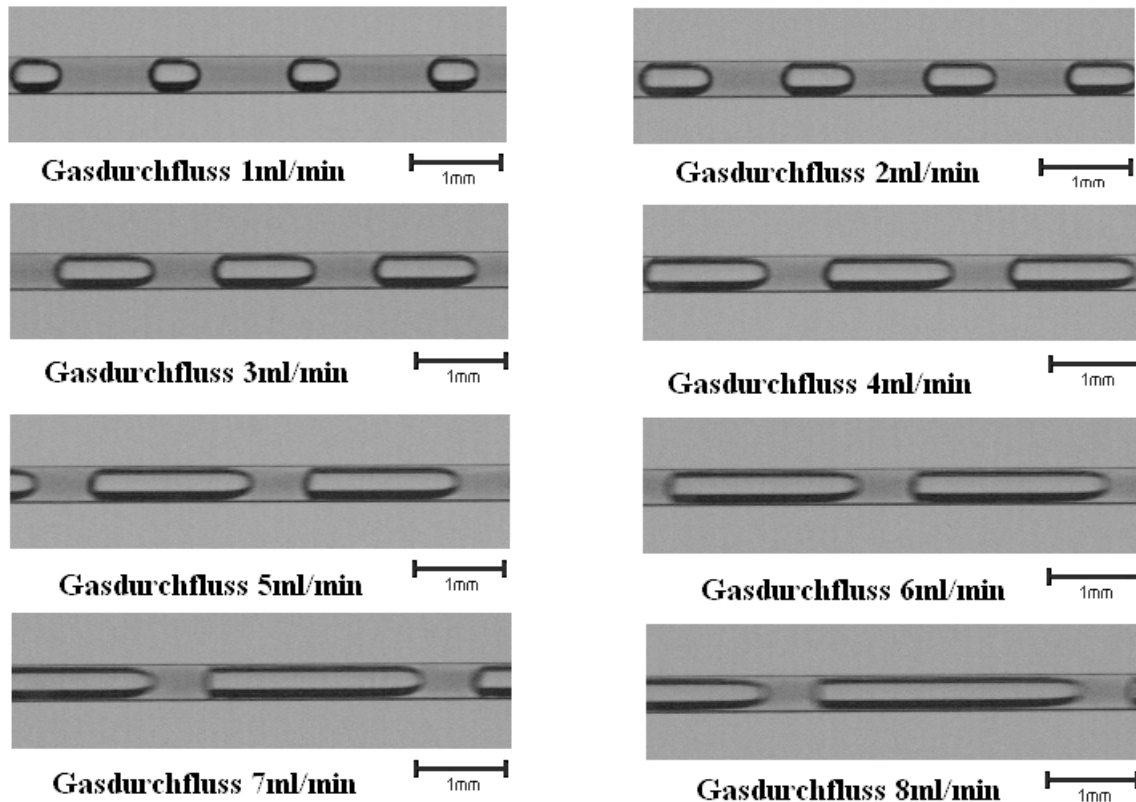


Abbildung 3.2.1.6–2: Eine Erhöhung des Gaseintrages bei konstanter Flüssigkeitszufuhr (Anm. in einem Mischer mit 400 μm Querschnitt des Auslasskanals und bei einer Flüssigkeitszufuhr von 2 ml/min) führt zu einem kontinuierlichen Anstieg der gebildeten Blasenlängen bei einer gleichzeitig deutlich geringer ausgeprägten Verkürzung der Flüssigkeitsstege des segmentierten Kolbenflussregimes in der Auslasskapillaren. Das Gas/Flüssig-Verhältnis der Schaum- und Blasenbildung variiert im dargestellten Bereich zwischen 2 : 1 und 1 : 4.

Bei zu hohem Gaseintrag kann die trennende Flüssigkeitsschicht der schnellen Strömung nicht standhalten und die Charakteristik des Zweiphasenflusses wandelt sich vom Kolbenfluss in ein koaxial randbenetzendes Regime (vgl. Abbildung 2.4.3.2–1). Wegen des geringeren hydrodynamischen Widerstandes, welcher im Auslassrohr der Gasströmung bei dieser Strömungsform entgegen wirkt, kann bei einem zu hohen Gaseintrag weder das monodisperse Schäumen (Anm. da die Blasen zerschlagen werden und das Gas als Kontinuum ausströmt), noch der pulsationsfreie Betrieb der Anlage aufrechterhalten werden. Der Wechsel des Strömungsregimes in eine koaxiale Ringströmung führt durch das Absinken des Strömungswiderstandes zu einem gesteigerten Gasauslass und damit zu einem Abfall des Druckes im Reservoir der Gaszufuhr. Mit dem dadurch absinkenden Gasdurchfluss treten wiederum die hydrodynamischen Bedingungen für die Rohrströmung von Taylor-Blasen ein. Die randbenetzende Flüssigkeit kann die Gaseinschlüsse durch Flüssigkeitssegmente wieder stabil umschließen und dadurch den Strömungswiderstand im Rohr erhöhen, wodurch der Gasdurchfluss weiter

sinkt. In der Folge wird der Gasdruck erneut wieder ansteigen, den Durchfluss steigern bis schließlich die Gasphase erneut die Kapillare mittig durchschlägt. Diese mit diesem Szenario verbundenen oszillatorischen Druck- und Durchflussschwankungen des Mixers können reduziert werden, indem im Verhältnis zum Gasdurchfluss der Flüssigkeitsdurchfluss gesteigert wird.

Die Durchmesser der Blasen, die mit den Kapillarmischern entstehen, liegen im Bereich des Innendurchmessers der äußeren Kapillare. Das Wachstum der Blasen wird durch die äußere Kapillare begrenzt. Gleichzeitig engt die anwachsende Blase den begrenzten Platz in der Auslasskapillare ein, so dass der Querschnitt verkleinert wird, der der Flüssigkeit zur Verfügung steht. Folglich muss sich für eine konstante Durchsatzrate die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit erhöhen, wodurch wiederum, einhergehend mit einer Vergrößerung der Blasenstromfläche, der Blasenabriss gefördert wird. Aus diesem Wechselspiel von Blasenwachstum, Flüssigkeitsströmung, Blasenquerschnitt und der räumlichen Limitierung resultiert das schnelle Abreißen einheitlich großer Blasen. Der enge Querschnitt der Ausflusskapillare sorgt weiterhin dafür, dass die zum Abriss notwendige Strömungsgeschwindigkeit trotz vergleichsweise geringem Flüssigkeitsdurchsatz erreicht wird; ein Fakt, der für die Herstellung sehr gasreicher Schäume unabdingbar ist.

Blasenlängen eines Kapillar-Mixers bei steigendem Flüssigkeitsdurchfluss

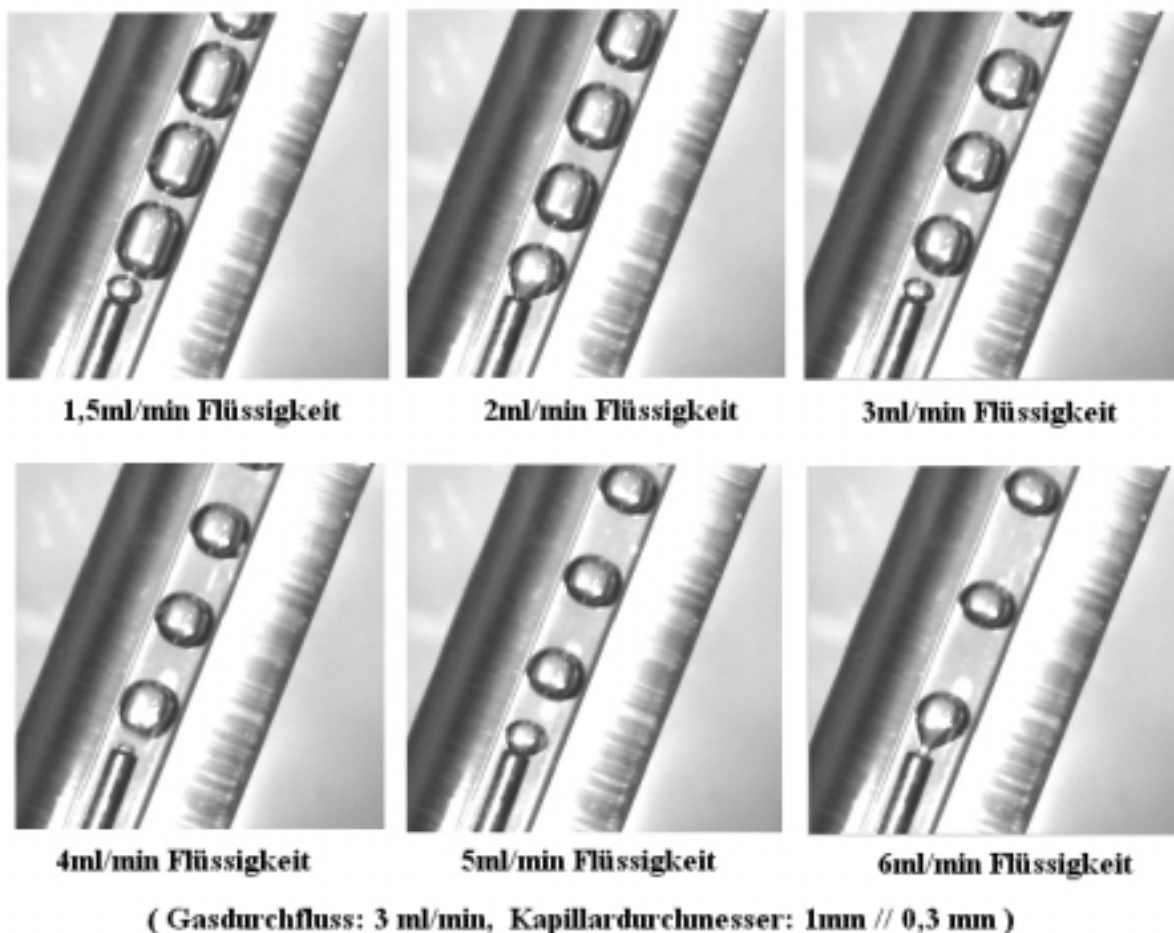


Abbildung 3.2.1.6–3: Bei konstantem Gasdurchfluss verursacht ein Anstieg des Flüssigkeitszustromes eine deutliche Verkürzung der Abrisslängen der Blasen und einen kontinuierlichen Anstieg in der Länge der Flüssigkeitssegmente zwischen den Gaseinschlüssen. Die drei Parameter Blasenvolumen, Flüssigkeitsmenge zwischen den Blasen und die Frequenz der Blasenbildung ergeben gemeinsam die Geschwindigkeit der Schaumentstehung, die Phasenzusammensetzung sowie die globale Blasengrößenverteilung der Gas/Flüssig-Dispersion.

Die Messungen an einem Kapillarmischer mit einem Innendurchmesser der äußeren Kapillare von 1,0 mm und einer inneren Kapillare von 0,3 mm ergaben bei Variation der Durchflussgeschwindigkeiten von Gas und Flüssigkeit die in Abbildung 3. 2. 1. 6–3 dargestellten Blasengrößen.

Blasenbildung in einem Parallel-Kapillar-Mischer

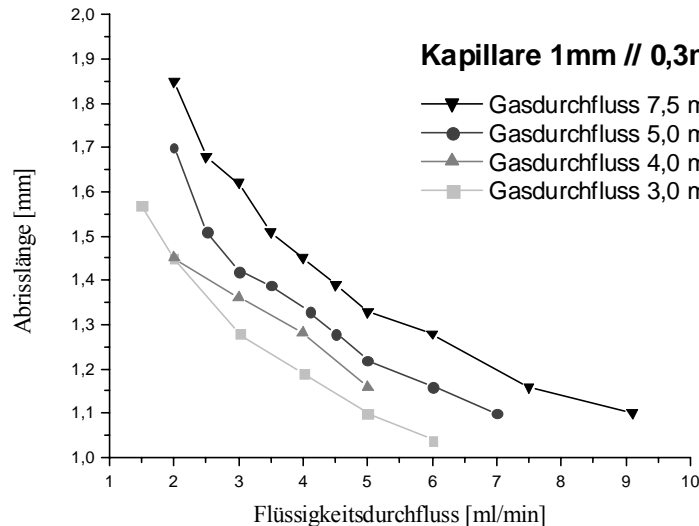
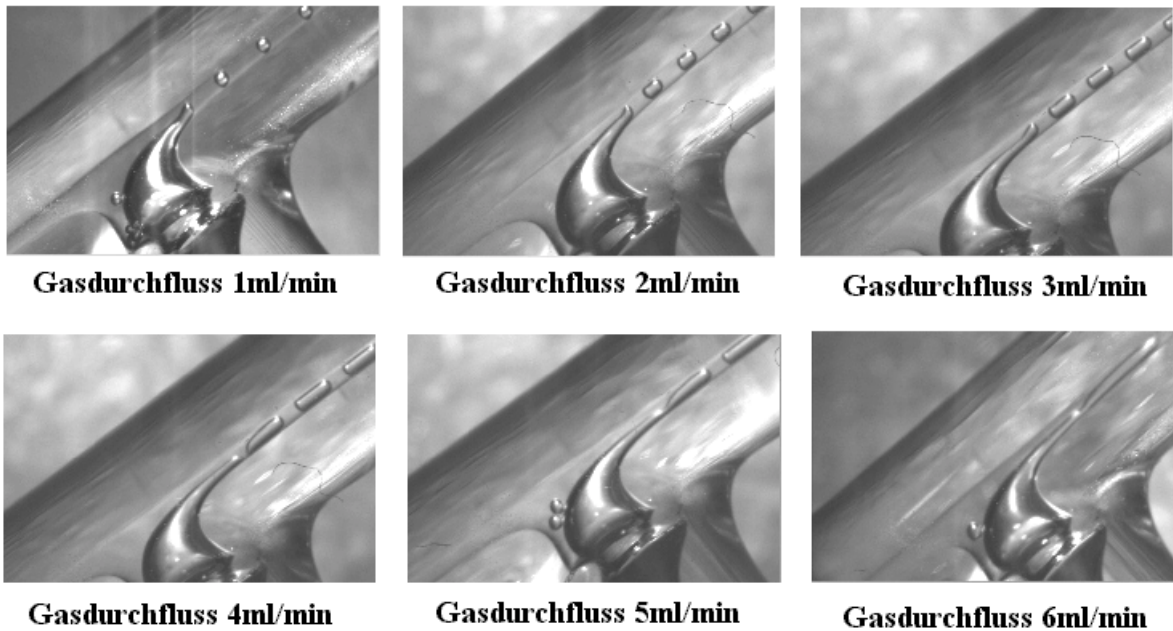


Abbildung 3. 2. 1. 6–4: Die Auftragung zeigt die experimentell und bildanalytisch bestimmten Abrisslängen von rohrausfüllenden Taylor-Blasen in einem Parallelstrom-Mischer mit einer 0,3 mm- Innenkapillare und einer 1 mm- Außenkapillare (vgl. Abbildung 3. 2. 1. 6–3) bei Variation der Durchflussgeschwindigkeiten von Gas und Flüssigkeit. Zu erkennen sind die kontinuierlichen Abnahmen der (Anm. einheitlichen) Blasenlängen mit steigendem Flüssigkeitsdurchfluss und – im Vergleich der Kurven – bei sinkender Gaszufuhr.

Eine andere Bauform von Mikrokapillarmischern wurde mit den Kreuzmischern ausgetestet. Im Gegensatz zu den Parallelmischern werden die Zuströme von Gas und Flüssigkeit hier gewinkelt aufeinander zugeführt. Das im Prinzip als T-Stück konzipierte Mischelement (vgl. Abschnitt 1. 1. 3) lässt sich mit einfachen Mitteln aus Kapillaren schwieriger herstellen, erweist sich im Nachhinein aber als simpler und mechanisch deutlich robuster als die Kapillar-in-Kapillar-Konstruktionen der Parallelmischer. Beispielsweise entfällt bei Kreuzstrom-Kapillarmischern die Problematik der Positionierung der Innenkapillare und der Gasstrom kann in die Flüssigkeit durch eine deutlich größere Zuführung eingeleitet werden.

Es erweist sich als vorteilhaft, wenn der Mischerauslass die Fortführung des Flüssigkeitsstromes bildet, d. h. der Gasstrom seitlich eingelassen wird. Eine gewinkelte Ausführung der Flüssigkeitszufuhr führte in aller Regel zu einer deutlich stärkeren Sensibilität der Blasenbildung im Mischer gegenüber leichten Schwankungen der Prozessparameter, weil die so leichter mögliche Ausweitung der kontinuierlichen Gasphase in das Mischungskreuz hinein den Flüssigkeitsstrom in Begleitung von Druckschwankungen kurzzeitig unterbricht und Blasen unterschiedlicher Größe gebildet werden. Die ungewöhnlich scheinende Ausformung der Gaszufuhr ist Ergebnis der mundgeblasenen Herstellung des Mixers und sollte mit geeigneten Methoden der Fertigung von mikrofluidischen Bauteilen, auf die Aufgabe der Herstellung monodisperser Blasen ausgerichtet, im Detail noch weiter zu optimieren sein.

Blasenbildung im Kapillar-Kreuz-Mischer bei steigendem Gasdurchfluss

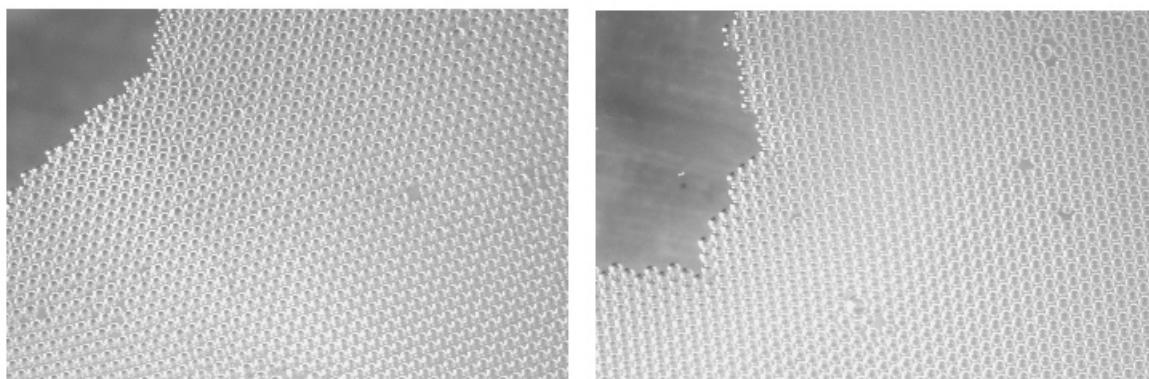


(Flüssigkeitsdurchfluss: 4 ml/min, Kapillardurchmesser: 0,4 mm)

Abbildung 3. 2. 1. 6 – 5: Die Zufuhr der zu dispergierenden Phasen im Kreuzstrom eines Kapillarmischer ist ebenfalls geeignet, um monodisperse Blasen zu erzeugen. Es erweist sich als deutlich günstiger, den Gasstrom seitlich in den Flüssigkeitsstrom einzuspeisen. Vorteil dieser Methode liegt in den größeren Querschnitten der Zufuhrkanäle der Strömungen bei gleichen Abmessungen des Auslasskanales, wodurch deutlich geringe Druckverluste auftreten. Als nachteilig erweisen sich die schwierigen Anforderungen für die Herstellung des Mischelements, welches – aus weniger Bauteilen bestehend – im Anschluss aber eine deutlich stabilere Ausführung darstellt. In der Abbildung dargestellt ist die Blasenbildung in einem mundgeblasenen Kreuzstrom- Mischer bei steigendem Gaszufluss, welcher sich vorrangig in einem Längenwachstum der Blasen niederschlägt.

Für den 0,4 mm Kreuzstrom- Mischer, wie er in Abbildung 3. 2. 1. 6 – 5 zu sehen ist, ergaben die Messungen bei einem Flüssigkeitsdurchfluss von 4 ml/min im Durchflussbereich des Gases zwischen 1 ml/min und 8 ml/min nahezu einen linearen Anstieg der Blasengrößen mit dem Gasdurchfluss. Der Gas/Flüssigkeits- Gehalt der monodispers erzeugten Schäume variierte im Bereich von 1: 4 bis 4: 1. Bei größeren Gasdurchflüssen schlägt dieser Mischer schließlich durch, wobei dann Blasen mit sehr unterschiedlichen Blasengrößen entstehen.

mit dem Kreuzmischer gebildete Blasen (auf einer Petri-Schale)

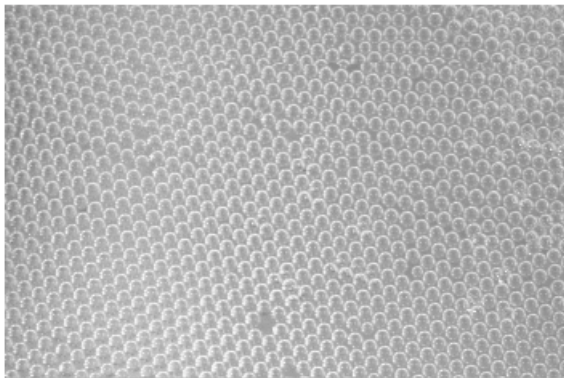


Gasdurchfluss 1ml/min

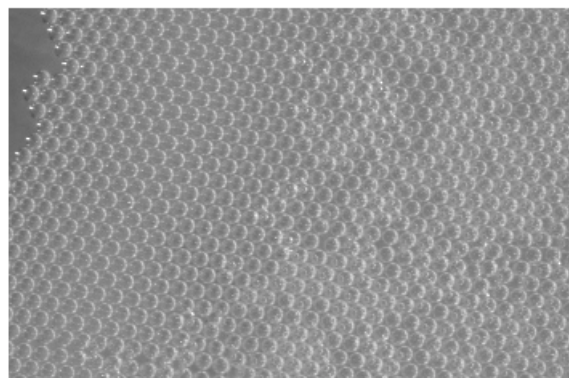
Gasdurchfluss 2ml/min

(Flüssigkeitsdurchfluss: 4 ml/min, Kapillardurchmesser: 0,4 mm)

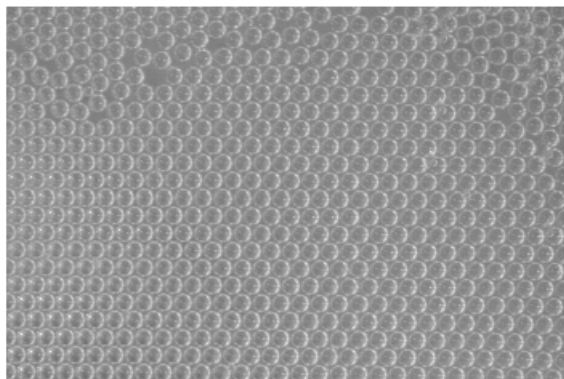
mit dem Kreuzmischer gebildete Blasen (auf einer Petri-Schale)



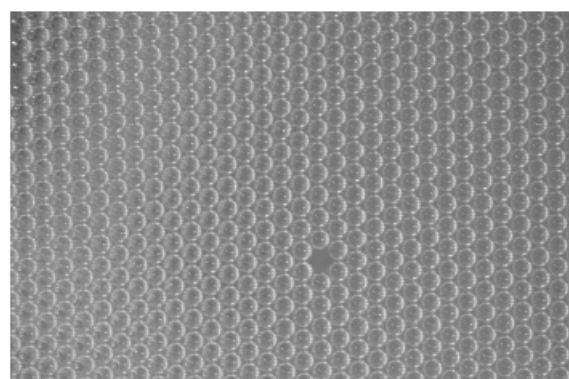
Gasdurchfluss 3ml/min



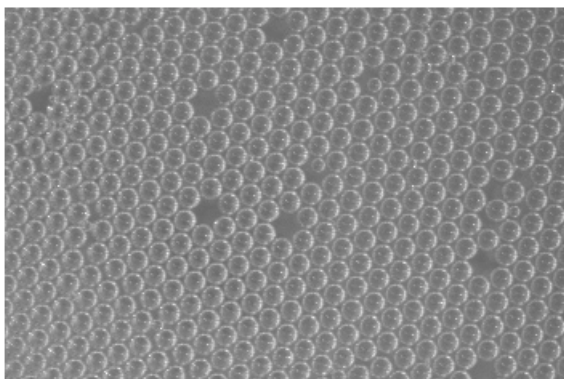
Gasdurchfluss 4ml/min



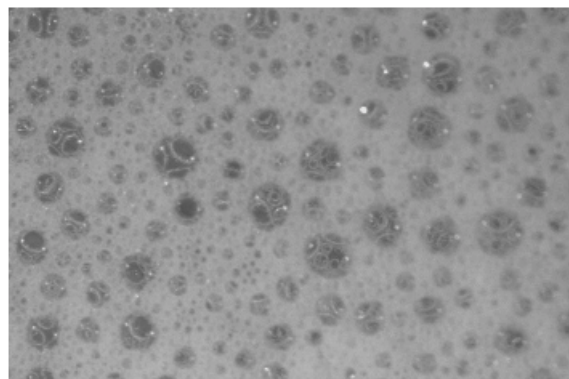
Gasdurchfluss 5ml/min



Gasdurchfluss 6ml/min



Gasdurchfluss 7ml/min



Gasdurchfluss 9ml/min

(Flüssigkeitsdurchfluss: 4 ml/min, Kapillardurchmesser: 0,4 mm)

Abbildung 3.2.1.6–7: Die Abbildung zeigt die auf einer Petrischale ausgebreiteten Blasen eines Tropfens des mit dem in Abbildung 3.2.1.6–5 dargestellten Mischers hergestellten Schaumes. Bei geringen und mittleren Durchflussraten des Gases und bei Durchflussverhältnissen von Gas : Flüssigkeit im Bereich von 1 : 4 bis 2 : 1. Werden Blasen mit einer sehr geringen Varianz der Blasengrößen gebildet, deren Absolutgrößen mit steigendem Gaseintrag kontinuierlich zunehmen. Ab und oberhalb einer Gaszufuhr von 8ml/min wandelt sich die Charakteristik der Blasenbildung drastisch, da der Mischer immer wieder „durchschlägt“ wobei durch den Auslasskanal Gas als kontinuierlicher Strom mit hohem Durchfluss und unter starkem Druckabfall austritt. Als Folge entsteht ein Schaum, dessen Blasen eine sehr breite Größenverteilung aufweisen.

Der in Abbildung 3.2.1.6–5 gezeigte Mischer erwies sich als sehr gut geeignet, um in reproduzierbarer Weise monodisperse Schäume zu erzeugen. Bei konstanter Flüssigkeitszufuhr stiegen mit zunehmender Gaszufuhr die gemessenen Blasengrößen nahezu linear an. Die experimentell bestimmten Größen der mit dem Kreuzmischer entstehenden Blasen zeigen, dass

ebenfalls für diese Ausführung der Kapillaranordnung der Innendurchmesser der Auslasskapillare entscheidend an der Größe der ablösenden Blasen beteiligt ist, wohingegen bei geeigneter Ausformung der Querschnitt der Eintrittsöffnung für den Gasstrom überraschend groß ausfallen kann, ohne die Bildung sehr kleiner Blasen zu beeinträchtigen.

gebildete Blasengrößen im 0,4mm- Kreuzmischer

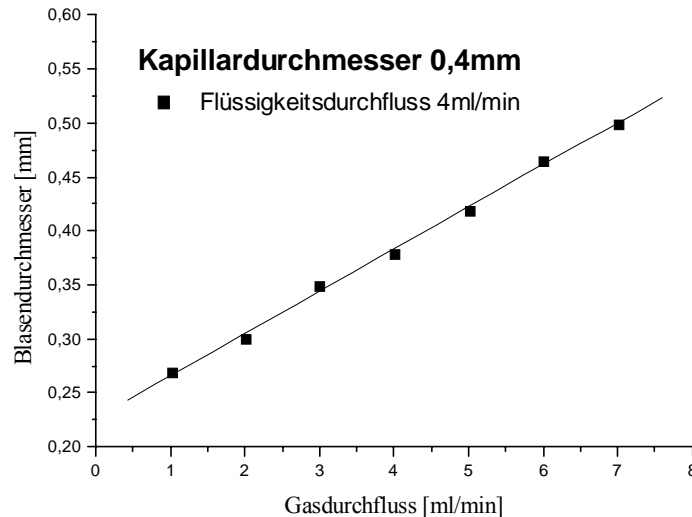


Abbildung 3.2.1.6–8: Das Ausmessen der Aufnahmen aus Abbildung 3.2.1.6–7 ergibt die dargestellte Auftragung der Blasendurchmesser, aus den näherungsweise (Anm. beachte Zeichnung 2.2.3–4) das Gasvolumen der Blasen bestimmt werden kann. Die Auftragung überrascht durch eine näherungsweise lineare Charakteristik mit der die Blasengrößen durch die Gaszufuhr variiert werden können. Aus diesem Grund wurde dieser Mischer bevorzugt bei den Experimenten zur Implementierung chemischer Reaktionen in monodisperse Schäume und Blasensysteme (vgl. Abschnitt 3.2.2.2) eingesetzt.

Aus den vorliegenden Durchfluss- und Durchmesserdaten lassen sich mit $f = \frac{Q_{Gas}}{V_{Blase}} = \frac{6Q_{Gas}}{\pi \cdot d^3}$

die zugehörigen Blasenbildungsfrequenzen bestimmen. Sie liegen für diesen Mischer im Bereich von ca. 3kHz.

Die Durchflussraten für Gas und Flüssigkeiten sind über die Frequenz der Blasenbildung miteinander verknüpft. Auch wenn im Gegensatz zum Gasstrom der Flüssigkeitsstrom nicht diskontinuierlich zerteilt wird, so bilden sich im Mischerausslass beim Slug-Flussregime in periodischer Weise nicht nur Blasen sondern auch Flüssigkeitsfilamente in gleicher Anzahl und mit gleicher Frequenz.

Das Ausmessen von Blasengrößen aus Videostandbildern ist manuell eine recht zeitintensive, durch Rechnerunterstützung eine sehr aufwendige und alles in allem eine ziemlich fehlerbehaftete Vorgehensweise. Die Pixelpräzision der Kamera, die exakte Abgrenzung des Blasenrandes, die Unterschiede in der Blasenform und optische Verzerrungen erschweren eine präzise Bestimmung der Blasengröße. Die Durchflussraten von Gas und Flüssigkeit lassen sich mit ausreichender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit mit Hilfe der verwendeten Massendurchflussmesser (siehe Abschnitt 3.1.3.3) bestimmen. Über den videographischen Nachweis der Einheitlichkeit der Projektion sämtlicher Blasen genügt es, im monodispersen Blasenbildungsregime die Frequenz der Blasenbildung zu bestimmen. Über diesen Wert ist die Größe der Blasen leicht festzustellen, da bei einheitlichen Blasen der Mittelwert der Blasengrößen identisch mit der Größe jeder einzelnen Blase ist.

Eine Messung der den Blasenbildungsprozess begleitenden Druckschwankungen musste verworfen werden, da die hierfür notwendige Druckmessung so präzise sein muss (Submillibarbereich), dass ein Drucksensor mit einem derzeit üblichen Auflösungsvermögen sehr fest an einen sehr kleinen, vorbestimmten Druckbereich hätte angepasst werden müssen. Als nicht-invasive Messmethode bietet es sich an, einen optischen Sensor zu verwenden. Die lichtoptische Messung von Blasenbildungsfrequenzen ist relativ simpel zu realisieren (vgl. Abschnitt 3.1.3.4), setzt jedoch einen experimentellen Aufbau voraus, der speziell an die Messoptik angepasst werden muss. Für die sehr schnelle Erfassung kleiner Partikel, wie es Blasen sind, wäre es prinzipiell notwendig, eine Hochleistungsoptik mit definierter Lichteinstrahlung und geeignetem Adapter zu verwenden und alle Bauteile präzise ausgerichtet zu positionieren. Insbesondere die letzte Forderung verlangt nach einem festen (Anm. und damit invarianten) Versuchsaufbau, wie er zum derzeitigen Stand noch nicht erstrebenswert ist.

Trotz der experimentellen Schwierigkeiten stellt die Frequenzmessung in Kombination mit der Feststellung der Monodispersivität eine geeignete Methode dar, um Blasengrößen zu bestimmen. Ein wesentlicher Vorteil liegt darin, dass das Volumen der Blasen unabhängig von der Blasenform und unbeeinflusst von optischen Verzerrungen bestimmt werden kann. Die nichtinvasive Onlinebestimmung hat darüber hinaus den Vorteil, dass die Blasengrößen nicht, wie sonst, aus einem Schaumtropfen auf einer Petrischale aufgefangen und in einer Schicht verteilt werden mussten, bevor sie vermessen werden konnten.

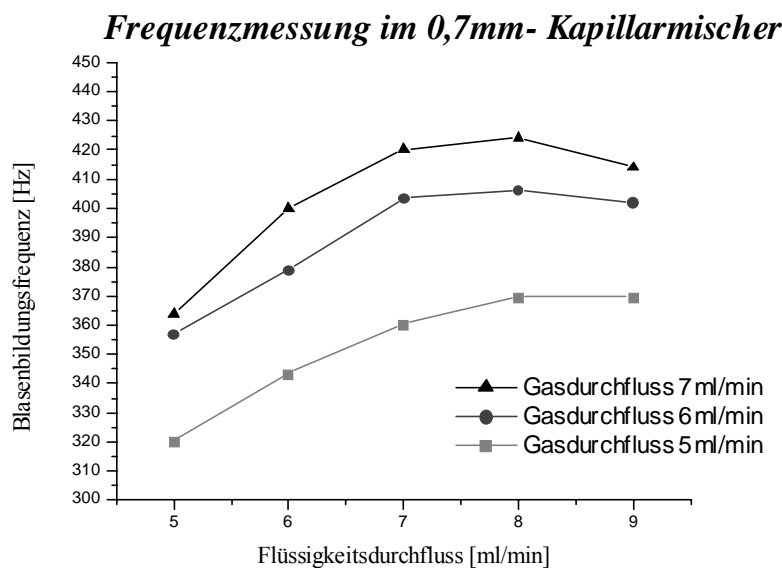


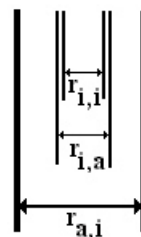
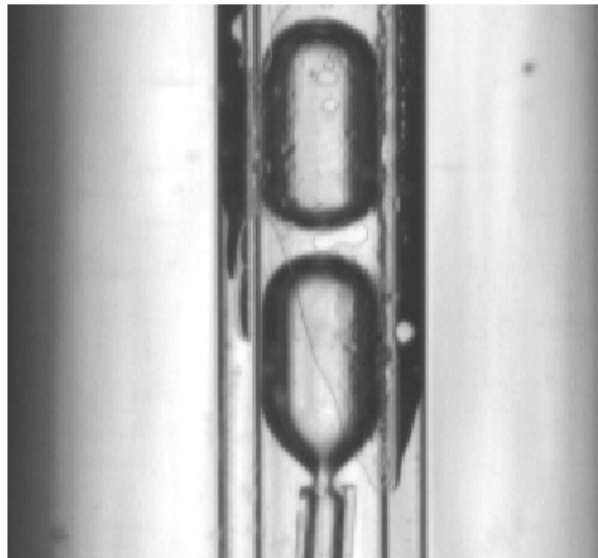
Abbildung 3.2.1.6–9: Die Auftragung zeigt die gemessenen Frequenzen den Auslasskanal durchströmender Blasen eines Parallelstrom- Mischers mit 0,7 mm- Außenkapillare. Die Absolutwerte der Messung fallen – im Vergleich mit den aus Blasengrößen und Durchflusswerten errechneten Größen anderer Experimente (vgl. Abschnitt 3.2.1.6) – eher gering aus, da mit dem derzeitig verfügbaren Aufbau die maximal erfassbare Frequenz 1 kHz beträgt (Anm. wodurch aufgrund der Messmethode eine maximale Blasenbildungsfrequenz 500 Hz aufgelöst werden kann). Die bisherigen Frequenzmessungen beschränken sich u. a. daher bisher auf Mischer mit größeren Abmessungen der Auslasskapillare. In der Abbildung deutlich zu erkennen ist ein sich abschwächender Anstieg der Bildungsfrequenzen bei steigendem Durchfluss der Flüssigkeit, der z. T. zu einem Frequenzmaximum führt (vgl. dazu Abschnitt 2.3.6).

Es ließ sich im Rahmen einfacher Versuche zeigen, dass die bildanalytisch bestimmten Blasengrößen recht gut mit denen der Frequenzmessung in Übereinstimmung gebracht werden konnten, so dass beide Methoden sich nachweislich ergänzen.

3. 2. 1. 7 Simple Modell zur Wirkungsweise der Mikrokapillarmischer

Die folgende, sehr vereinfachende Modellrechnung soll darstellen, wo – basierend auf dem in Abschnitt 2. 3. 13 dargelegten Konzept der Entwicklung von Gasdispergatoren – die Hauptgründe für die monodisperse Blasenbildung in den Kapillarmischern vermutet werden.

relevante Abmessungen des Aufbaus für den Modellansatz



$r_{i,i}$ = Innenradius der inneren Kapillare

$r_{i,a}$ = Außenradius der inneren Kapillare

$r_{a,i}$ = Innenradius der äußeren Kapillare

Abbildung 3. 2. 1. 7 – 1: Ausgangspunkt für die modellhafte Analyse der wirksamen Kräfte beim Blasenabriss stellt der Aufbau des Parallelstrom-Kapillarmischer dar. Wesentlich für die Berechnung sind der Außenradius der Innenkapillare sowie der Innenradius der Außenkapillare, die zur Verdeutlichung dargestellt sind.

Diejenige Kraft, welche bei der Blasenbildung an Kapillaren in ruhenden Flüssigkeiten den Hauptbeitrag zum Blasenabriss liefert, ist die Auftriebskraft (siehe Abschnitt Blasenbildung). Aus dem Zusammenhang: $F_{\text{Auftrieb}} = V_{\text{Blase}} \cdot g \cdot \Delta\rho$ wird deutlich, dass die Auftriebskraft einer Blase proportional mit dem Blasenvolumen steigt. Aus $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$ für eine kugelförmige Blase ergibt sich eine kubische Abhängigkeit der Auftriebskraft vom Blasenradius:

$$F_{\text{Auftrieb}} = \frac{4}{3}\pi \cdot g \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Gas}}) \cdot r_{\text{Blase}}^3 \quad (\text{Gl. 3. 2. 1. 7 – 1})$$

Im Falle der Kapillarmischer trägt die Kraft des Strömungswiderstandes, den die Blase der Flüssigkeitsströmung entgegenstellt, den Hauptbeitrag zum Blasenabriss bei. Der Widerstand eines Formkörpers berechnet sich nach folgender Formel:

$$F_{\text{Fließwiderstand}} = \frac{1}{2} \cdot C_W \cdot \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot A_{\text{effektiv}} \cdot u_{\text{relativ}}^2 \quad (\text{Gl. 3. 2. 1. 7 – 2})$$

Sowohl die Anströmfläche A_{effektiv} , wie auch die Relativgeschwindigkeit der Phasen u_{relativ} und der Widerstandsbeiwert C_W variieren mit der Änderung des Blasenradius beim Blasenwachstum.

Mit dem Anwachsen der entstehenden Blase steigt die Anströmfläche der Blase. Im einfachsten Fall, der Kreissymmetrie gilt: $A_{\text{effektiv}} = \pi \cdot r_{\text{Blase}}^2$. Für den co-linearen Fall, bei dem der Querschnitt der Strömung durch die innen liegende Kapillare geschützt wird, ist die Anströmfläche geringer, da nur die „überstehenden“ Bereiche der effektiven Anströmfläche A_{effektiv} zuzurechnen sind. Näherungsweise gilt: $A_{\text{effektiv}} = \pi \cdot (r_{\text{Blase}}^2 - r_{a,i}^2)$.

Die Relativgeschwindigkeit der Phasen ergibt sich aus der Differenz der Strömungsgeschwindigkeit von Flüssigkeit und Gas. Da die Blasenbildung an der Öffnung stattfindet und der Volumenstrom zum Aufweiten der Blase führt, wird an dieser Stelle vereinfachend angenommen, dass die Blase ruht. Da die Flüssigkeitsströmung lediglich in sehr dünnen Schichten stattfindet, wird weiterhin ein Strömungsprofil in der Flüssigkeit vernachlässigt. Die Relativgeschwindigkeit ergibt sich so aus dem Volumenstrom der Flüssigkeit durch den zur Verfügung stehenden Querschnitt. Für die Lineargeschwindigkeit der Flüssigkeit gilt unter diesen Annahmen: $u_{\text{relativ}} = u_{\text{Flüssigkeit}} = Q_{\text{Flüssigkeit}} / A_{\text{Flüssigkeit}}$ wobei sich die für die Flüssigkeit zur Verfügung stehende Fläche $A_{\text{Flüssigkeit}}$ aus der Differenz der verfügbaren Gesamtfläche (dem Auslassquerschnitt) und der vereinnahmten Fläche der zum Zeitpunkt entwickelten Blase ergibt: $A_{\text{Flüssigkeit}} = \pi \cdot (r_{i,a}^2 - r_{\text{Blase}}^2)$. Für die (maximale) Lineargeschwindigkeit am engsten Punkt ergibt sich folglich: $u_{\text{relativ}} = Q / (\pi \cdot (r_{i,a}^2 - r_{\text{Blase}}^2))$. Die Beziehung zwischen dem Blasenradius und der Kraft des Strömungswiderstandes ist etwas komplizierter als im Falle des Auftriebes und erhält folgende Form:

$$F_A = \frac{1}{2} \cdot C_W \cdot \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot \pi \cdot (r_{\text{Blase}}^2 - r_{a,i}^2) \cdot (Q / (\pi \cdot (r_{i,a}^2 - r_{\text{Blase}}^2)))^2 \quad (\text{Gl. 3. 2. 1. 7-3})$$

Wird die Strömungswiderstandskraft nun für bestimmte Strömungsgeschwindigkeiten und eine festgelegte Kapillargeometrie gegen den Blasenradius aufgetragen, so wird ein funktionaler Zusammenhang ersichtlich, der über einen weiten Abschnitt klein bleibt, jedoch kurz vor dem Erreichen eines Wertes für den Blasenradius, der dem Innenradius der Auslasskapillare entspricht, einen extrem starken Anstieg aufweist.

Bei diesem vereinfachenden Ansatz können verschiedene Details, beispielsweise die elastische Verformbarkeit der Blase nicht berücksichtigt werden. Insbesondere kann für den Widerstandsbeiwert, für den es in räumlich unbegrenzten Medien entsprechende Kennwerte gibt, keine radienabhängige Funktion angegeben werden. Die Annahme eines konstanten Wertes, wie sie Gleichung 3. 2. 1. 7-3 impliziert, entspricht wenig der Realität. Es ist jedoch anzunehmen, dass mit steigendem Blasenradius und abnehmenden Freiraum für die Flüssigkeitsströmung der Widerstandsbeiwert überproportional ansteigt, wodurch tendenziell die stark nichtlineare Charakteristik des Anstieges des Strömungswiderstandes kurz vor der vollständigen Rohrausfüllung der Blase noch zusätzlich verstärkt wird [Clift et al. 1978, Kim et al. 1994].

Die Auftriebskraft kann in kleinen Kapillaren nicht zum Blasenabriss führen, da hydrodynamische und kapillare Kräfte diese überkompensieren. In Gefäßen mit einem Querschnitt im (Sub-) Millimeterbereich können rohrausfüllende (Taylor-) Blasen nicht aufsteigen. Weiterhin sind Blasen, die an der Auslasskapillare der Mischer freigesetzt werden, in der Regel deutlich kleiner als solche, die in freier Lösung an einer Öffnung entstehen würden. Demnach würde allgemein die Auftriebskraft dieser Blasen noch nicht ausreichen, um einen Blasenabriss einzuleiten.

Ablösekraft in Abhängigkeit des Radius der entstehenden Blase

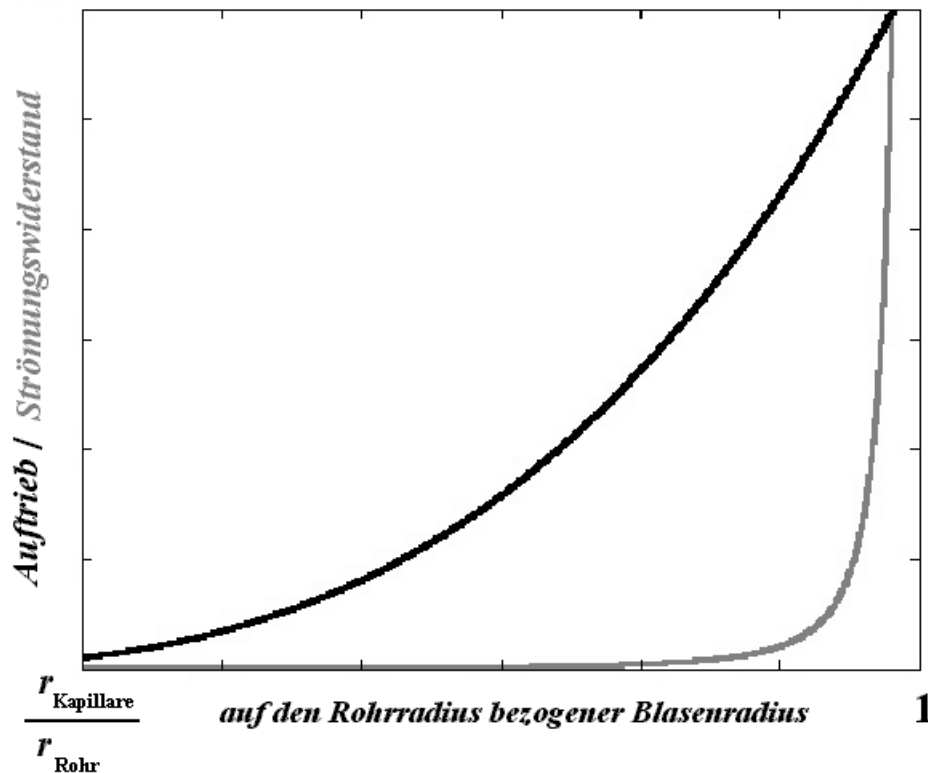


Abbildung 3.2.1.7–2: Eine entstehende Blase wird von der Öffnung abgerissen, wenn die zur Ablösung führenden Kräfte die Rückhaltekräfte übersteigen (vgl. Abschnitt 2.3.4). Den Hauptbeitrag an ruhenden Öffnungen liefert der Auftrieb, wohingegen im analysierten Kapillaraufbau der Strömungswiderstand den Blasenabriss dominiert. Die dargestellten Kurven sind aufgrund der Berechnungen achsenfrei aufgetragen, da für die Interpretation vor allem die Kurvengestalt ausschlaggebend ist. Im Vergleich zur Charakteristik des Anstieges der Auftriebskraft einer anwachsenden Blase ist für den Verlauf der Kurve des Strömungswiderstandskraft deutlich zu erkennen, dass diese nach einem zunächst sehr langsamen Anstieg kurz vor Erreichen der Rohrausfüllung sprunghaft ansteigt, wodurch der Abriss der Blase in exakt diesem Größenbereich garantiert ist.

Aus dem funktionalen Zusammenhang (Gl. 3.2.1.7–3) kann abgeleitet werden, dass der Blasenabriss stattfindet, kurz bevor die Blase den Durchmesser des Ausgangsrohres vollständig ausfüllt. Durch den plötzlichen, starken Anstieg der zur Blasenablösung führenden Kraft (vgl. Abbildung 3.2.1.7–2), wird der Prozess des Blasenwachstums sehr abrupt beendet, sobald die entstehende Blase den kritischen Größenordnungsbereich erreicht. Der extreme Anstieg der zur Ablösung führenden Kraft minimiert den Einfluss von Prozessfluktuationen, so dass selbst bei experimentellen Schwankungen bzw. kleineren Störungen ausschließlich Blasen von nicht signifikant abweichender Größe entstehen.

3.2.1.8 Dynamische Regimes der Blasenbildung in Kapillarmischern

Kompliziertere dynamische Regimes, wie sie von der Blasenbildung an Kapillaren in ruhenden Flüssigkeiten (vgl. Abschnitt 2.3.7) bekannt sind, und wie sie insbesondere am Beispiel des Glasmischers (vgl. Abschnitt 3.2.1.3) häufig beobachtet werden konnten, treten bei Kapillar-in-Kapillar-Mischern deutlich seltener auf und waren in den beobachteten Parameterbereichen stets Ursache besonderer Umstände, beispielsweise der Form und Beschaffenheit der inneren Kapillare.

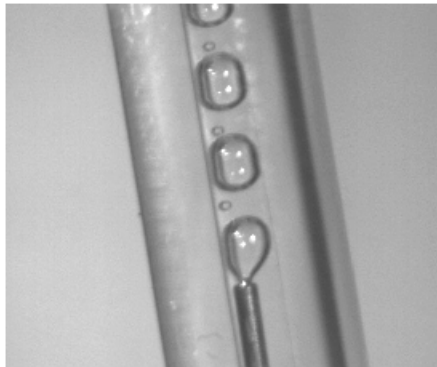
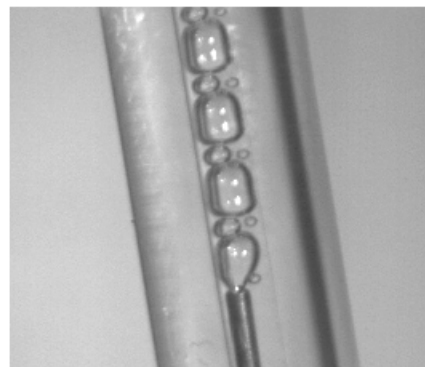
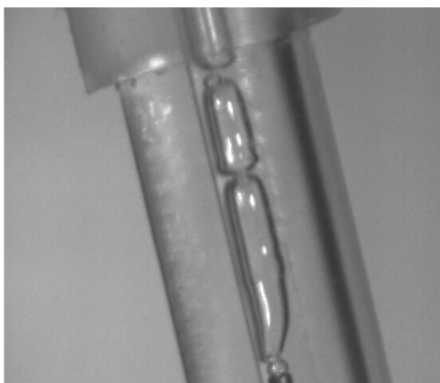
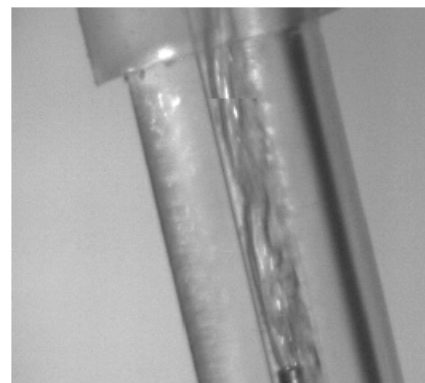
dynamische Regimes im Parallelmischer**Doppelblasen (P2)****Blasentriplets (P3)****Übergang zur Schichtströmung****turbulente Zweiphasenströmung**

Abbildung 3.2.1.8 – 1: Die vorgestellten Mikrokapillarmischer erzeugen in rascher Folge Einzelblasen mit geringer Größenvarianz. Periodische dynamische Regimes mit verschiedenen Blasengrößen, wie in den oberen Aufnahmen dieser Abbildung und in Abbildung 3.2.1.8–2 dargestellt, treten nur selten und unter besonderen Bedingungen auf. Im gezeigten Mischer liegt die Ursache der im Vergleich mit anderen Mixern abweichenden Charakteristik in einem nach innen gekehrten Schleifspan der Metallkapillare, welcher zur periodischen Ablösung von Blasengruppen verschiedener Größe führt. Bei hohen Durchflussraten wandelt sich das Regime der Bildung von Einzelblasen bereits bei vergleichsweise geringen Durchflussgeschwindigkeiten in eine turbulente Situation der Zweiphasenströmung im Auslasskanal.

Sehr dünne, randständige, gebogene oder an der Spitze stark verjüngende Innenkapillaren können Druck- und Durchflussvariationen induzieren, die zu sehr regelmäßigen Mustern auf sehr verschiedenen Zeitskalen führen. Schwankungen der sich einstellenden Betriebsparameter können zum Teil sehr langsam verlaufen und äußern sich beispielsweise im periodischen Durchlaufen bestimmter Fließmuster. Insbesondere bei sehr geringen Durchflussraten kann der Gasfluss durch vom Einregeln bedingte oder selbstinduzierte Druckschwankungen (Anm. mehr oder weniger regelmäßig) kurzfristig aussetzen, zu einem Druckanstieg führen und bei höheren Flussraten unter Druckabfall erneut relaxieren. Im Gegensatz zur typischen Situation der Blasenbildung an Kapillaren tritt so der Fall auf, dass eine gleichmäßige Blasenbildung häufig erst bei etwas höheren Durchflussgeschwindigkeiten des Gases beobachtet werden kann.

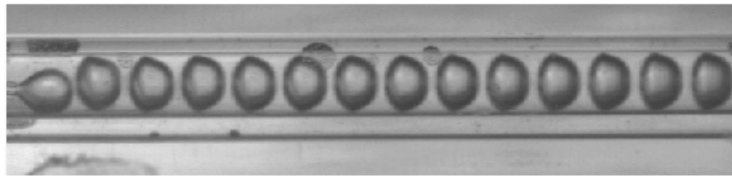
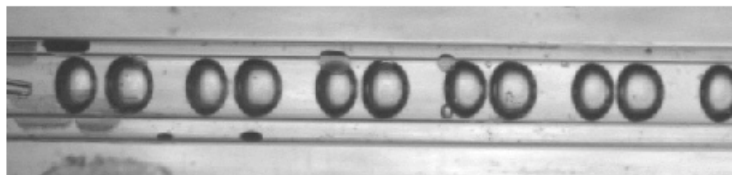
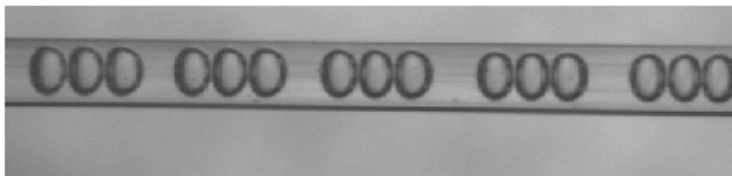
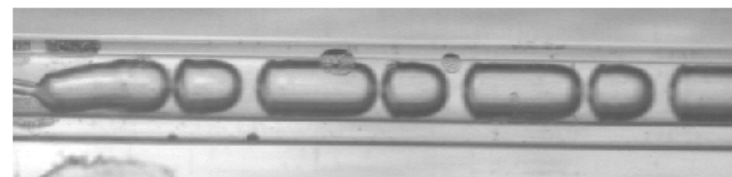
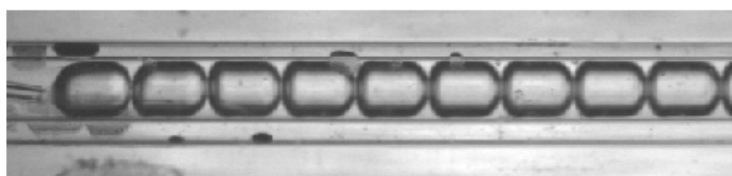
periodische Regimes der Blasenbildung*a) periodische Einzelblasenbildung (P1)**b) Doppelblasenentstehung (P2)**c) periodische Bildung von Dreiergruppen (P3)**d) wechselnde Folge großer und kleiner Blasen (P1-2)**e) periodische Bildung längerer Taylor-Blasen (P1)*

Abbildung 3.2.1.8–2: Gelegentlich treten bei der Blasenbildung in Kapillar-in-Kapillar-Mischern komplexere, periodische Muster der Blasenbildung auf, wie sie auch von der Blasenbildung an Kapillaren (vgl. Abschnitt 3.2.1.4) oder beim Glasmischer (Abbildung 3.2.1.3–4) auftreten. Die Folge der Aufnahmen zeigt die Einstellung verschiedener periodischer Regimes bei ansteigendem Gasdurchfluss. Als Ursache der besonderen Charakteristik dieses Einzelmischers lässt sich die dünne, in der Abbildung nach unten geneigte Innenkapillare vermuten, welche die anwachsenden Blasen gegen die Wand des Auslasskanals drückt und so stets einen Rückstau verursacht, der mit der Gaszufuhr rückkoppeln kann und die periodische Schwankungen verursacht.

Sehr schnelle Druck- und Durchflussschwankungen hingegen äußern sich im Auftreten variabler Muster, die sowohl die Blasengrößen, wie auch die Länge der separierenden Flüssigkeitssegmente betreffen können. Im Gegensatz zu den langsam variablen Parameteränderungen, denen gegebenenfalls durch regulierende Maßnahmen entgegengewirkt werden kann, stehen die schnellen Variationen in unmittelbarem Bezug zum Blasenbildungsprozess bei den gewählten (Anm. und im Rahmen der Kontrollierbarkeit konstanten) Betriebsbedingungen und können folglich nur durch eine Änderung des Aufbaus beeinflusst werden.

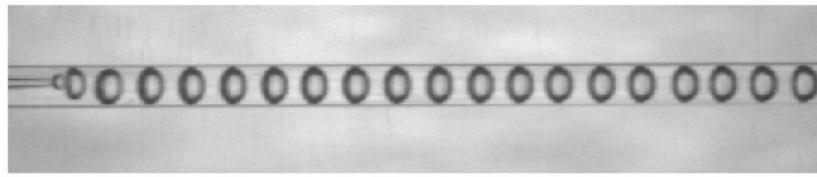
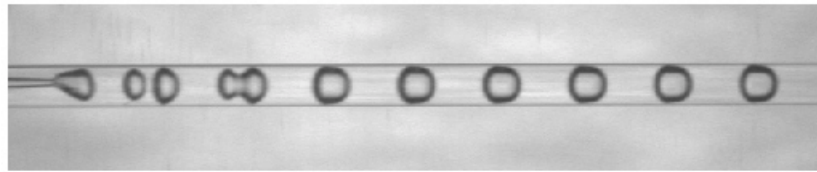
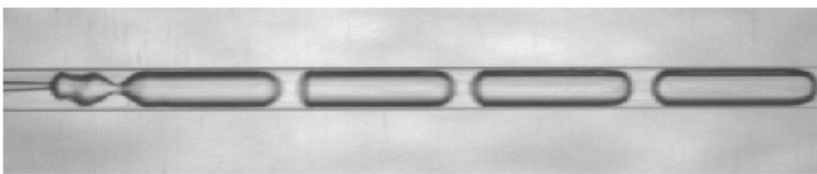
dynamische Regimes der Blasenbildung in Mikrokanälen**a) periodische Einzelblasenablösung****b) Doppelblasenkoaleszenz in der Öffnungs Umgebung****c) Ablösung ungleichmäßig großer Blasen****d) Blasenablösung in einiger Entfernung zur Öffnung**

Abbildung 3.2.1.8–3: Eine Vielzahl ungewöhnlicher dynamischer Regimes der Blasenbildung trat auf, als ein Mischer verwendet wurde, dessen Innenkapillare extrem dünn ausgezogen war. Neben der üblichen Einzelblasenablösung (Aufnahme a) kann ein Fluss monodisperser Blasen durch eine stete Koaleszenz von Blasenpaaren resultieren, die von der Öffnung abgelöst werden (Aufnahme b). In Abbildung c entsteht trotz konstant eingestellter Betriebsbedingungen eine Folge stark größenverteilter Blasen, die eine intermittente Charakteristik vermuten lässt. Ungewöhnlich ist auch Ablösung von Blasen in einiger Entfernung zur Öffnung (Aufnahme d), wobei die besondere Form des Gasschlauches an der Kapillarspitze auf eine sehr hohe Linear-geschwindigkeit des Gaseintrages rückschließen lässt, die an frei stehenden Kapillaren in einer Flüssigkeit zur Bildung stark unregelmäßig großer Blasen im Regime des Strahlgasens (vgl. Abbildung 2.3.2–1) führen würden.

Die Charakteristik der dynamischen Phänomene, welche sich insbesondere in „nicht optimalen“ Situationen offenbaren, unterstreicht, dass die Blasenbildung in den untersuchten, kleinen Mischerkonstruktionen keineswegs einen besonderen Prozess darstellen, sondern dass eine Dispersion des Gastromes lediglich unter sehr speziellen Bedingungen durchgeführt wird.

3.2.1.9 Physikalische Eigenschaften monodisperser Schäume

Obwohl die Konstruktion des Mikromischers in Bezug auf seine Funktion fraglich ist, bleibt seine Verwendung ein nützliches Hilfsmittel, um monodisperse Schäume herstellen zu können. Erst nach mit einer Methode, monodisperse Schäume mit einer gewissen Ausbeute zu erzeugen, eröffnet sich die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften dieses Systems experimentell untersuchen zu können. Insofern bleibt auch die Zahl der derzeit verfügbaren Publikationen zu diesem Thema relativ beschränkt.

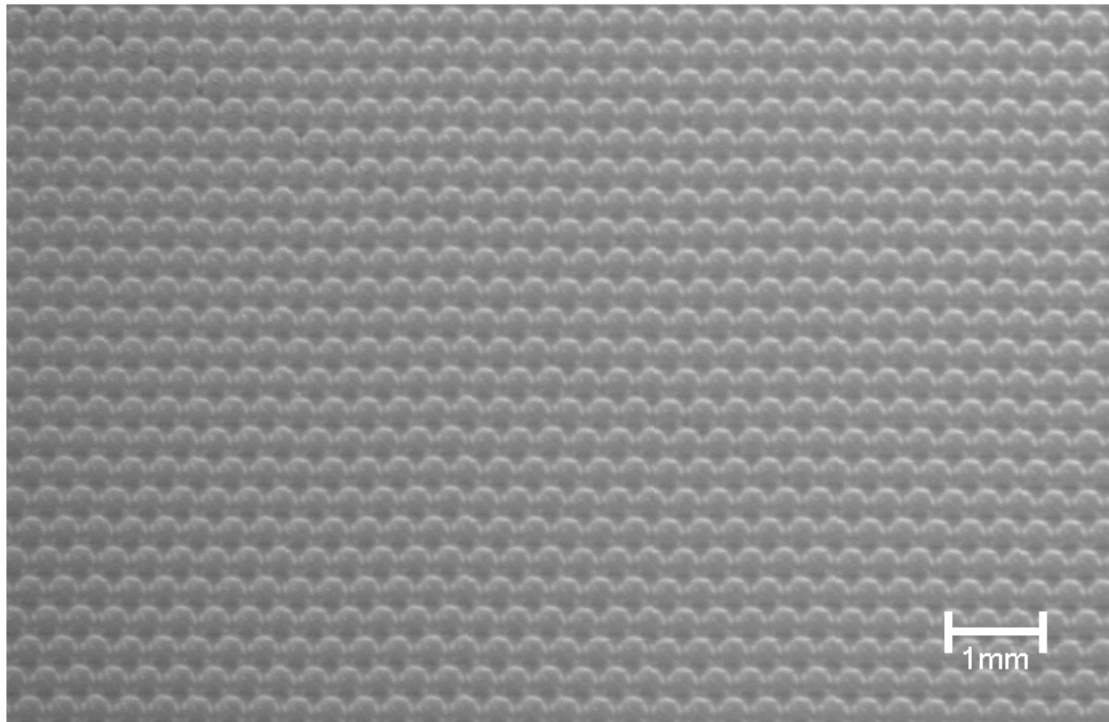
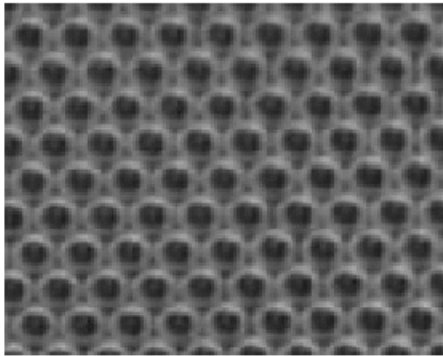
kristallartige Anordnung von Blasen in einer Schicht

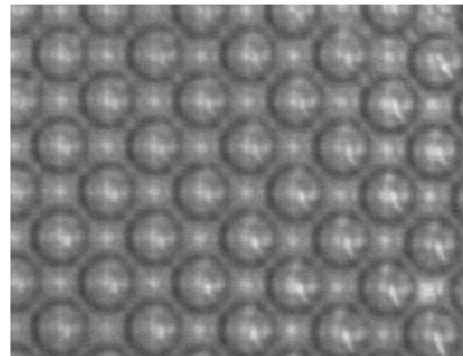
Abbildung 3.2.1.9 – 1: Monodisperse Blasen bilden kristallartige Blasenstrukturen. Vor allem die dichte Packung und regelmäßigen Strukturen der einheitlichen Gaseinschlüsse bedingen die besonderen physikalischen Eigenschaften monodisperser Gas/Flüssig-Dispersionen. Die besondere mechanische Stabilität dieser Systeme ist auf einheitlichen Blasengrößen zurückzuführen, welche Strukturversteifungen zulässt und Nachbarschaftskontakte mit homogener Raumnutzung optimiert. Die kristallartige Fernordnung erlaubt globale Beschreibungen des Gesamtsystems auf Grundlage lokaler Betrachtungen. Monodisperse Schäume bilden so ungewöhnliche Ausführungen komplexer Zweiphasendispersionen, die mit einer verblüffenden Simplizität aufwarten können.

Wie Briggs et al. [Briggs et al. 1947] zeigen konnten, ordnen sich gleich große Blasen in hexagonalen Strukturen an, wenn sie auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmen. Die Autoren erzeugten diese Strukturen, um sie als Modellsystem für die Kristallstrukturen von Metallen zu verwenden. Sie stellten fest, dass dieses System typische Charakteristika, wie Korngrenzen, Versetzungen, Gitterfehler und andere Fehlstellen aufweisen kann und dass es mit Hilfe zweidimensionaler Blasenflöße bzw. auch räumlich dichter, dreidimensionaler Blasenpackungen möglich ist, Eigenschaften von Metallkristallen, wie z. B. das Gleiten von Gitterebenen, Rekristallisation und auch Wirkungen von Fremdatomen zu simulieren [Briggs et al. 1947]. Die Blasen eignen sich für Metallatome deshalb als Modellsystem, weil sie in großer Zahl und mit einheitlicher Größe hergestellt werden können, weil zwischen ihnen attraktive Kapillarkräfte wirken und sie unter Beanspruchung ohne größere Reibungskräfte aneinander vorbei gleiten können.

hexagonale und kubische Anordnung monodisperser Blasen



hexagonale Schicht



kubische Doppelschicht

Abbildung 3.2.1.9 – 2: Die Regel in kristallartig organisierten, monodispersen Blasensystemen sind hexagonale Muster, was sich auf das Streben zu einer möglichst dichten Packung der Blasen (Anm. wenig Flüssigkeit bei Aufrechterhaltung der Kugelform) und das Wirken der Kapillarkräfte zurückführen lässt. In speziellen Situationen (vgl. Abbildung 2.2.7–1) werden Strukturen verzerrt, oder es bilden sich lokal (vgl. Abbildung 2.2.3–7) oder auch räumlich ausgedehnte Strukturen mit weniger dichten Mustern der Blasenpackung.

Fünfzig Jahre nach diesen Arbeiten, bei denen monodisperse Blasen in einer stationär bewegten Flüssigkeit erzeugt wurden, stellten Hessel et al. fest, dass mit Hilfe eines statischen Mikromischers Gas/Flüssig-Dispersionen erzeugt werden können, die kontinuierlich als Strom einer monodispersen Blasenpackung unter Aufrechterhaltung einer kristallartigen Blasenstruktur als ein so genannter „Hexagonaler Fluss“ in einem Glasrohr fließen [Hessel et al. 1998].

kristallartige Struktur der Blasen in einem dreidimensionalen Schaum

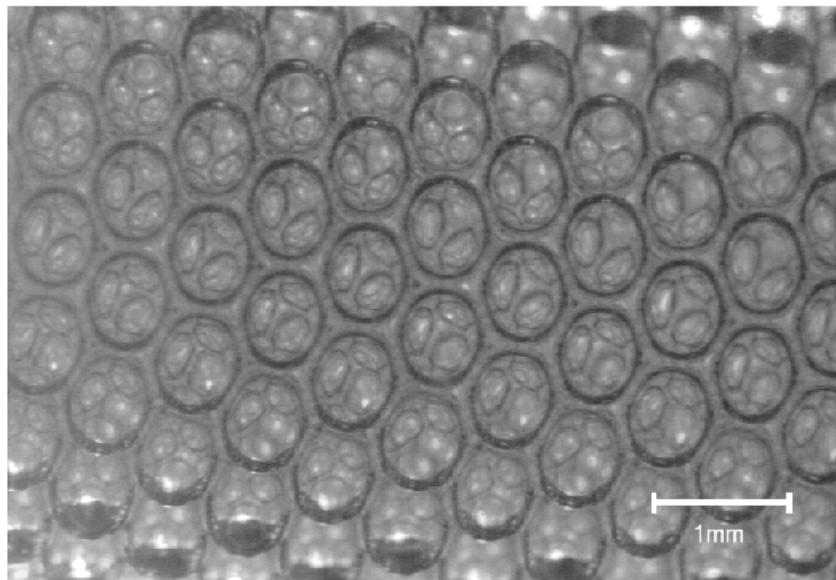


Abbildung 3.2.1.9 – 3: Die Fernordnung dreidimensionaler Blasenpackungen, wie sie in dieser Aufnahme eines fließenden Schaumes in einem Rohr sichtbar wird, lässt sich an regelmäßigen Mustern der Brechung und Beugung von eingestrahltm Durchlicht erkennen (vgl. auch Abbildung 2.5.7.4–1), die jedoch nur bei geringen Schichtdicken möglich sind. Kristallfehler, Versetzungen und Strömungen im Inneren eines dreidimensionalen Schaumes sind optisch wegen der Lichtbrechung an allen Phasengrenzen experimentell meist unzugänglich.

Blasen, die sich in einer Flüssigkeit befinden, steigen wegen ihrer geringeren Dichte auf und gelangen so an die Flüssigkeitsoberfläche. Diese kann zur Atmosphäre offen oder durch eine Gefäßwand begrenzt sein. Zwischen Gasblasen in einer Flüssigkeit (Anm. insbesondere zwischen bewegten Blasen) rufen Grenzflächendeformationen und eine relative Strömung zur Flüssigkeit zwischen den Blasen attraktive (Anm. kapillare und hydrodynamische) Wechselwirkungen hervor, welche die Blasen sich aufeinander zu bewegen lassen, wobei die Wechselwirkungsstärke in aller Regel mit abnehmender Entfernung zwischen den Blasen noch ansteigt. Besonders günstig wirken attraktiven Kräfte, wenn sich nicht nur zwei, sondern mehrere Blasen aufeinander zu bewegen. Als Folge der zunehmenden Anziehung nähern sich die Blasen einander soweit bis die räumliche Abstoßung diesen Prozess limitiert. Die Blasen sind dann nur noch durch eine dünne Flüssigkeitslamelle voneinander getrennt, die nur stabilisiert werden kann, wenn oberflächenaktive Substanzen die Grenzflächenviskosität der Doppelschicht stark erhöhen. Anderenfalls würden die Blasen koaleszieren.

typische Kristalldefekte in einer Schicht von Blasen

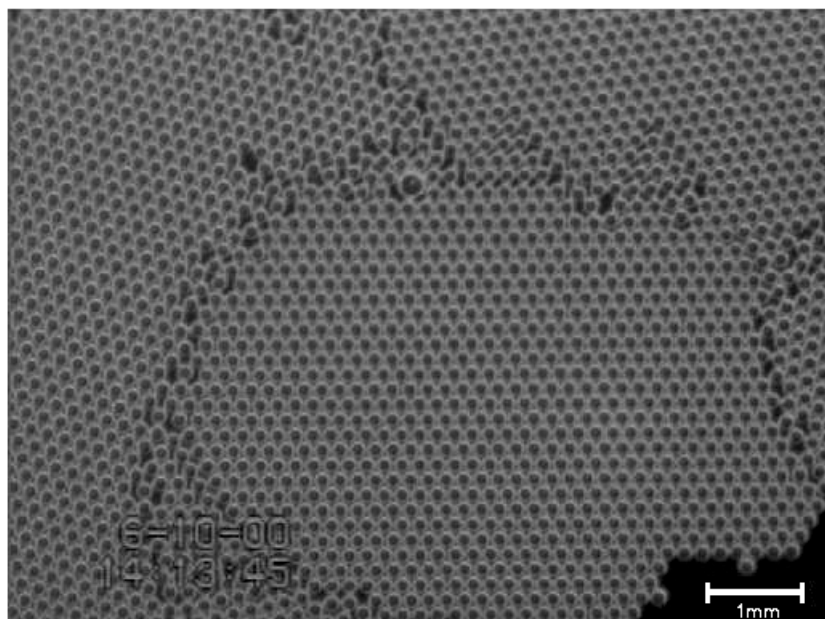


Abbildung 3.2.1.9 – 4: Die kristallähnliche Formation monodisperser Blasen auf einer Flüssigkeitsoberfläche führt zu typischen Effekten, die z. B. von Metallen bekannt sind [Briggs et al. 1947]. In der Abbildung ist eine Vielzahl von Kristalldefekten zu erkennen, u. a. Dislokationen, der Einschluss einer Blase mit einer deutlich abweichenden Größe und typische Korngrenzen zwischen Gebieten mit unterschiedlicher Ausrichtung.

Da die Kapillarkräfte zwischen Oberflächenblasen besonders ausgeprägt wirken und, wenn genügend Platz an der Oberfläche zur Verfügung steht, der Auftrieb unterstützend wirkt, bilden Blasen, an einer Oberfläche eine einschichtige Struktur in dichtester Packung. Wenn die Blasen monodispers sind, wird der Umfang einer nicht randständigen Blase optimal von jeweils sechs Partnern umgeben, was zu einer hexagonalen Struktur führt, welche die Flüssigkeitsoberfläche bedeckt. Blasen unterschiedlicher Blasengröße können sich in der Regel weniger effizient nähern, wobei die abweichenden Innendrucke der Blasen und die unterschiedlichen Blasenhöhen verschieden großer Nachbarn zu ungleichmäßig koordinierten Ansammlungen mit erhöhtem Stresspotential zwischen den einzelnen Blasen führen. Die Stabilität einer Blasenansammlung wird in diesen Fällen nicht nur durch die Größenverteilung, sondern zusätzlich durch die lokale Platzierung der Blasen beeinflusst [el Kader et al. 1997, 1998, 1999].

Ansammlung verschieden großer Blasen

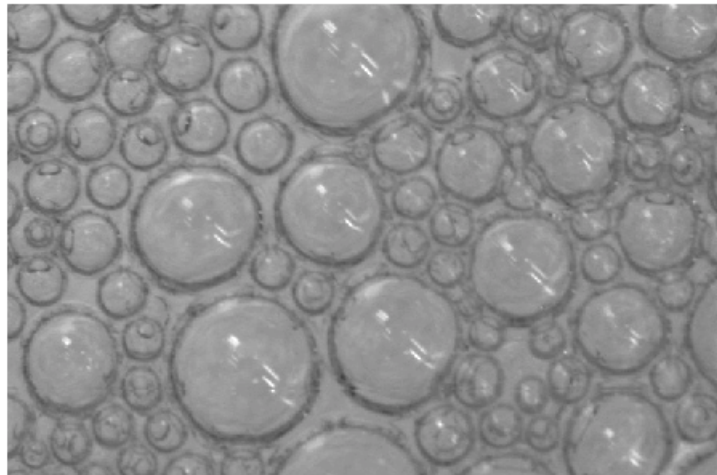


Abbildung 3.2.1.9 – 5: Der Aufstieg von Blasen in einem Schaum führt zu einer dichten Packung der Gaseinschlüsse, wobei die Packungsdichte und Anzahl der Nachbarschaftskontakte lokal variiert, wenn die Einzelblasen unterschiedliche Größen aufweisen. Die Ausbreitung koaleszenzstabiler Blasen in einer Schicht, z. B. an einer Flüssigkeitsoberfläche, bedingt ein unterschiedliches Aufwölben der Gasblasen und damit in der Seitenansicht ein Höhenprofil der Monolage. In den Zwischenräumen größerer Blasen können sich (Anm. tiefer liegend) kleinere Blasen einbetten, wodurch die Packungsdichte gegenüber monodispersen Systemen steigt.

Das Platzen einer Blase an der Oberfläche führt zur plötzlichen Freisetzung des Blasenüberdruckes und zu einer Kapillaranziehung der umgebenen Blasen. Dadurch werden die Oberseiten der Nachbarblasen weggedrückt, während die Unterseiten sich einander nähern. Folglich werden die benachbarten Blasen gestreckt. Sie relaxieren aber schnell, wenn deren Oberfläche die Belastung übersteht. Eine durch das Platzen einer Blase entstehende Lücke im Verband der Blasenansammlung wird durch Verschiebungen und Versetzungen meist rasch ausgeglichen, da die einzelnen Blasen leicht aneinander vorbeigleiten können. Monodisperse Blasenfelder sind in diesem Zusammenhang meist etwas träger, weil oft weitreichendere Bewegungen notwendig sind und Kristallfehler nicht durch eine Neuordnung unterschiedlich großer Blasen kompensiert werden können.

Umgebung einer platzenden Blase

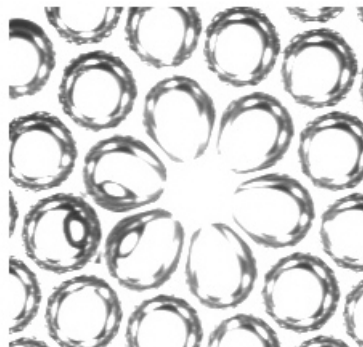


Abbildung 3.2.1.9 – 6: Während im Inneren eines Schaumes kleinere Blasen zu Großblasen koaleszieren führt das Platzen einer Blase an der Oberfläche zur Freisetzung des unter dem höheren Innendruck der Blase eingeschlossenen Gasvolumens aus der Dispersion. Der Überdruck des entweichenden Gases aus der Blase birgt ein Stresspotential für die umgebenen Blasen und verformt diese charakteristisch. Das Platzen einer Blase ist ein sehr schneller und irreversibler Vorgang, welcher am Ort des Ereignisses zunächst eine Leerstelle hinterlässt.

Dreidimensionale Anordnungen von Blasen ergeben sich unter Bedingungen räumlicher Limitation oder viskoser Ausbreitungshemmung. Selbst wenn eine dicke Blasenschicht auf eine Flüssigkeitsoberfläche tropft, wird diese sich schnell ausbreiten und eine (quasi-) zweidimensionale Anordnung ausbilden. Dieser Umstand kann genutzt werden, um die Blasengrößenverteilung eines Schaumtropfens photographisch festzuhalten und zu vermessen. Damit beim Auftragen auf eine Schale keine zusätzlichen Grenzflächenprozesse die konservative Selbstorganisation der Blasen stört, sollte die chemische Zusammensetzung der vorgelegten Flüssigkeit mit der der Schaumflüssigkeit übereinstimmen. Wenn hingegen ein Tensidschaum auf eine tensidfreie Wasseroberfläche gegeben wird, werden die tensidbelegten Blasen durch Marangoni- Grenzflächen- Effekte rapide auseinander getrieben.

In einem Rohr (bzw. allgemein unter räumlicher Limitierung), schwimmen Blasen aufgrund ihres Auftriebes auf und bilden an der Oberseite einen strukturierten Kugelschaum, der koaleszenzstabilisiert mit und auf der Flüssigkeitsströmung fließt. Monodisperse Schäume etablieren dabei eine besonders starre Struktur, weil sich die Blasen so weit nähern können, dass sie räumlich und strukturviskos ineinander „verhaken“. Im Gegensatz zu größenverteilten Schäumen resultiert eine wesentlich dichtere Packung und wegen der verbleibenden Enge zwischen den Blasen wird die Fließfähigkeit der Flüssigkeit in den Blasenzwischenräumen stark herabgesetzt. Dies verhindert, dass sich die flüssige Phase und Gaseinschlüsse mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bewegen, wobei die Blasen von der Flüssigkeit umströmt werden. Auch eine Dispersion der Gasphasengeschwindigkeit, z. B. durch das Durchgleiten kleinerer Blasen in den Zwischenräumen größerer Blasen, wird in dicht und strukturviskos gepackten Blasenordnungen deutlich herabgesetzt. Folglich bietet eine monodisperse Gasdispersion hoher Gasdichte optimale Bedingungen für eine Zweiphasen- Pfropfenströmung.

aufschwimmender Schaum monodisperser Blasen

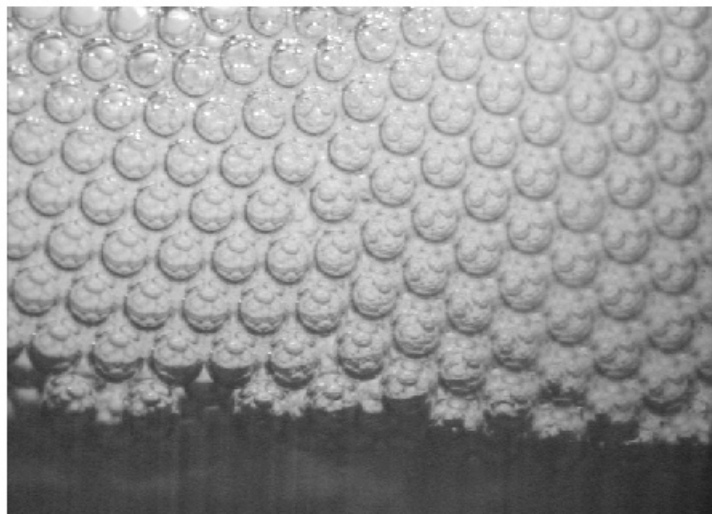


Abbildung 3.2.1.9 – 7: Die Abbildung zeigt die scharfe Grenze eines Schaumes zur unterschichteten Flüssigkeit und die dichte Packung der im Auftrieb zur Oberfläche strebenden Blasen. Die Ursache der komprimierten Blasenordnung liegt in der geringeren Dichte der Gasphase gegenüber der Flüssigkeit, der Kugelgestalt der Blasen sowie den kapillaren und viskosen Kräften im Inneren der Dispersion. An der Schaumgrenze selbst ändern sich viele physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Dichte, Viskosität, die Leitfähigkeit für Wärme, Strom oder Schall, die Komprimierbarkeit und die evtl. die Reaktivität des Mediums.

Die dichte und starre Packung der Blasen führt zu einer für typische Flüssigkeitsschäume ungewöhnlich hohen Steifigkeit sowie einer sehr hohen Viskosität des strukturiert dispergierten Mediums. Experimentell kann beobachtet werden, dass eine kontinuierliche Strömung hexagonal dicht gepackter Gasblasen von charakteristischen Gitterversetzungen begleitet wird, die im Umkehrschluss die enge Größenverteilung der strömenden Blasen nachweist [Mathes et al. 2001].

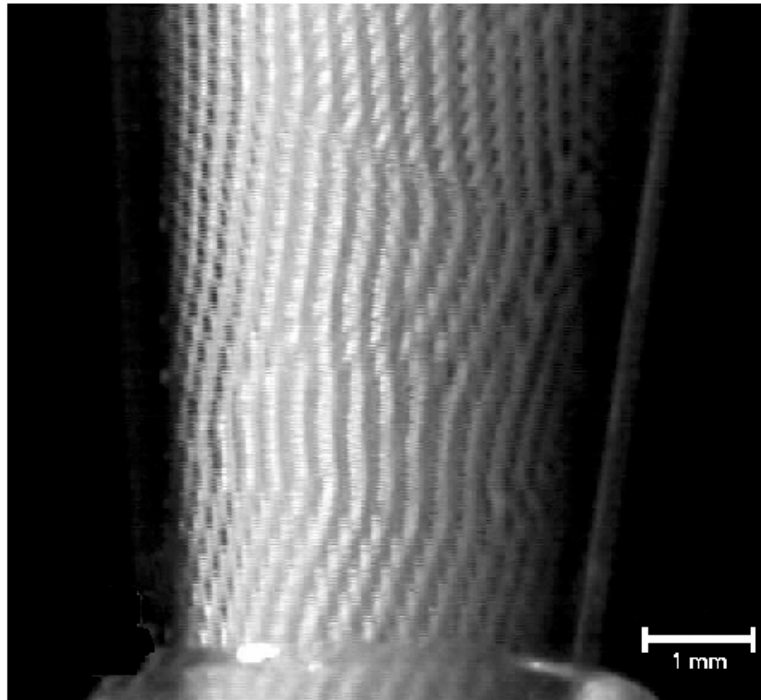
Strukturversetzungen in einem fließenden Schaum

Abbildung 3.2.1.9 – 8: Ein besonderes Charakteristikum fließender, monodisperser Schäume stellen begleitende, ständige Strukturversetzungen dar, die durch das energetisch günstige Gleiten von ganzen Blasenketten oder Kristallebenen verursacht werden. Diese ausschließlich für monodisperse Blasenpopulationen typische Strömungsmuster lässt sich (Anm. im Gegensatz zu schnell strömenden, kleinen Strukturen einzelner Blasen) mit dem bloßen Auge recht leicht erfassen und kann so als ein geeignetes Kriterium für den Zustand kontinuierliche Bildung monodisperser Schäume dienen. Insbesondere an Stellen mit veränderlichen Rohrformen verlangt die Querschnittsänderung, wie am Beispiel eines leicht konischen Strömungskanales gezeigt, nach einer Umorganisation der trotz Strömung aufrechterhaltenen, kristallartigen Anordnung der Blasen.

Innerhalb einer Rohres sind fließende Schäume aus monodispersen Blasen sehr koaleszenzstabil. Die ausgeglichenen Druckverhältnisse zwischen den identisch großen Blasen verzögern den Lamellenzerfall. Die strukturbedingte Stabilitätserhöhung kann soweit gehen, dass Schäume, die koaleszenzstabil in einem Rohr fließen, unmittelbar am Ausgang zerfallen, sobald die Blasenoberflächen der Differenz zwischen Innen- und Außendruck ausgesetzt werden. Die flüssige Phase solcher Schäume ist mit anderen Methoden nur schwer aufschäumbar, da eine größenverteilte Dispersion sofort zerfallen würde. Somit können Methoden, die in der Lage sind, Schäume aus monodispersen Blasen herzustellen, z. T. stabile Gasdispersionen mit Flüssigkeiten erzeugen, die ansonsten für eine Schaumbildung ungeeignet sind. Dies hat ebenfalls zur Konsequenz, dass zum einen durch eine entsprechende Methode zur Dispersion die für eine ausreichende Schaumstabilisierung notwendige Zugabe oberflächenaktiver Substanzen verringert werden kann und andererseits die Dispersionen nach Ablauf ihrer gewünschten Existenzdauer schnell und kontrolliert zerstört werden können.

Koaleszenz und Blasenwachstum an einer signifikanten Fehlstelle

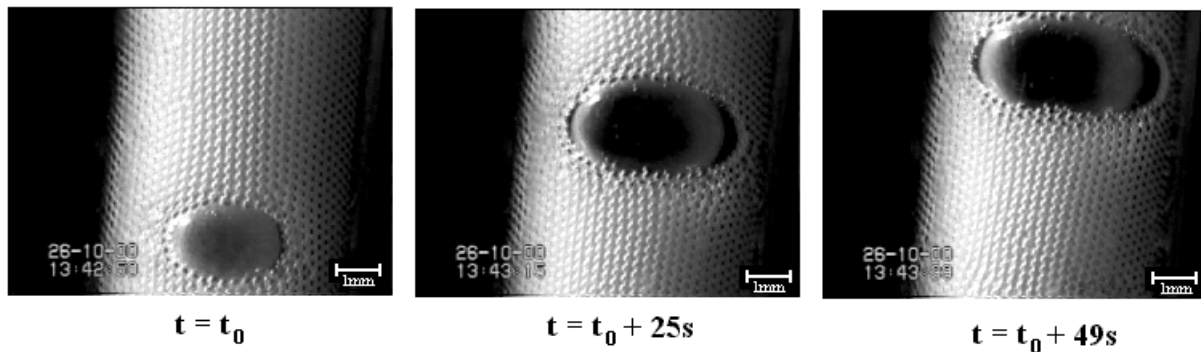
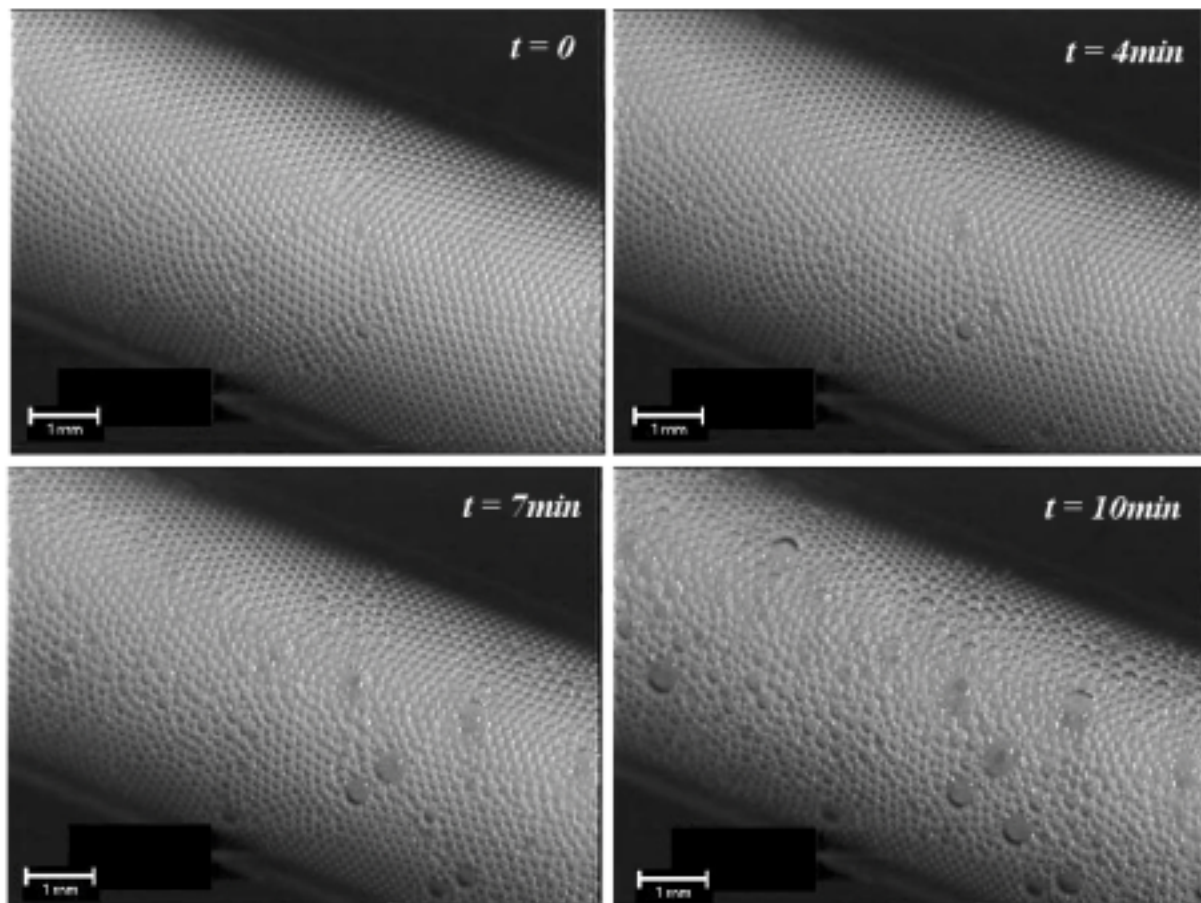


Abbildung 3.2.1.9–9: Benachbarte Blasen unterschiedlicher Größe neigen aufgrund ihres verschiedenen Innendruckes und u. U. der unterschiedlichen Anzahl an Nachbarschaftskontakten verstärkt zur Größendisproportionierung und zur Koaleszenz (vgl. Abschnitt 2.2.4). Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung einer von der restlichen Blasenpopulation signifikant abweichenden Großblase. Im Verlauf des durch die Schaumströmung vorgegebenen Beobachtungszeitraumes wächst die Fehlstelle durch weitere Gasaufnahme deutlich an während in etwas entfernteren Bereichen keine Veränderung der Schaumstabilität festgestellt werden kann.

Der Koaleszenzerfall monodisperser Blasenstrukturen startet bevorzugt an Fehlstellen im Kristallverband, etwa in der Umgebung von Blasen abweichender Größe oder an Versetzungskanten. Da durch die Koaleszenz zweier Blasen Gaseinschlüsse entstehen, deren Größe von denen der Population weiter abweicht, setzt sich an diesen Stellen der Schaumzerfall kontinuierlich fort. Monodisperse Blasensysteme, welche lokale Einschlüsse mit deutlich abweichender Blasengrößen enthalten, zerfallen vorwiegend im Bereich dieser Fehlstellen. Dabei entstehen noch größere Gaseinschlüsse, die von ihrem Rand her umgebene Blasen einsaugen.

Verlauf der Alterung eines monodispersen Schaumes durch Koaleszenz



Verlauf der Alterung eines monodispersen Schaumes durch Koaleszenz

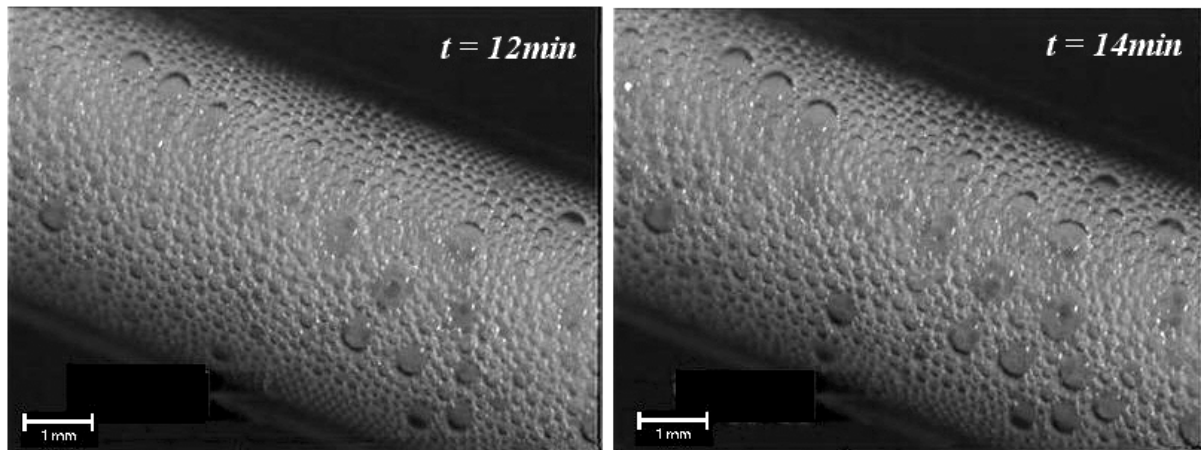


Abbildung 3.2.1.9–10: Die Beobachtung des zeitlichen Zerfalls eines monodispersen Schaumes, der in einem Glasrohr eingeschlossen ruht, zeigt deutlich die zunehmende Disproportionierung der Blasengrößen, die zunächst sehr langsam einsetzt, jedoch im Verlauf an Geschwindigkeit gewinnt. Lokale Ausgangspunkte der Schaumalterung sind Fehler in der kristallartigen Anordnung der Blasen, beispielsweise Korngrenzen oder Einzelblasen mit abweichender Blasengröße, deren Zahl und Maß durch den voranschreitenden Prozess weiter steigt. Aus dem zuvor monodispersen Schaum entsteht ein instabiler, ungleichmäßig strukturierter Schaum mit einer recht breiten Größenverteilung der Gaseinschlüsse, welcher im weiteren Verlauf deutlich schneller zerfällt.

Beim Begasen einer tensidhaltigen Flüssigkeit in einem aufwärts orientierten Gefäß steigen die entstehenden Gasblasen in der dichteren Flüssigkeit auf und lagern sich an der Oberseite, von der Kernflüssigkeit durch eine scharfe Front zu unterscheiden, zu einem Kugelschaum zusammen. Durch weitere Gaszugabe und Eintrag von Blasen steigt die obere Schaumgrenze auf, während die untere Schaumgrenze zur Kernflüssigkeit langsam absinkt, weil in den Blasenzwischenräumen Teile des Gesamtvolumens der Flüssigkeit mit transportiert werden. Die maximale Schaumhöhe wird durch die Stabilität der Blasen (letztlich in deren oberen Schicht) und durch den Zustrom an Gas festgelegt. Während des Schaumaufstieges läuft mittransportierte Flüssigkeit aus dem Schaum durch das Kanalsystem der Blasenzwischenräume nach unten hin ab, wodurch sich ein höhenabhängiges Profil der Gas/Flüssig-Zusammensetzung ausbildet. Indem der Schaum mit steigender Höhe zunehmend trockener wird, kann die Kugelform der Blasen nicht aufrechterhalten werden und die Charakteristik des Kugelschaumes geht in die eines Polyederschaumes über. Die hexagonale Anordnung monodisperser Blasen wandelt sich dabei aus einer dichten Kugelpackung in eine Struktur aus Vielflächern gleichen Volumens, die durch hauchdünne Flüssigkeitslamellen voneinander getrennt werden (vgl. Abbildung 2.2.3–2).

3.2.1.10 Herstellung und Eigenschaften bimodaler Schäume

Nachdem es mit den Mikrokapillarmischern gelingt, monodisperse Schäume aus einheitlich großen Blasen variabler Größe herzustellen, ist es weiterführend möglich, Blasen verschiedener Größe simultan zu erzeugen und miteinander zu vermischen. Auf diese Weise können im Prinzip Schäume mit beliebiger Zusammensetzung der Blasengröße erzeugt werden. Den einfachsten Fall hierfür stellen bimodale Schäume dar, deren Blasen aus zwei Größenklassen bestehen.

Bimodale Schäume sind weit weniger koaleszenzstabil als die jeweiligen Entsprechungen monodisperser Schäume gleicher Zusammensetzung.

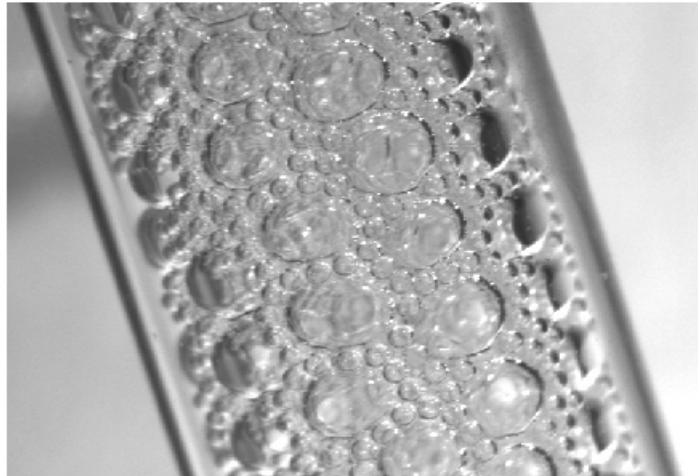
bimodaler Schaum in einem Rohr

Abbildung 3.2.1.10 – 1: Die kontrollierte Herstellung von koaleszenzstabilen Blasen gleicher Größe ermöglicht mit geeigneten Verfahren der Mischung im Prinzip die Erzeugung von Schäumen mit beliebiger Blasengrößenverteilung. Bimodale Schäume bestehen aus Blasen zweier Größenklassen, die jeweilig für sich eine geringe Größenvarianz aufweisen. Sie können durch geeignete Kombination zweier Mischelemente, die monodisperse Blasen erzeugen, hergestellt und analog zu monodispersen Schäumen auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

An einer freien Oberfläche zerplatzen bevorzugt die großen Blasen, wohingegen im Inneren eines Gefäßes die großen Blasen auf Kosten der kleinen Blasen anwachsen, da verschiedene Blasengrößen bevorzugt miteinander koaleszieren. Da bekannt ist, dass die Koaleszenzzeit als Reziprokwert der Koaleszenzhäufigkeit zwischen Blasen mit unterschiedlichen Radien im Wesentlichen durch die kleineren Partner bestimmt wird und diese für ein gegebenes System quadratisch mit dem Blasendurchmesser zunimmt [Drogaris 1983], bestimmen tendenziell die kleineren Blasen die Geschwindigkeit des Schaumzerfalls.

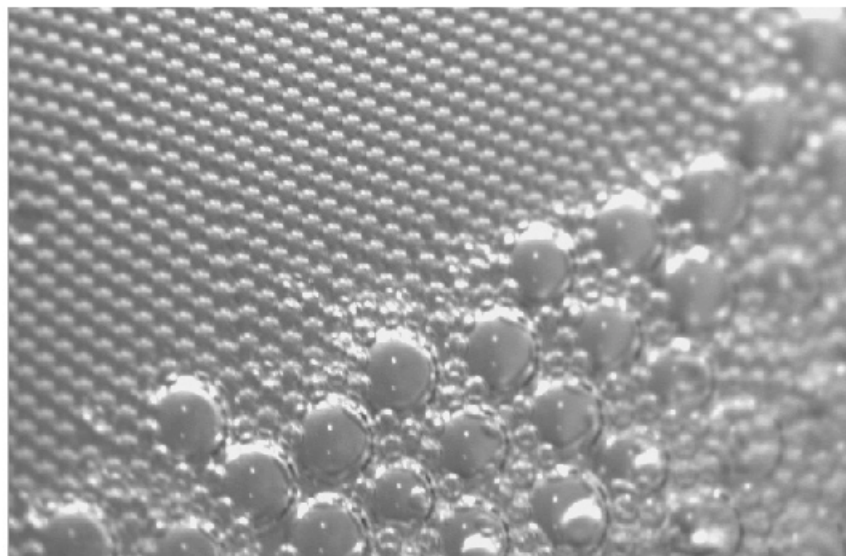
Zerfall einer bimodalen Blasenmenge an einer Oberfläche

Abbildung 3.2.1.10 – 2: Das Studium von bimodalen Blasenpopulationen auf einer Petrischale zeigt, dass die größeren Blasen deutlich schneller verschwinden als die kleineren. Dies liegt u. a. an der größeren Koaleszenzwahrscheinlichkeit zwischen Blasen unterschiedlicher Größe, die bei äquivalentem Volumen anzahlmäßig zu einem „Überleben“ der kleineren Blasen führt. Darüber hinaus destabilisieren die kleineren Blasen die größeren indem sie, wie in der Abbildung deutlich zu erkennen, durch ihre tiefere gelegene Einbettung die Oberfläche der größeren Blasen stärker freilegen als es bei einer dichten Packung monodisperser Blasen der Fall wäre.

Die Ursache des Verschwindens der größeren Blasen an einer freien Oberfläche lässt sich auf mehrere Gründe zurückführen. Obwohl die Druckdifferenz der größeren Blasen zur freien Atmosphäre geringer ausfällt als bei kleineren Blasen, schreitet die Abnahme der Wandstärke der blasenumschließenden Flüssigkeitslamellen durch den Flüssigkeitsabfluss bei größeren Blasen stärker voran, da diese sich aus der Ebene heraus wölben. Die unmittelbare Nachbarschaft zwischen größeren und kleineren Blasen verhindert zusätzlich eine das Höhenprofil reduzierende, dichte Packung von Blasen ähnlicher Größe. Im Gegenzug zur Destabilisierung der Flüssigkeitslamellen der größeren Blase, trifft die von der erhöhten Kuppe der größeren Blasen abfließende Flüssigkeit auf die Oberfläche der tiefer gelegenen kleineren Blasen, wodurch diese zusätzlich stabilisiert werden. Doch selbst wenn die Zerfallneigung größenunabhängig wäre oder bei einer oberflächennahen Koaleszenz unterschiedlich großer Blasen die Lamellen so zerstört würden, dass beide Blasen verschwinden, so ist bei gleichem Volumenanteil der Blasenpopulationen die Anzahl der kleineren Blasen höher als die der großen, sodass selbst bei einem 1 : 1- Zerfall letztlich die kleinere Population verbleiben würde.

Entstehung und Zerfall eines bimodalen Schaumes aus Einzelblasen

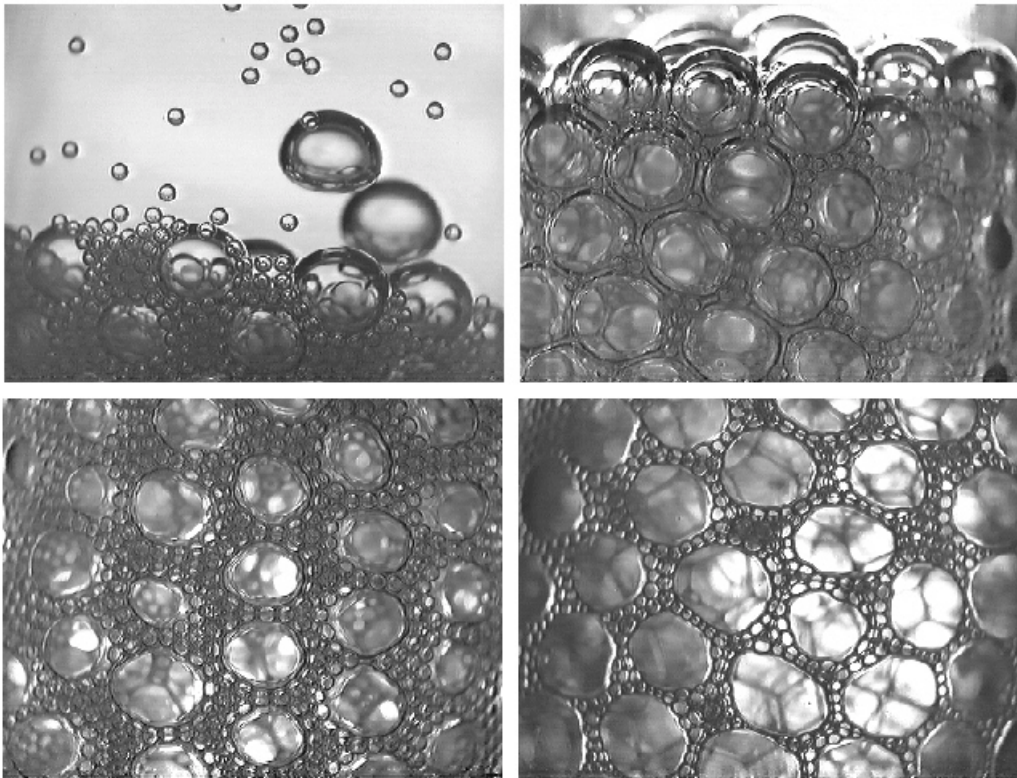


Abbildung 3.2.1.10–3: Die oberen Aufnahmen zeigen das Entstehen eines bimodalen Schaumes aus monodispersen Blasen, die in einer Flüssigkeit aufsteigen und sich mit einer deutlich erkennbaren Grenze zur Kernflüssigkeit abgrenzen. Das Zeitverhalten des entstandenen, bimodalen Schaumes zeigen die beiden unteren Aufnahmen. Im Gegensatz zur Situation auf einer Petrischale wachsen, den Regeln der Schaumalterung folgend (vgl. Abschnitt 2.2.4), die größeren Blasen auf Kosten der kleineren, welche im zeitlichen Verlauf zahlen- und volumenmäßig durch Koaleszenz und Ostwald-Reifung verschwinden. Bei stofflich identischer Zusammensetzung sind die monodispersen Systeme beider Populationen deutlich stabiler als der bimodale Schaum.

Anders jedoch sieht die Situation aus, wenn sich der bimodale Schaum im Inneren eines Rohres befindet. Interessanterweise lagern sich hier die kleineren Blasen unmittelbar in die Zwischenräume der hexagonalen Überstruktur der Blasenpackung größerer Blasen ein, wodurch die größeren Blasen kranzförmig von einer Schicht kleiner Blasen umgeben werden. Wird durch den Druckunterschied zwischen großen und kleinen Blasen die trennende Flüssigkeitsschicht zerstört, addiert sich das Gasvolumen der kleinen Blase zur größeren. Für die Großblasen ist der Nettoeffekt der Volumenzunahme zwar gering, doch werden die Gasvolumina der kleineren Blasen absorbiert bis ausschließlich nur große Gasvolumina verbleiben.

3. 2. 2 Chemische Reaktionen in Schäumen

Die Reaktionsführung in einem Schaum ist in der Verfahrenstechnik keine verbreitete Methode, da der erreichbare Maximalumsatz stets Limitationen unterliegt und diese Art der Prozessführung in der Praxis mit hoher Wahrscheinlichkeit recht schwierig zu handhaben ist. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn die Durchmischung und die Dispersivität der Phasen technisch nicht präzise genug kontrolliert werden können. Die Vor- und Nachteile einer solchen Reaktionsführung sind vor diesem Hintergrund bisher recht wenig ausgearbeitet worden, nicht zuletzt, da dem Medium Schaum in der Technik – mit Ausnahme der Herstellung geschäumter Materialien – oft viel Skepsis entgegengestellt wird und die präzise Beherrschung und Erfassung relevanter Schaumparameter, wie beispielsweise die Blasengrößenverteilung, selten erfolgreich realisiert werden kann.

3. 2. 2. 1 Ozonierung von Farbstofflösungen

Aus physikalisch- chemischer Sicht ist es die Zielstellung der folgenden Ausführungen, das Reaktionsgeschehen in Gas/Flüssig- Systemen, insbesondere beim Einsatz eines (monodispersen) Schaumes, auf seine qualitative Charakteristik hin zu untersuchen, um ein Verständnis dafür zu entwickeln, welches die Eigenheiten des untersuchten Systems im Bereich der Gas/Flüssig- Reaktionen mit beteiligtem Phasentransfer sind und worin die Gemeinsamkeiten mit und auch die Unterschiede zu anderen, üblichen Methoden liegen. Bei der Durchführung der Experimente steht weniger die eigentliche chemische Reaktion im Vordergrund, vielmehr sollen zu verallgemeinernde Aussagen zum Reaktionsgeschehen in diesen speziellen Gas/Flüssig- Systemen abzuleiten sein. Der inhaltliche Schwerpunkt wird dabei im Bereich der Überlagerung relevanter Stofftransportprozesse mit dem chemischen Reaktionsgeschehen liegen, wobei es vor allem transportlimitierte Umsetzungen sind, die von dieser Art der Reaktionsführung profitieren können.

Die Oxidation von Farbstoffen bietet sich als modellhaftes Reaktionssystem an, weil leicht festzustellende Farbtiefen unmittelbare Informationen über den Verlauf und Fortschritt der Abbaureaktion liefern können. Die Möglichkeit zur Videoobservation und zur Vermessung mit UV/Vis- Spektroskopie führten zur Auswahl dieser Reaktionsklasse. Hiermit können die Auswirkungen der Struktur und der Eigenschaften des Zweiphasenmediums auf den Reaktionsablauf auf einfache Weise örtlich aufgelöst werden. Die Ozonbehandlung wässrig gelöster Substanzen wird hauptsächlich durch die begrenzte Löslichkeit von Ozon in Wasser und die geringe Rate des Massentransfers limitiert [Won et al. 1999]. Es handelt sich bei der Ozonierung damit um die typische Situation einer transportlimitierten, chemischen Reaktion in einer Flüssigkeit unter Beteiligung des Phasentransfers von nur einer relevanten Komponente aus der Gasphase. Die Reaktionen mit Ozon laufen genügend schnell ab, um eine vorzeitige Sättigung und Verteilung des Ozons in der wässrigen Lösung zu verhindern. Der Ozonabbau wurde aus experimenteller Sicht für diese Arbeit auch deshalb ausgewählt, weil sich Ozon durch einen Ozonisator vergleichsweise unkompliziert in einem Gasstrom von Sauerstoff produzieren lässt, wodurch ohne Umbau der Versuchsanlage nicht-reaktive und reagierende Dispersionen alternativ hergestellt werden können.

Die Ozonierung von Farbstoffen führt meist zu einer raschen Zerstörung des der chromophoren Gruppe des Farbstoffes. Die entstehenden Reaktionsprodukte können in der Regel mit Ozon weiter reagieren, was sich allerdings nur durch aufwendige (und teure) Bestimmungsmethoden, beispielsweise der Messung verschiedener Sauerstoffbedarfe bzw. speziell adaptierter Analytik (z. B. HPLC) weiter verfolgen lässt.

Im Vordergrund der im Folgenden beschriebenen Versuche stand die Visualisierung und einfache Vermessung des räumlichen und zeitlichen Reaktionsgeschehens in dispersen Gas/Flüssig- Systemen. Anhand beispielhafter Experimente sollten Phänomene aufgedeckt werden, die bei der Reaktionsführung in Schäumen eine Rolle spielen, um daraus ein Verständnis zu entwickeln, gasreiche Schäume als chemisches Reaktionsmedium zu begreifen. Die homogene Dispersion monodisperser Gasblasen, eine kristallartige Struktur des Schaumes und die daraus resultierende, spezielle Charakteristik dieses Zweiphasensystems stellen extreme Simplifizierungen sowie eine verfahrenstechnische Unterstützung dieser Art der Reaktionsführung dar, da sie definierte Rahmenbedingungen festlegt und darüber hinaus z. T. das disperse System stabilisieren.

3. 2. 2. 2 Effekte bei chemischen Reaktionen in Zweiphasenströmungen

Der Abbau von Farbstoffen durch Ozon kann komfortabel durch die Abnahme der Extinktion am Wellenlängenmaximum der Absorption quantitativ vermessen werden, die mit der Zerstörung des Chromophors einhergeht. Da Ozon in nichtalkalischer Lösung bevorzugt Doppelbindungssysteme angreift, ist diese reaktive Spezies optimal geeignet, um aus der Gasphase chromophore Gruppen wässrig gelöster Farbstoffe zu zerstören.

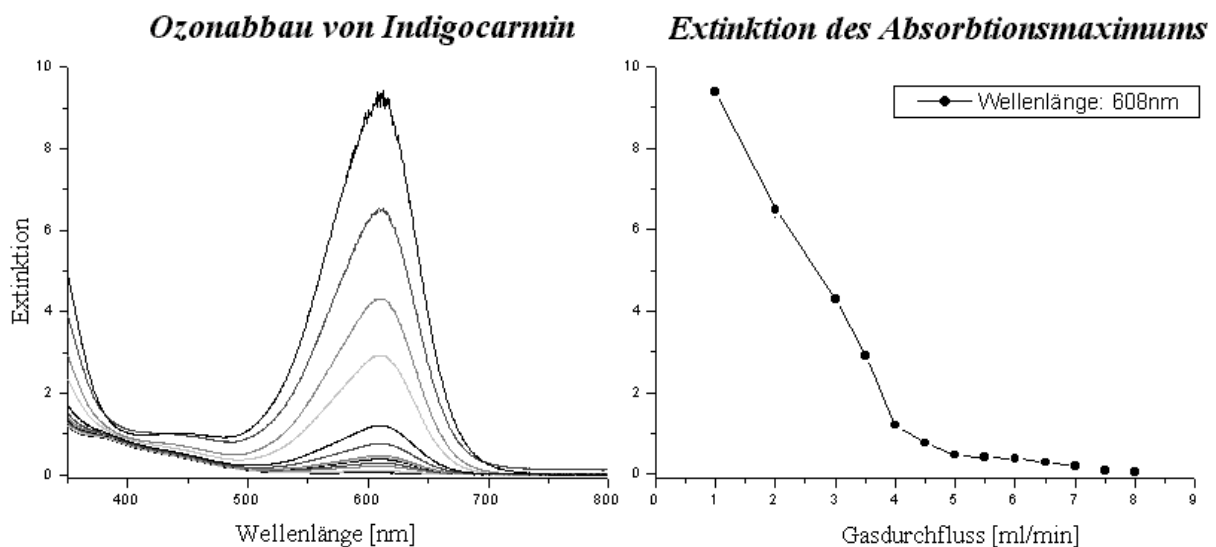


Abbildung 3. 2. 2. 2 – 1: Der Fortschritt der Zerstörung eines Farbstoffes in einer Lösung kann ohne größeren Aufwand durch zeitaufgelöste Spektroskopie verfolgt werden. Die Auswertung von Absorptionsspektren, z. B. an den Extinktionsmaxima, ergibt im Vergleich mit Referenzmessungen bzw. in Kombination mit dem molaren Extinktionskoeffizienten des Farbstoffes indirekten Rückschluss auf die momentane Konzentration des Farbstoffes in der Lösung. Die Abbildung zeigt die vollständigen UV/Vis- Spektren und die Abnahme der Absorptionsmaxima von Indigocarminlösungen, welche als flüssige Phase in monodispersen Schäumen über die Variation des Gaseintrags unterschiedlichen Ozonmengen ausgesetzt wurden.

Die chemische Reaktion in Schäumen findet in den konvektionsinhibierten, flüssigen Zwischenräumen der Blasen statt, insbesondere, wenn als reaktives Medium gasreiche und monodisperse Schäume eingesetzt werden. Weniger gasreiche Dispersionen in Gefäßen mit größeren Abmessungen tendieren dazu, eine vertikale Verteilung der Gas/Flüssig- Zusammensetzung zu etablieren, indem die Gasblasen aufsteigen. In einem horizontalen Rohr wird daher ein überschüssiger Teil Flüssigkeit den sich an der Oberseite absetzenden Schaum unter-schichten. In vertikalen Rohren steigen die Gasblasen auf, bilden ebenfalls an der Oberseite einen Schaum, der jedoch im Kontakt mit einer kontinuierlichen Gasphase, z. B. der Raum-luftumgebung, zerfällt.

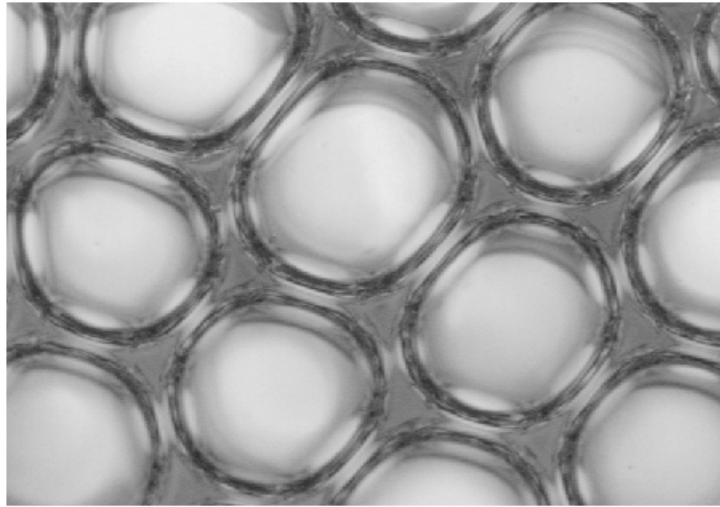
Blasenzwischenräume als Reaktionszonen

Abbildung 3.2.2.2 – 2: Chemische Zweiphasenreaktionen in Schäumen finden meist (Anm. jedoch nicht notwendigerweise) in der flüssigen Phase statt. Als Reaktionszone dienen die Zwischenräume der Blasen, in der sich die Flüssigkeit befindet. Grob eingeteilt in die trigonale Plateau-Regionen und die blasenseparierenden Flüssigkeitslamellen sind die extrem dünnen Schichten der Lamellen vollständig als Phasengrenzregionen zu betrachten, die in effektivem Kontakt zur Gasphase stehen, während sich auf das Volumen bezogen der Hauptteil der Flüssigkeit in den breiteren Blasenzwischenräumen befindet und dort reagieren wird.

Die Dispersion von Gas und Flüssigkeit mit reaktiven Komponenten fester Konzentration führt abhängig vom Gas/Flüssigkeits-Verhältnis zu unterschiedlichen Reaktionsumsätzen. Mit steigender Gaszugabe steigert sich der Farbstoffabbau bis hin zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Wird der Phasenkontakt über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten, steigt die Effizienz des Umsatzes. Bei gleicher Zusammensetzung der Dispersion wird die Farbstofflösung wesentlich stärker entfärbt, wenn das Gas/Flüssig-System als ein fließendes Zweiphasenmedium durch ein Rohr transportiert wird, bevor die Reaktion am Auslass durch die Separation der Phasen beendet wird. Eine massive Effizienzsteigerung tritt auf, wenn die Zugabe einer geringen Menge eines Tensides die Koaleszenzneigung des Mediums stark herabsetzt. Bei ansonsten gleicher Zusammensetzung ist ein vollständiger Abbau des Farbstoffes durch den verzögerten Zerfall des Schaumes bei einem mehrfach geringeren Bedarf ozonhaltigen Gases zu beobachten. Wie auch im Falle der tensidfreien Lösung bedingt die Führung des Reaktionsmediums durch ein Reaktionsrohr eine weitere Steigerung der Abbaueffizienz.

In strömenden Schäumen führt der Auftrieb dazu, dass in einem horizontalen Rohr sich die unterschichtet fließende Flüssigkeit weitgehend ohne Kontakt mit der Gasphase bewegt, wodurch der Massenaustausch zwischen den Phasen, welcher sich auf die Gasblasenumgebung beschränkt, eingeschränkt ist und lediglich in der Flüssigkeit zwischen den Blasen und an der Schaumgrenze stattfinden kann. Die restliche Flüssigkeit unterfließt die Gasblasen, ohne dass die chemische Reaktion stattfinden kann. In einem vertikal orientierten Rohr ändert der Auftrieb die relative Geschwindigkeit der dispergierten Phasen, indem die Gasphase eine Aufwärtsbeschleunigung erfährt. Für einen abwärts fließenden Schaum bedeutet dies, dass die Gasblasen sich dem Strom der Flüssigkeit entgegensetzen, wobei sie von dieser umspült werden. In einem aufwärts fließenden Schaum hingegen steigt die Gasphase schneller auf als die Flüssigkeit, wodurch sich zum einen die Verweilzeit des Gases in der Flüssigkeit verkürzt, andererseits aber ebenfalls eine effektive Umspülung der Blasen ermöglicht wird.

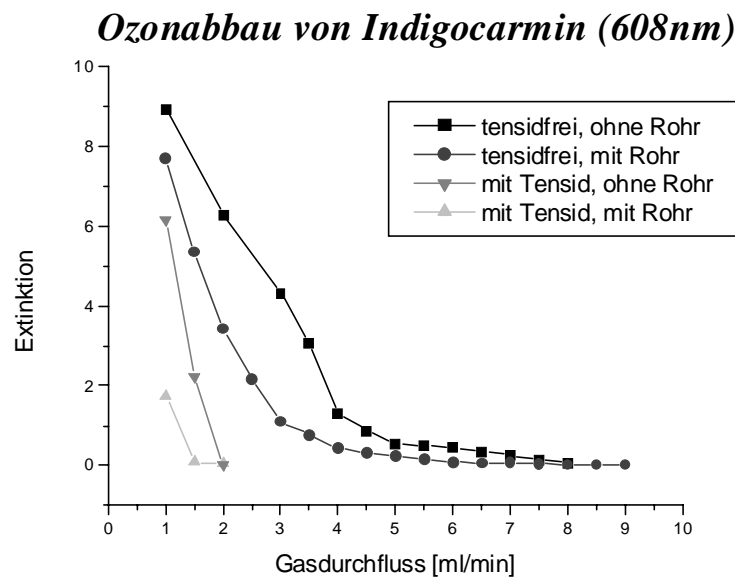
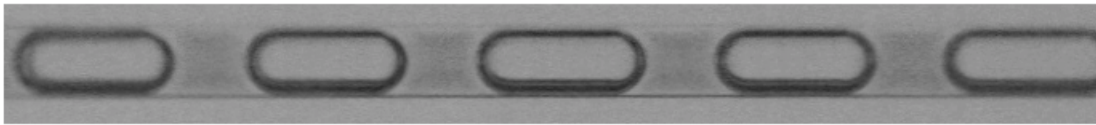


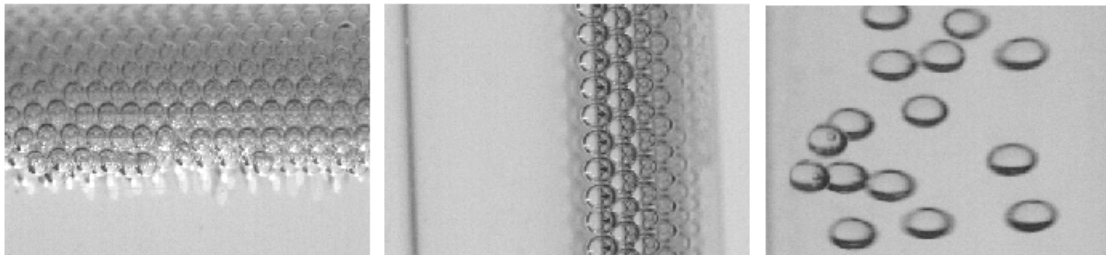
Abbildung 3.2.2.2–3: An der Geschwindigkeit, dem Umsatz sowie dem Ablauf chemischer Zweiphasenreaktionen in Schäumen ist die Effizienz des Phasentransfers beteiligter Komponenten maßgeblich beteiligt. Der Kontakt zwischen den Phasen sollte möglichst lange aufrechterhalten bleiben, um einen effektiven Stoffaustausch zu ermöglichen. Als Maß für die Effizienz des Transportes kann die Abbaumenge eines Farbstoffes herangezogen werden, die durch die Verfahrensführung erreichbar ist. Unter verschiedenen Bedingungen wurden ozonhaltige Schäume aus monodispersen Blasen erzeugt, die z. T. mit einem Tensid stabilisiert über die kurze Distanz des Mischerauslasses transportiert oder über die Verweildauer in einem ca. 15 cm langen Rohr dem Phasenaustausch zur Verfügung standen. Ohne Koaleszenzstabilisation zerfallen bzw. vereinigen sich die Kleinblasen schnell, so dass ein Großteil des beinhaltenden Ozons für die Reaktion ungenutzt entweicht. Der längere Phasenkontakt erhöht insgesamt die Effizienz des Farbstoffabbaus, wenn auch durch die Vereinigung zu Großblasen in den tensidfreien Experimenten mit vergleichsweise geringerem Ausmaß, sodass der längere Zeitbedarf für die Phasenseparation der tensidhaltigen Lösung die Wirkung der wesentlich längeren Verweilzeit übersteigt.

Vor diesem Hintergrund sind folgende Experimente zu interpretieren, bei denen monodisperse Gasblasen mit dem Kapillarmischer in einen kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom eingetragen wurden. Die Strömungsführung der identisch hergestellten Dispersionen wirkt sich entscheidend auf die Effektivität des Farbstoffaufbaus aus. Wie in Abbildung 3.2.2.2–5 zu erkennen ist, wird die horizontal fließende Dispersion deutlich weniger entfärbt als die vertikal strömenden Reaktionsmedien. Dies liegt zweifelsohne an der unterschichtet ausfließenden Flüssigkeit, die sich im Rohr ohne Kontakt zur Gasphase der chemischen Reaktion weitgehend entzieht. Erst wenn der Gasgehalt in der Dispersion weiter ansteigt, wird ein vollständiger Umsatz erreicht. Dies liegt zum einen daran, dass die Dicke der unterfließenden Schicht sinkt und gleichzeitig der Eintrag an reaktivem Ozon ausreicht, um auch bei einer ineffektiv geführten Reaktion zum vollständigen Reaktionsumsatz zu erreichen. Insbesondere gelöstes Gas aus anderen, bereits entfärbten Flüssigkeitskompartimenten kann bei einer Vermischung der flüssigen Phase auch nachträglich noch Teile der Lösung entfärben.

Reaktionen an verschiedenen Orten und Orientierungen der Strömung



Reaktion im Taylorregime im Mischerauslass



a) horizontaler Fluss

b) vertikal abwärts gerichtet

c) Aufwärtsströmung

Abbildung 3.2.2.2 – 4: Chemische Reaktionen in monodispersen Blasensystemen können trotz identischer Methode zur Erzeugung unter verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen ablaufen. Der Phasentransfer und die chemische Umsetzung starten mit dem Zeitpunkt des Phasenkontaktes und im Auslasskanal des Mixers (Anm. obwohl die Verweilzeit dort Bruchteile einer Sekunde beträgt). Die obere Aufnahme zeigt die Entfärbung der Farbstofflösung im Mischerauslass bei kurzzeitigem Stoppen des Flusses. Am Mischerauslass können die gebildeten Blasen zerstört werden oder – wie in den unteren Aufnahmen gezeigt – koaleszenzstabilisiert in verschiedener Orientierung einen Reaktionskanal durchlaufen. Je nach dessen Orientierung unterscheiden sich die mittleren Transportgeschwindigkeiten und die Verweilzeiten der Phasen und es entstehen z. B. aufschwimmende Schäume, am Rand ablaufende Blasen mit einem gashaltigen Kern oder Systeme mit in der Flüssigkeit aufsteigenden Blasen. Ein Optimum mit gleicher Phasengeschwindigkeit und Verweilzeit im Reaktionsrohr bieten struktursteife Schäume, die aufgrund ihres hohen Gasgehaltes den Raum komplett ausfüllen und nicht von ablaufender Flüssigkeit unterschichtet werden können.

Der Vergleich zwischen aufwärts und abwärts strömenden Dispersionen zeigt (vgl. Abbildung 3.2.2 – 5), dass die aufwärts orientierte Strömungsführung, wie sie der Situation in einer Blasensäule entspricht, die größte Effizienz im Farbstoffabbau aufweist. Dies liegt u. a. daran, dass die Kontaktzeit zwischen Gas und Flüssigkeit größer ist als im Falle der abwärts fließenden Dispersion. Weiterhin ist die Austauschfläche der Phasen im Falle der Aufwärtsströmung meist größer, wenn nämlich die schnell an der Rohrwand abfließende Flüssigkeit im Rohrzentrum eine durch Koaleszenz entstandene, kontinuierliche Gasphase hinterlässt, und somit eine Situation herstellt, die der eines Fallfilmreaktors entspricht.

Aus diesen Ergebnissen muss geschlossen werden, dass die Reaktionsführung in einem Schaum voraussetzt, dass der Gasgehalt in einem makroskopischen Rohr genügend groß sein muss, um eine gravitationsbedingte Separation der Phasen zu verhindern. Außerdem muss der Schaum genügend koaleszenzstabil sein, um ohne Zerfall das gesamte Reaktionsrohr zu durchqueren. Für die Vermessung des Reaktionsergebnisses ist es vorteilhaft, wenn der Schaum im Anschluss schnell zerfällt, um durch eine rasche Phasenseparation den weiteren Stoffübergang zwischen den Phasen rasch abzubrechen.

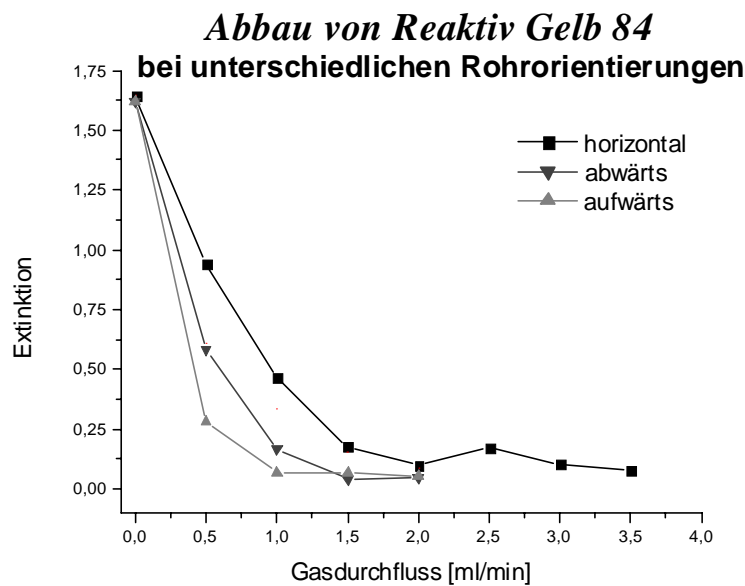


Abbildung 3.2.2.2–5: Der Vergleich der ausgezeichneten Situationen für verschiedene Orientierungen des Reaktionsrohres, wie sie in Abbildung 3.2.2.2–4 dargestellt sind, zeigt, dass unter gleichen Bedingungen der initialen Phasenkontaktierung im Kapillarmischer die Effizienz des Farbstoffabbaus vom Strömungsregime im Reaktionsrohr abhängig ist. Am ungünstigsten stellt sich die Situation mit unterschichtet fließender Flüssigkeit dar, da der Kontakt der Phasen über die Verweilzeit nur eingeschränkt aufrechterhalten wird. Das Abfließen der Flüssigkeit am Rand des abwärts orientierten Rohres erweist sich als effizienter durch den engen Kontakt mit der Gasphase, den die ausschließlich dünnen Flüssigkeitsschichten ermöglichen. Die besten Abbauergebnisse werden im aufwärts gerichteten Reaktionsrohr (Anm. der Situation einer kontinuierlich befüllten Blasensäule) erreicht. Der im Vergleich schnellere Aufstieg der Gasblasen in der Flüssigkeit ermöglicht einen intensiven Stoffaustausch durch die Umspülung der Blasen und die Durchmischung der flüssigen Phase.

Eine Umspülung der Blasen in der Flüssigkeit (vgl. Abbildung 3.2.2.6-1) führt nur zu einer Effizienzsteigerung des Massentransfers zwischen den Phasen, wenn die Schichtdicke der Flüssigkeitslamellen groß ist. Diese Situation ist in einem gasreichen Schaum nicht gegeben. Die Fixierung der Flüssigkeit in den Blasenzwischenräumen verringert im Gegenzug die axiale und laterale Durchmischung der flüssigen Phase und schafft so einen lokalisierten Phasenkontakt zwischen Gas und Flüssigkeit. Hier finden die Stofftransportprozesse im gesamten flüssigen Medium, d. h. in den lamellaren Schichten, vorwiegend auf Grundlage von Diffusion statt. Das fließende, reaktive Medium liefert durch die Entkopplung von Turbulenz und weiteren hydrodynamischen Prozessen optimale Voraussetzungen für eine simple Charakterisierung des Systems.

3.2.2.3 Modellierung unterschiedlicher Reaktionsführung

Oft werden in der chemischen Verfahrenstechnik unterschiedliche Reaktortypen verwendet, um im Hinblick auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten, Umsätze und Selektivitäten den Ablauf chemischer Reaktion zu optimieren. Anhand einer sehr vereinfachten Modellrechnung soll dargelegt werden, inwiefern durch die Reaktionsführung in einem Schaum Vorteile gegenüber anderen Gas/Flüssigsystemen zu erwarten sind.

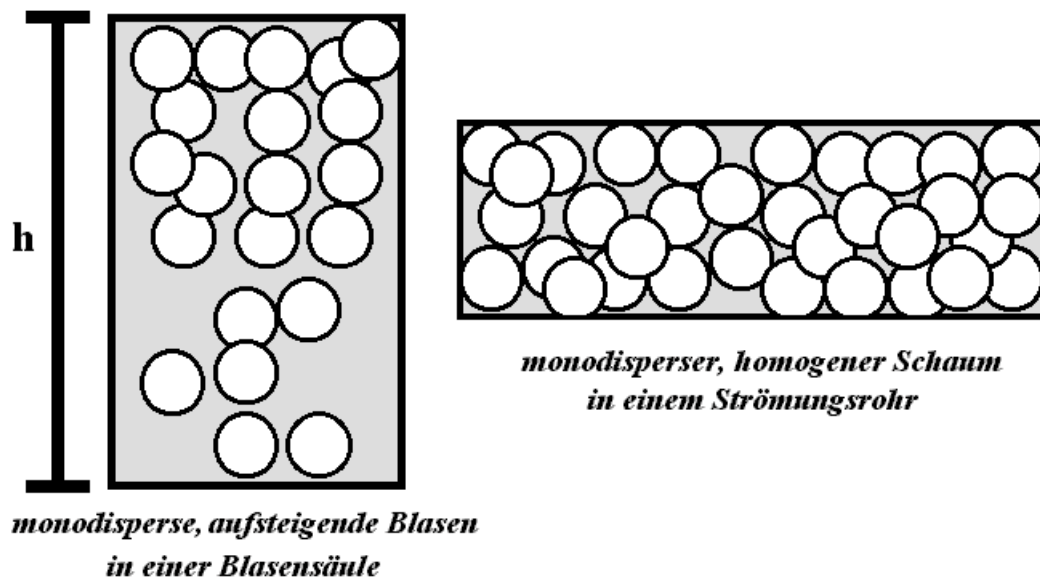
Als Fallbeispiel zur Veranschaulichung wird die Ozonierung einer organischen Verbindung unter Weiterreaktion der Reaktionsprodukte mit weiterem Ozon zu den letztendlichen Endprodukten herangezogen. In Abschnitt 3.1.3.4.6 wurde beschrieben, dass es aufgrund der hohen Kosten für die Herstellung von Ozon gewünscht ist, dieses Oxidationsmittel möglichst effektiv für die primäre Oxidation des beinhaltenen Schadstoffes in einem Abwasser zu ver-

wenden. Der weitere Abbau der Reaktionsprodukte kann anschließend preisgünstiger durch nachgeschaltete (z. B. biologische) Verfahren erreicht werden.

Vor diesem Hintergrund sei eine chemische Reaktion betrachtet, bei der eine Komponente der flüssigen Lösung mit einer reaktiven Spezies aus der Gasphase reagiert und der eine konkurrierende Folgereaktion nachgeschaltet ist, die unter Verbrauch derselben Spezies aus der Gasphase abläuft. Modellhaft sollen an dieser Stelle zwei Arten der Reaktionsführung beschrieben werden, zum einen die klassische Methode der kontinuierlichen Begasung einer stehenden Flüssigkeit in einer Blasensäule, zum anderen die chemische Reaktion in einem Schaum.

In einer Blasensäule wird die benötigte Menge an Gas in Form von Gasblasen über einen gewissen Zeitraum hinweg in eine vorgelegte Flüssigkeit dispergiert, die über den gesamten Reaktionszeitraum mehr oder weniger gut durchmischt wird. Die Verweilzeit der einzelnen Gasblasen im Kontakt mit der flüssigen Phase hängen über die Geschwindigkeit des Blasenauftriebs mit der Höhe der Flüssigkeitssäule zusammen. In folgenden sei (sehr optimistisch) davon ausgegangen, dass die gesamte Menge der reaktiven Gaskomponente in die flüssige Phase übergeht und dort verlustfrei der Reaktion zur Verfügung steht.

hydrodynamische Situationen monodisperser Zweiphasendispersionen



Zeichnung 3. 2. 2. 3 – 1: Die Modellierung von Zweiphasenreaktionen in Dispersionen ist ein sehr aufwendiges Vorhaben, da wegen der Kopplung sämtlicher Stofftransportprozesse mit dem Strömungsgeschehen viele hydrodynamische Details berücksichtigt werden müssen. Eine deutliche Vereinfachung stellen Systeme monodisperser Blasen dar, da viele Näherungen begründet getroffen werden können. Die schematische Darstellung zeigt zwei exemplarische Situationen monodisperser Blasensysteme. Ein durch seinen hohen Volumenanteil raumausfüllender, in einem Rohr eingeschlossener Schaum durchströmt mit homogener Phasenverteilung ein Strömungsrohr, während Blasen in einer Blasensäule durch ihren Aufstieg und das Entweichen von Gas an der Oberfläche ein vertikales Profil der Gasverteilung in der Flüssigkeit etablieren.

In einem fließenden Schaum wird, wenn sich die flüssige und gasförmige Phase mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, ein einmal hergestellter Phasenkontakt aufrechterhalten. Solange die Relativgeschwindigkeit beider Phasen gering bleibt, ist die Rückvermischung im System klein. Das bedeutet, dass trotz der translatorischen Bewegung des Mediums angenommen werden kann, dass die Reaktion kompartimentweise durch vielfaches Vereinigen kleiner Gas- und Flüssigkeitskompartimente mit der durch die Schaumstabilität gegebenen Verweil- und Kontaktzeit abläuft.

Für die Modellierung der Gas/Flüssig- Reaktion wird eine irreversible Reaktion erster Ordnung angenommen, die unter isothermen Bedingungen ausschließlich in der Flüssigkeit abläuft. Der Massentransfer aus der Gasphase über die Phasengrenze verlaufe dabei widerstandsfrei. Diese Annahme rechtfertigt sich aus der Tatsache, dass der Transportwiderstand in der Flüssigkeit (z. B. bei der Ammoniakabsorption) etwa 100- bis 1.000- fach größer als die übrigen Momente der Transportwiderstände ist [Terakasa et al. 2002].

Die Modellierung eines kompetitiv konsekutiven Reaktionssystems, bei dem das Produkt des ersten Reaktionsschrittes in einer nachgeschalteten Reaktion unter Verbrauch weiteren Eduktes (aus der Gasphase) abläuft [Roessler et al. 2001], soll für verschiedene Reaktortypen exemplarisch darstellen, wie die Art der Reaktionsführung bei gleichem Edukteinsatz die Produktverteilung variieren kann. Betrachtet werden soll der Fall eines kontinuierlich strömenden Schaumes als Zweiphasenströmung von Gasblasen mit einer Flüssigkeit im Vergleich mit der Situation in einer Blasensäule.

Für den Fall der Blasensäule wird angesetzt, dass die Blasen einzeln nacheinander zugegeben werden, die reaktive Spezies in die flüssige Phase übertritt und im gesamten Reaktorvolumen abreagiert. Für die Situation in einem reagierenden Schaum wird hingegen vereinfachend vorgegeben, dass die übertretende Spezies aus jeder einzelnen Blase in der jeweils eigenen (d. h. nicht überlappenden) Flüssigkeitsumgebung umgesetzt wird, wodurch nacheinander eine Anzahl identischer Kompartimente aus dem Reaktionsrohr austreten, deren Inhalt sich zur Bilanzierung additiv verhält. Zum Vergleich der beiden unterschiedlichen Situationen werden die Ausgangskonzentrationen, die Eduktmengen, die Blasenanzahl und die jeweilige Reaktionszeit identisch angesetzt.

Stark vereinfachend wird für beide Fällen angenommen, dass die flüssige Phase zu jedem Zeitpunkt ideal durchmischt sei und dass der Phasentransfer der reaktiven Spezies aus der Gasphase verlustfrei und extrem schnell abläuft. Für die vorgestellten Modellrechnungen wurde (Anm. aus Gründen des Rechenaufwandes) die Kinetik der konkurrierenden Reaktionskette in 1.000 Zeitschritten mit jeweils 100 zugeführten Elementen (d. h. Blasen) berechnet, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Folgereaktion im Falle der in Abbildung 3. 2. 2. 3 – 1 gezeigten Rechnung mit einer halb so hoher Geschwindigkeitskonstante angesetzt wurde.

In Abbildung 3. 2. 2. 3 – 1 ist zu erkennen, dass im Falle der Blasensäule sich die Konzentrationen aller beteiligten Spezies im Reaktor während der kontinuierlichen Gaszufuhr zeitlich ständig ändern. Ein Reaktionsrohr hingegen, wo die Reaktion in einem fließenden Schaum stattfindet, bedingt einen gleichmäßigen Ausstoß partiell umgesetzter Reaktionslösung aus der Umgebung der das Rohr durchströmenden Gasblasen. Im Zeitverlauf wächst hier lediglich die Menge der Flüssigkeit an, die mit festen Konzentrationsverhältnissen das Ende des Rohres verlässt.

Die Berechnung der Reaktionsumsätze bei gleichen Ausgangskonzentrationen und Nettostoffmengen für beide Arten der Reaktionsführung bringt zutage, dass – trotz gleicher Eduktmengen und der Annahme optimaler Stofftransporteffizienz – ein unterschiedliches Reaktionsergebnis resultiert. Die gewählten Reaktionsbedingungen führen dazu, dass im Falle des kontinuierlich strömenden Schaumes die nach vollständigem Verbrauch des limitierenden Eduktes erhältliche Stoffmenge des intermediären Zwischenproduktes wesentlich höher ist, als die des Endproduktes. Hingegen entsteht bei der Reaktionsführung in einer (optimal durchmischten) Blasensäule bevorzugt das Endprodukt, wobei die Konzentration des Zwischenproduktes zunächst ein Maximum durchläuft und später wieder sinkt, da wegen der Abnahme des Primäreduktes mehr abgebaut wird als entsteht.

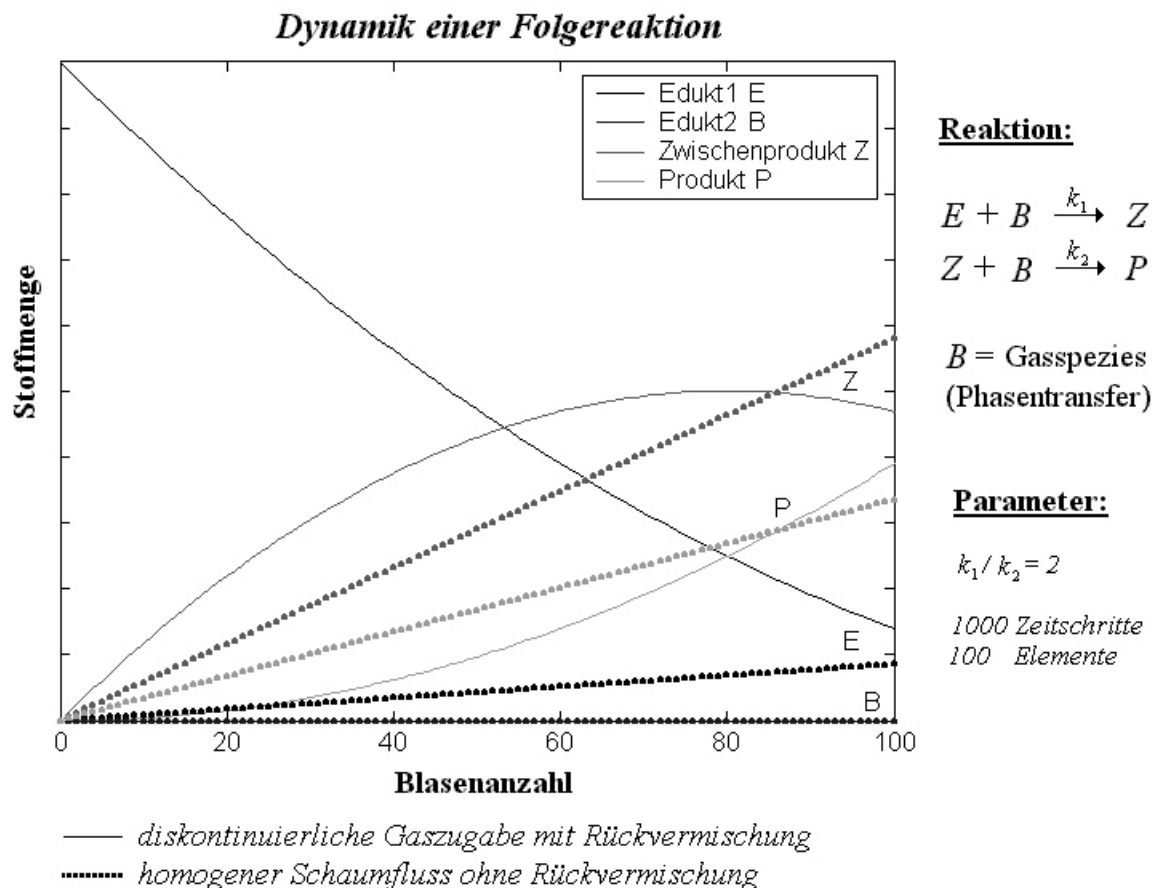


Abbildung 3.2.2.3 – 1: Die stark vereinfachende Modellrechnung für eine Anzahl von Einzelblasen unter den in Zeichnung 3.2.2.3 – 1 dargestellten Situationen zeigt, dass die Produktverteilung einer Zweistufenreaktion, die unter Mangel an reaktiver Komponente aus der Gasphase abläuft, trotz identischer Eduktmengen durch die unterschiedlicher Charakteristik der Reaktionsführung abweichende Resultate ergibt. Während modellhaft im Strömungrohr für jede Blasenumgebung identische Bedingungen herrschen und folglich gleiche Produktverteilungen entstehen, welche mit der Blasenanzahl zu einem linearen Anstieg der Produktmengen führen, ändern sich in der Blasen säule für jede neue Blase die Konzentrationsbedingungen im Reaktor. Nach Zugabe gleicher Mengen der reaktiven Spezies aus der Gasphase zeigt sich, dass durch die Reaktionsführung im Schaum größere Konzentrationen des Zwischenprodukt verbleiben, während durch die Blasen säule eine rasche Weiterreaktion zum Endprodukt gefördert wird. Je nach verfahrenstechnischer Prozessführung lassen sich durch gleiche Ausgangsmengen unterschiedliche Ausbeuten des Zwischenproduktes bzw. des Endproduktes erzielen.

Für den Fall des Erreichens eines vollständigen Umsatzes durch eine überschüssige Zugabe der reaktiven Spezies aus der Gasphase wird natürlich in beiden Fällen der Reaktionsführung das Primäredukt vollständig zum finalen Produkt abreagieren.

Für technische Fragestellungen ist jedoch in vielen Fällen das Ergebnis eines partiellen Umsatzes, bei dem vorwiegend ein Zwischenprodukt gebildet wurde, von größerem Interesse, insbesondere da die verwertbare Menge an Gas oft limitierend wirkt und auch die Phasenkontaktzeit meist der Effizienz des Stofftransportes unterliegt. Letzteres gilt in verschärfter Weise für die Reaktionsführung in einer Blasen säule, da die Verweilzeit über die Dauer des Blasen aufstieges mit der Reaktorhöhe verknüpft ist. Im Falle der Verwendung eines fließenden Schaumes als Reaktionsmediums gibt hingegen die Persistenzdauer des dispersen Mediums den Zeitrahmen des effektiven Phasenkontaktes vor.

3. 2. 2. 4 Reaktions- Diffusions- Geschehen mit Phasentransfer

Die derzeit gängigen Modellvorstellungen zur Reaktion an Gas/Flüssig- Grenzflächen sind in (Abschnitt 2. 5. 6) vorgestellt worden. Sie basieren stets auf der Annahme des Durchtrittes der gasförmigen reaktiven Spezies in die Flüssigkeit, dem weiteren Eindringen in die Flüssigkeit und der dortigen Abreaktion mit den Reaktionspartnern in der flüssigen Phase. Auch wenn einzelne Aspekte des Stofftransportes in der Grenzflächenumgebung aus aktuellen Erkenntnissen der Forschung [Hauser 2004] zumindest hinterfragt werden müssen, genügen diese Ansätze meist einer vereinfachenden Beschreibung der tatsächlichen ablaufenden Prozesse.

Für die Führung einer Gas/Flüssig- Reaktion in einem Schaum muss berücksichtigt werden, dass die relative Stoffmenge der reaktiven Spezies mit dem Abschluss des Dispersionsprozesses festgelegt ist. Da die Stoffmengenichte in einer Gasphase im Vergleich zur Flüssigkeit wegen des Zustandes der Aggregation überschlagsmäßig etwa tausendfach geringer ist, wird der maximal erreichbare Stoffumsatz einer Gas/Flüssig- Reaktion in einem einmalig dispergierten System vornehmlich durch den Gasgehalt limitiert. Selbst bei einer vollständigen Verwertung sämtlicher Moleküle der Gasphase ist der Umsatz einer Reaktion mit einer äquimolaren Stöchiometrie auf eine maximale Stoffmengenkonzentration in der Flüssigkeit von etwa einem Promille beschränkt. In vielen Fällen, wie auch bei der Ozonierung von Zusätzen in wässrigen Lösungen, reagiert oft nicht die gesamte gasförmige Phase ab, sondern nur ein Teil, da nur bestimmte Komponenten aus der Gasphase als Edukte an der Reaktion beteiligt sind.

Aus dieser Gegebenheit resultiert die Notwendigkeit als Reaktionssystem für chemische Zweiphasenreaktionen möglichst gasreiche Schäume mit einer hohen Konzentration der reaktiven Spezies in der Gasphase und gering konzentrierte flüssige Lösungen zu verwenden.

Als geeignetes Modellsystem erwies sich die Ozonierung von Farbstofflösungen, da Produkte und Edukte auch noch in großer Verdünnung spektrometrisch gut zu erfassen sind und Ozon mit Konzentrationen um 10 %wt/wt im Sauerstoffstrom zum Aufschäumen verwendet werden kann. Insbesondere die Entfärbung von Farbstofflösungen in einer dünnen Schicht, d. h. in einer schmalen Küvette, in die ozonhaltiges Gas eingeleitet werden konnte, lieferte eine Vielzahl interessanter Ergebnisse. Die photographische Aufnahme des durchtretenden Lichtes einer homogenen Rückbeleuchtung entspricht im Strahlenverlauf einer orts aufgelösten Transmissionsmessung (vgl. 3. 1. 5. 6 – 1). Auf diese Weise können Einblicke in das raumzeitliche Reaktionsgeschehen ermöglicht werden. Besonders geeignet für diese Art von Experimenten sind in einem breiten Bereich stark absorbierende Farbstoffe, da die Lichtintensität aller durch die Kamera erfassbaren Wellenlängenbereiche abgeschwächt wird. Bei derartigen Farbstoffen müssen keine speziell (auf den Farbstoff) abgestimmten Filter verwendet werden und bei gleicher Empfindlichkeit des Kamerachips kann bei einer geringeren Lichtintensität ein breiter Spektralbereich der Lichtquelle eingestrahlt werden, um mit deutlich geringerem Aufwand kontrastreiche Bilder zu ermöglichen.

Für die quantitative Analyse der Reaktionskinetik durch die Konzentrationsbestimmung mit einem Spektralphotometer eignen sich hingegen Farbstoffe mit einer starken, aber möglichst ausgeprägt schmalen Absorptionsbande, um eventuelle Überlagerungen mit benachbarten Banden zu minimieren. Diese Anforderungen erfüllen Brillantfarbstoffe, wobei sich der Wellenlängenbereich gelber und blauer Farbstoffe als besonders günstig erwiesen hat, da die Reaktionsprodukte des Farbstoffabbaus sowie wässrig gelöstes Ozon im ultravioletten Bereich stark absorbieren und die breit auslaufenden Absorptionsbanden Messungen im kurzwelligen Spektralbereich des sichtbaren Lichts ungünstig überlagern können. Gut geeignet für kinetische Messungen wären darüber hinaus Farbstoffe mit zwei oder mehreren Absorptionsbanden in einem Molekül [Ince et al. 2001], die unterschiedlichen Funktionalitäten zuzuordnen sind, da auf diese Weise Selektivitäten der Reaktion zu bestimmen wären.

UV-Vis- Spektren beim Abbau von Reactive Black 5

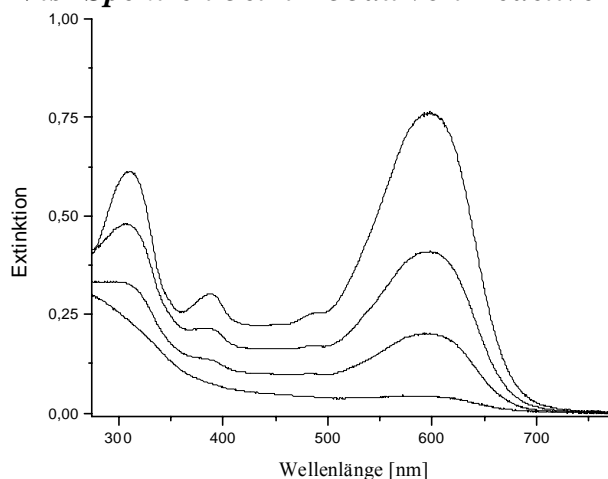
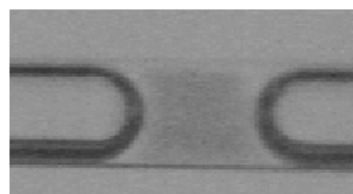
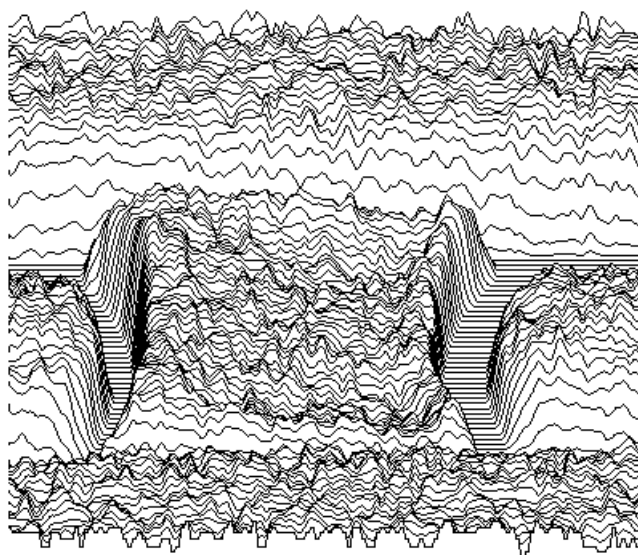


Abbildung 3.2.2.4–1: Die Abbildung zeigt UV/Vis- Spektren der Lösung des violett-schwarzen Farbstoffes Reactive Black 5 in verschiedenen Stadien des Abbaus durch Ozon. Wie zu erkennen absorbiert Reactive Black 5 über den gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichtes, was die Verwendung dieses Farbstoffes für die photographische Dokumentation interessant macht, da auch ohne den Einsatz lichtabschwächender Filter kontrastreiche Aufnahmen gewonnen werden können. Darüber hinaus zeigt das Spektrum mehrere lokale Maxima der Absorption, die unterschiedlichen funktionellen Gruppen im Molekül zuzuschreiben sind, welche beim Abbau durch Ozon mit unterschiedlicher Affinität angegriffen werden [Ince et al. 2001].

Mit Hilfe des optischen Aufbaus, welcher in Abschnitt 3.1.5.6 vorgestellt wurde, kann der räumliche Konzentrationsverlauf eines Farbstoffes in einer Lösung in ein Graustufenprofil einer photographischen Aufnahme überführt werden, das anschließend mit den Methoden der Bildbearbeitung und Bildanalyse (Anm. auch rechnerunterstützt) ausgewertet werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, den Verlauf und Fortschritt einer chemischen Umsetzung mit der absorbierenden Substanz mit räumlicher Auflösung zu beobachten und zu dokumentieren.

Graustufenprofil reagierender Grenzflächenregionen



Originalaufnahme

Graustufenprofil

Abbildung 3.2.2.4–2: Das Graustufenprofil von photographischen Aufnahmen des Abbaus von Farbstoffen gibt Information zu den räumlichen Konzentrationsverhältnissen zum Zeitpunkt der Aufnahme. Die zeitaufgelöste Dokumentation durch eine Kamera visualisiert den Ablauf der chemischen Reaktion, indem sie eine raumzeitliche Erfassung des Eduktverbrauches ermöglicht. Grundvoraussetzung für entsprechende Aufnahmen ist die sorgfältige Abstimmung von Kameratechnik und Beleuchtungskomponenten.

Wird beispielsweise eine ruhende Farbstofflösung von einem ozonhaltigem Gas überströmt, so tritt Ozon durch die Phasengrenze in die Lösung ein und reagiert dort sehr rasch mit den Farbstoffmolekülen seiner Umgebung. Dabei wird Farbstofflösung von der Phasengrenze ausgehend entfärbt. Via Diffusion rücken weitere Ozonmoleküle nach und eine zunächst rasch voranschreitende Reaktionsfront dringt in die Farbstofflösung ein und verharrt schließlich bei einer Eindringtiefe von weniger als einem Millimeter (vgl. Abbildung 3.2.2.4–3). Die bisherig scharfe Reaktionsfront beginnt sich schließlich sehr langsam diffus aufzuweichen und ist nach einiger Zeit aufgrund des kontinuierlichen Verlaufs der Farbstofftönung in die Kernphase der Farbstofflösung nicht mehr lokalisierbar.

Die Charakteristik dieser Frontausbreitung und des Frontstillstandes ist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass Ozon in der wässrigen Lösung nicht nur mit den Farbstoffmolekülen sondern auch mit Reaktionsprodukten reagieren kann und sich schließlich mit einer Halbwertszeit von ca. 15 min selbst zersetzt. Durch diese Abbaureaktionen der reaktiven Spezies aus der Gasphase in der Randschicht wird die maximale Eindringtiefe in die Flüssigkeit beschränkt, während nun aus der Kernflüssigkeit wesentlich langsamer größere Farbstoffmoleküle wieder in den Randschichtbereich hineindiffundieren und den Rand der Front „verwischen“.

Vordringen einer Reaktionsfront in eine Farbstofflösung

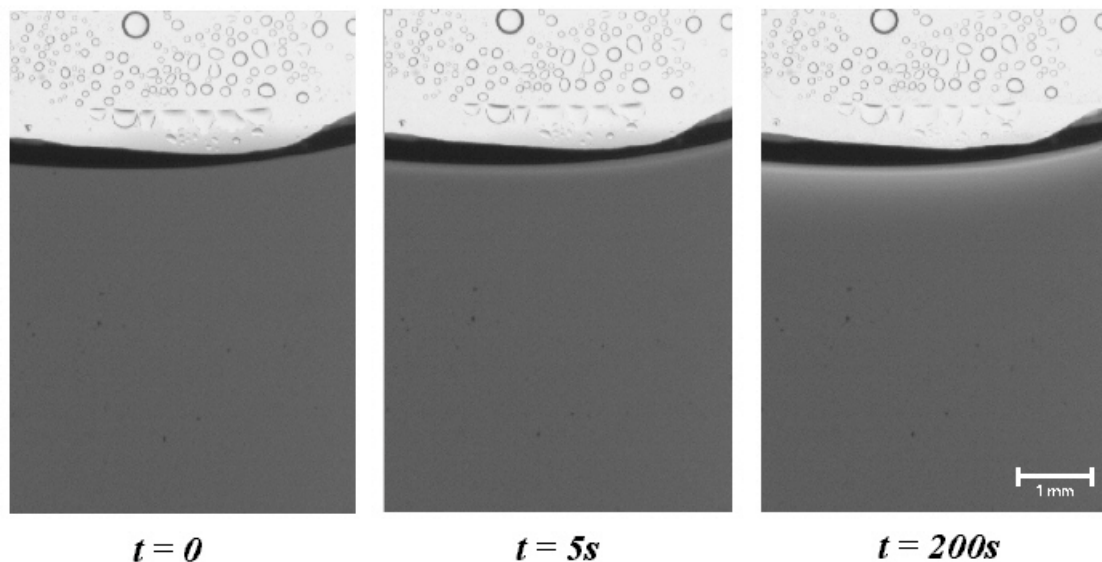


Abbildung 3.2.2.4–3: Die Abbildung zeigt die schmale Schicht einer Farbstofflösung in einer Küvette, deren Gasraum zum Zeitpunkt $t = 0$ mit ozonhaltigem Gas geflutet wird. Bereits einige Sekunden nach dem Start der Reaktion beginnt eine Reaktionsfront der Entfärbung von der Phasengrenze in der Flüssigkeit vorzudringen. Der Fortschritt der Frontausbreitung verlangsamt sich im zeitlichen Verlauf und kommt nach einigen Minuten offensichtlich zum Stillstand. Es ist anzunehmen, dass Phasentransfer, Diffusion und Zerfall des Ozons durch die langsamere Nachdiffusion des Farbstoffes aus dem Kernbereich der Flüssigkeit sich etwa die Waage halten. In der rechten Aufnahme der Abbildung deutet der sich kontinuierlich aufhellende Verlauf aus der Kernphase zur Reaktionsfront auf diese Charakteristik hin.

Eine sich in einer Flüssigkeit befindliche Gasblase enthält lediglich eine begrenzte Menge an reaktivem Ozon, wodurch die maximale Umsatzmenge in der Region um die einzelne Blase herum festgelegt wird. Folglich wird, im Gegensatz zur Situation einer Flüssigkeitsschicht im Kontakt mit einem Gasreservoir, wie sie oben beschrieben wurde, die Entfärbungszone des Ozons schmaler sein und das Voranschreiten der Reaktionsfront deutlich früher zum Stillstand kommen. Bereits innerhalb der ersten Sekunden nach dem Phasenkontakt ist die zu beobachtende Entfärbungsschicht in ihrer Maximalbreite ausgeprägt und bleibt bei ruhender

Lösung über einen längeren Zeitraum (Anm. mindestens 15 min) stabil, bis die Farbstoffrückdiffusion aus den Kernbereichen der Flüssigkeit beginnt, die Front diffus aufzulösen. In einer ruhenden Flüssigkeit bilden sich in einer fixierten Anordnung von Blasen, wenn eine Reaktion zwischen gelösten Spezies in der Flüssigkeit und Komponenten der Gasphase in der flüssigen Phase stattfindet, um die einzelnen Gasblasen Reaktionszonen aus, deren räumliche Struktur durch die Anordnung, die Größe und die Form der Gasblasen festgelegt wird. Auf diese simple Weise ist die räumliche Struktur der Reaktionszonen mit der Struktur der Dispersion, d. h. der räumlichen Aggregation der Gasblasen in der Flüssigkeit, korreliert.

gegenüberliegende Reaktionszonen

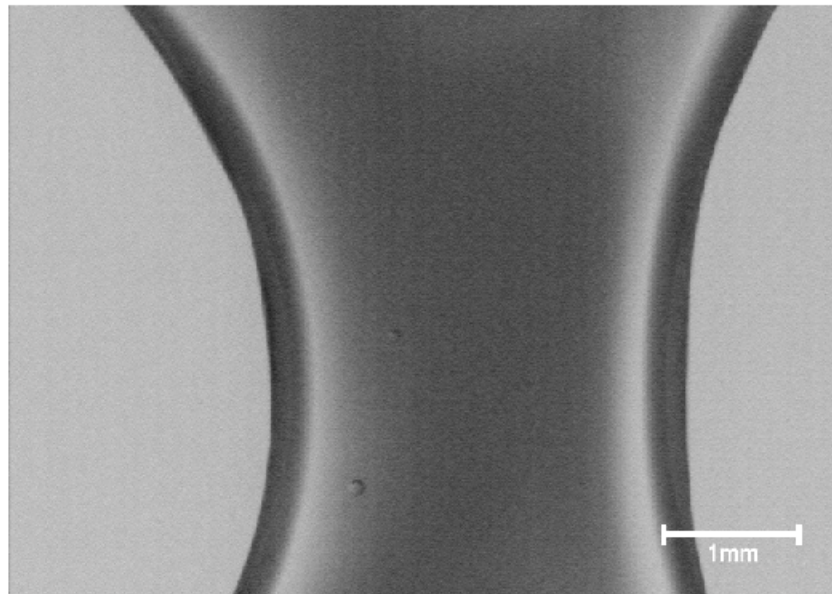


Abbildung 3.2.2.4–4: Im Gegensatz zur Situation in Abbildung 3.2.2.4–3, bei der ein kontinuierlicher Gasstrom die Ozonkonzentration über der Farbstofflösung aufrechterhält, ist der Gasgehalt in einem zeitlich stabilen System aus Blasen mit deren Ausbildung festgelegt und limitiert. Die Abbildung zeigt die Reaktionsfronten, die von zwei gegenüberliegenden Blasen ausgehen, in ihrer maximalen Ausbreitungstiefe. Es ist offensichtlich, dass mit geringerem Abstand der Blasen die Farbstofflösung hätte entfärbt werden können. Nach Verbrauch des Ozons aus der Gasphase beginnt sich die scharfe Front der Entfärbung durch Diffusionsausgleich des verbleibenden Farbstoffes langsam aufzulösen.

Eine stark inhomogene Verteilung der Gasblasen in der Lösung, z. B. durch Aufschwimmen des Schaumes und dessen Unterschichtung durch die Flüssigkeit führen dazu, dass trotz ausreichendem Angebot an reaktiven Spezies aus der Gasphase kein Umsatz mit Komponenten der flüssigen Phase in den Kernbereichen der kontinuierlichen Phase stattfinden kann, da die diffusiven Stofftransportprozesse lediglich kurzreichweitiger Natur sind.

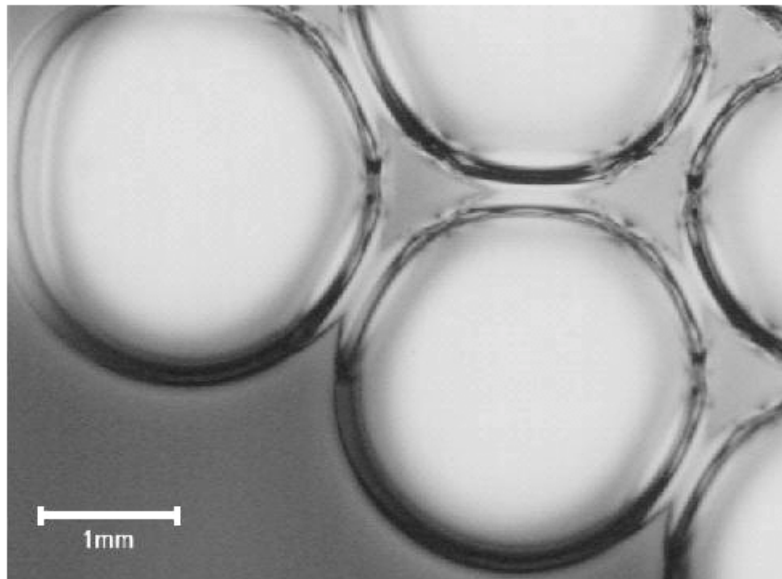
Reaktion in Zwischenräumen und am Blasenrand

Abbildung 3.2.2.4 – 5: Die Reaktionszone der Gas/Flüssig- Reaktion beim Farbstoffabbau von Ozon beschränkt sich auf die unmittelbare Umgebung der Phasengrenzen, da es sich bei der Zerstörung der chromophoren Gruppen um vergleichsweise schnelle Reaktionen handelt (vgl. Abschnitt 2.5.6.2). Der Abstand zur Phasengrenze im Inneren eines Schaumes ist in den Blasenzwischenräumen relativ gering, so dass bei genügender Ozonmenge ein vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Bereits in einiger Entfernung zur Schaumgrenze hingegen kann ohne konvektive Durchmischung des Systems kein Stoffaustausch zwischen den Phasen die chemische Reaktion einleiten, so dass die Farbstofflösung trotz genügender Eduktmengen in der Gasphase in diesen Bereichen nicht entfärbt werden kann (vgl. auch Abbildung 3.2.2.2 – 5).

Selbst in einer optimalen Packung von Gasblasen ist die chemische Reaktion nicht ortsunabhängig. Die Flüssigkeit füllt die Blasenzwischenräume und bildet eine zusammenhängende Struktur aus sehr dünnen Filamenten zwischen den Kontaktpunkten zweier Blasen und breiteren Flüssigkeitskanälen in den Zwischenbereichen mehrerer Blasen. Für monodisperse Systeme in hexagonaler Blasenpackung liegen die Bereiche mit maximaler Entfernung zu einer Phasengrenzfläche im Zentrum der trigonalen Plateau- Kanäle.

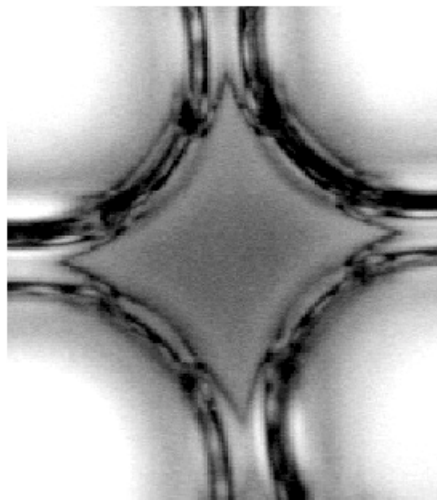
Reaktionszone in nicht-hexagonaler Positionierung

Abbildung 3.2.2.4 – 6: Die Gestalt der Reaktionszonen in einer fixierten Anordnung von Blasen wird durch die Positionierung der Blasen festgelegt. In einem kristallartig strukturierten Schaum (vgl. Abschnitt 3.2.1.9) sind dies im Falle monodisperser Schäume in der Regel hexagonal dichte Kugelpackungen. Für die maximale Entfernung von Flüssigkeitselementen zu den Phasengrenzen sind die Blasengrößen und die Effizienz der Blasenpackung maßgeblich. Die vorliegende Abbildung zeigt die Situation einer Reaktionszone im Zwischenraum einer kubischen Anordnung von Blasen.

Das gleichförmige und von der Blasenform weitgehend unabhängige Eindringen der Umsatzfront in die flüssige Phase lässt rückschließen, dass innerhalb der Gasphase eine sehr gute Durchmischung herrscht, während bei nicht konvektierender Lösung und ruhenden Blasen die Stofftransportprozesse diffusionskontrolliert ablaufen.

3. 2. 2. 5 Räumliche Modellierung des Reaktions- Diffusionssystems

Die klassische Kinetik berücksichtigt räumliche Gegebenheiten nicht, da sie den zeitlichen Verlauf chemischer Umsetzungen in Form entsprechender Differentialgleichungen ortsfrei beschreibt. Gas/Flüssig- Reaktionen mit Phasentransfer liegt jedoch stets eine Überlagerung des chemischen Reaktionsgeschehens mit Stofftransportprozessen innerhalb der beteiligten Kernphasen und über die Phasengrenze hinweg zugrunde. Erst die Kopplung kinetischer Gleichungen mit denen von Stofftransportprozessen, z. B. des Grenzflächendurchgangs und der Diffusion innerhalb der Kernphasen, ermöglicht eine räumliche Beschreibung des Reaktionsgeschehens.

Die (quasi-)zwei- oder dreidimensionale Situation von Stofftransport und Stoffumwandlungsprozessen in Zweiphasenmedien wurde in dieser Arbeit mit Hilfe eines einfachen Ansatzes für eine Diffusion- Reaktions- Kinetik durch ein auf *Matlab* basierendes Programm numerisch simuliert. Die notwendigen Koeffizienten, die Konzentrationen der beteiligten Spezies in der gasförmigen und flüssigen Phase, die räumliche Auflösung und die zu berechnende Zeitdauer können für die Modellierung – unter Berücksichtigung der Rechenkapazität und Berechnungsdauer – vor Programmstart variiert werden. Das in den Programmkern implementierte System aus Gleichungen repräsentiert für die Berechnungen die kinetischen Annahmen zum Stofftransport und Reaktionsablauf.

Für den einfachsten Fall wäre dies eine unidirektionale Reaktion erster Ordnung, bei der aus einer ideal durchmischten Gasphase lediglich eine reaktive Spezies ohne Transportwiderstand durch die Grenzfläche in die konvektionsfreie flüssige Phase. Alle Stofftransportprozesse in der Flüssigkeit sollen für das Modell durch molekulare Diffusion erfolgen und den Fickschen Gesetzen genügen. In der flüssigen Phase treffen die Reaktionspartner aus den verschiedenen Phasen aufeinander und reagieren ausschließlich dort gemäß der angesetzten Reaktionskinetik ab.

Aufgrund der Darlegungen zur Phasenmobilität in dicht gepackten, monodispersen Schäumen (siehe Abschnitt 2. 2. 3), soll an dieser Stelle eine Relativbewegung der Phasen (d. h. eine Umspülung der Blasen) ausgeschlossen werden. Auf Grundlage der Modellvorstellungen zur Filmtheorie wird weiterhin angenommen, dass die Gasphase zu jedem Zeitpunkt ideal durchmischt sei, während die flüssige Phase in den Phasenzwischenräumen stagniert und Stofftransportprozesse lediglich via Diffusion ablaufen. Der Stofftransport über die Phasengrenze, welcher sich auf eine Komponente der Gasphase beschränkt, werde ausschließlich auf Seite der Flüssigkeit transportlimitiert bzw. kann durch einen einzigen Stofftransportkoeffizienten beschrieben werden. Die Diffusion jeder einzelnen Spezies innerhalb der flüssigen Phase verlaufe jeweils unabhängig von anderen Komponenten. Alle betrachteten Prozesse sollen unter isothermen und isobaren Bedingungen stattfinden, so dass temperatur- und druckabhängige Parameter – z. B. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Diffusionskoeffizienten, Sättigungskonzentrationen usw. – tatsächlich als konstante Größen angesetzt werden können.

Mit diesen Annahmen ergibt sich für den Stofftransport in der flüssigen Phase für die aus der Gasphase übertretende Komponente sowie für die chemischen Spezies in der Flüssigkeit folgender Diffusionsansatz:

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i \cdot \nabla^2 [c_i(x, y, z)] \quad (\text{Gl. 3.2.2.5-1})$$

Im einfachsten Fall einer Gas/Flüssig- Reaktion reagiert eine Komponente aus der Gasphase mit ausschließlich einer Komponente aus der Flüssigkeit in einer irreversiblen Reaktion:



Der chemischen Reaktion, die dem Stofftransport überlagert ist, muss ein kinetischer Ansatz zugrunde gelegt werden, um die Reaktion mathematisch zu beschreiben. Wenn eine chemische Reaktion stattfindet, bedeutet dies für eine betrachtete Komponente einen Quell- oder Senkenterm, je nachdem, ob die Spezies i als Produkt oder als Edukt auftritt:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\nu_i}{|\nu_i|} k_{\text{Reaktion}} \cdot (c_{\text{Edukt1}})^{N_1} \cdot (c_{\text{Edukt2}})^{N_2} \quad (\text{Gl. 3.2.2.5-2})$$

An dieser Stelle werden willkürlich die Reaktionsordnungen N_i für die beteiligten Komponenten mit Eins gesetzt, was z. B. für den Fall der Ozonierung vieler Farbstoffe eine sinnvolle Näherung darstellt [Shu et al. 1995, Liakou et al. 1997, Arslan et al. 2000]. Daraus ergibt sich der einfache Reaktionsansatz:

$$\frac{dc_{\text{Edukt1/2}}}{dt} = -k_{\text{Reaktion}} \cdot (c_{\text{Edukt1}}) \cdot (c_{\text{Edukt2}}) \quad (\text{Gl. 3.2.2.5-3})$$

Die Aufstellung der Differentialgleichungen für den mit einer schnellen Reaktion überlagerten Stofftransport erfolgt in gewisser Analogie zu Analysen von Garg et al., welche die Ausbreitung von Reaktionsfronten in Seifenlamellen untersuchten [Garg et al. 2000]. Unter der Annahme eines reinen Diffusionsystemes ergibt sich für die Bilanzierung des Transportgeschehens beider Ausgangskomponenten folgender (Anm. dreidimensionaler) Ansatz:

$$\frac{dc_{\text{Edukt1/2}}}{dt} = D_{\text{Edukt1/2}} \nabla^2 c_{\text{Edukt1/2}}^{\text{Flüssigkeit}} = D_{\text{Edukt1/2}} \frac{d^2 c_{\text{Edukt1/2}}^{\text{Flüssigkeit}}}{d(R(x, y, z))^2} \quad (\text{Gl. 3.2.2.5-4})$$

Die chemische Reaktion soll ausschließlich in der flüssigen Phase stattfinden. Aufgrund der Massenerhaltung muss dann die in die Flüssigkeit eintretende Stoffmenge des Eduktes aus der Gasphase identisch mit der Stoffmenge der gasförmigen Spezies sein, welche die Gasphase verlässt. Damit gilt für die Stoffbilanz:

$$V_{\text{Blase}} \cdot \frac{dc_{\text{Edukt1}}^{\text{Gasphase}}}{dR(x, y, z)} = k_{\text{gesamt}} \cdot A_{\text{Austausch}} \cdot D_{\text{Edukt1}} \frac{dc_{\text{Edukt1}}^{\text{Grenzfläche}}}{dR(x, y, z)} \quad (\text{Gl. 3.2.2.5-5})$$

Die Modellierung des chemischen Reaktionsgeschehens in einer räumlich strukturierten Gas/Flüssig- Dispersion monodisperser Blasen, welche in einer starren, kristallartigen Formation vorliegen, stellt (neben trivialen Schichtsystemen) eines der einfachsten Systeme mit interner Struktur dar, welche auf Grundlage dieser Arbeit sogar experimentell zugänglich sind.

Die kristallartige Anordnung der Blasen in einer dichten Kugelpackung erzeugt Symmetrien und erlaubt für die Modellierung der untersuchten reaktiven Dispersion eine Zerlegung in repetitive Einheitszellen, bestehend jeweils aus einer Blase mit ihrer Umgebung. Für die Modellierung ist die räumliche Unterscheidung zwischen Gasraum, Flüssigkeitsgebiet und Phasengrenze wesentlich.

Die übliche Darstellung von Phasentransfermodellen ist eindimensional und berechnet Konzentrationsprofile im Abstand zur Phasengrenzfläche [Bauer et al. 1999]. Die Grenzflächenform spielt dabei in der Regel keine Rolle und üblicherweise stehen beide Seiten der Phasengrenze in einem Kontakt mit einem großen Reservoir fluider Kernphasen [van Swaaij et al.

1992]. Für die im Folgenden betrachteten Situationen müssen diese Randbedingungen aufgegeben werden. In einem Schaum ist die Menge aller Komponenten festgelegt und das hohe Verhältnis von Oberfläche zum Volumen sowie der hohe Gasgehalt und die geringen Flüssigkeitsmengen und -schichtdicken sind dafür verantwortlich, dass sich an allen Orten der Dispersion die Konzentrationsverhältnisse ständig ändern. Entsprechend muss die räumliche Modellierung des Reaktionsgeschehens an diese Situation angepasst werden. Die in die Flüssigkeit vordringende Reaktionsfront einer schnellen Reaktion erreicht durch den stetigen Abfall der Eduktkonzentrationen kaum eine stationäre Position. Für den Fall, dass das Edukt in der flüssigen Phase im Überschuss vorliegt, beginnt mit dem langsamen Versiegen des Nachstromes der reaktiven Spezies aus der Gasphase, die Reaktionsfront nach dem Erreichen einer maximalen Eindringtiefe sich an die Phasengrenze zurückzulegen. Sobald einer der beiden Reaktanden vollständig verbraucht worden ist, wandelt sich das Reaktions- Diffusions- Problem letztlich in ein residuales Diffusionssystem der verbleibenden Komponente [Garg et al. 2000].

Für die Modellierung einer freien, sphärischen Blase, die von einem Flüssigkeitsfilm ummantelt wird, ist es möglich, die Materialbilanzgleichungen für Reaktionen N -ter Ordnung in Polarkoordinaten zu formulieren [Soung et al. 1974], wobei für Reaktorstudien oft angenommen wird, dass der Blasenradius keinen Einfluss auf den Stofftransfer ausübt [Shaikh et al. 1995].

Die Verknüpfung der angesetzten Mikrokinetik für die Reaktion mit der Modellierung der Makrokinetik für die speziell betrachtete Situation in einem gasreichen, monodispersen, kristallartig strukturierten Schaum mit dichter Packung der Blasen geschieht hingegen durch geeignetes Setzen der geometrischen Rahmenbedingungen. Eine Übertragung der räumlichen Situation in sphärische Koordinaten ist nicht zielführend, da die Blasenumgebung einer Blasenpackung (im Gegensatz zu einer Einzelblase in einer Flüssigkeit) keine radiale Symmetrie aufweist. Stattdessen wurde für die Modellrechnungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, der Ortsraum orthogonal diskretisiert und numerisch raumzeitlich analysiert.

Für die Berechnung wird postuliert, dass die **Gasphase** durch eine ideale Durchmischung charakterisiert ist, wodurch die Konzentrationen aller Komponenten der Gasphase ortsunabhängig sind und lediglich im Verlauf des Reaktionsgeschehens aufgrund des Massentransfers der reaktiven Spezies in die Flüssigkeit variieren. Ein Volumeneffekt durch den Stofftransport musste vernachlässigt werden, da dessen Berücksichtigung weitreichende Konsequenzen für den gesamten Modellansatz gehabt hätte, auf die an dieser Stelle aber nicht eingegangen werden soll. Diese vereinfachende Annahme ist jedoch lediglich unter der Bedingung gerechtfertigt, dass die übertretende Komponente in genügend geringer Konzentration in der Gasphase vorliegt.

Die **Phasengrenze** wird durch die Annahme des dominierenden Transportwiderstandes in der Flüssigkeit als Fläche ohne physikalische Bedeutung modelliert, an deren Rand sich zu jedem Zeitpunkt die Gleichgewichtssättigungskonzentration der Gaskomponente in der (reinen) Flüssigkeit auf Grundlage der Henryschen Gesetzmäßigkeit einstellt.

Die **Flüssigkeit** selbst wird als stagnierend angenommen und ist daher vollständig mit der Mikrokinetik des Filmmodells zu beschreiben. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die Dicke der stagnierenden Filmdicken, wie sie klassisch angenommen werden, wesentlich geringer sind als die hier untersuchten Eindringtiefen. Die Rechtfertigung zur Erweiterung der Annahme breiterer Flüssigkeitsschichten basiert auf der Immobilität der flüssigen Phase in den untersuchten Schäumen, die bereits mehrfach beschrieben wurde (siehe Abschnitt 2. 2. 3).

Als Initialbedingungen wird festgelegt, dass sich zu Beginn der Reaktion beide Komponenten mit der Startkonzentration c_0 ausschließlich in ihren jeweiligen Ausgangsphasen befinden:

$$c_{0 \text{ Edukt1}}^{\text{Flüssigkeit}} = 0, c_{0 \text{ Edukt1}}^{\text{Gasphase}} = c_{\text{Edukt1},0}^{\text{Gasphase}}, c_{0 \text{ Edukt2}}^{\text{Gasphase}} = 0, c_{0 \text{ Edukt2}}^{\text{Flüssigkeit}} = c_{\text{Edukt2},0}^{\text{Flüssigkeit}}.$$

Da kein Phasentransfer aus der Flüssigkeit in den Gasphase erfolgen soll, ist zu jedem Zeitpunkt die Konzentration des Eduktes aus der flüssigen Phase in der Gasphase Null und es findet kein Stofftransport aus der Flüssigkeit heraus statt:

$$c_{\text{Edukt2}}^{\text{Gasphase}} = 0, \frac{dc_{\text{Edukt2}}^{\text{Phasengrenze}}}{dR(x, y, z)} = 0.$$

Für eine stetige Gleichgewichtskonzentration der übertretenden Komponente aus der Gasphase im Bereich der Phasengrenzschicht, die sich auf Grundlage des Henryschen Gesetzes durch die abnehmende Konzentration in der Gasphase einstellt, ergibt sich:

$$c_{\text{Edukt1},t}^{\text{Gasphase}} = c_{\text{Edukt1},0} - \int_{t=0}^{t=t} \left(\frac{dn(t)_{\text{Edukt1},t}^{\text{Gasphase}}}{dt} / V_{\text{Gasphase}} \right) dt, c_{\text{Edukt1},t}^{\text{Phasengrenze}} = H_{\text{Edukt1}} \cdot RT \cdot c_{\text{Edukt1},t}^{\text{Gasphase}}.$$

Ausgehend von diesen Annahmen lassen sich die lokalen Konzentrationsverhältnisse auf Basis der dargestellten Mikrokinetik im gesamten Reaktionsmedium zu jedem Zeitpunkt numerisch modellieren und aus der Summation der Konzentrationswerte bilanzierend die globalen Transfermengen und Reaktionsumsätze ermitteln.

Bevor auf die räumlich dreidimensionale Problemstellung eingegangen wird, soll zunächst eine quasi-zweidimensionale Situation erörtert werden. Experimentell kann eine quasi-zweidimensionale Dispersion zwischen zwei begrenzenden, planen Platten erzeugt werden, in denen, wenn die Wände aus einem transparenten Material bestehen (z. B. einer schmalen Küvette oder auch im Falle des Glasmischers), sichtbare Prozesse leicht beobachtet werden können. Monodisperse Gaseinschlüsse in dichter Packung bilden in Gefäßen mit geringer Höhe (Anm. in Analogie zur dichten Kugelpackung in dreidimensionalen Schäumen) quasi-zweidimensionale Kreisstrukturen mit hexagonaler Struktur, ähnlich einer Schicht identischer Münzen. Dabei symbolisieren die Kreisflächen den Gasraum und die verbleibenden trigonal konkav gekrümmten Zwischenräume (Anm. als Bogendreieck) den Platz für die Flüssigkeit. Die Kreisränder stellen die Phasengrenze dar. Dieses sehr einfache geometrische Problem wurde für die Situation in Abbildung 3. 2. 2. 5 – 1 als geometrische Vorgabe für die Grenzflächengestalt in einem quasi- zweidimensionalen, monodispersen Schaum als strukturiertes Medium vorgegeben.

Bei der Modellierung der Gas/Flüssig- Reaktion werden durch das Programm die einzelnen Phasen durch eine binäre Zuordnung der Raumpunkte symbolisiert. Auf diese Weise sind beliebige Matrizen als Vorlage für die Berechnung denkbar. Die Phasengrenze ergibt sich stets an den Übergängen, die durch einfache mathematische Operationen definierbar sind.

Auf diese Weise ist jede beliebige Grenzflächenform als Vorlage denkbar. Bei der Programmierung wurde insbesondere die Möglichkeit verfolgt, durch Binärisierung photographischer Aufnahmen real beobachtete Grenzflächen als Randbedingung für die Modellierung implementieren zu können. Mit Hilfe tomographischer Methoden, die für die Strukturaufklärung von Schäumen und Blasensystemen bereits Anwendung finden (vgl. Abschnitt 2. 2. 3 und Abschnitt 2. 4. 1), wäre es damit bei ausreichender Rechenkapazität möglich, auch dreidimensionale Situationen zu bearbeiten.

Die Besonderheit der auf dieser Basis entwickelten Simulation ist es damit, nicht die Situation an einer einfachen (reservoirverbundenen) Grenzschicht zu beschreiben, wie es in Lehrbüchern zur Verfahrenstechnik üblich ist, sondern dass die gesamte Information zur lokalen Konzentrationsverteilung bei einer zwei- oder dreidimensionalen Situation des Reaktionsgeschehens in einer dünnen Schicht oder in einem (beliebigen) räumlichen Gebilde eines dispergierten Zweiphasenmediums erfasst werden kann. Die Struktur kann vom Benutzer mit Hilfe geometrischer Algorithmen vorgegeben, d. h. konstruiert, werden bzw. einer realen Situation

entsprechend, als zweidimensionale Bildinformation direkt als Vorlage für die Randbedingungen verwendet werden.

Die Simulation berücksichtigt, dass mit dem Zeitpunkt der Phasenvermischung die auf ein Flüssigkeitsvolumen bezogene Gasmenge fixiert ist. Daraus ergibt sich, dass – im Gegensatz zu Reservoir- Modellen – die Konzentration der reaktiven Spezies aus der Gasphase, welche zur Reaktion in die flüssige Phase übertritt, kontinuierlich abnehmen muss.

Als Ausgabe liefert die Simulation die lokalen Konzentrationen der einzelnen Spezies in einer auf der geometrischen Vorlage basierenden Matrix. Die graphische Darstellung als eine Graustufenverteilung führt damit auf eine Darstellung, welche gemäß der Abschnitte 3. 1. 5. 6 und 3. 2. 2. 4 mit photographischen Aufnahmen vom Reaktionsverlaufes zur Deckung gebracht werden können bzw. in dieser Form graphisch den Reaktionsfortschritt im vorgegebenen Zweiphasenmedium beschreiben.

Modellberechnung der diffusionslimitierten Reaktion in der stagnierenden Flüssigkeit

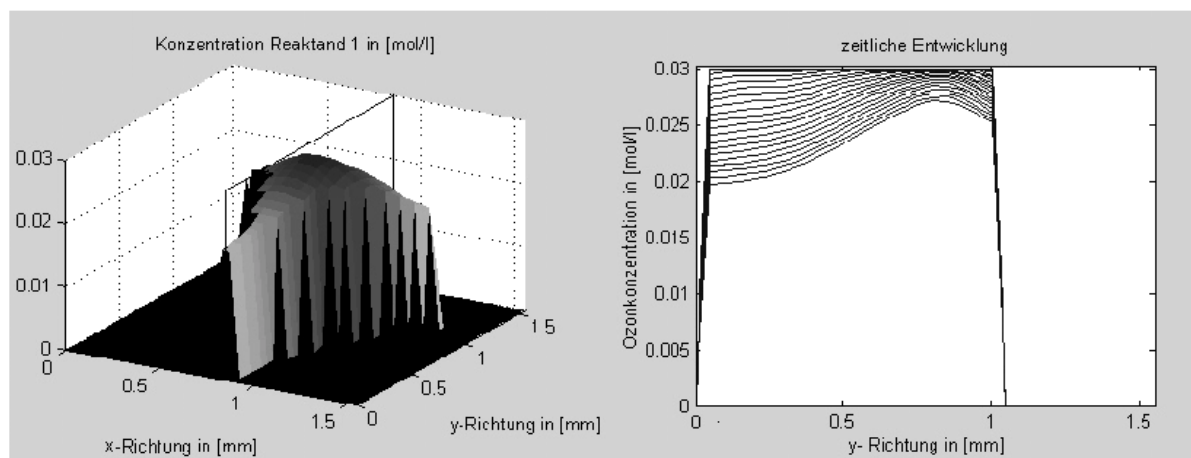


Abbildung 3.2.2.5 – 1: Der Reaktionsablauf in den dicht gepackten und strukturierten Blasen systemen von Schäumen lässt sich nur mit räumlicher Auflösung analysieren. Die Kopplung von raum-zeitlichem Reaktionsgeschehen in konvektionsfreien Fluiden kann durch Reaktions-Diffusions- Gleichungen beschrieben werden, wobei die Form der Phasengrenze und die Auswirkungen des Phasentransfers als Randbedingungen in die Berechnungen einfließen. Die linke Abbildung zeigt die Konzentrationsverteilung einer Farbstofflösung zu einem mittleren Zeitpunkt der Reaktion in einem rechteckigen Zwischenraum von Blasen. Rechts wird die zeitliche Entwicklung der in der linken Abbildung erkennbaren Schnittebene dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der stärkere Abbau des Farbstoffes in Bereichen geringerer Entfernung zu den Phasengrenzen.

Allgemein schreitet die am Rand einsetzende Reaktion von der Grenzfläche aus ins Innere der Blasenzwischenräume vor. In den lamellaren Bereichen, in denen die Blasen eng aufeinander treffen, kommen die Substrate der flüssigen Phase schnell mit den aus der Gasphase durchtretenden Komponenten in Kontakt. Die räumliche Nähe zur Gasphase führt zu einer frühzeitigen Sättigung der Flüssigkeit in diesen Bereichen und zu einer effektiven Nachversorgung im Falle einer chemischen Abreaktion. In der unmittelbaren Grenzflächenumgebung ist folglich die Reaktion nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten sinkt die Konzentration der Farbstoffmoleküle in den Kontaktbereichen der Phasen schneller ab.

Bevor eine Reaktion in weiter entfernten Bereichen stattfinden kann, muss die reaktive Komponente zunächst durch Stofftransportvorgänge in diese Regionen transportiert werden. Folglich sinkt die Konzentration des Eduktes in der flüssigen Phase wesentlich langsamer. Oft wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass für die Effizienzsteigerung des Stofftransportes bei einer Gas/Flüssig- Reaktion die Phasengrenzfläche möglichst groß ausfallen sollte, was insbesondere durch die Erzeugung sehr kleiner Blasengrößen erreicht wird. Dieses hingegen

bedeutet aber tendenziell einen deutlich höheren Energieeintrag in das System. Optimal wäre demnach ein Größenbereich, bei dem die gesamte Flüssigkeit gerade noch durchreagiert, dabei die Blasen aber so groß wie möglich bleiben können. Um dieses sicherzustellen verlangt die Reaktionsführung allerdings, die Größe der Blasen (deren Umspülung und die räumliche Verteilung) gut kontrollieren zu können.

3.2.2.6 Kopplung von Hydrodynamik und Zweiphasenreaktion

In gasarmen Dispersionen, wie sie beispielsweise in Blasensäule zur technischen Anwendung kommen, spielt die Konvektion und Blasenbewegung in der flüssigen Phase eine bedeutende Rolle für das Reaktionsgeschehen im Zweiphasenmedium. Zum einen wird durch die Blasen- aufstiegsgeschwindigkeit die Kontaktzeit der Phasen festgelegt und zum anderen ist die Phasentransferleistung stark von der Umspülung der Blasen abhängig. Diese Kopplung von Hydrodynamik und Reaktionsgeschehen ist in der Regel hochkomplex, extrem sensibel gegenüber Parameterschwankungen, sehr schwierig vorherzubestimmen und folglich technisch schwer zu kontrollieren bzw. zu variieren. Das Skalenverhalten, aber auch Verallgemeinerungen von einzelnen Blasen auf interagierende Blasen in Blasenschwärmen ist in nicht-empirischer Form mit derzeitigen Mitteln kaum umfassend zu beschreiben. Aus verfahrenstechnischer Sicht sind oft nur Erfahrungen, die am speziellen System gewonnen wurden, dienlich, um die Situation gekoppelter Hydrodynamik, Strömung und Reaktion gezielt zu beeinflussen. Allgemein können prozessspezifische Daten wie Diffusionskoeffizienten, Löslichkeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten in erheblichem Maß fehlerbelastet sein [Deckwer 1985]. Insbesondere muss bei der Interpretation von Literaturdaten berücksichtigt werden, dass wesentliche Parameter, wie Umsatz, Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivitäten, oft nur global bestimmt werden können und nur relativ selten im gesamten Reaktionsraum gleichförmig sind. Insbesondere in einem räumlichen System aus Phasengrenzen, welches jede Dispersion darstellt, kann in der Regel von einer Isotropie des Reaktionsgeschehens selten ausgegangen werden, wenn über einen reaktionsbegleitenden Phasentransfer die Struktur der Dispersion unmittelbar am Umsatzgeschehen beteiligt ist.

Reaktion bei Umspülung aufsteigender Blasen

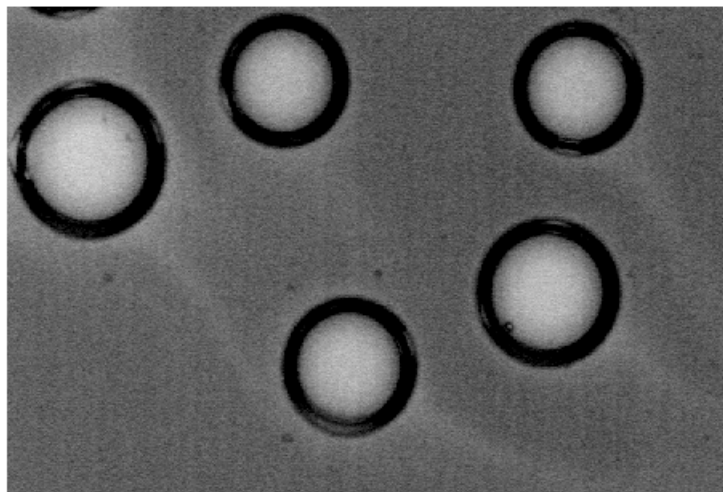


Abbildung 3.2.2.6–1: Eine relative Strömung zwischen Flüssigkeit und Blasen verursacht eine Umströmung der Blasen, welche in der Regel die Effizienz des Stofftransportes in die Flüssigkeit zu steigern vermag. Das Umströmen der Phasengrenzschicht versorgt die Umgebung der Phasengrenze mit Kompartimenten geringerer Konzentration der übertretenden Spezies und höherer Konzentration der Edukte aus der flüssigen Phase. Gleichzeitig gelangt ein Überschuss reaktiver Lösung in Kernbereiche der Flüssigkeit, die sich ansonsten für die chemische Reaktion in zu großem Abstand zur Phasengrenze befinden. In der Regel verursachen Blasenbewegungen zusätzlich konvektive Strömungen, welche die Durchmischung der flüssigen Phase unterstützen.

Der Stofftransport der reaktiven Spezies aus der Gasblase in die umgebene Lösung wird in hohem Maße von der Umspülung der Blase bzw. deren Bewegung in der Flüssigkeit beeinflusst sein. Die lamellare oder auch turbulente Umspülung der Blasenumgebung führt zu einem „Ablaufen“ der Reaktionsschicht und infolgedessen zum Transport der reaktiven Spezies aus der Gasphase (Anm. in dieser Arbeit stets Ozon) und von im Bereich der Phasengrenze entstehenden Reaktionsprodukten in die Kernbereiche der Lösung.

Aus experimenteller Sicht erweist sich der Einsatz eines Farbstoffes (Anm. anstelle von Partikeln oder anderen Mitteln) zur Visualisierung von hydrodynamischen Strömungen als vorteilhaft, um das hydrodynamische Geschehen in seinem Zusammenhang mit dem chemischem Reaktionsgeschehen darzustellen, da gekoppelt mit der räumlichen Visualisierung der Strömungssituation zusätzliche Informationen zum Reaktionsumsatz zur Verfügung stehen.

Der Ansatz einer Reaktions-Diffusions- Kinetik muss in vielen praktischen Situationen unter dem zusätzlichen Einfluss konvektiver Strömungen betrachtet werden, wodurch sich eine allgemeine und nicht-empirische Beschreibung des Reaktionsgeschehens meist sehr schwierig gestaltet. In flüssigen Blasendispersionen bewirkt eine relative Bewegungen der gasförmigen Einschlüsse zur flüssigen Phase in der Regel eine deutlich gesteigerte Effizienz des Stofftransportes. Auch sekundäre, dynamische Prozesse in Dispersionen, wie beispielsweise die Koaleszenz von Gasblasen, bedingen häufig hydrodynamische Konvektionen, welche einen zusätzlichen Beitrag zur effizienteren Durchmischung in der flüssigen Phase liefern.

Koaleszenz und Diffusion in einem chemisch reagierenden Zweiphasensystem

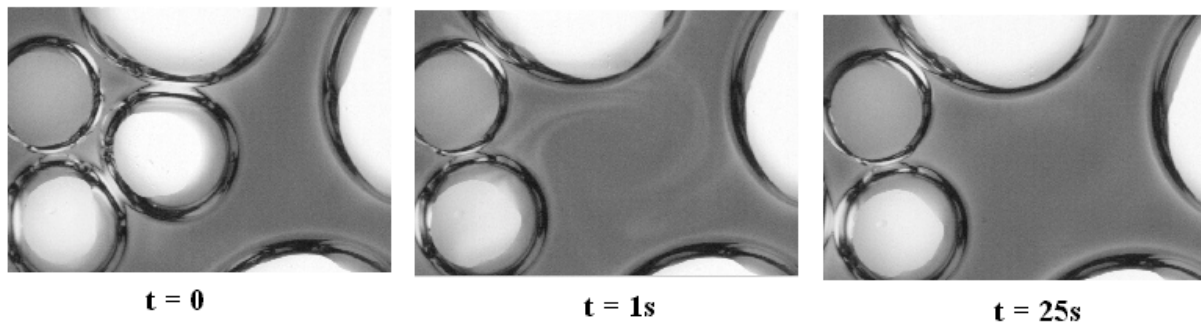


Abbildung 3.2.2.7–2: Die Koaleszenz von Blasen ist ein sehr schnell ablaufender Prozess, welcher zu einer Änderung der räumlichen Blasenstruktur führt. Die Abbildung zeigt die Auswirkungen eines Koaleszenzereignisses in einem reagierenden System. Dabei gelangen Flüssigkeitskompartimente aus reaktiven Grenzschichten in die Kernbereiche der Flüssigkeit. Die resultierenden Konvektionsmuster verschwinden nach einiger Zeit durch Diffusion des Farbstoffes, nachdem der plötzliche, lokale Ozonüberschuss abgebaut worden ist.

In kontinuierlich strömenden Zweiphasensystemen, ohne Möglichkeit zur Visualisierung der Strömung, kann bei einer gleichmäßigen Strömungsführung leicht der Eindruck entstehen, dass Gas und Flüssigkeit sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Es ist aber ein Fakt, dass die Flüssigkeit tendenziell bestrebt ist, schneller als die Gaseinschlüsse zu strömen, welche folglich hydrodynamisch Fließwiderstände darstellen, welche in der inkompressiblen, kontinuierlichen Phase mittransportiert werden.

Die Umströmung von Blasen in einem kontinuierlichem Fluss von Gas- und Flüssigkeit kann zu Reaktionszonen führen, die in Form von Wirbeln bzw. Rollzellen oder anderer, typischer Konvektionsmuster der Bewegung der Blasen vorauslaufen. Auch hier ist es das Ablauf der Reaktionsschicht, die letztlich zu einer Vermischung der reaktiven Zonen in der Umgebung der Phasengrenze mit den Bereichen der Kernphase der Flüssigkeit führt.

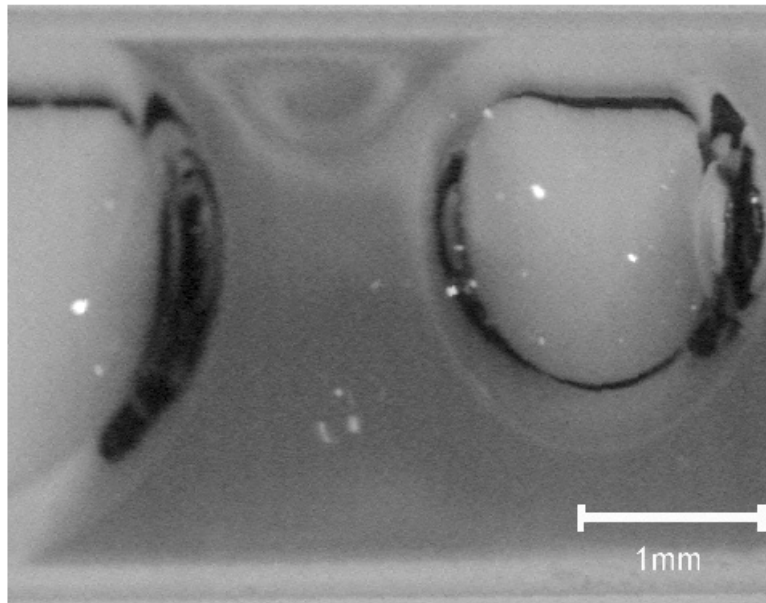
Reaktions-Konvektions-Wirbel in der Flüssigkeit

Abbildung 3.2.2.7 – 3: Konvektive Muster reaktiver Zweiphasensysteme steigern die Effizienz der chemischen Umsetzungen, können aber andererseits dazu eingesetzt werden, das Strömungsgeschehen in Zweiphasenströmungen (Anm. z. B. ohne den Zusatz von Metallflittern) zu visualisieren. Obwohl in der Abbildung die Intuition u. U. eine gegenteilige Prognose erwarten lassen könnte, ist es so, dass der sichtbare Konvektionswirbel in der Flüssigkeit der Blase voranläuft, das Zweiphasensystem also von rechts nach links strömt.

Die Bildung von festen Reaktionsprodukten bei einer Gas/Flüssig- Reaktion erzeugt während der chemischen Umsetzung ein Dreiphasensystem in einem Nicht-Gleichgewichtszustand als eine neue Qualität der Dispersion erhöht und somit die phänomenologische Vielfalt der ohnehin komplexen Situation. Eine Belegung der Phasengrenze, ein Absinken von Präzipitaten im Schwerfeld und begleitende Konvektionsphänomene können sich ergeben, und die Durchmischung in der flüssigen Phase und allgemein den Verlauf der Reaktion mit beeinflussen.

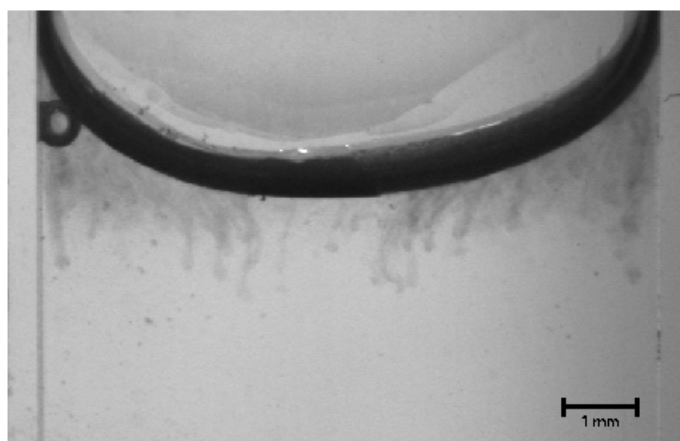
absinkende Präzipitate bei einer Grenzflächenreaktion

Abbildung 3.2.2.7 – 4: Chemische Gas/Flüssig- Reaktionen an Phasengrenzen können die Ausfällung von Reaktionsprodukten verursachen. In diesem führt die Bildung von Iod bei der Ozonbehandlung einer Kaliumperiodat- Lösung zunächst zur Belegung und Verhärtung der Phasengrenze durch den ausfallenden Feststoff und später zu einem Absinken von Präzipitaten, wodurch in der Lösung konvektive Strömungen verursacht werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in Gas/Flüssig- Stoffsystemen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten die chemische Reaktion vorwiegend in der Randzone der Phasengrenzfläche stattfindet und der Stofftransport der reaktiven Spezies aus der Gasphase in die Flüssigkeit hinein den limitierenden Geschwindigkeitsschritt darstellen kann. Der Phasentransfer der Spezies durch die Grenzfläche resultiert in eine voranschreitende Penetrations-Reaktionsfront, die zum Stillstand kommt, wenn der Nachtransport der reaktiven Spezies aus der Gasphase abbricht, weil diese verbraucht worden ist. Ein anschließender Ausgleich der Konzentrationsverhältnisse erfolgt durch Diffusion oder kann durch die Beteiligung konvektiver Strömungen verstärkt werden. Letztere führen zu einem deutlich schnelleren Transport von Reaktionsprodukten in Kernbereiche der Flüssigkeit, welche sich von der Phasengrenzfläche der Blasen in weiterer Entfernung befinden.

Das reine Reaktions- Diffusion- System muss nicht unbedingt effektiver sein als andere Zweiphasenmedien, ist aber von deutlich reduzierter Komplexität. Die präzise Kenntnis der fixierten Struktur des Zweiphasenmedium inklusive aller Abmessungen ermöglicht es, wichtige Parameter wie Phasenaustauschfläche, Penetrationstiefen u. ä. präzise zu erfassen und zu kontrollieren. Beispielsweise für die Bestimmung von allgemein gültiger Stoffübergangskoeffizienten ist eine genaue Kenntnis dieser Begleitdaten unverzichtbar, da ansonsten entsprechend gewonnene Ergebnisse nur im Zusammenhang mit dem speziell betrachteten System verwendet werden könnten.

Aus den Ausführungen in Abschnitt 3. 2. 1. 9 wird deutlich, dass insbesondere gasreiche, monodisperse Schäume sich eignen, um konvektive Überlagerungen des Reaktionsgeschehens zu minimieren, da sie zum einen die Blasenstruktur fixieren und dadurch zum anderen die Flüssigkeit als räumliches System laminarer Schichten in den engen Zwischenräumen der Blasen binden. Folglich wird eine Situation geschaffen, bei der das Reaktionsgeschehen ohne Beteiligung von konvektiven Einflüssen betrachtet werden kann und gleichzeitig der Situation einer zweiphasigen Kolbenströmung nahe kommt. Die verminderte Beweglichkeit der Flüssigkeitskompartimente in der Blasenstruktur führt zu einer Phasenfixierung vom Zeitpunkt des Phasenkontaktes an. Insbesondere die räumlich kristalline Struktur des Zweiphasenmediums ermöglicht es, in einer Modellbeschreibung den uniformen Ansatz einer einzelnen Blasenumgebung auf das gesamte System zu übertragen, wobei sich die globale Werte aus der Summenbildung über alle Blasen ergeben.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich aus physikalisch- chemischer Sicht mit zwei Hauptthemen: der Herstellung von monodispersen Schäumen und deren Einsatz als strukturiertes Zweiphasenmedium für chemische Reaktionen.

Während sich der erste Teil mit Methoden zum kontinuierlichen Eintrag monodisperser Blasenpopulationen in Flüssigkeiten befasst und sich durch die Implementierung reaktiver Komponenten in beide Phasen aus verfahrenstechnischer Sicht mit der Schaffung von sehr speziellen Reaktionsbedingungen für Gas/Flüssig- Reaktionen beschäftigt, werden im zweiten Teil der Arbeit Abläufe transportlimitierter Zweiphasenreaktionen in den erzeugten Medien untersucht.

Grundlegend neu an den durchgeführten Experimenten ist die Verwendung von monodispers strukturierten Schäumen als Matrix für chemische Reaktionen. Dieses vor wissenschaftlichem Hintergrund sehr interessante System eignet sich wegen verschiedener, parameterreduzierender Eigenschaften als ein vielseitiges Modellsystem sowohl für experimentelle Studien von Grenzflächenvorgängen als auch für die Untersuchung schäumender bzw. geschäumter Medien.

Monodispersive Schäume zeigen im Vergleich zu üblichen, polydispersen Schäumen eine Vielzahl unkonventioneller Eigenschaften, z. B. sehr spezielles Fließverhalten und eine erhöhte Zerfallsstabilität. Bereits in Gegenüberstellung mit bimodalen Dispersionen lassen sich qualitative Unterschiede erkennen. Die einheitlich großen Blasen in monodispersen Schäumen ordnen sich durch konservative Selbstorganisationsprozesse in kristallartige Formationen, welche zu den besonderen physikalischen Eigenschaften dieser Dispersionen beitragen.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Herstellung monodisperser Schäume durch den Eintrag von einheitlich großen Blasen in eine Flüssigkeit. Durch ein intensives Studium der relevanten Literatur wurde herausgearbeitet, welche Methoden zur monodispersen Blasenbildung geeignet sind und unter welchen Bedingungen entsprechende Prozesse geführt werden müssen. Das aus diesen Kenntnissen abgeleitete Konzept verfolgt die hochfrequente Bildung von Einzelblasen an einer Öffnung, durch welche das Gas kontinuierlich in eine ebenfalls kontinuierlich fließende Flüssigkeit eingeleitet und dispergiert wird. Die räumliche Enge in Kapillarsystemen und die simultane Flüssigkeitsströmung werden genutzt, um das Wachstum der Blasen (Anm. räumlich wie zeitlich) zu begrenzen, umso mit hoher Frequenz kleine Blasen von der Gaszufuhr zu lösen. Durch diese Art des Gaseintrages kann neben der Kontrolle der gebildeten Blasengrößen die Gas/Flüssig- Zusammensetzung der entstehenden (Anm. kontinuierlich strömenden) Zweiphasendispersion reguliert werden.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Kapillarmischer können uniforme Blasen in Flüssigkeiten mit mittlerer und niedriger Viskosität eingetragen werden. Aus den einzelnen Blasen wurden monodisperse Schäume mit Blasendurchmessern im Bereich von 100 μm bis 1,5 mm hergestellt, wobei die Blasengrößen und die Gas/Flüssig- Zusammensetzung des Schaumes durch die Abmessungen und die Konstruktion der Kapillarmischer leicht zu variieren sind. Die maximalen Produktionsraten, die mit diesen Konstruktionen erreicht werden, konnten mit der Versuchsanlage noch nicht ausgetestet werden, da diese aus praktischen Erwägungen zu Beginn der Arbeiten auf maximale Durchflussraten der Flüssigkeit von 10 ml/min und auf Maximaldrücke von 2 bar (Absolutdruck) ausgelegt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerzielle Mikromischer vom *IMM* und der *Mikroglas* im Hinblick auf ihr Potential zur Erzeugung monodisperser Schäume untersucht. Durch die Experimente mit dem Edelstahl- Mikromischer vom *IMM* konnte nachgewiesen werden, dass mit dem Bauelement, wie von Hessel et al. beschrieben [Hessel et al. 1998], zwar monodisper-

se Schäume erzeugt werden können, dass jedoch das dafür konstruierte, mikrostrukturierte Mischelement nicht unmittelbar am Blasenbildungsprozess beteiligt ist. In diesem Zusammenhang wird im Text eine Arbeitshypothese vorgeschlagen, mit der die Charakteristik der Schaumbildung in diesem Mischer beschrieben werden kann.

Der auf dem Konzept des *IMM*- Mischers basierende *Mikroglas*- Glasmischer musste als ungeeignet für die gezielte Erzeugung monodisperser Blasen eingestuft werden. Dennoch ließen sich interessante dynamische Regime der dissipativen Strukturbildung bei der Blasenentstehung beobachten, die zum Großteil auf der Kopplung der Blasenbildungsprozesse über das gemeinsame Vorvolumen des Gasstromes sowie die gekoppelten Entstehung an benachbarten Öffnungen zurückzuführen sind.

Monodisperse Schäume, die mit Hilfe geeigneter statischer Mikrostrukturen herstellbar sind, stellen eine eigene Qualität disperser Gas/Flüssig- Systeme dar, zu denen bisher nur wenige praktische Untersuchungen vorliegen. Die kristallartige Agglomeration der Schaumblasen, die nur auftreten kann, wenn die Größenverteilung der Blasen relativ schmal bleibt, führt zu der beobachteten dichten und fixierten Anordnung, durch welche besondere hydrodynamische Bedingungen innerhalb der Dispersion und physikalischer Beziehungen zwischen den Phasen hervorgerufen werden. Die Einheitlichkeit der Gaseinschlüsse mit ausgeglichenen Innendrücken verzögert darüber hinaus den Zerfall des Schaumes und erhöht dessen Stabilität.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die erzeugten, monodispersen Dispersionen durch die Implementierung reaktiver Komponenten als Reaktionsmedien für chemische Zweiphasenreaktionen mit notwendigem Phasentransfer untersucht. Bei der Prozessführung chemischer Reaktionen wird im Allgemeinen eine möglichst einheitliche und reproduzierbare Homogenisierung des Stoffsystems angestrebt, um lokale Konzentrationsabweichungen der Reaktanden zu vermeiden. Bei heterogenen Reaktionen, bei denen Edukte in verschiedenen Phasen vorliegen, müssen chemische Spezies von einer Phase in eine andere Phase transportiert und dort verteilt werden, um auf molekularer Ebene reagieren zu können. Die Erfassung von Stofftransportvorgängen und die Kenntnis über Strömungsprozesse innerhalb der Dispersion ist Basis für die Beurteilung und die Kontrolle von chemischen Reaktionsgeschehen. Insbesondere die (Anm. raum-zeitliche) Struktur der Phasengrenzfläche, d. h. die lokale Blasengrößenverteilung, ist von entscheidendem Einfluss auf die Intensität des notwendigen Stoffaustausches und die Hydrodynamik im System.

Mit Demonstrationsexperimenten in flach geschichteten Flüssigkeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit wesentliche Grundzüge des Reaktionsgeschehens in räumlich strukturierten Zweiphasenmedien studiert. Für die bildhafte Darstellung eignete sich der Farbstoffabbau von Ozon, da die Kameraobservation unter diesen Bedingungen als räumlich aufgelöste Spektroskopie betrachtet werden kann. Aus den Ergebnissen dieser Experimente wurde abgeleitet, dass das Reaktionsgeschehen in einem monodispersen Schaum mit kleinen und mittleren Blasengrößen vorwiegend auf der Kopplung von Reaktion und Diffusion basiert, da die Flüssigkeit des Schaumes als eine kontinuierliche Lamellenstruktur in den Zwischenbereichen der Blasenstruktur vorliegt und dort räumlich fixiert wird.

Für strömende Blasenpopulationen mit monodisperser Größenverteilung, deren Gasgehalt eine relative Beweglichkeit der Phasen zulässt, wurde gezeigt, dass nicht nur eine bestimmte Gas/Flüssig- Zusammensetzung das Reaktionsgeschehen bestimmt, sondern dass der Reaktionsumsatz deutlich von der Strömungsführung der Dispersionen im Auslasssystem (Anm. also der Reaktionsstrecke) abhängig ist. Speziell wurden in dieser Arbeit die Reaktionen in aufwärts, abwärts und horizontal orientierten Auslasskanälen studiert.

Monodisperse Schäume mit hohem Gasgehalt stellen sehr interessante Medien für die Prozessführung transportlimitierter Zweiphasenreaktionen dar, da zum einen trotz einmaliger Kontaktierung durch den hohen Gasgehalt ein genügender Umsatz möglich wird und zum an-

deren die spezifische Oberfläche der Dispersion, die Grenzflächenstruktur und die zur Verfügung stehenden Eduktmengen exakt bekannt sind. Die spontane Anordnung der Blasen durch Selbstorganisationsprozesse in dicht gepackte, kristallartige Strukturen führt zu einer mechanischen Versteifung des Mediums, wodurch lokale Unterschiede, die in polydispersen Systemen zwangsläufig auftreten, minimiert werden. Darüber hinaus führt die Fixierung der Flüssigkeit in den kapillaren Zwischenräumen der Blasenstruktur allerorts zu einer geringen Schichtdicke der flüssigen Phase, wodurch eine konvektive Mischung (Anm. z. B. durch Turbulenz) innerhalb der Flüssigkeit sowie eine relative Bewegung der Phasen zueinander unterdrückt werden. Chemische Reaktionen können in monodispersen Schäumen daher prinzipiell unter sehr gut definierten Bedingungen ablaufen und sind aufgrund der geringen Dicken der Flüssigkeitsschichten stets durch vergleichsweise kurze Transportwege gekennzeichnet.

Das raumzeitliche Reaktionsgeschehen in strukturierten Blasenmedien wurde in einer Kombination aus Bildanalysetechniken nach einem einfachen Reaktions-Diffusions-Ansatz modelliert, deren Ergebnis sich qualitativ mit experimentell gewonnenen Aufnahmen zur Deckung bringen lässt.

Besondere Aufmerksamkeit wurde während der gesamten Arbeit dynamischen Effekten zuteil, die im Zusammenhang mit der Blasenbildung in den untersuchten Mischern (Anm. streng genommen Dispergatoren) oder beim Ablauf chemischer Reaktionen in den untersuchten Zweiphasendispersionen auftraten. Die phänomenologische Diskussion und Einordnung der Gründe ihres Auftretens tragen entscheidend bei, die Grundlagen der beobachteten Prozesse verstehen zu lernen.

4. 1. Fazit

Statische Mikrokapillarmischer der in dieser Arbeit vorgestellten Konstruktion sind für die Erzeugung eines kontinuierlichen Flusses gasreicher Schäume mit monodisperser Verteilung der Blasengrößen geeignet, wobei unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Bedingungen und der geometrischen Abmessungen die absoluten Blasengrößen gemeinsam mit dem Gas/Flüssigkeit-Verhältnis der entstehenden Schäume eingestellt und variiert werden können.

Die erzeugten monodispersen Gas/Flüssig-Medien haben spezielle physikalische Eigenschaften. Beispielsweise zeichnen sie sich durch eine erhöhte mechanische Stabilität und Persistenz aus, bilden durch Selbstorganisation kristallartige Aggregationen der im Schaum enthaltenen Blasen und zeigen u. a. hierdurch eine von polydispersen Schäumen abweichende Charakteristik der Strömung.

Als homogene und hochstrukturierte Zweiphasendispersionen mit einer großen und initial wohldefinierten Phasengrenze, einem fixierten Phasenkontakt sowie einem hohen Gasgehalt stellen monodisperse Schäume einfache und effiziente Systeme mit modellhaftem Charakter dar und sind als reaktive Medien für chemische Zweiphasenreaktionen am Ablauf, der Ausbeute, an Selektivitäten, der Umsatzgeschwindigkeit sowie an der Reproduzierbarkeit chemischer Reaktionen unmittelbar beteiligt.

Potential für praktische Anwendungen des Erzeugens von monodispersen Blasen in einer strömenden Flüssigkeit besteht im Einsatz der entstehenden Medien als Matrix für chemische Reaktionen sowie in der Herstellung geschäumter Materialien bzw. stabilisierter Partikel aus geeigneten Vorstufen mit geringerer Viskosität.

5 Verwendete Literatur

- Aboav 1972 D.A. Aboav: *Foam and Polycrystal*, Metallography 5 (1972) 251-263
- Ahmad et al. 1998 W.R. Ahmad, J.M. DeJesus, M. Kawaji: *Falling film hydrodynamics in slug flow*, Chemical Engineering Science 53 (1998) 123-130
- Alaton et al. 2001 I.A. Alaton, I.A. Balcioglu: *Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsufphone dyes: A case study with hydrolysed Reactive Black 5*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 141 (2001) 247-254
- Alaton et al. 2002 I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann: *Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes*, Water Research 36 (2002) 1143-1154
- Alborfzar et al. 2000 M. Alborfzar, K. Escande, S. J. Allen: *Removal of 3,4-Dichlorobut-1-ene using ozone oxidation*, Wat. Res. 34 (2000) 2963-2970
- Allopaeus 2001 V. Allopaeus: *Calculation of multicomponent mass transfer between dispersed and continuous phase*, Polytechnica Scandinavia, Chemical Technology Series No. 283, Dissertation at Helsinki University of Technology (2001)
- Al-Momani et al. 2002 F. Al-Momani, E. Touraud, J.R. Degorce-Dumas, R. Roussy, O. Thomas: *Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewaters by VUV photolysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 153 (2002) 191-197
- Andersen et al. 1999 P.J. Andersen, A. Kumar, S.K. Hodson: *Inorganically filled starch based fiber reinforced composite foams materials for food packing*, Mat. Res. Innovat. 3 (1999) 2-8
- Anderson et al. 2002 V.J. Anderson, H.N.W. Lekkerkerker: *Insights into phase transition kinetics of colloid science*, Nature 412 (2002) 811-815
- Andrews et al. 2001 E.W. Andrews, G. Gioux, P. Onck, L.J. Gibson: *Size effect of cellular solids. Part II: Experimental results*, International Journal of Mechanical Sciences 43 (2001) 701-713
- Aref et al. 2000 H.Aref, J.M.Sullivan, S.T.Thoroddsen: *Foam Evolution: Experiments and Simulations*, Proceedings of the 5th Microgravity Fluid Physics and Transport Phenomena Conference in Cleveland, Ohio (2000)
- Arslan et al. 2000 I. Arslan, I.A. Balscioglu: *Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonisation of dyehouse effluents containing vinylsulfone and aminiochlorotriazine dyes*, Desalination 130 (2000) 61-71
- Askvik et al. 1999 K.M. Askvik, S.A. Gunderson, J. Sjöblom, J. Merta, P. Stenius: *Compexation between lignosulfonates and cationic surfactants and ist influence on emulsion and foam stability*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 159 (1999) 89-101
- Atkins 1990 P.W. Atkins: *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1990)
- Auer et al. 2001 S. Auer, D. Fernkel: *Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids*, Nature, 409 (2001) 1020-1023
- Aurich 1971 H. Aurich: *Kleine Leichtbetonkunde*, Bauverlag Wiesbaden (1971)
- Baerns et al. 1992 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: *Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1992)
- Ballandras et al. 1997 S. Ballandras, S. Basrour, S. Megtert, P. Blind, M. Rouillay, P. Bernede, W. Daniau: *Microgrippers fabricated by the LIGA technique*, Sensors and Actuators A58 (1997) 265-272
- Banhart 2001 J. Banhart: *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*, Process in Material Science 46 (2001) 559-632
- Barigou et al. 2001 M. Barigou, N.S. Deshpande, F.N. Wiggers: *An enhanced resistance technique for foam drainage mesaurement*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 189 (2001) 237-246

- Batchelor 1967 G.K. Batchelor: *An introduction to fluid dynamics*, Cambridge University Press, 1967
- Bauer et al. 1999 M. Bauer, G. Eigenberger: *A concept for multiscale modeling of bubble columns and loop reactors*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 5109-5117
- Bauer et al. 2000 P. Bauer, L. Hancock, J. Rathman, J.J. Chalmers: *Cell-microbarrier adhesion to gas-liquid interfaces and foam*, Biotechnol. Prog. 16 (2000) 125-132
- Bäuerle 1986 H.-J. Bäuerle: *Chemical Processing with lasers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1986)
- Baumeister et al. 1997 J. Baumeister, J. Banhard, M. Weber: *Aluminium foams for transport industry*, Materials & Design 18 (1997) 217-220
- Becker et al. 1986 E.W. Becker, W. Ehrfeld, A. Manner, D. Munchmeyer: *Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming and plastic moulding (LIGA process)*, Microelectronical Eng. 4 (1986) 35
- Beebe et al. 2001 D.J. Beebe, R.J. Adrian, M.G. Olsen, M.A. Stremmler, H. Aref, B.-H. Jo: *Passive Mixing in Microchannels: Fabrication and flow experiments*, Mec. Ind. 2 (2001) 343-348
- Bekshaev et al. 2003 A.Y. Bekshaev, S.M. Kontush, S.S. Rybak, G. Schweiger, C. Esen: *Resonance penetration of gas bubbles through a thin liquid layer: A capillary resonator and its use for the generation of droplets*, Aerosol Science 34 (2003) 469-484
- Beneveti et al. 2001 D. Beneveti, B. Carre, A. Gandini: *Role of surfactant structure and foaming properties*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 189 (2001) 65-73
- Benz et al. 2001 K. Benz, K.-P. Jäckel, K.-J. Regenauer, J. Schiewe, K. Drese, W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe: *Utilization of micromixers for extraction processes*, Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 1-17
- Bercic et al. 1997 G. Bercic, A. Pintar: *The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 3709-3719
- Bercic 2001 G. Bercic: *Influence of operating conditions on the observed reaction rate in a single channel monolith reactor*, Catalysis Today 69 (2001) 147-152
- Bergeron 1997 V. Bergeron: *Disjoining pressure and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films*, Langmuir 13 (1997) 3474-3482
- Bergeron et al. 1997 V. Bergeron, P. Cooper, C. Fisher, J. Giermanska-Kahn, D. Langevin, A. Pouchelon: *Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antifoams*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 122 (1997) 103-120
- Berglund et al. 1973 R.N. Berglund, B.Y.H. Liu: *Generation of monodisperse aerosol standards*, Environmental Science and Technology 7-2 (1973) 147-153
- Berneth 2001 H. Berneth: *Farbstoffe – eine Übersicht*, Bayer AG Leverkusen, aktualisierte Ausgabe (2001)
- Bertsch et al. 1999 A. Bertsch, H. Lorenz, P. Renaud: *3D microfabrication by combining microstereolithography and thick resist UV lithography*, Sensors and Actuators, 73 (1999) 14-23
- Bhakta et al. 1996 A. Bhakta, E. Ruckenstein: *Modeling of the generation and collapse of aqueous foams*, Langmuir 12 (1996) 3089-3099
- Bhakta et al. 1997 A. Bhakta, E. Ruckenstein: *Decay of standing foams: Drainage, Coalescence and collapse*, Advances in Colloid and Interface Science 70 (1997) 1-124
- Bhaskarwar et al. 1990 A.N. Bhaskarwar, D. Desai, R. Kumar: *General model of foam bed reactor*, Chemical Engineering Science 45 (1990) 1151-1159
- Bhattacharjee et al. 2001 S. Bhattacharjee, R. Kumar, K.S. Ghandi: *Modelling of protein mixture separation in batch foam column*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 5499-5510

- Bhattacharyya et al. 2000 A. Bhattacharyya, F. Monroy, D. Langevin, J.-F. Argillier: *Surface rheology and foam stability of mixed surfactant-polyelectrolyte solutions*, Langmuir 16 (2000) 8727-8732
- Bhunja et al. 1998 A. Bhunia, S. Pais, Y. Kamatoni, I.-H. Kim: *Bubble Formation in a Coflow Configuration in Normal and Reduced Gravity*, AIChE Journal 44 (1998) 1499-1509
- Bico et al. 2002 J. Bico, D. Quere: *Rise of liquids and bubbles in angular capillary tubes*, Journal of Colloid and Interface Science 247 (2002) 162-166
- Bikerman 1958 J.J. Bikerman: *Surface Chemistry: Theory and Applications*, Academic Press Inc. New York, 2nd Edition (1958)
- Bikerman 1970 J.J. Bikerman: *Physical Surfaces*, Academic Press, Inc. (London) LTD. (1970)
- Bikerman 1973 J.J. Bikerman: *Foams*, Springer Verlag Berlin (1973)
- Bindrich 2001 U. Bindrich: *Charakterisierung der Struktur von Schäumen mit Hilfe stereologischer Methoden*, Tagungsband des DECHEMA/VDI-GVC-Symposiums „Schäume – Grundlagen und Anwendungen“, Baden-Baden (2001)
- Birner et al. 2000 A. Birner, K. Busch, F. Müller: *Photonische Kristalle: Mikrostrukturierte Festkörper eröffnen neue Wege zur Manipulation von Licht*, Physikalische Blätter 55-4 (2000) 27-33
- Birner et al. 2001 A. Birner, R.B. Wehrspoon, U. Gösele, K. Busch: *Silicon-Based Photonic Crystals*, Adv. Mater. 13 (2001) 377-388
- Biwas et al. 1981 J. Biwas, R. Kumar: *Mass transfer with chemical reaction in a foam bed conductor*, Chemical Engineering Science 36 (1981) 1547-1556
- Blacher et al. 2001 S. Blacher, V. Maquet, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Jerome: *Image analysis, impedance spectroscopy and mercury porosimetry characterisation of freeze-drying porous materials*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187-188 (2001) 375-383
- Blackmore et al. 2001 B. Blackmore, D. Li, J. Gao: *Detachment of Bubbles in Slit Microchannels by Shearing Flow*, Journal of Colloid and Interface Science 241 (2001) 514-520
- Boncz et al. 1997 M.A. Boncz, H. Brunig, W.H. Rulkens, E.J.R. Sudhölter, G.H. Harmsen, J.W. Bisjsterbosch: *Kinetic and Mechanistic Aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone*, Wat. Sci. Tech. 35-4 (1997) 65-72
- Bonfillion-Colin et al. 1997 A. Bonfillion-Colin, D. Langevin: *Why do ethoxylated nonionic surfactants not foam at high temperature?*, Langmuir 13 (1997) 599-601
- Borchers et al. 1999 O. Borchers, C. Busch, G. Eigenberger: *Analyse der Hydrodynamik in Blasenströmungen mit einer Bildverarbeitungsmethode*, Proceedings of the 2th Workshop on Measurement Techniques for Steady and Transient Multiphase Flows, Rosendorf/Dresden (1999)
- Börner et al. 1996 M.W. Börner, M. Kohl, F.J. Patenburg, W. Bacher, H. Hein, W.K. Schomburg: *Sub-Micron LIGA Process for Moveable Microstructures*, Microelectronic Engineering 30 (1996) 505-508
- Bosma et al. 2002 G. Bosma, C. Pathmamanoharan, E.H.A. de Hoog, W.K. Kegel, A. van Blaaderen, H.N.W. Lekkerkerker: *Preparation of monodisperse fluorescent PMMA-Latex Colloids by dispersion polymerization*, Journal of Colloid and Interface Science 245 (2002) 292-300
- Bouafi et al. 2001 M. Bouafi, G. Hebrard, D. Bastoul, M. Roustan: *A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas liquid reactors and bubble columns*, Chemical Engineering and Processing 40 (2001) 97-111
- Boyd et al. 2002 J.W.R. Boyd, J. Varley: *Measurement of gas hold-up in bubble columns from low frequency acoustic emissions*, Chemical Engineering Journal 88 (2002) 111-118
- Bragg et al. 1947 L. Bragg, N.F. Nye: *A dynamical model of crystal structure*, Proc. Roy. Soc. A 190 (1947) 474-481
- Brauer 1971 H. Brauer: *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen*, Sauerländer Verlag Frankfurt/M. (1971)

- Braun et al. 1999 P.V. Braun, P. Wiltzius: *Electrochemically grown photonic crystals*, Nature 402 (1999) 603-604
- Bredol 2003 M. Bredol: *Chemische Materialtechnologie – Teil I: Kolloidchemie, Grenzflächen, Materialien*, Skript zur gleichnamigen Vorlesung an der Universität Münster (2003)
- Breitner 1942 H.J. Breitner: Kolloid- Z. 100 (1942) 335
- Bröder et al. 2001 D. Bröder, M. Sommerfeld: *Experimental studies of the hydrodynamics in a bubble column by imaging PIV/PTV-system*, Paper 1089, 4th International Symposium on Particel Image Velocimetry Göttingen, Germany (2001)
- Brody et al. 1996 J. P. Brody, P. Yager: *A microfabricated diffusion based extraction device*, Sensors & Actuators A 58 (1997) 13-18
- Brown et al. 1977 K.T. Brown, D.G. Flaming: *New Microelectrode Techniques for intracellular work in small cells*, Neuroscience 2 (1977) 813-827
- Bugg et al. 1998 J.D. Bugg, K. Mack, K.S. Rezkallah: *A numerical model of Taylor bubbles rising through stagnant liquids in vertical tubes*, International Journal of Multiphase Flow 24 (1998) 271-281
- Bühler 2001 B. Bühler: *Aufbau und Charakterisierung eines Systems zur Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen mit hohen Ratenkonstanten*, Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard- Karls- Universität Tübingen (2001)
- Burmeister et al. 1999 F. Burmeister, W. Badowski, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer: *Colloid Monolayer lithographie- A flexible approach for nanostructuring of surfaces*, Applied Surface Science 144/145 (1999) 461-466
- Burns et al. 1997 S.E. Burns, S. Yiaccoumi, C. Tsouris: *Microbubble generation for enviromental and industrial separations*, Separation and Purification Technology 11 (1997) 221-232
- Buyevich et al. 1996 Y. Buyevich, B.W. Webbon: *Bubble formation at submerged orifice in reduced gravity*, Chemical Engineering Science 51 (1996) 4843-4857
- Calderbank 1956 P.H. Calderbank: *Gas-Liquid Contacting on Plates*, Trans. Instn. Chem. Engrs. 34 (1956) 79-90
- Camarasa et al. 1999 E. Camarasa, C. Vial, S. Poncin, G. Wild, N. Midoux, J. Bouillard: *Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column*, Chemical Engineering and Processing 38 (1999) 329-334
- Campbell et al. 2000 M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Tuberfield: *Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography*, Nature 404 (2000) 53-56
- Camphell et al. 1999 G.M. Camphell, E. Mougeot: *Creation and characterization of aerated food products*, Trends in Food Sciences & Technology, 10 (1999) 283-296
- Chang et al. 2000 Z.-D. Chang, H.-Z. Liu, J.-Y. Chen: *Foam separation of tributyl phosphate from aqueous solutions, Part II: simulation*, Separation and Purification Technology 19 (2000) 137-143
- Chen et al. 1997a K. Chen, H.J. Richter: *Instability analysis of the transition from bubbling to jetting in a gas injected into a liquid*, Int. J. Multiphase Flow 23 (1997) 699-712
- Chen et al. 1997b X.T. Chen, J.P. Brill: *Slug to churn transition in upward vertical two-phase flow*, Chemical Engineering Science 56 (1997) 4269-4272
- Chen et al. 1999 C. Chen, T.J. Lu, N.A. Fleck: *Effect of imperfections on the yielding of two-dimensional foams*, J. Mech. Phys. Solids 47 (1999) 2235-2272
- Chen et al. 2001a C. Chen, T.J. Lu, N.A. Fleck: *Effect of inclusions and holes on the stiffness and strength of honeycombs*, International Journal of Mechanical Science 43 (2001) 487-504
- Chen et al. 2001b B. Chen, C.W. Hui, C. McKay: *Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the absorption of dyestuffs on pith*, Chemical Engineering Journal, 84 (2001) 77-94

- Chen 2002 B.-Y.Chen: *Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by Pseudomonas luteola: Toxicity and kinetics*, Process Biochemistry 38 (2002) 437-446
- Chesters 1978 A.K. Chesters: *Fundamental Problems in Gas-Liquid Two-Phase Flow*, Dissertation an der Technischen Hochschule Delft (1978)
- Chiang et al. 1997 P.-C. Chiang, Y.-W. Ko, Y.-M. Yang, E.E. Chang: *Applying mass transfer models for controlling organic compounds in ozonization process*, Environment International 23 (1997) 819-826
- Choi et al. 2002 J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R.B. Wehrspoon, U. Gösele: *Hexagonally Arranged Monodisperse Silver Nanowires with Adjustable Diameter and High Aspect Ratio*, Chem. Mater. 15 776 (2003)
- Chu et al. 2000 W. Chu, C.-W. Ma: *Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics*, Wat. Res. 34 (2000) 3153-3160
- Chuang et al. 1970 S.C. Chuang, V.W. Goldschmidt: *Bubble formation due to a submerged capillary tube in quiescent and coflowing streams*, J. Basic Eng. 92 (1970) 705-711
- Chun et al. 2001 H. Chun, W. Yizhong, T. Hongziao: *Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 35 (2001) 95-105
- Cilliers et al. 1999 J.J. Cilliers, M. Wang, S.J. Neethling: *Mesuring flowing foam density distributions using ERT*, 1st Congress on Industrial Tomography, Buxton, Greater Manchester (1999) 108-112
- Clarke et al. 1997 A. Clarke, R.I. Issa: *A numerical model of slug flow in vertical tubes*, Computers & Fluids 26 (1997) 395-415
- Claus et al. 2001 P. Claus, D. Hönicke, T. Zech: *Miniaturization of screening devices for the combinatorial development of heterogeneous catalysis*, Catalysis Today 67 (2001) 319-339
- Clift et al. 1978 R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber: *Bubbles, Drops and Particles*, Academic Press New York (1978)
- Cochran 1998 J.K. Cochran: *Ceramic hollow spheres and their applications*, Current Opinion in Solid State & Material Science 3 (1998) 474-479
- Cogo et al. 1999 E. Cogo, J. Albet, G. Malmay, C. Coste, J. Molinier: *Effect of reaction medium on ozone mass transfer and applications to pulp bleaching*, Chemical Engineering Journal 73 (1999) 23-28
- Coleman et al. 1999 J.W. Coleman, S. Garimella: *Characterization of two-phase flow patterns in small diameter round and rectangular tubes*, International Journal of Heat and Mass Transfer 42 (1999) 2869-2881
- Costigan et al. 1997 G. Costigan, P.B. Whalley: *Slug flow regime identification from dynamic void fraction measurements in vertical air-water flows*, Int. J. Multiphase Flow 23 (1997) 263-282
- Cui et al. 1997 Z. Cui, R.A. Lawes: *Low cost fabrication of micromechanical systems*, Microelectronical Engineering 35 (1997) 389-392
- da Silva et al. 1999 M. do C.H. da Silva, C. Pasquini: *Bisegmented flow system for determination of low concentration of gaseous constituents in gaseous samples*, Analytica Chimica Acta 393 (1999) 121-129
- Dale et al. 1999 C. Dale, C. West, J. Eade, M. Rito-Palomares, A. Lyddiatt: *Studies on physical and compositional changes in collapsing beer foam*, Chemical Engineering Journal 72 (1999) 83-89
- Danckwerts 1951 P.V. Danckwerts: *Significance of liquid-film coefficient in gas absorption*, Ind. Engng. Chem. 43 (1951) 1460-1467
- Datta et al. 1950 R.L. Datta, D.H. Napier, D.M. Newitt: *The properties and behavior of gas bubbles formed at a circular orifice*, Transaction of the Institution of Chemical Engineers 28 (1950) 14-26
- Davidson et al. 1956 L. Davidson, E.H. Amick: *Formation of gas bubbles at horizontal orifices*, A.I.Ch.E.J. 2 (1956) 337-342
- Davidson et al. 1960a J.F. Davidson, B.O.G. Schüler: *Bubble Formation at an Orifice in a Viscous Liquid*, Trans. Instn Chem. Engrs. 38 (1960) 144-154

- Davidson et al. 1960b J.F. Davidson, B.O.G. Schüler: *Bubble Formation at an Orifice in a Inviscid Liquid*, Trans. Instn Chem. Engrs. 38 (1960) 335- 342
- Davis et al. 1949 R.M. Davis, G.I. Taylor: *The mechanics of large bubbles rising through extended liquids and through liquids in tubes*, Proc. R. Soc. Lon. Ser. A 200 (1949) 375-390
- Daxner et al. 1999 T. Daxner, H.J. Böhm, F.G. Rammstorfer: *Mesoscopic simulation of inhomogenous metallic foams with respect to energy absorption*, Computational Materials Science 16 (1999) 61-69
- de Kerckhove et al. 1998 D.G. de Kerckhove, M.B.H. Breese, M.A. Marsh, G.W. Grime: *Maskless fabrication of 3-dimensional microstructures in PMMA using a nuclear microprobe*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138 (1998) 379-384
- de Tezanos Pinto et al. 1997 M. de Tezanos Pinto, M.A. Abraham, R.L. Cerro: *How do bubbles enter a capillary?*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 1685-1700
- de Vries 2001 A.W.G. de Vries: *Path and wake of rising bubble*, Dissertation an der Universität Twente (2001)
- Dechema 1997 Dechema: *Mikroreaktoren für die chemische Technik*, Positionspapier BMBF/Dechema, Dechema e.V., Frankfurt/Main (1997)
- Deckwer 1977 W.-D. Deckwer: *Blasensäulen-Reaktoren – ihre modellmäßige Erfassung und Berechnung*, Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977) 213-223
- Deckwer 1985 W.-D. Deckwer: *Reaktionstechnik in Blasensäulen*, Salle + Sauerländer, Frankfurt am Main (1985)
- Degischer 1997 H.P. Degischer: *Innovative light metals: Metal matrix composites and foamed aluminium*, Materials & Design 18 (1997) 221-226
- Delfos et al. 2001 R. Delfos, C.J. Wisse, R.V.A. Oliemanns: *Measurements of air-entrainment from a stationary Taylor bubble in a vertical tube*, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 1769-1787
- Denkov et al. 1999 A.D. Denkov, P. Cooper, J.-Y. Martin: *Mechanisms of action of mixed solid-liquid antifoams. 1. Dynamics of foam film rupture*, Langumir 15 (1999) 8514-8529
- Desai et al. 1982 D. Desai, R. Kumar: *Flow through plateau border of cellular foam*, Chemical Engineering Science 37 (1982) 1361-1370
- Deschenes et al. 1998 L.A. Deschenes, J. Barrett, L.J. Muller, J.T. Fourkas, U. Mohanty: *Inhibition of bubble coalescence in aqueous solutions. 1. Electrolytes*, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5115-5119
- Deshpande et al. 1995 N.S. Deshpande, M. Dinkar, J.B. Joshi: *Disengagement of the gas phase in bubble columns*, Int. J. Multiphase flow 21 (1995) 1191-1201
- Deshpande et al. 2000a N.S. Deshpande, M. Barigou: *Mechanical suppression of the dynamic foam head in bubble column reactors*, Chemical Engineering and Processing 39 (2000) 207-217
- Deshpande et al. 2000b N.S. Deshpande, M. Barigou: *The flow of gas-liquid foams in vertical pipes*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 4297-4309
- Deshpande et al. 2001 N.S. Deshpande, M. Barigou: *The flow of gas-liquid foams through pipe fittings*, International Journal of Heat and Fluid Flow 22 (2001) 94-101
- Devarakonada et al. 1998 V. Devarakonada, A.K. Ray, T. Kauser, G. Schweiger: *Vibrating Orifice Droplet Generator for Studying Fast Processes Associated with Microdroplets*, Aerosol Sci. Technol. 28 (1998) 531-547
- di Marco et al. 2003 P. di Marco, W. Grassi, G. Memoli, T. Takamasa, A. Tomiyama, S. Hosokawa: *Influence of electric field on single bubble growth and detachment in microgravity*, International Journal of Multiphase Flow 29 (2003) 559-578
- Dietrich et al. 1996 T.R. Dietrich, W. Ehrfeld, M. Larcher, M. Krämer, B. Speit: *Fabrication Technologies for microsystems utilizing photoetchable glass*, Microelectronic Engineering 30 (1996), 497-504

- DIN 38 408, 1993 DIN 38 408, Teil 3: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung, Gasförmige Bestandteile (Gruppe G), Bestimmung von Ozon (G 3)*, Normenausschuß Wasserwesen im Deutschen Institut für Normung (1993)
- Dobbins 1956 W.E. Dobbins: *The nature of oxygen transfer coefficient in aeration systems*, in: (Eds.) M.L. McCable, W.W. Eckenfelder: *Biological Treatment of Sewage and Industrial Waste*, Section 2.1, Reinhold Publishing Corp., New York (1956)
- Drogaris 1983 G. Drogaris: *Koaleszenz von Gasblasen in wäßrigen Lösungen*, Dissertation an der Abteilung für Chemietechnik der Universität Dortmund (1983)
- Duarte et al. 2000 I. Duarte, J. Banhart: *A study of aluminium foam formation – Kinetics and Microstructure*, Acta Mater. 48 (2000) 2349-2362
- Dukhin et al. 1995 S.S. Dukhin, G. Kretzschmar, R. Miller: *Dynamics of adsorption at liquid interfaces*, in: (Eds.) D. Möbius, R. Miller: *Studies in Interface Science*, Vol. 1, Elsevier Science B.V. (1995)
- Dukhin et al. 1996 S.S. Dukhin, V.B. Fainerman, R. Miller: *Hydrodynamic processes in dynamic bubble pressure experiments. 1. A general analysis*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 114 (1996) 61-73
- Dukhin et al. 1998 S.S. Dukhin, N.A. Mischuck, V.B. Fainerman, R. Miller: *Hydrodynamic processes in dynamic bubble pressure experiments. 2. Slow meniscus oscillations*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 138 (1998) 117-126
- Dumitresku et al. 1943 D.T. Dumitresku: *Strömung einer Luftblase im senkrechten Rohr*, Z. Angw. Math. Mech. 23 (1943) 139-149
- Durian et al. 1991a D.J. Durian, D.A. Weitz, D.J. Pine: *Scaling behavior in shaving cream*, Physical Review A 44 (1991) R7902-R7905
- Durian et al. 1991b D.J. Durian, D.A. Weitz, D.J. Pine: *Multiple light scattering probes of foam structure dynamics*, Science, New Series 252 (Issue 5006) (1991) 686-688
- Durian 1995 D.J. Durian: *Foam mechanics on bubble scale*, Physical Review Letters 75 (1995) 4780-4783
- Durian et al. 1998 D.J. Durian, G.A. Zimmerli, S.M. Motil: *Foam – Foam optics and Mechanics*, Science requirements document, Nasa (1998)
- Edwards et al. 1999 J.L. Edwards, R. Baumann, D.M. Spence: *Air segmented continuous flow analysis in microbore tubing*, Analytica Chimica Acta 401 (1999) 209-214
- Ehrfeld et al. 1995a W. Ehrfeld, H. Lehr: *Deep X-ray lithography for the production of three-dimensional microstructures from metals, polymers and ceramics*, Radiat. Phys. Chem. 45 (1995) 349-365
- Ehrfeld et al. 1995b W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Möbius, T. Richter, K. Russow: *Potentials and Realization of Microreactors*, DECHEMA Monographs Vol. 132, Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors, 1-28, VCH Verlagsgesellschaft (1996)
- Ehrfeld et al. 1997 W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter: *Anwendungspotentiale chemischer und biologischer Mikroreaktoren*, in (Eds.) *Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Jahrbuch 1997 des Vereins Deutscher Ingenieure, VDI-Verlag Düsseldorf (1997) 102-116
- Ehrfeld et al. 1999 W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter: *Characterization of mixing in micromixers by a test reaction: Single mixing units and mixer arrays*, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1075-1082
- Ehrfeld et al. 2000 W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe: *Microreactors – New technology for modern chemistry*, Wiley-VCH Verlag Weinheim (2000)
- el Kader et al. 1997 A.A. el Kader, J.C. Earnshaw: *Evolution of a two-dimensional foam containing a single topological defect: An experimental study*, Physical Review E 56 (1997) 3251-3255
- el Kader et al. 1998 A.A. el Kader, J.C. Earnshaw: *Growth of disorder about point defects in a two-dimensional foam*, Physical Review E 58 (1998) 760-770
- el Kader et al. 1999 A.A. el Kader, J.C. Earnshaw: *Evolution of grain boundaries in two-dimensional foam*, J. Condens. Mater 11 (1999) 3051-3063

- Elias 1990 H.G. Elias: Makromoleküle, 5. Aufl. Hüthig und Wepf Verlag Basel (1990)
- Elperin et al. 1998 T. Elperin, A. Forminykh: *Mass transfer during gas absorption in a vertical gas-liquid slug flow with small bubbles in liquid slugs*, Heat and Mass Transfer 33 (1998) 489-494
- Elzey et al. 2001 D.M. Elzey, H.N.G. Wadley: *The limits of solid state foaming*, Acta Mater. 49 (2001) 849-859
- Engin et al. 1999 N.O. Engin, A.C. Tas: *Manufacture of macroporous calcium hydroxyapatite bioceramics*, Journal of European Ceramic Society 19 (1999) 2569-2572
- Eradat et al. 2001 N. Eradat, J.D. Huang, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, I. Khayrullin, I. Udod, R.H. Baughmann: *Optical studies of metal-infiltrated opal photonic crystals*, Synthetic Metals 116 (2001) 501-504
- Esen et al. 1996a C. Esen, G. Schweiger: *Preparation of monodisperse Polymer Partikels by Photopolymerization*, Journal of Colloid and Interface Science 179 (1996) 276-280
- Esen et al. 1996b C. Esen, T. Kaiser, G. Schweiger: *Photopolymerization reactions in aerosols: A simple method to the synthesis of monodispersemicrospheres*, J. Aerosol. Sci. 27 (Suppl. 1) (1996) S371-S372
- Evans et al. 1998 A.G. Evans, J.W. Hutchinsson, M.F. Ashby: *Cellular Metals*, Current Opinion in Solid State & Materials Science 3 (1998) 288-303
- Evans et al. 2001 A.G. Evans, J.W. Hutchinsson, N.A. Fleck, M.F. Ashby, H.N.G. Wadley: *The topological design of multifunctional cellular metals*, Progress in Material Science 46 (2001) 309-327
- Fabian 1995 I. Fabian: *Mechanistic Aspects of ozone decomposition in aqueous solution*, Progress in Nuclear Energy 29(Suppl.) (1995) 167-174
- Facchin et al. 1995 I. Facchin, C. Pasquini: *Two-phase liquid-liquid extraction in monosegmented flow analysis. Determination of cadmium with 1-(2-pyridylazo)naphtol*, Analytica Chimica Acta 308 (1995) 231-237
- Fan et al. 1999 L.-S. Fan, G.Q. Yang, D.J. Lee, K. Tsuchiya, X. Luo: *Some aspects of high-pressure phenomena of bubbles in liquids and liquid-solid suspensions*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 4981-4709
- Feng et al. 1999 W. Feng, D. Nansheng, Z. Yuegang: *Discolorisation of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions*, Chemosphere 39 (1999) 2079-2089
- Fettermann et al. 2000 M.R. Fettermann, E. Tan, L. Ying, R.A. Stack, D.L. Marks, S. Feller, C. Cull, J.M. Sullivan, D.C. Munsen Jr., S.T. Toddensen, D.J. Brady: *Tomographic imaging of foam*, Optics Express 7 (2000) 186-197
- Fischer 1995 A. Fischer: *So arbeiten digitale Kameras*, PC Tip 11 (1995) 46
- Flaming et al. 1982 D.G. Flaming, K.T. Brown: *Micropipette puller design: form of the heating filament and effects of filament width on tip length and diameter*, Journal of Neuroscience Methods, 6 (1982) 91-102
- Fleck et al. 2001 N.A. Fleck, O.B. Olurin, C. Chen, M.F. Ashby: *The effect of hole size upon the strength of metallic and polymeric foams*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 49 (2001) 2015-2030
- Forrester et al. 1998 S.E. Forrester, C.D. Rielly: *Bubble formation from cylindrical, flat and concave section exposed to a strong liquid cross flow*, Chemical Engineering Science 53 (1998) 1517-1527
- Fortes et al. 1999 M.A. Fortes, M.F. Ashby: *The effect of non-uniformity on the in-plane modulus of honeycombs*, Acta Mater. 47 (1999) 3469-3473
- Fossa 1998 M. Fossa: *Design and performance of a conductance probe for measuring the liquid fraction in two-phase gas-liquid flows*, Flow Measurement and Instrumentation 9 (1998) 103-109
- Freitag et al. 2000 A. Freitag, T.R. Dietrich, R. Scholz, V. Hessel: *Glas as a material for microreaction technology*, Proc. MICRO.tec 2000, Vol. 1, VDE- Verlag Berlin (2000) 355-359
- French et al. 1997 P.J. French, P.T.J. Gennissen, P.M. Sarro: *New silicon micromachining techniques for microsystems*, Sensors and Actuators A 62 (1997) 652-662

- Friedrich et al. 2004 R. Friedrich, B. Heislbetz: *Nutzen von Nichtlinearitäten beim Mischen in Mikromischern: Hydrodynamische Instabilitäten und chemisch reagierende Schäume durch Mikromischung*, Abschlussbericht zum VW-Projekt AZ: I/75682 (2004)
- Fritz 1935 W. Fritz: *Berechnung des maximalen Volumens von Dampfblasen*, Phys. Z. 36 (1935) 379-384
- Frolov et al. 1999 S.V. Frolov, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman; *Laser-like emission in opal photonic crystals*, Optics Communications, 162 (1999) 241-246
- Fruhner et al. 1999 H. Fruhner, K.-D. Wantke, K. Lunkenheimer: *Relationship between surface dilational properties and foam stability*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 162 (1999) 193-203
- Furukawa et al. 2001 T. Furukawa, T. Fukano: *Effects of viscosity on flow patterns in vertical upward gas-liquid two-phase flow*, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 1109-1126
- Galindo et al. 2001 C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt: *Photochemical and photocatalytic degradation of indigo dye: A case study of acid blue 74 (AB74)*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 141 (2001) 47-56
- Gallart et al. 1997 M. Gallart, E. Lopez-Tamames, S. Buxederas: *Foam measurements in wines: Comparison of parameters obtained by gas sparging method*, J. Agric. Food Chem. 45 (1997) 4687-4690
- Ganan-Calvo 1998 A.M. Ganan-Calvo: *Generation of Steady Liquid Microthreads and Micron-sized Monodisperse Sprays in Gas Stream*, Physical Review Letters 80 (1998) 285-288
- Garcia-Gonzales et al. 1999 R. Garcia-Gonzales, C. Monnereau, J.-F. Thovert, P.M. Adler, M. Vignes-Adler: *Conductivity of real foams*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151 (1999) 497-503
- Gardiner et al. 1999 B.S. Gardiner, B.Z. Dlugogorski, G.J. Jameson: *Prediction of pressure losses in pipe flow of aqueous foams*, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1099-1106
- Garg et al. 2000 R. Garg, S. Nair, A.N. Bhaskarwar: *Mass transfer with instantaneous chemical reaction in finite gas-liquid systems*, Chemical Engineering Journal 76 (2000) 89-98
- Garner et al. 1954 F.H. Garner, D. Hammerton: *Circulation inside gas bubbles*, Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 1-11
- Garrett 1993 P.R. Garrett: *Recent developments in the understanding of foam generation and stability*, Chemical Engineering Science 48 (1993) 367-392
- Georgiou et al. 2002 D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos: *Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide*, Dyes and Pigments 52 (2002) 69-78
- Ghiaasiaan et al. 2001 S.M. Ghiaasiaan, T.S. Laker: *Turbulent forced convection in microtubes*, International Journal of Heat and Mass Transfer 44 (2001) 2777-2782
- Ghosh et al. 1989a A.K. Ghosh, J.J. Ulbrecht: *Bubble formation from a sparger in polymer solutions – I. Stagnant liquid*, Chemical Engineering Science 44 (1989) 957-968
- Ghosh et al. 1989b A.K. Ghosh, J.J. Ulbrecht: *Bubble formation from a sparger in polymer solutions-II. Moving liquid*, Chemical Engineering Science 44 (1989) 969-977
- Goff 1997 H.D. Goff: *Review – Colloidal aspects of ice cream*, Int. Dairy Journal 7 (1997) 363-373
- Göhring et al. 2002 D. Göhring, R. Knitter, P. Risthaus, S. Walter, M.A. Liauw, P. Lebens, Gas-phase reactions in ceramic microreactors, Conference Proceedings of IMRET 6 in New Orleans/USA (2002) 55-60
- Goldfarb et al. 1997 I. Goldfarb, Z. Orenbakh, I. Schreiber, F. Vafina: *Sound and weak shock wave propagation in gas-liquid foams*, Shock Waves 7 (1997) 77-88
- Goldshtein et al. 1996 V. Goldshtein, I. Goldfarb, I. Shreiber: *Drainage wave structure in gas-liquid foams*, Int. J. of Multiphase Flow 22 (1996) 991-1003

- Goldstein 2002 E.B. Goldstein: *Wahrnehmungspsychologie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin (2002)
- Gonatas et al. 1995 C.P. Gonatas, J.S. Leigh, A.G. Yodh: *Magnetic resonance images of Coarsening inside a foam*, Physical Review Letters 75 (1995) 573-576
- Gopal et al. 1995 A.D. Gopal, D.J. Durian: *Nonlinear bubble dynamics in a slowly driven foam*, Physical Review Letters 75 (1995) 2610-2613
- Gopal et al. 1997 M. Gopal, W.P. Jepsen: *Development of digital image analysis techniques for the study of velocity and void profiles in slug flow*, Int. J. Multiphase Flow 23 (1997) 945-965
- Gopal et al. 1998 A.D. Gopal, D.J. Durian: *Shear-induced melting of aqueous foams*, 4th Microgravity Fluid Physics and Transport Phenomena Conference in Cleveland, Ohio (1998)
- Gordon 1995 G. Gordon: *The chemistry and reactions of ozone in our environment*, Progress in Nuclear Energy 29 (Suppl.) (1995) 89-96
- Gosh et al. 1989a A.K. Gosh, J.J. Ulbrecht, *Bubble formation from a sparger in polymer solutions – I. Stagnant liquid*, Chemical Engineering Science 44 (1989) 957-968
- Gosh et al. 1989b A.K. Gosh, J.J. Ulbrecht, *Bubble formation from a sparger in polymer solutions – II. Moving liquid*, Chemical Engineering Science 44 (1989) 969-977
- Grace et al. 1969 J.R. Grace, D. Harrison, *The behaviour of freely bubbling fluidised beds*, Chemical Engineering Science 24 (1969) 497-508
- Gradinger et al. 1999 R. Gradinger, F.G. Rammstorfer: *On the influence of meso-inhomogenities on the crush worthiness of metal foams*, Acta Mater. 47 (1999) 143-148, 1999
- Graham et al. 1997 D.J. Graham, P. Magdalinos, D. Pimentel: *Detergent foam images as Analogue/Digital model fluids. I. Phase behavior and effective pair potentials*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 11204-11211
- Greenway et al. 2000 G.M. Greenway, S.J. Haswell, D.O. Morgan, V. Skelton, P. Styring: *The use of a novel microreactor for high throughput continuous flow organic synthesis*, Sensors and Actuators B 63 (2000) 153-158
- Grenestedt 1999 J.L. Grenestedt: *Effective elastic behaviour of some models for 'perfect' cellular solids*, International Journal of Solids and Structures 36 (1999) 1471-1501
- Grenestedt et al. 2000 J.L. Grenestedt, F. Bassinet: *Influence of cell wall thickness variations on elastic stiffness of closed-cell cellular solids*, International Journal of Mechanical Sciences 42 (2000) 1327-1338
- Grier 1997 D.G. Grier: *New Age Crystals*, Nature 389 (1997) 784-785
- Grigore 2000 L. Grigore: *Metallic microstructures by electroplating on polymers: an alternative to LIGA technique*, Materials Science and Engineering B74 (2000) 299-303
- Grote et al. 2000 F. Grote, M. Mathes: *Charakterisierung von Schaum und anderen porösen Materialien*, GIT Labor-Fachzeitschrift 4 (2000) 470-472
- Grünefeld et al. 2000 G. Grünefeld, H. Finke, J. Bartelsheimer, S. Krüger: *Probing the velocity fields of gas and liquid phase simultaneously in a two-phase flow*, Experiments in Fluids 29 (2000) 322-330
- Guo et al. 2003 Z.-Y. Guo, Z.-X. Li: *Size effect on microscale single-phase flow and heat transfer*, International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 149-159
- Haberäcker 1991 P. Haberäcker: *Digitale Bildverarbeitung: Grundlagen und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag München (1991)
- Hachisu 1998 S. Hachisu: *Phase transition in a monodisperse gold sol. Microscopic observation of gas, liquid and solid states*, Croatia Chimica Acta 71 (1998) 975-981
- Hadamard 1911 J. Hadamard: *Movement permanent lent d'une sphere liquide et visqueuse dans un liquide visqueux*, Comptes Rendus 152 (1911) 1735-1783
- Hardt et al. 2001 S. Hardt, F. Schönfeld, F. Weise, C. Hofmann, W. Ehrfeld: *Simulation of droplet formation in micromixers*, International Conference on Modelling and Simulation of Microsystems, Hilton Head/USA (2001)

- Hardt 2002 S. Hardt: *Fragmentierung von Fluidströmen durch hydrodynamische Instabilitäten*, 15. Winterseminar auf dem Zeinisjoch, Zeinisjoch/Tirol (2002)
- Hardt et al. 2003 S. Hardt, F. Schönfeld: *Laminar mixing in different interdigital micromixers: II. Numerical Simulations*, AIChE Journal 49 (2003) 566-576
- Harms et al. 1999 T.M. Harms, M.J. Katmierczak, F.M. Gerner: *Developing convective heat transfer in deep rectangular microchannels*, International Journal of Heat and Fluid Flow 20 (1999) 149-157
- Hartland et al. 1993 S. Hartland, J.R. Bourne, S. Ramaswami: *A study of disproportionation effects in semi-batch foams – II. Comparison between Experiment and Theory*, Chemical Engineering Science 48 (1993) 1723-1733
- Hashem et al. 1997 T.M. Hashem, M. Zirlwagen, A.M. Braun: *Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction systems using one VUV light source*, Wat. Sci. Tech. 35(4) (1997) 41-48, 1997
- Hasson et al. 1970 D. Hasson, U. Mann, A. Nir: *Annular flow of two immiscible Liquids*, The Canadian Journal of Chemical Engineering 48 (1970) 514-520
- Hauser 2004 M. Hauser: *Transport von Sauerstoff in dünne Flüssigkeitsschichten*, 16. Winterseminar auf dem Zeinisjoch, Zeinisjoch/Tirol (2004)
- Haverkamp et al. 1999 V. Haverkamp, W. Ehrfeld, K. Gebauer, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter, C. Wille: *The potential of micromixers for contacting of disperse liquid phases*, Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 617-624
- Hayward et al. 2000 R.C. Hayward, D.A. Saville, I.A. Aksay: *Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns*, Nature 404 (2002) 56-59
- Hedreul et al. 2001 C. Hedreul, G. Frens: *Foam stability*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 186 (2001) 73-82
- Heibel et al. 2001 A.K. Heibel, J.J. Heiszwolf, F. Kapteijn, J.A. Moulijn: *Influence of channel geometry on hydrodynamics and mass transfer in the monolith film flow reactor*, Catalysis Today 69 (2001) 153-163
- Heindel 2002 T.J. Heindel: *Bubble size in a cocurrent fiber slurry*, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 631-641
- Heising et al. 1997 C. Heising, W. Zhang, S.T. Oyama: *Decomposition of ozone using carbone supported metal oxide catalyts*, Applied Catalysis B: Environmental 14 (1997) 117-129
- Heislbetz et al. 2001 B. Heislbetz, R. Friedrich: *Grundlegende Instabilitäten bei der Emulsionsbildung im Mikromischer*, Seminarvortrag in Stuttgart (2001)
- Heislbetz et al. 2002 B. Heislbetz, R. Friedrich : *Strukturbildung in Flüssigkeitsgrenzflächen*, 15. Winterseminar auf dem Zeinisjoch, Zeinisjoch/Tirol (2002)
- Hentschel et al. 2000 K. Hentschel, M. Müller: *Telezentrische Objektive für die industrielle Bildverarbeitung – Eine Einführung für den Anwender*, Sill Optics GmbH & Co. KG (2000)
- Hermanowicz et al. 1999 S.W. Hermanowicz, W.D. Bellamy, L.C. Fung: *Variability of ozone reaction kinetics in batch and continuous flow reactors*, Wat. Res. 33 (1999) 2130-2138
- Hessel et al. 1998 V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Haverkamp, H. Löwe, T. Richter: *Gas/Liquid dispersion process in micromixers: The hexagon flow*, Proceedings of 2nd International Conference on Microreaction Technology New Orleans (1998)
- Hessel et al. 2001 V. Hessel, U. Eul: *Mikroreaktoren – Information wird transparent*, GIT Labor-Fachzeitschrift 5 (2001) 550-551
- Hessel et al. 2003 V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, F. Schönfeld: *Laminar mixing in different interdigital micromixers: I. Experimental Characterization*, AIChE Journal 49 (2003) 566-576
- Hibiki et al. 1999 T. Hibiki, M. Ishii: *Experimental study on interfacial area transport in bubbly two-phase flows*, International Journal of Heat and Mass transfer 42 (1999) 3019-3035

- Hibiki et al. 2001 T. Hibiki, K. Mishima: *Flow regime transition criteria for upward two-phase flow in vertical narrow rectangular channels*, Nuclear Engineering and Design 203 (2001) 117-131
- Higbie 1935 R. Higbie: *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*, Transactions of American Institute of Chemical Engineers 31 (1935) 365-389
- Hilgenfeldt et al. 2001 S. Hilgenfeldt, S.A. Koehler, H.A. Stone: *Dynamics of coarsening foams: Accelerated and self-limiting Drainage*, Physical Review Letters 86 (2001) 4704-4707
- Hintze et al. 1998 H. Hintze, I. Sekoulov, J. Behrendt: *Beschleunigung der Ozonisierung von Prozeßwässern durch Einsatz eines Sprühreaktors*, awt – 3 (1998) 26-29
- Hofmeier et al. 1995 U. Hofmeier, V.V. Yaminski, H.K. Christenson: *Observations of solute effects on bubble formation*, Journal of Colloid and Interface Science 174 (1995) 199-210
- Hohmann et al. 1982 K.-H. Homann, F. Liepe, J. Wagner: *Zum Einfluß von Tensiden auf die Blasenbildung an Öffnungen*, Chem. Techn. 34(9) (1982) 457-459
- Hoigne 1997 J. Hoigne: *Inter-calibration of OH Radical sources and water quality parameters*, Wat. Sci. Tech. 35 (1997) 1-8
- Hong et al. 1984 W.-H. Hong, H. Brauer: *Stoffaustausch zwischen Gas und Flüssigkeit in Blasensäulen*, VDI Forschungsheft 624 (1984)
- Horozov et al. 1996 T.S. Horozov, C.D. Dushkin, K.D. Danov, L.N. Arnaudov, O.D. Velev, A. Mehreteab, G. Broze: *Effect of the surface expansion and wettability of the capillary on the dynamic surface tension measured by the maximum pressure method*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 113 (1996) 117-126
- Hsu et al. 2000 S.-H. Hsu, W.-H. Lee, Y.-M. Yang, C.-H. Chang, J.-R. Raa: *Bubble Formation at an Orifice in Surfactant Solutions Under Constant-Flow Conditions*, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 1473-1479
- Huang et al. 1996 J.S. Huang, L.Y. Lin: *Fatigue of cellular materials*, Acta Mater. 44 (1996) 289- 296
- Hunt 1993 T.M. Hunt: *Handbook of wear debris analysis and particle detection in liquids*, Elsevier Applied Science LTD London (1993)
- Huttenhuis et al. 1996 P.J.G. Huttenhuis, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij: *The effect of gas phase density on bubble formation at a single orifice in a two-dimensional gas-fluidized bed*, Chemical Engineering Science 51 (1996) 5273-5288
- Icart et al. 1999 I. Icart, D. Arques: *An approach to geometrical and optical simulation of soap froth*, Computers & Graphics 23 (1999) 405-418
- Imhof et al. 1997 A. Imhof, D.J. Pine: *Ordered macroscopic materials by emulsion templating*, Nature, 389 (1997) 948-951
- Imhof et al. 1998 A. Imhof, D.J. Pine: *Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating*, Adv. Mater. 10 (1998) 697-700
- Ince 1999 N.H. Ince: *“Critical“ effect of hydrogen peroxid in photochemical dye degradation*, Wat. Res. 33 (1999) 1080-1084
- Ince et al. 2001 N.H. Ince, G. Tezcanli: *Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonization*, Dyes and Pigments 49 (2001) 145-153
- Irandoost et al. 1989 S. Irandoost, B. Andersson: *Simulation of flow and mass transfer in Taylor flow through a capillary*, Computers Chem. Engng. 13 (1989) 519-526
- Jachimska et al. 1998 B. Jachimska, P. Warszynski, K. Malysa: *Effect of motion on lifetime of bubbles at n-butanol solution surface*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 143 (1998) 429-440
- Jachimska et al. 2001 B. Jachimska, P. Warszynski, K. Malysa: *Influence of adsorption kinetics and bubble motion on stability of the foam films formed at n-octanol, n-hexanol and n-butanol free surface*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 192 (2001) 177-193
- Jähnisch et al. 2000 K. Jähnisch, M. Baerns, V. Hessel, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, H. Löwe, C. Wille, A. Guber: *Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors*, Journal of Fluorine Chemistry 105 (2000) 117-128

- Jakubith 1991 M. Jakubith: *Chemische Verfahrenstechnik: Einführung in Reaktionstechnik und Grundoperationen*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1991)
- Janknecht et al. 2001 P. Janknecht, P.A. Wilderer, C. Picard, A. Larbot: *Ozone-Water contacting by ceramic membranes*, Separation and Purification Technology 25 (2001) 341-346
- Jayanti et al. 1992 S. Jayanti, G.F. Hewitt: *Prediction of the slug-to-churn flow transition in vertical two-phase flow*, International Journal of Multiphase Flow 18 (1992) 847-860
- Jensen 1998 K. Jensen: *Smaller, faster chemistry*, Nature 393 (1998) 336-337
- Jessensky et al. 1998 O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele: *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, Applied Physics Letters 72 (1998) 1173-1175
- Jiang et al. 1999 P. Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman, J.F. Bertone, V.L. Colvin: *Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids*, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 11630-11637
- Jiang et al. 2001a P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin: *A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals*, Science 291 (2001) 453-457
- Jiang et al. 2001b P. Jiang, G.N. Ostojic, D.M. Mittleman: *The fabrication and band gap engineering of photonic multilayers*, Adv. Mater. 13 (2001) 389-393
- Jochimsen et al. 1997 J.C. Jochimsen, M.R. Jekel: *Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewaters*, Wat. Sci. Tech. 35 (1997) 337-345
- Johannsen et al. 2002 K. Johannsen, K. Wichmann: *Verfahrenstechnik der Wasser- und Abwasserbehandlung - Umweltschutztechnik II*, Skriptum zu den Vorlesungen an der TU Hamburg-Harburg (2002)
- Johnsson et al. 2000 F. Johnsson, R.C. Zijerveld, J.C. Schouten, C.M. van den Beck, B. Leckner: *Characterization of fluidization regimes by time-series of pressure fluctuations*, International Journal of Multiphase Flow 26 (2000) 663-715
- Jones et al. 1999 S.F. Jones, G.M. Evans, K.P. Galvin: *The cycle of bubble production from a gas cavity in a supersaturated solution*, Advances in Colloid and Interface Science 80 (1999) 51-84
- Judy et al. 2002 J. Judy, D. Maynes, B.W. Webb: *Characterization of frictional pressure drop for liquid flows through microchannels*, International Journal of Heat and Mass Transfer 45 (2002) 3479-3489
- Kang et al. 2002 Y.T. Kang, T. Nagano, T. Kashiwagi: *Visualization of bubble behavior and bubble diameter correlation for NH₃-H₂O bubble absorption*, International Journal of Refrigeration 25 (2002) 127-135
- Kantak et al. 1995 M.V. Kantak, R.P. Hesketh, B.G. Kelkar: *Effect of gas and liquid properties on gas phase dispersion in bubble columns*, The Chemical Engineering Journal 59 (1999) 91-100
- Kapteijn et al. 2001 F. Kapteijn, T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn: *New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures*, Catalysis Today 66 (2001) 133-144
- Karcher et al. 1999 S. Karcher, A. Kornmüller and M. Jekel: *Removal of Reactive Dyes by Sorption/Complexation with Cucurbituril*, Water Science and Technology 40 (1999) 425-433
- Karcher 2000a S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel: *Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewater*, Water Research 36 (2002) 4717-4724
- Karcher 2000b S. Karcher: *Eignung verschiedener Sorbentien zur Entfernung von Reaktivfarbstoffen aus Abwasser*, Dissertation an der Fakultät III-Prozeßwissenschaften der Technischen Universität Berlin (2000)
- Karcher et al. 2001 S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel: *Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes*, Dyes and Pigments 51 (2001) 111-125
- Karthaas 2000 J. Karthaas: *Galvanische Abscheidung von Metallen aus nichtwäßrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik*, Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (2000)

- Kawahara et al. 1997 A. Kawahara, Y. Sato, M. Sadatomi: *The turbulent mixing rate and the fluctuations of static pressure difference between adjacent subchannels in a two-phase subchannel flow*, Nuclear Engineering Design 175 (1997) 97-106
- Kawahara et al. 2002 A. Kawahara, P.M.-Y. Chung, M. Kawaii: *Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel*, International Journal of Multiphase Flow 28 (2002) 1411-1435
- Kawaij et al. 1997 M. Kawaij, J.M. DeJesus, G. Tudose: *Investigation of flow structures in vertical slug flow*, Nuclear Engineering and Design 175 (1999) 37-48
- Kelvin 1894 L. Kelvin: *On homogeneous division of space*, Proc. R. Soc. 55 (1894) 1-16
- Khan et al. 1986 S.A. Khan, R.C. Armstrong: *Rheology of foams: 1. Theory for dry foams*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 22 (1986) 1-22
- Khristov et al. 1995 K. Khristov, D. Exerowa: *Influence of the foam film type on the foam drainage process*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 94 (1995) 303-309
- Khristov et al. 1997 K. Khristov, D. Exerowa, R. Yankov: *The isoelectric state at the solution/air interface – effect on the stability of foams and foam film from nonionic surfactants*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 129-130 (1997) 257-266
- Kim et al. 1994 I. Kim, Y. Kamotani, S. Ostrach: *Modeling Bubble and Drop Formation in Flowing Liquids in Microgravity*, AIChE Journal 40 (1994) 19-27
- Knitter et al. 2000 R. Knitter, D. Göhring, M. Bram, P. Mechnich, R. Broucek: *Ceramic microreactor for high-temperature reactions*, Conference Proceedings of IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting in Atlanta/Georgia (2000) 455-460
- Koch et al. 1999 M. Koch, C.G.J. Schabmueller, A.G.R. Eveans, A. Brunnschweiler: *Micromachined chemical reaction system*, Sensors and Actuators 74 (1999) 207-210
- Koch et al. 2002 M. Koch, A. Yediler, D. Lienert, G. Insel and A. Kettrup: *Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI)*, Chemosphere 46 (2002) 109-113
- Koehler et al. 2000 S. Koehler, S. Hilgenfeldt, H.A. Stone: *A generalized view of foam drainage: Experiment and Theory*, Langmuir 16 (2000) 6327-6341
- Köhler 1998 M. Köhler: *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, Willey-VCH Verlag GmbH Weinheim (1998)
- Kontush et al. 1999 S.M. Kontush, K.V. Romanov, A.Y. Bekshaev, S.S. Mikhailowski, S.S. Rybak: *Method of capillary self- oscillations for monodispersed aerosol generation*, J. Aerosol Sci. 30 (1999) S389-S390
- Köpsel 2002 F. Köpsel: *Einsatz eines Mikromischers zur Herstellung von gasgefüllten Mikrokapseln*, Diplomarbeit an der Fakultät Maschinenwesen (Studienrichtung Verfahrenstechnik) an der Technischen Universität Dresden (2002)
- Kornev et al. 1999 K.G. Kornev, A.V. Neimark, A.N. Rohzkov: *Foam in porous media: thermodynamic and hydrodynamic peculiarities*, Advances in Colloid and Interface Science 82 (1999) 127-187
- Kornmüller et al. 1997 A. Kornmüller, M. Cuno, U. Wiesmann: *Selective Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water emulsions*, Wat. Sci. Tech. 35(4) (1997) 57-64
- Kovacic et al. 1998 J. Kovacic, F. Smancik: *Aluminium foam-Modulus of elasticity and electrical conductivity according to percolation theorie*, Scripta Materialia 39 (1998) 239-246
- Kovalchuck et al. 1999 V.I. Kovalchuck, S.S. Dukhin, V.B. Fainerman, R. Miller: *Hydrodynamic processes in dynamic bubble pressure experiments. 4. Calculation of magnitude and time of liquid penetration into capillaries*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151 (1999) 525-536
- Kovalchuk et al. 2001 V.I. Kovalchuk, S.S. Dukhin: *Dynamic effects in maximum pressure experiments*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 192 (2001) 131-155

- Kovscek et al. 1995 A.R. Kovscek, D.C. Tretheway, P. Persoff, C.J. Radke: *Foam flow through transparent rough-walled fracture*, Journal of Petroleum Science and Engineering 13 (1995) 75-86
- Kovsek et al. 1996 A.R. Kovsek, C.J. Radke: *Gas bubble snap-off under pressure-driven flow in constricted capillaries*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 117 (1996) 55-76
- Kowalewski et al. 2000 T.A. Kowalewski, J. Pakleze, J.-B. Chalfen, M.-C. Duluc, A. Cybulski: *Visualization of vapor bubble growth*, 9th International Symposium on Flow Visualization, Heriot-Watt University Edinburgh (2000) 176-179
- Kramp et al. 2000 F. Kramp, S.E. Paulson: *The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: Formation yields of some toxic products*, Atmospheric Environment 34 (2000) 35-43
- Kraynik et al. 1996 A.M. Kraynik, D.A. Reinelt: *Linear elastic behaviour of dry soap foams*, Journal of Colloid and Interface Science 181 (1996) 511-520
- Kraynik et al. 2003 A.M. Kraynik, D. Reinelt, F. van Swol: *Structure of random monodisperse foam*, Physical Review E 67 (2003) 031403(1-11)
- Kreutzer et al. 2001 M.T. Kreutzer, P. Du, J.J. Heiszwolf, F. Kapteijn, J.A. Moulijn: *Mass transfer characteristics of three phase monolith reactors*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 6015-6023
- Krishna et al. 2000 R. Krishna, J. Ellenberger, M.I. Ursenau, F.J. Keil: *Utilisation of bubble resonance phenomena to improve gas-liquid contact*, Naturwissenschaften 87 (2000) 455-459
- Krishnan et al. 2001 M. Krishnan, V. Namasivayam, R. Lin, R. Pal, and M. A. Burns: *Microfabricated Reaction and Separation Systems*, Current Opinions in Biotechnology 12 (2001) 92-98
- Kruse 1999 R. Kruse: *Mechanische Verfahrenstechnik: Grundlagen der Flüssigkeitsförderung*, Wiley-VCH Verlag Weinheim (1999)
- Krustev et al. 1997 R. Krustev, D. Platikanov, M. Nedyalkov, *Permeability of common black films to gas*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 123-124 (1997) 383-390
- Kubota et al. 1967 M. Kubota, S. Akehata, T. Shirai: *The behavior of single air bubbles in liquids of small velocity*, Kagaku Kogaku 31 (1967) 1074-1080
- Kück et al. 2002 Hendrik Kueck, Christian Vogelsang, Günther Greiner: *Simulation and Rendering of Liquid Foams*, Proceedings of „Graphics Interface“ in Calgary Atlanta/Canada (2002) 81-88
- Kumar et al. 1970 R. Kumar, N.R. Kuloor: *Bubble Formation in Viscous Liquids Under Constant Flow Conditions*, Can. J. Chem. Eng. 48, S. 383-388 (1970)
- Lage et al. 1999 P.L.C. Lage, R.O. Esposito: *Experimental determination of bubble size distributions in bubble columns: prediction of mean bubble diameter and gas hold-up*, Powder Technology 101 (1999) 142-150
- Laheja et al. 1998 A.P. Laheja, S. Basak, R.M. Patil, K.C. Khilar: *Experimental Observations on Drainage of foams generated using micellar solutions of anionic, cationic and nonionic surfactants*, Langmuir 14 (1998) 560-564
- Lamb 1932 H. Lamb: *Hydrodynamics*, Dover New York (1936) 130-133
- LaNauze et al. 1974 R.D. LaNauze, I.J. Harris: *A note on gas bubble formation models*, Chem. Engng. Sci. 29 (1974) 1663-1668
- Landau et al. 1991 L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Bd. 6: Hydrodynamik, 5. überarbeitete Auflage, Akademie Verlag GmbH (1991)
- Lang 1996 W. Lang: *Silicon microstructuring technology*, Materials Science and Engineering, R17 (1996) 1-55
- Langevin 2000 D. Langevin: *Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties*, Advances in Colloid Interface Science 88 (2000) 209-222
- Lao et al. 2000 A.I.K. Lao, T.M.H. Lee, I.-M. Hsing, N.Y. Ip: *Precise temperature control of microfluidic chamber for gas and liquid phase reactions*, Sensors and Actuators 84 (2000) 11-17

- Lawson et al. 1999 N.J. Lawson, M. Rudman, A. Guerra, J.-L. Liow: *Experimental and numerical comparisons of the breakup of a large bubble*, Experiments in Fluids 26 (1999) 524-534
- Lebens et al. 1999 P.J. M. Lebens, M.M. Stork, F. Kapteijn, S.T. Sie, J.A. Moulijn: *Hydrodynamics and mass transfer issues in a countercurrent gas-liquid inertially finned monolith reactor*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 2381-2389
- Ledakowicz et al. 2001 S. Ledakowicz, M. Solecka, R. Zylla: *Biodegradation, decolourization and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes*, Journal of Biotechnology 89 (2001), 175-184
- Lee 1999 H.Z. Lee: *Bubbles in non-Newtonian fluids: Formation, interactions and coalescence*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 2247-2254
- Legendre et al. 1998 D. Legendre, J. Magnaudet: *The lift force on a spherical bubble in a viscous shear flow*, Journal of Fluid Mechanics 368 (1998) 81-126
- Leike 2002 A. Leike: *Demonstration of the experimental decay law using beer froth*, Eur. J. Phys. 23 (2002) 21-26
- Lellig et al. 2002 C. Lellig, W. Härtl, J. Wagner, R. Hempelmann: *Immobilisierte, hochgeladene Kolloidkristalle: ein neuer Weg zu dreidimensionalen mesoskalig strukturierten Materialien*, Angew. Chem. 114 (2002) 108-110
- Levenspiel 1972 O. Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1972)
- Levenspiel et al. 1974 O. Levenspiel, J.H. Godfrey: *A gradientless contactor for experimental study of interphase mass transfer with/without reaction*, Chemical Engineering Science 29 (1974) 1723-1730
- Levitan 1994 B. Levitan: *Evolution of two-dimensional soap froth with a single defect*, Physical Review Letters 72 (1994) 4057-4061
- Li et al. 1998 H.Z. Li, S. Quiang: *Formation des bulles dans les fluides newtoniens and non newtonians*, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 326, Serie II b (1998) 301-308
- Li et al. 2000 Q.M. Li, R.A.W. Mines, R.S. Birch: *The crush behaviour of Rohacell-51WF structural foam*, International Journal of Solids and Structures 37 (2000) 6321-6341
- Li et al. 2001 Y. Li, G.Q. Yang, J.P. Zhang, L.-S. Fan: *Numerical studies on bubble formation dynamics in gas-liquid-solid fluidization at high pressures*, Powder Technology 116 (2001) 246-260
- Li et al. 2002 H.Z. Li, Y. Mouline, N. Midoux: *Modelling the bubble formation dynamics in non-Newtonian fluids*, Chemical Engineering Science 57 (2002) 339-346
- Liakou et al. 1997 S. Liakou, S. Pavlou, G. Lyberatos: *Ozonation azo dyes*, Wat. Sci. Tech. 35 (1997) 279-286
- Licinio et al. 1999 P. Licinio, J.M.A. Figueiredo: *Structure of foams produced by agitation*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 149 (1999) 19-22
- Liepe et al. 1988 F. Liepe, W. Meusel, H.-O. Möckel, B. Platzer, H. Weißgärber: *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden – Teil 4: Stoffvereinigen in fluiden Phasen*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1988)
- Lin et al. 1998 S.Y. Lin, G. Fleming, D.L. Hetherington B.K. Smith, R. Biwas, K.M. Ho, M.M. Sigalas, W. Zubrzycki, S.R. Kurtz, J. Bur: *A three-dimensional crystal operating at infrared wavelength*, Nature 394 (1998) 251-253
- Lin et al. 2001 C.-K. Lin, T.-Y. Tsai, J.-C. Liu, M.-C. Chen: *Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonisation and BAC advanced treatment system*, Wat. Res. 35 (2001) 699-704
- Lin et al. 2002 J. Lin, A. Kawai, T. Nakajima: *Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone*, Applied Catalysis B: Environmental 1208 (2002) 1-9
- Linde 1970 H. Linde: *Fortschritte auf dem Gebiet der Grenzflächendynamik*, Chem. Tech. 22 (3) (1970) 131-136
- Linde et al. 2001 H. Linde, M.G. Velarde, W. Waldhelm, A. Wierschem: *Interfacial wave motion due to marangoni instability. III. Solitary waves, and (periodic) wave trains and their collisions and reflections leading to dynamic network*

- (cellular) pattern in large containers, *Journal of Colloid and Interface Science* 236 (2001) 214-224
- Liow 2000 J.-L. Liow: *Quasi- equilibrium bubble formation during top-submerged gas injection*, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 4515-4524
- Liu et al. 2001 X. Liu, M. Nakajima, H. Nabetani, Q.Y. Xu, S. Ichikawa, Y. Sano: *Stability characteristics of dispersed oil droplets prepared by the microchannel emulsification method*, *Journal of Colloid and Interface Science* 233 (2001) 23-30
- Loubiere et al. 2003 K. Loubiere, G. Hebrard: *Bubble formation from a flexible foie submerged in an inviscid liquid*, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 135-148
- Lourenco et al. 2001 N.D. Lourenco, J.M. Novais, H.M. Pinheiro: *Effect of some parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor*, *Journal of Biotechnology* 89 (2001), 163-174
- Löwe et al. 1999 H. Löwe, W. Ehrfeld: *State-of-the-art in microreaction technology: Concepts, manufacturing and applications*, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3679-3689
- Lu et al. 1998 T.J. Lu, H.A. Stone, M.F. Ashby: *Heat transfer in open cell foam*, *Acta Mater.* 46 (1998) 3619-3635
- Lu et al. 1999 F.K. Lu, X. Zhang: *Visualization of a confined accelerated bubble*, *Shock Waves* 9 (1999) 333-339
- Lubetkin 1994 S. D. Lubetkin: *Bubble nucleation and growth*, Chapter 6 in D.J. Wedlock: *Controlled Particle, Drop and Bubble Formation*, Butterworth-Heinemann Ltd (1994)
- Luo et al. 1997 D. Luo, S.M. Ghiaasiaan: *Interphase mass transfer in cocurrent vertical two-phase channel flows with non-newtonian liquids*, *Int. Comm. Heat Mass Transfer* 24 (1997) 1-10
- Luo et al. 1998 X. Luo, G. Yang, D.J. Lee, L.-S. Fan: *Single bubble formation in high pressure liquid-solid suspensions*, *Powder Technology* 100 (1998) 103-112
- Luo et al. 1999 X. Luo, D.J. Lee, R. Lau, G. Yang, L.-S. Fan: *Maximum Stable Bubble Size and Gas Holdup in High-Pressure Slurry Bubble Columns*, *AIChE Journal* 45 (1999) 665-680
- Lylyk et al. 1998 S.V. Lylyk, A.V. Makievski, V.I. Kovalchuk, K.-H. Schano, V.B. Fainerman, R. Miller: *The effect of capillary characteristics on the result of dynamic surface tension measurements using the bubble maximum method*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 135 (1998) 27-40
- Ma et al. 2000 J. Ma, N.J.D. Graham: *Degradation of antrazene by manganese catalyzed ozonization – Influence of radical scavengers*, *Wat. Res.* 34 (2000) 3822-3828
- MacInnes 2002 J.M. MacInnes: *Computation of reacting electrokinetic flow in microchannel geometries*, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 4539-4558
- Magrabi et al. 1999 S.A. Magrabi, B.Z. Dlugogorski, G.J. Jameson: *Bubble size distribution and coarsening of aqueous foams*, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 4007-4022
- Mala et al. 1999 G.M. Mala, D. Li: *Flow characteristics of water in microtubes*, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 20 (1999) 142-148
- Malysa et al. 1991 K. Malysa, R. Miller, K. Lunkenheimer: *Relationship between foam stability and surface elasticity forces: Fatty acid solutions*, *Colloids and Surfaces* 53 (1991) 47-62
- Malysa et al. 1995 K. Malysa, P. Warszynski: *Dynamic effects in the stability of dispersed systems*, *Advances in Colloid and Interface Science* 56 (1995) 105-139
- Manegold 1953 E. Manegold: *Schaum*, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft Heidelberg (1953)
- Manegold 1955 E. Manegold: *Kapillarsysteme: Band 1 (Grundlagen)*, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft Heidelberg (1955)
- Mangan et al. 1996 M.T. Mangan, K.V. Cashman: *The structure of basaltic scoria and reticulite and inferences for vesiculation, foam formation, and fragmentation in lava fountains*, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 73 (1996) 1-18

- Maquet et al. 2000 V. Maquet, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Jerome: *Characterization of Porous Polyactide Foams by Image analysis and impedance spectroscopy*, Langmuir 16 (2000) 10463-10470
- Marchioro et al. 2000 M. Marchioro, M. Tanksley, A. Prosperetti: *Flow of spatially non-uniform suspensions. Part I: Phenomenology*, International Journal of Multiphase Flow 26 (2000) 783-831
- Marco et al. 1997 A. Marco, S. Esplugas, G. Saum: *How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment*, Wat. Sci. Tech. 35(4) (1997) 65-72
- Markaki et al. 2001 A.E. Markaki, T.W. Clyne: *The effect of cell microstructure on the deformation and fracture of aluminium-based foams*, Acta Mater. 49 (2001) 1667-1686
- Marmur et al. 1976 A. Marmur, E. Rubin: *A theoretical model for bubble formation at an orifice submerged in an inviscid liquid*, Chemical Engineering Science 31 (1976) 453-463
- Mathes et al. 2001 H. Mathes, P. J. Plath: *Generation of monodisperse foams by using a static micromixer*, in: (Eds.) F. Derbel, N. Derbel, O. Kanoun, R. Tourki, H.-R. Tränkler: *Smart Systems and Devices*, SOGIC, Sfax (2001) 568-575
- Mathiesen et al. 2000 V. Mathiesen, T. Solberg, B.H. Hjerttager: *An experimental and computational study of multiphase flow behaviour in a circulating fluidized bed*, International Journal of Multiphase Flow 26 (2000) 387-419
- Mathieson et al. 1996 D. Mathieson, U. Beerschwinger, S.J. Yang, R.L. Reuben, M. Taghizadey, S. Eckert, U. Wallrabe: *Effect of progressive wear on the friction of nickel LIGA processed rotors*, Wear 192 (1996) 199-207
- Matlab 2003 Matlab: *Programmdokumentation – Version 6. 5.*, The Mathworks Inc. (2003)
- Matthias et al. 2002 S. Matthias, J. Schilling, K. Nielsch, F. Müller, R. W. Wehrspoon, U. Gösele: *Monodisperse Diameter-Modulated Gold Microwires*, Adv. Mater. 14 (2002) 1618-1621
- Mayer et al. 2001 G. Mayer, A. Schober, J.M. Köhler: *Nanotiterplates for combinatorial chemistry*, Reviews in Molecular Biotechnology 82 (2001) 137-159
- McCann et al. 1969 D.J. McCann, R.G.H. Prince: *Bubble formation and weeping at a submerged orifice*, Chemical Engineering Science 24 (1969) 801-814
- McCann et al. 1971 D.J. McCann, R.G.H. Prince: *Regimes of bubbling at a submerged orifice*, Chemical Engineering Science 26 (1971) 1505-1512
- McCreedy 2000 T. McCreedy: *Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analysis systems*, Trends in Analytical Chemistry 19 (2000) 396-401
- Meikap et al. 2001 B.C. Meikap, G. Kundu, M.N. Biwas: *Prediction of the interfacial area of contact in a variable-area multistage bubble column*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 6194-6200
- Menz 1996 W. Menz: *LIGA and related technologies for industrial application*, Sensors and Actuators A54 (1996) 785-789
- Mersmann 1962 A. Mersmann: *Druckverlust und Schaumhöhen von gasdurchströmten Flüssigkeitsschichten auf Siebböden*, VDI- Forschungsheft 491, VDI-Verlag Düsseldorf (1962)
- Mersmann 1963 A. Mersmann: *Wann werden alle Löcher einer Siebbodenplatte durchströmt?*, Chemie-Ing.-Tech. 35(2) (1963) 103-107
- Meuser et al. 2001 F. Meuser, M. Valentin: *Schaumbildung bei der Herstellung von Backwaren*, Tagungsband des DECHEMA/VDI-GVC- Symposiums „Schäume – Grundlagen und Anwendungen“, Baden-Baden (2001)
- Mishchuk et al. 2001 N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin, V.B. Fainerman, V.I. Kovalchuk, R. Miller: *Hydrodynamic process in dynamic bubble pressure experiments, Part 5. The adsorption at the surface of growing bubble*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 192 (2001) 157-175
- Mishima et al. 1996 K. Mishima, T. Hibiki: *Some characteristics of air-water two-phase flow in small diameter vertical flows*, Int. J. Multiphase Flow 22 (1996) 703-712

- Mokrini et al. 1997 A. Mokrini, D. Ousse, S. Esplugas: *Oxidation of Aromatic Compounds with UV/Ozone/Hydrogen Peroxide*, Wat. Sci. Tech. 35(4) (1997) 95-102
- Monnereau et al. 1998a C. Monnereau, M. Vignes-Adler: *Dynamics of 3D real foam rendering*, Physical Review Letters Volume 80 (1998) 5228-5231
- Monnereau et al. 1998b C. Monnereau, M. Vignes-Adler: *Optical tomography of real three-dimensional foam*, Journal of Colloid and Interface Science 202 (1998) 45-53
- Mori et al. 2001 B.K. Mori, W.D. Baines: *Bubble departure from cavities*, International Journal of Heat and Mass Transfer 44 (2001) 771-783
- Motz et al. 2001 C. Motz, R. Pippan: *Deformation behaviour of closed cell aluminium foams in tension*, Acta Mater. 49 (2001) 2463-2470
- Mukai et al. 1999 T. Mukai, H. Kanahashi, Y. Yamada, K. Shimojima, M. Mabouchi, T.G. Nieh, K. Higashi: *Dynamic compressive behaviour of an ultra-lightweight magnesium foam*, Scripta Materialia 41 (1999) 365-371
- Müller 1995 H. Müller: *Diffusion und Viskosität von monodispersen und bidispersen konzentrierten Dispersionen*, Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie, Albert-Ludwigs- Universität Freiburg (1995)
- Müller et al. 1996 H.J. Müller, T. Rheinländer: *Anomalous thickness variation of nonionic surfactant foam film with salt concentration*, Langmuir 12 (1996) 2334-2339
- Müller-Ehrwein 1998 E. Müller-Erwein: *Chemische Reaktionstechnik*, Teubner Leipzig (1998)
- Myers 1992 D. Myers: *Surfactant science and technology*, Wiley-VCH Verlag Weinheim (1992)
- Nahra et al. 2000 H.K. Nahra, Y. Kamotani: *Bubble formation from wall orifice in liquid cross flow under low gravity*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 4653-4665
- Nahra et al. 2003 H.K. Nahra, Y. Kamotani: *Prediction of bubble diameter at detachment from wall orifice in liquid cross-flow under reduced and normal gravity conditions*, Chemical Engineering Science 58 (2003) 55-69
- Nakamura et al. 1984 K. Nakamura, R.E. Partch, E. Matijevic: *Preparation of polymer colloids by chemical reactions in aerosols: II Large particles*, J. Colloid Interface Sci. 99 (1984) 118-127
- Neamtu et al. 2002 M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup: *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation*, Dyes and Pigments 53 (2003) 93-99
- Neethling et al. 1999 S.J. Neethling, J.J. Cilliers: *A visual kinematic model of flowing foams incorporating coalescence*, Powder Technology 101 (1999) 249-256
- Nemeth et al. 1997 Z. Nemeth, G. Racz, K. Koczó: *Antifoaming action of polyoxyethylene-polyoxypropylene- polyoxyethylene-type triblock copolymers on BSA foams*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 127 (1997) 151-162
- Neppolian et al. 2002 B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan: *Solar/UV- induced photocatalytic degradation of three commercial textiledyes*, Journal of Hazardous Materials B89 (2002) 303-317
- Neubert et al. 1997 L. Neubert, M. Schreckenber: *Numerical simulation of two-dimensional soap froth*, Physica A 240 (1997) 491-502
- Nguyen et al. 1996 K. Nguyen, C.S. Daw, P. Chakka, M. Cheng, D.D. Bruns, C.E.A. Finney, M.B. Kennel: *Spatio-temporal dynamics in a train of rising bubbles*, Chemical Engineering Journal 64 (1996) 191-197
- Nigmatulin et al. 1997 T.R. Nigmatulin, F.J. Bonetto: *Shape of Taylor bubbles in vertical tubes*, Int. Comm. Heat Mass Transfer 24 (1997) 1177-1185
- Nijhuis et al. 2001 T.A. Nijhuis, M.T. Kreutzer, A.C.J. Romijn, F. Kapteijn, J.A. Moulijn: *Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors*, Catalysis Today 66 (2001) 157-165
- Nikolaides et al. 2002 M.G. Nikolaides, A.R. Bausch, M.F. Hsu, A.D. Dinsmore, M.P. Brenner, C. Gay, D.A. Weitz: *Electric-field-induced capillary attraction between like-charged particles at liquid interfaces*, Nature 420 (2002) 299-301
- Osakabe et al. 1999 M. Osakabe, T. Hamada, S. Horiki: *Water flow distribution in horizontal header contaminated with water*, International Journal of Multiphase Flow 25 (1999) 827-840

- Pai 1977 S.I. Pai: *Two-Phase Flows*, (ed. K. Osawatitsch), Vieweg Verlag Braunschweig (1977)
- Pais et al. 1998 S.C. Pais, Y. Kamotani, A. Bhunia, S. Ostrach, *Bubble Generation in Flowing Liquid Medium and Resulting Phase Flow in Microgravity*, 4th Microgravity Fluid Physics and Transport Phenomena Conference in Cleveland, Ohio (1998)
- Palmer 1999 S.E. Palmer: *Vision science. Photons to phenomenology*, MIT Press Cambridge (1999)
- Pamperin et al. 1995 O. Pamperin, H.-J. Rath: *Influence of Buoyancy on bubble formation at submerged orifices*, Chemical Engineering Science 50 (1995) 3009-3024
- Panswad et al. 2000 T. Panswad, W. Luangdilok: *Decolorisation of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions*, Wat. Res. 34 (2000) 4477- 4184
- Papautsky et al. 1999 I. Papautsky, B.K. Gale, S. Mohanty, T.A. Ameel, A.B. Frazier: *Effects of rectangular microchannel aspect ratio on laminar friction constant*, Proceedings of SPIE Symposium on Micromachining and Microfabrication: „Microfluidic Devices and Systems“, Santa Clara, CA (1999) 147-158
- Papautsky et al. 2001 I. Papautsky, T. Ameel: *A review of laminar single-phase flow in microchannels*, Proceeding of 2001 AMSE International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New York (2001) 1-9
- Park et al. 2000 C. Park, S.R. Nutt: *PM synthesis and properties of steel foams*, Material Science and Engineering A288 (2000) 111-118
- Park et al. 2001a C. Park, S.R. Nutt: *Effects of process parameters on steel foam synthesis*, Material Science and Engineering A297 (2001) 62-68
- Park et al. 2001b C. Park, S.R. Nutt: *Anisotropy and strain localization in steel foams*, Material Science and Engineering A299 (2001) 68-74
- Patist et al. 2001 A. Patist, S.G. Oh, R. Leung, D.O. Shah: *Kinetics of mizellization: its significance to technological processes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 176 (2001) 3-16
- Payne et al. 1975 G.J. Payne, R.G.H. Prince: *The transition from jetting to bubbling at submerged orifice*, Transaction of the Institution of Chemical Engineers 53 (1975), 209-223
- Payne et al. 1977 G.J. Payne, R.G.H. Prince: *The relationship between froth and spray regimes and the orifice processes occurring on perforated distillation plates*, Transaction of the Institution of Chemical Engineers 55 (1977), 266-273
- Pelegriani et al. 1999 R. Pelegriani, P. Peralta-Zermona, A.R. de Andrade, J. Reeyes, N. Duran: *Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes*, Applied Catalysis B: Environmental 22 (1999) 83-90
- Pelton 1996 R. Pelton: *A model of foam growth in the presence of antifoam emulsion*, Chemical Engineering Science 51 (1996) 4437-4442
- Pelton et al. 1986 R. Pelton, E.D. Goddard: *A theory for foam growth kinetics in the presence of antifoam emulsion*, Colloids and Surfaces 21 (1986) 167-178
- Peng et al. 1995 X.F. Peng, G.P. Peterson: *The effect of thermofluid and geometrical parameters on convection of liquids through rectangular microchannels*, Int. J. Heat Mass Transfer 38 (1995) 755-758
- Peng et al. 1996 X.F. Peng, G.P. Peterson: *Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures*, Int. J. Heat Mass Transfer 39 (1996) 2599-2608
- Pennemann 2002 H. Pennemann: *Vortragszusammenfassung vom Projekttreffen „Nutzen von Nichtlinearitäten beim Mischen in Mikromischern- Hydrodynamische Instabilitäten und chemisch reagierende Schäume durch Mikromischung“*, Münster (2002)
- Peralta-Zermona et al. 1999 P. Peralta-Zermona, A. Kunz, S. Gomes de Mores, R. Pelegriani, P. de Campos Molerio, J. Reeyes, N. Duran: *Degradation of reactive dyes I. comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical process*, Chemosphere 38 (1999) 835-852

- Peralta-Zermona et al. 2003 P. Peralta-Zermona, C.M. Pereira, E.R.L. Tiburtius, S.G. Moraes, M.A. Rosa, R.S. Minussi, N. Duran: *Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase*, Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 131-144
- Peres-Cisneros et al. 1992 E. Peres-Cisneros, M. Sales, T. Viveros-Garcia: *An analysis of selectivity in complex gas-liquid reacting systems*, Chemical Engineering Science 47 (1992) 3665-3672
- Pertler et al. 1995 M. Pertler, M. Häberl, W. Rommel, E. Blass: *Mass transfer across liquid-phase boundaries*, Chemical Engineering and Processing, 34 (1995), 269-277
- Pestryakov et al. 1996 A.N. Pestryakov, E.N. Yurchenko, A.E. Feofilov: *Foam-metal catalyst for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions*, Catalysis Today 29 (1996) 67-70
- Picard et al. 2001 C. Picard, A. Larbot, J. Sarrazin, P. Janknecht, P.A. Wilderer: *Ceramic membranes for the ozonation in wastewater treatment*, Ann. Chim. Sci. Mat. 26(2) (2001) 13-22
- Pilon et al. 2002 L. Pilon, A.G. Federov, R. Viskanta: *Analysis of transient thickness of pneumatic foams*, Chemical Engineering Science 57 (2002) 977-990
- Pithia 1995 K.D. Pithia: *A general interaction potential model between plateau borders to determine the strain rate of liquid foams*, Physica A 222 (1995) 35-45
- Pithna et al. 1995 K.D. Pithna, S.F. Edward: *Dislocations in two-dimensional liquid foams*, Physica A 215 (1995) 277-282
- Plateau 1873 J.A.F. Plateau: *Statique Experimentale de Theorique des Liquides Soumix aux Seules Forces Moleculaires*, Clemm, Belgium (1873)
- Podual et al. 1996 K. Podual, R. Kumar, K.S. Gandhi: *A new model for drainage of static foams*, Chemical Engineering Science 51 (1996) 1393-1403
- Polonsky et al. 1999 S. Polonsky, D. Barnea, L. Shemer: *Averaged and time-dependent characteristics of the motion of an elongated bubble in a vertical pipe*, International Journal of Multiphase Flow 25 (1999) 795-812
- Ponasse et al. 1998 M. Ponasse, V. Dupre, Y. Aurelle, A. Secq: *Bubble formation by water release in nozzle – II. Influence of various parameters on bubble size*, Wat. Res. 32 (1998) 2498-2506
- Poon et al. 1999 C.S. Poon, Q. Huang, P.C. Fung: *Degradation Kinetics of Cuprophenyl Yellow RL by UV/H₂O₂/Ultrasonication (US) Process in Aqueous Solution*, Chemosphere 38 (1999) 1005-1014
- Poptoshev et al. 1997 E. Poptoshev, S.-U. Um, R.J. Pugh: *Influence of surface aging on drainage of foam films stabilized by aqueous solutions of ethyl hydroxyethyl cellulose*, Langmuir 13 (1997) 3905-3908
- Prasser et al. 1998 H.-M. Prasser, A. Böttger, J. Zschau: *A new electrode-mesh tomograph for gas-liquid flows*, Flow Measurement and Instrumentation 9 (1998) 111-119
- Prasser et al. 2001 H.-M. Prasser, D. Scholz, C. Zippe: *Bubble size measurement using wire-mesh sensors*, Flow Measurement and Instrumentation 12 (2001) 299-312
- Prasser et al. 2002 H.-M. Prasser, E. Krepper, D. Lucas: *Evolution of the two-phase flow in a vertical tube-decomposition of gas fraction profiles according to bubble size classes using wire-mesh sensors*, Int. J. Therm. Sci. 41 (2002) 17-28
- Prause 2000 B.A. Prause: *Magnetic resonance imaging of structure and coarsening in three dimensional foams*, Dissertation an der Universität Notre Dame, Indiana (2000)
- Qu et al. 1999 W. Qu, C. Wenzel, G. Gerlach: *Fabrication of a 3D differential-capacitive acceleration sensor by UV-LIGA*, Sensors and Actuators 77 (1999) 14-20
- Radhakrishnan 2001 R. Radhakrishnan: *Structur and Ozone decomposition of Supported Manganese Oxid Catalysts*, Dissertation to the faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University (2001)
- Ramakrishnan et al. 1969 S. Ramakrishnan, R. Kumar, N.R. Kuloor: *Studies in bubble formation – I: Bubble formation under constant flow conditions*, Chemical Engineering Science 24 (1969) 731-747
- Ramakrishnan et al. 1970 S. Ramakrishnan, R. Kumar, N.R. Kuloor: *Der Einfluß der Orientierung der Austrittsöffnung auf die Blasenbildung unter konstanten Fließbedingungen*, Chem. Tech. 22 (4) (1970) 226-231

- Ramani et al. 1993 M.V. Ramani, R. Kumar, K.S. Gandhi: *A model for static foam drainage*, Chemical Engineering Science 48 (1993) 455-465
- Ramos et al. 1999 L. Ramos, T.C. Lubensky, N. Dan, P. Nelson, D.A. Weitz: *Surfactant-Mediated Two-Dimensional Crystallization of Colloidal Crystals*, Science 286 (1999) 2325-2328
- Ramsteiner et al. 2001 F. Ramsteiner, N. Fell, S. Forster: *Material Behaviour – Testing the deformation behaviour of polymer foams*, Polymer Testing 20 (2001) 661-670
- Rebrov et al. 2001 E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Shouten: *Design of a microstructured reactor with integrated heat-exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction*, Catalysis Today 69 (2001) 183-192
- Rehorek et al. 2002 A. Rehorek, K. Urbig, R. Meurer, C. Schäfer, A. Plum, G. Braun: *Monitoring of azo dye degradation process in a bioreactor by on-line high-performance liquid chromatography*, Journal of Chromatography A 969 (2002) 263-268
- Reif 1976 F. Reif: *Physikalische Statistik und Physik der Wärme*, Walter de Gruyter Berlin (1972) 568-569
- Reinelt et al. 1993 D.A. Reinelt, A.M. Kraynik: *Large elastic deformations of three dimensional foams and highly concentrated emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science 159 (1993) 460-470
- Reinelt et al. 2001 D. Reinelt, P. Boltenhagen, N. Rivier: *Deformed foam structure and transitions in a tube*, Eur. Phys. J. E 4 (2001) 299-304
- Remy et al. 1935 H. Remy, W. Seeman: *Kolloid-Z.* 72 (3) (1935) 279
- Rice et al. 1982 R.P. Rice, A. Netzer: *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Vol. 1, Ann Arbor Science Publications (1982)
- Richardson et al. 2000 J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue: *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*, Applied Catalysis A: General 204 (2000) 19-32
- Rinow 1975 W. Rinow: *Lehrbuch der Topologie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1975)
- Rischbieter 2000 E. Rischbieter: *Ozonierung von Alkenen in Alkoholen als Lösungsmittel*, Dissertation an der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2000)
- Ritter 1999 A. Ritter: *Reaktivfarbstoffe mit cyclischen Amidgruppen – Synthese, Eigenschaften und färberisches Verhalten*, Dissertation am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart (1999)
- Robel et al. 1980 H. Robel, G. Adolphi, S. Kattaneck, H.-J. Kecke, K.-E. Militzer, M. Mittelstrass, M. Schubert: *Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 4. Aufl. (1980)
- Rodrigue et al. 1998 D. Rodrigue, D. de Kee, C.F. Chan Man Fong: *Bubble velocities: Further developments on the jump discontinuity*, J. Non. Newtonian Fluid Mech. 79 (1998) 45-55
- Rodrigue et al. 1999 D. Rodrigue, D. De Kee: *Bubble velocity jump discontinuity in polyacrylamidesolutions: A photographic study*, Rheol. Acta 38 (1999) 177-182
- Roepke 2001 W. Röpke: *Mikrofluidische Systeme in Kunststoff: Anwendungen und industrielle Fertigung*, Mildeno GmbH (2001)
- Roessler et al. 2001 A. Roessler, P. Rys: *Selektivität mischungsmaskierter Reaktionen – Wenn die Rührgeschwindigkeit die Produktverteilung bestimmt*, Chemie in unserer Zeit 35 (5) (2001) 314-323
- Romaneinen et al. 1992 J.J. Romaneinen, T. Salmi: *The effect of reaction kinetics, mass transfer and flow pattern on non-catalytic and homogeneously catalyzed gas-liquid reactions in bubble columns*, Chemical Engineering Science 47 (1992) 2493-2998
- Romankiw 1997 L.T. Romankiw: *A Path: From electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS*, Electrochimica Acta 42 (1997) 2985-3005
- Ross et al. 1986 S. Ross, H.F. Prest: *On the morphology of bubble clusters and polyhedral foams*, Colloids and Surfaces 21 (1986) 179-192

- Ross 1996 S. Ross: *Profoams and Antifoams*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 118 (1996) 187-192
- Rossen 2000 W.R. Rossen: *Snap-off in constricted tubes and porous media*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 166 (2000) 101-107
- Roth 1981 J.A. Roth: *Solubility of Ozone in Water*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 20 (1981) 137-140
- Ruckenstein et al. 1996 E. Ruckenstein, A. Bhakta: *Effect of surfactant and salt concentrations on the drainage and collapse of foam involving ionic surfactants*, Langmuir 12 (1996) 4134-4144
- Ruff 1972 K. Ruff: *Bildung von Gasblasen an Düsen bei konstantem Volumendurchsatz*, Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) 1360-1366
- Ruff 1974 K. Ruff: *Grenze zwischen Blasengasen und Strahlgasen bei niedrigviskosen Flüssigkeiten und konstantem Gasvolumen-Durchsatz*, Chem.-Ing.-Tech 46 (1974) 769-771
- Ruff et al. 1976 K. Ruff, T. Pilhofer, A. Mersmann: *Vollständige Durchströmung von Lochböden bei der Fluiddispersion*, Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976) 759-764
- Russel 2003 W. B. Russel: *Tunable colloid crystals*, Nature 412 (2003) 490-491
- Ruzicka et al. 1997 M.C. Ruzicka, J. Drahos, J. Zahradnik, N.H. Thomas: *Intermittent transition from bubbling to jetting regime in gas-liquid two phase flows*, Int. J. Multiphase Flow 23 (1997) 671-682
- Ruzicka et al. 1999 M. Ruzicka, J. Drahos, J. Zahradnik, N.H. Thomas: *Natural modes of multi-orifice bubbling from a common plenum*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 5223-5229
- Ruzicka et al. 2000 M. Ruzicka, J. Drahos, J. Zahradnik, N.H. Thomas: *Structure of gas pressure signal at two-orifice bubbling from a common plenum*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 421-429
- Rybinski et al. 2001 W. von Rybinski, M. Dreja: *Tensidbasierte Schäume in Waschmitteln und in der Kosmetik*, Tagungsband des DECHEMA/VDI-GVC-Symposiums „Schäume – Grundlagen und Anwendungen“, Baden-Baden (2001)
- Rybyznski 1911 W. Rybyznski: *Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium*, Bull. Acad. Sci. Cracovie A (1911) 40-48
- Rzeszotarska et al. 1998 J. Rzeszotarska, F. Rejmund, P. Ranachowski: *Acoustic emission measurement of foam evolution in H₂O-C₂H₅OH-air systems with content of detergent Triton X-100*, Ultrasonics 36 (1998) 953-958
- Saffmann et al. 1984, M. Saffmann, P. Buchhave, H. Tanger: *Simultaneous measurement of size concentration and velocity of spherical particle by laser doppler method*, in: (Eds.) R.J. Adrian, D.F.G. Durano F. Durst, H. Mishina, J.H. Whitelaw: *Laser Anemometry in Fluid Mechanics-Part II*, Ladoan Instituto Superior Technico Lisboa, Portugal (1984)
- Sagis et al. 2001 L.M.C. Sagis, A.E.A. de Groot-Mostert, A. Prins, E. van der Linden: *Effect of cooper ions on drainage stability of foams prepared from egg white*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 180 (2001) 163-172
- Saint-Jalmes et al. 1999 A. Saint-Jalmes, M.U. Vera, D.J. Durian: *Uniform foam production by turbulent mixing: New results on free drainage vs. Liquid content*, Eur. Phys. J. B 12 (1999) 67-73
- Satyarayan et al. 1969 A. Satyarayan, R. Kumar, N.R. Kuloor: *Studies in bubble formation – II; Bubble formation under constant pressure conditions*, Chemical Engineering Science 24 (1969) 749-761
- Schäfer et al. 2002 R. Schäfer, C. Merten, G. Eigenberger: *Bubble size distributions in a bubble column reactor under industrial conditions*, Experimental Thermal and Fluid Science 26 (2002) 595-604
- Scheid et al. 1998 S. Scheid, M. Schlüter, N. Rübiger: *Untersuchungen zum Schwarmverhalten von Gasblasen in Newtonschen und nicht Newtonschen Flüssigkeiten*, Arbeitsbericht zum Projekt RA 574/7-3 des DFG- Schwerpunktprogrammes „Analyse, Modellierung und Berechnung mehrphasiger Strömungen (1998)

- Schlüter et al. 2001a M. Schlüter, O. Bork, S. John, S. Schneid, H. Parchmann, N. Rübiger: *Local effects on hydrodynamics and mass transfer in multiphase flows*, Chemie Ingenieur Technik Sonderausgabe ECCE 2001, Nürnberg, 73 (6) (2001) 747
- Schlüter et al. 2001b M. Schlüter, O. Bork, S. Scheid, S. Hövelmann, N. Rübiger: *New aspects of hydrodynamics and mass transfer in multiphase flows*, Proceedings of the IMCF-2001, Tulane University (2001)
- Schmitz et al. 2000 D. Schmitz, D. Mewes: *Tomographic imaging of transient multiphase flow in bubble columns*, Chemical Engineering Journal 77 (2000) 99-104
- Schrempel et al. 1997 F. Schrempel, W. Witthuhn: *Deep light ionlithography in PMMA – A parameter study*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 132 (1997) 430-438
- Schrempel et al. 1998 F. Schrempel, W. Witthuhn: *P-LIGA: 3D-integration of microstructures with curved surfaces by deep ion irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 139 (1998) 363-371
- Schubert 1998 K. Schubert: *Entwicklung von Mikrostrukturapparaten für Anwendungen in der chemischen und thermischen Verfahrenstechnik*, wissenschaftliche Berichte, FZKA 60803. Status Kolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik im Forschungszentrum Karlsruhe (1998)
- Schürch et al. 1998 S. Schürch, F.H.Y. Green, H. Bachofen: *Formation and structure of surface films: Captive bubble surfactometry*, Biochimica et Biophysica Acta 1408 (1998) 180-202
- Seelig et al. 2003 E.W. Seelig, B. Tang, A. Yamilov, H. Cao, R.P.H. Chang: *Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres*, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 257-263
- Serizawa et al. 2002 A. Serizawa, Z. Feng, Z. Kawara: *Two-phase flow in microchannels*, Experimental Thermal and Fluid Science 26 (2002) 703-714
- Sernetz et al. 2000 M. Sernetz, C. Giese, U. Hauptmann, M. Müller: *Spezielle Methoden der Lichtmikroskopie*, Gießen (2000)
- Shafi et al. 1997 M.A. Shafi, K. Joshi, R.W. Flumerfelt: *Bubble size distributions in freely expanded polymer foams*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 635-644
- Shaikh et al. 1995 A.A. Shaikh, A. Jamal, S.M. Zarook: *Boundary-value problems of reactive gas absorption*, The Chemical Engineering Journal 57 (1995) 27-38
- Shin et al. 1999 W.-T. Shin, A. Mirmiran, S. Yiacoumi, C. Tsouris: *Ozonation using microbubbles formed by electric fields*, Separation and Purification Technology 15 (1999) 271-282
- Shu et al. 1995 H.-Y. Shu, C.-R. Huang: *Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process*, Chemosphere 31 (1995) 3813-3825
- Siemes 1954 W. Siemes: *Gasblasen in Flüssigkeiten Teil 1: Entstehung von Gasblasen an nach oben gerichteten kreisförmigen Düsen*, Chemie-Ing. Techn. 26 (1954) 479-496
- Siemes et al. 1956 W. Siemes, K. Günther: *Gasdispargierung in Flüssigkeiten durch Düsen bei hohen Durchsätzen*, Chemie-Ing.-Techn. 28. (1956) 389-395
- Simone et al. 1998 A.E. Simone, L.G. Gibbson: *Effects of solid distribution on the stiffness and strength of metallic foams*, Acta Mater. 46 (1998) 2139-2150
- Sire 1995 D. Sire: *Comment on "Evolution Evolution of two-dimensional soap froth with a single defect"*, Physical Review Letters 74 (1995) 3708
- Skhunov et al. 2001 M.N. Skhunov, M.C. DeLong, M.E. Raikh, Z.V. Varderny, A.A. Zakhidov, R.H. Baugman: *Photonic versus random lasing in opal single crystals*, Synthetic Metals 116 (2001) 485-491
- Smith et al. 1996 J.S. Smith, L.F. Burns, K.T. Valsaraj, L.T. Thibodeaux: *Bubble Column Reactors for wastewater treatment. 2. The effect of sparger design on sublation column hydrodynamics in the homogeneous flow regime*, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 1700-1710
- Snabre et al. 1998 P. Snabre, F. Magnifotcham: *I. Formation and rise of a bubble stream in a viscous liquid*, Eur. Phys. J. B 4 (1998) 369-377

- Song et al. 2001a Q. Song, R. Luo, X.Y. Yang, Z. Wang: *Phase distributions for upward laminar dilute bubbly flows with non-uniform bubble sizes in a vertical pipe*, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 379-390
- Song et al. 2001b Z.-L. Song, J.-S. Zhu, L.-Q. Ma, D.-P. He: *Evolution of foamed aluminium structure in foaming process*, Material Science and Engineering A298 (2001) 137-143
- Soung et al. 1974 W.Y. Soung, J.T. Sears: *Effects of reaction order and convection around gas bubbles in a gas-liquid reacting system*, Chemical Engineering Science 30 (1975) 1353-1356
- Sponza et al. 2002 D.T. Sponza, M. Isik: *Decolorisation, and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process*, Encyme and Microbial Technology 31 (2002) 102-110
- Springham et al. 1997 S.V. Springham, T. Osipowicz, J.L. Sanchez, L.H. Gan, F.Watt: *Micromachining using deep ion beam lithography*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 130 (1997) 155-159
- Sriram et al. 1977 K. Sriram, R. Mann: *Dynamic gas engagement a new technique for assessing the behaviour of bubble columns*, Chemical Engineering Science 32 (1977) 571-580
- Staelin et al. 1983 J. Staelin, J. Hoigne: *Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe*, Vom Wasser 61 (1983) 337-348
- Starks et al. 1994 C. Starks, C. Liotta, M. Halpern: *Phase transfer catalysis. Fundamentals, applications and industrial perspectives*, Chapman & Hall, New York (1994)
- Stavans 1990 J. Stavans: *Temporal evolution of two-dimensional drained soap froth*, Physical Review A 42 (1990) 5049-5051
- Stegmann et al. 1996 D. Stegmann, P.A. Knop, A.J.G. Wijnands, K.R. Westerterp: *Interfacial area and gas holdup in a bubble column reactor at elevated pressure*, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3842-3847
- Steinhart et al. 2002 M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspoon, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele: *Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates*, Science 296 (2002) 1997
- Stich et al. 1979 K. Stich, A. Bahr: *Begasung querströmenden Wassers durch Einzel- und Mehrfachöffnungen sehr kleiner Durchmesser*, Verfahrenstechnik 13 (1979) Nr. 9, 671-682
- Stipp 2004 P. Stipp: *Die großen Vorteile kleiner Anlagen –Die Mirkoverfahrenstechnik ermöglicht es, Substanzen effizienter herzustellen*, Physik Journal 3(2) (2004) 49-53
- Stockburger 2002 D. Stockburger: *Ozon-Therapie - Grundlagen und Technik der Ozontherapie*, Foitzick Verlag (2002)
- Stone et al. 2003 H.A. Stone, S.A. Koehler, S. Hilgenfeld, M. Durand: *Perspectives on foam drainage and the influence of interfacial rheology*, Journal of Physics: Condensed Matter 15 (2003) S283-S290
- Stoyanov et al. 1998 S. Stoyanov, C. Dushkin, D. Langevin, D. Weaire, G. Verbist: *Effect of rheology on foam drainage*, Langmuir 14 (1998) 4663-4665
- Sugiura et al. 2000 S. Sugiura, M. Nakajima, J. Tong, H. Nabetani, M. Seki: *Preparation of monodispersed solid liquid microspheres using a microchannel emulsification technique*, Journal of Colloid and Interface Science 227 (2000) 95-103
- Sullivan et al. 1964 S.L. Sullivan, B.W. Hardy, C.D. Holland: *Formation of air bubbles at orifices submerged beneath liquids*, A.I.Ch.E. J 10 (1964) 848-854
- Sundar et al. 1999 R. Sundar, R.B.H. Tan: *A model for bubble-to-jet transition at a submerged orifice*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 4053-4060
- Sunder et al. 1997 M. Sunder, D.-C. Hempel: *Oxidation of Tri- and Perchlroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor*, Wat. Res. 31 (1997) 33-40
- Swartz et al. 1997 E. Swartz, J. Boniface, I. Tchertkov, O.V. Rattigan, D.V. Robinson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, J.T. Jayne, C.E. Kolb: *Horizontal bubble train apparatus for heterogeneous chemistry studies: Uptake of gas-phase formaldehyde*, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2634-2641

- Szekrenyesy et al. 1992a T. Szekrenyesy, K. Liktor, N. Sandor: *Characterization of foam stability by the use of foam models - 1.) Models and derived lifetimes*, Colloids and Surfaces 68 (1992) 267-273
- Szekrenyesy et al. 1992b T. Szekrenyesy, K. Liktor, N. Sandor: *Characterization of foam stability by the use of foam models - 2.) Results and discussion*, Colloids and Surfaces 68 (1992) 275-282
- Tadaki et al. 1961 T. Tadaki, S. Maeda: *On the shape and velocity of air bubble rising in various liquids*, Kagaku Kogaku 25 (1961) 254-264
- Tafreshi et al. 1999 A.M. Tafreshi, M. di Marzo: *Foams and gels as fire protection agents*, Fire Safety Journal 33 (1999) 295-305
- Takahashi et al. 1976 T. Takahashi, T. Miyahara: *Bubble Volume Formed at Submerged Nozzels: Constant Gas Flow Conditions*, Kagaku Kogaku Ronbunshu (1976) 138
- Tamir et al. 1975 A. Tamir, P.V. Danckwets, P.D. Virkar: *Penetration model for absorption in the presence of heat generation, bulk flow and effects of the gaseous environment*, Chemical Engineering Science 30 (1975) 1243-1250
- Tan et al. 1986 R.B.H. Tan, I.J. Harris: *A model for nonspherical bubble growth at a single orifice*, Chemical Engineering Science 41 (1982) 3175-3182
- Tan et al. 2000 R.B.H. Tan, W.B. Chen, K.H. Tan: *A non-spherical model for bubble formation with liquid cross-flow*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 6259-6267
- Terasaka et al. 2002 K. Terasaka, J. Oka, H. Tsuge: *Ammonia absorption from a bubble expanding at a submerged orifice into water*, Chemical Engineering Science 57 (2002) 3757-3765
- Thies et al. 1997 A. Thies, G. Schanz, E. Walch, J. Konys: *Chemical decomposition of metals for the formation of microstructures: An alternative method to galvanofarming?*, Electrochimica Acta 42 (1997) 3033-3040
- Thoenes 1980 D. Thoenes: *Current problems in the modeling of chemical reactors*, Chemical Engineering Science 35 (1980) 1840-1853
- Thomas et al. 1995 P.D. Thomas, R.C. Darton, P.B. Whalley: *Liquid foam structure analysis by visible light tomography*, The Chemical Engineering Journal 56 (1995) 187-192
- Thomas et al. 1998 P.D. Thomas, R.C. Darton, P.B. Whalley: *Resolving the Structure of Cellular Foams by the use of optical Tomography*, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 710-717
- Thomson 1887 W. Thomson: *On division of space with minimum partitioning area*, Phil. Mag. 24 (153) (1887) 503-514
- Thulasidas et al. 1995 T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro: *Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross section*, Chemical Engineering Science 50 (1995) 183-199
- Thulasidas et al. 1997 T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro: *Flow patterns in liquid slugs during bubble train-flow inside capillaries*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 2947-2962
- Thulasidas et al. 1999 T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro: *Dispersion during bubble train-flow in capillaries*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 61-76
- Tjerkstra et al. 1997 R.W. Tjerkstra, M. de Boer, E. Berenschot, J.G.E. Gardeniers, A. van den Berg, M.C. Elwenspoek: *Etching technology for chromatography microchannels*, Electrochimica Acta 42 (1997) 3399-3406
- Tocca-Herrera et al. 1998 Tocca-Herrera, H.-J. Müller, R. Krustev, D. Exerowa, H. Möhwald: *Influence of Na⁺, Ca²⁺ on the thickness and free energy of dmpc foam films*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 144 (1998) 319-326
- Tong et al. 2001 J. Tong, M. Nakajima, H. Nabetani, Y. Kikuchi, Y. Maruta: *Production of oil-in-water microspheres using a stainless steel microchannel*, Journal of Colloid and Interface Science 237 (2001) 239-248
- Toor et al. 1958 H.L. Toor, J.M. Marchello: *Film-penetration modell for mass and heat transfer*, AIChE J. 4 (1958) 97-101

- Triplett et al. 1998 K.A. Triplett, S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khalik, D.L. Sadowski: *Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I: two-phase flow pattern*, International Journal of Multiphase Flow 25 (1999) 377-394
- Tsai et al. 2002 J-H. Tsai, L. Lin: *Active microfluidic mixer and gas bubble filter driven by thermal bubble micropump*, Sensors and Actuators A 97/98 (2002) 665-671
- Tshuva et al. 1999 M. Tshuva, D. Barnea, Y. Taitel: *Two-phase flow in inclined parallel pipes*, International Journal of Multiphase Flow 25 (1999) 1491-1503
- Tsuchiya et al. 2001 K. Tsuchiya, T. Saito, T. Kajishima, S. Kosugi: *Coupling between mass transfer from dissolving bubbles and formation of bubble-surface waves*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 6411-6417
- Tsuge et al. 1997a H. Tsuge, K. Terasaka, W. Koshida, H. Matsue: *Bubble formation at submerged nozzels for small gas flow rate under low gravity*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 3415-3420
- Tuckermann et al. 1981 D.B. Tuckermann, R.F. Pease: *High performance heat sinks for VLSI*, IEEE Electron Device Letters EDL-2 (1981) 126-129
- Tuckermann et al. 1982 D.B. Tuckermann, R.F. Pease: *Optimized convective cooling using micromachined structure*, J. Electrochem. Soc. 129 (3) (1982) C98
- Tudose et al. 1999 E.T. Tudose, M. Kawaj: *Experimental investigation of Taylor bubble acceleration mechanism in slug flow*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 5761-5775
- Tufaile et al. 2000a A. Tufaile, J.C. Sartorelli: *Hennon-like attractor in air bubble formation*, Physica A 275 (2000) 211-217
- Tufaile et al. 2000b A. Tufaile, J.C. Sartorelli: *Chaotic behavior in bubble formation dynamics*, Physica A 275 (2000) 336-346
- Tufaile et al. 2001 A. Tufaile, J.C. Sartorelli: *The circle map dynamics in air bubble formation*, Physica A 287 (2001) 74-80
- Tufaile et al. 2002 A. Tufaile, M.B. Reyes, J.C. Sartorelli: *Explosion of chaotic bubbling*, Physica A 308 (2002) 15-24
- Turner et al. 1999 D. Turner, B. Dlugogorski, T. Palmer: *Factors effecting the stability of foamed concentrated emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 150 (1999) 171-184
- Umbanhowar et al. 2000 P.B. Umbanhowar, V. Prasad, D.A. Weitz: *Monodisperse Emulsion Generation via Drop Breakup in a Coflowing Stream*, Langumir 16 (2000) 347-351
- Urban 1999 G. Urban: *Microstructuring of organic layers for microsystems*, Sensors and Actuators 74 (1999) 219-224
- van de Vusse 1966 J.G. van de Vusse: *Consecutive reaction in heterogeneous systems I-The effect of mass transfer on selectivity*, Chemical Engineering Science 21 (1966) 631-643
- van der Zee et al. 2001 F.P. van der Zee, G. Lettinga, J.A. Field: *Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge*, Chromosphere 44 (2001) 1169-1176
- van Elk et al. 2000 E.P. van Elk, P.C. Bormann, J.A.M. Kuipers, G.F. Versteeg: *Modelling of gas-liquid reactors – Implementation of the penetration model in dynamic modeling of gas-liquid processes with the presence of a bulk liquid*, Chemical Engineering Journal 76 (2000) 223-237
- van Helden et al. 1995 W.G.J. van Helden, C.W.M. van der Geld, P.G.M. Boot: *Forces on bubbles growing and detaching in flow along a vertical wall*, Int. J. of Heat Mass Transfer 38 (1995) 2075-2088
- van Hout et al. 2001 R. van Hout, D. Barnea, L. Shemer: *Evolution of statistical parameters for gas-liquid slug flow along vertical pipes*, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 1579-1602
- van Swaaij et al. 1992 W.P.M. van Swaaij, G.F. Versteeg: *Mass transfer accompanied with complex reversible chemical reaction in gas-liquid systems: An Overview*, Chemical Engineering Science 47 (1992) 3181-3195
- Vardar-Sukan 1998 F. Vardar-Sukan: *Foaming: Consequences, Prevention and Destruction*, Biotechnology Advances 16 (1998) 913-948

- Vasconcelos et al. 2003 I.F. Vasconcelos, I. Cantant, J.A. Glazier: *Dynamics and topological aspects of a reconstructed two-dimensional foam time series using Potts model on a pinned lattice*, Journal of Computational Physics 192 (2003) 1-20
- Vaz et al. 2001 M.F. Vaz, M.A. Fortes: *Simulation of cell collaps in the compression of non-uniform cellular solids*, Scripta Materialia 45 (2001) 375-382
- Vazquez et al. 2000 G. Vazquez, M.A. Cancela, C. Riverol, E. Alvarez, J.M. Navaza: *Determination of interfacial areas in a bubble column by different chemical methods*, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 2541-2547
- Vedula et al. 1998 V.R. Vedula, D.J. Green, J.R. Hellmann: *Thermal fatigue resistance of open cell ceramic foams*, Journal of European Ceramic Society 18 (1998) 2073-2080
- Velev et al. 1997 O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A. M. Lenhoff: *Porous silica via colloidal crystallization*, Nature 389 (1999) 447-448
- Velev et al. 1999 O.D. Velev, P.M. Tessier, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler: *A class of porous metallic nanostructures*, Nature 401 (1999) 548
- Vergel et al. 1995 C. Vergel, J.P. Euzen, P. Trambouze, J.P. Wauquier: *Two-phase flow catalytic reactor, influence of hydrodynamics on selectivity*, Chemical Engineering Science 50 (1995) 3303-3312
- Vinodgopal et al. 1997 K. Vinodgopal, P.V. Kamat: *Hydroxyl-Radical-Mediated Oxidation: A Common Pathway in the Photocatalytic, Radiolytic, and Sonolytic Degradation of Textile Dyes*, in (Eds.) W. J.Cooper, R. Curry, and K. O'Shea: *Environmental Applications of Ionizing Radiation*, German Trailer (1997)
- Vinodgopal et al. 1998 K. Vinodgopal, J. Peller, O. Makogon, P.V. Kamat: *Ultrasonic mineralization of a reactive azo dye, Remazol Black B*, Wat. Res. 32 (1998) 3646-3650
- Vlasov et al. 2001 Y.A. Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris: *On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals*, Nature 414 (2001) 289-293
- Vollhardt 1990 K.P. Vollhardt: *Organische Chemie*, 1. korr. Nachdruck der 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1990)
- von Sonntag et al. 1997 C. von Sonntag, P. Dowideit, X. Fang, R. Mertens, X. Pan, M.N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann: *The fate of peroxy radicals in aqueous solution*, Wat. Sci. Tech. 35 (4) (1997) 9-15
- Wagner et al. 1995 B. Wagner, H.J. Quenzer, W. Henke, W. Hoppe, W. Pilz: *Microfabrication of complex surface topographies using grey tone lithography*, Sensors and Actuators A 46/47 (1995) 89-94
- Wallner 2000 F. Wallner: *High Concentration Photometric Ozone Measurement Palimpsest*, Begleitschrift zum Ozon Analyzer, BMT Messtechnik GmbH (2000)
- Wang et al. 1997 J. Wang, S. Han, F. Wei, Z. Yu, Y. Yin: *An axial dispersion model for gas-liquid reactors based on the penetration theory*, Chemical Engineering and Processing 36 (1997) 291-299
- Wang et al. 1999 M. Wang, J.J. Cilliers: *Detecting non-uniform density using electrical resistance tomography*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 707-712
- Wang et al. 2000 Y. Wang, A.M. Cuitino: *Three-dimensional nonlinear open-cell foams with large deformations*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 48 (2000) 961-988
- Wang et al. 2001 G. Wang, C.Y. Ching: *Measurement of mutiple gas-bubble velocities in gas-liquid flows using hot-film anemometry*, Experiments in Fluids 31 (2001) 428-439
- Warmuzinski et al. 1995 K. Warmuzinski, J. Buzek, J. Podanski: *Marangoni instability during absorption accompined by chemical reaction*, The Chemical Engineering Journal 58 (1995) 151-160
- Warren et al. 1997 W.E. Warren, M.K. Neilsen, A.M. Kraynik: *Torosidal rigidy of a plateau border*, Mechanics Research Communications 24 (1997) 667-672
- Weaire et al. 1983 D. Weaire, J.P. Kermode: *Computer simulation of 2-D soap froth*, Phil. Mag. 48 (1983) 245-259

- Weaire et al. 1992 D. Weaire, S. Hutzler and N. Pittet: *Cylindrical packings of foam cells*, *Forma* 7 (1992) 259-263
- Weaire et al. 1995 D. Weaire, S. Coughlan, A.M. Fortes: *The modeling of liquid and solid foams*, *Journal of Material Processing Technology* 55 (1995) 178-185
- Weaire et al. 1996 D. Weaire, R. Phelan: *The structure of monodispersive foam*, *Forma* 11(1996) 215-211
- Weaire et al. 1998 D. Weaire, S. Hutzler: *Nonlinear phenomena in soap froth*, *Physica A* 257 (1998) 264-274
- Weaire et al. 2003 D. Weaire, S. Hutzler, S. Cox, N. Kern, M.D. Alfonso, W. Drenckhan: *The fluid dynamics of foams*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) S65-S73
- Webster et al. 2001 A.J. Webster, M.E. Cates: *Osmotic stabilization of concentrated emulsions and foam*, *Langmuir* 17 (2001) 595-608
- Wedlock 1994 D.J. Wedlock: *Controlled Particle, Drop and Bubble Formation*, Butterworth-Heinemann Ltd (1994)
- Wehrspoon et al. 1997 R.B. Wehrspoon, J. Schilling: *Electrochemically Prepared Pore Arrays for Photonic Crystall Applications*, *Mater. Research. Bull.* (2001) 623-626
- Weitz et al. 1984 D.A. Weitz, M. Olivera: *Fractal structure formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids*, *Physical Review Letters* Volume 52 (1984) 1433-1436
- Whitman 1923 W.G. Whitman: *Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption*, *Chem. & Met. Engng.* 29 (1923) 146-148
- Woehl et al. 2001 P. Woehl, R.L. Cerro: *Pressure drop in monolith reactors*, *Catalysis Today* 69 (2001) 171-174
- Wölk et al. 2000 G. Wölk, M. Dreyer, H.J. Rath: *Flow pattern in small diameter vertical non-circular channels*, *International Journal of Multiphase Flow* 26 (2000) 1037-1061
- Wollersheim et al. 1995 O. Wollersheim, H. Zumaque, J. Hormes, D. Kadereit, J. Langen, L. Häußling, P. Hoessel, G. Hoffmann: *Quantitative studies of the radiation behaviour of PMMA and poly(lactides)*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 97 (1995) 273-278
- Wong et al. 2002 B.T. Wong, M.P. Mengüç: *Depolarisation of radiation by non-absorbing foam*, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 73 (2002) 273-284
- Wörz 2000 O. Wörz: *Wozu Mikroreaktoren?*, *Chemie in unserer Zeit* 34 (2000) 24-29
- Wörz et al. 2001 O. Wörz, K.P. Jäckel, T. Richter, A. Wolf: *Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design*, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1029-1033
- Wraith 1971 A.E. Wraith: *Two-stage bubble growth at a submerged orifice*, *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 1659-1671
- Wu et al. 1984a M.-S. Wu, M.E. Sullivan, D.J. Yee: *The viscosity of foam (air in water emulsion)*, *Colloids and Surfaces* 12 (1984) 375-380
- Wu et al. 1984b P.Y. Wu, W.A. Little: *Measurement of the heat transfer characteristics of gas flow in fine channels heat exchangers used for microminiature refrigerators*, *Cryogenics* 24 (8) (1984) 415-420
- Wu et al. 2000 J. Wu, K. Rudy, J. Spark: *Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase*, *Advances in Environmental Research* (2000) 339-346
- Wu et al. 2001 J. Wu, T. Wang: *Ozonation of aqueous azo dye in semi-batch reactor*, *Wat. Res.* 35 (2001) 1093-1099
- Wu et al. 2002 J. Wu, S. J. Masten: *Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: Applications to synthetic and real swine manure slurry*, *Water Research* 36 (2002) 1513-1526
- Wütschner 1997 W. Wütschner: *Einführung in die Kameratechnik*, Version 2001-0004, Stemmer imaging GmbH, Puchheim (1997)
- Yamada et al. 2000 Y. Yamada, K. Shimojima, M. Mabuchi, M. Nakamura, T. Asahina, T. Mukai, H. Kanahashi, K. Higashi: *Compressive Deformation behavior of Al₂O₃ foam*, *Material Science and Engineering A277* (2000) 213-217

- Yang et al. 2000a H. Yang, S.-W. Kang: *Improvement of thickness uniformity in nickel electroforming for the LIGA process*, International Journal of Machine Tools & Manufacture 40 (2000) 1065-1072
- Yang et al. 2000b C.C. Yang, H. Nakae: *Foaming characteristics control during production of aluminium alloy foam*, Journal of Alloys and Compounds 313 (2000) 188-191
- Yang et al. 2000c G.Q. Yang, X. Luo, R. Lau, L.S. Fan: *Bubble Formation in High-Pressure Liquid-Solid Suspension with Plenum Pressure Fluctuation*, AIChE Journal 46 (2000) 2162-2174
- Yang et al. 2002 Z.L. Yang, B. Palm, B.R. Sehgal: *Numerical simulation of bubbly two-phase flow in a narrow channel*, International Journal of Heat and Mass Transfer 45 (2002) 631-639
- Yethiraj et al. 2003 A. Yethiraj, A. van Blaaderen: *A colloidal system with an interaction tuneable from hard sphere to soft and dipolar*, Nature 412 (2003) 513-517
- Yong 1995 Z. Yong: *Symmetry and other geometric constraints of surface networks in nature and science*, Int. J. Solids Structures 32 (5) (1995) 173-201
- Yoo et al. 1997 D.-H. Yoo, H. Tsuge, K. Teresaka, K. Miztani: *Behaviour of bubble formation in suspended solution for an elevated pressure system*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 3701-3707
- Yuan et al. 1995 X.F. Yuan, S.F. Edwards: *Flow-behavior of two-dimensional random foams*, J. of Non-Newtonian Fluid Mech. 60 (1995) 335-348
- Zahn et al. 1999 K. Zahn, G. Maret: *Two-dimensional colloidal structures responsive to external fields*, Curr. Op. Coll. & Int. Sci 4 (1999), 60-64
- Zahradnik et al. 1997 J. Zahradnik, M. Fialova, M. Ruzicka, J. Drahos, F. Kastanek, N.H. Thomas: *Duality of the gas-liquid flow regimes in bubble column reactors*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 3811-3826
- Zehner et al. 1996 P. Zehner, R. Benfer: *Modelling fluid dynamics in multiphase reactors*, Chemical Engineering Science 50 (1996) 1735-1744
- Zhang et al. 2000 W. Zhang, R.B.H. Tan: *A model for bubble formation and weeping at a submerged orifice*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 6243-6250
- Zhang et al. 2001 L. Zhang, M. Shoji: *Aperiodic bubble formation from a submerged orifice*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 5371-5381
- Zhao et al. 2001 T.S. Zhao, Q.C. Bi: *Co-current air-water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels*, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 765-782
- Zhou et al. 2000 H. Zhou, D.W. Smith: *Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: Experimental observations using a 2D laser particle dynamics analyzer*, Wat. Res. 34 (2000) 909-921