

## **Vergleich des Koaleszenzverhaltens ruhender und umströmter Wasser-in-Öl-in-Wasser-Einzeltropfen**

Friedemann Gaitzsch, Johannes Kamp, Ansof Gäbler, Matthias Kraume

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Phaseninversion einer Wasser-in-Öl-Emulsion zu einer Wasser-in-Öl-in-Wasser-Doppelemulsion wird technisch zur Flüssig/flüssig-Separation eingesetzt. Für eine erfolgreiche Trennung im Wasserteil des Separators ist die Koaleszenz der inneren Wassertropfen mit der umgebenden kontinuierlichen Wasserphase ausschlaggebend. Die Untersuchung dieses Koaleszenzphänomens dient zur Auslegung des Separationsprozesses. Hierzu werden einzelne Wasser-in-Öl-in-Wasser-Tropfen unter statischen und dynamischen Bedingungen mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht. Der Einfluss stofflicher und geometrischer Parameter auf die Koaleszenzzeit und das Verhalten bezüglich auftretender partieller Koaleszenz wird bestimmt.

**Schlagwörter:** Doppelemulsion, Koaleszenz, Koaleszenzzeit, Partielle Koaleszenz, Phasentrennung

## **Comparison of the Coalescence Behaviour of Stagnant and Dynamic Water-in-Oil-in-Water Single Drops**

Phase inversion of a water-in-oil emulsion to a water-in-oil-in-water double emulsion is practically used for liquid/liquid separation. For successful separation in the water leg the coalescence of the internal droplets with the surrounding continuous water phase is decisive. The determination of this coalescence phenomenon is applied for the process design. Therefore, single water-in-oil-in-water drops are investigated under static and dynamic conditions by means of high speed imaging. The influence of physical and geometrical parameters on the coalescence time and partial coalescence is determined.

**Keywords:** Coalescence, Coalescence Time, Double Emulsion, Partial Coalescence, Phase Separation

### **1. Einleitung**

Doppelemulsionen, bei denen die disperse Phase selbst eine Emulsion ist, wurden erstmals im Jahr 1925 von Seifriz beschrieben [1]. Neben Wasser-in-Öl-in-Wasser- ( $W_1/O/W_2$ )- sind auch Öl-in-Wasser-in-Öl- ( $O_1/W/O_2$ )-Doppelemulsion möglich. Index 1 bezeichnet in dieser Schreibweise die innere disperse und Index 2 die kontinuierliche Phase. Neben dem Einsatz zur gezielten Wirkstofffreigabe im pharmazeutischen, kosmetischen und lebensmitteltechnologischen Bereich [2-5] treten Doppelemulsionen auch als instabiler Zwischenschritt bei der Phaseninversion auf [6]. Eine gezielte Phasenumkehr einer Emulsion in eine Doppelemulsion wird zur schnellen Flüssig/flüssig-Trennung eingesetzt [7]. Diese Art von Separatoren werden auch für die Trennung von Erdöl-Wasser-Gemischen eingesetzt [8, 9]. Hierbei steigen Öltropfen mit eingeschlossenen Wassertropfen durch eine Wassersäule auf. Die Trennung erfolgt dabei im Wesentlichen in zwei Bereichen des Separators. Zunächst während des Tropfenaufstieges durch die Wassersäule (dynamischer Bereich) und anschließend während der Kontaktzeit der Tropfen mit der Phasengrenzfläche der

kontinuierlichen Wasser- und Ölphase am Kopf des Separators (statischer Bereich). Die Öltröpfen wirken dabei als Mikroseparatoren mit verkürzter Sedimentationsstrecke und vergrößerter Grenzfläche. Zur Auslegung eines solchen Separators müssen folglich beide Bereiche mit ihren Eigenheiten betrachtet werden. Es ist allerdings aktuell nicht bekannt, welchen Anteil diese Bereiche an der Gesamteffizienz des Separators besitzen.

Aufgrund der Vielzahl an Grenzflächen sind in Doppelmulsion viele Koaleszenzarten möglich. Mit Koaleszenz wird das Zusammenfließen der dispersen Phase bezeichnet. Ursächlich hierfür ist das Bestreben des Systems die Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen zu minimieren, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Die Verringerung der Grenzfläche kann grundsätzlich durch das Zusammenfließen einzelner Tropfen, eines Tropfens und einer ebenen Phase sowie Abfließen eines Tropfens aus einem umgebenden Tropfen heraus erreicht werden (Abb. 1). Die in Doppelmulsionen vorkommenden Koaleszenzvorgänge lassen sich auf diese drei genannten Koaleszenzarten zurückführen.

Das zur Beschreibung von Koaleszenzvorgängen häufig verwendete Film drainage-Modell [10] geht von einer Abnahme der Dicke des Grenzflächenfilms mit der Zeit aus, während die Flüssigkeit aus dem eingeschlossenen Grenzflächenfilm abfließt. Die Drainagegeschwindigkeit ist von der Beweglichkeit der Phasengrenzfläche abhängig. Wird ein stoffsystemabhängiger Wert, die sogenannte kritische Filmdicke, unterschritten, kommt es aufgrund von Fluktuationen innerhalb des Films zu einem Aufreißen des Grenzflächenfilms [11] und zum Zusammenfließen der Phase. Diese Mechanismen sind für binäre und Grenzflächenkoaleszenz vielfach beschrieben. Allerdings liegen für den Tropfenausstoß in Doppelmulsionen keine solchen Untersuchungen vor [12].

Die Koaleszenzzeit  $\tau$  umfasst die Zeit vom Kontakt des Tropfens mit der Grenzfläche bis zum vollständigen Zusammenfließen der dispersen Phase. Sie setzt sich aus der Ablaufzeit des Grenzflächenfilms, der Dauer des Aufreißen des gebildeten Grenzflächenfilms und der Abfließzeit zusammen. Beim Tropfenausstoß in Doppelmulsionen wird die Abfließgeschwindigkeit des Grenzflächenfilms durch das Größenverhältnis von innerer zu umgebender Tropfengröße

$$\omega = \frac{d}{D} \quad (1)$$

bestimmt, wobei  $d$  den Durchmesser des inneren und  $D$  den Durchmesser des einhüllenden Tropfens angibt [13]. Der Kontaktzeitpunkt des Tropfens mit der Grenzfläche ist, ebenso wie der Zeitpunkt wann ein Koaleszenzvorgang abgeschlossen ist, nicht eindeutig festzulegen. Beim Auftreten der später beschriebenen partiellen Koaleszenz wird der Moment, in dem es zur Ablösung des Sekundärtropfens kommt, als Abschluss des Koaleszenzvorgangs gewählt [14, 15]. Auch wenn der Prozess des Filmabfließens fluiddynamischen Gesetzmäßigkeiten folgt, so ist der Moment des Filmrisses stochastisch. Dementsprechend ist eine große Streuung der Koaleszenzzeiten bekannt [11]. Jedoch sind in dem Großteil der Arbeiten zu diesem Thema keine Informationen über die Anzahl der für die Mittelwertbildung verwendeten Versuche verfügbar. Für die Bestimmung der Koaleszenzzeit wird meist ein Ansatz der Form

$$\tau = C \cdot d_i^x \quad (2)$$

verwendet. Die stofflichen Parameter werden in der Konstante  $C$  zusammengefasst. Der Einfluss des Tropfendurchmessers  $d_i$  wird über den Exponenten  $x$  beschrieben. Für die binäre und Grenzflächenkoaleszenz werden Exponenten im Bereich von 0,6 bis 3,6 angegeben [16-19].

Fließt ein Tropfen durch Koaleszenz nicht vollständig mit seiner Mutterphase oder einem anderen Tropfen zusammen, so wird dieser Vorgang partielle Koaleszenz genannt. In diesem Fall verbleibt ein als Sekundärtropfen bezeichneter Tropfen zurück. Durch partielle Koaleszenz können feindisperse Systeme ohne weiteren Energieeintrag erzeugt werden. Charles und Mason berichten von bis zu acht Koaleszenzschritten bis zur vollständigen Vereinigung des ursprünglichen Tropfens und einer ebenen Phase [20]. Partielle Koaleszenz kann nicht nur bei Grenzflächenkoaleszenz [14], sondern auch bei der Koaleszenz zweier Tropfen auftreten [21, 22]. Erstmals werden mit dieser Arbeit partielle Koaleszenzvorgänge beim Tropfenausstoß in Doppelemulsionen beschrieben. Für die partielle Koaleszenz an ebenen Phasengrenzflächen wird von Tropfengrößenverhältnissen

$$\Omega = \frac{d_{i+1}}{d_i} \quad (3)$$

von Sekundärtropfendurchmesser  $d_{i+1}$  zu Muttertropfendurchmesser  $d_i$  im Bereich von 0,3 bis 0,5 berichtet [15, 20, 23]. Um das Auftreten partieller Koaleszenz nach Chen et al. [14] vorhersagen zu können, werden die Ohnesorge-Zahl

$$Oh = \eta_{dis} \cdot \left( \frac{\rho_{dis} + \rho_{kon}}{2} \right)^{-0.5} \cdot \sigma^{-0.5} \cdot d^{-0.5} \quad (4)$$

sowie die Bond-Zahl

$$Bo = (\rho_{dis} - \rho_{kon}) \cdot g \cdot d^2 \cdot \sigma^{-1} \quad (5)$$

verwendet. Die Ohnesorge-Zahl setzt die Viskositäts- und Oberflächenkräfte ins Verhältnis und die Bond-Zahl die Gewichts- und Oberflächenkräfte. Hierbei sind die Viskosität der dispersen Phase durch  $\eta_{dis}$ , die Dichten der dispersen und kontinuierlichen Phasen durch  $\rho_{dis}$  und  $\rho_{kon}$ , die Grenzflächenspannung durch  $\sigma$ , der Durchmesser des koaleszierenden Tropfens durch  $d$  und die Erdbeschleunigung durch  $g$  gegeben. Chen et al. [14] nennen kritische Bond- und Ohnesorge-Zahlen, in deren Bereich partielle Koaleszenz in den von ihnen betrachteten Stoffsystemen auftritt.

Um die Stabilität von Doppelemulsionen zu untersuchen, betrachteten Villa et al. mit Emulgatoren stabilisierte Einzeltropfen in einem Glasrohr [24]. Ebenso finden sich Untersuchungen in stabilisierten Emulsionen. Meist liegt das Interesse im Bereich der Langzeitstabilität von Doppelemulsionen und nicht auf dem eigentlichen Koaleszenzvorgang [3]. Die Tropfenausstoßrate in  $O_1/W/O_2$ -Doppelemulsionen in einem einfachen Scherfeld wurde numerisch und experimentell von Klahn et al. untersucht [25]. Sie berichten, dass die inneren Tropfen den Stromlinien der internen Zirkulation folgen und nicht in Kontakt mit der Phasengrenzfläche gelangen. Dementsprechend verbleiben innere Tropfen, die nicht mit der umgebenden Phase koaleszieren. Gezielte Untersuchungen zum Prozess des Tropfenausstoßes umströmter Doppelemulsionstropfen liegen jedoch nicht vor.

Gegenstrommesszellen wurden sowohl für Stofftransportmessungen [26, 27] als auch für die Untersuchung von binären Koaleszenzereignissen verwendet [28]. Erstmals wird in dieser Arbeit eine Gegenstrommesszelle zur Bestimmung des Tropfenausstoßes in Doppelemulsionen eingesetzt.

## 2. Material und Methoden

Die Untersuchung des Koaleszenzverhaltens wurde mit Reinstwasser, zwei Paraffinölen (Fauth + Co. KG) unterschiedlicher Viskositäten und Siliconöl (Carl Roth GmbH + Co. KG) durchgeführt. Das höher viskose Paraffinöl 125 wurde nur zur Bestimmung der partiellen Koaleszenz eingesetzt. Um einen möglichen Einfluss des Stoffaustausches auf die Koaleszenz auszuschließen, wurden die jeweilige Öl- und Wasserphase vorab gegenseitig gesättigt. Die Stoffwerte der gesättigten Flüssigkeiten sind in Tab. 1 angegeben. Alle Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von  $23 \pm 2$  °C durchgeführt.

Für die Erzeugung der Doppelemulsionstropfen wurden zwei Mikrodosierpumpen (Hamilton PSD/2) verwendet. Beide Pumpen arbeiteten alternierend und setzten nach der Tropfenerzeugung aus, um die Koaleszenz beobachten zu können. In eine kontinuierliche Ölphase wurden in einem T-Stück Wassertropfen festgelegter Größe gefördert. Die  $W_1/O$ -Tropfen definierter Durchmesser wurden an der Spitze einer mit PTFE ausgekleideten Edelstahlkanüle in die umgebende Wasserphase  $W_2$  injiziert. Die statischen Untersuchungen wurden in der Koaleszenzmesszelle durchgeführt (Abb. 2). Nach Abschluss der Koaleszenz wurde der verbliebene leere Öltropfen mittels eines gepulsten Wasserstrahls von der Kanüle gelöst. Anschließend wurde der nächste  $W_1/O$ -Tropfen erzeugt. Auf diese Weise waren stets frische Grenzflächen im System vorhanden. Der Durchmesser des Wassertropfens  $d$  konnte von 0,9 bis 1,65 mm, der des Öltropfens  $D$  von 2,75 bis 3,0 mm und entsprechend das Größenverhältnis  $\omega$  von 0,3 bis 0,6 eingestellt werden. Die in der Pumpensteuerung vorgegebenen Durchmesser wurden in allen Prozessschritten mittels der später beschriebenen Bildanalyse überprüft.

Die Tropfenerzeugung für die dynamischen Untersuchungen war identisch mit der Erzeugung derjenigen der statischen Versuche. In der Gegenstrommesszelle wurden die  $W_1/O$ -Tropfen durch die Auftriebskraft von der Kanüle gelöst und stiegen in den konischen Teil der Zelle auf (Abb. 3). Die Verwendung zweier Kanülen unterschiedlichen Durchmessers erlaubte die Erzeugung verschiedener Öltropfengrößen. Während des Aufstiegs wurde der Gegenstrom durch Einschalten einer Zahnradschlepppumpe erzeugt. Sobald die Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb eines Konusquerschnitts entsprach, verblieb der Tropfen auf dieser Höhe. Nach erfolgter Koaleszenz wurde die Gegenstrompumpe abgestellt, der geleerte Tropfen stieg auf, und ein neuer  $W_1/O$ -Tropfen wurde erzeugt. In dieser Anlage konnten Wassertropfen mit Durchmessern  $d$  von 0,9 bis 2,5 mm, Öltropfen mit Durchmessern  $D$  von 4,9 bis 6,4 mm und entsprechend Größenverhältnisse  $\omega$  von 0,2 bis 0,5 untersucht werden. Wurden Wassertropfen mit Durchmessern über 1,2 mm injiziert, so kam es bereits während des Aufstiegs zum Kamerabereich zu Koaleszenzvorgängen. Es wurden nur die mittels Bildanalyse ermittelten Tropfendurchmesser verwendet. Beide Anlagen waren voll automatisiert und es wurden in der Koaleszenzmesszelle 100 und in der Gegenstrommesszelle 25  $W_1/O$ -Tropfen je Parametersatz vermessen, um statistisch abgesicherte Ergebnisse zu erhalten.

Die Koaleszenzvorgänge wurden von einer Durchlichtquelle beleuchtet und mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera (Photonfocus MV-D752-160) mit Bildraten von 4 bis zu 10000 Bilder pro Sekunde aufgezeichnet. Die Bestimmung der Koaleszenzzeit und der Tropfendurchmesser erfolgte für die statischen Untersuchungen mittels automatischer Bildauswertung (Image-Pro Plus). Hierzu wurden die einzelnen Bilder einer Grauwertanalyse unterzogen und auf den Bereich um die Symmetrieachse beschnitten. Die einzelnen Phasengrenzflächen waren in der Folge als individuelle Objekte erkennbar. Als Beginn der Koaleszenzzeitmessung wurde das erste Bild, in dem der innere Tropfen keine Bewegung mehr ausführte, gewählt. Ab diesem Moment konnte ein Kontakt zwischen innerem Tropfen und der O/W<sub>2</sub>-Phasengrenzfläche angenommen werden. Als Ende wurde im Falle partieller Koaleszenz die Bildung des Sekundärtropfens festgelegt. Bei vollständiger Koaleszenz wurde der Vorgang als abgeschlossen betrachtet, sobald der obere Rand des Wassertropfens verschwunden und somit neben der Kanüle nur noch der reine Öltropfen im Bildanalysebereich erkennbar war. Die Tropfendurchmesser wurden unter Berücksichtigung der Brechungsindices und des Kanüleneinflusses aus den Objektabständen ermittelt.

Für die dynamischen Untersuchungen war eine automatisierte Bildauswertung aufgrund der ständigen Bewegungen des umgebenden und insbesondere des inneren Tropfens nicht möglich. Angesichts der manuellen Auswertung wurde die Versuchsanzahl je Parametersatz reduziert. Der erwartete Fehler stieg durch die manuelle Auswertung, die nicht heraus zu rechnende Lichtbrechung, der schlechteren Bildauflösung und der optischen Verzerrung durch den Konus der Gegenstrommesszelle an. Als Startzeitpunkt für die Koaleszenzzeitmessung wurde die Tropfenerzeugung gewählt, da der innere Tropfen an der unteren Phasengrenzfläche erzeugt und in den Öltropfen injiziert wurde.

### 3. Ergebnisse

Das Koaleszenzverhalten der W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub>-Doppelemulsionstropfen hängt entscheidend von der Ölphase und vom Durchmesser des eingeschlossenen Wassertropfens ab. In höher viskosem Paraffinöl 125 mit einer Viskosität von  $\eta_{\text{Paraffin 125}} = 125 \text{ mPa s}$  sowie in Siliconöl mit einer Viskosität von  $\eta_{\text{Silicon}} = 100 \text{ mPa s}$  wurde unabhängig von der Wassertropfengröße vollständige Koaleszenz beobachtet. Der Tropfen fließt nach dem Aufreißen des Grenzflächenfilms restlos ab. Eine zeitlich hoch aufgelöste Bildserie dieses Vorgangs ist in Abb. 4 für einen 1 mm Wassertropfendurchmesser und einen effektiven Gesamttropfendurchmesser von 3 mm gegeben. Der effektive Gesamttropfendurchmesser setzt sich aus dem eingeschlossenen Wasser- und Ölvolumen zusammen. Der Zeitpunkt null in Abb. 4 ist auf das letzte Bild vor Aufreißen des Grenzflächenfilms gesetzt und entspricht deshalb nicht der Koaleszenzzeit  $\tau$ . Innerhalb von 5 ms fließt die Wasserphase aus dem Öltropfen ab.

Für große Wassertropfen in niedrig viskosem Paraffinöl 10 mit einer Viskosität von  $\eta_{\text{Paraffin}} = 10 \text{ mPa s}$  wurde partielle Koaleszenz beobachtet. Ein solcher Vorgang ist in Abb. 5 abgebildet. Innerhalb von 3 ms nach Aufreißen des Grenzflächenfilms bildet sich eine Wassersäule, deren Scheitelpunkt ein Niveau oberhalb der Ausgangshöhe erreicht. Es tritt folglich eine aufwärts gerichtete Beschleunigung auf. Diese wird durch die auf der Grenzfläche aufsteigenden Kapillarwellen hervorgerufen, die im Gegensatz zu höher viskosem Öl nicht mehr gedämpft werden. Die gebildete Wassersäule kollabiert in horizontaler schneller als in vertikaler Richtung. An ihrem unteren Ende kommt es zu einer

Einschnürung und zum Schließen des Grenzflächenfilmes, bevor das gesamte Wasservolumen abgefließen ist. Der nach 4 ms gebildete Sekundärtropfen hat einen Durchmesser  $d_{i+1}$ , der etwa 45 % des Muttertropfendurchmessers  $d_i$  entspricht. Der Sekundärtropfen koalesziert in Abhängigkeit seines Durchmessers vollständig oder partiell. Bis zu vier Koaleszenzschritte wurden beobachtet bis ein 1,75 mm großer Wassertropfen vollständig aus einem 3 mm großen Paraffinöltropfen abgefließen war.

Eine exemplarische Bildserie aus der Gegenstrommesszelle mit einem partiellen Koaleszenzvorgang aus einem Paraffinöltropfen niedriger Viskosität zeigt Abb. 6. Der elliptische Öltropfen, dessen Deformation durch den Glaskonus verstärkt dargestellt wird, oszilliert seitlich. Innerhalb des umgebenden Tropfens fluktuiert der eingeschlossene Wassertropfen. Im dargestellten Zeitraum findet innerhalb der zweiten Sekunde eine partielle Koaleszenz statt. Der kleinere Tochtertropfen bewegt sich in der folgenden Zeit seitlich auf der unteren Grenzfläche des Öltropfens, eine weitere Koaleszenz findet im dargestellten Zeitraum nicht statt.

Im Rahmen der dynamischen Untersuchungen wurde deutlich, dass die inneren Wassertropfen nicht der internen Zirkulationsströmung des Öltropfens folgen. Die Wassertropfen sedimentieren und verweilen im unteren Bereich des umgebenden Tropfens. Die Gravitationskraft übersteigt demzufolge aufgrund der Wassertropfengröße die aus der Zirkulationsströmung im Öltropfen resultierende Widerstandskraft. Allerdings kommt es aufgrund von Fluktuationsbewegungen zu einer regellosen Bewegung der Wassertropfen und zu einem wiederholten Wegbewegen von der O/W<sub>2</sub>-Grenzfläche. Je kleiner der innere Tropfen, desto stärker wird die Pendelbewegung. Folglich wird das Abfließen des Grenzflächenfilms mehrfach unterbrochen und die Koaleszenzzeit, gemessen vom ersten Kontakt des Tropfens mit der Phasengrenzfläche bis zum Tropfenausstoß, wird signifikant erhöht. Nach einer gewissen Zeit ist immer ein reiner Öltropfen zu beobachten. Dies widerspricht der Theorie von Klahn et al. [25], wonach Tropfen auf einer inneren Strombahn verbleiben, so dass sie nicht mit der O/W<sub>2</sub>-Phasengrenzfläche in Kontakt kommen und koaleszieren können. Allerdings untersuchten Klahn et al. im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit O<sub>1</sub>/W/O<sub>2</sub>-Doppelmulsionstropfen mit entsprechend inversem Viskositätsverhältnis. Dabei betrachteten sie den Tropfenausstoß in einem Scherfeld zwischen rotierenden Platten und nicht bei einer Umströmung der Doppelmulsionstropfen, wie in der vorliegenden Untersuchung. Folglich unterscheiden sich die induzierten Strömungsfelder im umgebenden Tropfen.

Für alle auftretenden partiellen Koaleszenzvorgänge wurde das Größenverhältnis von Sekundär- zu Muttertropfen  $\Omega$  bestimmt. Aus 100 Versuchen für die statischen Tropfen und 25 Versuchen für die dynamischen Tropfen wurde jeweils der arithmetische Mittelwert aufgetragen. Da nur für das Paraffinöl mit der Viskosität  $\eta_{\text{Paraffin}} = 10 \text{ mPa s}$  partielle Koaleszenz auftrat, sind nur diese Ergebnisse in Abb. 7 dargestellt. Es wird deutlich, dass unabhängig von den unterschiedlichen Wassertropfendurchmessern und den effektiven Gesamttropfendurchmessern im Falle partieller Koaleszenz ein Tropfengrößenverhältnis von etwa  $\Omega = 0,45$  auftritt, welches sich mit den in der Literatur verfügbaren Werten [15, 20, 23] deckt. Dieses Größenverhältnis wurde ebenso wenig von einer Umströmung des W<sub>1</sub>/O-Tropfens beeinflusst. Für Wassertropfendurchmesser  $d$  kleiner etwa 0,4 mm tritt auch für das niedrig viskose Paraffinöl vollständige Koaleszenz auf, und das Tropfengrößenverhältnis wird entsprechend null. Die Standardabweichung ist kleiner 0,01 und ist nicht in Abb. 7 darstellbar.

Unter ausschließlicher Verwendung der Bond- und Ohnesorge-Zahl konnten entgegen der Arbeit von Chen et al. [14] keine kritischen Werte gefunden werden, die die partielle Koaleszenz für alle untersuchten Stoffsysteme und Tropfengrößen vorhersagen können. Dies wird durch aktuelle Untersuchungen von Ray et al. bestätigt [29]. Denn aufgrund der Definitionen der Bond- und Ohnesorge-Zahl wird die Viskosität der kontinuierlichen Phase, im vorliegenden Fall der Ölphase, nicht berücksichtigt.

Für alle inneren Tropfen in Paraffinöl 10 und Siliconöl wurde aus den Bilddaten die Koaleszenzzeit bestimmt. Sämtlichen Untersuchungen ist ein deutlicher Anstieg der Koaleszenzzeit mit steigendem Wassertropfendurchmesser gemein. Die Ergebnisse für das Paraffinöl mit einer dynamischen Viskosität von 10 mPa s und das Siliconöl mit einer dynamischen Viskosität von 100 mPa s unter statischen Bedingungen sind in Abb. 8 dargestellt. Jeder Datenpunkt entspricht dem arithmetischen Mittelwert aus 100 Versuchen. Für die ruhenden Tropfen innerhalb der  $D = 3$  mm Öltropfen kann nur ein geringer Einfluss der Ölphase auf die Koaleszenzzeit festgestellt werden. Aufgrund der partiellen Koaleszenz der Wassertropfen im Paraffinöl 10 finden sich auch Messwerte für Tropfendurchmesser kleiner 0,9 mm, die nicht direkt injiziert werden konnten.

Unter Minimierung der Fehlerquadrate wurden die Parameter der Modellgleichung für die Koaleszenzzeit (Gl. 2) bestimmt. Für das ruhende  $W_1/O/W_2$ -System wurde ein Exponent von 1,4 gefunden. Er unterscheidet sich nicht für die beiden verglichenen Stoffsysteme und passt gut zu den in der Literatur [16-19] verfügbaren Werten. Die Konstante  $C_{stat}$  hat einen Wert von  $2,5 \times 10^5 \text{ s m}^{-1,4}$ .

Abb. 9 stellt die Ergebnisse der Koaleszenzzeitmessung für die umströmten Tropfen dar. Aufgrund fehlender automatischer Bildauswertung wurden nur 25 Tropfen je Parametersatz ausgewertet. Es zeigt sich, wie auch bei den statischen Untersuchungen, ein Anstieg der Koaleszenzzeit mit steigenden Wassertropfendurchmessern  $d$ . Der Einfluss des effektiven Gesamttropfendurchmessers  $D$  auf die Koaleszenzzeit ist gering. Insgesamt ist die Koaleszenzzeit für größere umgebende Tropfen etwas länger. Durch die Minimierung der Fehlerquadrate und Verwendung von Gl. 2 ergibt sich ein Exponent von 0,8. Dieser ist im Vergleich zu den Ergebnissen der ruhenden Tropfen deutlich kleiner. Dementsprechend ist auch die zugehörige Konstante  $C_{dyn}$  mit  $6,5 \times 10^3 \text{ s m}^{-0,8}$  deutlich kleiner. Weiterhin liegen die ermittelten Koaleszenzzeiten über denen der statischen Betrachtungen. Ursächlich hierfür ist die wiederholte Unterbrechung des Abfließens des Grenzflächenfilms durch die regellose Fluktuationsbewegung der inneren Tropfen.

## 4. Zusammenfassung

Erstmals wurden vergleichende Untersuchungen zum Koaleszenzverhalten ruhender und umströmter Wasser-in-Öl-in-Wasser-Einzeltropfen durchgeführt. Neben statischen Untersuchungen, bei denen die  $W_1/O$ -Tropfen an einer Kanüle fixiert sind, wurden Vergleichsmessungen für umströmte  $W_1/O$ -Tropfen in einer Gegenstrommesszelle vorgestellt.

Die Koaleszenzzeit und das Größenverhältnis von Sekundär- zu Muttertropfen im Falle auftretender partieller Koaleszenz wurden vermessen. Für ein höher viskoses Siliconöl wurde die Koaleszenz stets in einem Schritt abgeschlossen, wohingegen bei einem niedrig viskosen Paraffinöl aufgrund der geringeren Dämpfung der entstehenden Kapillarwellen bis zu vier partielle Koaleszenzschritte auftraten. Für eine Anwendung im Bereich der Flüssig/flüssig-

Separation ist die partielle Koaleszenz nachteilig, da mehrfache Koaleszenz für die Trennung notwendig ist.

Im statischen und dynamischen System wurde ein Anstieg der Koaleszenzzeit für steigende innere Wassertropfendurchmesser festgestellt. Im dynamischen System werden die Wassertropfen im Öltropfen mehrfach von der Grenzfläche weg bewegt, wodurch es zu längeren Koaleszenzzeiten als im statischen System kommt. Bezüglich der Koaleszenzzeit sind statische Bedingungen für eine schnelle Phasentrennung von Vorteil.

**Dipl.-Ing. F. Gaitzsch**

([friedemann.gaitzsch@tu-berlin.de](mailto:friedemann.gaitzsch@tu-berlin.de))

Technische Universität Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Ackerstraße 71-76, D-13355 Berlin, Germany

**Dipl.-Ing. J. Kamp**

Technische Universität Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Ackerstraße 71-76, D-13355 Berlin, Germany

**Dr.-Ing. A. Gäbler**

Sulzer Chemtech AG, Sulzer-Allee 48, CH-8404 Winterthur, Switzerland

**Prof. Dr.-Ing. M. Kraume**

Technische Universität Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Ackerstraße 71-76, D-13355 Berlin, Germany

Symbolverzeichnis

$Bo$	[-]	Bond-Zahl
$D$	[m]	Durchmesser, effektiver Gesamtdurchmesser des äußeren Tropfen
$d$	[m]	Durchmesser des inneren Tropfen
$g$	[m s <sup>-2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$n$	[-]	Brechzahl
$Oh$	[-]	Ohnesorge-Zahl
$C$	[s m <sup>-x</sup> ]	Konstante
$x$	[-]	Exponent

Griechische Symbole

$\rho$	[kg m <sup>-3</sup> ]	Dichte
$\eta$	[Pa s]	dynamische Viskosität
$\vartheta$	[°C]	Temperatur
$\sigma$	[N m <sup>-1</sup> ]	Grenzflächenspannung
$\tau$	[s]	Koaleszenzzeit
$\Omega$	[-]	Größenverhältnis von Sekundär- und Muttertropfen
$\omega$	[-]	Größenverhältnis von innerem und umgebendem Tropfen



## Indices

<i>i</i>	numerischer Index
<i>dis</i>	disperse Phase
<i>dyn</i>	dynamisch
<i>kon</i>	kontinuierliche Phase
<i>O</i>	Öl
<i>stat</i>	statisch
<i>W</i>	Wasser

## Literatur

- [1] W. Seifriz, *J. Phys. Chem.* **1925**, 29 (6), 738-749.
- [2] A. F. Brodin, D. R. Kavaliunas, S. G. Frank, *Acta Pharmaceutica Suecica* **1978**, 15 (1), 1-12.
- [3] N. Garti, *Colloids Surf., A* **1997**, 123-124, 233-246.
- [4] T. F. Tadros, *Int. J. Cosmet. Sci.* **1992**, 14 (3), 93-111.
- [5] C. Lobato-Calleros, E. Rodriguez, O. Sandoval-Castilla, E. J. Vernon-Carter, J. Alvarez-Ramirez, *Food Res. Int.* **2006**, 39 (6), 678-685.
- [6] A. W. Pacek, I. P. T. Moore, A. W. Nienow, R. V. Calabrese, *AIChE J.* **1994**, 40 (12), 1940-1949.
- [7] D. Hadjiev, Y. Aurelle, *Chem. Eng. J.* **1995**, 58 (1), 45-51.
- [8] H. P. D. Wit, vorgetragen auf *SPE European Spring Meeting*, Amsterdam, Netherlands, **1974**
- [9] V.-K. Vu, Patent WO/2005/100512, **2005**
- [10] S. Hartland, *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **1967**, 45 (3), T102-T108.
- [11] S. Hartland, *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **1967**, 45 (3), T109-T114.
- [12] J. Bibette, F. L. Calderon, P. Poulin, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, 62 (6), 969-1033.
- [13] Q. Wang, G. Tan, L. B. Lawson, V. T. John, K. D. Papadopoulos, *Langmuir* **2010**, 26 (5), 3225-3231.
- [14] X. P. Chen, S. Mandre, J. J. Feng, *Phys. Fluids* **2006**, 18 (5).
- [15] H. Aryafar, H. P. Kavehpour, *Phys. Fluids* **2006**, 18 (7).
- [16] M. Henschke, L. H. Schlieper, A. Pfennig, *Chem. Eng. J.* **2002**, 85 (2-3), 369-378.
- [17] E. S. Basheva, T. D. Gurkov, I. B. Ivanov, G. B. Bantchev, B. Campell, R. P. Browankar, *Langmuir* **1999**, 15, 6764-6769.
- [18] I. B. Ivanov, P. A. Kralchevsky, *Colloids Surf., A* **1997**, 128 (1-3), 155-175.
- [19] Y. Berman, A. Tamir, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58 (10), 2089-2102.
- [20] G. E. Charles, S. G. Mason, *J. Colloid. Sci.* **1960**, 15 (2), 105-122.
- [21] F. H. Zhang, S. T. Thoroddsen, *Phys. Fluids* **2008**, 20 (2).
- [22] F. H. Zhang, E. Q. Li, S. T. Thoroddsen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102 (10).
- [23] T. Gilet, K. Mulleners, J. P. Lecomte, N. Vandewalle, S. Dorbolo, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* **2007**, 75 (3).
- [24] C. H. Villa, L. B. Lawson, Y. M. Li, K. D. Papadopoulos, *Langmuir* **2003**, 19 (2), 244-249.
- [25] J. K. Klahn, J. M. M. Janssen, G. E. J. Vaessen, R. de Swart, W. G. M. Agterof, *Colloids Surf., A* **2002**, 210 (2-3), 167-181.
- [26] J. Schröter, W. Bäcker, M. J. Hampe, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, 70 (3), 279-283.
- [27] K. Schulze, *Dissertation*, Technische Universität Berlin **2007**

[28] M. Simon, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern **2004**

[29] B. Ray, G. Biswas, A. Sharma, *J. Fluid Mech.* **2010**, 655, 72-104.

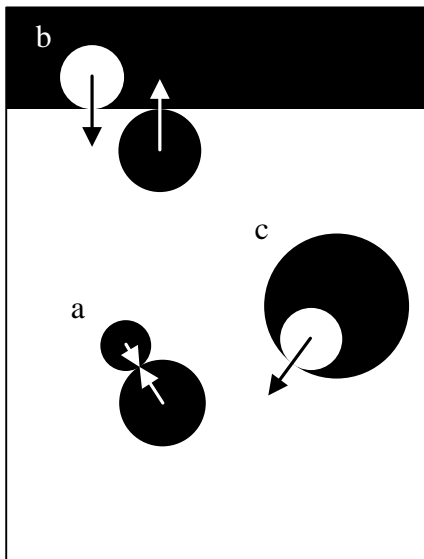


Abbildung 1. Mögliche Arten der Koaleszenz in Emulsionen: a) binäre Koaleszenz, b) Grenzflächenkoaleszenz, c) Koaleszenz in Doppelemulsionen.

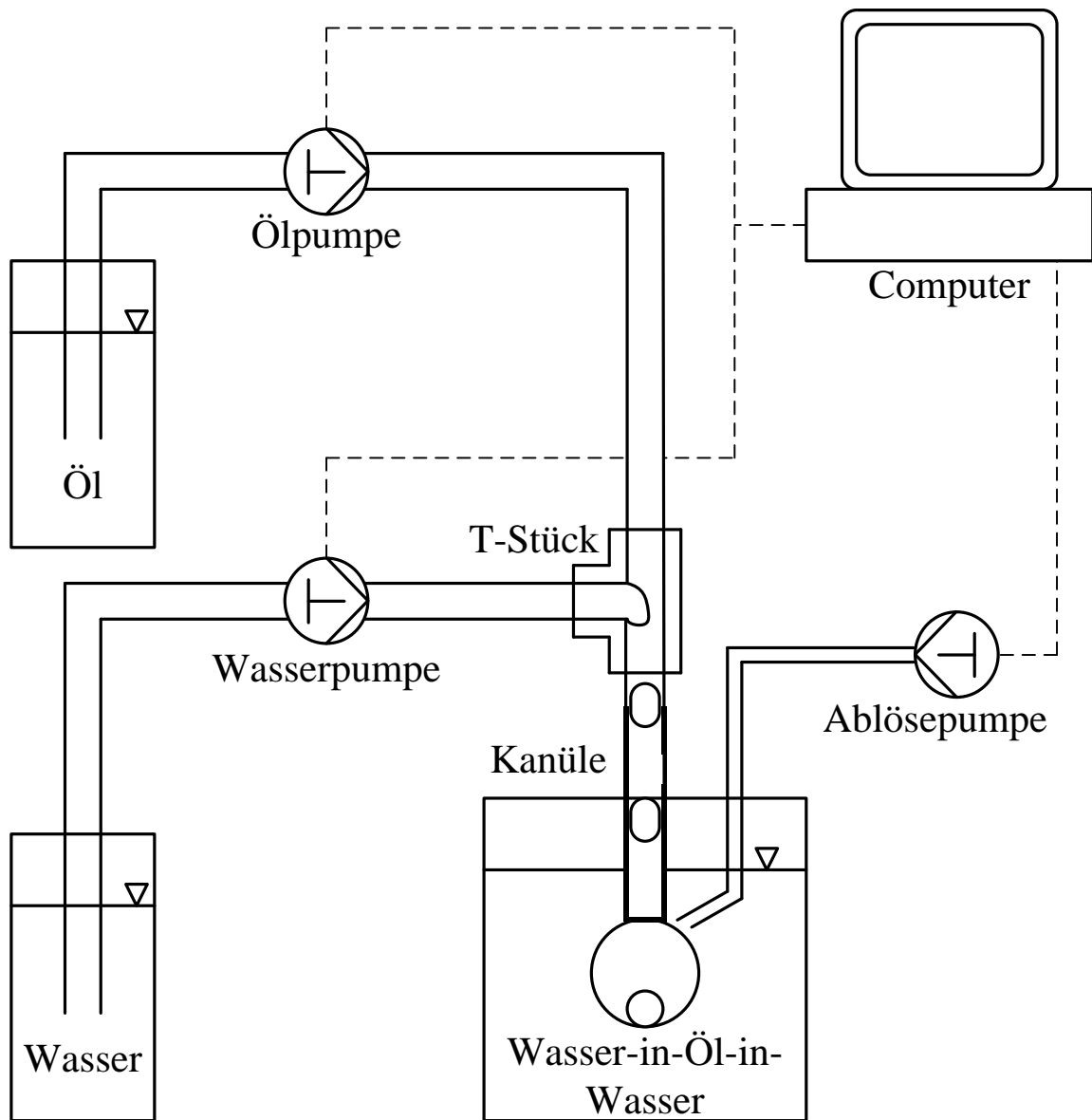


Abbildung 2. Aufbau der Koaleszenzmesszelle für die statischen Tropfenuntersuchungen.

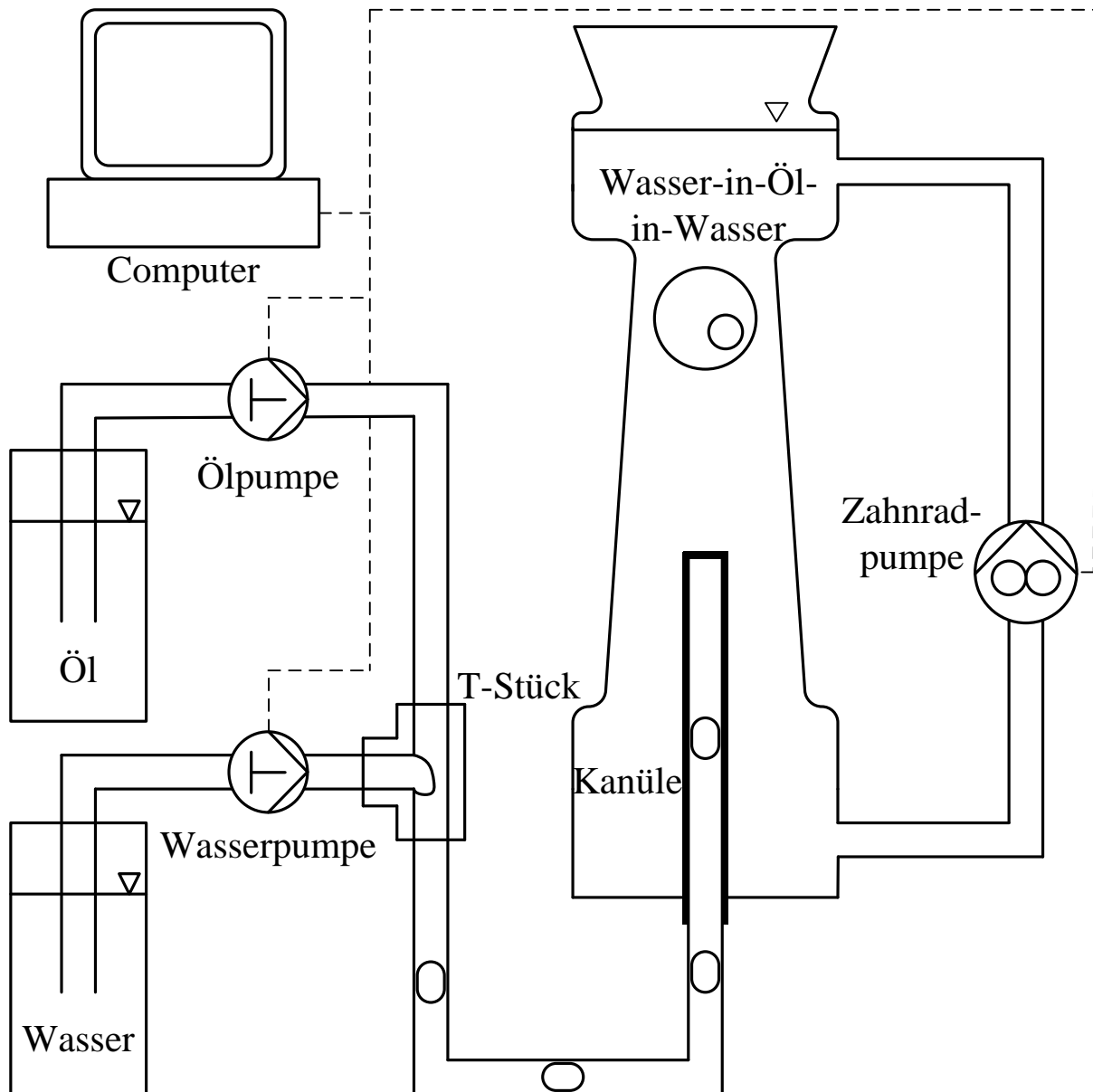


Abbildung 3. Aufbau der Gegenstrommesszelle für die dynamischen Tropfenuntersuchungen.

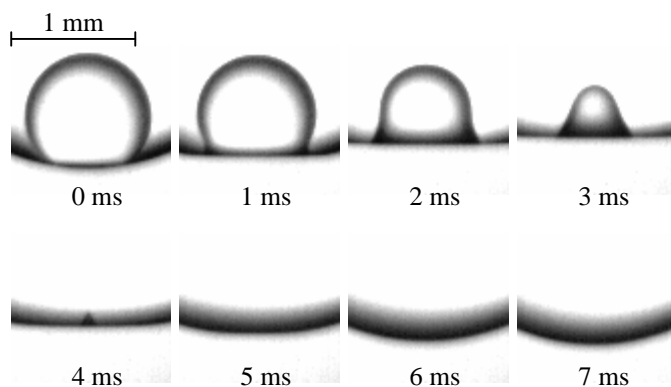


Abbildung 4. Vollständiger Koaleszenzvorgang eines ruhenden Wasser-in-Siliconöl-in-Wasser-Einzeltropfens ( $\eta_{\text{Silicon}} = 100 \text{ mPa s}$ ). Effektiver Gesamtdurchmesser  $D = 3 \text{ mm}$ , Wassertropfendurchmesser  $d = 1 \text{ mm}$ .

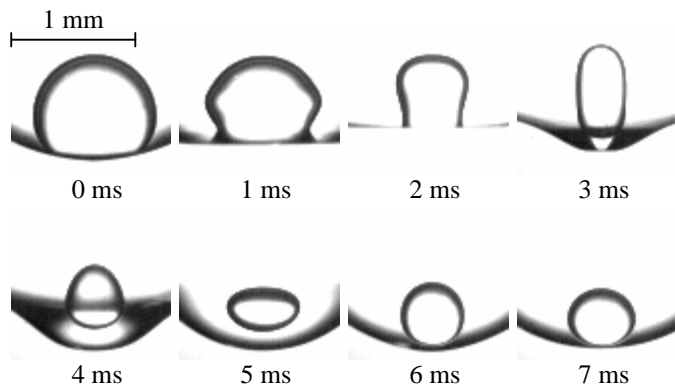


Abbildung 5. Partielle Koaleszenzvorgang eines ruhenden Wasser-in-Paraffinöl-in-Wasser-Einzeltropfens ( $\eta_{Paraffin} = 10 \text{ mPa s}$ ). Effektiver Gesamtdurchmesser  $D = 3 \text{ mm}$ , Wassertropfendurchmesser  $d = 1 \text{ mm}$ .

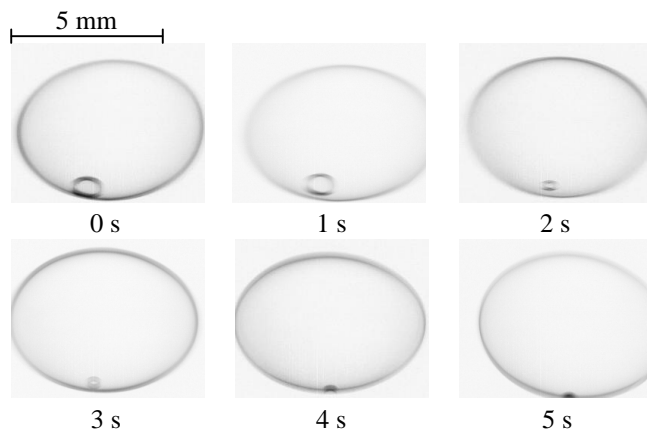


Abbildung 6. Bewegung und partielle Koaleszenz eines Wassertropfens innerhalb eines umströmten Paraffinöltropfens ( $\eta_{Paraffin} = 10 \text{ mPa s}$ ).

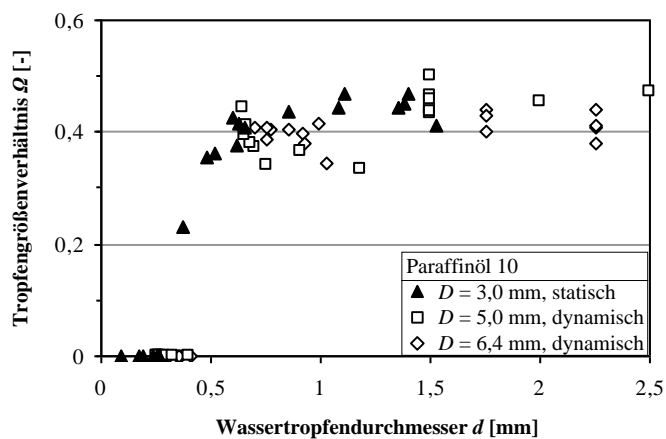


Abbildung 7. Tropfengrößenverhältnis  $\Omega$  bei partieller Koaleszenz in Abhängigkeit vom Wassertropfendurchmesser  $d$  für statische und dynamische Untersuchungen bei verschiedenen effektiven Gesamttropfendurchmessern  $D$ .

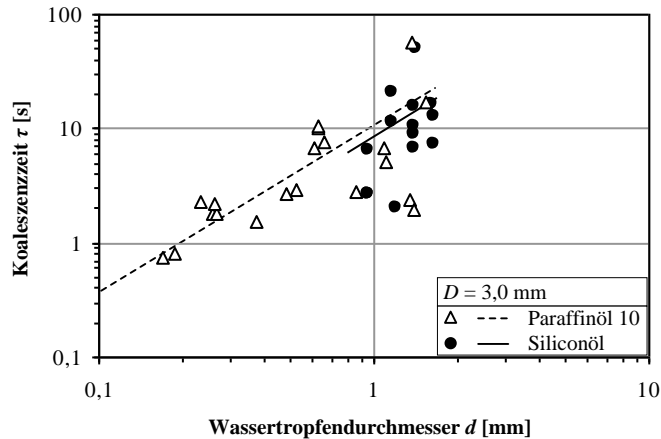


Abbildung 8. Koaleszenzzeit  $\tau$  in Abhängigkeit des Wassertropfendurchmessers  $d$  für Paraffinöl 10 und Siliconöl mit einem effektiven Gesamttropfendurchmesser  $D$  unter statischen Bedingungen.

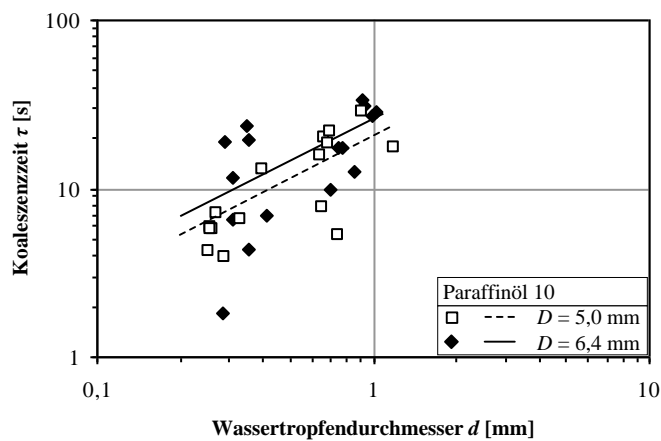


Abbildung 9. Koaleszenzzeit  $\tau$  in Abhängigkeit des Wassertropfendurchmessers  $d$  für Paraffinöl 10 mit unterschiedlichen effektiven Gesamttropfendurchmessern  $D$  unter dynamischen Bedingungen.

Tabelle 1. Stoffwerte der gesättigten Flüssigkeiten bei  $\vartheta = 23^\circ \text{C}$ .

	Dichte $\rho$ [ $\text{kg m}^{-3}$ ]	dynamische Viskosität $\eta$ [ $\text{Pa s}$ ]	Grenzflächen- spannung $\sigma$ [ $\text{N m}^{-1}$ ]	Brechzahl $n$ [-]
Reinstwasser	998	$1 \times 10^{-3}$	-	1,33
Paraffinöl 10	828	$10 \times 10^{-3}$	$42 \times 10^{-3}$	1,46
Paraffinöl 125	855	$125 \times 10^{-3}$	$47 \times 10^{-3}$	1,47
Siliconöl	966	$100 \times 10^{-3}$	$32 \times 10^{-3}$	1,40

Zusammenfassender Text für das Inhaltsverzeichnis:

Koaleszenzvorgänge bestimmen maßgeblich die Stabilität von Doppalemulsionen. Mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen wird der Tropfenausstoß einzelner Wasser-in-Öl-Tropfen in die umgebende Wasserphase beobachtet. Die Koaleszenzzeiten und auftretende partielle Koaleszenz werden unter statischen und dynamischen Bedingungen untersucht.

0 ms



2 ms



4 ms



6 ms

