

Experimentelle Untersuchungen sowie 2D- und 3D-Simulationen zum Stofftransport an Einzeltropfen mit Marangonikonvektion*

MIRCO WEGENER**, ANJA R. PASCHEDAG, MATTHIAS KRAUME

Die Überlagerung vieler, zum Teil gegensätzlicher Effekte am gesamten Stofftransport in technischen Apparaten macht es bisher unmöglich, den Anteil der Marangoni-Konvektion am Stofftransport zu quantifizieren. In dieser Arbeit werden sowohl experimentelle als auch numerische Untersuchungen zum Stofftransport vorgestellt. Experimentell wird in einer Einzeltropfenkolonne der Frage nachgegangen, welchen Einfluss die Anfangskonzentration der Übergangskomponente auf die Stofftransportgeschwindigkeit hat. Die ermittelten Ergebnisse werden mit numerischen Simulationen verglichen.

1. Problemstellung

Die Berechnung des Stofftransports einer Übergangskomponente zwischen zwei Phasen ist eine häufig anzutreffende Problemstellung, wie sie beispielsweise in Extraktoren (l/l) oder Blasensäulen (g/l) zu finden ist. Eine wesentliche Fragestellung ist dabei die Bestimmung der Stofftransportgeschwindigkeit, die maßgeblich durch die zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche und den Strömungszustand im Apparat bestimmt wird. Der Phasengrenzfläche kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, da den Stofftransport verstärkende und/oder abschwächende Effekte auftreten können. Beispielsweise können in einem Tropfensystem Deformationen bzw. Oszillationen oder Belegungen der Phasengrenze durch grenzflächenaktive Substanzen den Widerstandsbeiwert und damit die Fluidynamik drastisch verändern. Andere Grenzflächeneffekte wie die Marangonikonvektion können den oben genannten Effekten überlagert sein und sowohl dämpfenden als auch verstärkenden Einfluss auf den Stofftransport ausüben (s. z.B. [1], [2]). Die Ursache der Marangonikonvektion liegt generell im Gradienten der Grenzflächenspannung z.B. aufgrund von Temperatur- oder Konzentrationsunterschieden begründet. Seit langem ist bekannt, dass Temperaturgradienten, die Blasen

und Tropfen in nahezu schwerelosere Umgebung aufgeprägt werden, gerichtete Bewegungen induzieren können, die auf Grenzflächenspannungsgradienten zurückzuführen sind („thermokapillare Migration“, z.B. [3], [4]). Grenzflächeneffekte haben aber auch in vielen technischen Anwendungen gerade im Hinblick auf Stofftransportmechanismen ihre Bedeutung. Die an dieser Stelle relevante konzentrationsinduzierte Marangonikonvektion tritt auf, wenn die Grenzflächenspannung von der Konzentration der Übergangskomponente abhängig ist („solutal Marangoni convection“, [5]). Die Überlagerung vieler zum Teil gegensätzlicher Effekte am gesamten Stofftransport in technischen Apparaten macht es bisher unmöglich, den Anteil der Marangonikonvektion am Stofftransport zu quantifizieren. Aus diesem Grunde findet in der vorliegenden Arbeit eine Reduktion des Gesamtsystems auf ein tensidfreies Einzeltropfensystem statt, um den Effekt der Marangonikonvektion zu isolieren. Ziel ist es, das physikalische Verständnis der Vorgänge zu erweitern und Vorhersagen über das Auftreten von Marangonikonvektionen zu ermöglichen.

Numerische Untersuchungen zu formstabilen Tropfen unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion wurden für ein zweidimensionales Rechenggebiet für kleine Reynoldszahlen ($Re \approx 0.1$) unter Variation einiger Stoffparameter in [6] vorgestellt. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass Marangonikonvektion nur dann auftritt, wenn die Ableitung der Grenzflächenspannung nach der Konzentration der Übergangskomponente einen kritischen Wert über-

*Vortrag von M. WEGENER anlässlich der Sitzung der GVC-Fachauschüsse „Mischvorgänge“ und „Wärme- und Stoffübertragung“, 7. März 2006 in Frankfurt.

**M. WEGENER, A.R. PASCHEDAG, M. KRAUME, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, Ackerstraße 71-76, 13355 Berlin, mirco.wegener@tu-berlin.de

steigt. Die Ergebnisse werden bezüglich ihrer Stabilität mit den Vorhersagen aus [7] verglichen, es finden jedoch keine Validierungen mit experimentellen Ergebnissen statt. 3D-Simulationen unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion sind den Autoren der vorliegenden Arbeit bisher nicht bekannt.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl experimentelle als auch numerische Untersuchungen zum Stofftransport vorgestellt. Experimentell soll in einer Einzeltropfenkolonne der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss die Anfangskonzentration der Übergangskomponente auf die Stofftransportgeschwindigkeit hat. Dazu werden reine Systeme ohne grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Messtechnisch lässt sich hierbei die mittlere Konzentration der Komponente im Tropfen als Funktion der Kontaktzeit mit der kontinuierlichen Phase erfassen. Erwartet wird, dass mit höherer Anfangskonzentration die Konzentration im Tropfen aufgrund der sich stärker ausbildenden Marangonikonvektion schneller abnimmt als bei niedriger Konzentration. Die hier ermittelten Ergebnisse werden mit numerischen Simulationen verglichen. Hierbei stellt sich die Frage, ob sich das System mit einem bezüglich der Rechenzeit weniger aufwändigen pseudo-2D-Gitter (repräsentiert ein Segment des Gesamtsystems mit einer Ausbreitung von einer Gitterzelle in der 3. Raumkoordinate) abbilden lässt, oder ob 3D-Gitter verwendet werden *müssen*, um der inhärent dreidimensionalen Struktur der Marangonikonvektion Rechnung zu tragen.

2. Experimentelle Untersuchungen

Für die Stofftransportmessungen am Einzeltropfen wird das Standardtestsystem Toluol/Aceton/Wasser verwendet (s. [8]). Sowohl Toluol als auch Aceton wurden von der Firma Merck® in Analysequalität bezogen. Da sich herausgestellt hat, dass eine geringere Qualität der Chemikalien einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten der Grenzfläche und damit auf den Stofftransport hat, werden große Anstrengungen unternommen, die Reinheit in dem System so hoch wie möglich zu halten. Aus diesem Grunde sind alle verwendeten Materialien, mit denen die Phasen in Kontakt

kommen können, ausschließlich aus Teflon, Edelstahl oder Glas.

In dem betrachteten Stoffsystem bildet Toluol die disperse Phase, Aceton wird in Toluol vorgelegt, so dass der Stofftransport von der dispersen in die kontinuierliche Phase gerichtet ist. Das Wasser ist entionisiertes Reinstwasser. Die beiden Phasen sind gegenseitig gesättigt, um zusätzlichen Stofftransport auszuschließen. Die Stoffdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Untersuchungen werden in einer Glaskolonne von 1000 mm Höhe und 80 mm Durchmesser durchgeführt (s. Abb. 1). Mit Hilfe eines Thermostats kann die Temperatur im Doppelmantel eingestellt werden. Sie wird für die weiteren Betrachtungen auf 25°C festgelegt.

Tabelle 1: Stoffdaten bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$

| | ρ [kg/m ³] | η [10 ⁻⁴ ·Pas] | D_A [10 ⁻⁹ ·m ² /s] |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| Toluol _(d) | 862.3 | 5.52 | 2.9 |
| Wasser _(c) | 997.02 | 8.903 | 1.25 |
| Aceton _(A) | 784.4 | 3.04 | -- |

Die Toluoltropfen werden mit Hilfe einer präzisen Hamilton®-Pumpe an einer Glaskapillare erzeugt. Sie werden nach einer definierten Haltezeit (0,2 s) mit Hilfe eines Elektromagneten, der die Kapillare ruckartig nach unten bewegt, automatisch abgelöst und steigen innerhalb der Kolonne auf. Eine Trichterkonfiguration, die an einer bestimmten Höhe in der Kolonne fixiert ist, fängt die Tropfen auf. Sie koaleszieren dort mit der Mutterphase (s. Abb. 1, oben rechts), werden über eine zweite Pumpe abgesaugt und schließlich der gaschromatographischen Analyse (GC) zugeführt. Die Höhe der Trichteranordnung kann beliebig variiert werden, so dass verschiedene Kontaktzeiten für den Stofftransport realisiert werden können. Der Tropfendurchmesser wird im Folgenden für alle Versuche auf $d_p = 2$ mm festgelegt. Die Anfangskonzentration der Übergangskomponente Aceton im Toluol wird zwischen 3,75 g/L und 30 g/L variiert. Für jede Konzentration werden 10 verschiedene Kontaktzeiten realisiert. Wie in früheren Arbeiten gezeigt, sind im hier verwendeten Stoffsystem, d.h. durch die Zugabe der Übergangskomponente Aceton in die Toluolphase, die Maran-

gonikonvektionen so ausgeprägt, dass sie einen nachweisbaren Einfluss auf die Aufstiegs- geschwindigkeit und damit auf die Reynoldszahl der Tropfen haben (s. z.B. [9]).

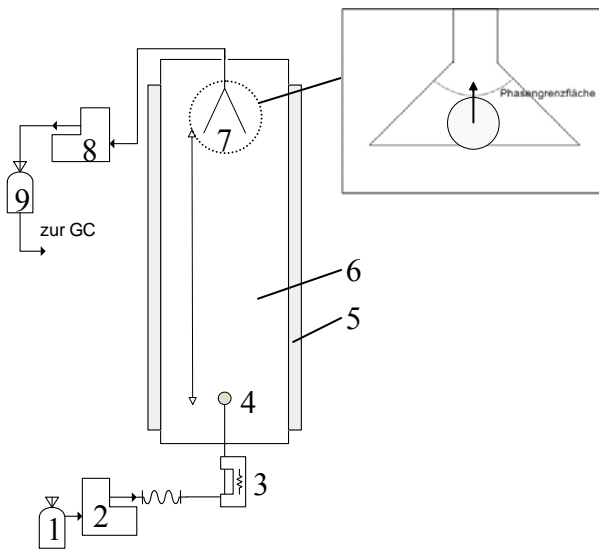


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau. 1: Vorlage disperse Phase, 2: Hamilton-Pumpe Tropfenerzeugung, 3: Magnet, 4: Kapillare, 5: Doppelmantel, 6: Kolonne, 7: Trichtereinheit, 8: Hamilton-Pumpe Tropfenabsaugung, 9: Probegefäß für gaschromatographische Analyse (GC)

Abb. 2 zeigt die im betrachteten System experimentell bestimmten Aufstiegs- geschwindigkeiten bzw. Reynoldszahlen als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangskonzentrationen der Übergangskomponente. Für die Bestimmung wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera eingesetzt, deren Bilder mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware ImageProPlus® 5.1 analysiert und ausgewertet wurden. Darüber hinaus ist das Ergebnis ohne Übergangskomponente (d.h. keine Marangonikonvektion) und die numerisch ermittelten Grenzwerte für die stationären Aufstiegs- geschwindigkeiten einer festen Kugel (starre Phasengrenze) und einer fluiden Kugel (bewegliche Phasengrenze) in das Diagramm eingezeichnet. Abb. 2 zeigt, dass der Tropfen im Fall ohne Zugabe der Übergangskomponente ($c_{A,0} = 0$) sofort nach der Ablösung auf die theoretisch vorhergesagte Endstiegs- geschwindigkeit von $w_P \approx 103$ mm/s bzw. $Re \approx 231$ beschleunigt. In den anderen Fällen beschleunigt der Tropfen zuerst auf den Wert der stoffgleichen festen Kugel ($w_P \approx 55$ mm/s bzw. $Re \approx 123$). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der durch Grenzflächenspannungsgradienten ent-

stehenden Ausgleichströmungen entlang der Phasengrenze, die sowohl mit als auch entgegen der aufgeprägten Strömung gerichtet sein können, der Widerstandsbeiwert der Partikel erhöht wird. Erst nach Abklingen der Marangonikonvektion beginnt die zweite Beschleunigungsphase, da sich die Geschwindigkeitsvektoren an der Phasengrenze wieder gemäß der von außen aufgeprägten Strömung orientieren (in Abb. 2 erreichen die Tropfen nicht die eigentliche Endstiegs- geschwindigkeit, da sie gegen die Kolonnenwand abgelenkt und dadurch abgebremst werden). Die Wiederbeschleunigung beginnt umso später, je höher die Anfangskonzentration ist. Der Zeitpunkt der Wiederbeschleunigung kann demnach als Maß für die Präsenz der Marangonikonvektion gedeutet werden. Mit diesen Ergebnissen ist auch ausgeschlossen, dass Verschmutzungen der Phasengrenze z.B. durch Tenside die temporäre Reduktion der Aufstiegs- geschwindigkeit verursacht haben, wie im Falle von Blasen z.B. in [10] mitgeteilt wurde. Die hier beobachteten Effekte auf Impuls- und Stofftransport werden allein durch die Zugabe der Übergangskomponente erreicht.

Abb. 3 belegt den Einfluss der Marangonikonvektion auf die Stofftransportgeschwindigkeit. Dargestellt ist die bezogene mittlere Konzentration $c^* = \bar{c}_A / c_{A,0}$ der Übergangskomponente im Tropfen als Funktion der Fourierzahl $Fo = tD_{Ad} / R^2$ auf der unteren bzw. der Kontaktzeit auf der oberen Abszisse. Die Konzentration sinkt mit zunehmender Kontaktzeit ab. Die Stofftransportgeschwindigkeit ist umso höher, je höher die Anfangskonzentration der Übergangskomponente ist. Vergleicht man die Anfangskonzentrationen 3,75 g/L und 30 g/L bei $Fo = 0,01$, so liegt bei der höheren Anfangskonzentration der Wert c^* um den Faktor 2 niedriger. Hier wird wiederum der Effekt, den die Marangonistrukturen erzeugen, deutlich. Je höher die Anfangskonzentration ist, desto stärker werden die dem Grenzflächenspannungsgradienten entgegen gerichteten Ausgleichsströme entlang der Phasengrenze. Sie führen zu Wirbelstrukturen, die sich ins Innere des Tropfens fortsetzen. Daraus resultiert ein erhöhter radialer Queraustausch im Tropfen, der zu einer schnelleren Vermischung führt (s. hierzu z.B. Abb. 6). Auffällig in Abb.

3 ist zudem, dass der Stofftransport am ersten Messpunkt bei allen Konzentrationen schon zu über 50% abgeschlossen ist, obwohl die Distanz zwischen Kapillare und Mutterphase im

Trichter mit 25 mm sehr gering und die Kontaktzeit daher entsprechend kurz ist. Hier spielt offensichtlich der Stofftransport während der Tropfenbildung eine entscheidende Rolle.

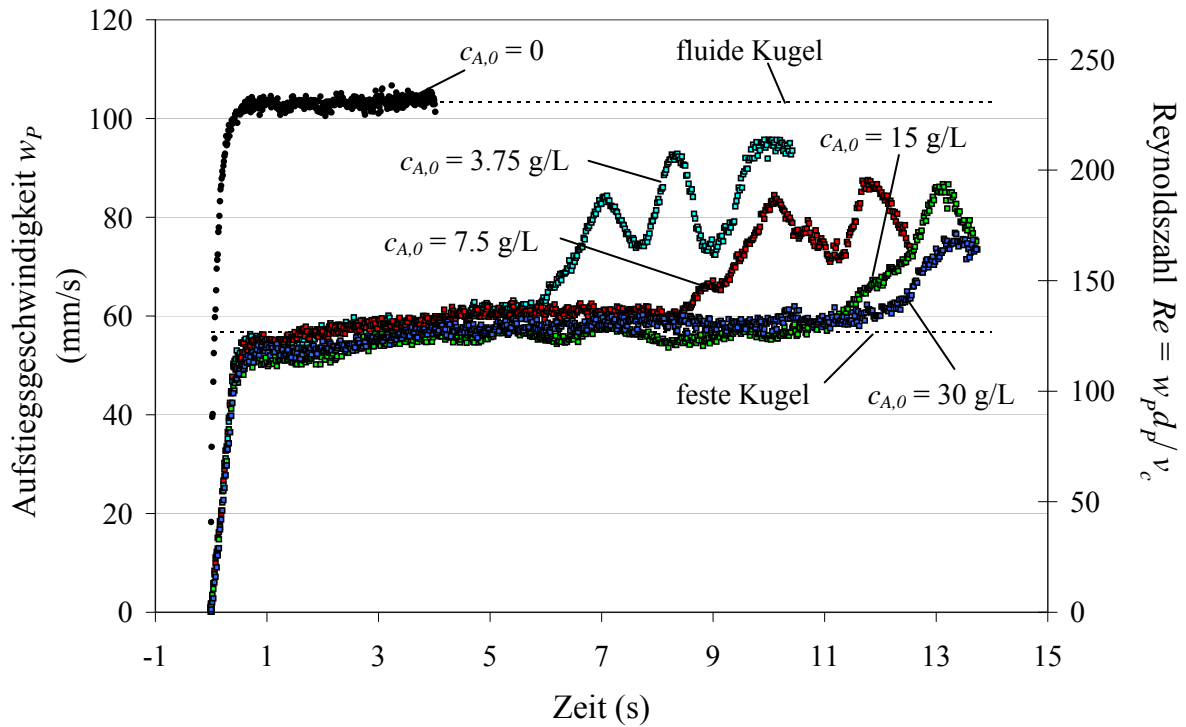


Abbildung 2: Experimentell ermittelte transiente Aufstiegs- und Abstiegsgeschwindigkeiten bzw. Reynoldszahlen für verschiedene Anfangskonzentrationen als Funktion der Zeit im System Toluol/Aceton/Wasser. $d_p = 2$ mm.

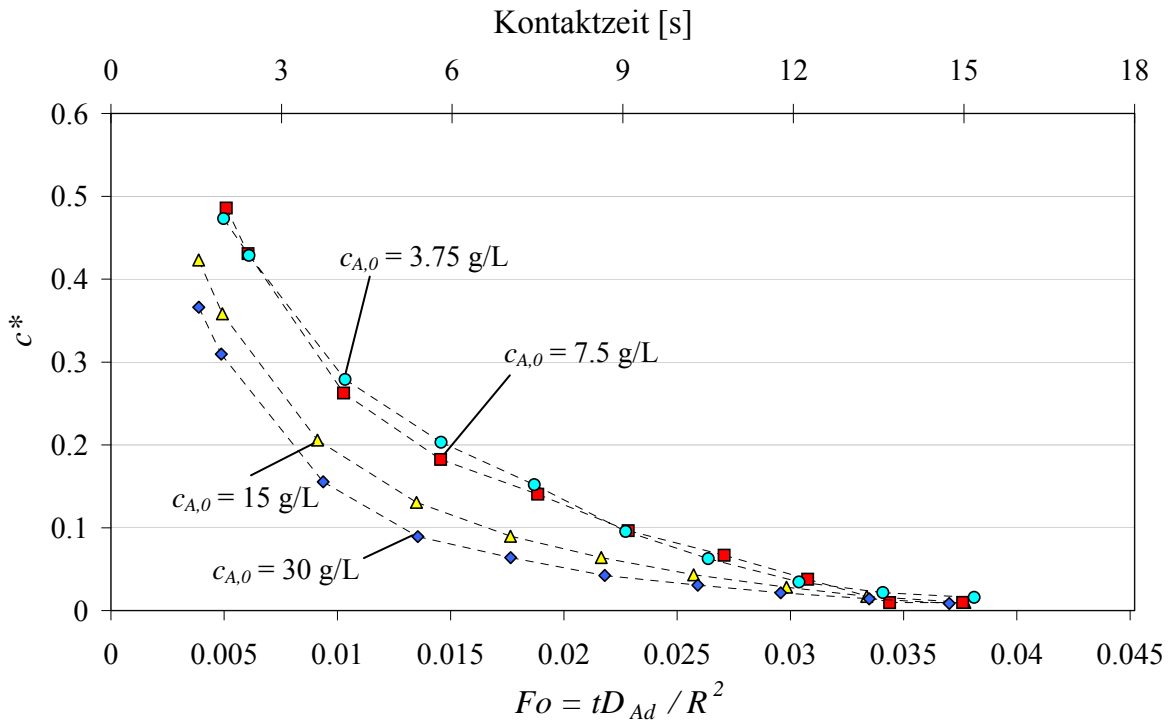


Abbildung 3: Bezogene mittlere Acetonkonzentration $c^* = \bar{c}_A / c_{A,0}$ im Toluoltropfen für verschiedene Anfangskonzentrationen als Funktion der Fourierzahl bzw. der Kontaktzeit. $d_p = 2$ mm.

3. Numerische Untersuchungen

Für die Simulationen wird das kommerziell verfügbare CFD-Programm *STAR-CD*[®] verwendet, das auf der Finite Volumen Methode (FVM) basiert (s. auch [11]). Hierin werden die beschreibenden Navier-Stokes-Gleichungen zusammen mit der Kontinuitätsgleichung in jeder der beiden Phasen gelöst:

$$\nabla \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (2)$$

Der Speziestransport wird über die Massenbilanz berechnet, die ebenfalls in beiden Phasen formuliert ist. Sie muss simultan mit der Impulsbilanz gelöst werden:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla c_A = D_{A,d} \nabla^2 c_A \quad (3)$$

An der Phasengrenze findet eine sprunghafte Änderung der physikalischen Eigenschaften Dichte, Viskosität und Konzentration statt. Für die numerischen Betrachtungen wird angenommen, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenze sofort einstellt und durch den Verteilungskoeffizienten H^* beschrieben werden kann:

$$H^* = \left. \frac{c_{A,d}}{c_{A,c}} \right|_{r=R} \quad (4)$$

Der Massenstrom über die Phasengrenze kann gemäß des Fickschen Ansatzes wie folgt beschrieben werden:

$$D_{A,d} \left. \frac{\partial c_{A,d}}{\partial r} \right|_{r=R} = D_{A,c} \left. \frac{\partial c_{A,c}}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (5)$$

Neben der Haftbedingung, die besagt, dass die Geschwindigkeiten an der Phasengrenze gleich sein müssen, gilt die Schubspannungsbilanz an der Phasengrenze, aus der die Randbedingungen für das Geschwindigkeitsfeld abgeleitet werden. An dieser Stelle wird auch der zusätzlichen durch Marangonikonvektion verursachten Schubspannung Rechnung getragen. In Θ -Richtung (vgl. Abb. 4b) ergibt sich

$$\eta_d \left(\frac{\partial v_\Theta}{\partial r} - \frac{v_\Theta}{r} \right)_d = \eta_c \left(\frac{\partial v_\Theta}{\partial r} - \frac{v_\Theta}{r} \right)_c + \frac{1}{R \sin \varphi} \frac{\partial \sigma(c_A)}{\partial \Theta} \quad (6)$$

und in φ -Richtung entsprechend

$$\eta_d \left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r} \right)_d = \eta_c \left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r} \right)_c + \frac{1}{R} \frac{\partial \sigma(c_A)}{\partial \varphi} \quad (7)$$

In den Gleichungen (6) und (7) wird durch die Berücksichtigung der konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannung das Geschwindigkeitsfeld mit dem Konzentrationsfeld gekoppelt. Da die Ursache für den Grenzflächenspannungsgradienten im Konzentrationsgradienten entlang der Phasengrenze liegt, bietet sich folgende Darstellung an:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial c_A} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial \Theta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = \frac{\partial \sigma}{\partial c_A} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial \varphi} \quad (8)$$

$\frac{\partial \sigma}{\partial c_A}$, d.h. die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Übergangskomponente, muss experimentell bestimmt werden.

Für die Modellierung wird ein kugelförmiger Tropfen in unendlich ausgedehnter Umgebung betrachtet. Die Deformierbarkeit wird ebenso vernachlässigt wie Abweichungen vom vertikalen Partikelpfad. Die Volumenänderung aufgrund des Stofftransports muss wegen der geringen Mengen an Übergangskomponente nicht berücksichtigt werden. Bis auf die Grenzflächenspannung sind alle Stoffwerte konstant. Abb. 4a zeigt schematisch das Modellsystem. Innerhalb eines Zylindersegments, das im Vergleich zum Experiment der kontinuierlichen Phase entspricht, ist der Tropfen angeordnet. Seine Position ist ortsfest, d.h. das Bezugssystem ist so gewählt, dass es mit dem Tropfen mitbewegt wird und demzufolge die Relativgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase beschrieben werden kann. Letztere wird durch die Inlet-Randbedingung dem System aufgeprägt. Dabei wird die Inlet-Geschwindigkeit \mathbf{v}_{rel} für jeden Zeitschritt mit Hilfe einer Kräftebilanz an der Phasengrenze berechnet, so dass auch instationäre Vorgänge

mit der Anfangsbedingung $\mathbf{v}_{\text{rel}}(t = 0) = 0$ behandelt werden können.

Im Folgenden werden 2D- und 3D-Rechnungen miteinander verglichen. Im ersten Fall beträgt der vom Zylindersegment aufgespannte Winkel in φ -Richtung 4° mit einer Zelle Ausdehnung, d.h. es wird von Rotationssymmetrie ausgegangen und Gleichung (7) entfällt. In *STAR-CD* lassen sich keine wirklichen 2D-Rechnungen durchführen, da immer mindestens eine Zelle mit einem endlichen Volumen für die Gittererstellung erforderlich ist, so dass korrekterweise von einem pseudo-2D-Gitter gesprochen werden muss. Die 3D-Konfiguration entspricht einer $\frac{1}{4}$ -Kugel und hat eine Auflösung von $\Theta \times \varphi = 60 \times 8$ Zellen an der Phasengrenzfläche (PGF), s. Tabelle 2. Dabei hat die gewählte Gitterfeinheit zu signifikant besserer Übereinstimmung mit den Experimenten gegenüber den 2D-

Simulationen mit ebenfalls vertretbaren Rechenzeiten geführt. Beide Gitter sind vollständig blockstrukturiert aufgebaut (s. Abb. 4b). Die Schnittebenen des Zylindersegments sind Symmetrieebenen.

Tabelle 2: Vergleich der Gitterkonfigurationen

| | 2D-Gitter | 3D-Gitter |
|--|-----------|-----------|
| Modellwinkel in φ ($^\circ$) | 4 | 90 |
| PGF-Zellen in Θ | 100 | 60 |
| PGF-Zellen in φ | 1 | 8 |
| PGF-Zellen gesamt | 100 | 480 |
| Zellen im Tropfen | 3300 | 11760 |
| Zellen gesamt | 13200 | 33840 |

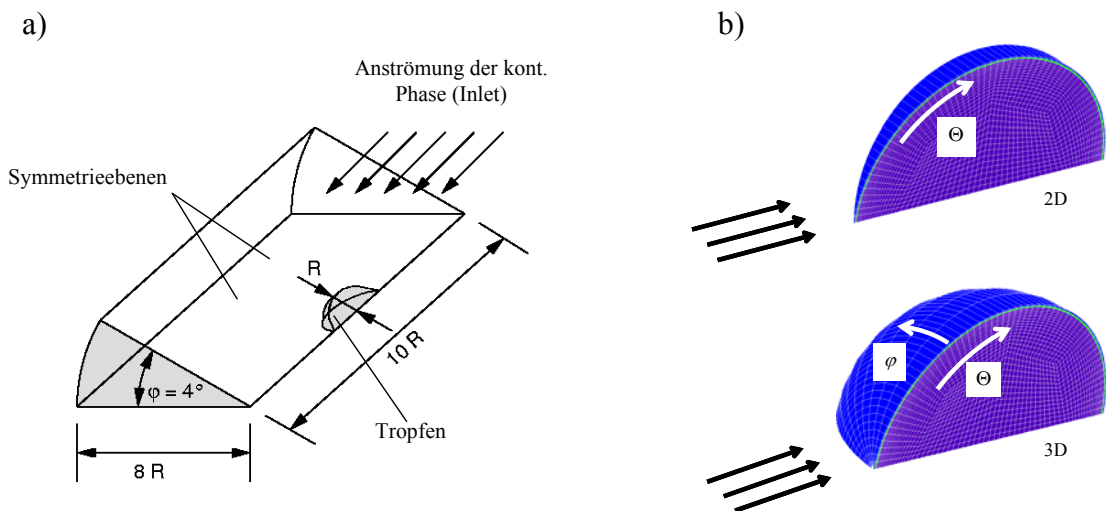


Abbildung 4: a) Modellsystem nach [12]. Der Übersichtlichkeit halber ist der Outlet-Strom nicht mit eingezeichnet. b) Gitterkonfigurationen für die Simulationen, Nahansicht des Tropfens. Pseudo-2D-Modell (4°) oben, 3D-Modell (90°) unten.

3.1 Ergebnisse der 2D-Simulationen

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass mit Hilfe der rotationssymmetrischen Konfiguration der 2D-Simulationen die Beschreibung des Stofftransports von Flüssig/flüssig-Systemen, in denen der Widerstand gegen den Stofftransport in beiden Phasen liegt (konjugiertes Problem) und in denen keine Grenzflächenphänomene

vorliegen, gelingt (s. z.B. [13], [14]). Abb. 5 zeigt einen qualitativen Vergleich des Konzentrationsfeldes zwischen Experiment und Simulation für ein System ohne Marangoni-konvektion (Natronlauge_(d)/Essigsäure/Cyclohexanol_(c)). Die Konzentrationsfront der Natronlauge ist durch einen Indikator sichtbar gemacht. Deutlich ist die charakteristische,

gleichmäßige Torusform des inneren Ringwirbels sowohl im Experiment als auch in der 2D-Simulation zu erkennen. Wird für die kontinuierliche Phase statt des viskoserer Cyclohexanols Toluol verwendet, so zeigt das Experiment, dass die Toroidalform verschwindet (vgl. Abb. 6). Stattdessen sind chaotische Strukturen aufgrund der sich einstellenden Marangonikonvektion erkennbar, die für einen erhöhten Queraustausch sorgen. In der 2D-Simulation wird dies ebenfalls deutlich, allerdings führt die aufgezwungene Symmetrie dazu, dass dem asymmetrischen Verhalten der Experimente nicht Rechnung getragen werden kann. Zudem können sich im 2D-Modell die Strukturen nur in einer Raumrichtung entwickeln.

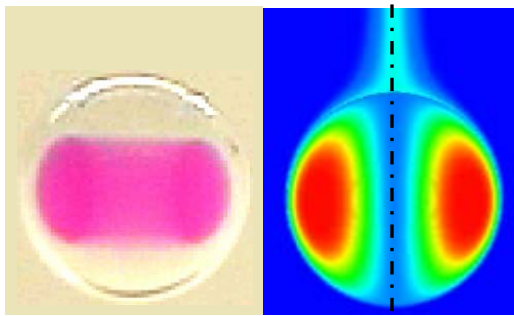


Abbildung 5: Vergleich des Konzentrationsfelds zwischen Experiment (links) und 2D-Simulation (rechts) im Fall ohne Marangonikonvektion im System Natronlauge_(d)/Essigsäure/Cyclohexanol_(c)

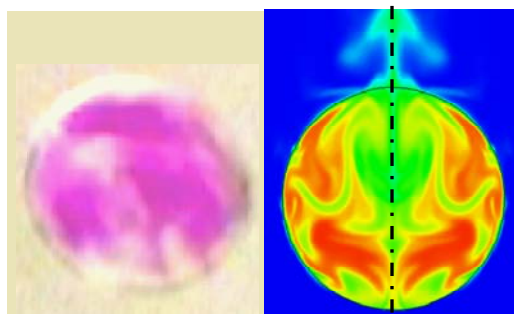


Abbildung 6: Vergleich des Konzentrationsfelds zwischen Experiment (links) und 2D-Simulation (rechts) im Fall mit Marangonikonvektion im System Natronlauge_(d)/Essigsäure/Toluol_(c)

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie der quantitative Vergleich bewertet werden kann. Abb. 7 zeigt eine Gegenüberstellung der experimentellen Daten aus Abb. 3 mit den Simulationsergebnissen der 2D-Rechnung in einem halblogarithmischen Diagramm. Die Kurve für die Anfangskonzentration von 15 g/L wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Zusätzlich ist noch die Kurve für eine Simulation ohne Berücksichtigung der Marangonikonvektion eingezeichnet, die den Grenzfall für $\sigma = \text{const.}$ darstellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Simulationen nicht den experimentellen Ergebnissen entsprechen. Bei den Kurven für 3,75 g/L und 7,5 g/L ist zwar zu sehen, dass eine Beschleunigung des Stofftransports gegenüber $\sigma = \text{const.}$ eintritt, aber die experimentellen Ergebnisse können erst für relativ hohe Fourierzahlen näherungsweise reproduziert werden.

Für beide Fälle ist die Stofftransportgeschwindigkeit niedriger als im Experiment. Die relative Position der beiden Simulationskurven zueinander wechselt im Verlauf der Rechnung mehrfach. Gerade im für die Experimente relevanten Bereich der Fourierzahl (d.h. zwischen 0,005 und 0,03) fällt die Kurve für die niedrigere Konzentration steiler ab und liegt zudem bei niedrigeren Werten von c^* , was sich dann aber für $Fo > 0,03$ wieder umkehrt. Besonderes Augenmerk muss auf die Simulation für 30 g/L gelegt werden. Es ist schnell ersichtlich, dass diese Kurve rechts von $\sigma = \text{const.}$ liegt, was auf eine niedrigere Stofftransportgeschwindigkeit hindeutet. Das Ergebnis zeigt, dass 2D-Simulationen nicht in der Lage sind, den realen Prozess mit genügender Genauigkeit wiederzugeben. Durch die gesetzte Symmetrierandbedingung können die entstehenden chaotischen Marangonistrukturen nicht korrekt abgebildet und in ihrer Ausbreitung beschrieben werden. Um diesen inhärent dreidimensionalen Strukturen der Marangonikonvektion Rechnung zu tragen, wurden 3D-Simulationen durchgeführt.

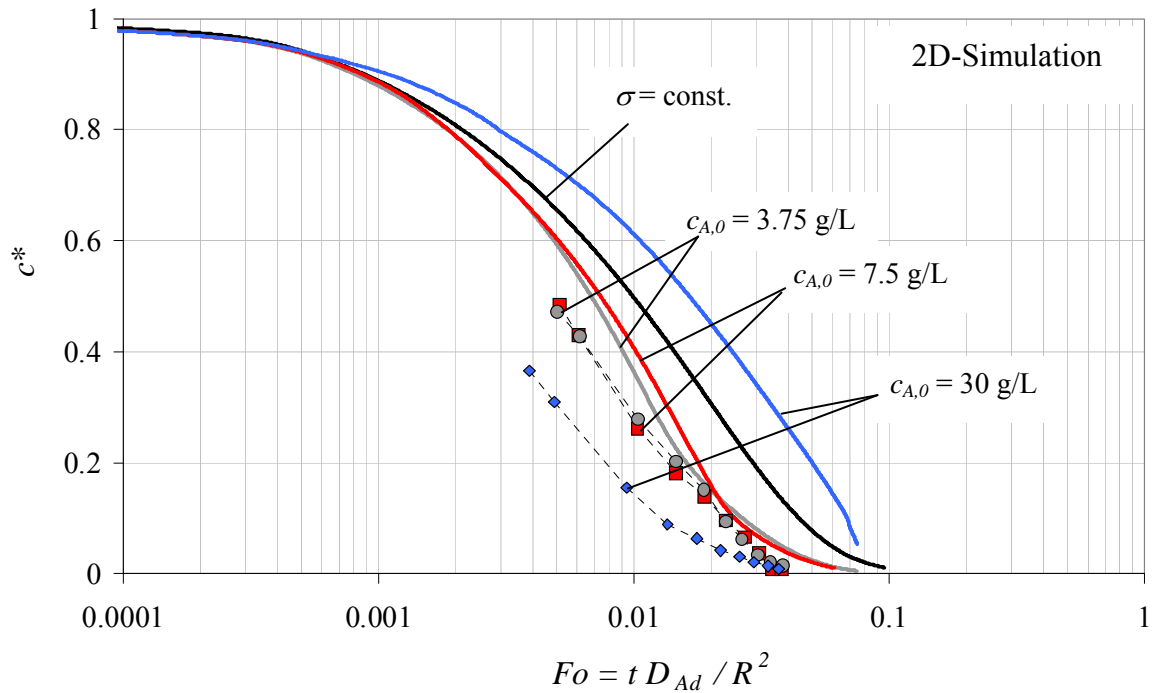


Abbildung 7: Vergleich der bezogenen mittleren Acetonkonzentration beim Übergang aus einem Toluol-Tropfen in die wässrige Umgebung für verschiedene Anfangskonzentrationen als Funktion der Fourierzahl zwischen 2D-Simulation und Experiment. Durchgezogene Linien kennzeichnen Simulationsergebnisse, Symbole die Experimente. $d_p = 2$ mm.

3.2 Ergebnisse der 3D-Simulationen

In Abb. 9 sind Konzentrationsfelder zu verschiedenen Zeitpunkten im (links) und um den Tropfen (rechts) dargestellt. Es wurde dabei der Zeitbereich der ersten Beschleunigungsphase ausgewählt, in dem sich die Marangonistrukturen herauszubilden beginnen. Die Blickrichtung entspricht dabei der in Abb. 8 angedeuteten, d.h. man schaut direkt auf die Tropfenmittelachse des 90°-Gitters, woraus die eiförmige Darstellung resultiert. Die Legenden wurden in beiden Darstellungsarten den jeweils herrschenden Konzentrationsbereichen angepasst, um die Strukturen differenzierter darstellen zu können. Die Konzentrationsfelder im Tropfen zeigen, dass sich mit der Zeit an verschiedenen Orten der Phasengrenze Wirbelstrukturen mit unterschiedlichen Orientierungen ausbilden ($t = 0,002$ s), die immer weiter in das Tropfeninnere hineinreichen ($t = 0,004$ s), schließlich zusammenwachsen ($t = 0,006$ s) und das Innere des Tropfens vollständig ausfüllen ($t = 0,01$ s). Derartige Strukturen im Konzentrationsfeld können nur durch entspre-

chende Strömungsstrukturen im Geschwindigkeitsfeld hervorgerufen werden.

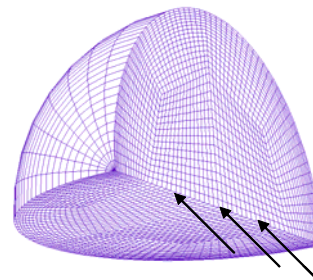


Abbildung 8: Blickrichtung der in Abb. 9 dargestellten Konzentrationsfelder.

An der eingezeichneten Tropfenachse in Abb. 9 ist des Weiteren erkennbar, dass die Wirbel auf beiden Seiten der Achse unterschiedliche Ausprägungen haben, wodurch die Asymmetrie und der dreidimensionale Charakter der Marangonikonvektion zum Ausdruck kommen. Durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten an der Phasengrenze und der Massenströme im Tropfen zur Phasengrenze und in der Umgebung weg von der Phasengrenze bilden sich auch entsprechende Marangonistrukturen außerhalb des Tropfens aus (Abb. 9 rechts).

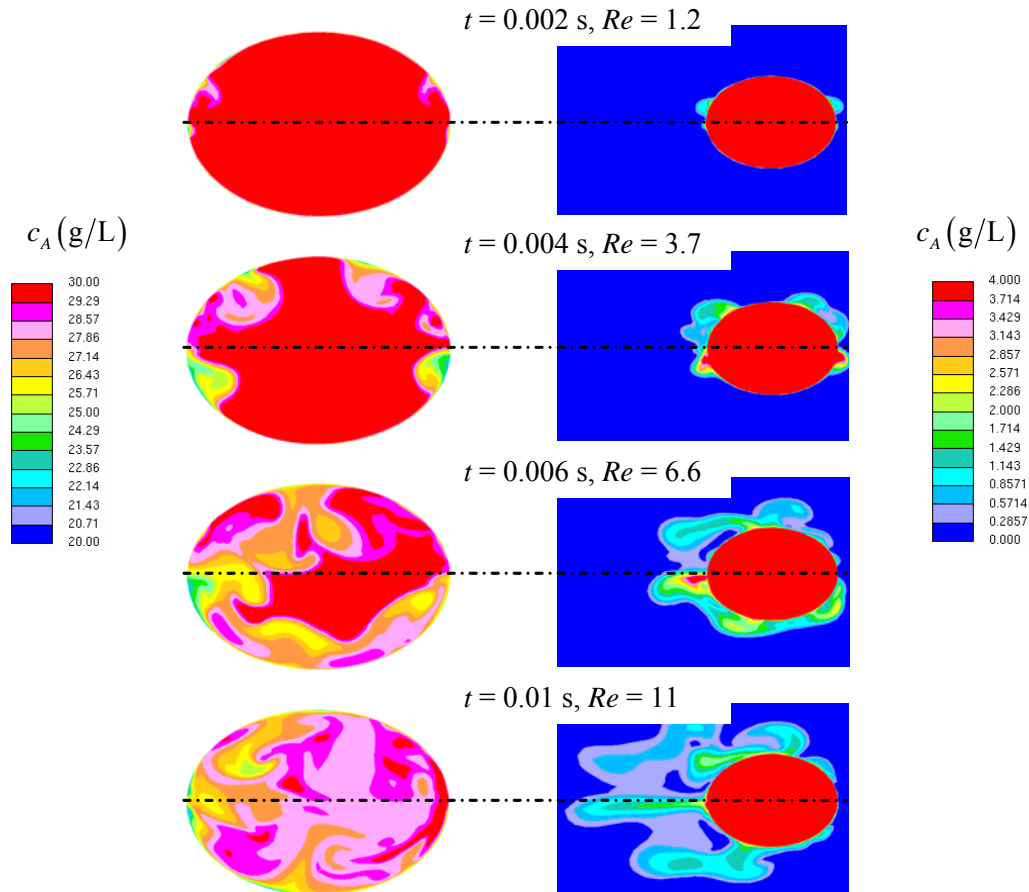


Abbildung 9: 3D-Simulationen: Konzentrationsfelder im (links) und um den Tropfen (rechts) im frühen Prozessstadium für verschiedene Zeitpunkte. Die Legenden sind den jeweiligen Konzentrationsbereichen angepasst. Die Tropfenachse ist ebenfalls eingezeichnet. Die Anströmungsrichtung ist in allen Bildern von rechts nach links (bzw. der Tropfen „steigt“ von links nach rechts auf).

In Abb. 10 werden die experimentellen Ergebnisse den 3D-Simulationen, die mit dem 90° -Gitter erhalten wurden, gegenübergestellt. Im Vergleich zu Abb. 7 ist ein deutlich anderer Verlauf der simulierten Kurven zu erkennen. Alle drei Simulationsergebnisse liegen unterhalb der Kurve $\sigma = \text{const.}$, was bedeutet, dass Marangonikonvektion immer eine Verbesserung des Stofftransports im Vergleich zum Fall ohne Marangonikonvektion bewirkt. Die Anfangskonzentrationen $3,75$ g/L und $7,5$ g/L werden wesentlich besser als im 2D-Fall durch die Simulation abgebildet. Sind die mittleren bezogenen Konzentrationen klein ($c^* < 0,2$), verläuft die berechnete Kurve steiler als die der Experimente. Auffällig ist der Verlauf der Kurve für 30 g/L im Vergleich zu Abb. 7. Sie liegt deutlich näher an den experimentellen Werten. Zudem ist hier die höchste Stofftransportgeschwindigkeit zu verzeichnen, so wie es

im Experiment beobachtet wurde. Durch die Berücksichtigung der 3. Koordinatenrichtung ist nachweisbar eine deutliche Verbesserung gegenüber dem pseudo-2D-Fall zu verzeichnen. Das hier verwendete 90° -Gitter weist aber weiterhin zwei Symmetrieebenen auf, die eine Ausbreitung der Marangonistrukturen auf den gesamten Tropfen verhindern, so dass damit gerechnet wird, dass durch die Verwendung eines Volltropfenmodells mit 360° (damit einhergehend fielen die Symmetrieebenen weg) weitere Verbesserungen in der Beschreibung der Marangonikonvektion erzielt werden können. Erste Testrechnungen haben diese Vermutung bestätigt.

Um darüber hinaus gehende Abweichungen zwischen Simulation und Experiment zu minimieren, müssten in weitergehenden Arbeitsschritten Effekte wie die Tropfenbildung, in

der im Tropfen eine Anfangszirkulation induziert wird, und insbesondere Formänderungen bzw. -oszillationen eingehend untersucht werden. Aufgrund des komplexen Zusammen-

spiels aller Einflussfaktoren können nur weitergehende Simulationen, die diese Effekte mitberücksichtigen, Aufschluss über das Verhalten des Gesamtsystems geben.

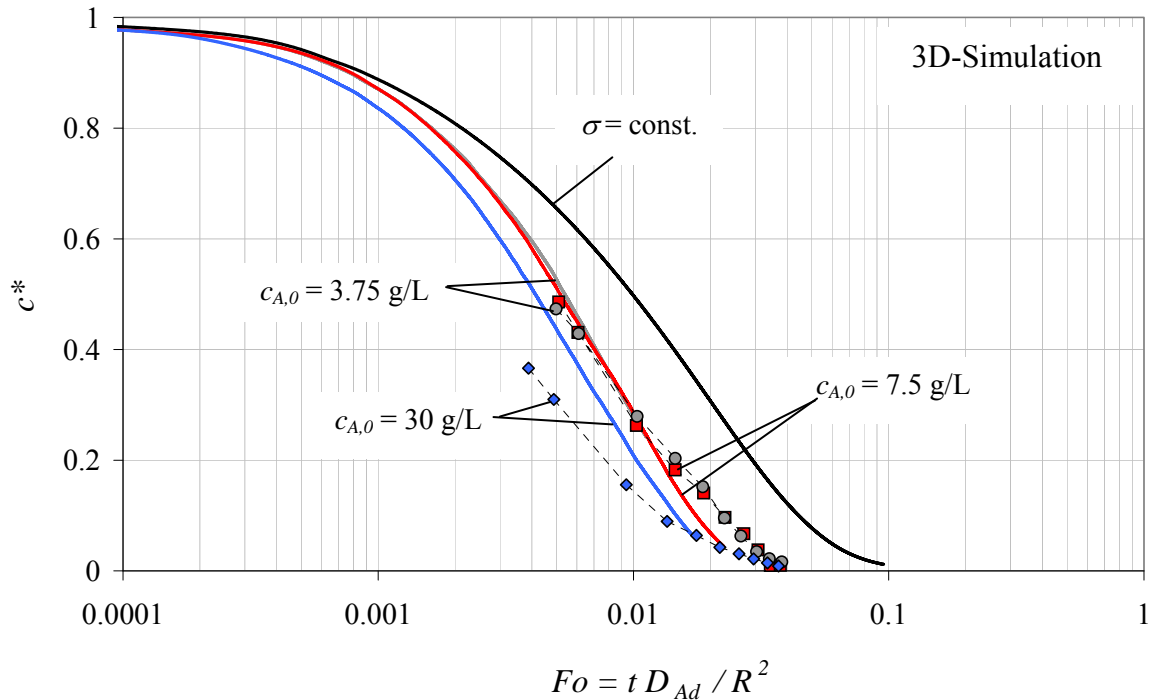


Abbildung 10: Vergleich der bezogenen mittleren Acetonkonzentration beim Übergang aus einem Toluol-Tropfen in die wässrige Umgebung für verschiedene Anfangskonzentrationen als Funktion der Fourierzahl zwischen 3D-Simulation und Experiment. Durchgezogene Linien kennzeichnen wiederum Simulationsergebnisse, Symbole die Experimente. $d_p = 2$ mm.

4. Schlussfolgerungen

Es wurde der instationäre Stofftransport einer Übergangskomponente von einem bewegten Einzeltröpfchen in die kontinuierliche Phase unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion experimentell und numerisch untersucht. Das betrachtete Stoffsystem war Toluol_(d)/Aceton_(A)/Wasser_(c) mit einem Durchmesser der Tröpfchen von 2 mm. Variiert wurde die Anfangskonzentration der Übergangskomponente. Im Experiment zeigte sich, dass der Stofftransport umso schneller war, je höher die Anfangskonzentration des Acetons war. Bei einer Fourierzahl von 0,01 waren bei einer Anfangskonzentration von 30 g/L bereits 85% des Stofftransports abgeschlossen, während bei 7,5 g/L bzw. 3,75 g/L erst ca. 75% respektive 72% des Acetons in die kontinuierliche Phase überge-

gangen waren. Der Vergleich mit der numerischen Lösung für den Fall ohne Marangonikonvektion zeigt, dass in diesem Fall bei der gleichen Fourierzahl nur etwa 50% des Stofftransports stattgefunden haben.

Die Simulationen wurden mit dem kommerziellen CFD-Tool *STAR-CD*[®] durchgeführt. Benutzerspezifische Unterprogramme erlauben die Implementierung der Kopplungsbeziehungen an der Phasengrenze zwischen Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeld aufgrund von Grenzflächenspannungsgradienten. Es wurden zwei in ihrer räumlichen Auflösung verschiedene Gitter (pseudo-2D und 3D) verwendet. Die quantitativen Vergleiche wurden anhand der mittleren bezogenen Acetonkonzentration im Tröpfchen als Funktion der Fourierzahl durchgeführt. Es zeigt sich, dass das 2D-Gitter

starke Abweichungen von c^* generierte und gerade für hohe Anfangskonzentrationen physikalisch unerklärliche Resultate lieferte. Das 3D-Gitter hat letztere Unzulänglichkeiten grundsätzlich behoben und war in der Lage, die experimentellen Daten qualitativ und quantitativ gut zu reproduzieren. Noch vorhandene Defizite in der quantitativen Übereinstimmung mit dem Experiment liegen vermutlich einerseits in den noch vorhandenen Symmetrieebenen und andererseits in der Vernachlässigung von Effekten wie Tropfenbildung, Formänderungen und Pfadoszillationen begründet. Daher sollen in Zukunft vorerst Gitter verwendet werden, die den gesamten Tropfen (360°) abbilden, um die Symmetrieeffekte auszuschließen. Zusätzlich muss überprüft werden, ob ein Gitter mit feinerer Auflösung eine Verbesserung der Beschreibung der Marangonikonvektion nach sich zieht.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Schwerpunktprogramm 1105 „Nichtgleichgewichtsprozesse in Flüssig/flüssig-Systemen“.

Formelzeichen

| | |
|-----------|---|
| c_A | Konzentration der Übergangskomponente [g L^{-1}] |
| c^* | bezogene Konzentration [-] |
| d_P | Tropfendurchmesser [mm] |
| $D_{A,d}$ | Diffusionskoeffizient in disperser Phase [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] |
| H^* | Verteilungskoeffizient [-] |
| r | Radialkoordinate |
| R | Tropfenradius [mm] |
| t | Zeit [s] |
| v | Geschwindigkeit [m s^{-1}] |
| w_P | Aufstiegsgeschwindigkeit [m s^{-1}] |

Griechisch

| | |
|-------------|--|
| Θ | Azimutwinkel |
| η | dynamische Viskosität [Pa s] |
| ϑ | Temperatur [$^\circ\text{C}$] |
| ν_c | kinematische Viskosität [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] |
| ρ | Dichte [kg m^{-3}] |
| σ | Grenzflächenspannung [mN m^{-1}] |
| φ | Polarwinkel |

Dimensionslose Zahlen

| | |
|------|-------------------------------------|
| Fo | Fourierzahl $Fo = t D_{Ad} / R^2$ |
| Re | Reynoldszahl $Re = w_P d_P / \nu_c$ |

Indices

| | |
|-----|-----------------------|
| 0 | zum Zeitpunkt $t=0$ |
| A | Übergangskomponente |
| c | kontinuierliche Phase |
| d | disperse Phase |
| P | Partikel |

Literatur

- [1] D. Agble, M.A. Mendes-Tatsis, *J. of Non-Equilibrium Thermodynamics* **2000**, 25(3/4), 239-249
- [2] Y.-L. Lee, J.-R. Maa, & Y.-M. Yang, *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 31(3), **1998**, 340-346
- [3] R. Balasubramaniam, C.E. Lacy, G. Woniak, & R.S. Subramanian, *Physics of Fluids*, 8(4), **1996**, 872-880
- [4] M. Treuner, V. Galindo, G. Gerbeth, D. Langbein & H.J. Rath, *J. of Colloid and Interface Science*, 179(1), **1996**, 114-127
- [5] S. Slavtchev, M.A. Mendes, *Int. J. of Heat and Mass Transfer* **2004**, 47(14-16), 3269-3278
- [6] Z.S. Mao, J. Chen, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59(8-9), 1815-1828
- [7] C.V. Sternling, L.E. Scriven, *AIChE J.* **1959**, 5(4), 514-523
- [8] T. Misek, R. Berger, J. Schröter, *Inst. Chem. Eng., EFCE Publication Series* **1985**, 46
- [9] K. Schulze, M. Kraume, *1st International Berlin Workshop, IBW 1 on Transport Phenomena with Moving boundaries*, 11th – 12th October 2001, Berlin, Germany, VDI Verlag, ISBN 3-18-373 803-1
- [10] S.S. Alves, S.P. Orvalho & J.M.T. Vasconcelos, *Chem. Eng. Sci.*, 60(1), **2005**, 1-9
- [11] A. Paschedag, M. Wegener, K. Schulze, M. Kraume, *Fourth International Conference on CFD in the Oil and Gas, Metallurgical & Process Industries SINTEF / NTNU* **2005**
- [12] A.R. Paschedag: *CFD in der Verfahrenstechnik: Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen*, Wiley-VCH, ISBN 3-527-30994-2, **2004**
- [13] A.R. Paschedag, W.H. Piarah, M. Kraume, *Int. J. of Heat and Mass Transfer* **48** **2005**, 3402-3410
- [14] W.H. Piarah, A. Paschedag, M. Kraume, *AIChE J.* **47** **2001**, 1701-1704