



Diplomarbeit

**Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme  
einer Versuchsanlage für  
Stoffaustauschmessungen an Einzeltropfen**

Ausgeführt unter der Anleitung von

Dr. Ch. Weiß und  
ao. Prof. Dr. J. Draxler

am

Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes  
o. Univ. Prof. Dr. W. L. Kepplinger  
Peter-Tunner-Straße 15  
A-8700 Leoben

von

Erich Rois  
Buchenstraße 13  
A-8243 Pinggau.

Leoben, 25. Oktober 2001

## Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn o. Univ. Prof. Dr. W. L. Kepplinger bedanken, der es mir ermöglichte, diese Arbeit am Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes durchzuführen.

Weiters danke ich meinen beiden Betreuern, Herrn Dr. Christian Weiß und Herrn ao. Prof. Dr. Josef Draxler, für die sehr gute Betreuung und die nachfolgenden Korrekturarbeiten. Herrn Dr. Christian Weiß danke ich besonders für die richtungsweisenden Impulse und zahlreichen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beitrugen.

Ich möchte mich ebenso bei allen Institutsangehörigen für die freundliche Aufnahme in das dynamische Team des Institutes bedanken, wobei mein besonderer Dank Herrn Mark Read, Herrn Fritz Kittinger und Herrn Axel Spielberger gilt, die mich bei den praktischen Arbeiten in hervorragender Weise unterstützt haben und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Herzlichen Dank!

„Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.“

Leoben, 25. Oktober 2001

Rois Erich

## Kurzfassung

Im Zuge der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine Versuchsanlage zur Durchführung von Stoffaustauschmessungen an Einzeltropfen konstruiert und im Labor des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes aufgebaut und in Betrieb genommen. Das Ziel der Diplomarbeit lag darin, anhand eines einfachen Stoffsystems die grundsätzlichen Stoffaustauschphänomene, die an Einzeltropfen auftreten, zu zeigen.

Die Konstruktion umfasste dabei sowohl die Planung und den Bau der Stoffaustauschsäule, als auch den Bau des zur Halterung der Säule erforderlichen Gerüsts, sowie einer geeigneten Tropfenerzeugungs- und Tropfenabsaugvorrichtung. Bei der Inbetriebnahme der Anlage stand in erster Linie die Adaptierung des vorhandenen Messsystems im Vordergrund. Die Stoffaustauschsäule, deren Hauptkomponenten transparent ausgeführt sind, besitzt eine aktive Höhe von 1550 mm und einen Innendurchmesser von 90 mm. Entlang der Säule sind in regelmäßigen Abständen vier Messstellen angeordnet, an denen mit Hilfe einer Absaugtrichterkapillare die Dispersphasetropfen aus der Säule abgesaugt werden. Das Gerüst zur Halterung der Säule wurde als Schweißkonstruktion aus Formrohren ausgeführt. Beim ausgewählten Stoffsystem handelte es sich um ein Dreistoff-System, mit Wasser als stationäre Phase, Shellsol-T als Dispersphase und Essigsäure als Stoffaustauschkomponente. Als Messsystem für die Stoffaustauschmessungen kam die sogenannte Kapillarabsaugtechnik zum Einsatz, wobei die Konzentration der Stoffaustauschkomponente optisch über Fluoreszenz gemessen wurde (Fluoreszenzfarbstoff: Coumarin6).

Die Stoffaustauschversuche zeigten, dass der Stoffübergangskoeffizient während der Tropfenbildung um etwa eine Zehnerpotenz größer ist als jener während des stationären Tropfenaufstieges ( $10^{-4}$  m/s bzw.  $10^{-5}$  m/s). Eine deutliche tropfengrößenspezifische Abhängigkeit des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten war in dem untersuchten Tropfengrößenbereich von 3 mm bis 5 mm nicht ersichtlich.

An experimental apparatus for mass transfer measurements on single drops was designed, constructed and put into operation. The focus of this work was to show the principal mass transfer phenomena of single drops with a simple system (water/shellsol-T/acetic acid).

The construction includes the planning and building of the mass transfer column, the holding device for the column as well as the drop generation device and a device for drop sampling. The commissioning of the apparatus consisted mostly of the adaptation of the measurement system for drop size and drop concentration measurement. The column, whose main components were manufactured from transparent material has an active height of 1550 mm and an internal diameter of 90 mm. The rising drops are sampled with a suction capillary at four measurement points. The concentration of the mass transfer component was measured by fluorescence (fluorescence dye: coumarin6).

The mass transfer experiments showed that the mass transfer coefficient during drop generation is approximately ten times higher as the mass transfer coefficient of the drop rising period. A distinct difference in dependency of drop size (3 mm to 5 mm) with the mass transfer coefficient of rising drops was not obvious.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation .....	1
1.2 Problemstellung und Zielsetzung .....	3
1.3 Inhalt und Aufbau der Diplomarbeit .....	3
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>4</b>
2.1 Grundlagen der Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	4
2.1.1 Begriffserklärung .....	4
2.1.2 Verfahrensweise und Grundbegriffe der FFE .....	5
2.1.3 Kriterien der Phasenauswahl bei der FFE .....	6
2.1.4 Auswahl des Lösungsmittels .....	7
2.1.5 Stofftransport und Verteilungsgleichgewicht .....	7
2.1.6 Varianten und Betriebsweisen der FFE .....	9
2.1.7 Einteilung und Bauformen von FFE-Apparaten .....	10
2.1.8 Auswahl und Auslegung von FFE-Apparaten .....	11
2.1.9 Wechselwirkungen in einer Extraktionskolonne .....	12
2.1.10 Einsatzgebiete und Verfahrensbeispiele der FFE .....	14
2.2 Grundlagen des Flüssig-Flüssig-Stoffaustausches .....	15
2.2.1 Allgemeines zum Stoffaustausch .....	15
2.2.1.1 Die Austauscheffekte .....	15
2.2.1.2 Einflussgrößen auf den Stoffübergang .....	17
2.2.2 Modelltheorien des Stofftransportes .....	18
2.2.2.1 Allgemeines .....	18
2.2.2.2 Die Zwei-Film-Theorie .....	18
2.2.2.3 Die Penetrationstheorie .....	21
2.2.2.4 Die Oberflächenerneuerungstheorie .....	22
2.2.2.5 Die kombinierte Film-Penetrations-Theorie .....	23
2.2.3 Die Ähnlichkeitstheorie .....	24
2.2.3.1 Allgemeines .....	24
2.2.3.2 Vorzüge der Ähnlichkeitstheorie .....	24
2.2.3.3 Arten von Ähnlichkeit .....	25
2.2.3.4 Die wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen und ihre Bedeutung .....	25
2.2.4 Der Stoffaustausch am Einzeltropfen .....	28
2.2.4.1 Allgemeines .....	28

2.2.4.2	Physikalisches Verhalten von Tropfen	29
2.2.4.2.1	Allgemeines	29
2.2.4.2.2	Dynamik der Tropfenbildung	30
2.2.4.2.3	Tropfenform	30
2.2.4.2.4	Tropfenbewegung und Tropfengeschwindigkeit	32
2.2.4.3	Berechnungsmodelle für den Stoffaustausch am Einzeltröpfchen	36
2.2.4.3.1	Allgemeine Berechnungsgrundlagen	36
2.2.4.3.2	Berechnungsansätze für den Stoffaustausch während der Tropfenbildung	39
2.2.4.3.3	Berechnungsansätze für den Stoffaustausch während der Tropfenbewegung	40
2.2.4.3.2	Berechnungsansätze für den Stoffaustausch während der Tropfenkoaleszenz	43
2.3	Einführung in die Fluoreszenzspektroskopie	44
2.3.1	Optische und quantenmechanische Grundlagen	44
2.3.2	Übersicht über die spektroskopischen Analysemethoden	46
2.3.3	Die Fluorimetrie – Fluoreszenzspektroskopie – Spektrofluorimetrie	47
2.3.3.1	Grundlagen der Lumineszenzstrahlung	47
2.3.3.2	Fluoreszenz	48
2.3.3.2.1	Das Prinzip der Fluoreszenzemission	48
2.3.3.2.2	Arten der Fluoreszenz	50
2.3.3.2.3	Wichtige Einflussparameter bei Fluoreszenzmessungen	51
2.3.3.2.4	Anwendungsbeispiele für Fluoreszenzmessverfahren	52
2.4	Einführung in die Messtechnik fluider Partikel	53
2.4.1	Allgemeines	53
2.4.2	Grundlagen der Partikelmesstechnik	53
2.4.3	Grundlagen der Kapillarabsaugtechnik	57
<b>3.</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DES STOFFSYSTEMS</b>	<b>59</b>
3.1	Allgemeines	59
3.2	Die stationäre Phase	59
3.3	Die disperse Phase	60
3.4	Die Stoffaustauschkomponente	60
3.5	Der Fluoreszenzfarbstoff	61
3.6	Verteilungsgleichgewicht von Wasser-SST-Essigsäure	62

---

3.7	Absorptions- und Emissionsspektrum .....	63
3.8	Zusammenfassung .....	64
<b>4.</b>	<b>MESSSYSTEM – FLUORESZENZ-KAPILLAR-PHOTOMETRIE .....</b>	<b>65</b>
4.1	Das Messprinzip .....	65
4.2	Aufbau des Messsystems .....	65
4.2.1	Die Absaugtrichterkapillare .....	67
4.2.2	Die Faseroptik-Justierung .....	67
4.2.3	Die beiden Lichtschranken .....	68
4.2.4	Die Lichtschrankensignalverarbeitung .....	69
4.2.4.1	Elektronischer Aufbau .....	69
4.2.4.2	Mechanischer Aufbau .....	71
4.2.5	Der Fluoreszenzdetektor .....	72
4.2.5.1	Aufbau des Fluoreszenzdetektors .....	72
4.2.5.2	Funktionsbeschreibung des Fluoreszenzdetektors .....	73
4.2.5.3	Anschlüsse am Fluoreszenzdetektor .....	74
4.2.6	Die Signalzusammenführung .....	74
4.2.7	Die Messdatenerfassung und -verarbeitung .....	75
4.2.7.1	Die Counter-Karte .....	76
4.2.7.2	Die A/D-Wandler-Karte .....	77
4.2.7.3	Beschreibung der Messdatenerfassung .....	77
4.2.7.4	Das Computerprogramm DROPS 1.0 .....	77
4.3	Kalibrierung des Messsystems .....	79
4.3.1	Größenkalibrierung .....	79
4.3.2	Konzentrationskalibrierung .....	80
4.4	Vorteile und Nachteile des Messsystems .....	80
4.4.1	Vorteile der Messmethode .....	80
4.4.2	Nachteile der Messmethode .....	80
<b>5.</b>	<b>DIE TROPFENERZEUGUNG .....</b>	<b>81</b>
5.1	Das Grundprinzip der Tropfenerzeugung .....	81
5.2	Der verwendete Tropfengenerator .....	81
5.2.1	Aufbau und Funktionsbeschreibung der einzelnen Komponenten .....	81
5.2.1.1	Die Druckstoßsperre .....	83
5.2.1.2	Die Pulskammer .....	83
5.2.1.3	Die Tropfenkapillare .....	83
5.2.1.4	Der elektromagnetische Stößel .....	83

---

5.2.1.5	Das Netzgerät zur Spannungsversorgung	84
5.2.1.6	Die Pulsgeberschaltung mit Tropfenzähler	84
5.2.2	Funktionsbeschreibung des Tropfengenerators	87
<b>6.</b>	<b>KONSTRUKTION DER VERSUCHSANLAGE</b>	<b>88</b>
6.1	Rahmenbedingungen	88
6.2	Konstruktion der Stoffaustauschsäule	89
6.2.1	Allgemeine Überlegungen	89
6.2.2	Eigenschaften von PMMA	91
6.2.3	Eigenschaften von PE	91
6.2.4	Die Stoffaustauschsäule und ihre Hauptabmessungen	92
6.2.5	Darstellung und Beschreibung der einzelnen Komponenten der Säule	93
6.2.6	Zusammenbau der einzelnen Komponenten der Säule	101
6.3	Konstruktion des Gerüsts	108
6.3.1	Allgemeines	108
6.3.2	Das Gerüst und seine Hauptabmessungen	108
6.3.3	Darstellung und Beschreibung der einzelnen Komponenten des Gerüsts	110
6.3.4	Zusammenbau der einzelnen Komponenten des Gerüsts	115
6.4	Einbau der Stoffaustauschsäule in das Gerüst	116
<b>7.</b>	<b>DIE VERSUCHSANLAGE</b>	<b>117</b>
7.1	Foto der Versuchsanlage	117
7.2	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	118
7.3	Beschreibung der einzelnen Komponenten der Anlage	119
7.3.1	Das Gerüst	119
7.3.2	Die Stoffaustauschsäule	119
7.3.3	Der Vorlagebehälter für die stationäre Phase	120
7.3.4	Die Tauschpumpe	120
7.3.5	Die Befüllleitung	120
7.3.6	Der Entleerbehälter	120
7.3.7	Die Entleerleitung	120
7.3.8	Der Zutropfbehälter	120
7.3.9	Die Zutropfleitung	121
7.3.10	Die Überlaufleitung	121
7.3.11	Der Vorlagebehälter für die disperse Phase	121
7.3.12	Die Zuleitung der Dispersphase	121
7.3.13	Die Entlüftungsleitung	121

7.3.14	Der Tropfengenerator – Pulsammer und Pulsgeberschaltung	122
7.3.15	Die Tropfenkapillare	122
7.3.16	Die Absaugtrichterkapillare	122
7.3.17	Das Messsystem	122
7.3.18	Die Absaugleitung	123
7.3.19	Der Scheidetrichter	123
7.4	Inbetriebnahme der Versuchsanlage	123
7.4.1	Anfahren der Anlage und Versuchsvorbereitung	123
7.4.2	Normalbetrieb der Anlage und Versuchsdurchführung	125
7.4.3	Abfahren der Anlage und Versuchsbeendigung	125
7.5	Fotos einzelner Komponenten der Versuchsanlage	126
<b>8</b>	<b>VERSUCHSPROGRAMM</b>	<b>127</b>
8.1	Einstellung der Tropfengröße	127
8.1.1	Allgemeines	127
8.1.2	Versuchsdurchführung	127
8.1.3	Auswertung	128
8.1.4	Ergebnisse	130
8.1.5	Diskussion der Ergebnisse	131
8.2	Bestimmung der tropfengrößenspezifischen Verweilzeit	132
8.2.1	Allgemeines	132
8.2.2	Versuchsdurchführung	133
8.2.3	Auswertung	134
8.2.4	Ergebnisse	135
8.2.4.1	Verweilzeit in Abhängigkeit der Tropfengröße	135
8.2.4.2	Verweilzeit in Abhängigkeit der Steighöhe	139
8.2.4.3	Tropfengrößenspezifische Aufstiegsgeschwindigkeit	141
8.2.5	Diskussion der Ergebnisse	141
8.3	Ermittlung des Kalibrierzusammenhanges	142
8.3.1	Allgemeines	142
8.3.2	Versuchsdurchführung	144
8.3.3	Auswertung	145
8.3.4	Ergebnisse	147
8.3.4.1	Extrapolation auf $t_B = 0$	147
8.3.4.2	Konzentrationskalibrierzusammenhang	153
8.2.5	Diskussion der Ergebnisse	155
8.4	Stoffaustausch während der Tropfenbildung	156



---

8.4.1	Allgemeines .....	156
8.4.2	Versuchsdurchführung .....	156
8.4.3	Auswertung .....	157
8.4.4	Ergebnisse .....	159
8.4.5	Diskussion der Ergebnisse .....	162
8.5	Stoffaustausch während des Tropfenaufstieges .....	163
8.5.1	Allgemeines .....	163
8.5.2	Versuchsdurchführung .....	164
8.5.3	Auswertung .....	165
8.5.4	Ergebnisse .....	167
8.5.5	Diskussion der Ergebnisse .....	170
<b>9.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>171</b>
	<b>Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen .....</b>	<b>172</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>181</b>
	<b>Anhang A: Konstruktionszeichnungen der Stoffaustauschsäule .....</b>	<b>187</b>
	<b>Anhang B: Konstruktionszeichnungen des Gerüsts .....</b>	<b>203</b>

## **1. EINLEITUNG:**

### **1.1 AUSGANGSSITUATION:**

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion gewinnt als Verfahren, das bei Umgebungsbedingungen mit geringem Energieeinsatz durchgeführt werden kann, immer mehr an Bedeutung und ist neben der Destillation das in der industriellen Praxis am häufigsten angewandte thermische Trennverfahren. In der chemischen Industrie stellt sich dabei heutzutage zunehmend die Aufgabe, zu einem sehr frühen Zeitpunkt einer Verfahrensbearbeitung, Daten für eine verbindliche Bewertung eines Prozessschrittes hinsichtlich seiner grundsätzlichen Eignung, des apparativen Aufwandes und der damit verbundenen Investitions- und Betriebskosten bereitzustellen. Dies gilt auch für die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Am einfachsten gelingt derzeit eine Prognose für die Rektifikation, weil zum einen umfangreiches experimentelles Datenmaterial verfügbar ist und zum anderen Methoden, die über Wissenslücken hinweghelfen sollen, in Prozessberechnungssystemen implementiert sind. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist demgegenüber noch im Nachteil, denn anders als bei der Rektifikation, bei der bei Kenntnis aller relevanten prozesstechnischen, thermodynamischen und fluiddynamischen Daten und nach experimenteller Absicherung in einer standardisierten Miniplantanlage, eine sichere Auswahl und Dimensionierung der Apparate möglich ist, müssen bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion noch immer aufwendige, apparatespezifische Versuche im Labor- oder Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Erst danach ist es möglich, den Apparatetyp auszuwählen, die Abmessungen festzulegen und die Kosten zu prognostizieren. Die Auslegung anhand dieser Versuche ist für die Industrie jedoch mit großem Material-, Kosten- und Zeitaufwand verbunden und erfordert einen nicht unerheblichen Verbrauch an Originalflüssigkeiten [1], [2].

Ziel laufender Arbeiten ist es daher, die Technikumsversuche durch ein Auslegungsverfahren, das nur auf Untersuchungen im Labormaßstab und auf Simulation basiert, zu minimieren bzw. für bestimmte Anwendungsfälle sogar zu ersetzen. Vorgegeben sind dabei in der Regel das Stoffsystem und die Trennaufgabe. Mit dem Stoffsystem werden zunächst Laborversuche durchgeführt, die stoffsystemspezifische Parameter zur Modellierung von Stoffaustausch, Fluiddynamik und Koaleszenz liefern. Unter Verwendung dieser Parameter werden dann alle denkbaren Kolonnentypen im Technikumsmaßstab simuliert und die Einbaugeometrie sowie die Betriebsparameter optimiert. Nach dem anschließenden Scale-up auf die Betriebsanlage kann der endgültige und optimale Kolonnentyp ausgewählt werden und zumindest für eine erste Abschätzung ist damit die Trennaufgabe gelöst. Bei schwierigen Trennaufgaben können die Simulationen nachträglich durch wenige gezielt durchgeführte Miniplantversuche gestützt werden. Bei der Simulation und anschließenden Übertragung auf die Betriebskolonne ist jedoch zu beachten, dass großtechnische Kolonnen anders als Technikumskolonnen häufig unerwünschte Großraumströmungen aufwiesen [3], [4], [5].

Der Transport von Materie über die Phasengrenzen ist der wesentliche Prozessschritt bei der Extraktion. Trotz dieser fundamentalen Bedeutung und obwohl mittlerweile sehr viele Bauformen von Extraktionsapparaten existieren und die Weiterentwicklung laufend fortschreitet, ist der Kenntnisstand bei bekannten Apparaten begrenzt und das Wissen um die genauen Vorgänge bei einem Transportschritt unvollständig. Ein Grund dafür liegt darin, dass vor allem bei der Extraktion vergleichsweise viele Einflussgrößen und gekoppelte

Vorgänge eine Rolle spielen, ohne dass es bisher gelungen wäre, Haupteinflussgrößen bzw. dominierende Vorgänge ausfindig zu machen. Eine weitere Ursache ist der noch weitgehend ungeklärte und sehr komplexe Stoffaustauschmechanismus zwischen zwei flüssigen Phasen, der zum Beispiel von oberflächenaktiven Substanzen beeinflusst wird oder wie experimentelle Untersuchungen zeigen, kann der Stofftransport über die Phasengrenze Grenzflächeninstabilitäten hervorrufen, die in der Lage sind, den Stofftransport zu beschleunigen. Die für die Berechnung des Stoffaustausches entwickelten Modellvorstellungen beziehen sich meist auf geordnete Konvektionsströmungen an der Phasengrenze, sodass die häufig beobachteten ungeordneten Bewegungen, wie zum Beispiel Eruptionen der Phasengrenze nicht erfasst werden. Gerade diese können aber zu einer erheblichen Beschleunigung des Stofftransportes führen [5].

In den vergangenen Jahren standen bei der systematischen Erforschung von Extraktoren vor allem experimentelle Arbeiten mit verschiedenen Stoffsystemen und unterschiedlichen Extraktorbauarten im Vordergrund, wobei die grundlegenden Phänomene an Einzeltropfen beim Stoffübergang in die kontinuierliche und disperse Phase anhand von ausgewählten Standardsystemen (EFCE - European Federation of Chemical Engineering) untersucht wurden. Parallel dazu waren die Vorgänge der Tropfenerzeugung, der Tropfen- und Tropfenschwambewegung und der Koaleszenz, sowie die durch das Extraktionsmittel bestimmten Verteilungs- und Reaktionsgleichgewichte von zentraler Bedeutung der wissenschaftlichen Untersuchungen. Die heutigen Untersuchungen und Entwicklungen gehen eher dahin, die wesentlichen Eigenschaften des Stoffsystems in Bezug auf Sedimentation, Stoffaustausch sowie Tropfenspaltung und -koaleszenz explizit zu erfassen, um daraus neue Erkenntnisse über das Verhalten von Einzeltropfen und Tropfenschwärmen zu bekommen. Dazu werden meist Einzeltropfenexperimente durchgeführt, anhand derer anschließend die großtechnische Simulation von Extraktionskolonnen erleichtert und eine effiziente Vorhersage des Kolonnenverhaltens ermöglicht werden soll. Die Kenntnis der Fluidodynamik umströmter fluider Einzeltropfen in einer unendlich ausgedehnten kontinuierlichen Flüssigkeit ist dabei eine unverzichtbare Basis. Einerseits ist diese Kenntnis zur Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit und des Widerstandsbeiwertes wesentlich, da dies die Basis zur Berechnung der Kolonnenkapazität ist und andererseits sind die Strömungsbedingungen innerhalb und außerhalb der Tropfen zur Berechnung des Stoffaustausches erforderlich. Da bisher nur wenige theoretische Untersuchungen zur Frage des Einflusses von Stoffeigenschaften auf die Fluidodynamik umströmter Einzeltropfen existieren, werden meist Standardapparaturen entwickelt, an denen die erforderlichen fluidodynamischen Daten und Stoffübergangsparameter durch Messungen an Einzeltropfen unter Einsatz des jeweiligen technischen Gemisches ermittelt werden können. Eine zuverlässige Aussage über die großtechnische Verfahrensumsetzung kann jedoch nur gelingen, wenn die Kenntnislücke, zwischen der zwar zuverlässigen, aber kostenträchtigen Maßstabsvergrößerung der Apparaturen aus dem Labor- bzw. Technikummaßstab und der Kenntnis der elementaren, aber für sich und einzeln untersuchbaren Vorgänge des Stoffaustausches, der Reaktionskinetik, der Koaleszenz, des Tropfen- und des Schwarmverhaltens geschlossen wird [5], [6], [7], [8].

Alle zwei bis drei Jahre finden internationale Extraktionskonferenzen statt, auf denen über die neuesten Fortschritte im Bereich der Flüssig-Flüssig-Extraktion berichtet wird (ISCE – International Solvent Extraction Conference).

## **1.2 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG:**

Ziel dieser Diplomarbeit ist die Konstruktion, der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Durchführung von Stoffaustauschversuchen an Einzeltropfen. Die Konstruktion umfasst dabei sowohl den Entwurf und den Bau der dafür erforderlichen Tropfensäule inklusive Tropfenerzeugungs- und Tropfenabsaugeinheit, als auch den Bau des Gerüsts zur Halterung der Säule und zur Anbringung von Behältern und Leitungen. Neben der Auswahl eines geeigneten Stoffsystems ist die Adaptierung und Inbetriebnahme der vorhandenen Messtechnik (Kapillarabsaugtechnik) zentraler Inhalt der Diplomarbeit. Nach erfolgter Inbetriebnahme schließt die Durchführung erster Vorversuche die Diplomarbeit ab. Diese Demonstrationsanlage soll in weiterer Folge im Rahmen der Laborübungen am Institut für Verfahrenstechnik bei der Ausbildung von Studenten Verwendung finden. Ziel der Laborübungen ist es, anhand einfacher Stoffsysteme die grundlegenden Stoffaustauschphänomene am Einzeltropfen aufzuzeigen und zu verdeutlichen. Um die Durchführung von Nachfolgediplomarbeiten, zum Beispiel die Untersuchung verschiedener Stoffsysteme, zu ermöglichen und um den geplanten Verwendungszweck gerecht zu werden, wurde hinsichtlich der konstruktiven Gestaltung der Versuchsanlage folgendes im Vorfeld der Diplomarbeit festgelegt:

- Die Versuchsanlage soll aus einzelnen Modulen aufgebaut werden, um eine einfache und kostengünstige Erweiterung zu ermöglichen.
- Die Konstruktion soll möglichst einfach sein, um einen Großteil der Module in der hauseigenen Werkstatt fertigen zu können.
- Die Tropfensäule soll transparent ausgeführt werden, um die Vorgänge in der Säule mitverfolgen zu können.
- Bei der Auswahl des Stoffsystems ist vor allem bei der Festlegung der stationären Phase und der dispersen Phase der Sicherheitsaspekt zu berücksichtigen.
- Die verwendeten Werkstoffe sollen kostengünstig und einfach bearbeitbar sein.

## **1.3 INHALT UND AUFBAU DER DIPLOMARBEIT:**

Nach der Darstellung der für die Aufgabenstellung relevanten Grundlagen im Kapitel 2, orientiert sich der Inhalt und Aufbau der Diplomarbeit an der Chronologie der durchzuführenden Tätigkeiten, die in logischer Aufeinanderfolge zur Lösung der Problemstellung führten. So erfolgt, nach der Charakterisierung des Stoffsystems durch das Kapitel 3, in den Kapiteln 4 und 5 eine Erläuterung des Messsystems und der Tropfenerzeugungseinheit. Nach der Beschreibung der Konstruktion der Versuchsanlage im Kapitel 6, ist im Kapitel 7 die gesamte Versuchsanlage, sowie deren Inbetriebnahme erläutert. Das Kapitel 8 enthält die Durchführung der Versuche, deren Auswertung sowie die Ergebnisse und eine kurze Diskussion mit Verbesserungsvorschlägen. Im Kapitel 9 schließt eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit die Diplomarbeit ab.

## **2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN:**

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen der Flüssig-Flüssig-Extraktion, des Stoffaustausches, sowie der Fluoreszenzspektroskopie und der Partikelmesstechnik erläutert.

### **2.1 GRUNDLAGEN DER FLÜSSIG-FLÜSSIG EXTRAKTION (FFE):**

#### **2.1.1 Begriffserklärung:**

Unter *Extraktion* versteht man das selektive Herauslösen, Auswaschen oder Auslaugen bestimmter Substanzen als Übergangskomponenten aus festen oder flüssigen Stoffgemischen mit Hilfe flüssiger Lösungsmittel. Der Feststoff bzw. das Flüssigkeitsgemisch wird mit einem flüssigen Lösungsmittel, welches nicht oder nur teilweise im Feststoff bzw. dem Flüssigkeitsgemisch löslich ist, in intensiven Kontakt gebracht, wodurch der Wertstoff vom Feststoff bzw. dem Flüssigkeitsgemisch in das Lösungsmittel übergeht [9].

Im Falle der *Flüssig-Flüssig-Extraktion (FFE)* sind zwei Flüssigphasen beteiligt, wobei aus einem aus der Trägerflüssigkeit und dem interessierenden Wertstoff bestehenden Flüssigkeitsgemisch durch Stoffaustausch mit einer in diesem Gemisch nicht löslichen anderen Flüssigkeit der in beiden Phasen lösliche Wertstoff extrahiert wird [10].

Die Extraktion gleicht in ihrer Wirkungsweise einer selektiven Umverteilung, denn während es zu einer Anreicherung des Wertstoffes im Extraktionsmittel kommt, verarmt die Trägerflüssigkeit an Wertstoff. Da die FFE daher im Vergleich zu anderen konkurrierenden Trennverfahren nicht direkt zu den einzelnen, abgetrennten Gemischkomponenten führt, wird sie oftmals lediglich als Vortrennverfahren eingesetzt und zwar vor allem dann, wenn

- die Komponenten des zu zerlegenden Gemisches thermisch empfindlich sind oder
- bei höheren Temperaturen unter Bildung störender Nebenprodukte miteinander reagieren oder
- die Gemischkomponenten sehr hoch, sehr niedrig oder sehr eng siedend, sowie wenn
- aus einem Flüssigkeitsgemisch gleichzeitig mehrere weit auseinander siedende Stoffe abgetrennt werden sollen oder
- die abzutrennenden schwersiedenden Stoffe in nur geringem Ausmaß im Gemisch vorliegen [1].

### 2.1.2 Verfahrensweise und Grundbegriffe der FFE:

Die Phasen zu Beginn der Extraktion sind die flüssige Ausgangsphase TS (Feed) bestehend aus der Trägerflüssigkeit T und dem Wertstoff S und das Lösungsmittel  $L_{TS}$  (Solvent). Die Phasen am Ende der Extraktion nennt man Extrakt  $LS_T$  und Raffinat  $T_{SL}$ .

Schematisch kann der Prozeß bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion im einfachsten Fall wie folgt dargestellt werden [11]:



Durch die als Indizes geschriebenen Komponenten wird darauf hingewiesen, dass diese in kleinen Anteilen in der betreffenden Phase vorhanden sein können (Kreislauführung).

Der Austausch des zu extrahierenden Wertstoffes S findet zwischen den beiden ineinander unlöslichen bzw. nur teilweise löslichen und in ihrer Dichte unterschiedlichen Flüssigphasen, der Trägerphase T und dem Lösungsmittel L statt, wobei der Stofftransport in Richtung des durch das Nernstsche Verteilungsgesetz festgelegten Gleichgewichtes verläuft. Eine mechanische Phasentrennung nach beendetem Stoffaustausch am Ende der Extraktion liefert das sogenannte Extrakt, welches vor allem das Lösungsmittel und den Wertstoff sowie geringe Mengen an Trägerflüssigkeit enthält und das sogenannte Raffinat, welches die Trägerflüssigkeit sowie Wertstoffreste und Lösungsmittelreste beinhaltet. Da die FFE im Gegensatz zu anderen Trennverfahren, wie zum Beispiel der Destillation, nicht direkt die einzelnen, abgetrennten Gemischkomponenten liefert, ist für die Gewinnung des Wertstoffes eine nachträgliche aufbereitende Trennung des Extraktes durch Destillation, Reextraktion, Verbrennung oder Kristallisation erforderlich. Das nach dieser Trennung erhaltene Lösungsmittel wird in der Regel zu einem gewissen Teil im Kreislauf geführt.

In der nächsten Abbildung ist die Verfahrensweise der Flüssig-Flüssig-Extraktion in Form eines Fließbildes dargestellt.

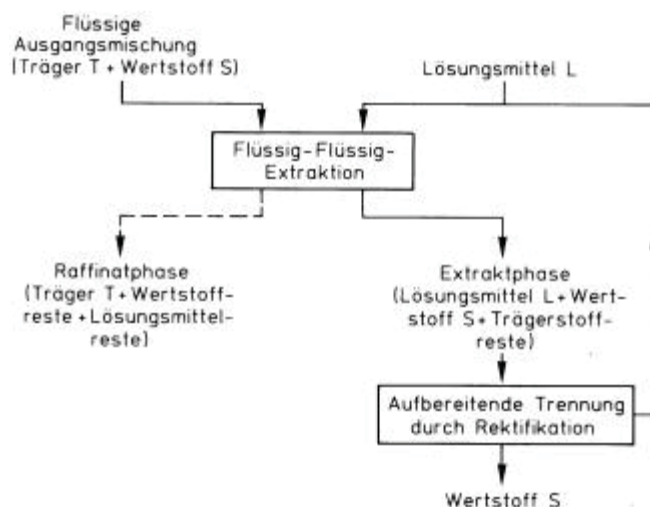


Abbildung 2.1.2: Verfahrensweise bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion [1]

### **2.1.3 Kriterien der Phasenwahl bei der FFE:**

Um einen ausreichend großen Stoffaustausch zwischen den beiden Flüssigphasen zu erreichen, ist eine möglichst große Austauschfläche zwischen den beiden Phasen herzustellen. Eine mögliche Variante der Erzeugung einer großen Phasengrenzfläche ist die Dispergierung einer flüssigen Phase in Tropfen, wobei sowohl die Phase mit der größeren als auch jene mit der kleineren Dichte dispergiert werden kann. Um die Dispergierung einer flüssigen Phase zu fördern und um eine große Phasengrenzfläche zu erzeugen, ist es günstig den Extraktoren zusätzlich mechanische Energie zuzuführen, zum Beispiel durch rotierende Bewegungen.

Folgende Kriterien schränken die Phasenwahl für die Praxis ein [10], [12]:

#### Rückvermischung:

Die axiale Rückvermischung der kontinuierlichen Phase längs der Kolonne mindert das Konzentrationsgefälle und damit den Trenneffekt und tritt bei hohem Massestrom der dispersen Phase bzw. bei hohem Energieeintag (Rühren, Pulsieren) auf. Eine größere Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase unterdrückt die Rückvermischung.

#### Hold-up:

Da nur etwa 10 % bis 30 % des Kolonnenvolumens von der dispersen Phase eingenommen werden, sollte aus sicherheitstechnischen Gründen die kritischere Phase als Dispersphase gewählt werden.

#### Füllkörperbenetzbarkeit:

Die Phase, die den Füllkörper leichter benetzt, sollte als kontinuierliche Phase gewählt werden, damit die Tropfen der dispersen Phase nicht entlang der Füllkörperoberfläche kriechen und so verfügbare spezifische Stoffaustauschfläche reduzieren.

#### Tropfengröße:

Kleinere Tropfen ergeben zwar eine größere Austauschfläche und somit einen besseren Stoffaustausch, erhöhen jedoch den Dispersphasenanteil in der Kolonne und erschweren das abschließende Trennen der Phasen.

#### Energie:

Zur Geringhaltung der Zerteilungsarbeit sollte die Phase mit der geringeren Oberflächenspannung als Dispersphase gewählt werden.

### **2.1.4 Auswahl des Lösungsmittels:**

Ein zentrales Problem der FFE ist die Auswahl des Lösungsmittels, denn es soll selektiv einen Wertstoff aus dem Komponentengemisch herauslösen. Da aber je nach Extraktionsaufgabe zum Teil gegensätzliche Anforderungen an das Lösungsmittel gestellt werden, ist es notwendig, unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit, jene Substanz zu ermitteln, die den Anforderungen am nächsten kommt [13]. Ein für die Extraktion geeignetes Lösungsmittel zeichnet sich durch eine hinreichend große Aufnahmekapazität und eine ausreichende Selektivität aus. Die Aufnahmekapazität bestimmt im wesentlichen die Menge des umlaufenden Lösungsmittels und die Selektivität kennzeichnet, um wieviel die gewünschte Übergangskomponente besser extrahiert wird als die anderen Komponenten in der Abgeberphase. Je größer die Selektivität eines Lösungsmittels, desto kleiner fällt die erforderliche Stufenzahl des Extraktors aus. Neben der Aufnahmekapazität und der Selektivität sind weitere Anforderungen an das Lösungsmittel zu stellen [1], [9]:

- ⇒ möglichst geringe Mischbarkeit mit der Ausgangslösung
- ⇒ angepasste Dichtedifferenz zur Ausgangslösung (Phasentrennung)
- ⇒ leichte Abtrennbarkeit des Lösungsmittels aus dem Extrakt (z.B. Siedepunktdifferenz)
- ⇒ angepasste Grenzflächenspannung (Emulsionsbildung vs. Stofftransport)
- ⇒ geringe Viskosität (Fluidynamik/Stofftransporteffekte)
- ⇒ niedriger Dampfdruck bei Arbeitstemperatur (Lösungsmittelverdunstung)
- ⇒ ausreichende thermische und chemische Beständigkeit
- ⇒ geringe Korrosivität
- ⇒ gute Verfügbarkeit und
- ⇒ niedriger Preis.

### **2.1.5 Stofftransport und Verteilungsgleichgewicht:**

Der Vorgang der Extraktion ist am leichtesten vorstellbar und erfassbar, wenn man sich zwei ineinander unlösliche flüssige Phasen vorstellt, zwischen denen eine dritte Komponente ausgetauscht wird. Die in der flüssigen Ausgangsphase enthaltene Stoffaustauschkomponente wird dabei zur Phasengrenzfläche transportiert, diffundiert durch diese hindurch und wird in den Lösungsmittelbulk abtransportiert [11]. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion hat also durch Stofftransport das Bestreben, zwischen den beiden Flüssigphasen ein Gleichgewicht einzustellen. Um den Extrahieraufwand, das heißt vor allem die Zahl der Trennstufen und die Lösungsmittelmenge, berechnen zu können, muss man das Gleichgewichtsverhalten des betreffenden Flüssig-Flüssig-Systems kennen. Das Phasengleichgewicht wird dabei meist in einem Dreiecksdiagramm oder in Form von Verteilungskurven dargestellt, wobei neben Molanteil und Molbeladung vor allem Konzentrationen üblich sind.



Sind beide Phasen nur sehr wenig ineinander löslich und bei sehr kleinen Konzentrationen  $c_i^w$  und  $c_i^o$  (Grenzfall unendliche Verdünnung) des zwischen den beiden flüssigen Phasen verteilten Stoffes gilt das Nernstsche Verteilungsgesetz [9]:

$$\frac{c_i^w}{c_i^o} = \frac{\gamma_{i,\infty}^o}{\gamma_{i,\infty}^w} = K_{(\vartheta)} \quad (\text{Gl. 2.1.5})$$

Das Nernstsche Verteilungsgesetz besagt, dass sich bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und gleicher Molekülform des Stoffes in beiden flüssigen Phasen, der Stoff zwischen den beiden Phasen so verteilt, dass unabhängig von den Absolutmengen der Phasen sich das gleiche Konzentrationsverhältnis einstellt [1].

Sind Abgeberphase und Aufnehmerphase teilweise ineinander löslich, verwendet man Dreiecksdiagramme zur Darstellung des Gleichgewichtes.

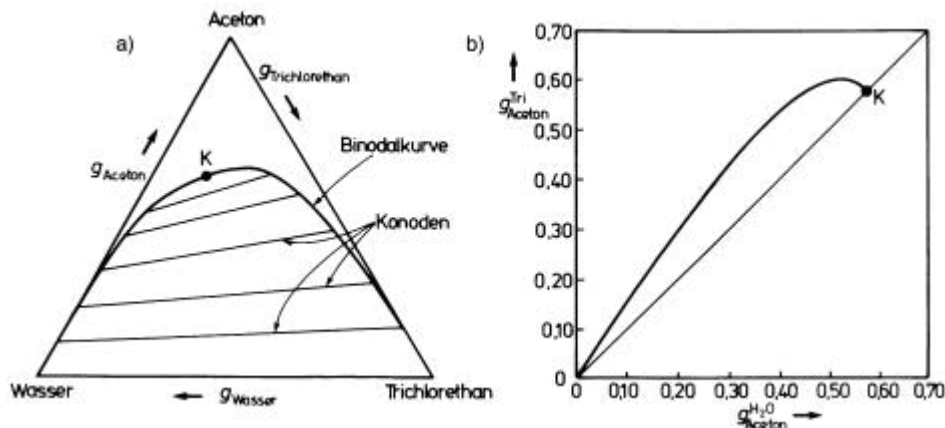


Abbildung 2.1.5: Darstellung des Verteilungsgleichgewichtes bei der Extraktion [14]  
a) Dreiecksdiagramm    b) Verteilungsdiagramm

Im Dreiecksdiagramm, dessen Ecken den Zuständen der reinen Stoffe entsprechen, wird deren gegenseitige Löslichkeit durch die Löslichkeitskurve, die sogenannte Binodalkurve, dargestellt. Die Binodalkurve trennt das homogene Einphasengebiet vom heterogenen Zweiphasengebiet, das heißt, alle Zustandspunkte der beiden flüssigen Phasen (Extrakt und Raffinat) müssen entweder im Einphasengebiet oder auf der Binodalkurve liegen. Wenn sich die beide Phasen im Gleichgewicht befinden, wird die Verbindungsgerade der entsprechenden Zustandspunkte als Konode bezeichnet. Im sogenannten kritischen Punkt K wird die Konode zur Tangente an die Binodalkurve und die Zusammensetzung der beiden Phasen ist identisch.

Im Verteilungsdiagramm werden die Konodenendpunkte der Gleichgewichtsstoffmengen bzw. –massenanteile des ausgetauschten Stoffes in der abgebenden Phase gegen diejenigen in der aufnehmenden Phase aufgetragen. Die Gleichgewichtskurve verläuft zunächst linear nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz, wird dann zunehmend nicht linear und mündet schließlich im kritischen Punkt K.

### **2.1.6 Varianten und Betriebsweisen der FFE:**

Die Flüssig-Flüssig Extraktion wird in der Praxis in folgenden Varianten angewandt [1], [9]:

#### a) Einfache einstufige Extraktion:

Bei der einstufigen Extraktion wird das flüssige Ausgangsgemisch einmalig mit dem gesamten Lösungsmittel in der Mischerzone der Extraktionseinrichtung intensiv miteinander vermischt, wodurch sich der Wertstoff entsprechend dem Phasengleichgewicht auf beide Phasen verteilt. Der einstufige Extraktionsvorgang kann sowohl kontinuierlich wie auch absatzweise betrieben werden.

#### b) Mehrstufige Extraktion im Kreuzstrom:

Bei der mehrstufigen Kreuzstromextraktion wird das Raffinat einer jeden Stufe in der jeweils folgenden Stufe mit frischem Lösungsmittel extrahiert, wodurch die Stoffkonzentrationen im Raffinat und im Extrakt von Stufe zu Stufe abnehmen. Auch hier ist ein kontinuierlicher oder ein absatzweiser Betrieb möglich.

#### c) Mehrstufige Extraktion im Gegenstrom:

Bei der Gegenstromextraktion, welche nur kontinuierlich durchgeführt wird, werden die Abgeberphase und die Aufnehmerphase im Gegenstrom durch mehrere in Serie geschaltete Extraktionsgefäße oder Extraktionskolonnen geleitet. Während das Raffinat zuerst mit dem frischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, trifft das Extrakt zuerst auf den Zulauf.

#### d) Mehrstufige Extraktion im Gegenstrom mit Extrakt rücklauf:

Die bei der zuvor beschriebenen Gegenstromextraktion erzielbare Konzentration der Übergangskomponente in der den Extraktor verlassenden Extraktphase kann durch Rückführung von aufbereiteter Extraktphase in die Kolonne noch gesteigert werden.

#### e) Zwei-Solvent-Extraktion:

Zwei ineinander unlösliche Extraktionsmittel strömen im Gegenstrom stetig durch mehrere Extraktionsstufen und erhalten das aus zwei oder mehreren Komponentengruppen bestehende Extraktionsgut in der Mitte der Extraktionsstufen stetig zugeführt. Es fallen dabei zwei Extrakte an, denn jedes Extraktionsmittel nimmt eine Komponente selektiv auf. Diese Art der FFE wird industriell noch selten angewandt und wird eher zu Forschungszwecken auf pharmazeutischen Gebieten verwendet [11].

**2.1.7 Einteilung und Bauformen von FFE-Apparaten:**

Um möglichst viel Wertstoff von der Abgeberphase in die Aufnehmerphase überzuführen, muss der Extraktionsapparat gewisse Anforderungen erfüllen [9]:

- Erzeugung einer großen Phasengrenzfläche durch möglichst kleine Tropfen
- hohe Phasenturbulenz um somit hohe Stoffdurchgangskoeffizienten zu erzielen
- Vermeidung axialer Rückvermischung durch optimale Phasenführung und
- schnelle und möglichst vollständige Phasentrennung nach der Wertstoffübertragung.

Extraktionskolonnen können folgendermaßen eingeteilt werden [1]:

- statische Kolonnen (Füllkörperkolonne, Siebbodenkolonne, Packungskolonne)
- pulsierte Kolonnen (Füllkörperkolonne, Siebbodenkolonne, Karr-Kolonne)
- gerührte Kolonnen (RDC, ARD, QVF-Rührzellenextraktor, Kühni-Extraktor)
- Turm-Mixer-Settler

Die wichtigsten Extraktionsverfahren und die dafür verwendeten Apparate sind in der nachfolgenden Abbildung zusammengefasst.

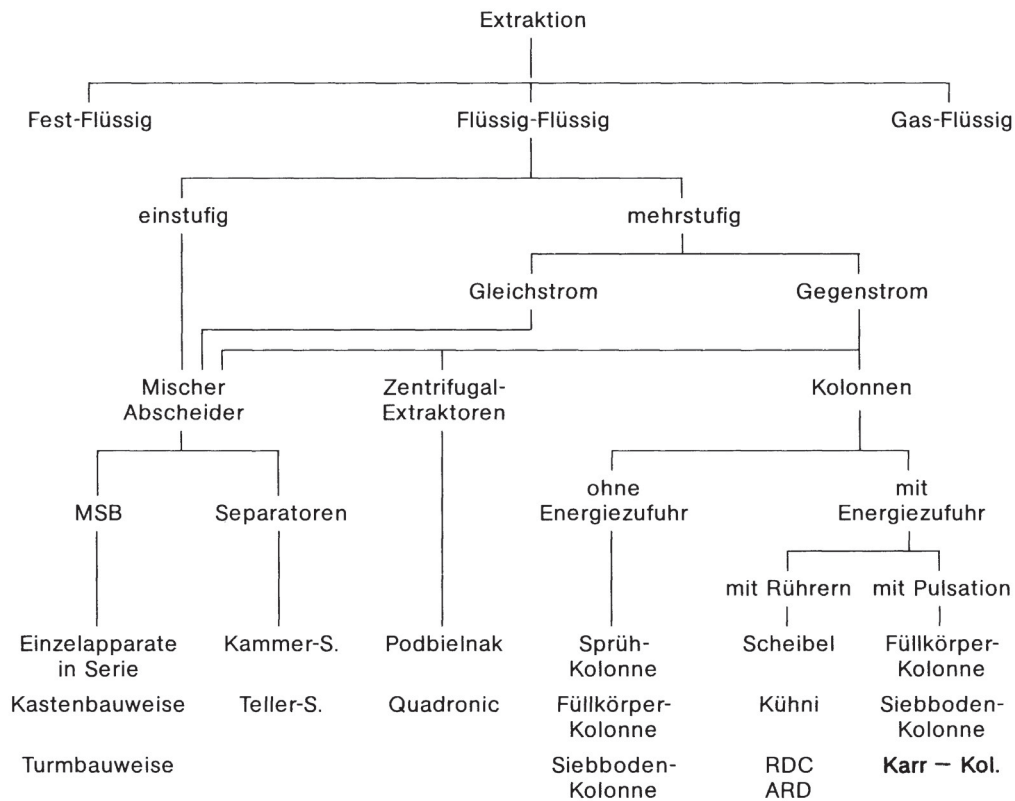


Abbildung 2.1.7: Übersicht über Extraktionsverfahren und –apparate [1]

### 2.1.8 Auswahl und Auslegung von FFE-Apparaten:

Sowohl bei rein physikalischen als auch bei reaktiven Extraktionsprozessen bestimmt das ausgewählte Extraktionsmittel die Verfahrensweise und die apparative Realisierung. Neben der Fluidodynamik sind die durch das Extraktionsmittel bestimmten Verteilungs- und Reaktionsgleichgewichte sowie die Stofftransportvorgänge an der Phasengrenze wichtige Parameter zur Auswahl und Auslegung von Extraktoren. Abhängig vom Stoffsystem und den Stoffaustauschbedingungen können für die Realisierung einer Extraktion unterschiedliche Extraktionszeiten erforderlich sein. So kann zum Beispiel bei der Reaktivextraktion zum einen die heterogene chemische Reaktion und zum anderen der Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend sein. Parallel zur Verweilzeit sind die Anforderungen an die Tropfengröße zu beachten, denn die erzeugte Stoffaustauschfläche und die erzielbaren Kontaktzeiten zwischen kontinuierlicher und disperser Phase sind direkt abhängig vom Tropfendurchmesser. Die daraus folgenden system- und prozessspezifischen Extraktionsbedingungen, die sich in der für die Extraktion erforderlichen Verweilzeit niederschlagen, sind für die Auswahl der bestgeeigneten Extraktionsapparate wesentlich. Die realisierbare Verweilzeit für die disperse Phase ist bei Zentrifugalextraktoren  $\ll 1$  min, bei pulsierten Kolonnen  $< 10$  min, bei gerührten Kolonnen  $< 30$  min und für Mischer-Abscheider frei wählbar [2].

Die folgende Abbildung zeigt die wichtigsten Einflussparameter bei der Auslegung von Extraktoren.

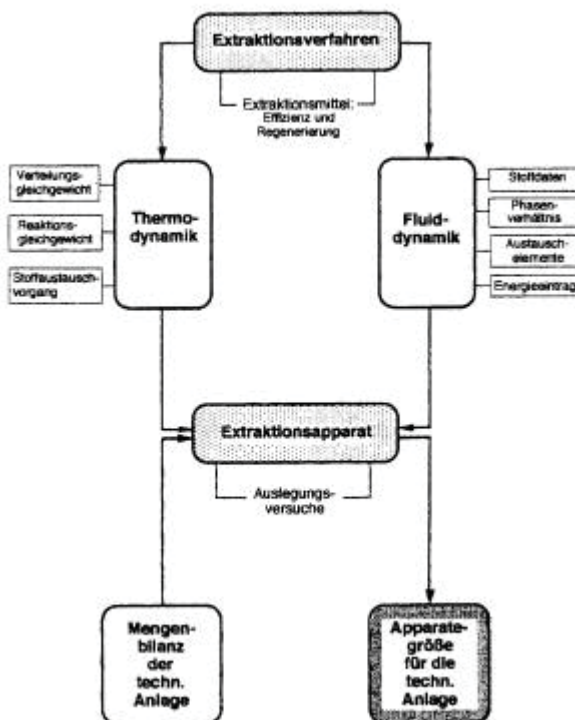


Abbildung 2.1.8: Einflussparameter bei der Dimensionierung von Extraktionsapparaten [2]

Zur endgültigen Auswahl und besonders zur Dimensionierung sind Versuche unter betriebsnahen Bedingungen und Scale-up-Erfahrungen notwendig.

### 2.1.9 Wechselwirkungen in einer Extraktionskolonne:

Für die Auslegung von Extraktionsapparaten sind neben den zuvor beschriebenen allgemeinen Einflussparametern auch die Wechselwirkungen in der Kolonne zu berücksichtigen.

Die nächste Abbildung zeigt die wesentlichen Wechselwirkungen in einer Extraktionskolonne, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die rückkopplungsfreien Einflüsse nicht dargestellt sind. Zum Beispiel beeinflusst die Dichtedifferenz die Tropfenbewegung, ohne dass sich die Bewegung auf die Dichtedifferenz auswirkt. Zu den wechselwirkungsfreien Einflüssen gehört beispielsweise auch der Siebbodeneinfluss auf den Stoffaustausch.

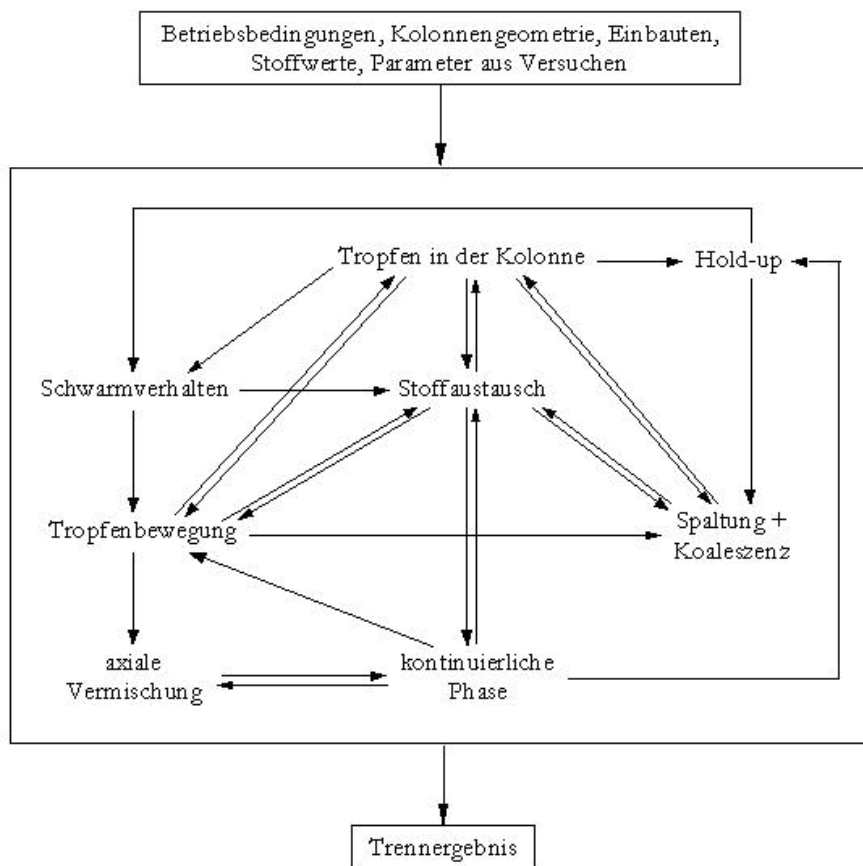


Abbildung 2.1.9: Wechselwirkungen in einer Extraktionskolonne [15]

#### a) Tropfen in der Kolonne:

Als Menge aller Tropfen in einem Höhenbereich bestimmen sie den lokalen Hold-up. Ihr jeweiliger Durchmesser wirkt sich auf das Schwarmverhalten, die Tropfenbewegung und die Spaltung bzw. Koaleszenz aus, während der Stoffaustausch zusätzlich von der Konzentration der Tropfen und der aktuellen Tropfenlebensdauer abhängt. Die Tropfenlebensdauer spielt besonders bei frisch erzeugten Tropfen, die überproportional guten Stoffaustausch aufweisen, eine große Rolle.

**b) Hold-up:**

Der lokale Hold-up ist mitbestimmend für das Schwarmverhalten der Tropfen und er beeinflusst das Koaleszenzverhalten der Tropfen, da Koaleszenz bevorzugt dann stattfindet, wenn sich viele Tropfen in einem Höhenbereich befinden.

**c) Scharmverhalten:**

Das Schwarmverhalten legt einerseits die Tropfenbewegung eines konkreten Tropfens in einem Tropfenkollektiv fest, andererseits wirkt es sich auch auf den Stoffaustausch aus, da im Schwarm die auf einen Tropfen wirkende Reibungskraft im Vergleich zur Druckkraft zunimmt, was zu einem höheren Geschwindigkeitsgradienten an der Tropfenoberfläche und zu verstärkter innerer Zirkulation führt.

**d) Stoffaustausch:**

Durch den Stoffaustausch werden die sich in der Kolonne ausbildenden Konzentrationsprofile in den beiden Phasen festgelegt. Die Koaleszenz wird beim Stoffaustausch aus den Tropfen heraus verbessert, im umgekehrten Fall wird sie gehemmt. Die Tropfenbewegung wird in der Regel durch den Stoffaustausch verlangsamt.

**e) Tropfenbewegung:**

Durch die Tropfenbewegung wird die aktuelle Höhe der Tropfen in der Kolonne festgelegt und eine axiale Vermischung in beiden Phasen bewirkt. Die Vermischung in der dispersen Phase resultiert dabei aus den unterschiedlichen Tropfengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser, während die Vermischung in der kontinuierlichen Phase durch die Schlepplströmung hinter den Tropfen verursacht wird. Des Weiteren steigt der Stoffaustausch mit der Tropfengeschwindigkeit an und auch die Tropfenspaltung ist im wesentlichen auf die Tropfenbewegung relativ zu den Einbauten zurückzuführen.

**f) Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge:**

Die Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge legen dynamisch die aktuellen Tropfengrößen in der Kolonne fest und beeinflussen die aktuelle Tropfenlebensdauer, die sich beim Stoffaustausch bemerkbar macht. Weiterhin resultiert aus dem Konzentrationsausgleich in koaleszierenden Tropfen eine Veränderung des treibenden Konzentrationsgefälles.

**g) Axiale Vermischung:**

Die axiale Vermischung führt zu einer Vergleichmäßigung der Konzentrationsprofile. In Abbildung 2.1.9 ist die Wirkung der axialen Vermischung nur auf die kontinuierliche Phase dargestellt, da der Effekt in der dispersen Phase durch die detaillierte Berücksichtigung der Tropfenbewegung bereits impliziert enthalten ist.

### h) kontinuierliche Phase:

Die Strömung der kontinuierlichen Phase wirkt sich auf die axiale Vermischung, den Hold-up und die Relativgeschwindigkeit zwischen den Tropfen und der Kolonne aus. Der Stoffaustausch wird durch die lokale Konzentration der Übergangskomponente in der kontinuierlichen Phase beeinflusst.

### **2.1.10 Einsatzgebiete und Verfahrensbeispiele der FFE:**

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird häufig dann verwendet, wenn eine Destillation oder eine Rektifikation nicht möglich oder unwirtschaftlich ist. Verwendung findet sie daher bei der Trennung von Flüssigkeitsgemischen, deren Siedepunktdifferenz gering ist, bei azeotropen Gemischen, wenn bei Erwärmung des Gemisches eine Zersetzung eintreten kann oder wenn gleichzeitig mehrere Komponenten entfernt werden sollen, die sich in ihrem Siedepunkt stark unterscheiden.

Spezielle Verfahrensbeispiele für die großtechnische Anwendung der FFE sind [1]:

- |                          |                             |                                       |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Erdölfractionierung:        | Mercaptane mit Natronlauge            |
| <input type="checkbox"/> | Teerdestillate:             | Phenole mit Natronlauge               |
| <input type="checkbox"/> | phenolbelastete Abwässer:   | Phenole mit Methylisobutylketon       |
| <input type="checkbox"/> | Metallsalzlösungen:         | Metallsalze mit Karbonsäuren          |
| <input type="checkbox"/> | Kohlenwasserstoff-Gemische: | Aromaten mit Tetrahydrothiophendioxid |
| <input type="checkbox"/> | Essigsäurerückgewinnung:    | Essigsäure mit Ethylacetat            |

## **2.2 GRUNDLAGEN DES FLÜSSIG-FLÜSSIG STOFFAUSTAUSCHES:**

### **2.2.1 Allgemeines zum Stoffaustausch:**

Allen thermischen Trennverfahren ist gemeinsam, dass Stoffe innerhalb von Phasen und zwischen Phasen transportiert werden. Die Ursache und somit die treibenden Kräfte dieser Stofftransportvorgänge sind Konzentrationsunterschiede innerhalb der Phasen und Störungen des Gleichgewichtes zwischen den Phasen. Der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede erfolgt dabei entweder durch molekulare Diffusion oder durch Konvektion. Von Stoffaustausch oder Stoffdurchgang spricht man also, wenn eine oder mehrere Stoffkomponenten von einer Phase über die Phasengrenze hinweg in eine andere Phase transportiert werden. Es wird dabei angenommen, dass an der Phasengrenze das Gleichgewicht zwischen den Phasen eingestellt ist [1].

#### **2.2.1.1 Die Austauscheffekte:**

Die vollständige Bilanzgleichung eines Stofftransportvorganges lautet [9]:

$$\text{Zufuhr} - \text{Abfuhr} = \text{Transport} = \text{Speicherung} \pm \text{Umwandlung} \quad (\text{Gl. 2.2.1.1.a})$$

Bei einem Austauschvorgang unterscheidet man grundsätzlich zwischen [16]:

- ) Transportgrößen
- ) Speichergößen und
- ) Umwandlungsgrößen.

#### **a) Transportgrößen:**

Ist die zu transportierende Größe die Stoffmenge, so gilt für den Transportstrom [16]:

$$\dot{N}_i = \frac{dN}{dt} \quad [\text{kmol} * \text{s}^{-1}] \quad (\text{Gl. 2.2.1.1.b})$$

Die Transportstromdichte ist daher [15]:

$$\dot{n}_i = \frac{d\dot{N}_i}{dA} \quad [\text{kmol} * \text{m}^{-2} * \text{s}^{-1}] \quad (\text{Gl. 2.2.1.1.c})$$

Bei den Transportgrößen unterscheidet man zwischen konduktiven Transportströmen, konvektiven Transportströmen und turbulenten Transportströmen.



Konduktive Transportvorgänge treten dabei bei räumlichen Inhomogenitäten auf. Ursache für den konduktiven Transportstrom ist die thermische Molekularbewegung im betreffenden Medium. Beruht die räumliche Inhomogenität auf einem Konzentrationsgefälle, bezeichnet man den dadurch hervorgerufenen Transportvorgang als Diffusion. Im Falle des konduktiven Stofftransportes erfolgt die Beschreibung des Vorganges durch das Ficksche Gesetz [9]:

$$\dot{n}_i = -D_{i,j} * \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad [k_{mol} * m^{-2} * s^{-1}] \quad (Gl. 2.2.1.1.d)$$

Unter konvektiven Transportvorgängen versteht man den Transport von Teilchen in einer Strömung. Im Falle des Stoffüberganges ist dies der Transport vom Konzentrationskern an die Diffusionsgrenzschicht. Die Beschreibung und Berechnung des Stofftransportes an die Phasengrenze erfolgt mit Hilfe von Modelltheorien, da der Sachverhalt nur unter großem Rechenaufwand exakt berechnet werden kann. Mögliche Theorien sind die Zwei-Film-Theorie, die Penetrationstheorie, die Oberflächenerneuerungstheorie und die kombinierte Film-Penetrationstheorie (siehe Kapitel 2.2.2).

Findet ein Transportvorgang in einem strömenden Medium statt, so wird dem konvektiven Transportstrom aufgrund der turbulenten Strömung ein turbulenter Transportstrom überlagert. Er wird durch die sich immer neu bildenden und sich wieder auflösenden Turbulenzballen hervorgerufen.

#### b) Speichergrößen:

Speichergrößen sind ein Maß für die in einem System gespeicherte Menge und werden auf das Systemvolumen bezogen. Im Falle des Stofftransportes ist die gespeicherte Menge die Molmenge und die Speichergröße die Konzentration des Stoffes [16].

$$\varphi_{sp} = \frac{N_i}{V} = c_i \quad [k_{mol} * m^{-3}] \quad (Gl. 2.2.1.1.e)$$

Der Speicherstrom ergibt sich aus der zeitlichen Änderung der Speichergröße [16]:

$$\dot{\varphi}_{sp} = \frac{d\varphi_{sp}}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad [k_{mol} * m^{-3} * s^{-1}] \quad (Gl. 2.2.1.1.f)$$

#### c) Umwandlungsgrößen:

Umwandlungsgrößen beschreiben einen entweder im Voluminneren oder an der Oberfläche ablaufenden Umwandlungsvorgang und treten immer nur in Teilstrombilanzen auf. Handelt es sich um eine chemische Reaktion, ist die Umwandlungsgröße die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beim Stofftransport gilt für den Umwandlungsstrom [16]:

$$\dot{\Phi}_{Um} = \frac{dN_{Um}}{dt} \quad [kmol * s^{-1}] \quad (Gl. 2.2.1.1.g)$$

Die Umwandlungsstromdichte ist davon abhängig, ob die Umwandlung an einer Oberfläche oder einem Volumen stattfindet [16].

$$\dot{\phi}_{A,Um} = \frac{\dot{\Phi}_{Um}}{A} \quad [kmol * m^{-2} * s^{-1}] \quad (Gl. 2.2.1.1.b)$$

$$\dot{\phi}_{V,Um} = \frac{\dot{\Phi}_{Um}}{V} \quad [kmol * m^{-3} * s^{-1}] \quad (Gl. 2.2.1.1.i)$$

#### d) Übergangs- und Durchgangsströme:

Ströme, die an eine Phasengrenze transportiert werden, bezeichnet man als Übergangsströme und solche, die eine Phasengrenze überschreiten und daher senkrecht zu dieser gerichtet sind, als Durchgangsströme. Der Durchgangsstrom ist die Summe aller Transportströme über die Phasengrenze und setzt sich aus dem konduktiven, dem konvektiven und dem turbulenten Transportstrom zusammen. Die mathematische Beschreibung erfolgt durch das Newtonsche Gesetz [16]:

$$\dot{n}_i = \beta_i * \Delta c_i \quad [kmol * m^2 * s^{-1}] \quad (Gl. 2.2.1.1.j)$$

#### **2.2.1.2 Einflussgrößen auf den Stoffübergang:**

Die wichtigsten Einflussgrößen sind [16]:

- Stoffwerte (z. B. Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung ...)
- Betriebsparameter (z. B. Druck, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit ...) und
- Geometrie (z. B. Form der Austauschfläche ...).

## **2.2.2 Modelltheorien des Stofftransportes:**

### **2.2.2.1 Allgemeines:**

Analog zum Wärmedurchgang kann auch beim Stoffdurchgang der Stoffdurchgangswiderstand in Einzelwiderstände aufgeteilt werden. Während sich die Berechnung des Wärmedurchganges recht einfach gestaltet, ist die Berechnung des Stoffdurchganges wesentlich schwieriger. Die bei der Wärmeübertragung maßgebende Fläche ist eine Wand definierter Form und trennt die beiden fluiden Phasen voneinander, wobei sich im Gegensatz dazu beim Stoffdurchgang die beiden Fluidphasen berühren und eine meist keineswegs einfach festlegbare und von Apparateeinbauten, dem Strömungszustand sowie den Stoffdaten der Phasen abhängige Phasengrenzfläche bilden. Ebenso muss das sich an der Phasengrenzfläche einstellende Gleichgewicht bei der Behandlung des Stoffdurchganges beachtet werden. Des weiteren kann beim Stoffdurchgang zwischen zwei fluiden Phasen, im Gegensatz zum Wärmedurchgang, nur der Gesamtwiderstand experimentell ermittelt werden und dies auch nur unter schwierigen experimentellen Bedingungen. Zur Beschreibung des Stoffdurchganges, im speziellen des Transportes der Stoffaustauschkomponente hin zur Phasengrenze und weg von der Phasengrenze, wurden daher verschiedene Modelltheorien entwickelt [1].

### **2.2.2.2 Die Zwei-Film-Theorie:**

Die Zwei-Film-Theorie zur Beschreibung des Stoffdurchganges ist die einfachste und älteste Modelltheorie (1912) und geht von der Vorstellung aus, dass in beiden Phasen zwischen Hauptphase und Phasengrenze eine Grenzschicht existiert, in der ein Transport nur durch Konduktion erfolgt. Des weiteren wird angenommen, dass die Hauptphase vollkommen durchmischt ist und radial überall dieselbe Konzentration herrscht und es daher in den Hauptphasen keinen Transportwiderstand gibt. Ebenso wird an der Phasengrenze eine lange Verweilzeit der übergehenden Komponente angenommen, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Phasen einstellen kann und dadurch die Phasengrenze selbst auch keinen Transportwiderstand besitzt. Der für den Stoffdurchgang maßgebende Widerstand liegt somit nur in den an die Phasengrenzfläche angrenzenden laminaren Grenzschichten [17].

Zusammenfassend werden bei der Zwei-Film-Theorie folgende Annahmen getroffen [16]:

- konstante Strömungsgeschwindigkeiten bis zur Grenzschicht
- konstante Konzentrationen in den Hauptphasen ( $c_{i,1,\infty}$  bzw.  $c_{i,2,\infty}$ )
- Konzentrationsänderungen nur in den beiden Grenzschichten ( $\delta_1$  bzw.  $\delta_2$ )
- Phasengleichgewicht an der Phasengrenze ( $c_{i,1,l} = c_{i,1,l}^* = f(c_{i,2,l} = c_{i,2,l}^*)$ )
- stationärer Zustand und
- keine chemische Reaktion.

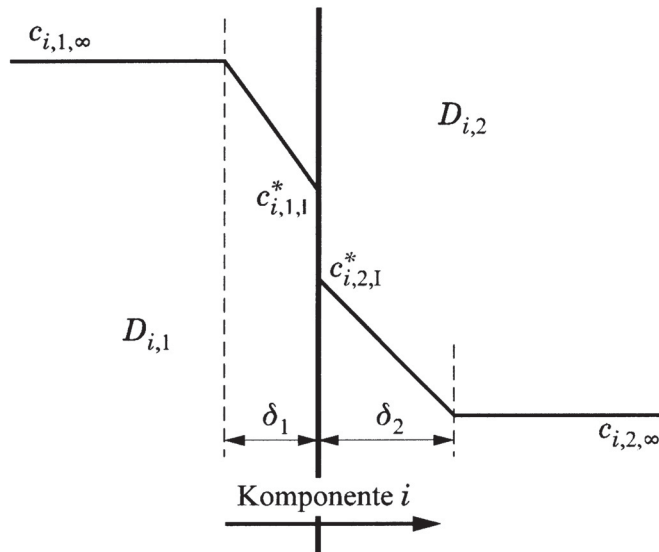


Abbildung 2.2.2.2: Zwei-Film-Theorie für den Stofftransport [16]

Aufgrund der vereinfachenden Annahmen erfolgt der Stofftransport allein durch äquimolare Diffusion in den Grenzschichten.

Wie man aus der Abbildung erkennen kann, ist:

$$c_{i,1,l}^* \neq c_{i,2,l}^* \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.a})$$

Aus dem Fickschen Gesetz erhält man für die Stoffstromdichte:

$$\dot{n}_{i,1} = D_{i,1} * \frac{c_{i,1,\infty} - c_{i,1,l}^*}{\delta_1} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.b})$$

$$\dot{n}_{i,2} = D_{i,2} * \frac{c_{i,2,l}^* - c_{i,2,\infty}}{\delta_2} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.c})$$

Eingesetzt in die Newtonschen Beziehung ergibt sich:

$$\dot{n}_{i,1} = \beta_{i,1} * (c_{i,1,\infty} - c_{i,1,l}^*) \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.d})$$

$$\dot{n}_{i,2} = \beta_{i,2} * (c_{i,2,l}^* - c_{i,2,\infty}) \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.e})$$

Aus beiden Beziehungen folgt:

$$\beta_{i,1} = \frac{D_{i,1}}{\delta_1} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.f})$$

$$\beta_{i,2} = \frac{D_{i,2}}{\delta_2} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.g})$$

Wie man sieht, werden die Berechnungen durch die Verwendung der Übergangsgleichungen zwar vereinfacht, jedoch wird dadurch die Problematik der unbekanntem Grenzschichtdicke auf die Übergangskoeffizienten verlegt. Außerdem sind die Konzentrationen an der Phasengrenze einer Messung nicht zugänglich und daher ebenfalls unbekannt.

Für die Berechnung des Stoffdurchganges muss das Phasengleichgewicht korrigiert werden, wobei aber nicht die Konzentrationsdifferenz  $c_{i,1,\infty} - c_{i,2,\infty}$  als treibendes Gefälle eingesetzt werden darf, da es an der Phasengrenze zu einem Konzentrationssprung kommt. Bei der Berechnung verwendet man daher eine hypothetische Gleichgewichtskonzentration für die jeweilige Phase. Diese Gleichgewichtskonzentration ist physikalisch jedoch ohne Bedeutung, da sich nach der Zwei-Film-Theorie die beiden Hauptphasen nicht berühren und daher auch nicht im Gleichgewicht stehen können [9].

$$c_{i,1}^* = f(c_{i,2,\infty}) = m^* c_{i,2,\infty} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.h})$$

$$c_{i,2}^* = f(c_{i,1,\infty}) = m^* c_{i,1,\infty} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.i})$$

Setzt man dies in die Gleichung für die Stoffstromdichte ein, erhält man schlussendlich für den Stoffdurchgang:

$$\dot{n}_{i,1} = k_{i,1}^* (c_{i,1,\infty} - c_{i,1}^*) \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.j})$$

$$\dot{n}_{i,2} = k_{i,2}^* (c_{i,2}^* - c_{i,2,\infty}) \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.k})$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient bezogen auf die Phase 1 ist:

$$\frac{1}{k_{i,1}} = \frac{1}{\beta_{i,1}} + \frac{m}{\beta_{i,2}} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.l})$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient bezogen auf die Phase 2 ist:

$$\frac{1}{k_{i,2}} = \frac{1}{m^* \beta_{i,1}} + \frac{1}{\beta_{i,2}} \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.m})$$

Für den stationären Zustand gilt:

$$\dot{n}_i = \beta_{i,1}^* (c_{i,1,\infty} - c_{i,1,1}^*) = \beta_{i,2}^* (c_{i,2,1}^* - c_{i,1,\infty}) = k_{i,1}^* (c_{i,1,\infty} - c_{i,1}^*) = k_{i,2}^* (c_{i,2}^* - c_{i,2,\infty}) \quad (\text{Gl. 2.2.2.2.n})$$

### 2.2.2.3 Die Penetrationstheorie:

Die Penetrationstheorie wurde im Jahre 1935 zur Beschreibung des Stoffaustausches in Gas-Flüssig-Systemen entwickelt. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass sich die Oberfläche einer Flüssigkeit aus mehreren Teilchen zusammensetzt, die sich während ihrer Verweilzeit ( $\tau$ ) an der Grenzfläche wie starre Einzelkörper verhalten. Während der Zeit, in der sich die einzelnen Flüssigkeitsteilchen an der Grenzfläche befinden, wird das Gas durch instationäre Diffusion von der Flüssigkeit absorbiert und zwar in der Weise, als wären die verschiedenen Flüssigkeitselemente stillstehend und ihre lineare Ausdehnung senkrecht zur Phasengrenzfläche, im Vergleich zur Penetrationstiefe, sehr groß. Der Kontakt zwischen Gas- und Flüssigkeitsteilchen sei aber nur sehr kurz, so dass die Flüssigkeitsoberfläche einer andauernden Erneuerung durch frische Elemente aus der Hauptmasse der Flüssigkeit unterworfen ist. Nach Ablauf der Verweilzeit gelangt das Flüssigkeitselement wieder in das Innere des Flüssigkeitsfilms und gibt dort das gelöste Gas durch Vermischung ab. Weitere Annahmen sind, dass die Verweilzeit für alle Flüssigkeitsteilchen gleich groß sei und dass die Konzentration an der Flüssigkeitsoberfläche am Beginn der Verweilzeit gleich der Konzentration im Flüssigkeitsinneren ist. Ein Stoffaustausch infolge konvektiver Mischbewegungen innerhalb der betrachteten Phase wird ausgeschlossen, da die sich berührenden Elemente beider Phasen als feste Körper betrachtet werden. Diese Modelltheorie wurde zwar für die Flüssigseite vorgeschlagen, kann aber auch für die Gasseite angenommen werden [17].

Aus dem Fickschen Gesetz erhält man für die Stoffstromdichte [18]:

$$\dot{n}_i = \sqrt{\frac{4 * D_{i,j}}{\pi * \tau}} * (c_{i,I}^* - c_{i,\infty}) \quad (Gl. 2.2.2.3.a)$$

Bezogen auf die Flüssigseite erhält man für den Stoffübergangskoeffizienten [17]:

$$\beta_f = 2 * \sqrt{\frac{D_{i,j}}{\pi * \tau}} \quad (Gl. 2.2.2.3.b)$$

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Zwei-Film-Theorie, denn der Stoffübergangskoeffizient ist hier proportional der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten und nicht direkt proportional wie bei der Zwei-Film-Theorie.

Mit Hilfe der Penetrationstheorie ist es nur dann möglich Stoffübergangskoeffizienten zu berechnen, wenn es gelingt, eine Vorhersage über die Kontaktzeit des Flüssigkeitselementes an der Phasengrenze zu machen. Dazu ist jedoch eine Annahme der Strömungszustände im Inneren des Fluids notwendig.

Bei Anwendung der Penetrationstheorie auf den Stoffaustausch von starren Tropfen und Tropfen mit vollkommen ausgebildeter Zirkulation (mobile Tropfen) erhält man folgende Beziehung für die Sherwood-Zahl [17]:

$$Sh_f = 1,13 * Re_f^{0,5} * Sc_f^{0,5} \quad (Gl. 2.2.2.3.c)$$

### 2.2.2.4 Die Oberflächenerneuerungstheorie:

Zur Erklärung des Stoffaustausches an Grenzflächen zweiphasiger Systeme, bei denen die Annahme einer laminaren Strömung in der Nähe der Phasengrenze (Zwei-Film-Theorie) fallengelassen werden muss, wurde im Jahre 1951 die sogenannte Oberflächenerneuerungstheorie ausgearbeitet. Man geht dabei von der Vorstellung aus, dass durch Turbulenz ununterbrochen Teilchen aus dem Inneren der Gas- bzw. Flüssigphase mit der dort herrschenden Konzentration an die Grenzfläche gelangen, wo sie am Stoffaustausch teilnehmen. Da eine turbulente Bewegung mit zeitlichen Schwankungen der Geschwindigkeit verbunden ist, muss die in der Penetrationstheorie getroffene Annahme, dass die Verweilzeit aller Teilchen an der Phasengrenze gleich groß ist, fallengelassen werden. Die Oberflächenerneuerungstheorie verwendet daher anstelle einer konstanten Verweilzeit eine Verteilungsfunktion für die Verweilzeit der einzelnen Teilchen und einen den Turbulenzgrad und das Alter der Teilchen berücksichtigenden Oberflächenerneuerungsfaktor ( $s$ ). Betrachtet man, analog zur Penetrationstheorie, die Grenzfläche eines Gas-Flüssigkeits-Systems, so setzt sich die Oberfläche der Flüssigkeit in jedem beliebig gewählten Augenblick aus einzelnen Flüssigkeitsteilchen mit unterschiedlicher Konzentration an aus dem Gas gelöstem Stoff zusammen. Hervorgerufen durch die unterschiedliche Zeitdauer, der die Flüssigkeitselemente der Gasabsorption ausgesetzt waren, wird die Stoffaustauschgeschwindigkeit für jedes der Teilchen, das einem instationären Diffusionsprozess unterworfen ist, verschieden groß sein, da die Stoffstromdichte mit der Verweilzeit an der Grenzfläche durch den Abbau der anfänglichen Konzentrationsdifferenz abnimmt [17].

Der Ansatz für die Verweilzeitverteilung der Teilchen lautet [14]:

$$\Theta(\tau) = s * e^{-s*\tau} \quad (\text{Gl. 2.2.2.4.a})$$

Aus dem Fickschen Gesetz erhält man daher für die mittlere Diffusionsstromdichte [17]:

$$\dot{n}_i = \sqrt{D_{i,j} * s} * (c_{i,l}^* - c_{i,\infty}) \quad (\text{Gl. 2.2.2.4.b})$$

Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient ist demnach [17]:

$$\beta_f = \sqrt{D_{i,j} * s} \quad (\text{Gl. 2.2.2.4.c})$$

Daraus folgt, dass der Stoffübergangskoeffizient analog zur Penetrationstheorie proportional der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten ist. Dieses Ergebnis ist vor allem deshalb bedeutend, da oftmals auch empirische Untersuchungen diese Abhängigkeit aufzeigen.

### 2.2.2.5 Die kombinierte Film-Penetrations-Theorie

Die kombinierte Film-Penetrations-Theorie wurde im Jahre 1958 am Beispiel der Gasabsorption in einem gerührten Flüssigkeitssystem, dessen Oberfläche sich ähnlich wie bei der Oberflächenerneuerungstheorie fortlaufend durch Turbulenzballen aus der Hauptmasse der Flüssigkeit erneuert, vorgestellt. Unter diesen Voraussetzungen wird bei kurzen Kontaktzeiten zwischen Gas und Flüssigkeit die Annahme eines instationären Diffusionsprozesses aufrechterhalten. Im Falle sehr langer Diffusionszeiten ist jedoch diese Annahme nicht mehr gültig, denn es wird sich, wie bei der Zwei-Film-Theorie, in Grenzflächennähe eine stagnierende Schicht mit stationären Konzentrationsgradienten aufbauen, durch die die Stoffaustauschkomponente hindurch diffundieren muss. Auf diese Weise gehorchen jene Teilchen, die eine sehr lange Verweilzeit an der Flüssigkeitsoberfläche aufweisen, der Zwei-Film-Theorie und solche, die eine andauernde Erneuerung erfahren, der Penetrationstheorie. Teilchen mit einer Verweilzeit, die zwischen den beiden Extremen liegt, weisen Merkmale beider Mechanismen auf. Bei einem breiten Verweilzeitenspektrum der Teilchen finden somit alle drei beschriebenen Modellarten des Stoffaustausches gleichzeitig statt [17].

Aus dem Fickschen Gesetz erhält man für die örtliche Stoffstromdichte [17]:

$$\dot{n}_i = \sqrt{\frac{D_{i,j}}{\pi * t}} * \left( 1 + 2 * \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 * \delta^2}{D_{i,j} * t}} \right) * (c_{i,l}^* - c_{i,\infty}) \quad (Gl. 2.2.2.5.a)$$

Für sehr lange Verweilzeiten ergibt sich daraus [17]:

$$\dot{n}_i = D_{i,j} * \frac{c_{i,l}^* - c_{i,\infty}}{\delta} \quad (Gl. 2.2.2.5.b)$$

Wie bei der Zwei-Film-Theorie ist die Stoffstromdichte direkt proportional dem Diffusionskoeffizienten.

Für sehr kurze Verweilzeiten ergibt sich daraus [17]:

$$\dot{n}_i = \sqrt{\frac{D_{i,j}}{\pi * t}} * (c_{i,l}^* - c_{i,\infty}) \quad (Gl. 2.2.2.5.c)$$

Die Stoffstromdichte ist, analog zur Penetrationstheorie, direkt proportional der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten.

Stellt man also die einzelnen Modelltheorien gegenüber, so zeigt sich, dass die Zwei-Film-Theorie und die Penetrationstheorie bzw. die Oberflächenerneuerungstheorie nicht unabhängig voneinander sind, sondern sie sind als sich gegenseitig ergänzende Grenzfälle eines verallgemeinerten Modells anzusehen.



### **2.2.3 Die Ähnlichkeitstheorie:**

#### **2.2.3.1 Allgemeines:**

Eine Aufgabe in der Verfahrenstechnik ist das Übertragen von Ergebnissen zum Ablauf von Prozessen, die an Labor- oder Pilotanlagen gewonnen wurden, auf großtechnische Dimensionen. Nicht nur aus Wirtschaftlichkeitsgründen soll dies dabei mit möglichst wenigen Zwischenschritten erfolgen, sondern auch deshalb, weil nicht immer exakt bekannt ist, wie sich geänderte geometrische Größen auf physikalische und damit auch chemische Parameter auswirken. Eine exakte Untersuchung der Wirkung aller Parameter auf den Ablauf eines Prozesses verbietet sich in der industriellen Praxis zumeist aus ökonomischen Gründen. Für die in verfahrenstechnischen Apparaten ablaufenden Prozesse, die durch simultane Wärme-, Stoff- und Impulsübertragung bei sich ständig ändernden Stoffwerten oft sehr kompliziert und verflochten sind, ist das Aufstellen der diese Prozesse beschreibenden Differentialgleichungen häufig unmöglich. Auch beim Einsatz leistungsfähiger Großrechner ist eine Lösung dieser Systeme gekoppelter Differentialgleichungen nur in einigen Spezialfällen und unter stark vereinfachenden Annahmen möglich. Die zur Zeit beste Möglichkeit zur Übertragung der an Pilotanlagen gewonnenen Ergebnisse auf die großtechnische Anlage bietet die Ähnlichkeitstheorie durch die Verwendung von dimensionslosen Kennzahlen. Die Ähnlichkeitstheorie gewährt somit Einblicke in technische Sachverhalte auch dort, wo sich mathematische Formulierungen auf numerischen Weg nur schwer lösen lassen. Weiters erlaubt die Ähnlichkeitstheorie die Auslegung und Optimierung einer verfahrenstechnischen Anlage ohne langwierige theoretische Vorausberechnung, sondern allein durch Versuche an Pilotanlagen [11], [12], [14], [16].

Ebenso wie die Wärmeübertragungsvorgänge werden auch die Stoffaustauschvorgänge durch dimensionslose Kennzahlen beschrieben.

#### **2.2.3.2 Vorzüge der Ähnlichkeitstheorie:**

Die bedeutendsten Vorteile der Ähnlichkeitstheorie sind [16]:

- ↑ die Unabhängigkeit vom Dimensionssystem
- ↑ die Reduzierung der Parameter, die das Problem beschreiben
- ↑ die Verringerung des Versuchsaufwandes.

Weitere Vorzüge der Ähnlichkeitstheorie sind:

- ↑ sie ermöglicht die Extrapolierbarkeit einzelner Parameter und die Modellübertragung
- ↑ sie ermöglicht die Untersuchung, ob totale Ähnlichkeit erreichbar ist
- ↑ sie stellt die Basis für Konzepte für eine teilweise Ähnlichkeit zur Verfügung und
- ↑ sie verbessert die Durchschaubarkeit des physikalischen Problems.

### **2.2.3.3 Arten von Ähnlichkeit:**

Die wichtigsten Arten der Ähnlichkeit sind [9], [12]:

#### I) Geometrische Ähnlichkeit:

Geometrische Ähnlichkeit ist gegeben, wenn entsprechende Längen beider Körper in einem konstanten Zahlenverhältnis zueinander stehen. Eine der ältesten dimensionslosen Ähnlichkeitskennzahlen ist die Ludolph-Zahl  $\pi$ , als Verhältnis des Kreisumfanges zum Kreisdurchmesser.

#### II) Physikalische Ähnlichkeit:

Physikalische Ähnlichkeit verlangt neben konstanten Verhältnissen der Längen auch konstante Verhältnisse bei allen übrigen physikalischen Messgrößen des Problems, wie den Kräften, Zeiten, Geschwindigkeiten und Temperaturen. Die Aufgabe der Ähnlichkeitstheorie besteht dabei im Miteinanderkombinieren der dimensionsbehafteten physikalischen Messgrößen zu dimensionslosen, physikalisch sinnvollen Kennzahlen, wobei die Differentialgleichungen des Problems die Grundlage dieser Kombinationen bilden.

#### III) Partielle Ähnlichkeit:

Partielle Ähnlichkeit liegt vor, wenn bestimmte Verhältnisse nicht konstant gehalten werden können oder konstant bleiben. Eine vollständige physikalische Ähnlichkeit ist dann nicht möglich und man spricht von teilweiser Ähnlichkeit.

### **2.2.3.4 Die wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen und ihre Bedeutung:**

Die wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen sind [9], [12]:

#### a) Simplexe:

Dimensionslose Quotienten zweier gleicher Messgrößen gleicher Dimensionen.

$$\text{Ludolph-Zahl:} \quad \pi = \frac{U}{d} = \frac{\text{Kreisumfang}}{\text{Kreisdurchmesser}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.a})$$

$$\text{Knudsen-Zahl:} \quad Kn = \frac{\bar{\lambda}}{d} = \frac{\text{mittlere freie Wellenlänge}}{\text{Rohrdurchmesser}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.b})$$

Mach-Zahl: 
$$Ma = \frac{u}{c} = \frac{\text{Strömungsgeschwindigkeit}}{\text{Schallgeschwindigkeit}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.c})$$

b) Komplexe:

Dimensionslose Kombination mehrerer unterschiedlicher Messgrößen unterschiedlicher Dimensionen.

Archimedes-Zahl: 
$$Ar = \frac{g * L^3}{\nu^2} * \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\text{hydrostatische Auftriebskraft}}{\text{innere Trägheitskraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.d})$$

Euler-Zahl: 
$$Eu = \frac{\Delta p}{\rho * u^2} = \frac{\text{Druckkraft}}{\text{Trägheitskraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.e})$$

Fourier-Zahl: 
$$Fo = \frac{a * \tau}{L^2} = \frac{\text{Wärmeleitstrom}}{\text{Konvektionsstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.f})$$

Froude-Zahl: 
$$Fr = \frac{u^2}{g * L} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Schwerkraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.g})$$

Galilei-Zahl: 
$$Ga = \frac{g * L^3}{\nu^2} = \frac{\text{Schwereauftriebskraft}}{\text{innere Trägheitskraft}} = \frac{Re^2}{Fr} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.h})$$

Grashof-Zahl: 
$$Gr = \frac{g * L^3}{\nu^2} * \gamma * \Delta T = \frac{\text{thermische Auftriebskraft}}{\text{innere Trägheitskraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.i})$$

Newton-Zahl: 
$$Ne = \frac{F * \tau}{m * u} * \gamma * \Delta T = \frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Trägheitskraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.j})$$

Nusselt-Zahl: 
$$Nu = \frac{\alpha * L}{\lambda} = \frac{\text{Wärmeübergangstrom}}{\text{Wärmeleitstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.k})$$

Péclet-Zahl: 
$$Pe = \frac{u * L}{a} = \frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{Wärmeleitstrom}} = \frac{Re}{Pr} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.l})$$

$$\text{Péclet}^{\text{''}}\text{-Zahl: } Pe'' = \frac{u^* L}{D_{ax}} = \frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{Dispersionsstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.m})$$

$$\text{Reynolds-Zahl: } Re = \frac{u^* L}{\nu} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{innere Reibungskraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.n})$$

$$\text{Sherwood-Zahl: } Sh = \frac{\beta^* L}{D} = \frac{\text{Stoffübergangstrom}}{\text{Diffusionsstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.o})$$

$$\text{Weber-Zahl: } We = \frac{\rho^* u^2 * L}{\sigma} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.2.3.p})$$

### c) Gütegrade:

Quotienten zweier dimensionsloser Komplexe und unabhängig von den Systemabmessungen.

$$\text{Eötvos-Zahl: } Eo = \frac{We}{Fr} = \frac{g^* \Delta\rho^* L^2}{\sigma} = \frac{\text{Schwerkraft}}{\text{Oberflächenkraft}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.q})$$

$$\text{Lewis-Zahl: } Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{a}{D} = \frac{\text{Wärmeleitstrom}}{\text{Diffusionsstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.r})$$

$$\text{Morton-Zahl: } Mo = \frac{We^3}{Re^4 * Fr} = \frac{g^* \eta_F^4 * \Delta\rho}{\sigma^3 * \rho_F^2} = \text{reine Fluidkennzahl} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.s})$$

$$\text{Prandtl-Zahl: } Pr = \frac{Pe}{Re} = \frac{\nu}{a} = \frac{\text{innere Reibung}}{\text{Wärmeleitstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.t})$$

$$\text{Schmidt-Zahl: } Sc = \frac{Bo}{Re} = \frac{\nu}{D} = \frac{\text{innere Reibung}}{\text{Diffusionsstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.u})$$

$$\text{Stanton-Zahl: } St = \frac{Sh}{Bo} = \frac{\beta}{u} = \frac{\text{Stoffübergangstrom}}{\text{Konvektionsstrom}} \quad (\text{Gl. 2.2.3.4.v})$$

## **2.2.4 Der Stoffaustausch am Einzeltropfen:**

### **2.2.4.1 Allgemeines:**

Für die Auslegung von Flüssig-Flüssig-Extraktionsapparaten ist die Kenntnis der Stoffaustauschvorgänge zwischen der kontinuierlichen und der dispersen Phase erforderlich. Bei der dispergierten Phase handelt es sich um einen Partikelschwarm (Tropfenschwarm), der mit Hilfe von Düsen oder Lochplatten, sowie durch rotierende Einbauten erzeugt wird. Um die Stoffaustauschmechanismen im Tropfenschwarm beschreiben zu können, müssen zunächst die vorherrschenden Transportphänomene erkundet werden. Aufgrund der Komplexität der Strömungsvorgänge im und um die Tropfen lassen sich diese jedoch in den einzelnen Phasen im allgemeinen nicht theoretisch berechnen und es werden daher empirische Beziehungen verwendet [6], [17].

Der Stoffaustausch zwischen einzelnen Tropfen und einer kontinuierlichen Phase, in der sich die Tropfen relativ zu ihr bewegen, ist in der Regel ein instationärer Vorgang. Der Stoffaustausch kommt zum Erliegen, wenn sich innerhalb des Tropfens die Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat. Das Aufnahme- oder Abgabevermögen für den diffundierenden Stoff ist begrenzt, da Tropfen über keinen Durchfluss der diffundierenden und inerten Komponente verfügen. Nur für den Fall, dass die Tropfen allein aus der diffundierenden Komponente bestehen und eine Änderung des Durchmessers vernachlässigt wird, stellt sich ein stationärer Transport ein. Da in diesem Fall die Oberflächenkonzentration des Tropfens konstant bleibt, hängt die Stoffstromdichte nur vom Transportwiderstand in der kontinuierlichen Phase ab [18].

In der Regel ist es nicht möglich, die Vorgänge im Tropfen und in der kontinuierlichen Phase getrennt voneinander zu betrachten und den Stoffdurchgangswiderstand aus der Summe der voneinander unabhängigen Stoffübergangswiderstände zu bilden, da nur in besonderen Grenzfällen die Konzentrationsverteilung in den beiden Phasen voneinander unabhängig berechnet werden kann. Ein solcher Grenzfall ist, wenn der Widerstand in einer Phase gegenüber jenem in der anderen Phase sehr klein ist, denn dann kann die Konzentrationsverteilung in dieser Phase als örtlich konstant angenommen werden. Der Hauptwiderstand kann dabei sowohl in der kontinuierlichen Phase als auch in der dispersen Phase liegen. Wenn der Hauptwiderstand in der kontinuierlichen Phase liegt, dann wird der Stoffaustausch durch den Stofftransport in dieser bestimmt und die Konzentrationsverteilung im Tropfen kann als örtlich konstant angenommen werden. Liegt der Hauptwiderstand andererseits in der dispersen Phase, also im Tropfen, ist das Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Phase nur sehr wenig ausgeprägt. Selbst dann, wenn die Widerstände in beiden Phasen von gleicher Größenordnung sind, ist es in bestimmten Fällen erlaubt, den Widerstand in der kontinuierlichen Phase als konstant anzusetzen bzw. dort ein quasistationäres Verhalten zugrunde zu legen [16].

Da vor allem die vorherrschenden Strömungsverhältnisse einen wesentlichen Einfluss auf die Stoffaustauschvorgänge nehmen, ist zunächst das physikalische Verhalten von Tropfen zu untersuchen.

**2.2.4.2 Physikalisches Verhalten von Tropfen:**

**2.2.4.2.1 Allgemeines:**

Zur Beschreibung der Stoffaustauschvorgänge an Partikelsystemen ist die Kenntnis der Austauschfläche, welche unter anderem von der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform abhängt und die Geschwindigkeit der Partikelbewegung notwendig. Dies gilt besonders für die Bewegung von Tropfen, da hier die Form sowie die Strömungs- und Konzentrationsverhältnisse im Tropfen sehr stark von der Relativgeschwindigkeit zu der sie umgebenden kontinuierlichen Phase abhängen.

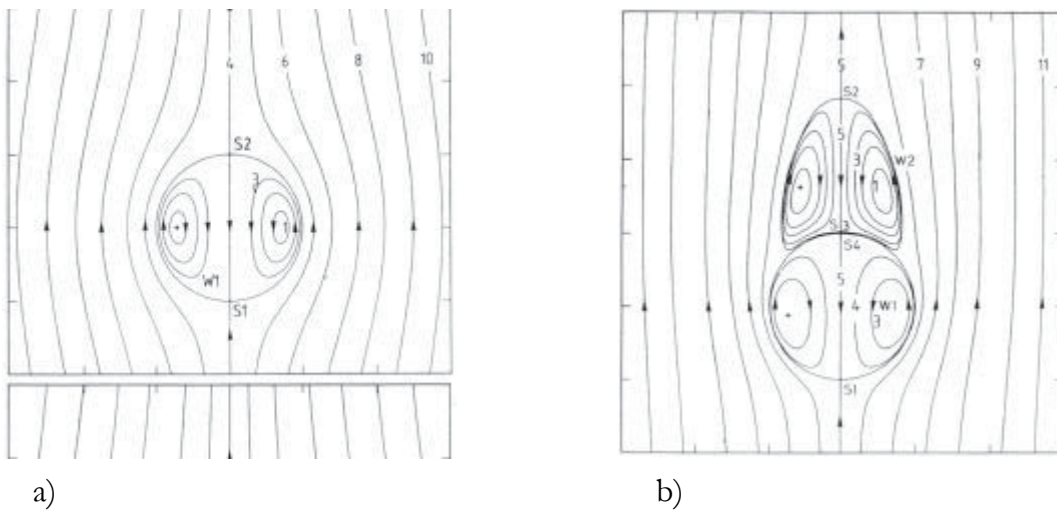


Abbildung 2.2.4.2.1.a: Stromlinienfeld eines von Luft umströmten Wassertropfens [19]  
 a)  $Re_{Luft} = 0,1$                       b)  $Re_{Luft} = 120$

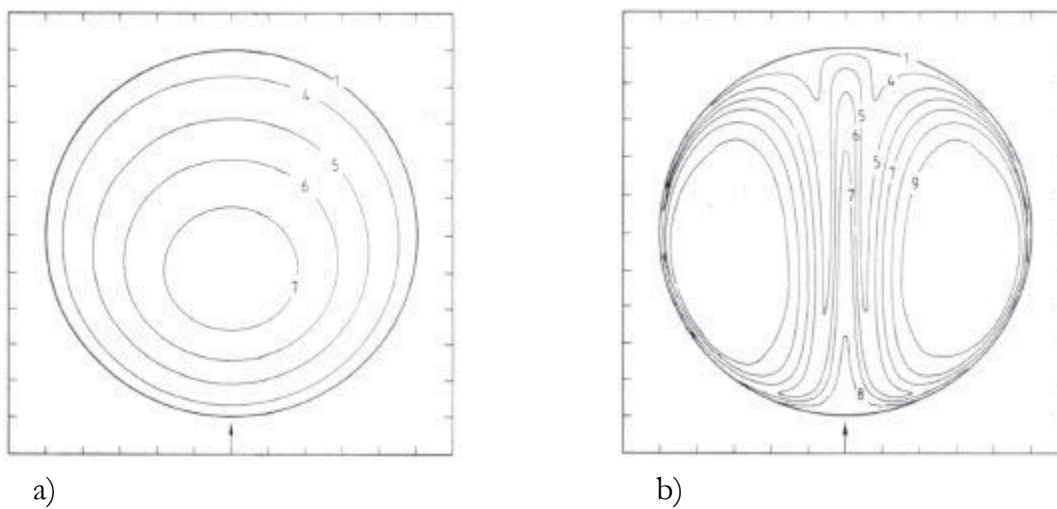


Abbildung 2.2.4.2.1.b: Konzentrationsfeld eines von Luft umströmten Wassertropfens [19]  
 a)  $Re_{Luft} = 0,1$                       b)  $Re_{Luft} = 60$

### **2.2.4.2.2 Dynamik der Tropfenbildung:**

Bei der Tropfenbildung hat man es bei den gängigsten Extraktionsapparaten im wesentlichen mit zwei Entstehungsarten zu tun. Der einfachste Fall ist die Bildung an Düsen oder Lochplatten mit kreisförmigen und vertikal angeordneten Öffnungen. Hier werden in Abhängigkeit vom Durchsatz drei Bereiche unterschieden, innerhalb dieser verschiedenartige Kräfte wirksam sind. Während sich bei kleinen Flüssigkeitsdurchsätzen ( $< 0,10$  m/s) periodisch gleich große Tropfen direkt an der Düsenöffnung bilden, führt eine Steigerung des Durchsatzes ( $0,10 - 1$  m/s) vorerst zur Ausbildung von Flüssigkeitsstrahlen, von deren Spitze sich Tropfen unterschiedlicher Größe ablösen und bei noch höheren Durchsätzen ( $> 1$  m/s) zerfällt die Flüssigkeit direkt an der Düsenkante in ungleichförmige Tropfen. Die Durchsätze für technisch interessante Vorgänge liegen an der oberen Grenze der periodischen Bildung und oft auch darüber. Bei sehr niedrigen Durchsätzen ist das Tropfenvolumen zum Zeitpunkt der Tropfenablösung allein eine Funktion der Stoffwerte, des Volumenstromes der zu dispergierenden Phase und des Düsendurchmessers. Es ist daher möglich, den Durchmesser bzw. die Oberfläche eines Einzeltropfens nach der Ablösung von der Düse oder Lochplatte, in Abhängigkeit der durch das System vorgegebenen Bedingungen, zu berechnen. Der Tropfendurchmesser nimmt dabei mit zunehmender Grenzflächenspannung, zunehmender Viskosität der kontinuierlichen Phase und größer werdenden Düsendurchmesser, sowie mit abnehmender Dichtedifferenz zu. Komplexer ist die Beschreibung der Tropfenbildung in Gasen, insbesondere dann, wenn zur Zerstäubung der Flüssigkeit rotierende Elemente eingesetzt werden [17].

### **2.2.4.2.3 Tropfenform:**

Im Gegensatz zu starren kugeligen Teilchen können sich Tropfen deformieren und Formschwingungen ausführen, wenn eine bestimmte Tropfengröße überschritten wird. Diese Deformationen und Schwingungen werden durch die am Tropfen angreifenden Kräfte ausgelöst und können schließlich zur Instabilität und zu Zerteilungsvorgängen führen. Zu den auf einen bewegten Tropfen einwirkenden Kräften zählen neben der Schwer- und Auftriebskraft auch die Trägheits- und Zähigkeitskräfte, sowie die an der Oberfläche angreifende Druckkraft aufgrund von Oberflächenspannungen. Aus diesen Kräften lassen sich dimensionslose Kennzahlen ableiten, mit Hilfe derer Aussagen zur Tropfenform und Tropfengeschwindigkeit, sowie zur Deformation und Stabilität der Tropfen gemacht werden können. Die dazu verwendeten Kennzahlen sind die Reynolds-Zahl  $Re$ , die Eötvös-Zahl  $Eo$  und die Morton-Zahl  $Mo$  (siehe Kapitel 2.2.3) sowie das dynamische Viskositätsverhältnis  $\kappa$  zwischen Tropfenphase und kontinuierlicher Phase [16].

Die wichtigsten Tropfenformen sind [16]:

- die Kugelform
- die Ellipsoidform
- die Kugelkalottenform und
- die Ellipsoidkalottenform.

Aussagen zur Deformation und Stabilität fluider Partikel sowie zu deren Aufstiegs- oder Sinkgeschwindigkeit können am besten aus folgendem Diagramm gemacht werden.

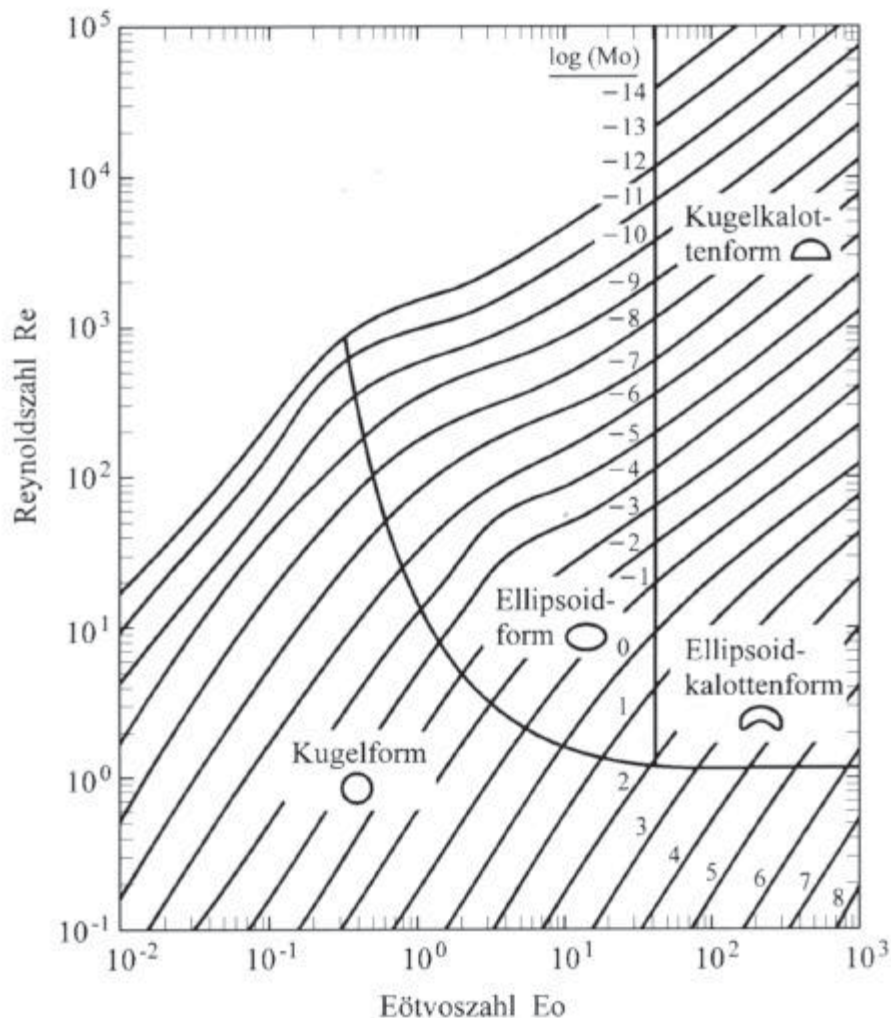


Abbildung 2.2.4.2.3: Abhängigkeit der Form fluider Partikel mit  $Re = f(Eo, Mo)$  [16]

Das Diagramm ist nicht für alle Viskositätsverhältnisse gültig, denn für frei fallende Tropfen in einem Fluid mit sehr niedriger Viskosität ( $\kappa > 0,5$ ) kann für größere Eötvos-Zahlen ( $Eo > 16$ ) kein stabiler Tropfen mehr existieren. Der Bereich  $Eo > 16$  ist daher nur für kleine Viskositätsverhältnisse anwendbar.

Kugelform stellt sich immer dann ein, wenn die Trägheitskräfte keine Rolle spielen, während sich ellipsoide Tropfen bei zunehmendem Einfluss der Trägheitskräfte bilden. Kugelkalotten- bzw. Ellipsoidkalottenformen entstehen nur bei sehr großen Tropfen die sich durch flüssige kontinuierliche Phasen bewegen und nur dann wenn  $\kappa < 0,5$  und  $Eo > 40$  ist.



### 2.2.4.2.4 Tropfenbewegung und Tropfengeschwindigkeit:

Die Tropfengeschwindigkeit hat einen großen Einfluss auf den Hold-up in der Kolonne und auf die Stoffaustauschzeit und beeinflusst daher auch den Stoffdurchgangskoeffizienten. Im allgemeinen wird die Tropfengeschwindigkeit in einer ruhenden, unendlich ausgedehnten kontinuierlichen Phase durch die stationäre Tropfenendgeschwindigkeit beschrieben. Dieser aus dem Kräftegleichgewicht abgeleitete Ansatz ist für Tropfen jedoch nur im Bereich sehr kleiner Reynolds-Zahlen und unter der Voraussetzung, dass sich der Tropfen wie eine starre Kugel verhält, anwendbar. Da Tropfen in der Regel nicht aus reiner Flüssigkeit bestehen und bei größeren Durchmessern von der Kugelform abweichen und Formschwingungen ausführen, können für die Tropfengeschwindigkeit oftmals nur empirische Korrelationen angegeben werden [16].

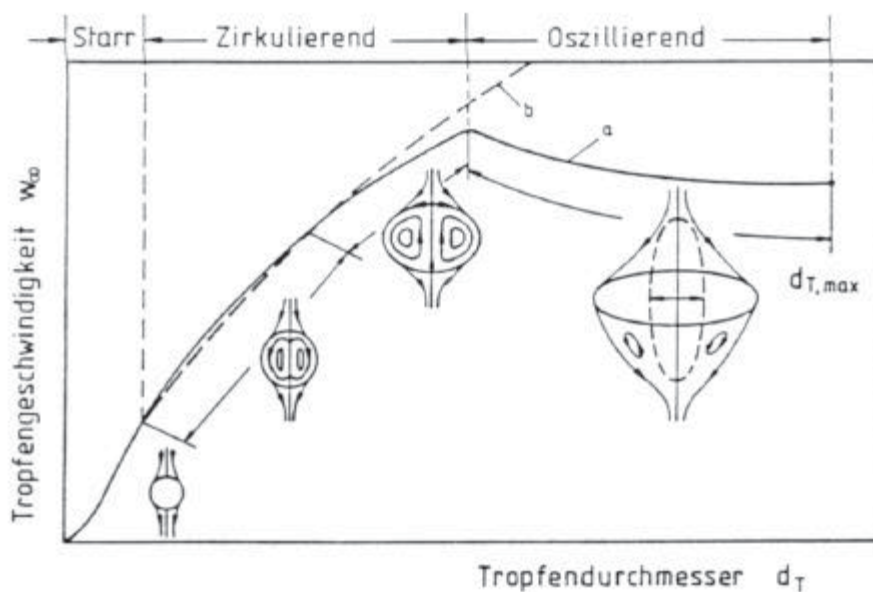


Abbildung 2.2.4.2.4: Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers [7]  
a) Tropfen      b) Kugel

#### D) Feste Partikel und starre Tropfen mit Kugelform:

Bei Annahme eines festen kugelförmigen Teilchens und unter der Voraussetzung, dass sich die Teilchen gegenseitig nicht beeinflussen, ergibt sich die stationäre Endgeschwindigkeit aus der Kräftebilanz von Gewichtskraft  $F_G$ , Auftriebskraft  $F_A$  und Widerstandskraft  $F_W$  [20].

Die Kräftebilanz eines aufsteigenden Teilchens lautet:

$$F_G - F_A + F_W = 0 \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.a})$$

$$\frac{d_p^3 * \pi}{6} * \rho_p * g - \frac{d_p^3 * \pi}{6} * \rho_F * g + c_w * A_p * \frac{\rho_p}{2} * w_A^2 = 0 \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.b})$$

Man erhält für die stationäre Endgeschwindigkeit eines starren kugelförmigen Teilchens:

$$w_A = \sqrt{\frac{4 * d_p * (\rho_F - \rho_P) * g}{3 * c_W * \rho_F}} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.c})$$

Diese Gleichung kann umgeformt werden zu:

$$c_W * w_A^2 = \frac{4 * d_p * (\rho_F - \rho_P) * g}{3 * \rho_F} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.d})$$

Unter Verwendung der Reynolds-Zahl  $Re$  und der Archimedes-Zahl  $Ar$  (siehe Kapitel 2.2.3) erhält man:

$$c_W * Re^2 = \frac{4}{3} * Ar \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.e})$$

Der in der Gleichung vorkommende Widerstandsbeiwert  $c_W$  ist eine Funktion der Reynolds-Zahl, da er von den Strömungsverhältnissen abhängig ist. Entsprechend den Grenzwerten für die einzelnen Strömungsbereiche hinsichtlich der Reynolds-Zahl  $Re$  unterscheidet man bezüglich der Archimedes-Zahl  $Ar$  folgendermaßen [20]:

a) laminarer Bereich:  $Ar \leq 9$

$$Re = \frac{Ar}{18} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.f})$$

b) Übergangsbereich:  $9 < Ar < 82500$

$$Re = \left( \frac{Ar}{13,9} \right)^{0,714} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.g})$$

c) turbulenter Bereich:  $Ar \geq 82500$

$$Re = 1,74 * \sqrt{Ar} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.h})$$

Die stationäre Endgeschwindigkeit eines starren kugelförmigen Teilchens kann somit unmittelbar aus der über die Archimedes-Zahl ermittelten Reynolds-Zahl berechnet werden:

$$w_A = \frac{Re * \eta_F}{d_p * \rho_F} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.i})$$

## II) Zirkulierende und oszillierende Tropfen:

Die folgenden Ausführungen sind den Dissertationen von *Wagner* [6] u. *Qi* [7] entnommen.

Für größere Tropfen, die sich von der starren Kugel dadurch unterscheiden, dass sich ihre Oberfläche und ihr Inneres durch die Einwirkung der Reibungskräfte bewegen und sich daher ihre Gestalt verformt, wird der Widerstandsbeiwert  $\alpha_w$  zusätzlich von der Grenzflächenspannung des Systems mitbestimmt. Die für starre Kugeln verwendeten Grenzen für die einzelnen Strömungsbereiche sind daher hier nicht anwendbar und es werden für die Berechnung der Tropfengeschwindigkeit vor allem empirische Ansätze verwendet. Diese Ansätze wurden meist anhand von Messdaten aus Untersuchungen an verschiedenen Stoffsystemen korreliert und sind häufig in dimensionsloser Form dargestellt. Bei den meisten Ansätzen wird als dimensionslose Kennzahl die Reynolds-Zahl für freie Einzeltröpfchen  $Re_\infty$  angegeben. Die Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit berechnet sich daraus zu:

$$w_{A,\infty} = \frac{Re_\infty * \eta_F}{d_p * \rho_F} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.j})$$

In sämtlichen Ansätzen ist  $K_f$  eine modifizierte Flüssigkeitskennzahl, für die gilt [7]:

$$K_f = \frac{1}{Mo} = \frac{\sigma^3 * \rho_F^2}{\eta_F^4 * g * \Delta\rho} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.k})$$

*Hu u. Kintner* [21] haben aufgrund von gemessenen Einzeltröpfchenendgeschwindigkeiten an neun Stoffsystemen Ansätze für den zirkulierenden und oszillierenden Tropfen angegeben, welche in der von *Pilhofer* [22] vorgeschlagenen dimensionslosen Form folgendermaßen lauten:

Für den Bereich zirkulierender Tropfen:

$$1,83 * K_f^{0,275} \leq Ar \leq 391 * K_f^{0,275} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.l})$$

$$Re_\infty = K_f^{0,15} * (Ar^{0,523} * K_f^{-0,144} - 0,75) \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.m})$$

Für den Bereich oszillierender Tropfen:

$$391 * K_f^{0,275} \leq Ar \leq 1,31 * 10^4 * K_f^{0,275} \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.n})$$

$$Re_\infty = K_f^{0,15} * (4,178 * Ar^{0,281} * K_f^{-0,0733} - 0,75) \quad (\text{Gl. 2.2.4.2.4.o})$$

Klee u. Treybal [23] haben anhand von Messdaten aus den Untersuchungen an elf Stoffsystemen weitere Ansätze zur Berechnung der Tropfengeschwindigkeit korreliert. Diese Ansätze lauten in der von Hirschmann [24] angegebenen dimensionslosen Form:

Für den Bereich  $Ar \leq 96,4 * K_f^{0,277}$ :

$$Re_\infty = 0,735 * Ar^{0,568} * K_f^{-0,00624} \quad (Gl. 2.2.4.2.4.p)$$

Für den Bereich  $Ar > 96,4 * K_f^{0,277}$ :

$$Re_\infty = 2,116 * Ar^{0,3365} * K_f^{0,0578} \quad (Gl. 2.2.4.2.4.q)$$

Der Ansatz von Mersmann [25] ermöglicht eine einheitliche Darstellung der Tropfengeschwindigkeit für den gesamten Bereich von  $Re_\infty > 1$ :

$$Re_\infty = \frac{1}{\frac{0,645}{Ar^{\frac{1}{3}} * K_f^{\frac{1}{12}}} + \frac{15}{Ar^{\frac{11}{12}} * K_{HR}}} \quad (Gl. 2.2.4.2.4.r)$$

Hierin ist  $K_{HR}$  der sogenannte Hadamard-Rybczynski-Faktor [26], welcher das sich im Inneren des Tropfens ausbildende torusförmige Stromlinienprofil, das durch die Bewegung der Phasengrenze hervorgerufen wird, berücksichtigt.

$$K_{HR} = \frac{1 + \frac{\eta_P}{\eta_F}}{\frac{2}{3} + \frac{\eta_P}{\eta_F}} \quad (Gl. 2.2.4.2.4.s)$$

Als Grenzfall für oszillierende Tropfen ergibt sich:

$$Re_\infty = 1,55 * K_f^{\frac{1}{12}} * Ar^{\frac{1}{3}} \quad (Gl. 2.2.4.2.4.t)$$

Aufgrund der großen Anzahl an Gleichungen zur Bewegung von Einzeltropfen und der zum Teil widersprüchlichen Gewichtung der verschiedenen Einflussparameter bei den einzelnen Modellen, ist die Bewertung der Beziehungen nur anhand von Messdaten möglich. Im Bereich starrer bis zirkulierender Tropfen sind meist kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen vorhanden, wobei sich im Gegensatz dazu die verschiedenen Modelle für den oszillierenden Bereich erheblich unterscheiden.

### **2.2.4.3 Berechnungsmodelle für den Stoffaustausch am Einzeltropfen:**

#### **2.2.4.3.1 Allgemeine Berechnungsgrundlagen:**

Beim Stoffaustausch am Einzeltropfen unterscheidet man zwischen [17]:

- I) Stofftransport von der kontinuierlichen Phase in den Tropfen und
- II) Stofftransport vom Tropfen in die kontinuierliche Phase.

##### ad I) Stofftransport vom Kontinuum in den Tropfen:

Der Stofftransport in die disperse Phase ist allgemein gesehen ein instationärer Vorgang, jedoch ergaben theoretische Untersuchungen des instationären Stofftransportes, dass in einem weiten Bereich von  $Re \cdot Sc$  der Stoffübergangskoeffizient weitgehend unabhängig von der Zeit ist. Innerhalb dieser Bereiche überwiegt der konvektive Stofftransport und die zeitabhängige Diffusion ist vernachlässigbar klein. Die Konvektion kann dabei sowohl durch innere Zirkulation, durch Oszillation oder auch durch beide gemeinsam hervorgerufen werden [17], [18].

##### ad II) Stofftransport vom Tropfen in das Kontinuum:

Beim Stofftransport vom Tropfen in die kontinuierliche Phase gelten prinzipiell die selben Überlegungen wie beim Stofftransport vom Kontinuum in den Tropfen. Im Fall eines Einzeltropfens ist im allgemeinen nicht mit einer Konzentrationserhöhung der Stoffaustauschkomponente in der kontinuierlichen Phase zu rechnen. Der Aufbau eines zeitabhängigen Konzentrationsgradienten kann durch eine Vergrößerung des konvektiven Stofftransportes, durch Erhöhung der Turbulenz, verhindert werden. Unter diesen Voraussetzungen erfolgt der Stoffaustausch weitgehend stationär [17].

Die theoretische Behandlung des Stoffdurchganges durch die Grenzfläche von Tropfen umfasst die Beschreibung des Konzentrationsfeldes im Inneren und in der Umgebung des Tropfens. Mit dieser Beschreibung werden die Grundlagen für die Berechnung der örtlichen und über die Partikeloberfläche gemittelten Stoffdurchgangskoeffizienten für die kontinuierliche und disperse Phase geschaffen. Beschränkt man sich auf binäre Systeme, dann ist in beiden Phasen von der allgemeinen Differentialgleichung für den Stofftransport auszugehen [16]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(c_i * \vec{v}) = D_i * \text{div grad } c_i \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.a})$$

Da das Konzentrationsfeld von der Kontaktzeit zwischen der dispersen Tropfenphase und der kontinuierlichen Phase abhängig ist, ist nur für die beiden Grenzfälle der kurzen und der langen Kontaktzeit eine theoretische Berechnung der Stoffdurchgangszahlen möglich [15].

Der sich bei den beiden Fällen einstellende Konzentrationsverlauf im Tropfen und in der kontinuierlichen Phase ist in der nächsten Abbildung dargestellt.

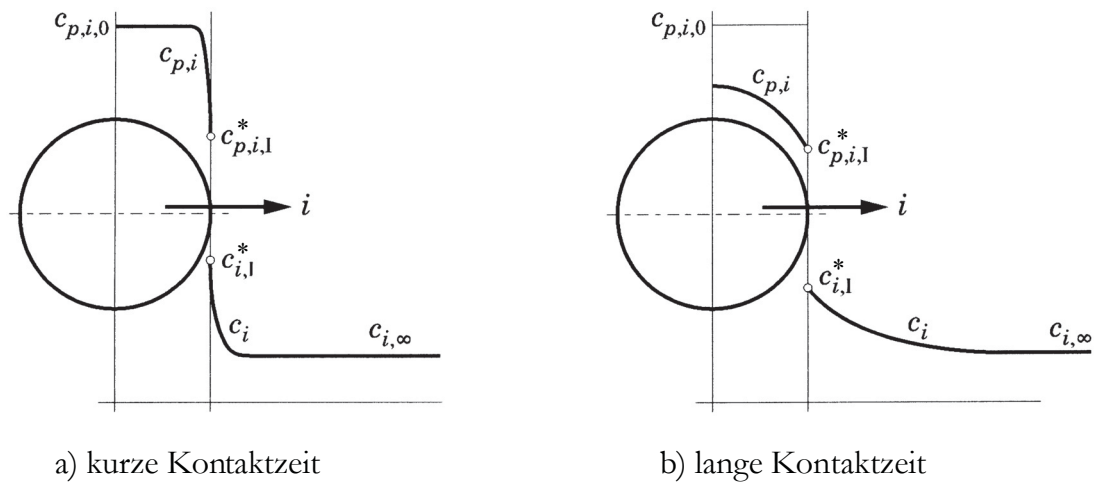


Abbildung 2.2.4.3.1: Konzentrationsverlauf im Tropfen und in der kontinuierlichen Phase [16]

Im Falle der kurzen Kontaktzeit treten an der Phasengrenze steile Gradienten auf und die Konzentrationsänderungen beschränken sich auf einen schmalen Bereich in der Nähe der Partikeloberfläche. Besteht hingegen ein langer Kontakt zwischen disperser und kontinuierlicher Phase, so erstreckt sich der Konzentrationsgradient über den gesamten Tropfen. Die Konzentrationsänderung hat dabei im Tropfen das gesamte Volumen erfasst und die Konzentration weicht daher an jeder Stelle von der Anfangskonzentration ab. Das Konzentrationsprofil ändert sich bei fortwährendem Kontakt nur mehr gering und in seinem Verlauf ähnlich. Das gleiche Bild ist auch in der kontinuierlichen Phase zu beobachten. Die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten kann im Falle der kurzen Kontaktzeit über die Penetrationstheorie erfolgen [16].

Allgemein wird zur Berechnung der örtlichen Stoffstromdichte in den einzelnen Phasen vom Fickschen Gesetz ausgegangen [17]:

$$\dot{n}_{p,i} = -D_{p,i} * \left. \frac{\partial c_{p,i}}{\partial r} \right|_I \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.b})$$

$$\dot{n}_i = -D_i * \left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_I \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.c})$$

Über das Newtonsche Gesetz erhält man für die örtliche Stoffstromdichte [17]:

$$\dot{n}_{p,i} = \beta_{p,i} * (c_{p,i,0} - c_{p,i,l}^*) \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.d})$$

$$\dot{n}_i = \beta_i * (c_{i,l}^* - c_{i,\infty}) \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.e})$$

Aus der Ähnlichkeitstheorie erhält man für die Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta_{p,i} = \frac{Sh_p * D_{p,i}}{d_p} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.f})$$

$$\beta_i = \frac{Sh * D_i}{d_p} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.g})$$

Wie bereits erwähnt wurde, kann die Konzentrationsverteilung in einer Phase nur dann als konstant angenommen werden, wenn der Widerstand in dieser Phase gegenüber jenem in der zweiten Phase sehr klein ist. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion liegt der Stoffübergangswiderstand in den meisten Fällen in der Tropfenphase, was auf geringe Strömungsgeschwindigkeiten und eine relativ dicke Konzentrationsgrenzschicht auf der Tropfeninnenseite zurückzuführen ist. Für Tropfen mit höherer Viskosität wird dies durch niedrige Diffusionskoeffizienten und eine stark gedämpfte Zirkulationsströmung im Inneren des Tropfens verstärkt. In erster Näherung kann daher der Stoffübergangswiderstand in der kontinuierlichen Phase unberücksichtigt bleiben. Diese vereinfachende Annahme kann jedoch nicht immer gemacht werden, da eine theoretische Vorhersage der Transportwiderstände in den beiden Phasen aufgrund der Komplexität der Strömungsvorgänge im und um den Tropfen nicht immer durchführbar ist. Der Stoffübergangswiderstand in der Dispersphase hängt wesentlich von der Vermischung des Tropfeninneren und somit davon ab, ob sich der Tropfen starr, zirkulierend oder oszillierend verhält.

Allgemein berechnet sich der Stoffdurchgangskoeffizient folgendermaßen [9]:

$$\frac{1}{k_{d,m}} = \frac{1}{\beta_d} + \frac{m}{\beta_c} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.1.h})$$

Zur Darstellung des Stofftransportes in der Extraktion stehen daher oftmals nur empirische Gleichungen in Form von Sherwood-Beziehungen zur Verfügung, welche aus Versuchen an Einzeltropfen ermittelt wurden.

Der Stoffaustausch am Einzeltropfen kann des weiteren grundsätzlich in drei Abschnitte unterteilt werden [7]:

- ① Stoffaustausch während der Tropfenbildung
- ② Stoffaustausch während der Tropfenbewegung und
- ③ Stoffaustausch während der Tropfenkoaleszenz.

### 2.2.4.3.2 Berechnungsansätze für den Stoffaustausch während der Tropfenbildung:

Die Tropfenbildung beginnt mit dem Zeitpunkt, an dem die disperse Phase aus der Düse austritt und ist abgeschlossen, sobald sich der gebildete Tropfen von der Düse ablöst und in der kontinuierlichen Phase aufsteigt. Bei kurzer Tropfenbildungszeit ist der Stoffaustausch während der Tropfenbildung durch die unvollständig entwickelte Zirkulation im Tropfen gekennzeichnet. Da der Stofftransport bei kurzen Bildungszeiten nur innerhalb einer dünnen Grenzschicht stattfindet, nehmen viele Autoren vereinfachend an, dass die Diffusion in einer ebenen Phasengrenzschicht erfolgt. Zur Berechnung des Stoffaustausches muss die Tropfenoberfläche als Funktion der Tropfenbildungszeit und das jeweilige Alter der Oberfläche bekannt sein [7].

Zur Beschreibung des Stoffaustausches während der Tropfenbildung haben einige Autoren Ansätze auf der Grundlage unterschiedlicher Austauschmechanismen angegeben, die *Popovich* [27] zu einer Gleichung zusammenfasst:

$$\dot{N}_i(t) = K * \rho_d * (c_{i,l}^* - c_{i,0}) * (D_d * \pi)^{0,5} * d_p^2 * t_B^{-\frac{2}{3}} * t^{\frac{1}{6}} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.2.a})$$

Hierin ist  $d_p$  der Tropfendurchmesser nach Ablauf der Bildungszeit  $t_B$ ,  $D_d$  der Diffusionskoeffizient der dispersen Phase,  $c_{i,0}$  die Anfangskonzentration des Stoffes  $i$  im Tropfen und  $c_{i,l}^*$  die Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze. Für die verschiedenen Austauschmechanismen liegen die Werte der Konstanten  $K$  zwischen 1 und 4. Diese Gleichung gilt jedoch nur für kleine Tropfenbildungszeiten und eher geringe Austauschgrade [7].

Zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten bei der Tropfenbildung verwendeten *Garner u. Skelland* [26] eine Versuchsapparatur mit Hilfe derer sie einen Tropfen innerhalb und einen außerhalb einer kontinuierlichen Phase bilden konnten. Nach der Bildung durchliefen beide Tropfen eine mit kontinuierlicher Phase gefüllte Säule und wurden am Ende dieser aufgefangen und bezüglich ihrer Konzentration analysiert. Da ein Tropfen in der kontinuierlichen Phase gebildet wurde, ergab sich am Ende der Säule eine Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Tropfen. Anhand dieser Konzentrationsdifferenz lässt sich auf die Anzahl der Mole ( $\Delta n_B$ ), die während der Tropfenbildungszeit ( $t_B$ ) in die kontinuierliche Phase übergegangen sind, zurückrechnen. Unter Verwendung eines logarithmischen Konzentrationsgefälles ( $\Delta c_m$ ) berechnet sich der mittlere Stoffübergangskoeffizient für die Tropfenbildung zu:

$$\beta_{d,B} = \frac{\Delta n_B}{A_B * t_B * \Delta c_m} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.2.b})$$

Hierin ist  $A_B$  die mittlere Fläche bei der Tropfenbildung, für die gilt:

$$A_B = \frac{3}{5} * \sqrt[3]{36 * \pi * \left(\frac{dV}{dt}\right)^2 * t_B^2} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.2.c})$$



### 2.2.4.3.3 Berechnungsansätze für den Stoffaustausch während der Tropfenbewegung:

Beim Stoffaustausch während der Tropfenbewegung sind zwei Bereiche zu unterscheiden [7]:

- ① Stoffaustausch während der Tropfenbeschleunigung und
- ② Stoffaustausch während der stationären Tropfenbewegung.

Zur experimentellen Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten von Einzeltropfen während der Tropfenbewegung werden in der Regel sogenannte Tropfensäulen verwendet. In diesen bewegen sich die Tropfen durch eine kontinuierliche Phase und es kommt während dieser Tropfenbewegung zum Stoffaustausch. Während viele experimentelle Arbeiten über den Stoffaustausch bei stationärer Tropfenbewegung vorhanden sind, gibt es für die Berechnung des Stoffaustausches während der Tropfenbeschleunigung nur sehr wenige Modelle. Die bekannten Beziehungen sind meistens empirischer oder halbempirischer Natur, weil für eine theoretische Beschreibung des Stoffaustausches eine mathematische Beschreibung der Hydrodynamik notwendig ist, diese aber nur für sehr kleine Reynoldszahlen vorhanden ist [7].

Ein einfaches Berechnungsmodell für den auf die Dispersphase bezogenen mittleren Stoffübergangskoeffizienten während des stationären Tropfenanstieges zeigten *Schumann u. Strobel* [29] im Jahre 1970 unter Anwendung der allgemeinen Stoffaustauschgleichung:

$$\dot{n}_i = \frac{d\dot{N}_i}{dA} = \frac{V_d * \frac{dc_{i,d}}{dt}}{dA} = \beta_d * (c_{i,d} - c_{i,d,I}^*) \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.3.a})$$

Hierin ist  $V_d$  das Tropfenvolumen,  $c_{i,d}$  die mittlere Konzentration des Stoffes  $i$  im Tropfen und  $c_{i,d,I}^*$  die Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze. Bei Annahme einer Kugelform des Tropfens erhält man daraus:

$$\beta_d = \frac{d_p}{6 * \Delta t} * \int_{c_{i,d}}^{c_{i,d,0}} \frac{dc_{i,d}}{c_{i,d} - c_{i,d,I}^*} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.3.b})$$

Durch Abschätzung einer mittleren Triebkraft  $\Delta c_m$  erhält man:

$$\beta_d = \frac{d_p}{6 * \Delta t} * \frac{c_{i,d,0} - c_{i,d}}{\Delta c_m} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.3.c})$$

Für den Fall, eines logarithmischen Mittelwertes für  $\Delta c_m$  gilt:

$$\beta_d = \frac{d_p}{6 * \Delta t} * \ln \frac{c_{i,d,0} - c_{i,d,I}^*}{c_{i,d} - c_{i,d,I}^*} \quad (\text{Gl. 2.2.4.3.3.d})$$

Wie bereits erwähnt wurde, hängt der Stoffübergangswiderstand in der Dispersphase im wesentlichen davon ab, ob sich der Tropfen starr, zirkulierend oder oszillierend verhält. Zur Berechnung des mittleren Stoffübergangskoeffizienten stehen dazu eine Vielzahl empirischer und halbempirischer Korrelationen zur Verfügung. In diesen wird meist die mittlere Sherwood-Zahl  $Sh$  in Abhängigkeit der Fourier-Zahl  $Fo$  oder in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl  $Re$  und der Schmidt-Zahl  $Sc$  als Maß für den Stoffübergangskoeffizienten angegeben.

Die nachfolgenden Ausführungen und Beziehungen für die Sherwood-Zahl stammen im wesentlichen aus der Dissertation von *Ingo Wagner* [6] aus dem Jahre 1999.

Für starre Tropfen wird von *Newman* [30] im Jahre 1931 eine theoretische Beziehung zur Berechnung der Diffusionsvorgänge in Platten, Kugeln und Zylindern entwickelt. Die Beziehung zeigt, dass diffusionslimitierte Transportvorgänge eine starke Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Zeit aufweisen und dass dabei Strömungsvorgänge auf den Stoffübergangswiderstand der Tropfenphase keinen Einfluss haben. Die momentane Sherwood-Zahl berechnet sich unter Vernachlässigung des Transportwiderstandes in der kontinuierlichen Phase zu:

$$Sh_d = \frac{2 * \pi^2}{3} * \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 * \pi^2 * Fo_d}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} * e^{-n^2 * \pi^2 * Fo_d}} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.e)$$

Die Fourier-Zahl  $Fo_d$  stellt dabei die dimensionslose Kontaktzeit für den Stoffaustausch dar:

$$Fo_d = \frac{4 * D_d * t}{d_p^2} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.f)$$

Von vielen Autoren wird übereinstimmend festgestellt, dass für Tropfen die Gleichung von *Newman* [30] deutlich zu geringe Stoffübergangsraten liefert. Als Konsequenz daraus wird erstmals von *Calderbank u. Korchinski* [31] im Jahre 1956 ein Verstärkungsfaktor  $R$  auf den molekularen Diffusionskoeffizienten aufgeschlagen, welcher den verbesserten Stoffübergang in Tropfen gegenüber von starren Kugel berücksichtigt:

$$D_{d,E} = R * D_d \quad (Gl. 2.2.4.3.3.g)$$

Für die mittlere Sherwood-Zahl gibt *Wagner* [6], mit Hinweis auf die VDI-Reihe 1994, für das nicht explizit berechenbare Modell der starren Kugel eine Näherungslösung an:

$$Sh_d = 2 * \sqrt{\left(\frac{\pi^2}{3}\right) - 0,2^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{\pi * Fo_d}} + 0,2\right)^2} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.h)$$

Um die durch die Zirkulationsströmung hervorgerufene Vermischung im Tropfeninneren zu berücksichtigen, geben *Kronig u. Brinke* [32] im Jahre 1950 eine theoretische Gleichung für den Stoffübergang an zirkulierenden Tropfen an:

$$Sh_d = \frac{32}{3} * \frac{\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 * \lambda_n^2 * e^{-16 * \lambda_n * Fo_d}}{\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 * e^{-16 * \lambda_n * Fo_d}} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.i)$$

*Clift* [33] stellt 1978 fest, dass die Beziehung von *Kronig u. Brinke* [32] einem Wert für den Verstärkungsfaktor R von 2,5 entspricht und geben dafür eine Näherungslösung an:

$$Sh_d = -\frac{2}{3 * Fo_d} * \ln \left( 1 - 6 * \sqrt{\frac{2,5 * Fo_d}{\pi}} \right) \quad (Gl. 2.2.4.3.3.j)$$

Ein eigenes Modell für oszillierende Tropfen wurde im Jahre 1957 von *Handlos u. Baron* [34] entwickelt. Unter der Annahme, dass die Oszillation des Tropfens genauso wie das Strömungsprofil im Tropfen berücksichtigt werden muß, kombinieren sie tangentialer Zirkulationsbewegung mit einer radialen Zufallsbewegung aufgrund von Oszillation. Als erste Näherung der exakten Lösung geben sie für  $Re_p > 1000$  folgende Beziehung für den auf die disperse Phase bezogenen Stoffübergangskoeffizienten an:

$$\beta_d = 0,00375 * w_{A,\infty} * \frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.k)$$

*Rozen u. Bezzubova* [35] untersuchten im Jahre 1968 den Stoffübergang für kugelförmige und abgeflachte Tropfen anhand von neun unterschiedlichen Stoffsystemen und zeigten, dass der Stoffübergangskoeffizient für beide Strömungszustände jeweils nahezu unabhängig vom Partikeldurchmesser ist. Im Übergangsbereich zwischen beiden Strömungsformen liegt jedoch ein starker Anstieg des Stoffübergangskoeffizienten vor. Für den Bereich von  $10 < Re_p < 1000$  und  $100 < Sc_d < 1000000$  geben sie folgende empirische Gleichungen an:

Formstabile Tropfen:

$$Sh_d = 1,15 * 10^{-2} * K_f^{0,3} * Sc_d^{0,5} * \left( 1 + \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-0,5} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.l)$$

Deformierte Tropfen:

$$Sh_d = 1,15 * 10^{-3} * K_f^{0,45} * Sc_d^{0,5} * \left( 1 + \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-0,5} \quad (Gl. 2.2.4.3.3.m)$$

### 2.2.4.3.4 Berechnungsansätze für den Stoffaustausch während der Tropfenkoaleszenz:

Über den Einfluß der Koaleszenz auf den Stoffaustausch existieren nur wenige Untersuchungen, weil die Stoffaustauschgeschwindigkeit während des Koaleszenzvorganges in industriellen Extraktoren relativ klein ist und sich vergleichsweise komplizierte Konzentrationsprofile während der Koaleszenz einstellen [7], [36].

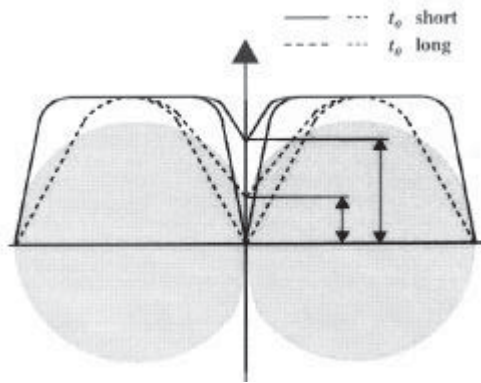


Abbildung 2.2.4.3.4: Konzentrationsprofil während der Koaleszenz [36]

Skelland u. Minbas [35] haben den Stoffaustausch während der Koaleszenz für drei Stoffsysteme gemessen und die folgende Korrelation angegeben:

$$k_{d,K} = 0,1727 * \frac{d_p}{t_K} * \left( \frac{\eta_d}{\rho_d * D_d} \right)^{-1,115} * \left( \frac{\Delta\rho * g * d_p^2}{\sigma} \right)^{1,302} * \left( \frac{u_c^2 * t_K}{D_d} \right)^{0,146}$$

(Gl. 2.2.4.3.3.a)

Will man die Stoffdurchgangskoeffizienten, die von verschiedenen Arbeitsgruppen gefunden wurden, miteinander oder mit eigenen Versuchsergebnissen vergleichen, so ist zu berücksichtigen, dass einerseits eine große Anzahl verschiedener Experimentalmethoden Verwendung finden und andererseits unterschiedliche Auswertemethoden angewendet werden.

Weitere Berechnungsmodelle sind in den Dissertationen von Wagner [6] u. Qi [7] enthalten.

## **2.3 EINFÜHRUNG IN DIE FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE:**

### **2.3.1 Optische und quantenmechanische Grundlagen:**

Zum besseren Verständnis der Absorptions- und Fluoreszenzemissionsmechanismen sind nachfolgend einige wichtige Grundlagen der Quantenmechanik und vor allem der Natur des Lichtes erläutert.

#### Die Natur des Lichtes:

Licht ist elektromagnetische Strahlung und besitzt sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter. Man bezeichnet dieses Phänomen als Welle-Teilchen-Dualismus des Lichtes. Das heißt, dass Licht als elektromagnetische Strahlung gleichzeitig Welle und Teilchen ist. Man kann sich somit Licht sowohl als Welle als auch als Strom von Teilchen vorstellen, den beide Beschreibungen sind je nach Fragestellung richtig. Mit Hilfe der Wellentheorie wird die Ausbreitung, die Beugung, die Interferenz und die Polarisation des Lichtes beschrieben und mit Hilfe der Teilchentheorie die Wechselwirkung des Lichtes mit Materie, wie Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung [38].

Bei elektromagnetischer Strahlung handelt es sich um Transversalwellen, bestehend aus einem elektrischen und einem magnetischen Feld, deren Amplituden oszillieren. Die Schwingungen des elektrischen und des magnetischen Feldes stehen senkrecht aufeinander und auch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle.

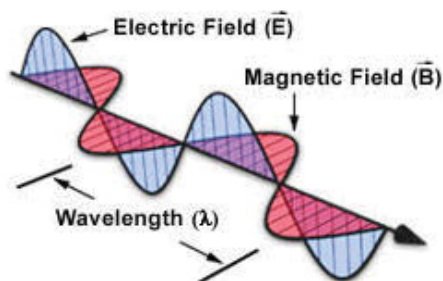


Abbildung 2.3.1.a: Elektromagnetische Welle [39]

Elektromagnetische Strahlung tritt in Form von Radiowellen, Mikrowellen, Infrarotstrahlung, Licht, Röntgenstrahlung oder auch Gammastrahlung auf. Die verschiedenen Arten der elektromagnetischen Strahlung unterscheiden sich dabei nur durch ihre Frequenz  $\nu$  bzw. Wellenlänge  $\lambda$ , die über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  in Zusammenhang stehen [38]:

$$c = \nu * \lambda \quad (\text{Gl. 2.3.1.a})$$

Bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 700 nm ist das Licht für das menschliche Auge beobachtbar und dieser Bereich wird daher sichtbarer Spektralbereich genannt. Nach unten hin wird der sichtbare Spektralbereich durch den ultravioletten Bereich (UV) und nach oben hin durch den infraroten Bereich (IR) begrenzt.

Die Farben rot, grün und blau werden als Grundfarben des sichtbaren Lichtes bezeichnet, denn durch richtiges Mischen dieser drei Farben können sämtliche anderen Farben hergestellt werden. Mischt man die drei Grundfarben im gleichen Verhältnis entsteht weißes Licht.

### Wechselwirkung zwischen Licht und Materie:

Atome und Moleküle existieren in diskreten Energiezuständen, wobei zwischen diesen Zuständen Übergänge durch Aufnahme oder Abgabe von Energie möglich sind. So ändert sich zum Beispiel bei der Absorption von Licht durch ein Molekül die Verteilung der elektrischen Ladung innerhalb des Moleküls und das Molekül wird vom Grundzustand (Zustand niedrigster Energie) in einen angeregten Zustand (Zustand höherer Energie) versetzt. Umgekehrt kann ein Atom oder Molekül von einem angeregten Zustand wieder in einen energetisch tieferen Zustand (meist Grundzustand) übergehen, wobei der Übergang dabei auf drei verschiedene Arten erfolgen kann [40]:

- ① strahlungsloser Übergang
- ② Lichtemission = Lumineszenz
- ③ photochemische Reaktion.

Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht den Übergang in einem Molekül von einem Energiezustand in einen anderen (Absorption und Emission).

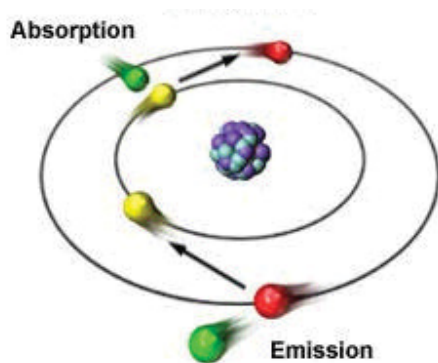


Abbildung 2.3.1.b: Schema eines optischen Übergangs in einem Molekül [39]

Den Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz  $\Delta E$  der beiden Zustände und der Frequenz  $\nu$  bzw. der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes beschreibt die sogenannte Bohrsche Beziehung [38]:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2.3.1.b})$$

Hierin ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ).

### 2.3.2 Übersicht über die spektroskopischen Analysemethoden:

Aufgrund der zuvor erläuterten Phänomene kann elektromagnetische Strahlung unterschiedlichster Wellenlänge und damit auch Energieinhaltes zur Untersuchung verschiedener Aspekte von Materie benutzt werden. Die meisten spektroskopischen Untersuchungen befassen sich dabei mit der Charakterisierung von Atomen, Ionen, Radikalen und Molekülen durch Aufnahme und Auswertung ihrer Absorptions- und Emissionsspektren. Spektroskopische Verfahren sind zweidimensionale Analysemethoden, denn sie liefern von einer Substanz für jede Anregungswellenlänge den dazugehörigen Intensitätswert der Absorption bzw. Emission. Es sind daher gleichzeitig sowohl qualitative als auch quantitative Ergebnisse erzielbar [40].

#### a) Qualitative Analyse:

Substanzen unterscheiden sich in ihrem atomaren, räumlichen und elektronischen Aufbau und reagieren daher unterschiedlich auf Lichtanregung und liefern dadurch ein für sie charakteristisches Absorptions- bzw. Emissionsspektrum. Durch Aufnahme des Absorptions- bzw. Emissionsspektrum und Vergleich mit den Spektren bekannter Substanzen kann man somit auf die unbekannte Substanz schließen.

#### b) Quantitative Analyse:

Neben der Absorptions- bzw. Emissionswellenlänge ist die Absorptions- bzw. Emissionsintensität der zweite wichtige Parameter den spektroskopische Untersuchungen liefern. Grundlage für quantitative Analysen ist das Lambert-Beersche Gesetz, aus dem sich die Konzentration  $c_L$  der Substanz durch Messung der Extinktion  $E$  bestimmen lässt [41]:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c_L * d \quad (\text{Gl. 2.3.2})$$

Die wichtigsten spektroskopischen Analysemethoden sind [40]:

- ⇒ UV/VIS-Spektroskopie
- ⇒ Mikrowellenspektroskopie (MWS)
- ⇒ IR-Spektroskopie (MIR, NIR)
- ⇒ Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
- ⇒ Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS)
- ⇒ Atomspektrometrie mit Plasma (ICP)
- ⇒ Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (NMR)
- ⇒ Massenspektroskopie (MS)
- ⇒ Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und
- ⇒ Fluorimetrie (LIF).

### **2.3.3 Die Fluorimetrie - Fluoreszenzspektroskopie - Spektrofluorimetrie:**

Mit dem Begriff Fluorimetrie werden die qualitativen und quantitativen Methoden der Fluoreszenzspektroskopie und der Fluoreszenzanalyse zusammengefasst. Der dabei für analytische Untersuchungen wichtige Spektralbereich ist der ultraviolette und der sichtbare Bereich des Lichtes (etwa zwischen 200 nm und 800 nm). Die Absorption von Licht in diesem Wellenlängenbereich bewirkt eine Anhebung der äußeren Elektronen des Atoms oder Moleküls auf ein höheres, angeregtes Energieniveau. Die dadurch zugeführte Energie geben die Atome oder Moleküle zeitversetzt wieder ab, wobei die Energieabgabe auf verschiedene Arten erfolgen kann [41]:

- strahlungslose Deaktivierung
- Zersetzung
- Reaktion
- Lumineszenz (aussenden von Licht).

Die Fluorimetrie gehört zu den Methoden der Emissionsspektroskopie und kann sowohl zur Identifizierung von Substanzen durch Aufnahme des Emissionsspektrums (qualitative Analyse) als auch zur Bestimmung der Konzentration von Verbindungen in Lösungen durch Bestimmung der Emissionsintensität (quantitative Analyse) herangezogen werden. Sie zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und einen großen Linearitätsbereich aus, wodurch in der Praxis Nachweisgrenzen von bis zu  $10^{-12}$  mol erreicht werden. Weiters arbeitet sie zerstörungsfrei und man benötigt nur kleine Substanzmengen [40].

#### **2.3.3.1 Grundlagen der Lumineszenzstrahlung:**

Unter den Begriff Lumineszenz fallen alle Lichterscheinungen, deren Emission nicht auf rein thermischer Strahlung (Temperaturstrahlung) beruht, sondern bei denen die Stoffe nach vorhergehender Anregung, ohne zusätzliche Zuhilfenahme von thermischer Energie Strahlungsemission aussenden. Je nach Anregungsmechanismus werden folgende Lumineszenzarten unterschieden [41]:

- ✧ Radiolumineszenz (Anregung durch  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlung)
- ✧ Elektrolumineszenz (elektrische Anregung)
- ✧ Chemolumineszenz (Anregung durch chemisch Reaktionen)
- ✧ Biolumineszenz (Anregung durch biologisch-chemische Vorgänge)
- ✧ Tribolumineszenz (mechanische Anregung)
- ✧ Kristallolumineszenz (Anregung durch Kristallisationsvorgänge) und
- ✧ Photolumineszenz (Anregung durch UV / VIS -Strahlung).



Im Gegensatz zur Chemolumineszenz, bei der die Strahlungsemission als Folge einer chemischen Reaktion auftritt, wie zum Beispiel der Oxidation von weißem Phosphor an Luft oder der Radiolumineszenz, die durch die Einwirkung von energiereichen Partikel oder durch  $\gamma$ -Strahlung radioaktiver Prozesse hervorgerufen wird, wie zum Beispiel bei selbstleuchtenden Zifferblättern von Uhren, erfolgt die Emissionsanregung der Atome und Moleküle bei der Photolumineszenz ausschließlich aufgrund der vorhergehenden Absorption von UV/VIS- oder IR-Licht. Man unterscheidet bei der Photolumineszenz je nach Dauer der Abklingzeit der Anregung zwei grundsätzliche Arten [41]:

- ① Fluoreszenz (Abklingdauer zwischen  $10^{-9}$  s und  $10^{-6}$  s) und
- ② Phosphoreszenz (Abklingdauer  $>10^{-4}$  s, oftmals bis zu einer Stunde).

Die Abklingdauer kann als die mittlere Lebensdauer eines durch die Anregung hervorgerufenen fluoreszierenden Zustandes aufgefasst werden und darf nicht mit der Dauer der eigentlichen Emission, die wie die Absorption innerhalb von  $10^{-15}$  s abläuft, verwechselt werden. Den unterschiedlichen Abklingzeiten liegt ein elektronentheoretischer Vorgang zu Grunde.

### **2.3.3.2 Fluoreszenz:**

Fluoreszenz ist eine dem Namen nach vom Mineral Fluorit abgeleitete Form der Lumineszenz von gasförmigen, flüssigen oder festen anorganischen und organischen Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass diese innerhalb von  $10^{-9}$  s bis  $10^{-6}$  s nach der Anregung die absorbierte Energie in Form von Strahlung wieder abgeben. Liegt die emittierte Strahlung im sichtbaren oder nahe dem sichtbaren Spektralbereich, so spricht man von optischer Fluoreszenz. Bei der Mehrzahl der chemischen Verbindungen findet man überhaupt keine Fluoreszenz [41].

#### **2.3.3.2.1 Das Prinzip der Fluoreszenzemission:**

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes ( $S_0$ ). Durch Energieabsorption können die Moleküle entweder in den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) oder in den zweiten angeregten Zustand ( $S_2$ ) angehoben werden. Nach der Anregung verliert das Molekül durch Molekülstöße jedoch sehr schnell den Überschuss an Energie und es fällt vom höchsten auf das niedrigste Schwingungsniveau des jeweiligen Anregungszustandes zurück. Dieser innere Umwandlungsvorgang setzt sich bis zum niedrigsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustandes fort und erfolgt strahlungslos. Diese strahlungslose Deaktivierung dauert etwa  $10^{-12}$  s. Durch weitere Molekülstöße erfolgt schlussendlich der Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustandes ( $S_1$ ) in eines der Schwingungsniveaus des Grundzustandes ( $S_0$ ) und die dabei freiwerdende Energie wird in Form von Licht abgegeben. Man bezeichnet diesen Vorgang als Fluoreszenzemission. Die durchschnittliche Lebensdauer der Anregungszustände liegt in der Größenordnung von  $10^{-9}$  s bis  $10^{-6}$  s, das heißt Fluoreszenzemission erfolgt mit einer zeitlichen Verzögerung im Bezug zur Anregung von durchschnittlich  $10^{-7}$  s, also nahezu gleichzeitig [40].

Der Vorgang der Fluoreszenz kann in drei Teilstufen untergliedert werden [39]:

- ❶ Anregung (Absorption von Licht:  $S_0 + h \cdot \nu_{\text{Abs}}$ )
- ❷ Anregungszustand (Zustand höherer Energie:  $S_1 = S_0 + h \cdot \nu_A$ )
- ❸ Fluoreszenzausstrahlung (Emission von Licht:  $S_1 \rightarrow S_0 + h \cdot \nu_{\text{Em}}$ )

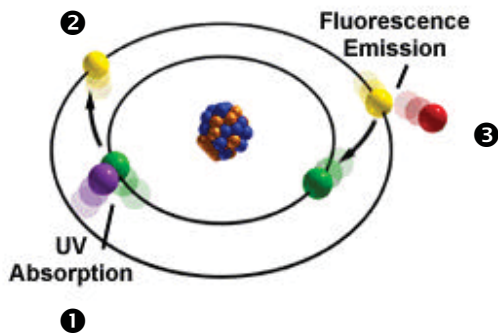


Abbildung 2.3.3.2.1.a: Schematische Darstellung des Fluoreszenzvorganges [39]

Mit Hilfe des sogenannten Jablonski-Diagramms lassen sich die zuvor beschriebenen Vorgänge im Molekül übersichtlich darstellen. Die Ordinate im Jablonski-Diagramm zeigt die Energien der verschiedenen Elektronenzustände ( $S_0$ ,  $S_1$  ...) sowie die Übergänge zwischen diesen Energieniveaus. Die Abszisse hat beim Jablonski-Diagramm keine physikalische Bedeutung. Die Versetzung der verschiedenen Elektronenzustände dient lediglich der Übersichtlichkeit der Darstellung. Im nachfolgenden Bild ist zum Vergleich neben dem Vorgang der Fluoreszenz auch jener der Phosphoreszenz sowie der verzögerten Fluoreszenz dargestellt.

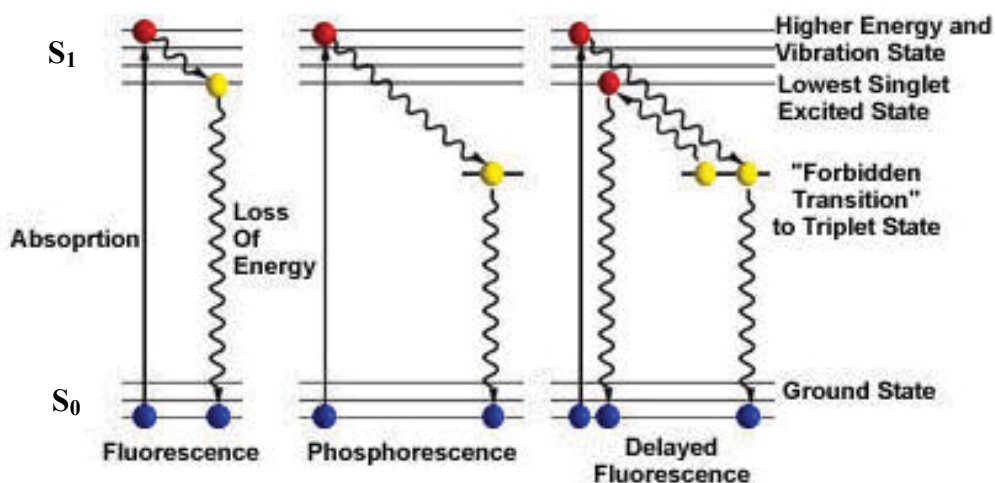


Abbildung 2.3.3.2.1.b: Jablonski-Diagramm verschiedener Lumineszenzerscheinungen [39]

Die folgende Abbildung zeigt ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum eines fluoreszierenden Moleküls.

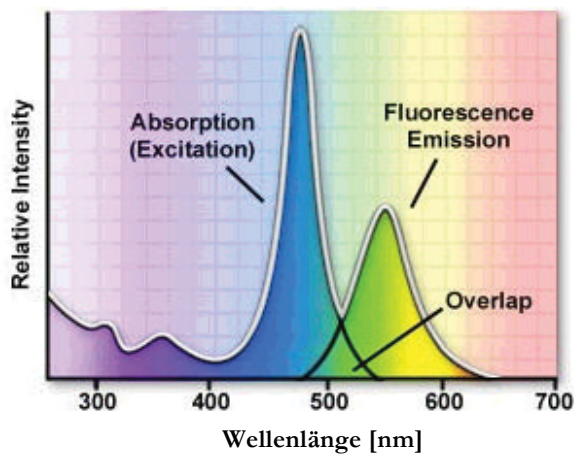


Abbildung 2.3.3.2.1.c: Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum [39]

Bei ausschließlicher Berücksichtigung der Elektronenanregung hätte man zu erwarten, dass die Wellenlänge der Fluoreszenzemission ( $\lambda_{Em}$ ) mit der Absorptionswellenlänge ( $\lambda_{Abs}$ ) genau übereinstimmt, jedoch beobachtet man für die Fluoreszenz meist eine langwellige Verschiebung gegenüber der Absorption. Grund für diese Verschiebung ist, dass nicht die ganze absorbierte Strahlung auch wieder emittiert wird, denn ein Teil geht durch Wärme aufgrund von Atomschwingungen verloren. Diese Wellenlängendifferenz wird als Stokes-Differenz bezeichnet und beträgt in der Regel zwischen 20 nm und 50 nm. Die Verschiebung in Richtung größerer Wellenlängen wird durch die Bohrsche Beziehung erklärt, denn geringere Energie ist gleichbedeutend mit größerer Wellenlänge (siehe Gleichung 2.3.1.b) [40].

### 2.3.3.2.2 Arten der Fluoreszenz:

Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene Arten der Fluoreszenz [41]:

#### a) Primärfluoreszenz:

Von Primärfluoreszenz spricht man, wenn zur Beobachtung von Fluoreszenzemission keine zusätzliche Präparation der Probe erforderlich ist. Zum Beispiel fluoresziert der grüne Blattstoff (Chlorophyll) von Pflanzen bei Anregung mit kurzwelligem Licht von Natur aus in intensivem roten Licht. Man nennt solche Substanzen daher auch Fluorophore.

#### b) Sekundärfluoreszenz:

Im Falle von Sekundärfluoreszenz handelt es sich um induzierte Fluoreszenz, denn erst durch Zugabe eines Fluoreszenzmarkers (Fluoreszenz-Labeling) werden selbst nicht fluoreszierende Substanzen zur Fluoreszenzemission angeregt. Fluoreszenzindikatoren haben eine sehr hohe Fluoreszenzeffektivität und können sich spezifisch an bestimmte Molekülgruppen binden. Ein Beispiel dafür ist die Fluoreszenzmarkierung von Metallionen.

### 2.3.3.2.3 Wichtige Einflussparameter bei Fluoreszenzmessungen:

Probleme bei fluorimetrischen Analysen treten vor allem durch spektrale Überlagerungen von Fluoreszenzen und durch die sogenannte Fluoreszenzlöschung auf, durch welche die Konzentrationsbestimmung erschwert bzw. verhindert wird. Die Intensität und die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission fluoreszierender Stoffe ist nicht nur von äußeren Einflüssen, wie zum Beispiel der Temperatur abhängig, sondern die Fluoreszenz wird besonders stark auch vom Lösungsmittel, das heißt von der direkten chemischen Umgebung des zu untersuchenden Stoffes, beeinflusst.

Bei der Mehrzahl der stark fluoreszierenden Farbstoffe sind in verdünnten Lösungen die Temperaturkoeffizienten der Fluoreszenzausbeute negativ, das heißt bei tieferen Temperaturen werden die Ausbeuten erhöht. Die Abnahme der Fluoreszenzausbeute mit steigender Temperatur wird als Temperaturlöschung bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch oftmals sehr gering, so ist zum Beispiel die Fluoreszenzausbeute verdünnter Lösungen des Farbstoffes Rubren in Hexan zwischen  $-60\text{ °C}$  bis  $+60\text{ °C}$  kaum temperaturabhängig [42].

Sehr stark hängt die Fluoreszenzausbeute auch vom verwendeten Lösungsmittel ab, denn zum Beispiel verhalten sich die Fluoreszenzausbeuten von Rubren in Hexan und Aceton wie 2:1. Noch größer sind die Unterschiede beim Farbstoff Erythrosin, dessen Fluoreszenzausbeute in Wasser nur etwa 2,5 % von jener in Ethanol beträgt [42].

In vielen Fällen können Veränderungen des Fluoreszenzvermögens von wässrigen Lösungen mit der Wasserstoffionenkonzentration ( $\text{H}^+$ ) beobachtet werden, wie am Beispiel des Farbstoffes Fluorescein. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Einfluss der Umgebung (pH-Wert als Maß für die  $\text{H}^+$ -Konzentration) am Beispiel einer Fluoreszenzmarkierung mit Hilfe von Fluorescein.

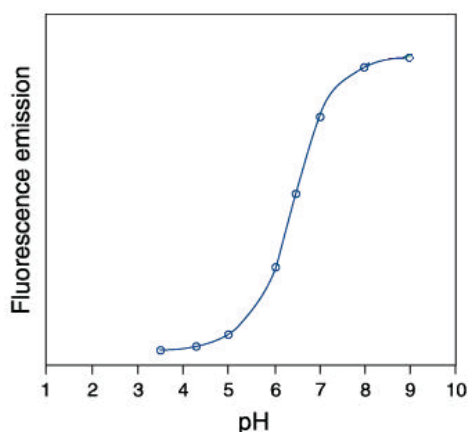


Abbildung 2.3.3.2.3: Fluoreszenzemissionsverhalten von Fluorescein [43]

Eine solche Änderung des Fluoreszenzverhaltens, die weder durch optische Filterwirkung noch durch chemische Umwandlung zustande kommt, bezeichnet man als Fluoreszenzlöschung. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzemission von der Art und der Zusammensetzung des Lösungsmittels fallen unter den Gesichtspunkt der Lösungsmittellöschung.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen [40]:

a.) Selbstlöschung oder Konzentrationslöschung:

Tritt meist bei einer zu hohen Konzentration des fluoreszierenden Stoffes auf. Bei zu hohen Konzentrationen ist die Fluoreszenzintensität keine lineare Funktion der Konzentration mehr und es kommt des weiters bei Überschreitung eines bestimmten Konzentrationsmaximums zu einer starken Abnahme der Fluoreszenzausbeute. Fluoreszenzmessungen sollten daher immer mit stark verdünnten Proben durchgeführt werden, da es sonst zu einer Reabsorption des emittierten Lichtes kommt. Bei der Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen sollte daher darauf geachtet werden, dass die Konzentration des Farbstoffes im Bereich von 1  $\mu\text{mol/l}$  bis höchstens 10  $\mu\text{mol/l}$  liegt [44].

b.) Fremdlöschung:

Wird durch Löschstoffe hervorgerufen und kann bereits bei geringen Konzentrationen des Löschstoffes ( $< 10^{-2}$  mol/l) sehr intensiv sein. Die Löschung durch Löschmoleküle, vor allem Halogene, Schwermetalle, Oxalsäure und einer Reihe von aromatischen Verbindungen, kann entweder vor oder nach der Elektronenanregung erfolgen, ohne dass es mit den fluoreszierenden Verbindungen zu irgendwelchen bleibenden Umsetzungen kommt. Eine Form der Fremdlöschung ist die vollständige Absorption der Fluoreszenzemission durch das Löschmolekül. Den gezielten Einsatz von Löschstoffen bezeichnet man als Quenching.

#### **2.3.3.2.4 Anwendungsbeispiele für Fluoreszenzmessverfahren:**

Die Fluorimetrie ist die Basis zahlreicher sowohl qualitativer als auch quantitativer analytischer Methoden in der Chemie, Biochemie, klinischen Chemie, Immunologie, Medizin und Umweltüberwachung. In der Chemie wird die Fluoreszenzspektroskopie vor allem zur Untersuchung und Identifizierung von Substanzen durch Aufnahme des Fluoreszenzspektrums und zur Konzentrationsbestimmung fluoreszierender Verbindungen in Lösungen durch Messung ihrer Fluoreszenzintensität verwendet. Ein Beispiel dafür ist der Nachweis von Nitraten durch Fluoreszenzlöschung [40]. In der Biochemie, der klinischen Chemie, der Immunologie und Medizin nutzt man die Fluoreszenz vor allem für die Markierung von Biomolekülen, mit in ihrer Nachweisgrenze sehr empfindlichen Gruppen oder Molekülen (Fluorogene), zum Nachweis biochemischer Vorgänge. Anwendungsbeispiele dafür sind der Nachweis von Fettsäuren oder die Bestimmung der Energieverteilung in Pflanzen [45], [46]. In der Umweltüberwachung verwendet man Fluoreszenzmessverfahren vor allem zur Bestimmung von geringsten Spuren umweltrelevanter Stoffe. So kann zum Beispiel mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) Ozon in kleinsten Spuren gemessen werden oder mittels zeitaufgelöster Fluoreszenz können polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (PAK) nachgewiesen werden [40]. Ganz allgemein spielt die Fluoreszenz aber auch in der Textilindustrie, Gerberei, Papier- und Lackindustrie eine wichtige Rolle, denn dort macht man sich die Fluoreszenz für optische Aufheller (Weißtöner) zu nutze. Weiters findet sie Anwendung in der Untersuchung von Mineralien, in der Kunststoffprüfung, aber auch der Forensischen Chemie und Kriminalistik zum Nachweis von Fälschungen bei Banknoten, Briefmarken, Edelsteinen, Ölgemälden, Urkunden und zur Untersuchung von Fingerabdrücken [47].

## **2.4 EINFÜHRUNG IN DIE MESSTECHNIK FLUIDER PARTIKEL:**

### **2.4.1 Allgemeines:**

Fluide Partikel gehören zu den Grundelementen von Naturwissenschaft und Technik und sind deshalb Gegenstand der Forschung in der Physik, der Meteorologie und auch in der Verfahrenstechnik. Besonders die dort auftretenden Mehrphasenströmungen, wie zum Beispiel bei Extraktionsprozessen, machen es unumgänglich, sich mit den Phänomenen von umströmten Blasen und Tropfen auseinanderzusetzen. Rein experimentelle Untersuchungen an kugelförmigen fluiden Partikeln sind jedoch aufgrund des kleinen Durchmessers oftmals sehr schwierig, denn die Strömung innerhalb der Partikel kann nur durch Zugabe von reflektierenden Teilchen sichtbar gemacht werden. Diese Tracer können jedoch, vor allem bei geringer Partikelgröße, das Strömungsfeld stark beeinflussen. Größere Blasen und Tropfen werden durch die Strömung aufgrund der beweglichen Phasengrenzfläche deformiert und es kann dadurch eine Zirkulationsbewegung im Inneren des Partikels entstehen. Es liegt daher nahe, die Umströmung kugelförmiger Partikel auch theoretisch zu untersuchen. Dabei wurden meist vereinfachte Annahmen getroffen, die die Gültigkeit der Ergebnisse deutlich einschränken und so liegen oftmals nur für Grenzfälle, wie zum Beispiel der schleichenden Umströmung oder der Potentialströmung, analytische Lösungen vor. In der theoretisch-numerischen Arbeit von *Brandner* [19] wurde das Geschwindigkeitsfeld und das Druckfeld, sowie das Konzentrationsfeld für die stationäre Umströmung von kugelförmigen fluiden Partikeln anhand eines sich in Luft bewegenden Wassertropfens untersucht, um die grundlegenden Phänomene der Umströmung und des instationären Stoffaustausches aufzuzeigen. Des Weiteren ist für die Auslegung von Gas/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Kontaktapparaten die Kenntnis der Partikelgröße von grundlegender Bedeutung, denn vor allem bei der Fluidodynamik nimmt die Partikelgröße eine Schlüsselstellung ein. Einerseits legt sie in Kombination mit dem Hold-up die für den Stoffaustausch zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche fest und bestimmt die Stoffübergangskinetik durch die durchmesserabhängigen Stoffübergangskoeffizienten und andererseits beeinflusst sie den Hold-up und das Verweilzeitverhalten der dispersen Phase sowie die maximale Belastung des Apparates [48]. Da die rein theoretische Vorausberechnung der Partikelgröße aber oftmals an den sehr komplexen Zusammenhängen zwischen der Fluidodynamik und den Stoffdaten, sowie den Betriebs- und Geometrieparametern der Apparate scheitert, ist man für einen sicheren Scale-up von Apparaten nach wie vor auf Messungen angewiesen.

### **2.4.2 Grundlagen der Partikelmesstechnik:**

Zur Kennzeichnung von Einzelpartikeln oder Partikelgrößenverteilungen werden bestimmte, an Einzelpartikel messbare, diese eindeutig beschreibende, physikalische Partikeleigenschaften ermittelt [49], wie zum Beispiel

- Geometrische Merkmale
  - Sehnenlänge
  - Oberfläche
  - Volumen

- Dispersphasenaufstiegsgeschwindigkeit
- Feldstörungen
  - Störung von elektrischen Feldern
  - Störung von Schallwellen
  - Störung von Lichtstrahlen
    - Streuung
    - Brechung
    - Reflexion
    - Beugung
    - Absorption
    - Extinktion
    - Transmission

und anschließend werden die gemessenen Partikelmerkmale anhand eines theoretischen oder experimentell ermittelten Zusammenhanges dem Äquivalentdurchmesser der Partikel zugeordnet [49].

Die nachfolgenden Abbildungen geben einen Überblick über die Messverfahren zur Bestimmung der Größe fluider Partikel.

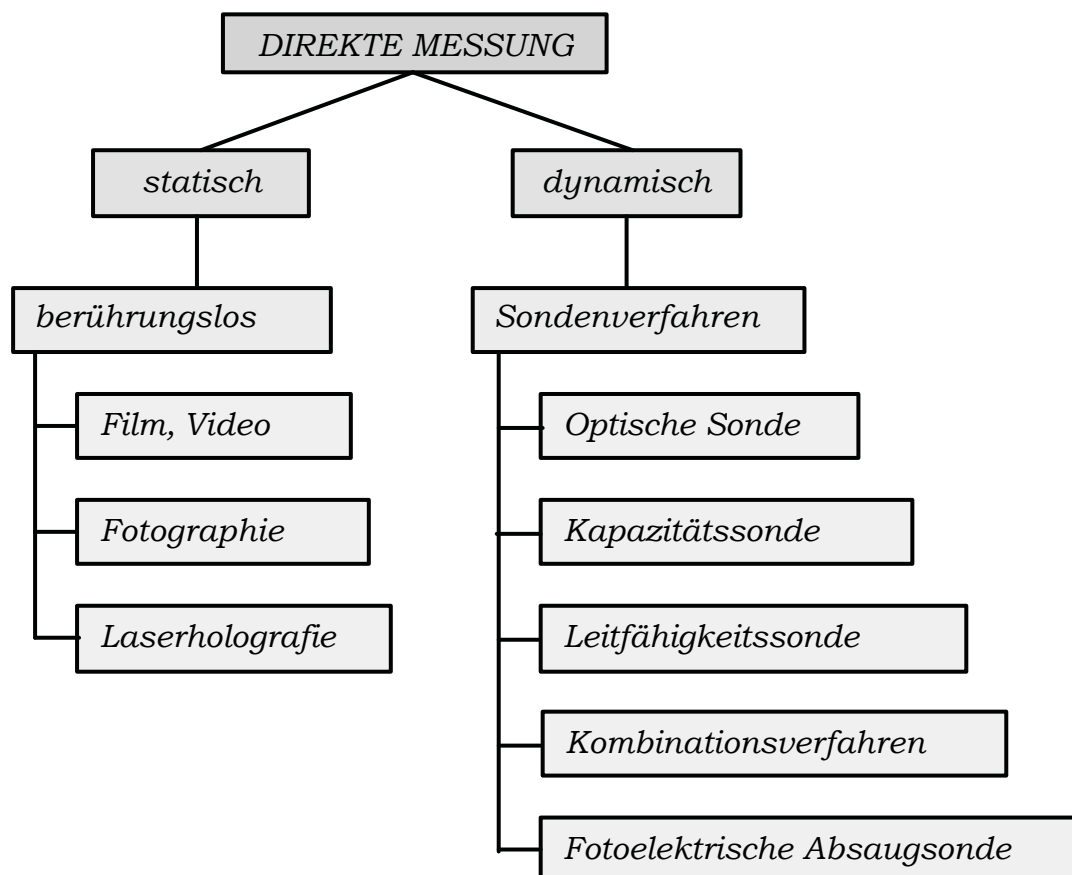


Abbildung 2.4.2.a: Direkte Messverfahren zur Bestimmung der Größe fluider Partikel [49]

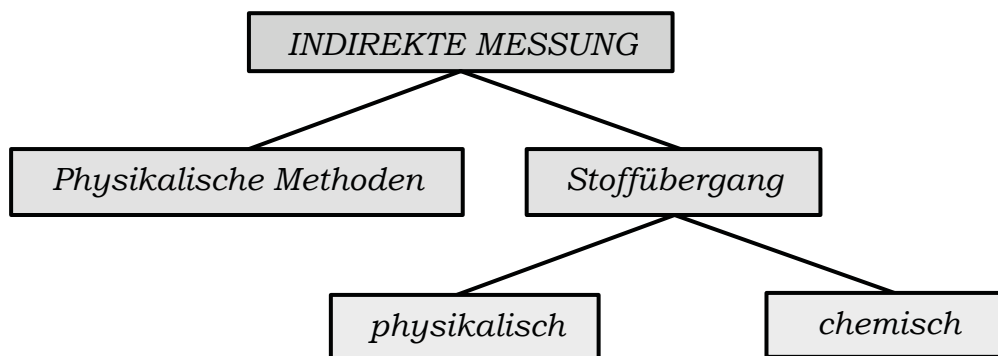


Abbildung 2.4.2.b: Indirekte Messverfahren zur Bestimmung der Größe fluider Partikel [49]

Einen weiteren guten Überblick über die in Flüssig-Flüssig-Dispersionen zur Vermessung von Tropfen und Tropfenschwärmen einsetzbaren Messmethoden geben *Bae u. Tavalarides* [50].

#### Direkte Fotografie:

- Prinzip: direktes Fotografieren der Tropfen in der Fokusebene des Mikroskops
- Vorteil: einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung bis hinunter auf  $d_{32} = 1 \mu\text{m}$
- Nachteil: nur bei einem geringen Hold-up von  $\varphi \leq 0,2$  einsetzbar, sowie aufwendige nachträgliche Bildauswertung nötig

#### Durchleuchtung:

- Prinzip: ein Lichtstrahl wird durch die Dispersion hindurchgeschickt
- Vorteil: schnelle Onlinebestimmung des Sauterdurchmessers und auch für einen hohen Hold-up bis  $\varphi = 0,6$  geeignet
- Nachteil: keine Messung der Tropfengrößenverteilung möglich

#### Lichtstreuung:

- Prinzip: Winkelstreuung des Lichtes am Tropfen
- Vorteil: kontinuierliche Messung der Tropfengröße von sehr kleinen Tropfen im  $\mu\text{m}$ -Bereich
- Nachteil: nur bei kleinen Tropfengrößen von  $d < 200 \mu\text{m}$  und bei einem geringen Hold-up von  $\varphi = 0,05$  anwendbar



Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA):

- Prinzip: basiert auf Lichtstreuung und Dopplereffekt
- Vorteil: simultane Messung von Tropfengröße und Tropfengeschwindigkeit über einen großen Tropfengrößenbereich von 75  $\mu\text{m}$  bis 5 mm
- Nachteil: setzt die Annahme sphärischer Tropfen voraus und nur für geringen Hold-up geeignet

Coulter-Counter:

- Prinzip: Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit der Tropfen
- Vorteil: Onlinemessung der Tropfengrößenverteilung über einen weiten Tropfengrößenbereich
- Nachteil: es muss meist eine leitfähige Substanz zugegeben werden

Chemische Reaktion:

- Prinzip: schnelle chemische Reaktion erster Ordnung an der Phasengrenze
- Vorteil: keine Begrenzung der Tropfengröße und auch bei hohem Hold-up von  $\varphi \leq 0,4$  einsetzbar
- Nachteil: keine Tropfenverteilung bestimmbar und limitiert auf Systeme mit Reaktionen erster Ordnung

Tropfenstabilisierung:

- Prinzip: die Tropfen werden durch eine Polymer- oder Tensidhülle fixiert und dann fotografiert
- Vorteil: in einem weiten Tropfengrößenbereich von  $d > 1 \mu\text{m}$  einsetzbar
- Nachteil: die Stabilisierung beeinflusst die Tropfengröße und nur bei einem geringen Hold-up von  $\varphi \leq 0,25$  verwendbar

Akustische Welle:

- Prinzip: aufgrund der Schallgeschwindigkeitsdifferenz zwischen zwei Phasen
- Vorteil: Onlinemessung von Hold-up und mittleren Durchmesser und auch bei einem hohen Hold-up von  $\varphi \leq 0,4$  einsetzbar
- Nachteil: keine Tropfenverteilung gewinnbar und nur für eher große Tropfen von  $d > 1 \text{ mm}$  verwendbar

Kapillarabsaugtechnik:

- Prinzip: der Tropfen wird durch eine Kapillare gesaugt und die Pfropfenlänge wird durch zwei Lichtschranken gemessen
- Vorteil: simultane Onlinemessung von Tropfengröße und Tropfenkonzentration möglich
- Nachteil: für kleine Tropfen ( $d < 50 \mu\text{m}$ ) nicht geeignet und nur geringer dynamischer Messbereich

Die zuletzt genannte Kapillarabsaugtechnik wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

**2.4.3 Grundlagen der Kapillarabsaugtechnik:**

Das Grundprinzip der Tropfengrößenmessung mit Hilfe einer Kapillare wurde von *Theo Pilhofer* [51] im Jahre 1971 erstmals vorgestellt und ist seither unter dem Begriff „Photoelektrische Absaugsonde“ bekannt.

Grundprinzip der Photoelektrischen Absaugsonde:

Mit Hilfe einer Glaskapillare, die an einem Ende trichterförmig erweitert ist, wird aus dem zu untersuchenden Apparat ein Teil des Zweiphasengemisches abgesaugt. Der Trichter ist dabei so geformt, dass die Partikel, die auf den Trichterrand auftreffen, nicht zerkleinert werden. Die fluiden Partikel, die zusammen mit der kontinuierlichen Phase aus der Zweiphasenströmung abgesaugt werden, werden in der Kapillare zu zylindrischen Pfropfen verformt und durch eine auf der Kapillare sitzende Messoptik vermessen. Die Messoptik besteht im wesentlichen aus zwei um einen bestimmten Abstand und um  $90^\circ$  versetzte Lichtschranken mit Glühlämpchen als Sendeeinheit und Phototransistoren als Empfangseinheit. Da die vom Phototransistor registrierte Lichtintensität vom Brechungsindex des Stoffes abhängig ist, kann zwischen Pfropfen und kontinuierlicher Phase unterschieden werden. Im Idealfall erhält man als Ausgangssignale der Phototransistoren zwei zeitlich versetzte rechteckige Spannungsverläufe. Aus dem zeitlichen Verlauf dieser Spannungssignale und dem Abstand der beiden Lichtschranken lässt sich die Absauggeschwindigkeit ( $v_{\text{ab}}$ ) und die Länge des zylindrischen Pfropfens ( $l_{\text{Pfropfen}}$ ) ermitteln. Über den lichten Querschnitt der Absaugkapillare ( $d_{\text{Kapillare}}$ ) kann, bei Annahme einer Kugelform, der Durchmesser des Tropfens ( $d_{\text{Tr}}$ ) berechnet werden [52]:

$$d_{\text{Tr}} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} * d_{\text{Kapillare}}^2 * l_{\text{Pfropfen}}} \quad (\text{Gl.: 2.4.3})$$

Dieses Konzept wurde bei zahlreichen Untersuchungen von Flüssig-Flüssig-Systemen und dort vor allem zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung in Gegenstromextraktoren angewandt und dabei ständig weiterentwickelt und verfeinert.

So wurden unter anderem die Sende- und Empfangseinheiten verbessert, der Abgleich und die Erfassung sowie Verarbeitung der Signale mit Rechnerprogrammen vollautomatisch durchgeführt [53].

Zur Bestimmung des Koaleszenz- und Zerfallverhaltens von Tropfen wurde in weiterer Folge über verschiedene Varianten neben der Größe der Tropfen auch deren Konzentration gemessen. So rüsteten zum Beispiel *Hocq et al.* [54] und *J. Hesse* [55] die Absaugkapillare mit einer Leitfähigkeitsselektrode aus, mit der sie durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit neben der Größe auch die Konzentration der wässrigen Pfropfen in der Kapillare bestimmten und daraus Aussagen über das Koaleszenz- und Zerfallverhalten der Tropfen machen konnten. *Bae u. Tanlarides* [50] setzten der dispersen Phase einen organischen Kobaltkomplex zu und bestimmten dessen Konzentration im Tropfen durch Messen der Lichtabsorption mittels Laserspektralphotometrie. Eine weitere Möglichkeit der simultanen Vermessung von Tropfengröße und Tropfenkonzentration zeigten *C. Weiß, J. Beutner u. H.-J. Bart* [56], indem sie der dispersen Tropfenphase einen Fluoreszenzfarbstoff beisetzten und somit die Konzentration im Tropfen über Fluoreszenz bestimmten. Diese Art der Bestimmung der Tropfenkonzentration wurde des weiteren von *M. Roos, M. MörTERS u. H.-J. Bart* [57] zur Ermittlung der Stoffübergangskinetik für das System Essigsäure-Toluol-TOA verwendet.

### **3. CHARAKTERISIERUNG DES STOFFSYSTEMS:**

#### **3.1 ALLGEMEINES:**

Beim Stoffsystem handelt es sich um ein Dreistoff-System, welches nach folgenden Kriterien ausgewählt wurde:

- das System soll eine große Mischungslücke mit geringer Randlöslichkeit der kohärenten Phasen aufweisen
- die Stoffe sollen nur minder toxisch sein
- die Stoffe sollen thermisch und chemisch stabil sein
- die Stoffaustauschkomponente soll in beiden Phasen gut löslich sein
- das Stoffsystem soll nicht zur Emulsionsbildung neigen und
- die Kosten der einzelnen Stoffe sollen vertretbar sein.

Vor allem hinsichtlich der Handhabung und des Umganges wurden im Vorfeld bereits die stationäre Phase und die disperse Phase festgelegt.

#### **3.2 DIE STATIONÄRE PHASE:**

Als stationäre Phase wurde Wasser ausgewählt.

Die Gründe lagen zum einen in der Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse mit Daten aus der Literatur, die überwiegend mit Wasser als kontinuierliche Phase ermittelt wurden und zum anderen spricht der Sicherheitsaspekt bei der Festlegung der stationären Phase gegen die Verwendung organischer Medien. Ein weiterer Grund für die Verwendung von Wasser als stationäre Phase war, dass die Stoffaustauschsäule aus Plexiglas (PMMA) besteht und dieses eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser aufweist. Auch der Aspekt, dass Wasser kostengünstig in großen Mengen vorhanden ist, war maßgebend für die Wahl als stationäre Phase.

Wichtige Stoffdaten (20 °C) [58]:	Summenformel	:	H <sub>2</sub> O
	Dichte	:	997,3 kg/m <sup>3</sup>
	Molmasse	:	18,02 g/mol
	Oberflächenspannung	:	68,9 mN/m
	kinematische Viskosität	:	1,008 mm <sup>2</sup> /s
	Brechungsindex	:	1,333

### **3.3 DIE DISPERSE PHASE:**

Als disperse Phase wurde Shellsol-T (SST) ausgewählt.

Die Gründe dafür waren, dass bereits Erfahrungswerte auch hinsichtlich des Verhaltens des Messsystems vorhanden waren, Shellsol-T im Vergleich zur geprüften Alternative Toluol ungiftig und kostengünstig ist und einen relativ hohen Flammpunkt aufweist. Der Nachteil von Shellsol-T ist, dass es nicht eindeutig chemisch und physikalisch charakterisiert ist.

Shellsol-T ist physikalisch gesehen eine viskose, leicht gelbliche bis farblose Flüssigkeit mit benzinartigem Geruch, welche im Bereich zwischen 187 °C und 213 °C siedet. Chemisch gesehen handelt es sich um eine komplexe Kombination von Kohlenwasserstoffen, welche durch Destillation von Rohöl oder natürlichem Benzin erhalten wird. Shellsol-T stellt ein isoparaffinisches Kohlenwasserstoffgemisch dar, welches vorherrschend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffzahlen im Bereich von C<sub>11</sub> bis C<sub>12</sub> besteht.

Weitere Stoffdaten (20 °C) [59]:	Dichte	:	761 kg/m <sup>3</sup>
	Molmasse	:	172 g/mol
	Wasserlöslichkeit	:	3,0 mg/l
	Flammpunkt	:	60 °C
	Dampfdruck	:	0,16 kPa
	Oberflächenspannung	:	23,5 mN/m
	Grenzflächenspannung	:	38,0 mN/m
	kinematische Viskosität	:	1,85 mm <sup>2</sup> /s
	Brechungsindex	:	1,424

### **3.4 DIE STOFFAUSTAUSCHKOMPONENTE:**

Als Übergangskomponente des Stoffaustausches wurde wasserfreie Essigsäure gewählt.

Folgende Gesichtspunkte waren dabei maßgebend:

- löslich in der dispersen Phase (SST)
- löslich in der stationären Phase (Wasser) und
- Interaktion mit dem Fluoreszenzfarbstoff.

Wasserfreie Essigsäure (> 99,5 %) ist eine klare farblose, stechend sauer riechende, entzündliche Flüssigkeit, welche bei 16,5 °C zu eisartigen Kristallen erstarrt und mit Wasser vollständig mischbar ist.

Essigsäure stellt den wichtigsten Vertreter aus der Reihe der Fettsäuren dar, wird meistens aus Ethin und Methanol hergestellt und dient als Zwischenprodukt für die Herstellung verschiedener Ester und Lösungsmittel.

Weitere Stoffdaten (20 °C) [58]:	Summenformel	:	CH <sub>3</sub> COOH
	Dichte	:	1049 kg/m <sup>3</sup>
	Wasserlöslichkeit	:	1000 g/l
	Molmasse	:	60,05 g/mol
	Siedetemperatur	:	118,1 °C
	Flammpunkt	:	43 °C
	Dampfdruck	:	1,50 kPa
	kinematische Viskosität	:	1,16 mm <sup>2</sup> /s
	Brechungsindex	:	1,372

### **3.5 DER FLUORESZENZFARBSTOFF:**

Von zentraler Bedeutung für die Stoffaustauschversuche ist, dass der Fluoreszenzfarbstoff mit der Stoffaustauschkomponente (CH<sub>3</sub>COOH) in Interaktion tritt und es auf Grund von Protonierungseffekten zur Fluoreszenzlöschung (Quenching) kommt. Einfach ausgedrückt soll der Fluoreszenzfarbstoff in Abhängigkeit der Konzentration der Stoffaustauschkomponente fluoreszieren, um dadurch Rückschlüsse auf deren Konzentration machen zu können.

Als Fluoreszenzfarbstoff wurde Coumarin 6 ausgewählt.

Kriterien für die Wahl des Farbstoffes waren:

- löslich in der dispersen Phase (SST)
- unlöslich in der stationären Phase (Wasser)
- Interaktion mit der Stoffaustauschkomponente (Essigsäure)
- Emission vorzugsweise im sichtbaren Bereich
- vernachlässigbar kleine Grenzflächenaktivität und
- nicht reaktiv.

Beim Farbstoff Coumarin 6 (3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)-coumarin) handelt es sich um ein rötliches kristallines Pulver, welches sehr gut in Ethanol und Methanol löslich ist und bei Anregung grünes Fluoreszenzlicht emittiert.

Weitere Stoffdaten (20 °C) [60]:  
 Summenformel : C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S  
 Molmasse : 350,43 g/mol  
 Wasserlöslichkeit : sehr gering

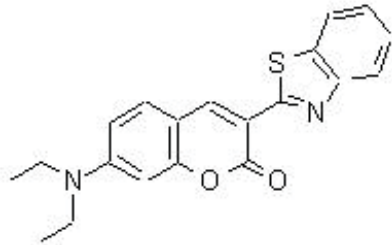


Abbildung 3.5: Strukturformel von Coumarin 6 [61]

### **3.6 VERTEILUNGSGLEICHGEWICHT VON WASSER-SST-ESSIGSÄURE:**

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung eines Stoffsystems ist der Verteilungskoeffizient.

Sind beide Phasen nur sehr wenig ineinander löslich und bei sehr kleinen Konzentrationen des zwischen den beiden flüssigen Phasen verteilten Stoffes gilt das Nernstsche Verteilungsgesetz (siehe Kapitel 2.1.5).

Die folgende Tabelle enthält gemessene Gleichgewichtswerte für das System Wasser-SST-Essigsäure.

Nummer	c <sub>i</sub> [mol/l]		x <sub>i</sub> [mol%]		K []
	organisch	wässrig	organisch	wässrig	
1	7,45*10 <sup>-3</sup>	1,68	0,17	3,24	19,3
2	2,20*10 <sup>-2</sup>	2,95	0,50	6,02	12,1
3	5,30*10 <sup>-2</sup>	5,20	1,19	11,8	9,92
4	1,46*10 <sup>-1</sup>	8,90	3,22	24,7	7,66

Tabelle 3.6: Ergebnisse gemessener Gleichgewichte

In der nachfolgenden Abbildung sind die gemessenen Werte grafisch dargestellt.

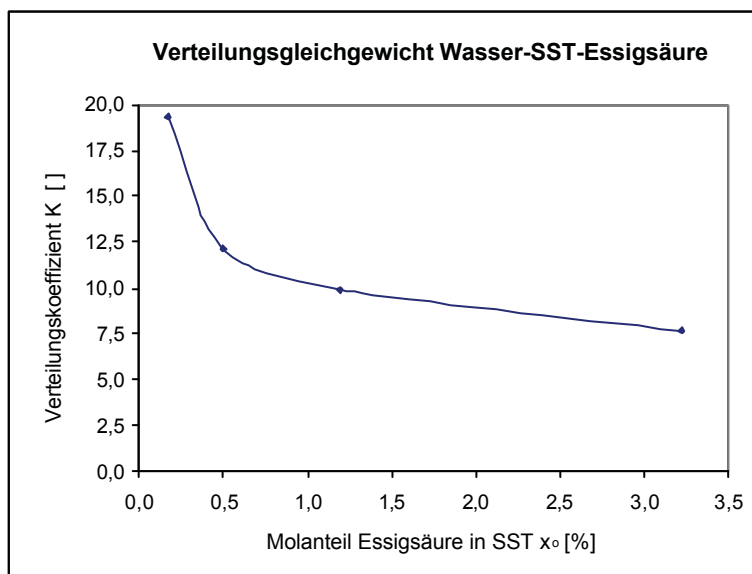
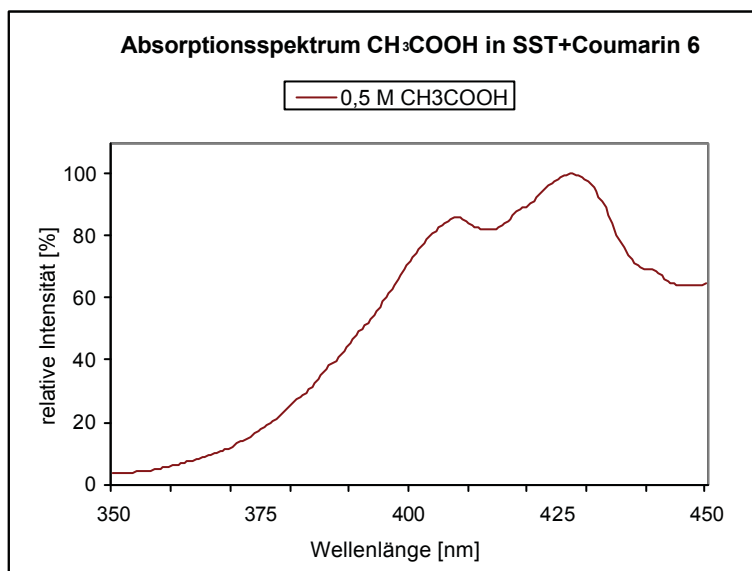


Abbildung 3.6: Verteilungskoeffizient des Systems Wasser-SST-Essigsäure

### **3.7 ABSORPTIONS- UND EMISSIONSPEKTRUM:**

Zur Charakterisierung des Farbstoffes und um den Quenchingeffekt der Essigsäure zu zeigen, wurden verschiedene Lösungen in einem Lumineszenzspektrometer vermessen.

Abbildung 3.7.a: Absorptionsspektrum von 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST+Coumarin 6

Hauptabsorptionsmaximum: 427 nm



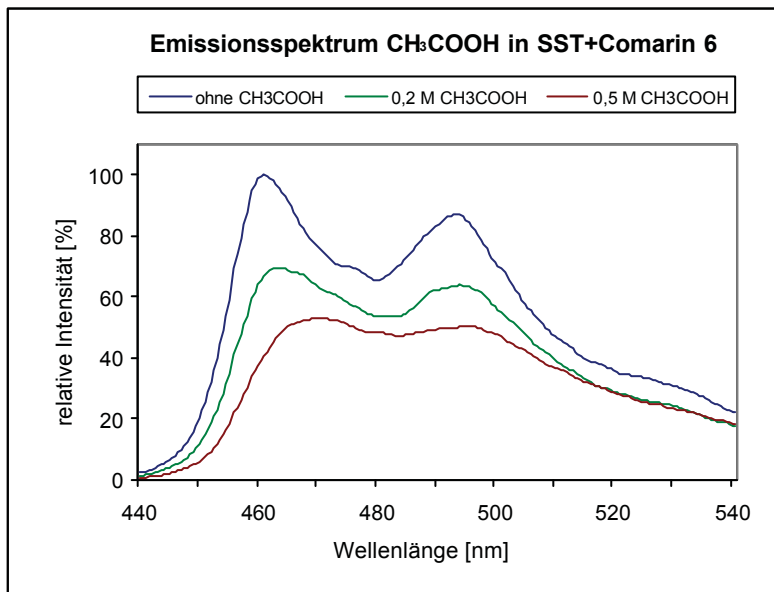


Abbildung 3.7.b: Emissionsspektrum von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST+Coumarin 6

Neben der Fluoreszenzlöschung bewirkt die Essigsäure auch eine Verschiebung des Emissionsmaximums in Richtung höherer Wellenlängen.

Hauptemissionsmaximum: 461 nm ohne  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 464 nm mit 0,2 mol/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 468 nm mit 0,5 mol/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### **3.8 ZUSAMMENFASSUNG:**

Für die Stoffaustauschversuche wurde daher folgendes Stoffsystem ausgewählt:

Stationäre Phase: Wasser

Disperse Phase: 0,4 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6

Die Stoffaustauschversuche werden bei einer Anregungswellenlänge von 427 nm und einer Emissionswellenlänge von 464 nm durchgeführt, da dort der Quenchingeffekt am größten ist.

## **4. MESSSYSTEM – FLUORESZENZ-KAPILLAR-PHOTOMETRIE:**

Dieses Kapitel ist im wesentlichen eine Zusammenfassung des Kapitel 3 von *Köhler* [62] und des Kapitel 4 von *Kirschneck* [59].

### **4.1 DAS MESSPRINZIP:**

Die in dieser Arbeit eingesetzte Messtechnik ist eine Erweiterung der photoelektrischen Absaugsonde nach *Pilhofer* [51] (siehe Kapitel 2.4.3) und wurde nach der Idee und Konzeption von *Ch. Weiß* [56] im Jahre 1995 entwickelt.

Die Erweiterung zur klassischen photoelektrischen Absaugsonde ist, dass mit Hilfe dieses Messsystems eine simultane Onlinemessung von Tropfengröße und Tropfenkonzentration in Flüssig-Flüssig-Dispersionen möglich ist und man erhält als Ergebnis bivariate Tropfengrößen-/Tropfenkonzentrations-Häufigkeitsverteilungen.

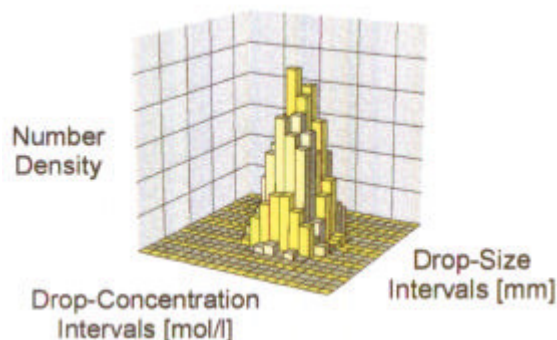


Abbildung 4.1: Bivariate Tropfengrößen-/Tropfenkonzentrations-Häufigkeitsverteilung [59]

### **4.2 AUFBAU DES MESSSYSTEMS:**

Das Messsystem besteht im wesentlichen aus folgenden Hauptkomponenten:

- der Absaugtrichterkapillare
- der Faseroptik-Justierung
- den beiden Lichtschranken
- der Lichtschrankensignalverarbeitung
- dem Fluoreszenzdetektor
- der Signalzusammenführung und
- der Messdatenerfassung und –verarbeitung.

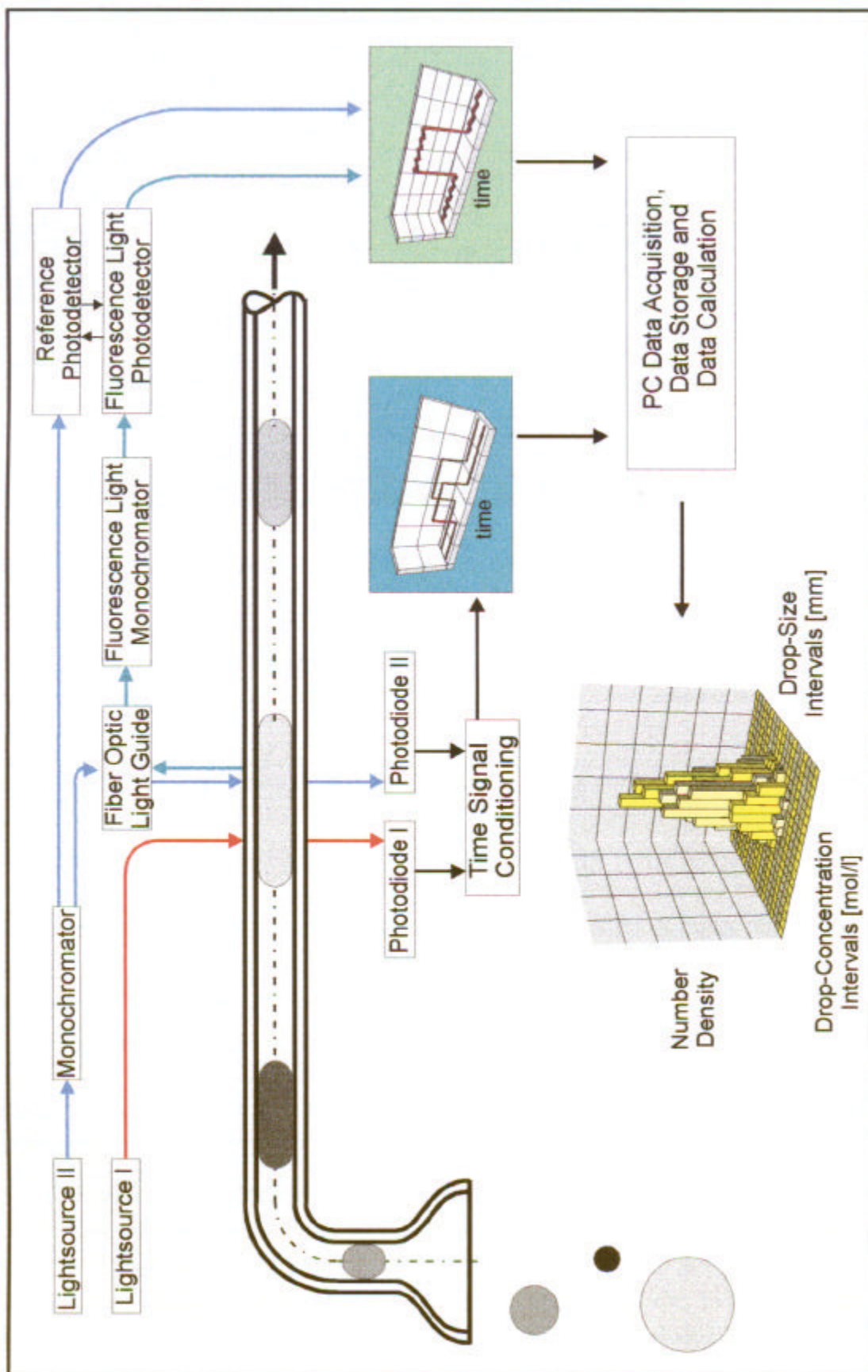


Abbildung 4.2: Messprinzip der Kapillar-Fluoreszenz-Photometrie [56]

#### 4.2.1 Die Absaugtrichterkapillare:

Die Absaugtrichterkapillare besteht aus einer präzisionsgebohrten Glaskapillare, welche an einem Ende trichterförmig erweitert ist und dient zur Entnahme der Dispersphasetropfen aus der Stoffaustauschsäule. Die Glaskapillare besitzt einen Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 1,2 mm und eine Länge von 310 mm. Der Trichter besitzt eine Öffnung von etwa 40 mm, verläuft kontinuierlich verjüngend in die Präzisionsbohrung und ist so geformt, dass die Tropfen, die auf den Trichterrand auftreffen, nicht zerrissen werden.

#### 4.2.2 Die Faseroptik-Justierung:

Die aus Edelstahl bestehende Faseroptik-Justierung dient zur exakten Positionierung der beiden Lichtschranken auf der Absaugtrichterkapillare. Sie ist so gefertigt, dass sie auf die Absaugtrichterkapillare aufgeschoben und an der gewünschten Stelle fixiert werden kann.

Die Faseroptik-Justierung besitzt fünf Anschlüsse mit folgender Kennzeichnung:

- LSI<sub>IN</sub> = Anschluss zur Zuführung des Lichtes der ersten Lichtschranke
- LSI<sub>OUT</sub> = Anschluss zur Abführung des Lichtes der ersten Lichtschranke
- LSII<sub>IN</sub> = Anschluss zur Zuführung des Lichtes der zweiten Lichtschranke
- LSII<sub>OUT</sub> = Anschluss zur Abführung des Lichtes der zweiten Lichtschranke
- FLU<sub>OUT</sub> = Anschluss zur Abführung des Fluoreszenzlichtes

Die Anschlüsse LSI<sub>IN</sub>, LSI<sub>OUT</sub> und LSII<sub>IN</sub>, LSII<sub>OUT</sub> sind auf der Faseroptik-Justierung so angeordnet, dass die beiden Lichtschranken einen Abstand von 2 mm aufweisen. Aus sterischen Gründen sind die Anschlüsse zusätzlich um 60° versetzt. Der Anschluss FLU<sub>OUT</sub> dient zur Abführung des Fluoreszenzlichtes von der Faseroptik-Justierung zum Fluoreszenzdetektor. Er befindet sich in der Ebene der zweiten Lichtschranke und ist zu dieser um 60° versetzt angeordnet.



Abbildung 4.2.2: Absaugtrichterkapillare mit Faseroptik-Justierung und Lichtwellenleiter

### 4.2.3 Die beiden Lichtschranken:

Die beiden Lichtschranken dienen zur Messung der Länge des Pfropfens in der Absaugtrichterkapillare und bestehen jeweils aus einer Lichtquelle und einem Lichtempfänger, welche durch Lichtwellenleiter miteinander verbunden sind.

#### Erste Lichtschranke - LS I (Lightsource I + Photodiode I):

Bei der ersten Lichtschranke handelt es sich um eine IR-Lichtschranke, denn sie besitzt eine IR-Diode als Lichtquelle. Das Licht wird von der IR-Diode mit Hilfe eines Einzelglasfaser-Lichtwellenleiters zur Faseroptik-Justierung und von dort weiter zum Lichtempfänger geführt. Als Lichtempfänger dient eine Fotodiode, welche das Lichtsignal in ein Spannungssignal umwandelt. Die IR-Diode und die Fotodiode sind im Gehäuse der Lichtschrankensignalverarbeitung untergebracht.

#### Zweite Lichtschranke - LS II (Lightsource II + Photodiode II):

Das Licht der zweiten Lichtschranke wird im Fluoreszenzdetektor durch eine Xenon-Lampe erzeugt und ist in seiner Wellenlänge variabel. Mit Hilfe eines Monochromators ist die Wellenlänge im Bereich zwischen 200 nm und 900 nm beliebig einstellbar. Das Xenon-Licht wird über einen Glasfaserbündel-Lichtwellenleiter vom Fluoreszenzdetektor zur Faseroptik-Justierung und von dort weiter zum Lichtempfänger geführt. Als Lichtempfänger dient auch hier eine Fotodiode, welche ebenfalls im Gehäuse der Lichtschrankensignalverarbeitung untergebracht ist.

Als Ergebnis der Lichtschrankenmessung erhält man, durch die unterschiedliche Transmission der beiden Phasen (Wasser bzw. SST), zwei unterschiedlich hohe Spannungsniveaus. Durch diesen Unterschied kann zwischen der dispersen Pfropfenphase (SST) und der stationären Phase (Wasser) unterschieden werden und man kann in weiterer Folge die Pfropfenlänge bestimmen.

Die folgende Abbildung zeigt die von den beiden Lichtschranken erhaltenen Spannungsverläufe.

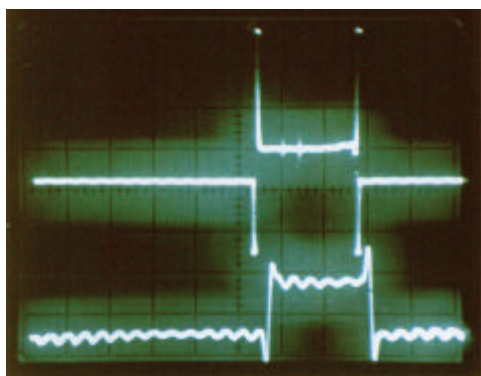


Abbildung 4.2.3: Primärsignale der beiden Lichtschranken (oben LS I, unten LS II) [59]

#### 4.2.4 Die Lichtschrankensignalverarbeitung:

Da für die Messdatenerfassung und –verarbeitung eine klare, scharfe Trennung zwischen dem Spannungssignal der dispersen Pfropfenphase und jenem der stationären Phase erforderlich ist, müssen die relativ starken Spannungsschwankungen unterworfenen Primärsignale in verwertbare Spannungssignale umgewandelt werden.

##### 4.2.4.1 Elektronischer Aufbau:

Die Lichtschrankensignalverarbeitung besteht aus einer elektronischen Schaltung, welche folgende Aufgaben erfüllt:

- ⇒ Verstärkung der Primärsignale der beiden Fotodioden
- ⇒ Umwandlung der verstärkten Primärsignale in für die Messdatenerfassung verwertbare Spannungssignale

##### Verstärkung:

Die Verstärkung der Primärsignale der beiden Fotodioden erfolgt mit Hilfe von, auf der Frontseite des Gehäuses angebrachten, Drehpotentiometern. Die Spannungssignale können individuell im Bereich zwischen 2 V und 12 V verstärkt werden.

##### Umwandlung:

Die Umwandlung der Spannungssignale erfolgt durch einen Vergleich der Spannungsniveaus der beiden Phasen mit einem Spannungsfenster durch einen Fensterkomparator. Die untere und obere Schranke des Spannungsfenster kann dabei mit Hilfe von Drehpotentiometern auf der Frontseite des Gehäuses eingestellt werden.

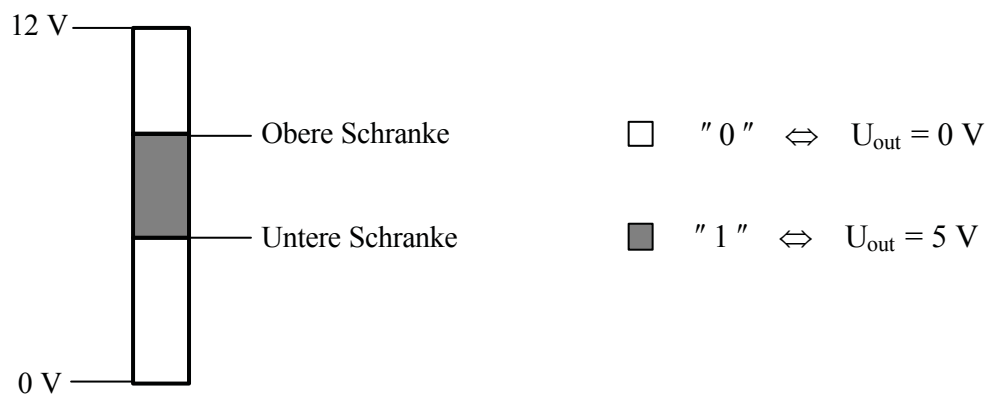


Abbildung 4.2.4.1.a: Spannungsvergleich durch den Fensterkomparator

Befindet sich das verstärkte Primärsignal innerhalb des durch die obere und untere Schranke vorgegebenen Spannungsfensters, so erhält man als Ergebnis des Spannungsvergleiches am Ausgang der Lichtschrankensignalverarbeitung 5 V, andernfalls erhält man 0 V. Es ist somit eine klare Unterscheidung zwischen den beiden Phasen möglich.

Die folgende Abbildung zeigt die Spannungsverläufe der beiden Lichtschrankensignale mit der unteren Schranke.

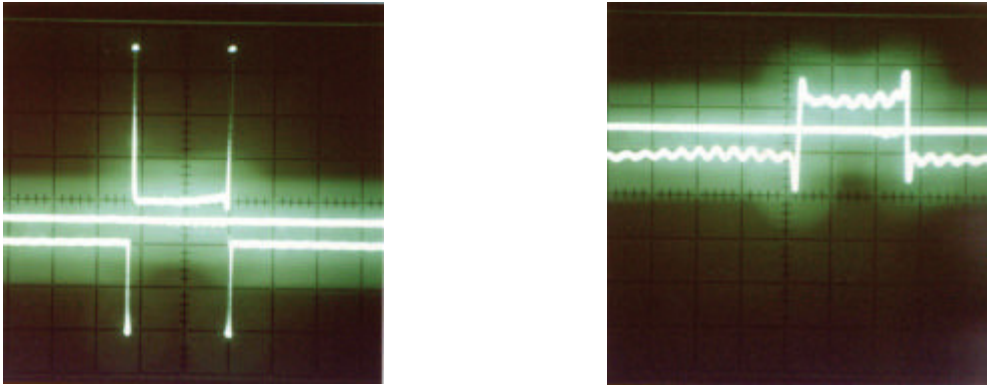


Abbildung 4.2.4.1.b: Primärsignale mit unterer Schranke (links LS I, rechts LS II) [59]

Wie man aus den Abbildungen erkennt, besitzen die Spannungsverläufe, vor allem beim Übergang zwischen den beiden Phasen (Anfang und Ende des Pfropfens), starke Überschwinger, wodurch speziell die Einstellung der unteren Schranke sehr genau durchgeführt werden muss. Es hat sich dabei gezeigt, dass man stabile Ausgangssignale erhält, wenn das Spannungsniveau der unteren Schranke zwischen den Spannungsniveaus der beiden Phasen liegt. Bei der Festlegung der oberen Schranke ist lediglich darauf zu achten, dass sie weit genug über den Überschwingern liegt.

Die nächste Abbildung zeigt die nach der Umwandlung der Primärsignale erhaltenen und somit für die Messdatenerfassung verwertbaren Spannungsverläufe.

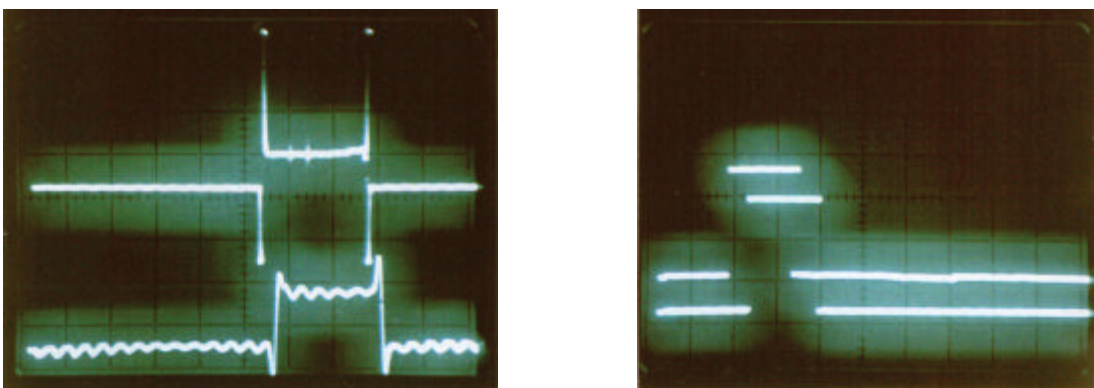


Abbildung 4.2.4.1.c: Primärsignale (links) und Ausgangssignale (rechts) [59]

#### **4.2.4.2 Mechanischer Aufbau:**

Die gesamte elektronische Schaltung der Lichtschrankensignalverarbeitung, sowie die Lichtquelle der ersten Lichtschranke (IR-Diode) und die beiden Lichtempfänger (Fotodioden) sind in einem Kunststoffgehäuse untergebracht.

Auf der Frontseite des Gehäuses befinden sich sechs Drehpotentiometer für die Einstellung der Signalverstärkung, der oberen und der unteren Schranke sowie sechs Bananensteckerbuchsen um mit Hilfe eines Digitalmultimeters oder Oszilloskopes die Signalverläufe und die Einstellungen mitverfolgen zu können.

Die Einstellungen der Lichtschrankensignalverarbeitung erfolgt nach folgender Kennzeichnung der Drehpotentiometer:

- $V_{LS I}$  = Verstärkung des Primärsignals der ersten Lichtschranke
- $US_{LS I}$  = untere Schranke für das Primärsignal der erste Lichtschranke
- $OS_{LS I}$  = obere Schranke für das Primärsignal der ersten Lichtschranke
- $V_{LS II}$  = Verstärkung des Primärsignals der zweiten Lichtschranke
- $US_{LS II}$  = untere Schranke für das Primärsignal der zweiten Lichtschranke
- $OS_{LS II}$  = obere Schranke für das Primärsignal der zweiten Lichtschranke

Die Kennzeichnung der Bananensteckerbuchsen hat folgende Bedeutung:

- $IN_{LS I}$  = Spannungsniveau des Primärsignals der ersten Lichtschranke
- $US_{LS I}$  = Spannungsniveau der unteren Schranke der ersten Lichtschranke
- $OS_{LS I}$  = Spannungsniveau der oberen Schranke der ersten Lichtschranke
- $IN_{LS II}$  = Spannungsniveau des Primärsignals der zweiten Lichtschranke
- $US_{LS I}$  = Spannungsniveau der unteren Schranke der zweiten Lichtschranke
- $OS_{LS II}$  = Spannungsniveau der oberen Schranke der zweiten Lichtschranke
- $GND$  = Spannungsgrundniveau - Ground = 0 V

Auf der Rückseite des Gehäuses befinden sich drei Anschlüsse für Lichtwellenleiter und zwei Bajonettbuchsen für BNC-Anschlüsse mit folgender Kennzeichnung:

- $OUT_{LS I}$  = Lichtquellenanschluss der ersten Lichtschranke (IR-Diode)
- $IN_{LS I}$  = Lichtempfängeranschluss der ersten Lichtschranke (Fotodiode LS I)
- $IN_{LS II}$  = Lichtempfängeranschluss der zweiten Lichtschranke (Fotodiode LS II)
- $U_{LS I}$  = Ausgangssignal der ersten Lichtschranke (0 V bzw. 5 V)
- $U_{LS II}$  = Ausgangssignal der zweiten Lichtschranke (0 V bzw. 5 V)



Auf der Seite des Gehäuses der Lichtschrankensignalverarbeitung ist der Anschluss für das Steckernetzgerät zur Spannungsversorgung der Schaltung angebracht.

$U_{V_{SS}}$  = Anschluss für das Steckernetzgerät zur Spannungsversorgung (+/- 12 V DC)

#### **4.2.5 Der Fluoreszenzdetektor:**

Als Fluoreszenzdetektor kommt ein in seinem Strahlengang modifizierter und auf das Messsystem angepasster HPLC-Detektor zum Einsatz.

Firma / Typ: SHIMADZU / RF-535

##### **4.2.5.1 Aufbau des Fluoreszenzdetektors:**

Der Fluoreszenzdetektor besteht im wesentlichen aus folgenden Hauptkomponenten:

- einer 150 W starken Xenon-Lampe, die als Lichtquelle dient
- einem drehbaren Gittermonochromator zur Wellenlängeneinstellung
- einem sphärischen Spiegel zur Umlenkung und Auskopplung des Anregungslichtes
- dem Linsen- und Spiegelsystem zur Einkopplung des Fluoreszenzlichtes und
- dem Photomultiplier zur Umwandlung des Lichtsignals in ein elektrisches Signal.

Die folgende Abbildung gibt einen Einblick in das Innenleben des Fluoreszenzdetektors.

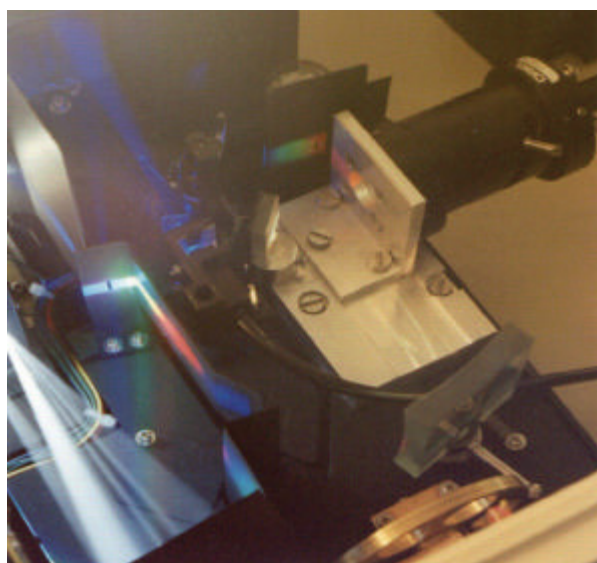


Abbildung 4.2.5.1: Fluoreszenzdetektor im offenen Betrieb [59]

Auf der linken Seite des Bildes erkennt man das Licht, das von der Xenon-Lampe ausgestrahlt wird (hellblau). In der Mitte des Bildes wird das monochromatisierte Licht (blau) in den Glasfaserbündel-Lichtwellenleiter, welcher zur Faseroptik-Justierung geht, eingekoppelt. Auf der oberen rechten Seite des Bildes ist die Einkopplung des von der Faseroptik-Justierung kommenden Fluoreszenzlichtes (grün bis orange) zu sehen. Über den kleinen ebenen Spiegel wird das Fluoreszenzlicht zum Gittermonochromator und von dort weiter zum Photomultiplier geführt.

#### **4.2.5.2 Funktionsbeschreibung des Fluoreszenzdetektors:**

Der Fluoreszenzdetektor hat zwei Hauptfunktionen:

- ① er stellt das Licht für die zweite Lichtschranke und zur Fluoreszenzanregung zur Verfügung und
- ② er misst das Fluoreszenzlicht und wandelt es in ein analoges Spannungssignal um.

##### Funktion als Lichtquelle:

Im Fluoreszenzdetektor wird mit Hilfe einer Xe-Lampe ein Lichtspektrum erzeugt. Über einen Drehknopf kann die gewünschte Wellenlänge im Bereich zwischen 200 nm und 900 nm beliebig eingestellt werden. Das monochromatisierte Licht wird über einen Strahlenteiler einerseits zu einem Referenzphotomultiplier gesendet und andererseits in einen Glasfaserbündel-Lichtwellenleiter eingekoppelt und zur Faseroptik-Justierung geführt. Dort erfüllt es gleichzeitig zwei Aufgaben:

- (a) es dient als Licht für die zweite Lichtschranke (LS II) und
- (b) es dient als Anregungslicht für die Fluoreszenz.

##### Funktion als Fluoreszenzdetektor:

Das Fluoreszenzlicht wird mittels eines Einzelfaser-Lichtwellenleiters von der Faseroptik-Justierung zum Fluoreszenzdetektor geleitet. Dort wird es über das Linsen- und Spiegelsystem eingekoppelt und über den Gittermonochromator zum Messphotomultiplier geführt. Die Wellenlänge, bei der die Fluoreszenzintensität gemessen werden soll, kann über einen Drehknopf eingestellt werden (200 nm bis 900 nm). Als Ergebnis der Fluoreszenzmessung erhält man ein der Fluoreszenzintensität proportionales Spannungssignal am Ausgang des Fluoreszenzdetektors.

Eine ausführliche Funktionsbeschreibung, sowie eine detaillierte Beschreibung der Bedienungselemente und Einstellmöglichkeiten können dem Instruction Manual [63] des Fluoreszenzdetektors entnommen werden.

Die folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf eines vom Fluoreszenzdetektor erhaltenen Ausgangssignals.

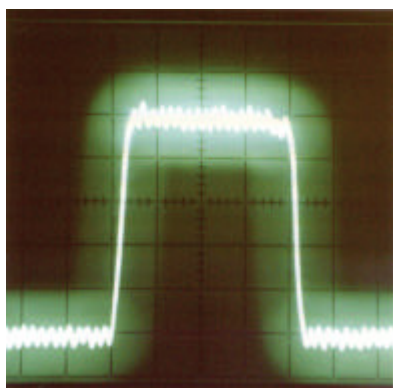


Abbildung 4.2.5.2: Ausgangssignal des Fluoreszenzdetektors [59]

Der rechteckige Verlauf resultiert daraus, dass nur der dispersen Pfropfenphase ein Fluoreszenzfarbstoff zugegeben ist.

#### **4.2.5.3 Anschlüsse am Fluoreszenzdetektor:**

Die für das Messsystem relevanten Anschlüsse am Fluoreszenzdetektor sind folgendermaßen gekennzeichnet:

- EX-Light = Anschluss zur Auskopplung des Lichtschrankenlichtes (LS II) und des Anregungslichtes der Fluoreszenzmessung
- EM-Light = Anschluss zur Einkopplung des Fluoreszenzlichtes
- U<sub>FLU</sub> = Analoges Ausgangssignal des Fluoreszenzdetektors (0 V – 5 V)

#### **4.2.6 Die Signalzusammenführung:**

Hier werden die Ausgangssignale der Lichtschrankensignalverarbeitung und das Ausgangssignal des Fluoreszenzdetektors zusammengeführt und so verschaltet, dass sie von der Messdatenerfassung gelesen werden können. Die Signalzusammenführung verbindet einfach ausgedrückt die Messoptik mit der Messdatenerfassung und stellt gleichzeitig eine galvanische Trennung sicher.

Die Zusammenführung und Verschaltung ist in einem handelsüblichen Gehäuse aus Weißblech untergebracht und ist elektrotechnisch gesehen eine einfache Umverdrahtung der Spannungssignale von der Zuführung durch BNC-Kabel auf die Abführung durch Flachbandkabel.

Auf der Frontseite des Gehäuses befinden sich drei Bajonettbuchsen für BNC-Anschlüsse mit folgender Kennzeichnung:

$U_{LS I-IN}$  = Anschluss für das Ausgangssignal der ersten Lichtschranke (0 V / 5 V)

$U_{LS II-IN}$  = Anschluss für das Ausgangssignal der zweiten Lichtschranke (0 V / 5 V)

$U_{FLU-IN}$  = Anschluss für das Ausgangssignal des Fluoreszenzdetektors (0 V – 5 V)

Auf der Rückseite des Gehäuses sind die beiden Flachbandkabel angebracht, die zur Messdatenerfassung und –verarbeitung führen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die nach der Signalzusammenführung erhaltenen Signalverläufe, die von der Messdatenerfassung und –verarbeitung eingelesen werden.

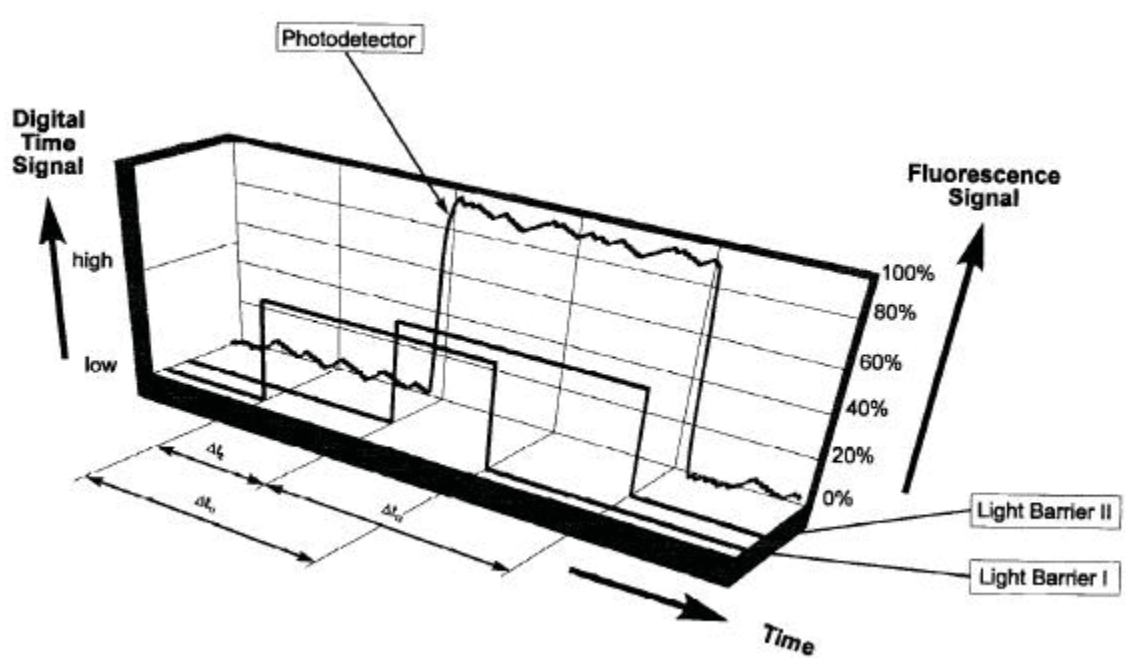


Abbildung 4.2.6: Verlauf der Lichtschrankensignale und des Fluoreszenzsignals [66]

#### **4.2.7 Die Messdatenerfassung und -verarbeitung:**

Die Messdatenerfassung und –verarbeitung hat die Aufgabe, die nach der Signalzusammenführung erhaltenen Spannungsverläufe derart aufzubereiten, dass daraus in weiterer Folge die bivariate Tropfengröße-/Tropfenkonzentrations-Häufigkeitsverteilung ermittelt werden kann.

Die Steuerung des Messvorganges und die Messdatenverarbeitung wird durch ein spezielles, objektorientiertes Computerprogramm (DROPS 1.0) durchgeführt.

Die Messdatenerfassung erfolgt mit Hilfe eines Personal Computers (Typ 486DX33), welcher mit zwei Einsteckkarten ausgestattet ist:

- einer COUNTER-KARTE und
- einer A/D-WANDLER-KARTE

In den nachfolgenden Abschnitten wird lediglich auf die Funktionsweise der einzelnen Komponenten für die Messdatenerfassung und -verarbeitung eingegangen, für nähere Details zur Counter-Karte, zur A/D-Wandler-Karte und zum Computerprogramm DROPS 1.0 sei an dieser Stelle auf das jeweilige Manual [64], [65], [66] verwiesen, aus denen die Ausführungen entnommen sind.

#### 4.2.7.1 Die Counter-Karte:

Firma / Typ: NATIONAL INSTRUMENTS / PC-TIO-10

Mit Hilfe der Counter-Karte werden aus dem zeitlichen Verlauf der beiden Lichtschrankensignale vier Zeiten gemessen, die in weiterer Folge für die Berechnung der Tropfengröße herangezogen werden. Folgende vier Zeiten werden von den Zählern der Counter-Karte ermittelt und eingelesen:

- $t_{11}$  = Zeitspanne des Pfropfens in der ersten Lichtschranke
- $t_{12}$  = Zeitspanne des Pfropfens in der zweiten Lichtschranke
- $t_2$  = Zeitspanne des Versatzes zwischen den beiden Lichtschranken
- $t_3$  = Zeitspanne zwischen zwei aufeinander folgenden Pfropfen

Die folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der beiden Lichtschrankensignale und die daraus gemessenen Zeiten.

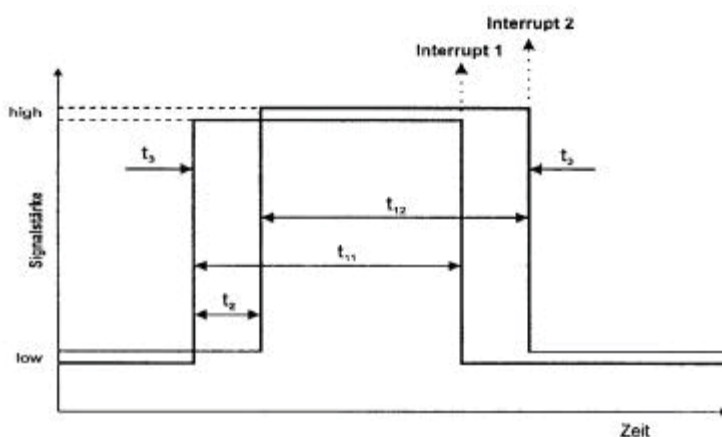


Abbildung 4.2.7.1: Zeitsignale der beiden Lichtschranken [59]

#### **4.2.7.2 Die A/D-Wandler-Karte:**

Firma / Typ: NATIONAL INSTRUMENTS / Multi-IO-Board PC-30 D

Mit Hilfe der A/D-Wandler-Karte wird das analoge Ausgangssignal (0 V bis 5 V) des Fluoreszenzdetektors, welches in weiterer Folge zur Konzentrationsbestimmung benötigt wird, eingelesen und digitalisiert. Es wird dabei dem analogen Spannungswert ein entsprechender binärer Wert zugeordnet. Die Einlesegeschwindigkeit ist über das Computerprogramm DROPS annähernd frei wählbar und kann somit an die Geschwindigkeit der Fluoreszenzdetektion angepasst werden. Die Anzahl der pro Messvorgang eingelesenen Spannungswerte kann ebenfalls festgelegt werden.

#### **4.2.7.3 Beschreibung der Messdatenerfassung:**

Der durch die Kapillare gleitende Pfropfen löst zuerst die erste Lichtschranke (LS I) aus, wodurch die Zeitmessung für die Zeiten  $t_2$  und  $t_{11}$  initialisiert und die  $t_3$ -Zeitmessung beendet wird. Durchbricht der Pfropfen die zweite Lichtschranke (LS II), stoppt der Zähler für die  $t_2$ -Zeitmessung und jener für die  $t_2$ -Zeitmessung beginnt zu laufen. Gleichzeitig wird der A/D-Wandler in Betrieb gesetzt, um die Spannungswerte für die Fluoreszenz einzulesen. Gibt der Pfropfen die erste Lichtschranke wieder frei, wird die  $t_{11}$ -Zeitmessung gestoppt und der Interrupt 1 ausgelöst. Der Interrupt 1 bewirkt, dass die Zeiten  $t_2$ ,  $t_3$  und  $t_{11}$  in den Zwischenspeicher geschrieben werden. Verlässt der Pfropfen die zweite Lichtschranke stoppt auch der Zähler der  $t_{12}$ -Zeitmessung und der Interrupt 2 wird ausgelöst. Durch den Interrupt 2 werden die  $t_2$ -Zeit und die binären Fluoreszenzwerte in den Zwischenspeicher geschrieben, der A/D-Wandler und die Zähler reinitialisiert und die  $t_3$ -Zeitmessung gestartet. Während das Messsystem nun auf den nächsten Pfropfen wartet, werden die Messwerte aus dem Zwischenspeicher ausgelesen, auf der Festplatte gespeichert und am Bildschirm angezeigt.

#### **4.2.7.4 Das Computerprogramm DROPS 1.0:**

Beim Computerprogramm DROPS 1.0 handelt es sich um ein objektorientiertes, in Borland C++ erstelltes Programm.

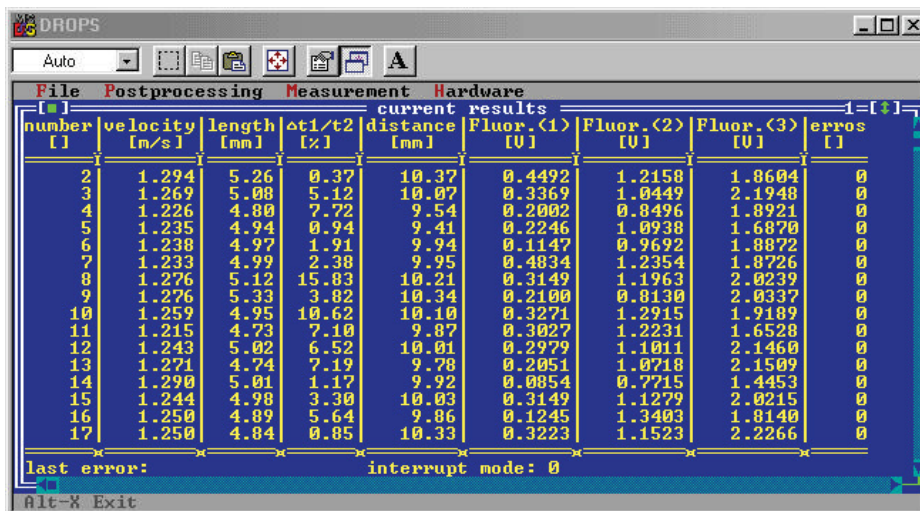
Das Programm erfüllt drei Hauptaufgaben:

- ① Steuerung der Messdatenerfassung
- ② Darstellung der Messdaten und
- ③ Durchführung der Messdatenverarbeitung.

Die Darstellung der Messdaten erfolgt in Tabellenform, wobei folgende Größen am Bildschirm aufgelistet werden:

- ⊙ die fortlaufende Tropfennummer [ ]
- ⊙ die Absauggeschwindigkeit [m/s]
- ⊙ die Pfropfenlänge [mm]
- ⊙ das Zeit-Qualitätskriterium [%]
- ⊙ der Abstand zwischen zwei Pfropfen [mm] und
- ⊙ die Fluoreszenzwerte [V].

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Benutzeroberfläche des Programms während eines Messvorganges.



The screenshot shows the DROPS 1.0 software interface. At the top, there is a menu bar with 'File', 'Postprocessing', 'Measurement', and 'Hardware'. Below the menu bar is a toolbar with various icons. The main window displays a table of measurement results. The table has the following columns: 'number', 'velocity', 'length', 'Δt1/t2', 'distance', 'Fluor. (1)', 'Fluor. (2)', 'Fluor. (3)', and 'errors'. The data is as follows:

number	velocity [m/s]	length [mm]	Δt1/t2 [%]	distance [mm]	Fluor. (1) [V]	Fluor. (2) [V]	Fluor. (3) [V]	errors [ ]
2	1.294	5.26	0.37	10.37	0.4492	1.2158	1.8604	0
3	1.269	5.08	5.12	10.07	0.3369	1.0449	2.1948	0
4	1.226	4.80	7.72	9.54	0.2002	0.8496	1.8921	0
5	1.235	4.94	0.94	9.41	0.2246	1.0938	1.6870	0
6	1.238	4.97	1.91	9.94	0.1147	0.9692	1.8872	0
7	1.233	4.99	2.38	9.95	0.4834	1.2354	1.8726	0
8	1.276	5.12	15.83	10.21	0.3149	1.1963	2.0239	0
9	1.276	5.33	3.82	10.34	0.2100	0.8130	2.0337	0
10	1.259	4.95	10.62	10.10	0.3271	1.2915	1.9189	0
11	1.215	4.73	7.10	9.87	0.3027	1.2231	1.6528	0
12	1.243	5.02	6.52	10.01	0.2979	1.1011	2.1460	0
13	1.271	4.74	7.19	9.78	0.2051	1.0718	2.1509	0
14	1.290	5.01	1.17	9.92	0.0854	0.7715	1.4453	0
15	1.244	4.98	3.30	10.03	0.3149	1.1279	2.0215	0
16	1.250	4.89	5.64	9.86	0.1245	1.3403	1.8140	0
17	1.250	4.84	0.85	10.33	0.3223	1.1523	2.2266	0

At the bottom of the window, there is a status bar that reads 'last error: interrupt mode: 0' and 'Alt-X Exit'.

Abbildung 4.2.7.4: Benutzeroberfläche der Computerprogramm DROPS 1.0

Die Messdatenverarbeitung, das sogenannte Postprocessing, beinhaltet im wesentlichen folgende Punkte:

- die Konvertierung der Messdaten
- die Überprüfung der Messwerte auf Fehler und
- die Klassifizierung der Messdaten.

Da die Messdaten bei der Datenerfassung aus Zeitgründen binär als Integergrößen gespeichert werden, können sie von anderen Programmen, wie zum Beispiel Tabellenkalkulationsprogrammen, nicht gelesen werden. Bei der Konvertierung werden daher die Integer-Countertakte und die digitalisierten Fluoreszenzwerte in Gleitkommawerte umgewandelt, in ASCII-Format ausgegeben und gespeichert. Die gewandelten Messdaten können anschließend zum Beispiel in MS EXCEL weiter ausgewertet werden.

Die Fehlerüberprüfung sieht so aus, dass anhand von dimensionslosen Qualitätskriterien entschieden wird, ob ein Messwert als realistisch einzustufen ist oder nicht. Ein Fehlerkriterium ist zum Beispiel der Unterschied zwischen den beiden Lichtschrankenverweilzeiten  $t_1$  und  $t_2$ , denn idealerweise sollten die beiden Zeiten gleich groß sein. Man kann hierbei einen tolerierbaren Fehler von zum Beispiel 5 % festlegen und es werden alle Messwerte, bei denen der Unterschied größer als 5 % ist, automatisch ausgeschieden. Ein weiteres Fehlerkriterium bezieht sich auf die Absauggeschwindigkeit, denn für reproduzierbare Messungen ist eine isokinetische Absaugung erforderlich. Auch die gemessene Pfropfenlänge wird einer Fehlerüberprüfung unterzogen, denn durch den Abstand der beiden Lichtschranken und durch die geometrischen Abmessungen der Absaugtrichterkapillare sind eine obere und untere Grenze vorgegeben.

Bei der Klassifizierung werden die Messdaten in Klassen unterteilt, um anschließend daraus die Tropfengrößen-/Tropfenkonzentrations-Häufigkeitsverteilung ermitteln zu können.

Eine genaue Beschreibung des Computerprogramms DROPS 1.0, sowie nähere Details zur Berechnung der Fehlerkriterien und zur Klassifizierung sind in [66] enthalten.

### **4.3 KALIBRIERUNG DES MESSSYSTEMS:**

Für die Kalibrierung des Messsystems wurde im Zuge einer Diplomarbeit [67] eine eigene Kalibriervorrichtung entwickelt, mit Hilfe der die Abhängigkeit der Messwerte, sowohl Größe als auch Konzentration, vor allem von der Absauggeschwindigkeit ermittelt wurde. In diesem Abschnitt wird jedoch lediglich auf die für die Auswertung der Versuchsergebnisse relevanten Zusammenhänge eingegangen. Detaillierte Informationen zur Kalibrierung des Messsystems sind [67] zu entnehmen.

#### **4.3.1 Größenkalibrierung:**

Die Kalibrierung der Größenmessung ist deshalb erforderlich, weil der durch die Absaugtrichterkapillare gleitende Dispersphasetropfen nicht direkt an der Glaswand der Kapillare anliegt, sondern von einem Film aus kontinuierlicher Phase umgeben ist. Die Ausbildung eines solchen Films ist beabsichtigt, da die Tropfen ansonsten an der Kapillarwand haften bleiben würden und zerreißen könnten. Weiters bildet der abgesaugte Tropfen in der Bohrung der Kapillare keinen idealen, das heißt zylindrischen Pfropfen, sondern formt am Anfang und am Ende eine annähernd halbkugelförmige Kappe aus. Die Kalibrierversuche haben dabei gezeigt, dass der Einfluß der Tropfengröße auf die Filmdicke vernachlässigbar gegenüber dem Einfluß der Absauggeschwindigkeit ist und dass mit zunehmender Absauggeschwindigkeit und zunehmender Tropfengröße die Tropfen zwar zu groß gemessen werden, der relative Fehler im Tropfengrößenbereich von 2 mm bis 6 mm jedoch unter 1,5 % (< 0,1 mm) liegt [59].



### **4.3.2 Konzentrationskalibrierung:**

Bei der Konzentrationskalibrierung hat sich gezeigt, dass die Filmdicke und somit die Absauggeschwindigkeit einen Einfluss auf das vom Detektor erhaltene Spannungssignal hat und dabei ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Spannungssignal in Abhängigkeit der Filmdicke besteht, wobei mit zunehmender Filmdicke die Konzentration zu gering gemessen wird. Der maximale relative Fehler liegt hier bei etwa 1 %, das heißt die Fluoreszenzmessung ist sehr genau [59].

## **4.4 VORTEILE UND NACHTEILE DES MESSSYSTEMS:**

### **4.4.1 Vorteile der Messmethode:**

Gegenüber anderen, vergleichbaren Messmethoden besitzt die Fluoreszenz-Kapillar-Photometrie folgende Vorteile:

- ↑ simultane Vermessung von Tropfengröße und Tropfenkonzentration
- ↑ die Messergebnisse sind sofort online verfügbar
- ↑ computerunterstützte Messdatenverarbeitung durchführbar
- ↑ berührungsfreie Konzentrationsmessung über Fluoreszenz
- ↑ auch für einen hohen Hold-up geeignet (bis zu 25 %)
- ↑ die Messungen können an beliebigen Stellen in einem Apparat durchgeführt werden
- ↑ Bestimmung lokaler Tropfengrößen-/Tropfenkonzentrations-Verteilungen
- ↑ sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen.

### **4.4.2 Nachteile und Begrenzungen der Messmethode:**

Folgende nachteilige Aspekte sind zu berücksichtigen:

- ↓ der dynamische Messbereich bezüglich der Tropfengröße ist relativ eng
- ↓ die Absauggeschwindigkeit muss im Bereich zwischen 0,2 m/s und 0,7 m/s liegen
- ↓ für reproduzierbare Messungen ist eine isokinetische Absaugung erforderlich
- ↓ das Fluoreszenzlicht ist relativ schwach und liegt im sichtbaren Bereich und
- ↓ das Messsystem muss vor Fremdlichtstreuung geschützt werden.

## **5. DIE TROPFENERZEUGUNG:**

### **5.1 DAS GRUNDPRINZIP DER TROPFENERZEUGUNG:**

Die Erzeugung der Dispersphasetropfen erfolgt nach dem Grundprinzip einer mit Druckstößen beaufschlagten Kapillare.

Diese Art der Tropfen- bzw. Tropfenkettengenerierung haben *Hakenová u. Wichterlovà [68]* in ihrer Studie der elektrophoretischen Mobilität von Tropfen erstmals vorgestellt. Sie verwendeten dazu eine Glaskapillare, welche an einem Ende auf einen Innendurchmesser von  $< 0,1$  mm dünnegezogen und am anderen Ende mit Hilfe einer Titanmembran verschlossen war. Das spitze Ende der Glaskapillare mündete in einen Behälter, welcher mit wässriger kontinuierlicher Phase gefüllt war. Durch einen Seitenarm wurde der Glaskapillare die organische Dispersphase mit konstantem Druck zugeführt. Zur Tropfenerzeugung wurden auf das durch die Titanmembran verschlossene untere Ende der Glaskapillare durch den Kern einer elektromagnetischen Spule regelmäßige Stöße ausgeübt. Die dadurch in der Glaskapillare entstehenden Druckwellen bewirkten die Ablösung der Tropfen an der Spitze der Glaskapillare. Erfolgen die Druckstöße immer im selben zeitlichen Abstand, werden die erzeugten Tropfen alle gleich groß (monodispers). Um eine Fortpflanzung der Druckwellen durch den Seitenarm in den Vorlagebehälter der Dispersphase zu verhindern, wurde in diesem Weg eine Kapillare aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm eingebaut, welche als Druckstoßsperre wirkte.

Mit dieser Versuchsanordnung konnten Tropfen mit einem Durchmesser zwischen 40  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  erzeugt werden.

### **5.2 DER VERWENDETE TROPFENGENERATOR:**

#### **5.2.1 Aufbau und Funktionsbeschreibung der einzelnen Komponenten:**

Der verwendete Tropfengenerator besteht im wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- der Druckstoßsperre
- der Pulsammer mit Zu- und Ableitung der Dispersphase
- der Tropfenkapillare
- dem elektromagnetischen Stößel
- der Pulsgeberschaltung mit Tropfenzähler
- dem Netzgerät zur Spannungsversorgung sowie
- den drei Flanschen und den drei gummigelagerten Gewindestangen für den Zusammenbau der einzelnen Komponenten.

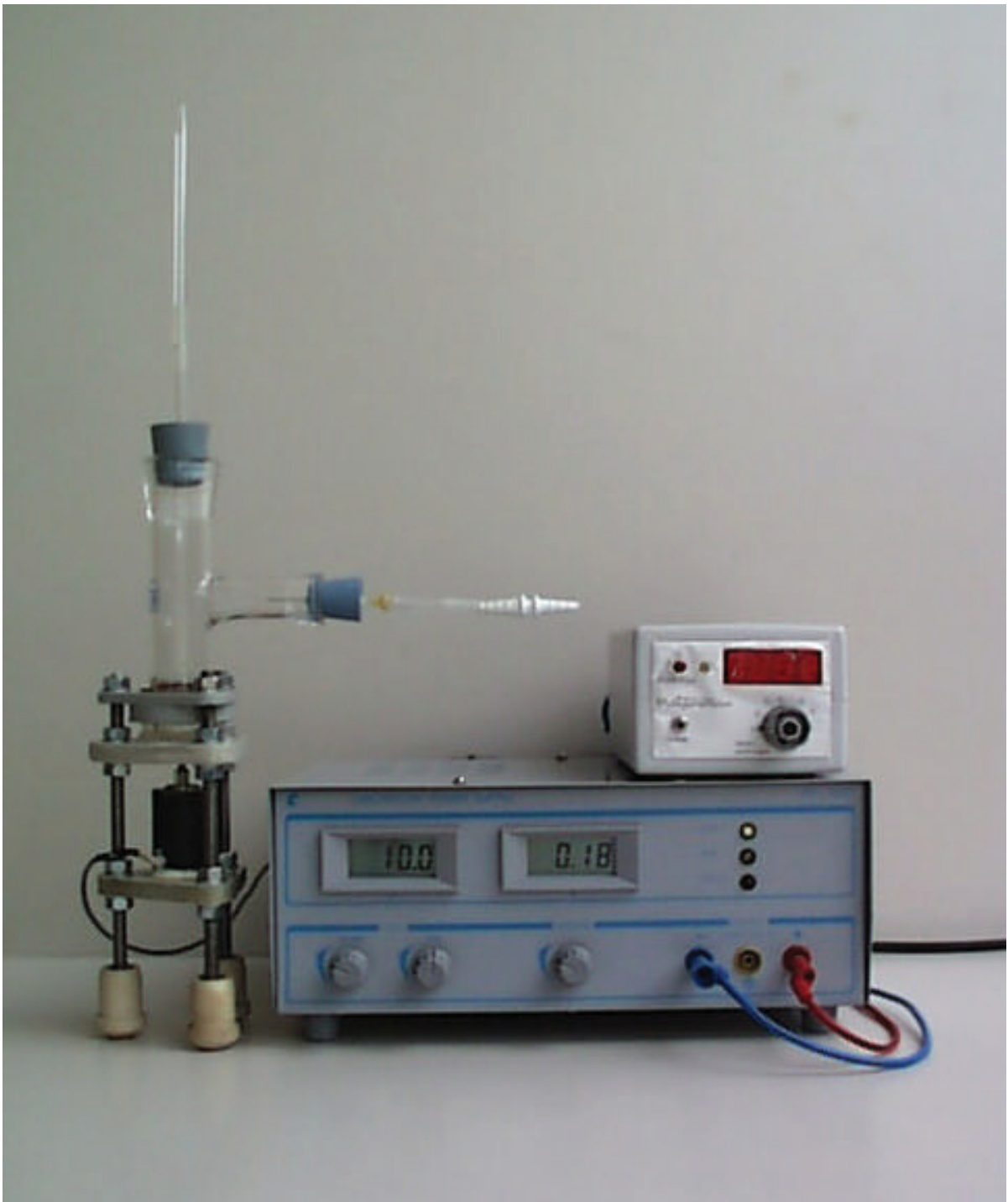


Abbildung 5.2.1: Foto der einzelnen Komponenten des Tropfengenerators

Links: Pulsammer mit Druckstoßperre, elektromagnetischer Stößel und Tropfenkapillare

Rechts: Pulsgeberschaltung mit Tropfenzähler und Netzgerät zur Spannungsversorgung

### **5.2.1.1 Die Druckstoßsperre:**

Als Druckstoßsperre dient eine handelsübliche Stahlkanüle für Einwegspritzen der Dimension 0,7 x 50 mm. Sie hat die Aufgabe, zu verhindern, dass sich der Druckstoß von der Pulschammer in den Vorlagebehälter der Dispersphase fortpflanzt.

### **5.2.1.2 Die Pulschammer:**

Die Pulschammer besteht in der Hauptachse aus einem T-förmigen Stück QVF-Quickfit Laborglas mit einer Länge von 150 mm und einem Nenndurchmesser von einem Zoll. Die Abzweigung befindet sich bildlich gesprochen seitlich in der Mitte, ist 100 mm lang und hat einen Nenndurchmesser von  $\frac{3}{4}$  Zoll. Die Zuleitung der Dispersphase in die Pulschammer und die Einbindung der Druckstoßsperre ist dadurch realisiert, indem die als Druckstoßsperre wirkende Stahlkanüle der Einwegspritze mit ihrem spitzen Ende durch einen Silikonstopfen gesteckt ist, der seinerseits das seitliche Stück der Pulschammer verschließt. Am anderen Ende der Stahlkanüle wird der Schlauch für die Zuleitung der Dispersphase aufgesteckt. Das untere Ende der Pulschammer ist mit einer 0,3 mm starken Teflonmembran verschlossen, welche durch zwei Flansche an das QVF-T-Stück angepresst wird und zusätzlich mit Silikon abgedichtet ist. In der oberen Öffnung des QVF-T-Stückes steckt ein durchbohrter Silikonstopfen, in dem sich ein Glasröhrchen befindet, auf welches der Schlauch, der die Dispersphase zur Tropfenkapillare weiterleitet, aufgesteckt wird.

### **5.2.1.3 Die Tropfenkapillare:**

Die Tropfenkapillare dient zur Einbringung der Dispersphasetropfen in die Stoffaustauschsäule und ist ein an einem Ende auf einen Innendurchmesser von etwa 1 mm dünnggezogenes Glasröhrchen, mit einem Außendurchmesser von 6 mm, einem Innendurchmesser von 2,2 mm und einer Länge von 150 mm. Die Tropfenkapillare wird mit Hilfe des dafür am unteren Flansch der Stoffaustauschsäule vorgesehenen Aufnahmesystems fixiert (siehe Abbildung 6.2.5.i).

### **5.2.1.4 Der elektromagnetische Stößel:**

Der elektromagnetische Stößel ist eine einfache elektromagnetische Spule mit Eisenkern und dient zur Erzeugung des Druckstoßes in der Pulschammer.

Firma / Typ: KUHNIKE / M32-F-HS 2617 24 V = 100 % ED 8717

Der elektromagnetische Stößel ist auf einem Flansch aufgeklebt und durch drei gummigelagerte Gewindestangen in seiner Höhe und Lage verstellbar. Mit Hilfe einer Spiralfeder und zwei Kontermuttern ist der Kern des Stößels soweit vorgespannt, dass er bereits in Ruhelage die Teflonmembran der Pulschammer berührt.

### **5.2.1.5 Das Netzgerät zur Spannungsversorgung:**

Als Spannungsversorgung für die Pulsgeberschaltung mit Tropfenzähler dient ein handelsübliches Labornetzgerät mit regelbarer Spannung und einstellbarer Strombegrenzung.

Firma / Typ:        CONRAD / Laboratory Power Supply PS-405D

### **5.2.1.6 Die Pulsgeberschaltung mit Tropfenzähler:**

#### Elektronischer Aufbau:

Diese im Rahmen einer Diplomarbeit [67] entwickelte Schaltung besteht im wesentlichen aus einem Spannungstabilisator, einem astabilen Multivibrator zur Signalerzeugung, einer Leistungsstufe, einem Zählermodul, einer LED-7-Segment-Anzeige sowie aus zwölf Drehpotentiometern. Der genaue elektronische Aufbau, die Funktion der einzelnen Bauteile sowie das Blockschaltbild und die Bauteilliste sind [67] zu entnehmen.

#### Mechanischer Aufbau:

Die gesamte elektronische Schaltung ist auf einer Standardplatine aufgebaut und in einem handelsüblichen, spritzwassergeschützten Kunststoffgehäuse untergebracht. Auf der Vorderseite des Gehäuses befinden sich eine LED-7-Segment-Anzeige, ein Drehknopf mit sechs Einstellmöglichkeiten (1-6), zwei Schalter und eine einzelne grüne LED. Auf der Rückseite des Gehäuses sind die Anschlüsse für die Spannungsversorgung in Form von zwei Bananensteckerbuchsen, der Anschluss für das Ausgangssignal des elektromagnetischen Stößels in Form einer Klinkersteckerbuchse und eine Bajonettbuchse für einen BNC-Anschluss zur Aufzeichnung des Ausgangssignals mit Hilfe eines Oszilloskopes angebracht.

#### Funktionsbeschreibung:

Die Pulsgeberschaltung erzeugt Rechtecksignale und versorgt und steuert damit den elektromagnetischen Stößel, der dadurch regelmäßige Stöße auf die Teflonmembran der Pulschamber ausübt. Über einen Drehknopf auf der Vorderseite des Gehäuses kann man sechs verschiedene Voreinstellungen für die Rechtecksignale wählen. Durch das Zählermodul der Pulsgeberschaltung werden die erzeugten Rechtecksignale gezählt und der Zählerstand wird über die LED-7-Segment-Anzeige angezeigt. Der Zählerstand gibt die Anzahl der Stöße des elektromagnetischen Stößels auf die Teflonmembran wieder. Die beiden Schalter auf der Frontseite des Gehäuses bedienen die Zählereinheit und den elektromagnetischen Stößel, wobei der Kippschalter zum Stoppen der Rechtecksignalerzeugung und zum Anhalten des Zählers und der rote Taster zum Rücksetzen des Zählers auf Null dient. Die einzelne grüne LED gibt Auskunft über die Funktionstüchtigkeit, denn sie leuchtet während jedes Pulses.

Einstellung der Rechtecksignale:

Die erzeugten Rechtecksignale können hinsichtlich Spannungsniveau, Frequenz und Puls-Pause-Verhältnis eingestellt werden.

Das Spannungsniveau der Rechteckpulse und somit die Stärke der Stöße des elektromagnetischen Stößels auf die Teflonmembran wird durch die Spannung des Netzgerätes festgelegt und kann am Netzgerät variiert werden. Es hat sich dabei ein Spannungsniveau zwischen 5 V und 15 V als sinnvoll erwiesen. Es ist bei der Einstellung des Spannungsniveaus darauf zu achten, dass die maximal zulässige Spannung des elektromagnetischen Stößels von 24 V nicht überschritten wird.

Die Frequenz bzw. das Puls-Pause-Verhältnis des Rechtecksignals, welches die Tropfengröße bestimmt, wird über die auf der Platine angebrachten zwölf Drehpotentiometer eingestellt. Für die Einstellung der Anzahl der Stöße des elektromagnetischen Stößels auf die Teflonmembran der Pulschamber schließt man ein Oszilloskop an der Bajonettbuchse auf der Rückseite des Gehäuses an, wählt dann eine der sechs Voreinstellungsmöglichkeiten am Drehknopf auf der Vorderseite des Gehäuses und stellt anschließend das gewünschte Puls-Pause-Verhältnis an den entsprechenden Drehpotentiometern ein.

Die Drehpotentiometer sind nach folgenden Einstellungsschema beschriftet:

1-6	.....	Voreinstellung am Drehknopf
$T_{PULS}$	.....	Pulszeit Einstellung
$T_{PAUSE}$	.....	Pausezeit Einstellung

Der Zusammenhang zwischen Pulszeit  $T_{PULS}$  und Pausezeit  $T_{PAUSE}$  wird durch das Puls-Pause-Verhältnis, auch Tastverhältnis  $TV$  genannt, beschrieben [67]:

$$TV = \frac{T_{PAUSE}}{T_{PULS} + T_{PAUSE}} \quad (Gl. 5.2.1.6.a)$$

Für die Periodendauer  $T_P$  des Rechtecksignals gilt:

$$T_P = T_{PULS} + T_{PAUSE} \quad (Gl. 5.2.1.6.b)$$

Für die Frequenz  $f$  des Rechtecksignals gilt:

$$f = \frac{1}{T_P} \quad (Gl. 5.2.1.6.c)$$

Die Frequenz (Häufigkeit) ist gleich der Anzahl der Stöße des Stößels auf die Teflonmembran der Pulschammer und somit gleich der theoretisch erzeugten Tropfenanzahl pro Sekunde. Je größer die Frequenz ist, desto mehr Tropfen werden gebildet und desto kleiner sind die gebildeten Tropfen.

In der nächsten Abbildung ist der zeitliche Verlauf des Rechtecksignals schematisch dargestellt.

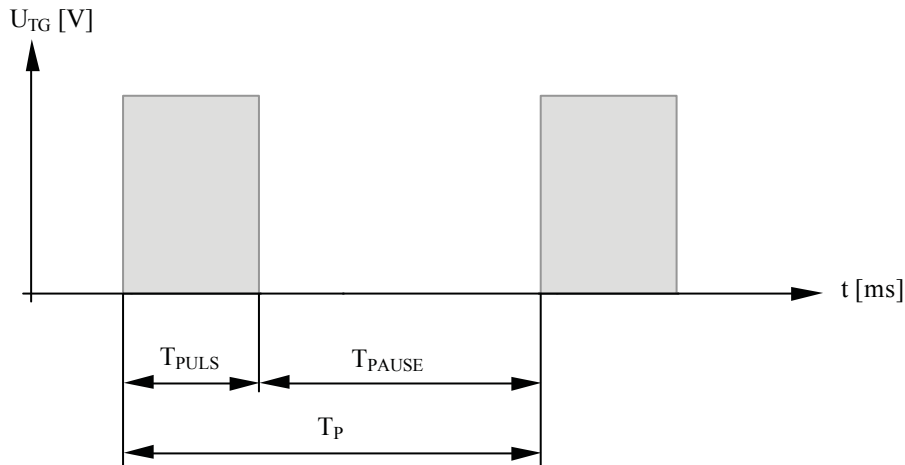


Abbildung 5.2.1.6.a: Zeitlicher Verlauf des Rechtecksignals

Da für die Ablösung eines Tropfens an der Spitze der Tropfenkapillare bereits ein zeitlich gesehen unendlich kurzer Rechteckimpuls ausreichen würde, entspricht die Periodendauer  $T_P$  des Rechtecksignals der Tropfenbildungszeit  $t_B$ .

In der nachfolgenden Tabelle sind die gewählten Einstellungen zusammengefasst.

Voreinstellung am Drehknopf [ ]	1	2	3	4	5	6
Pulszeit $T_{PULS}$ [ms]	350	200	---	75	100	175
Pausezeit $T_{PAUSE}$ [ms]	500	400	---	100	180	250
Periodendauer $T_P$ [ms]	850	600	---	175	280	425
Tropfenanzahl [Tropfen/s]	1,2	1,7	---	5,7	3,6	2,4
Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	5,0	4,5	---	3,0	3,5	4,0
Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	850	600	---	175	280	425

Tabelle 5.2.1.6.a: Rechtecksignaleinstellung, Tropfengröße und Tropfenbildungszeit

### 5.2.2 Funktionsbeschreibung des Tropfengenerators:

Neben dem zuvor beschriebenen Aufbau und der Funktion der einzelnen Komponenten wird hier die Funktion des Tropfengenerators als Gesamteinheit beschrieben.

Für die Erzeugung der Dispersphasetropfen in der Stoffaustauschsäule wird dem Tropfengenerator am seitlichen Anschluss der Pulschammer die Dispersphase mit konstantem Druck zugeführt. Durch Einschalten des Netzgerätes und somit Versorgung der Pulsgeberschaltung und des Tropfenzählers mit Spannung, übt der durch die Pulsgeberschaltung mit Rechtecksignalen getaktete elektromagnetische Stößel, je nach Einstellung, regelmäßige Stöße auf die Teflonmembran der Pulschammer aus. Durch den Stoß des elektromagnetischen Stößels auf die Teflonmembran entsteht in der mit Dispersphase gefüllten Pulschammer eine Druckwelle, welche die Ablösung des sich an der Spitze der Tropfenkapillare gebildeten Tropfens bewirkt. Aufgrund der geringeren Dichte der Dispersphase, im Vergleich zur stationären Phase in der Säule, steigt der Tropfen in dieser nach oben. Die im seitlichen Arm des QVF-T-Stückes eingebaute Druckstoßsperre bewirkt, dass sich die Druckwelle nicht in den Vorlagebehälter der Dispersphase fortpflanzt und dadurch die Ablösung des Tropfens stört und die Reproduzierbarkeit beeinflusst. Die Anzahl der vom Stößel auf die Teflonmembran der Pulschammer ausgeübten Stöße, welche gleichbedeutend mit der theoretisch erzeugten Tropfenanzahl ist, wird durch den Zähler mitgezählt und kann an der LED-7-Segment-Anzeige abgelesen werden. Erfolgen die Stöße des elektromagnetischen Stößels auf die Teflonmembran alle im selben zeitlichen Abstand, so werden die erzeugten Tropfen alle gleich groß (monodispers).

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass für eine regelmäßige Bildung von monodispersen Tropfen und für die Reproduzierbarkeit der Tropfengröße, die Konstanzhaltung des Niveaus im Vorlagebehälter der Dispersphase ebenso wichtig ist, wie die Einstellungen an der Pulsgeberschaltung selbst.

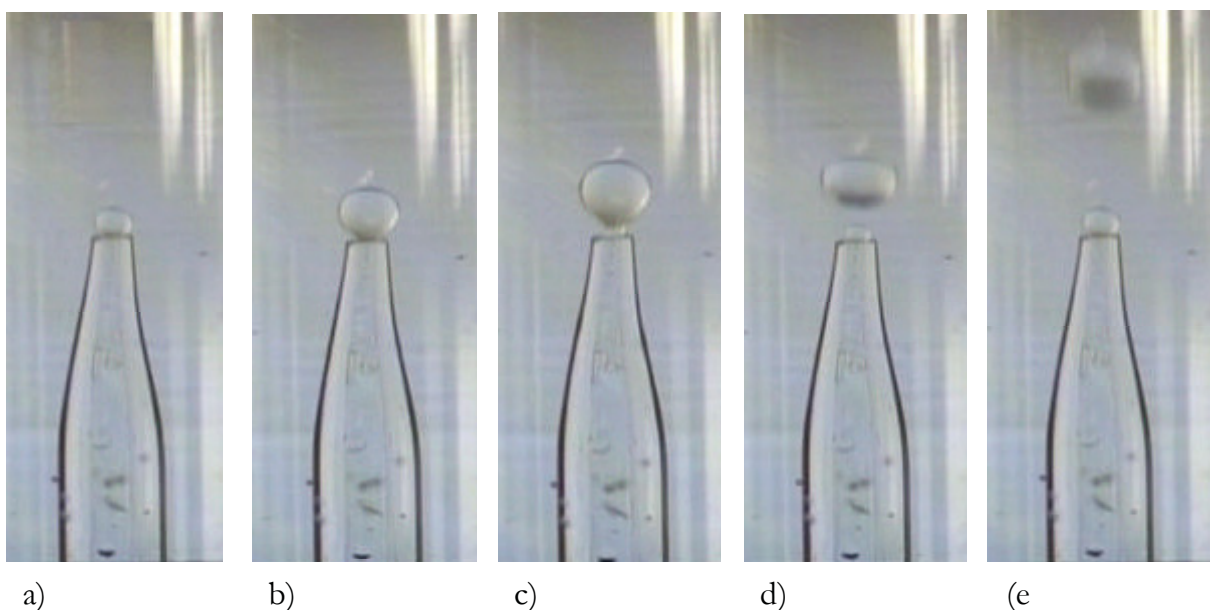


Abbildung 5.2.2: Fotos der Tropfenbildung und -ablösung an der Spitze der Tropfenkapillare



## **6. KONSTRUKTION DER VERSUCHSANLAGE:**

In diesem Kapitel wird die Konstruktion der Stoffaustauschsäule und des Gerüsts zur Halterung der Säule näher beschrieben. Die Konstruktionsrichtlinien sind [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76] entnommen.

Die einzelnen Teile sowie deren Zusammenbau sind in Form von einfachen schematischen Zeichnungen dargestellt und kurz beschrieben und sollen lediglich zum leichteren Verständnis des Aufbaus beitragen. Die detaillierten Werkstattzeichnungen der einzelnen Komponenten der Stoffaustauschsäule bzw. des Gerüsts sind im Anhang A bzw. Anhang B zu finden.

### **6.1 RAHMENBEDINGUNGEN:**

Für die Konstruktion der Stoffaustauschsäule und des Gerüsts wurden im Vorfeld folgende Rahmenbedingungen festgelegt:

- ❶ Modulbauweise
- ❷ Fertigung in der hauseigenen Werkstatt und
- ❸ Verwendung kostengünstiger Materialien.

#### Ad. ❶: Modulbauweise:

Die Stoffaustauschsäule soll aus einzelnen Modulen aufgebaut werden, um somit einfache Erweiterbarkeit und Austauschbarkeit der einzelnen Komponenten zu ermöglichen. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die einfache Erweiterbarkeit zu legen.

#### Ad. ❷: Fertigung in der hauseigenen Werkstatt:

Die Konstruktion soll so erfolgen, dass möglichst viele Komponenten in der hauseigenen Werkstatt selbst gefertigt werden können, um dadurch die Kosten niedrig zu halten.

#### Ad. ❸: Verwendung kostengünstiger Materialien:

Der wirtschaftliche Aspekt soll bei der Konstruktion nicht außer Acht bleiben.

## **6.2 KONSTRUKTION DER STOFFAUSTAUSCHSÄULE:**

### **6.2.1 Allgemeine Überlegungen:**

Unter Berücksichtigung der zuvor angeführten Rahmenbedingungen waren bei der Konstruktion der Stoffaustauschsäule folgende Punkte von Bedeutung:

- ① die Wahl der Werkstoffe
- ② die maximale aktive Höhe und der Durchmesser der Säule
- ③ die Anzahl der Messstellen
- ④ das Aufnahmesystem für die Absaugtrichterkapillare und
- ⑤ das Aufnahmesystem für die Tropfenkapillare.

#### Ad. ①: Wahl der Werkstoffe:

Bei der Auswahl der Werkstoffe standen vor allem die Beständigkeit gegenüber dem Stoffsystem (Wasser-SST-Essigsäure) und wirtschaftliche Überlegungen im Vordergrund.

Als Hauptkonstruktionswerkstoffe für die Säule wurden PMMA (Polymethylmethacrylat) und PE (Polyethylen) ausgewählt.

Die Gründe lagen vor allem in der einfacheren Bearbeitbarkeit von PMMA und PE und dem günstigeren Anschaffungspreis im Vergleich zu Glas, sowie der Möglichkeit der Fertigung der einzelnen Teile in der hauseigenen Werkstatt. Auch die Beständigkeit gegenüber dem Stoffsystem ist ausreichend, da die Konzentrationen, mit denen gearbeitet wird, eher gering sind und lediglich die stationäre Phase Wasser im ständigen Kontakt mit PMMA und PE ist. Ein weiterer wichtiger Grund für die Wahl von PMMA als Hauptkonstruktionswerkstoff lag in der Transparenz der Anlagenteile, wodurch die Vorgänge während des Versuches, vor allem die Tropfenbildung, der Tropfenaufstieg und die Absaugung der Tropfen, gut mitverfolgt werden können.

#### Ad. ②: Aktive Höhe und Durchmesser der Säule:

Die aktive Höhe ist der Abstand von der Spitze der Tropfenkapillare bis zur jeweiligen Messstelle, also die Stoffaustauschhöhe (siehe Abbildung 6.2.4.b).

Hier musste ein Kompromiss zwischen der für einen ausreichenden Stoffaustausch erforderlichen Verweilzeit der Dispersphasetropfen in der Säule und der vorhandenen Raumhöhe gemacht werden.

Die maximale aktive Höhe wurde daher mit 1550 mm festgelegt.

Durch die Modulbauweise der Säule kann die Stoffaustauschhöhe jederzeit einfach und kostengünstig erhöht werden.

Die Wahl des Durchmessers der Säule erfolgte eher willkürlich unter Berücksichtigung von wirtschaftlichen Aspekten.

Als Innendurchmesser der Säule wurde 90 mm gewählt ( $D_a = 100$  mm).

#### Ad. ③: Anzahl der Messstellen:

Es wurden 4 Messstellen gewählt, welche in regelmäßigen Abständen entlang der aktiven Höhe angeordnet sind. Durch die maximale aktive Höhe von 1550 mm ergibt sich ein Messstellenabstand von 500 mm.

Der Messstellenabstand sowie die Anzahl der Messstellen kann jedoch durch die Modulbauweise der Säule einfach erweitert werden.

Die Anordnung der 4 Messstellen ist in Abbildung 6.2.4.b ersichtlich.

#### Ad. ④: Aufnahmesystem für die Absaugtrichterkapillare:

Für die Aufnahme der Absaugtrichterkapillare an der jeweiligen Messstelle wurde ein Fixier- und Verschlussystem ausgewählt, welches Dichtheit gewährleistet und einfache Fixierung sowie Verstellbarkeit, sowohl axial als auch radial, der Absaugtrichterkapillare ermöglicht.

Als Aufnahmesystem wurde ein Schraubkappenverschlussystem gewählt.

Es wurde ebenfalls berücksichtigt, dass ein oftmaliges Wechseln zwischen den 4 Messstellen erfolgt und dabei einfache Handhabung gegeben ist.

Das Aufnahmesystem sowie dessen Fixierung an der jeweiligen Messstelle ist in den Abbildungen 6.2.5.h sowie 6.2.6.g dargestellt.

#### Ad. ⑤: Aufnahmesystem für die Tropfenkapillare:

Die Anbringung der Tropfenkapillare am unteren Ende der Säule wurde durch ein Schraubkappenverbindingssystem realisiert, welches eine einfache axiale Verstellung der Tropfenkapillare ermöglicht.

Das Aufnahmesystem für die Tropfenkapillare und dessen Einbau sind in der Abbildung 6.2.5.i dargestellt.

### **6.2.2 Eigenschaften von PMMA:**

Polymethylmethacrylat (PMMA), welches besser unter dem Handelsnamen *Plexiglas* bekannt ist, wird hauptsächlich überall dort eingesetzt, wo gleichzeitig mit allen anderen Vorzügen die ausgezeichneten optischen Eigenschaften genutzt werden sollen, wie zum Beispiel bei Verglasungen oder bei durchsichtigen Funktionsmodellen. Durch das günstige Verhalten gegenüber schwachen Säuren und Laugen sowie wässrigen Lösungen anorganischer Salze in Verbindung mit seinen ausgezeichneten mechanischen und optischen Eigenschaften sowie seiner Transparenz wird PMMA auch im chemischen Apparatebau verwendet [69].

Die wichtigsten positiven Eigenschaften von PMMA sind die gute Ver- und Bearbeitbarkeit, die geringe Dichte ( $1,12 - 1,17 \text{ g/cm}^3$ ), die große Härte, Festigkeit und Steifigkeit (Zugfestigkeit:  $60 - 70 \text{ N/mm}^2$ ), die kratzfeste, hochglänzende, polierfähige Oberfläche (Lichtdurchlässigkeit:  $92 \%$ ), die gute Temperaturbeständigkeit (Glasübergangstemperatur:  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ ), die guten elektrischen und dielektrischen Eigenschaften (Durchschlagfestigkeit:  $300 \text{ kV/cm}$ ), die gute Alterungs- und Witterungsbeständigkeit sowie die sehr gute Lichtbeständigkeit, die geringe Feuchtigkeits- und Wasseraufnahme (bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  etwa  $30 \text{ mg}$  in  $24 \text{ h}$ ) und die Beständigkeit gegen schwache Säuren und Laugen, Salzlösungen, Fette, Öle, unpolare Lösungsmittel und Wasser (z. B. beständig gegen  $10 \%$ ige Essigsäure) [77], [78].

Dem gegenüber stehen als nachteilige Eigenschaften die Neigung zur Spannungsrisskorrosion, die schlechte Beständigkeit gegenüber starker Säuren, Alkohole, Benzol, polarer Lösungsmittel und Wasser sowie die Brennbarkeit von PMMA [77], [78].

### **6.2.3 Eigenschaften von PE:**

Polyethylen (PE), welches ebenso wie PMMA zu den Thermoplasten gehört, zeichnet sich allgemein durch seine gute chemische Beständigkeit und seine geringe Dichte aus. Die wichtigsten Verwendungsgebiete von Polyethylen sind Platten, Profile, Rohre, Hohlkörper und Spritzgießteile [69].

Die wichtigsten kennzeichnenden positiven Eigenschaften von PE sind die gute Ver- und Bearbeitbarkeit, die geringe Dichte ( $0,92 \text{ g/cm}^3$ ), die hohe Zähigkeit und Reißdehnung (Reißdehnung:  $400 - 800 \%$ ), die hohe Temperaturbeständigkeit (von  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), das sehr gute elektrische Isolierverhalten (Durchschlagfestigkeit:  $> 700 \text{ kV/cm}$ ), sowie die sehr geringe Wasseraufnahme (bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   $< 0,5 \text{ mg}$  in  $96 \text{ h}$ ) und die ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen, Salzlösungen, Fette, Öle, organischen Lösungsmitteln und Wasser [77], [78].

Nachteilig ist, dass PE zur Spannungsrissbildung und zum Kriechen neigt [78].

Im Vergleich zu PMMA weist PE eine wesentlich höhere Chemikalienbeständigkeit auf.

Auf die Eigenschaften der weiteren Konstruktionswerkstoffe sei hier nicht näher eingegangen (zum Beispiel für die Gewindestangen, Muttern, Beilagscheiben etc.).

### 6.2.4 Die Stoffaustauschsäule und ihre Hauptabmessungen:

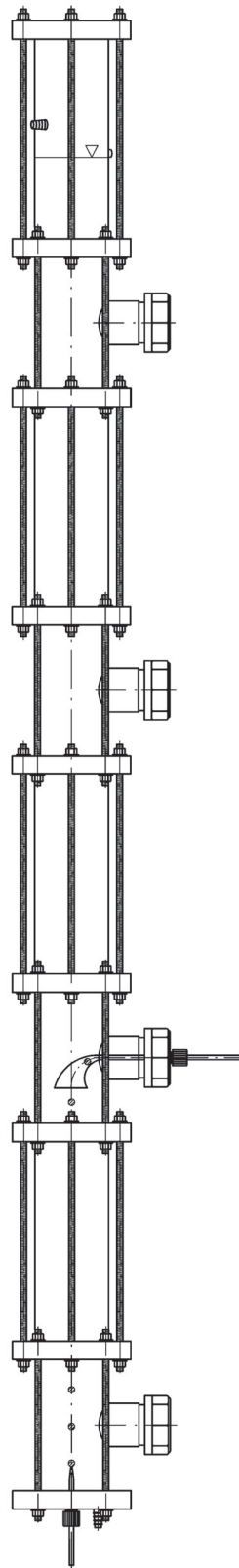


Abbildung 6.2.4.a: Die Stoffaustauschsäule - Gesamtdarstellung

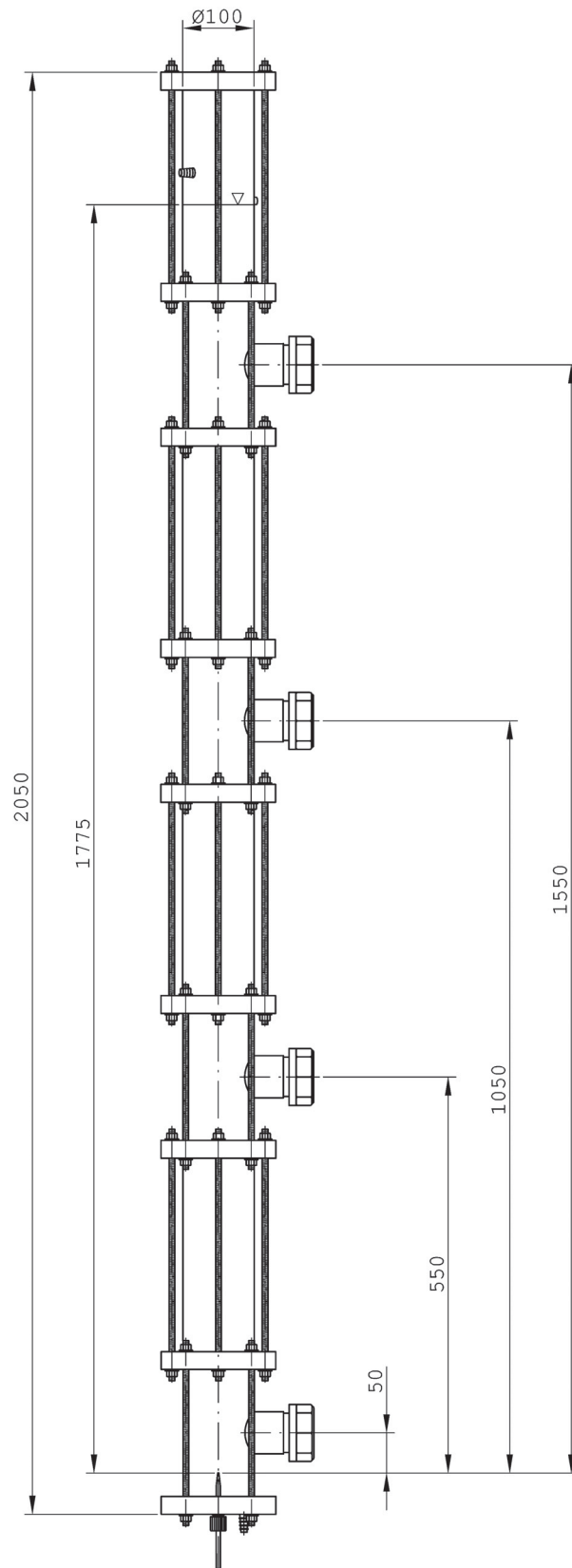


Abbildung 6.2.4.b: Die Stoffaustauschsäule - Hauptabmessungen

**6.2.5 Darstellung und Beschreibung der einzelnen Komponenten der Säule:**

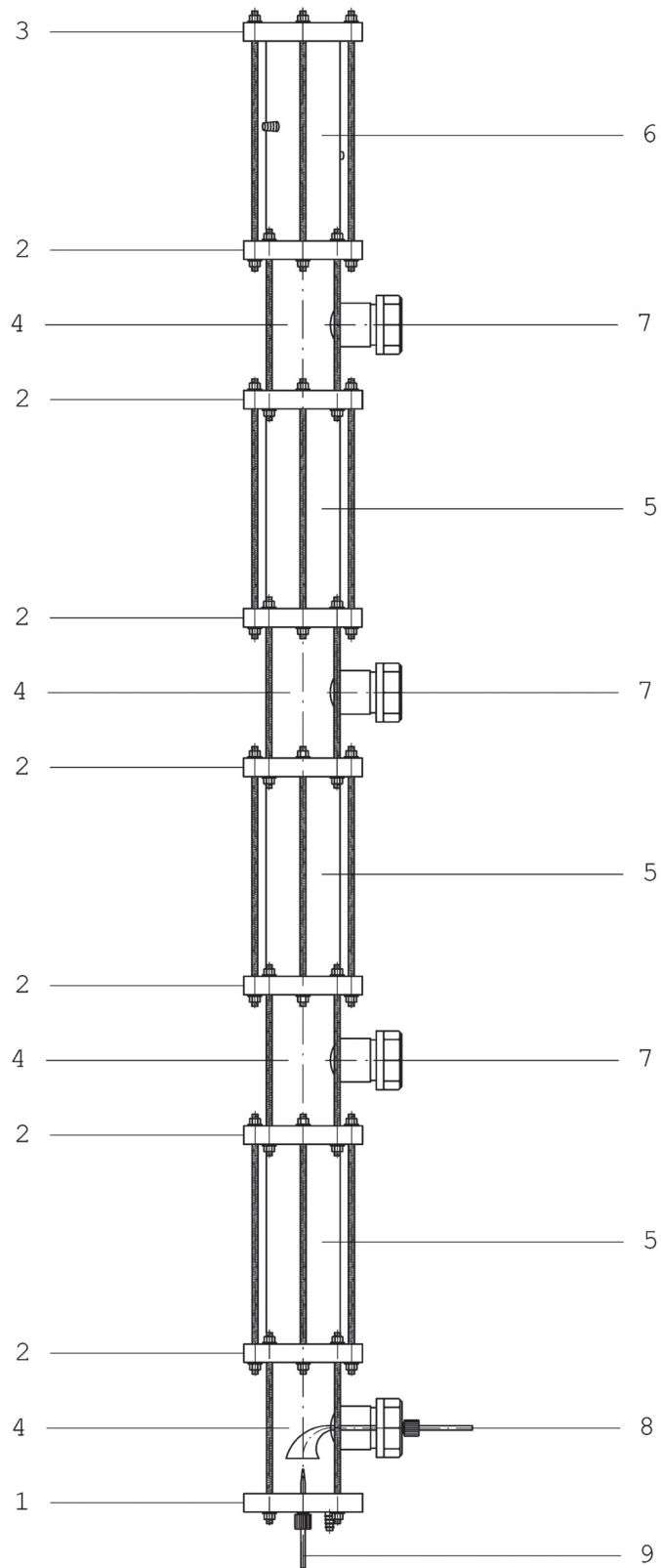


Abbildung 6.2.5: Die Stoffaustauschsäule – Einzelteile

Hauptkomponenten:

1 ... Flansch unten (1x)	Abbildung 6.2.5.a
2 ... Verbindungsflansch (7x)	Abbildung 6.2.5.b
3 ... Flansch oben (1x)	Abbildung 6.2.5.c
4 ... Messstutzen (4x)	Abbildung 6.2.5.d
5 ... Verbindungsrohr (3x)	Abbildung 6.2.5.e
6 ... Rohrstück oben (1x)	Abbildung 6.2.5.f
7 ... Schraubverschlusskappe (3x)	Abbildung 6.2.5.g
8 ... Aufnahmesystem Absaugtrichterkapillare (1x)	Abbildung 6.2.5.h
9 ... Aufnahmesystem Tropfenkapillare (1x)	Abbildung 6.2.5.i

Weitere Komponenten (keine Positionsnummern):

O-Ring-Dichtungen, Gewindestangen M8, Sechskantmuttern M8 und Beilagscheiben.

1 ... Flansch unten:

Werkstoff: PE

Hauptabmessungen:  $\varnothing 160 \times 25 \text{ mm}$

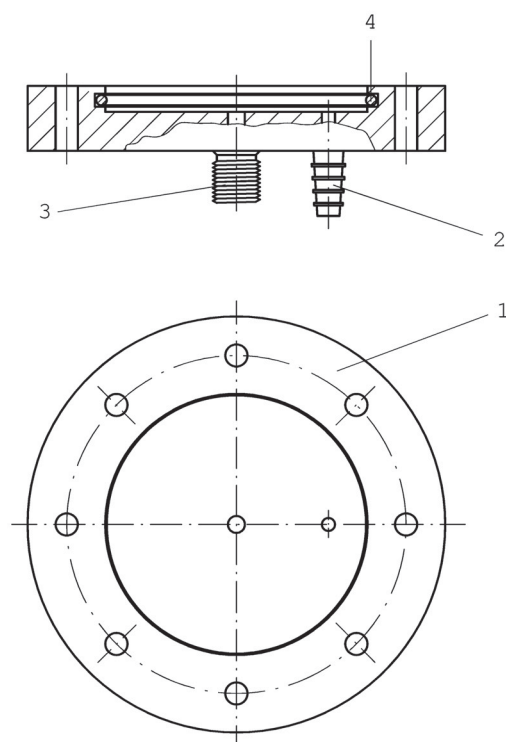


Abbildung 6.2.5.a: Flansch unten (1) inklusive Schlauchanschluss (2), Gewindestück (3) und O-Ring-Dichtung (4)



2 ... Verbindungsflansch:

Werkstoff: PE

Hauptabmessungen:  $\varnothing 160 \times 25 \text{ mm}$

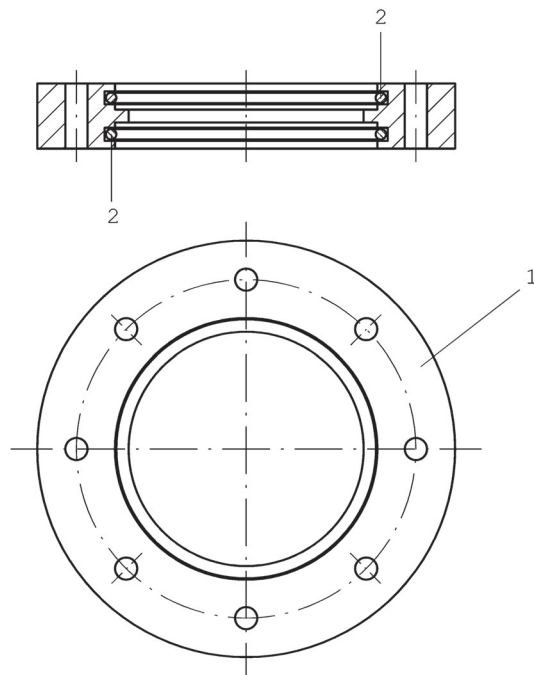


Abbildung 6.2.5.b: Verbindungsflansch (1) inklusive O-Ring-Dichtung (2)

3 ... Flansch oben:

Werkstoff: PE

Hauptabmessungen:  $\varnothing 160 \times 25 \text{ mm}$

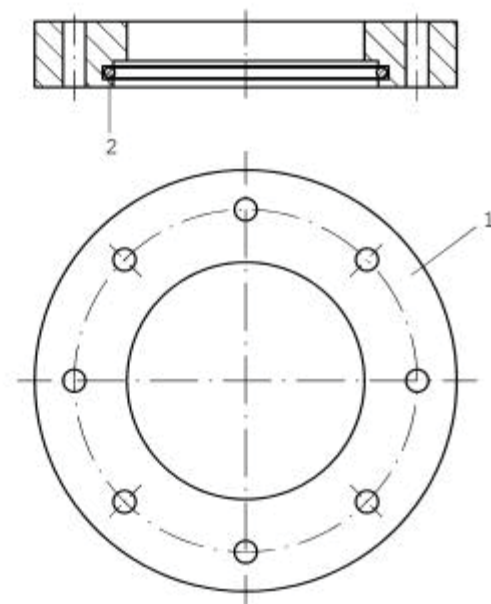


Abbildung 6.2.5.c: Flansch oben (1) inklusive O-Ring-Dichtung (2)

4 ... Messstutzen:

Werkstoff: PMMA

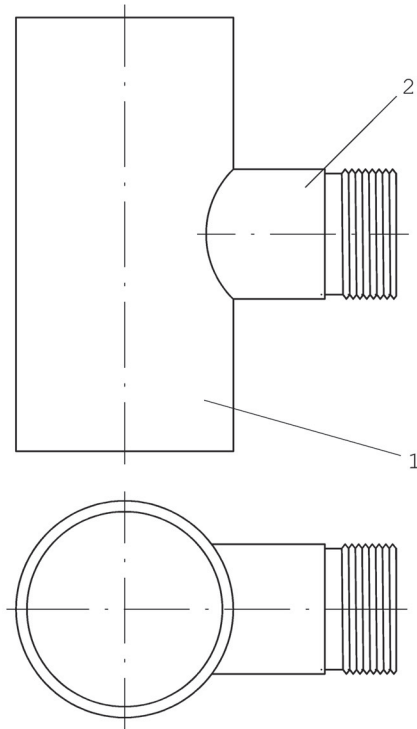
Hauptabmessungen: DN 90 x 200 mm,  
DN 50 x 75 mm - M 60

Abbildung 6.2.5.d: Messstutzen (1) mit seitlichem Gewindestück (2)

5 ... Verbindungsrohr:

Werkstoff: PMMA

Hauptabmessungen: DN 90 x 290 mm

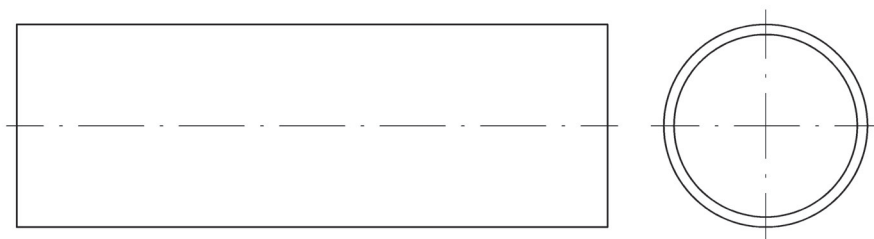


Abbildung 6.2.5.e: Verbindungsrohr

6 . . . Rohrstück oben:

Werkstoff: PMMA

Hauptabmessungen: DN 90 x 290 mm

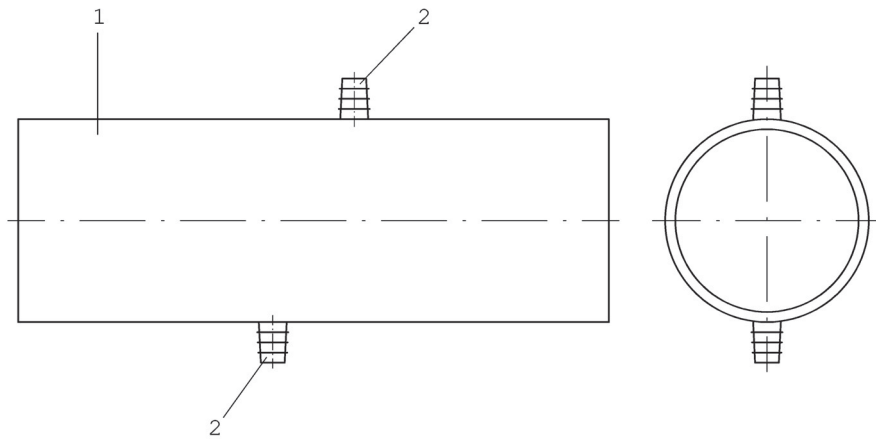


Abbildung 6.2.5.f: Rohrstück oben (1) mit zwei Schlauchanschlüssen (2)

7 . . . Schraubverschlusskappe:

Werkstoff: PVC

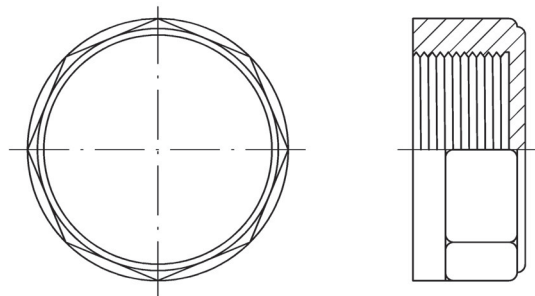
Hauptabmessungen:  $\varnothing$  80 x 35 mm - M 60

Abbildung 6.2.5.g: Schraubverschlusskappe

8 ... Aufnahmesystem für die Absaugtrichterkapillare:

Werkstoff: PVC, PE

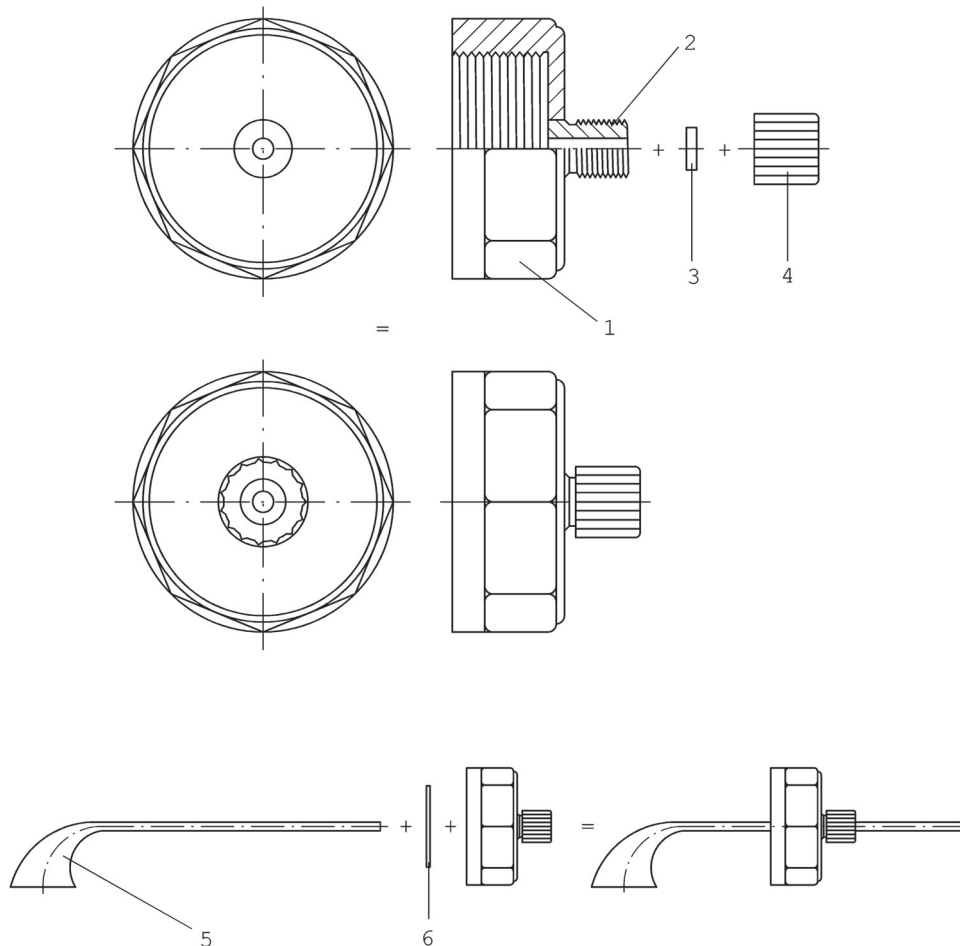
Hauptabmessungen:  $\varnothing 80 \times 35 \text{ mm} - \text{M } 60$ ,  $\varnothing 22 \times 20 \text{ mm} - \text{M } 18$ 

Abbildung 6.2.5.h: Aufnahmesystem für die Absaugtrichterkapillare (5) bestehend aus einer Schraubverschlusskappe (1) mit Gewindestück (2) und einer Schott-Schraubkappe (4) mit Flachdichtung (3)

9 ... Aufnahmesystem für die Tropfenkapillare:

Werkstoff: PE

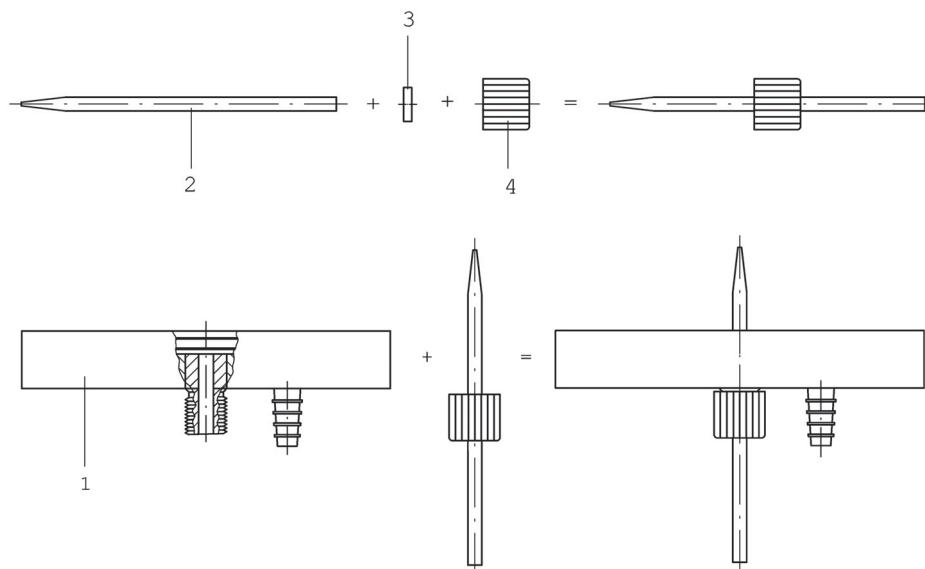
Hauptabmessungen:  $\varnothing 22 \times 20 \text{ mm} - \text{M } 18$ 

Abbildung 6.2.5.i: Flansch unten (1) mit dem Aufnahmesystem für die Tropfenkapillare (2) bestehend aus einer Schott-Schraubkappe (4) mit Flachdichtung (3)

Weitere Komponenten für den Zusammenbau der Teile:

<u>O-Ring-Dichtung:</u>	16 Stück	NBR 70	11,0 x 4 mm
<u>Gewindestange M 8:</u>	24 Stück	FKL 8.8	L = 250 mm
<u>Gewindestange M 8:</u>	24 Stück	FKL 8.8	L = 340 mm
<u>Sechskantmutter für M 8:</u>	32 Stück	FKL 8	
<u>Beilagscheibe für M8:</u>	32 Stück	FKL 8	

Im nächsten Abschnitt ist der Zusammenbau der einzelnen Komponenten in Form von schematischen Zeichnungen dargestellt.

### 6.2.6 Zusammenbau der einzelnen Komponenten der Säule:

#### Zusammenbau der Messstelle 1:

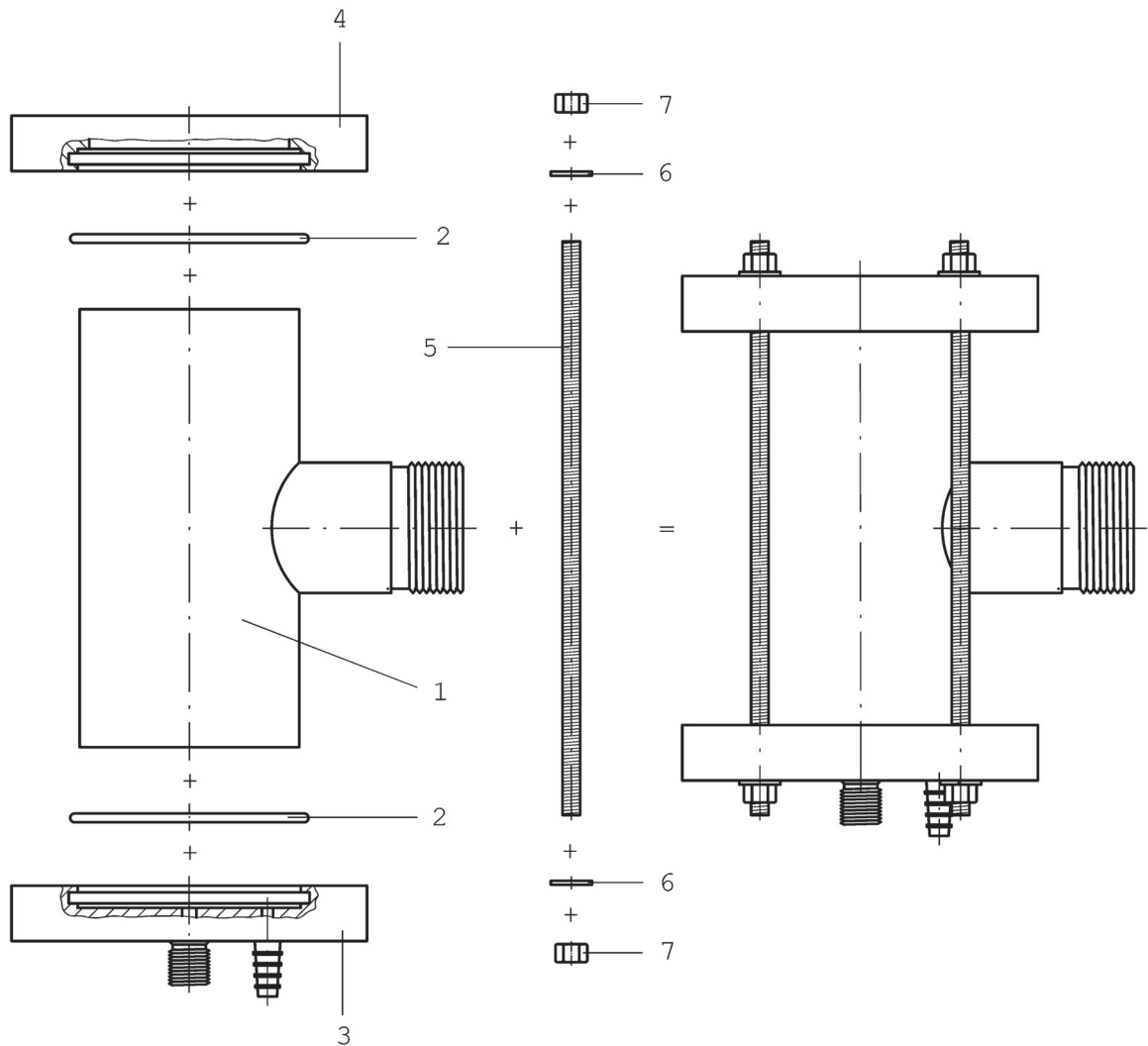


Abbildung 6.2.6.a: Zusammenbau der Messstelle 1: Messstutzen (1), 2 O-Ring-Dichtungen (2), Flansch unten (3), Verbindungsflansch (4), 4 Gewindestangen (5), 8 Beilagscheiben (6) und 8 Sechskantmuttern (7)

Zusammenbau der Messstelle 2, 3 und 4:

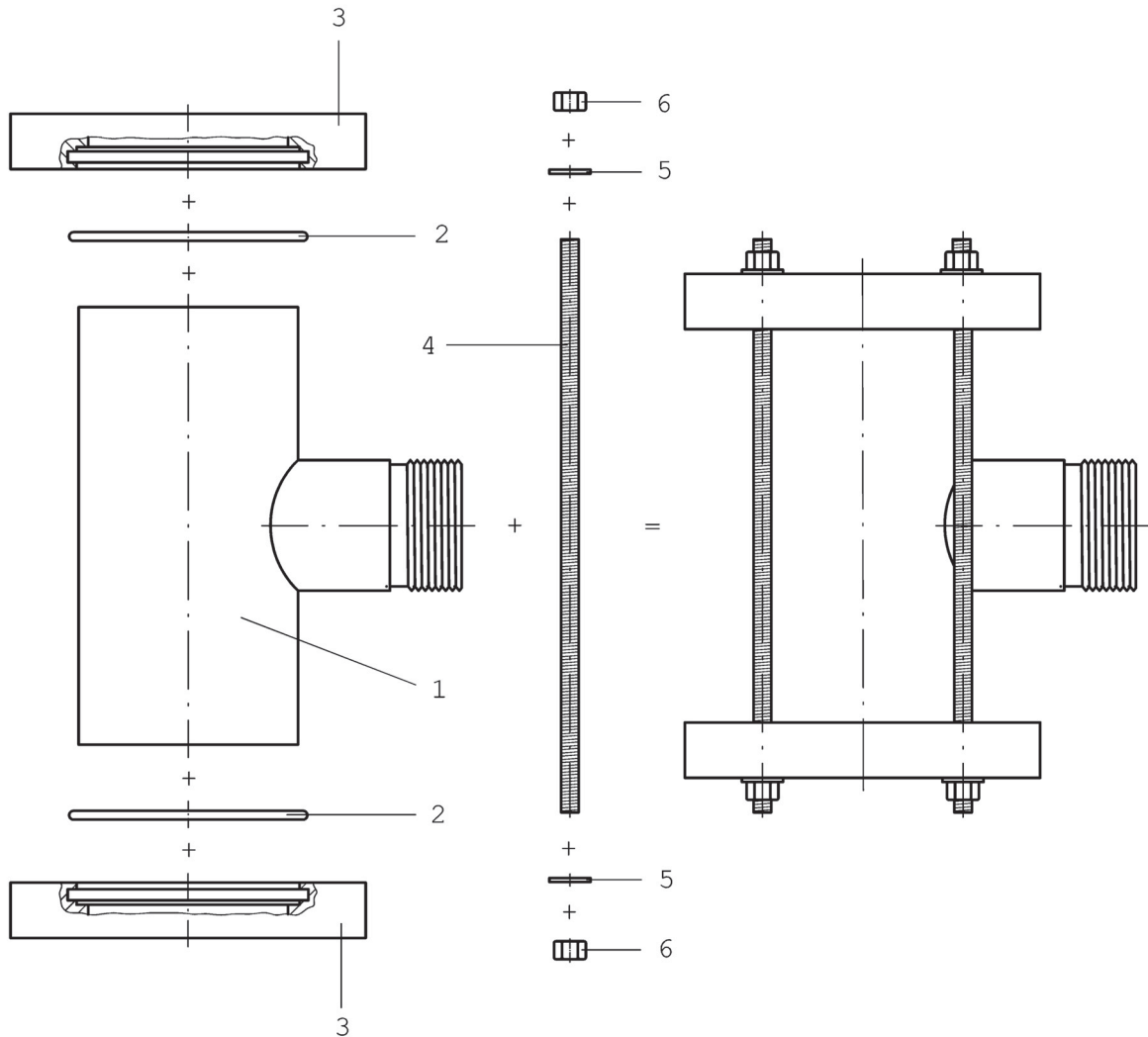


Abbildung 6.2.6.b: Zusammenbau der Messstelle 2, 3 und 4: Messstutzen (1), 2 O-Ring-Dichtungen (2), 2 Verbindungsflansche (3), 4 Gewindestangen (4), 8 Beilagscheiben (5) und 8 Sechskantmuttern (6)

Zusammenbau der Messstelle 1 mit der Messstelle 2:

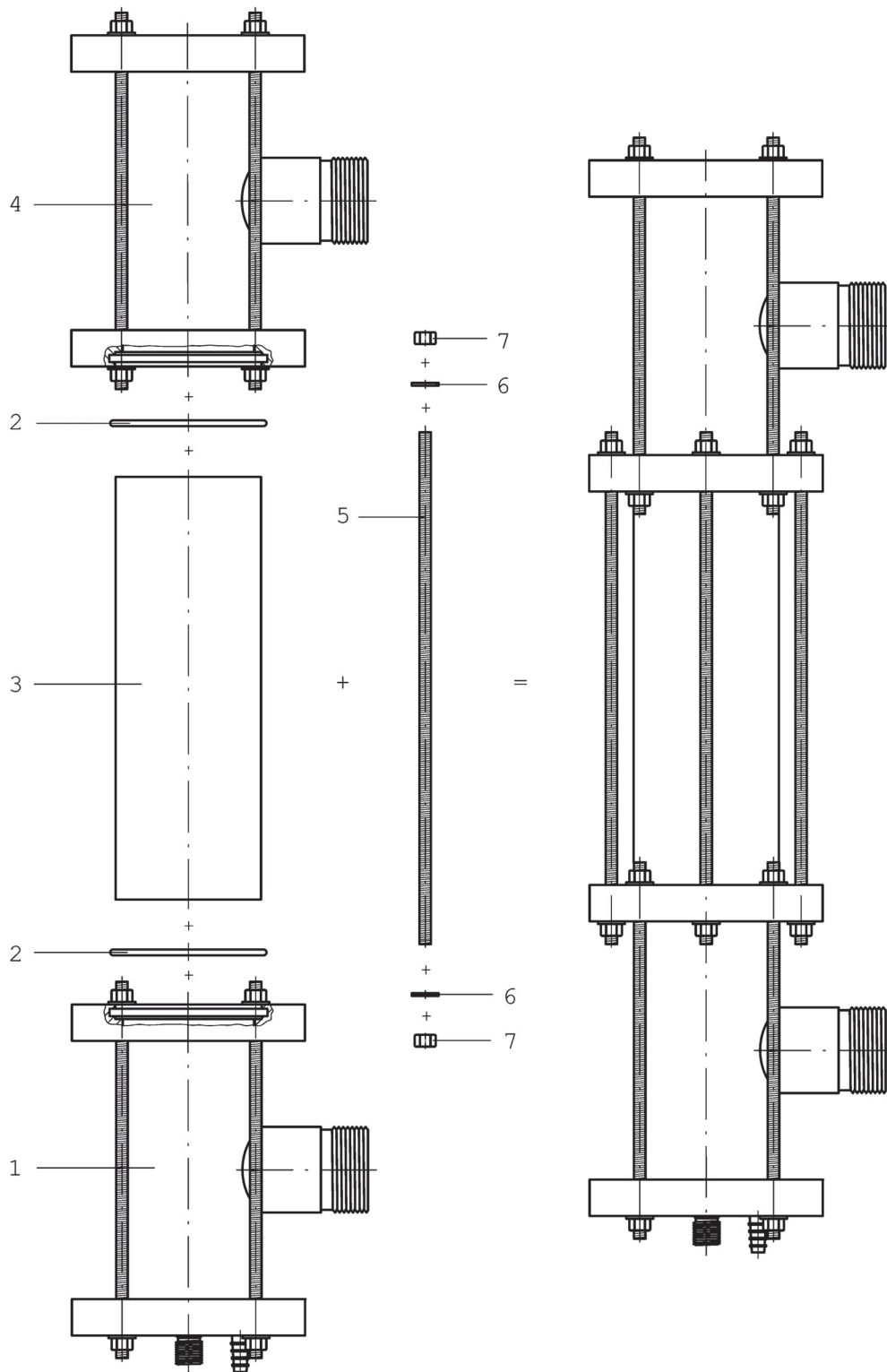


Abbildung 6.2.6.c: Zusammenbau der Messstelle 1 mit der Messstelle 2: Messstelle 1 (1), 2 O-Ring-Dichtungen (2), Verbindungsrohr (3), Messstelle 2 (4), 4 Gewindestangen (5), 8 Beilagscheiben (6) und 8 Sechskanmuttern (7)



Zusammenbau der Messstelle 3 mit 2 Verbindungsrohren:

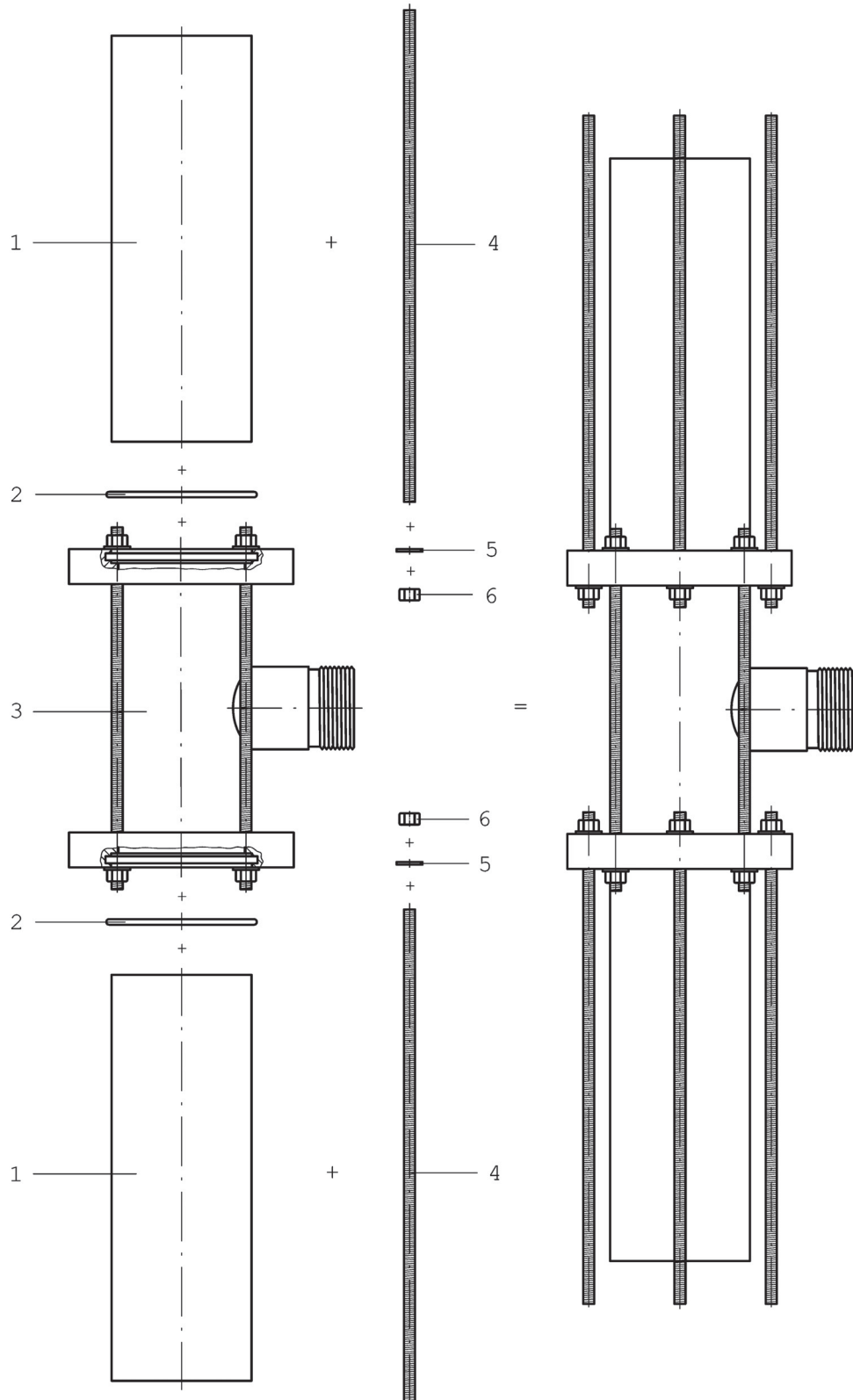


Abbildung 6.2.6.d: Zusammenbau der Messstelle 3 mit 2 Verbindungsrohren:  
 2 Verbindungsrohre (1), 2 O-Ring-Dichtungen (2), Messstelle 3 (3),  
 8 Gewindestangen (4), 8 Beilagscheiben (5) und 8 Sechskantmuttern (6)

Zusammenbau der Messstelle 4 mit dem Rohrstück oben:

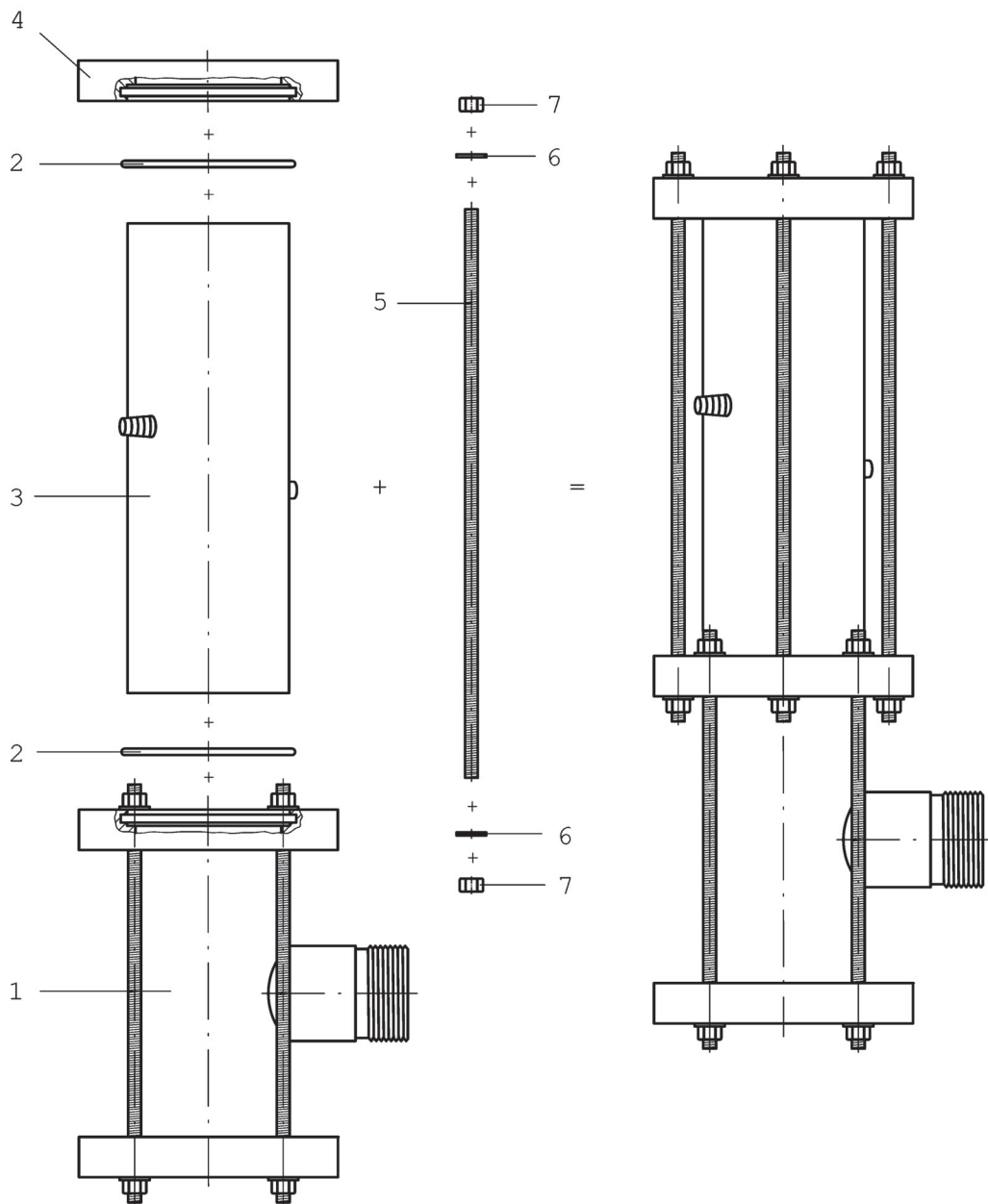


Abbildung 6.2.6.e: Zusammenbau der Messstelle 4 mit dem Rohrstück oben: Messstelle 4 (1), 2 O-Ring-Dichtungen (2), Rohrstück oben (3), Flansch oben (4), 4 Gewindestangen (5), 8 Beilagscheiben (6) und 8 Sechskantmuttern (7)

Zusammenbau zur gesamten Säule:

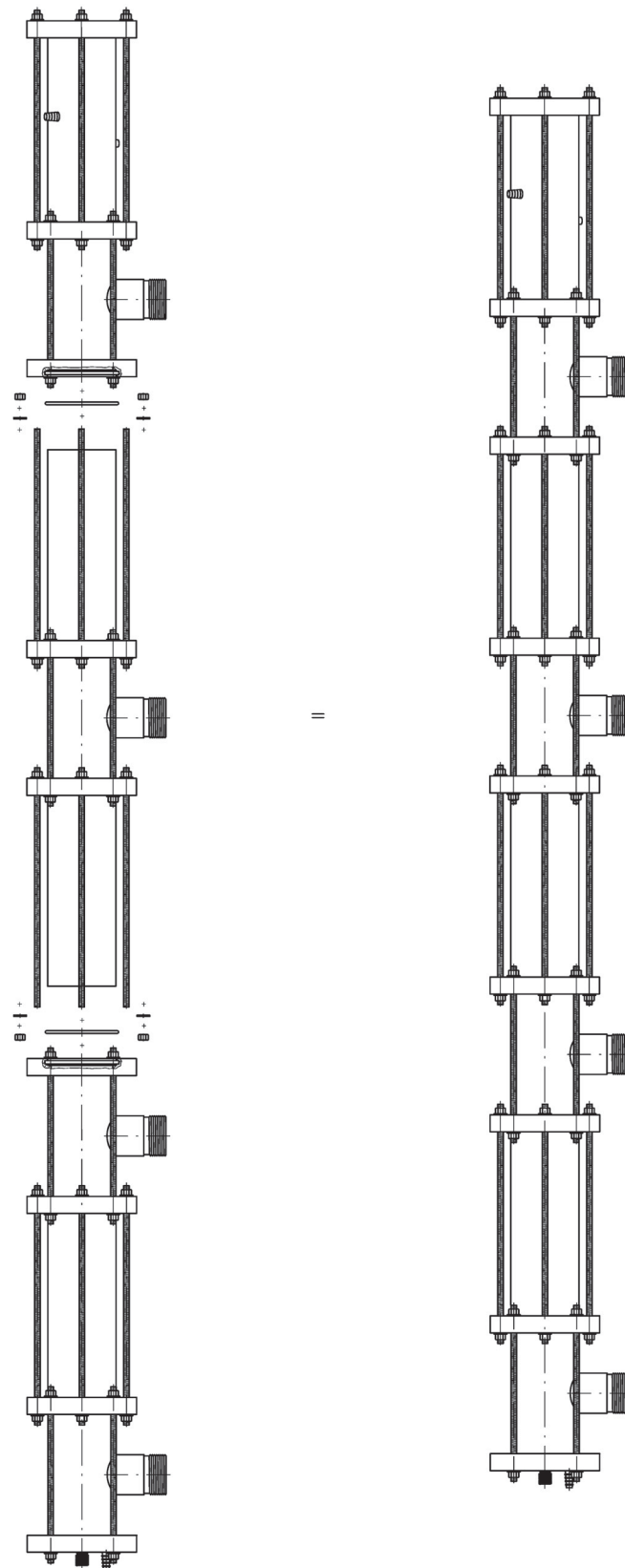


Abbildung 6.2.6.f: Zusammenbau zur gesamten Säule

Einbau der Tropfenkapillare und der Absaugtrichterkapillare (z. B. an der Messstelle 3):

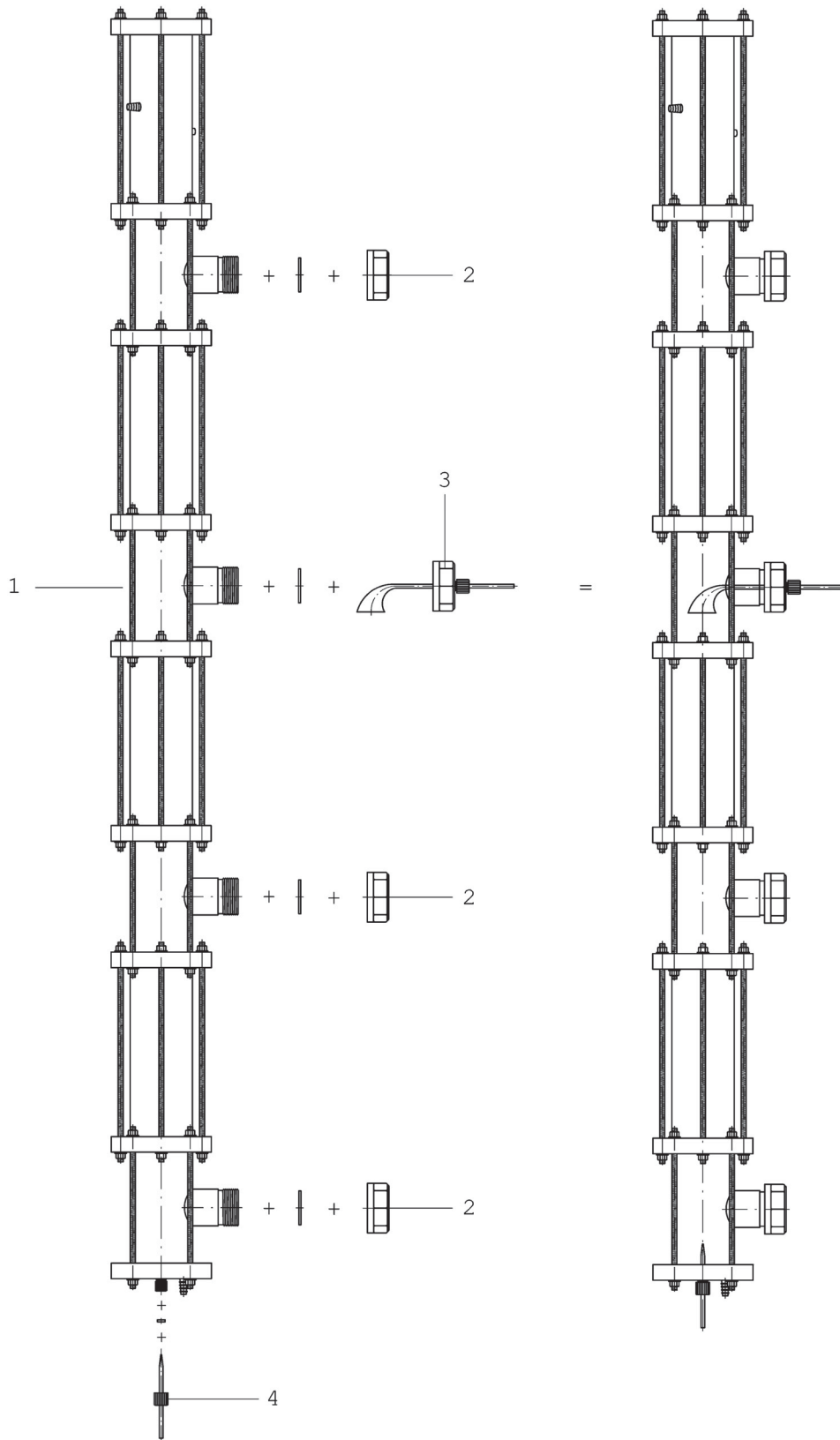


Abbildung 6.2.6.g: Säule (1), Schraubverschlusskappe (2), Aufnahmesysteme (3 und 4)

### **6.3 KONSTRUKTION DES GERÜSTES:**

#### **6.3.1 Allgemeines:**

Auch hier gelten analog zur Stoffaustauschsäule die gesteckten Rahmenbedingungen, wobei jedoch vor allem die Fertigung in der hauseigenen Werkstatt wichtig war.

Da die Stoffaustauschsäule durch die Modulbauweise einfach erweiterbar ist, wurde auch das Gerüst so konstruiert, dass es einfach und kostengünstig erweiterbar ist. Bei der Auswahl der Werkstoffe wurde neben der wirtschaftlichen Komponente auch berücksichtigt, dass die Stoffaustauschsäule im befüllten Zustand etwa 25 kg wiegt und das Gerüst daher entsprechend stabil sein muss.

Aus diesen Überlegungen wurde das Gerüst als Schweißkonstruktion aus Formrohren ausgeführt und als Werkstoff wurde handelsüblicher Baustahl (St 37-2) gewählt.

Das Gerüst dient neben der Halterung der Säule auch zur Anbringung der Behälter und Schläuche.

#### **6.3.2 Das Gerüst und seine Hauptabmessungen:**

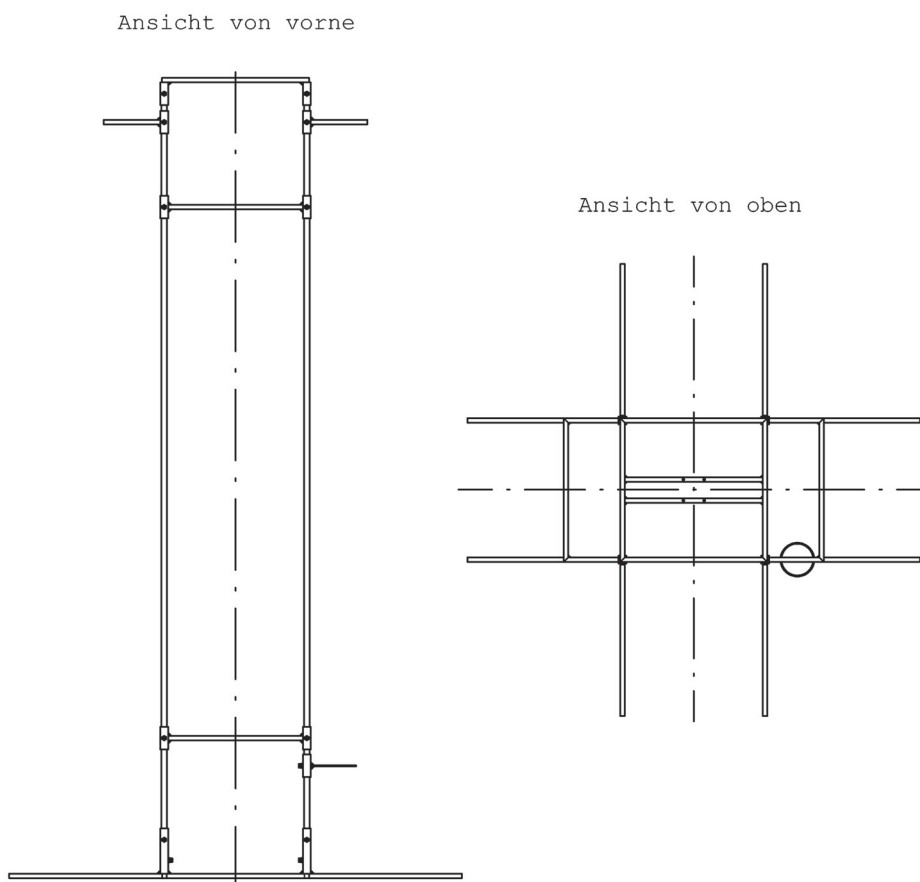


Abbildung 6.3.2.a: Das Gerüst - Gesamtdarstellung

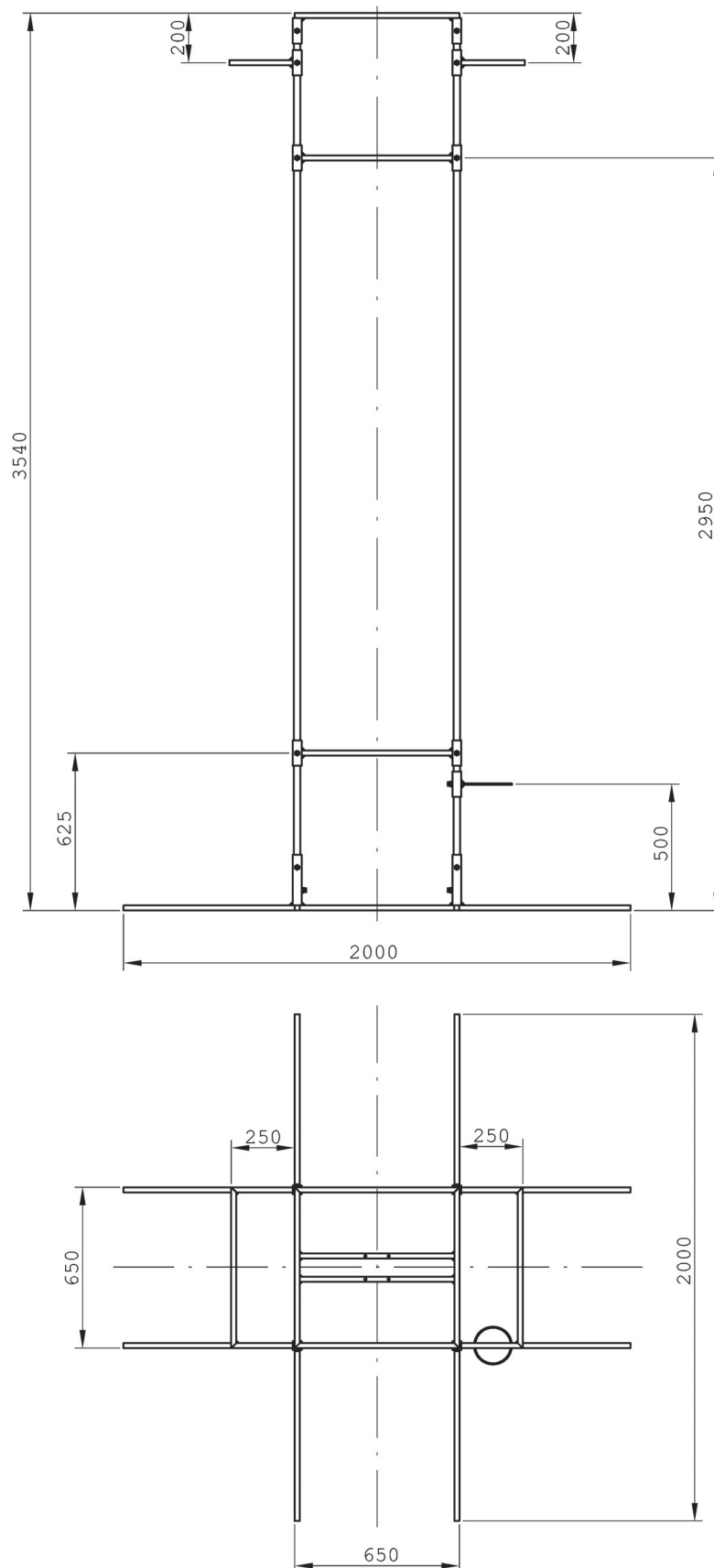


Abbildung 6.3.2.b: Das Gerüst - Hauptabmessungen

**6.3.3 Darstellung und Beschreibung der einzelnen Komponenten des Gerüsts:**

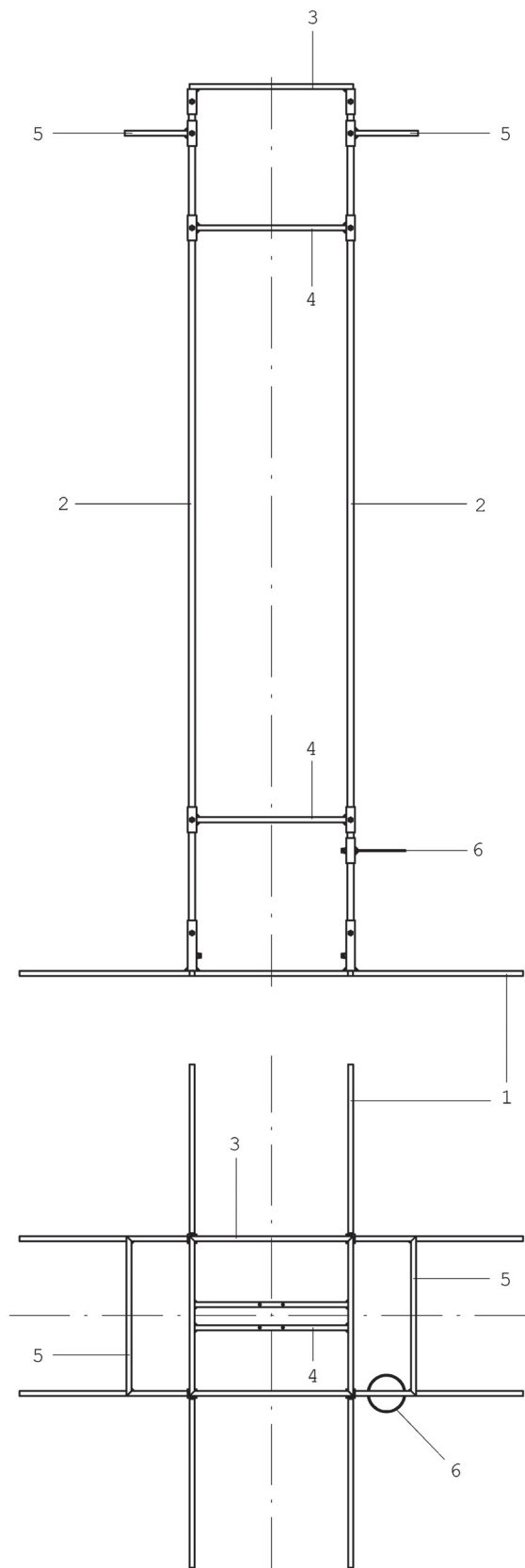


Abbildung 6.3.3.a: Das Gerüst - Einzelteile

Hauptkomponenten:

- |                                     |                   |
|-------------------------------------|-------------------|
| 1 ... Unterteil (1x)                | Abbildung 6.3.3.b |
| 2 ... Steher (4x)                   |                   |
| 3 ... Oberteil (1x)                 | Abbildung 6.3.3.c |
| 4 ... Säulenhalterung (2x)          | Abbildung 6.3.3.d |
| 5 ... Behälteranbringung (2x)       | Abbildung 6.3.3.e |
| 6 ... Scheidetrichterhalterung (1x) | Abbildung 6.3.3.f |

Weitere Komponenten (keine Positionsnummern):

M 10 - Innbusschrauben zur Fixierung der einzelnen Komponenten an den Stehern und zwei PVC-Platten als Auflageflächen für die Behälteranbringung.

1 ... Unterteil:

Werkstoff: St 37-2

Hauptabmessungen: 2000 x 2000 x 250 mm

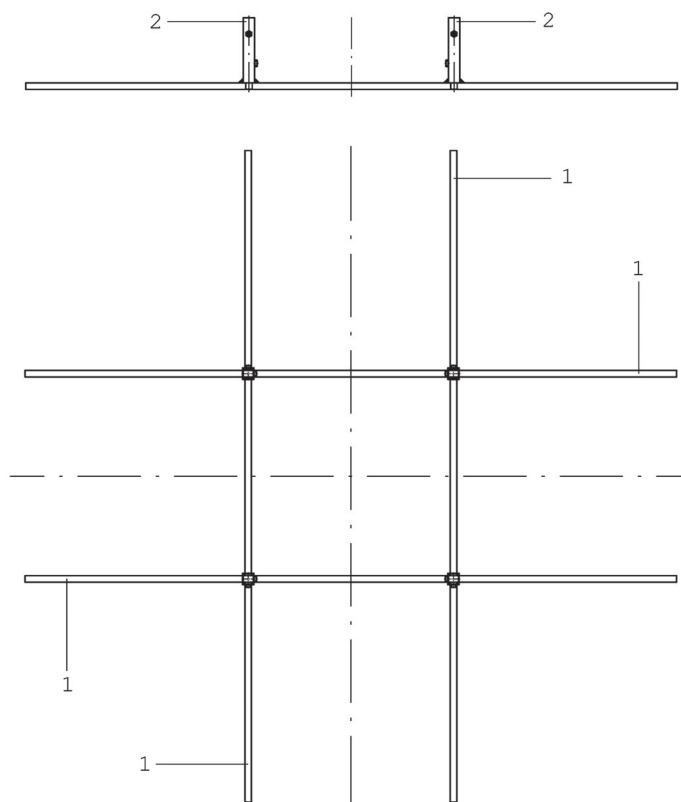


Abbildung 6.3.3.b: Unterteil: Schweißkonstruktion aus vier Formrohren 20 x 20 x 2, L = 2000 (1) und vier Formrohren 35 x 35 x 2, L = 200 (2) auf denen je zwei M 10 - Muttern aufgeschweißt sind.



2 . . . Steher:

Werkstoff: St 37-2

Hauptabmessungen: 30 x 30 x 2 mm, L = 3500 mm

Bei den vier Stehern handelt es sich um Formrohre der Dimension 30 x 30 x 2 mm mit einer Länge von 3500 mm aus handelsüblichen Baustahl (St 37-2).

Durch die Verwendung von längeren Stehern kann das Gerüst beliebig in seiner Höhe erweitert werden.

3 . . . Oberteil:

Werkstoff: St 37-2

Hauptabmessungen: 650 x 650 x 100

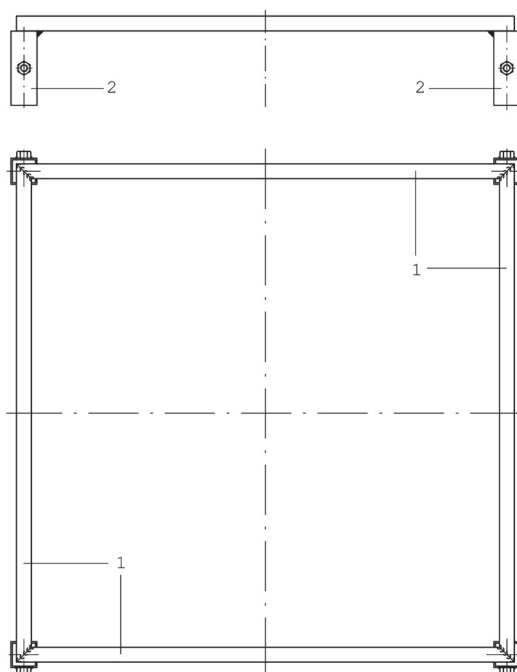


Abbildung 6.3.3.c: Oberteil: Schweißkonstruktion aus vier Formrohren 20 x 20 x 2, L = 650 (1) und vier Formrohren 35 x 35 x 2, L = 100 (2) auf denen je eine M 10 – Mutter aufgeschweißt ist.

4 . . . Säulenhalterung:

Werkstoff: St 37-2

Hauptabmessungen: 650 x 650 x 100 mm

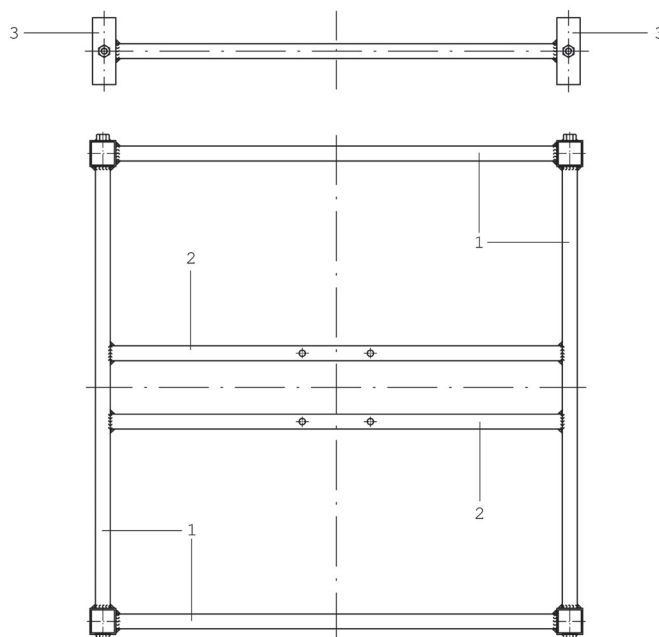


Abbildung 6.3.3.d: Säulenhalterung: Schweißkonstruktion aus vier Formrohren 20 x 20 x 2, L = 610 (1), zwei Formrohren 20 x 20 x 2, L = 595 (2) und vier Formrohren 35 x 35 x 2, L = 100 (3) auf denen jeweils eine M 10 - Mutter aufgeschweißt ist.

5 . . . Behälteranbringung:

Werkstoff: St 37-2

Hauptabmessungen: 650 x 285 x 100 mm

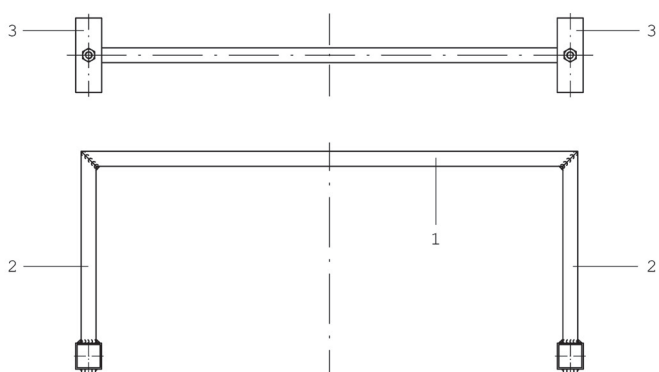


Abbildung 6.3.3.e: Behälteranbringung: Schweißkonstruktion aus einem Formrohr 20 x 20 x 2, L = 650 (1), zwei Formrohren 20 x 20 x 2, L = 250 (2) und zwei Formrohren 35 x 35 x 2, L = 100 (3) auf denen jeweils eine M 10 - Mutter aufgeschweißt ist.

6 . . . Scheidetrichterhalterung:

Werkstoff: St 37-2

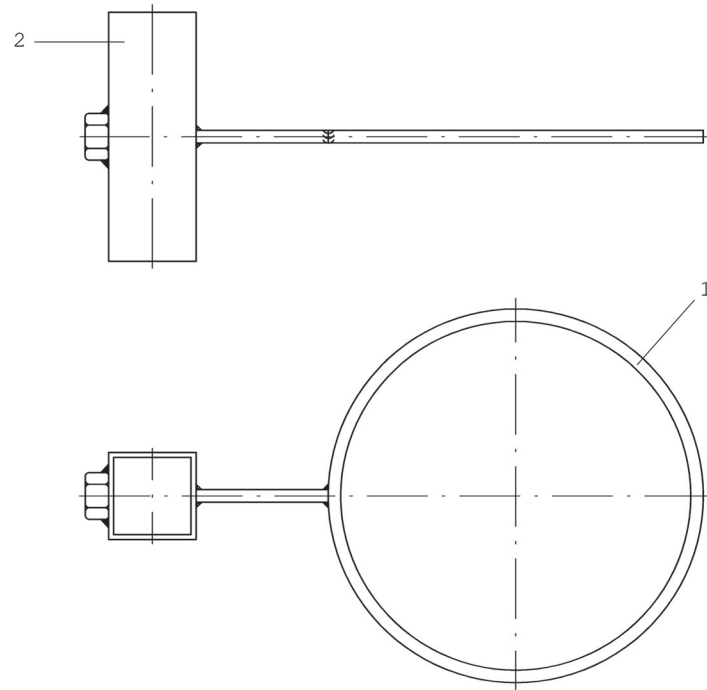
Hauptabmessungen:  $\varnothing 150 \times 235 \times 100 \text{ mm}$ 

Abbildung 6.3.3.f: Scheidetrichterhalterung: Schweißkonstruktion aus einem Stativring  $\varnothing 150$  (1) und einem Formrohr  $35 \times 35 \times 2$ ,  $L = 100$  (2) auf dem eine M 10 - Mutter aufgeschweißt ist.

Weitere Komponenten:

<u>Inbusschrauben M 10:</u>	25 Stück	FKL 8.8 VZ	M10 x 16
<u>PVC-Platte:</u>	2 Stück	PVC grau	650 x 250 x 10 mm

Im nächsten Abschnitt ist der Zusammenbau der einzelnen Komponenten dargestellt.

### 6.3.4 Zusammenbau der einzelnen Komponenten des Gerüsts:

Der Zusammenbau erfolgt mit Hilfe der M10 – Innbusschrauben.

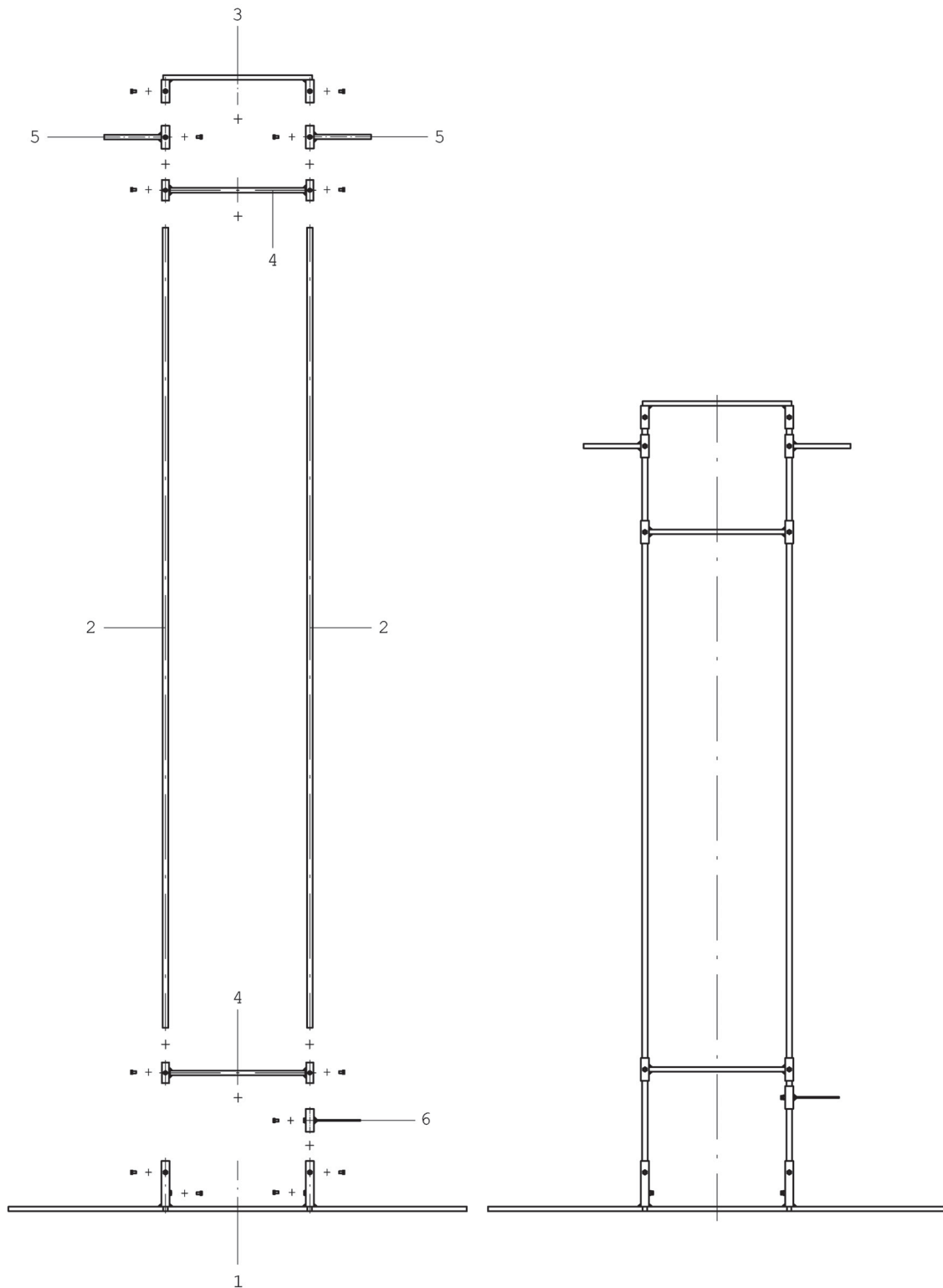


Abbildung 6.3.4: Zusammenbau des Gerüsts: Unterteil (1), Steher (2), Oberteil (3), Säulenhalterung (4), Behälteranbringung (5) und Scheidetrichterhalterung (6) werden mit Hilfe der Innbusschrauben fixiert.

#### **6.4 EINBAU DER STOFFAUSTAUSCHSÄULE IN DAS GERÜST:**

Der Einbau der Säule in das Gerüst erfolgt an den dafür vorgesehenen Bohrungen an der Säulenhalterung (Abbildung 6.3.3.d) mit Hilfe von M 8 - Gewindestangen sowie dazugehörigen Beilagscheiben und Muttern.

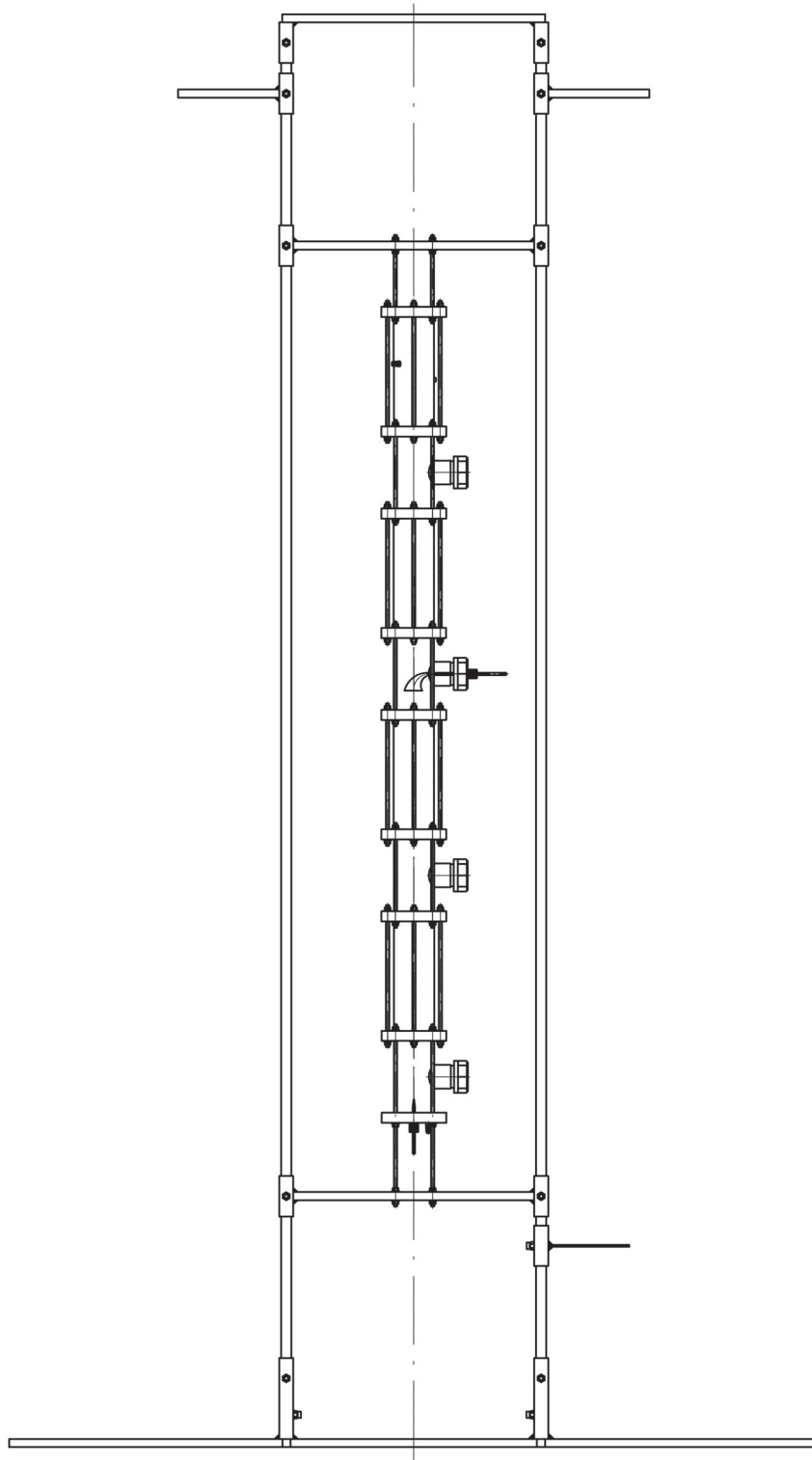


Abbildung 6.4: Gerüst mit eingebauter Säule

## **7. DIE VERSUCHSANLAGE:**

### **7.1 FOTO DER VERSUCHSANLAGE:**

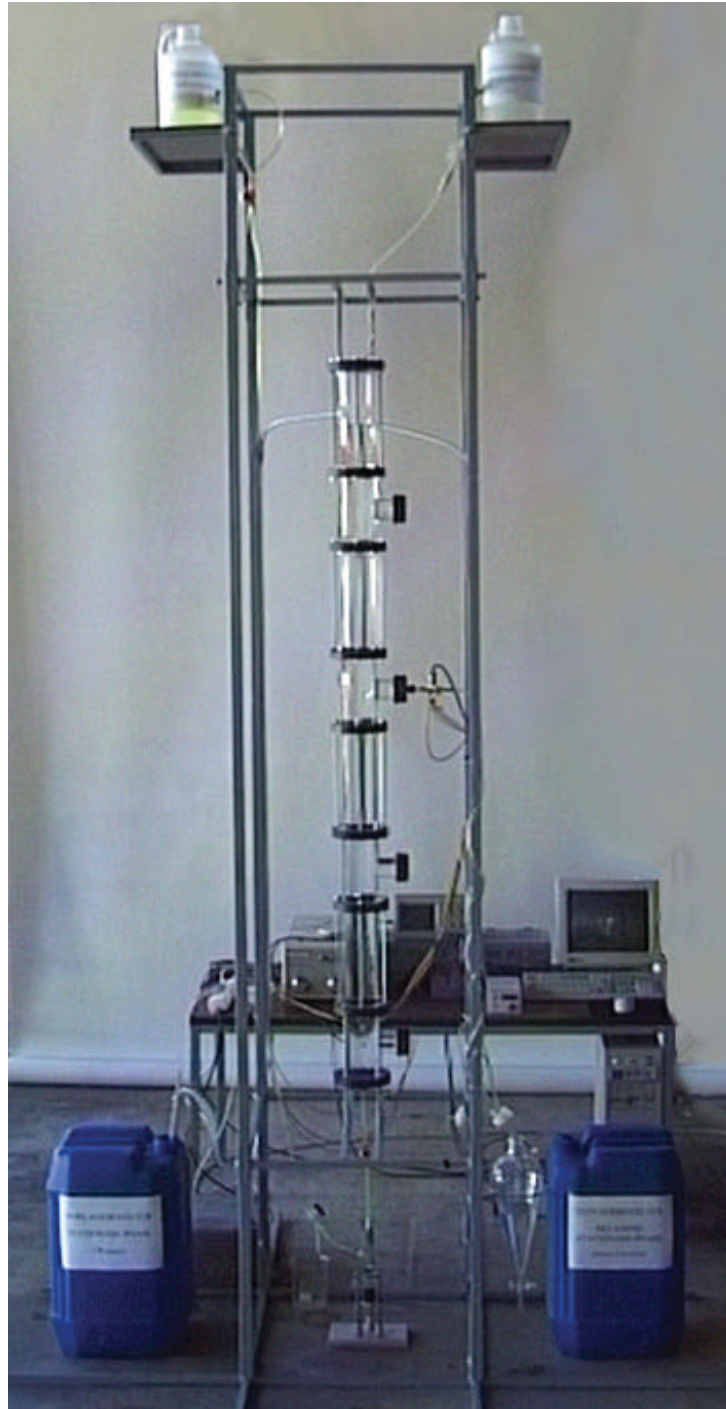


Abbildung 7.1: Foto der Versuchsanlage

**7.2 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERSUCHSAUFBAUS:**

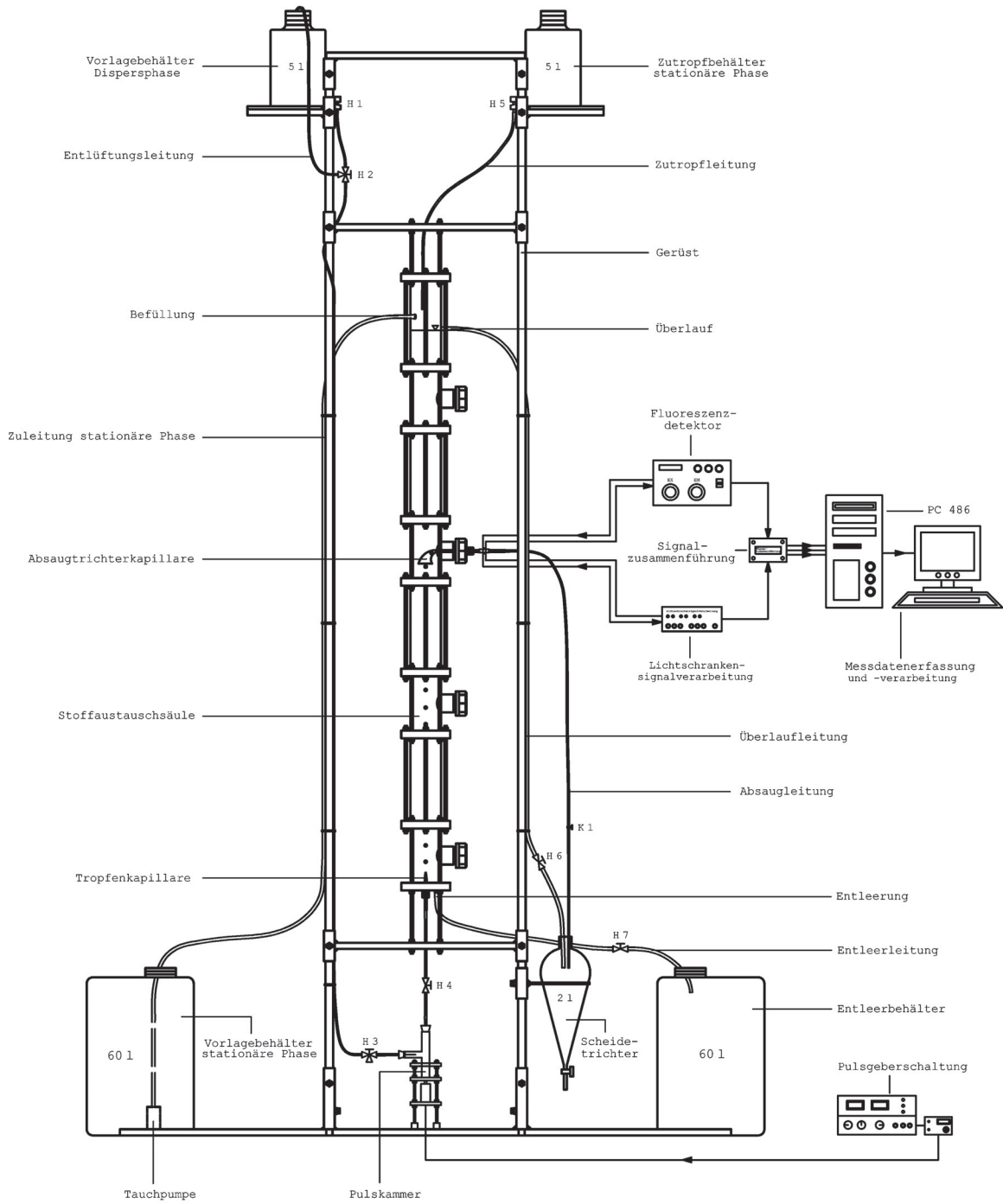


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

### **7.3 BESCHREIBUNG DER EINZELNEN KOMPONENTEN DER ANLAGE:**

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Komponenten der Anlage näher spezifiziert und beschrieben, um den gesamten Versuchsaufbau zu verdeutlichen.

#### **7.3.1 Das Gerüst:**

Das Gerüst ist eine Schweißkonstruktion aus Formrohren aus handelsüblichem Baustahl und dient zur Halterung der Stoffaustauschsäule sowie zur Anbringung der Behälter und Schläuche.

Die Hauptabmessungen und eine detaillierte Beschreibung des Gerüsts sind im Kapitel 6.3 enthalten.

#### **7.3.2 Die Stoffaustauschsäule:**

Die am Gerüst durch Gewindestangen fixierte Stoffaustauschsäule besitzt einen Innendurchmesser von 90 mm und ist aus mehreren Modulen aus PMMA und PE aufgebaut. Entlang der Säule befinden sich in regelmäßigen Abständen von 500 mm vier Messstutzen, welche mittels Schraubverschlusskappen verschlossen werden können und zur Aufnahme und Fixierung der Absaugtrichterkapillare an der jeweiligen Messstelle (1 bis 4) dienen. Der Flansch am unteren Ende der Säule besitzt ein Aufnahmesystem zur Anbringung und Fixierung der Tropfenkapillare, an der die Dispersphasetropfen gebildet werden und einen Schlauchanschluss zur Entleerung der Säule. Am oberen Ende der Säule befindet sich der Schlauchanschluss zur Befüllung der Säule und jener für den Überlauf zur Ausspülung der nicht abgesaugten Dispersphasetropfen und zur Konstanthaltung des Wasserspiegels in der Säule. Die Befüllung der Säule erfolgt mit Hilfe einer Tauchpumpe aus dem Vorlagebehälter der stationären Phase.

Messstellenbezeichnung und aktive Stoffaustauschhöhe, gemessen von der Spitze der Tropfenkapillare bis zum Kapillarkanal der Absaugtrichterkapillare:

Messstelle 1:  $H_{\text{Aktiv},1} = 50 \text{ mm}$

Messstelle 2:  $H_{\text{Aktiv},2} = 550 \text{ mm}$

Messstelle 3:  $H_{\text{Aktiv},3} = 1050 \text{ mm}$

Messstelle 4:  $H_{\text{Aktiv},4} = 1550 \text{ mm}$

Eine genaue Beschreibung der Stoffaustauschsäule, ihre Hauptabmessungen und der Zusammenbau der einzelnen Module sind im Kapitel 6.2 enthalten.



### **7.3.3 Der Vorlagebehälter für die stationäre Phase:**

Der Vorlagebehälter für die stationäre Phase ist ein Kanister aus PE mit einem Fassungsvermögen von 60 l. Durch die etwa 10 cm große Schraubverschlussöffnung wird die Tauchpumpe zur Entnahme der stationären Phase eingebracht.

### **7.3.4 Die Tauchpumpe:**

Die aus Edelstahl bestehende Tauchpumpe zur Befüllung der Säule mit stationärer Phase besitzt einen Förderstrom von 14 l/min und eine maximale Förderhöhe von 7 m. Durch die geringen Abmessungen kann sie problemlos in den Vorlagebehälter der stationären Phase eingebracht und wieder entnommen werden.

### **7.3.5 Die Befüllleitung:**

Die aus PVC bestehende Befüllleitung besitzt einen Innendurchmesser von 9 mm und wird an den dafür vorgesehen Schlauchanschlüssen an der Tauchpumpe und der Stoffaustauschsäule aufgesteckt.

### **7.3.6 Der Entleerbehälter:**

Der Entleerbehälter, bei dem es sich wie beim Vorlagebehälter für die stationäre Phase um einen Kanister aus PE mit einem Fassungsvermögen von 60 l handelt, dient zur Aufnahme der beladenen stationären Phase nach erfolgtem Stoffaustausch.

### **7.3.7 Die Entleerleitung:**

Die Entleerung der Stoffaustauschsäule erfolgt über die am unteren Flansch der Säule aufgesteckte Entleerleitung durch Öffnen des 2-Wege-Hahnes H7. Die Leitung besitzt einen Innendurchmesser von 9 mm und besteht aus PVC.

### **7.3.8 Der Zutropfbehälter:**

Da bei der Absaugung der Dispersphasetropfen aus der Stoffaustauschsäule zwischen zwei Tropfen auch stationäre Phase mitabgesaugt wird, ändert sich der Wasserspiegel in der Säule. Es wird daher zur Konstanthaltung des Wasserspiegels kontinuierlich stationäre Phase aus einem 5 l Kanister aus PE mit Zapfhahn zugeführt. Die Konstanthaltung des Wasserspiegels ist deshalb erforderlich, damit sich die hydrostatischen Druckverhältnisse während des Versuches nicht ändern, denn eine Änderung der hydrostatischen Verhältnisse wirkt sich sowohl auf die Reproduzierbarkeit der Tropfengröße als auch auf die Absauggeschwindigkeit

der Dispersphasetropfen aus. Weiters werden durch die Zuführung von stationärer Phase aus dem Zutropfbehälter die nicht abgesaugten Dispersphasetropfen über den Überlauf aus der Stoffaustauschsäule ausgespült. Die Regulierung des Zutropfstromes erfolgt mit Hilfe des am Zutropfbehälter angebrachten Zapfhahnes H5.

### **7.3.9 Die Zutropfleitung:**

Die aus PVC bestehende Zutropfleitung, die einen Innendurchmesser von 5 mm besitzt, wird auf den Zapfhahn H5 des Zutropfbehälters aufgesteckt und knapp oberhalb des Wasserspiegels in der Stoffaustauschsäule angebracht, um unnötige Turbulenzen durch das Zutropfen von stationärer Phase zu vermeiden.

### **7.3.10 Die Überlaufleitung:**

Die Überlaufleitung aus PVC mit 9 mm Innendurchmesser leitet die am Überlauf ausgespülte stationäre und disperse Phase in den Scheidetrichter. Während des Befüllens der Säule wird der Überlauf durch den 2-Wege-Hahn H6 abgesperrt.

### **7.3.11 Der Vorlagebehälter für die disperse Phase:**

Aus dem Vorlagebehälter für die Dispersphase, einem aus PE bestehenden Kanister mit Zapfhahn mit einem Fassungsvermögen von 5 l, wird die disperse Phase der Pulschammer des Tropfengenerators zugeführt. Da die herrschenden hydrostatischen Druckverhältnisse der Versuchsanordnung zentralen Einfluss auf die Größe der erzeugten Tropfen und auf die Reproduzierbarkeit der Tropfengröße haben, ist darauf zu achten, dass das Niveau der Dispersphase im Behälter annähernd konstant gehalten wird. Um für jeden Versuch die selben Druckverhältnisse zu gewährleisten, ist daher vor jedem Versuch der Vorlagebehälter mit Dispersphase auf das vorgesehene Ausgangsniveau aufzufüllen.

### **7.3.12 Die Zuleitung der Dispersphase:**

Die Zuleitung der Dispersphase vom Vorlagebehälter hin zur Pulschammer des Tropfengenerators besitzt einen Innendurchmesser von 5 mm und besteht aus PVC. Die 3-Wege-Hähne H2 und H3 dienen zur Entlüftung und zur Entleerung der Zuleitung.

### **7.3.13 Die Entlüftungsleitung:**

Die Entlüftung der Zuleitung für die Dispersphase erfolgt über den 3-Wege-Hahn H2 durch eine aus PVC bestehende Leitung mit ebenfalls 5 mm Innendurchmesser.

### **7.3.14 Der Tropfengenerator – Pulsammer und Pulsgeberschaltung:**

Der aus der Pulsammer und der Pulsgeberschaltung bestehende Tropfengenerator dient zur Erzeugung und zur Einstellung der Größe der Dispersphasetropfen. Die Zuleitung der Dispersphase erfolgt am seitlichen Arm der Pulsammer und die Ableitung zur Tropfenkapillare durch Öffnen des Hahnes H4. Die Verbindung zwischen Pulsammer und Tropfenkapillare ist durch eine Leitung mit 5 mm Innendurchmesser aus PVC realisiert.

Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaues und der Funktionsweise des Tropfengenerators erfolgte bereits im Kapitel 5.

### **7.3.15 Die Tropfenkapillare:**

Die Tropfenkapillare, an der sich die Dispersphasetropfen bilden, ist ein an einem Ende auf einen Innendurchmesser von etwa 1 mm dünnggezogenes Glasröhrchen, mit einem Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 2,2 mm und einer Länge von 150 mm. Sie wird mit Hilfe des dafür am unteren Flansch der Stoffaustauschsäule vorgesehenen Aufnahmesystems fixiert und zwar so, dass der Abstand von der Spitze der Tropfenkapillare bis zur ersten Messstelle 50 mm beträgt.

### **7.3.16 Die Absaugtrichterkapillare:**

Die Absaugtrichterkapillare wird an der jeweiligen Messstelle in die Stoffaustauschsäule eingebracht und mit Hilfe des Schraubkappenverschlussystems fixiert. Sie besteht aus einer präzisionsgebohrten Glaskapillare, welche an einem Ende trichterförmig erweitert ist und dient zur Entnahme der in der Stoffaustauschsäule aufsteigenden Dispersphasetropfen. Der Trichter besitzt eine Öffnung von etwa 40 mm und verläuft langsam verjüngend in die Präzisionsbohrung. Auf den Glaskapillarteil der Absaugtrichterkapillare, welcher einen Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 1,2 mm und eine Länge von 310 mm besitzt, werden durch die aufgeschobene Faseroptik-Justierung die Lichtsignale des Messsystems zur Vermessung des Tropfen zu- und abgeführt.

### **7.3.17 Das Messsystem:**

Das Messsystem besteht im wesentlichen aus dem Fluoreszenzdetektor, der Faseroptik-Justierung, den fünf Lichtwellenleitern, der Lichtschrankensignalverarbeitung, der Signalzusammenführung sowie der Messdatenerfassung und -verarbeitung. Mit Hilfe des Messsystems werden die abgesaugten Tropfen sowohl hinsichtlich ihrer Größe als auch ihre Konzentration vermessen.

Die genaue Beschreibung des Aufbaues und der Funktion des Messsystems sind im Kapitel 4 enthalten.

### **7.3.18 Die Absaugleitung:**

Durch die aus PCV bestehende Absaugleitung mit einem Innendurchmesser von 5 mm, welche am Ende des Absaugtrichters aufgesteckt ist, werden die Dispersphasetropfen zusammen mit der mitabgesaugten stationären Phase in den Scheidetrichter geleitet. Die Absaugwirkung erfolgt ausschließlich aufgrund des über der Absaugtrichterkapillare herrschenden hydrostatischen Druckes, wobei die Absauggeschwindigkeit über die Schlauchklemme K1 geregelt werden kann.

### **7.3.19 Der Scheidetrichter:**

In dem aus Glas bestehenden Scheidetrichter mit 2000 ml Fassungsvermögen erfolgt die Trennung der abgesaugten und am Überlauf ausgespülten stationären und dispersen Phase.

## **7.4 INBETRIEBNAHME DER VERSUCHSANLAGE:**

Nach der Spezifizierung der einzelnen Komponenten im vorangegangenen Abschnitt werden hier vor allem die durchzuführenden Schritte für die Inbetriebnahme der Anlage beschrieben, um die Funktionsweise der gesamten Versuchsanlage zu erläutern. Des Weiteren werden die durchzuführenden Schritte für das Abfahren der Anlage festgelegt.

### **7.4.1 Anfahren der Anlage und Versuchsvorbereitung:**

Die wichtigsten Punkte für die IBN der Versuchsanlage und des Messsystems, die vor der Durchführung eines Versuches in chronologischer Reihenfolge durchzuführen und zu überprüfen sind, sind in der nachfolgenden Checkliste angegeben.

#### Checkliste I:

- 1) die Fixierung und Anbringung der Absaugtrichterkapillare samt Faseroptik-Justierung an der gewünschten Messstelle
- 2) die Anbringung der Absaugleitung an der Absaugtrichterkapillare
- 3) überprüfen ob die Schlauchklemme K1 der Absaugleitung geschlossen ist
- 4) überprüfen ob im Scheidetrichter und im Entleerbehälter noch ausreichend Platz ist
- 5)prüfen ob der 2-Wege-Hahn H7 der Entleerleitung und der 2-Wege-Hahn H6 der Überlaufleitung geschlossen ist
- 6)prüfen ob genügend stationäre Phase im Vorlagebehälter und im Zutropfbehälter vorhanden ist

- 7) überprüfen des Niveaus im Vorlagebehälter der dispersen Phase
- 8) die 3-Wege-Hähne H2 und H3 sowie den 2-Wege-Hahn H4 zur Befüllung der Pulschammer öffnen
- 9) die Pulschammer sowie die Zuleitung zur Tropfenkapillare und zur Pulschammer durch Öffnen des Zapfhahnes H1 mit Dispersphase füllen
- 10) den 2-Wege-Hahn H4 und den 3-Wege-Hahn H2 nach erfolgter Entlüftung der Zuleitung schließen
- 11) den Vorlagebehälter für die disperse Phase wieder auf das vorgesehene Niveau auffüllen
- 12) die Tauchpumpe in den Vorlagebehälter der stationären Phase einbringen und die Stoffaustauschsäule bis knapp über den Überlauf befüllen
- 13) den Absaugtrichter und die Absaugleitung durch Öffnen der Schlauchklemme K1 füllen und anschließend die Schlauchklemme wieder schließen
- 14) den Fluoreszenzdetektor und die Lichtschrankensignalverarbeitung sowie den PC für die Messdatenerfassung und –verarbeitung einschalten und das Computerprogramm DROPS initialisieren (die Xe-Lampe des Fluoreszenzdetektors benötigt etwa 10 min bis sie stabil leuchtet)
- 15) den 2-Wege-Hahn H6 der Überlaufleitung öffnen
- 16) die Absaugung durch Öffnen der Schlauchklemme K1 beginnen
- 17) den Zapfhahn H5 des Zutropfbehälter öffnen und den Zutropfstrom einstellen
- 18) den Tropfengenerator einschalten und am Drehknopf die gewünschte Voreinstellung für die Tropfengröße wählen
- 19) den 2-Wege-Hahn H4 zwischen Pulschammer und Tropfenkapillare öffnen, um die Tropfenbildung zu beginnen
- 20) die Höhe der Spannung am Netzgerät der Pulsgeberschaltung so einstellen, dass es zu einer regelmäßigen und schönen Tropfenablösung an der Spitze der Tropfenkapillare kommt
- 21) wenn die Tropfenerzeugung stationär läuft, die Lichtschrankensignale sowie die untere und obere Schranke an den dafür vorgesehenen Drehpotentiometern an der Lichtschrankensignalverarbeitung einstellen
- 22) die Messdatenerfassung des Computerprogramm DROPS starten, um die abgesaugten Tropfen zu vermessen
- 23) die Absauggeschwindigkeit kann nun mit Hilfe der Schlauchklemme K1 auf den gewünschten Wert, der am Bildschirm abgelesen werden kann, eingestellt werden

### **7.4.2 Normalbetrieb der Anlage und Versuchsdurchführung:**

Die Beschreibung des Normalbetriebes der Anlage und die Versuchsbeschreibung für die Einstellung der Tropfengröße, für die Bestimmung der Verweilzeit der einzelnen Tropfen sowie die genaue Beschreibung der Stoffaustauschversuche erfolgt im Kapitel 8.

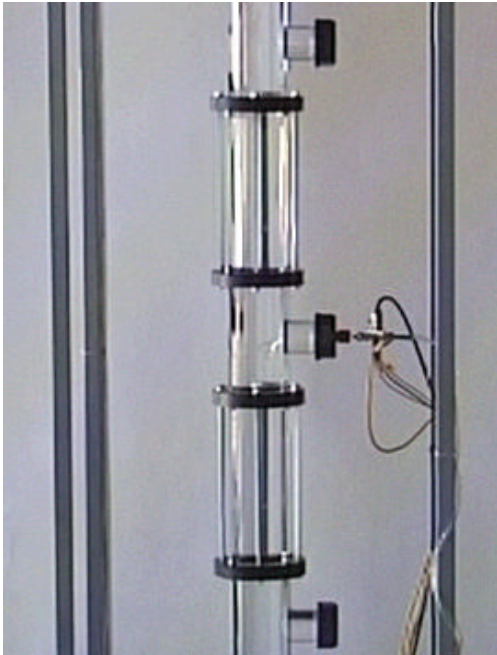
### **7.4.3 Abfahren der Anlage und Versuchsbeendigung:**

Die wichtigsten Punkte für das Abstellen der Anlage und die Versuchsbeendigung enthält die folgende Checkliste.

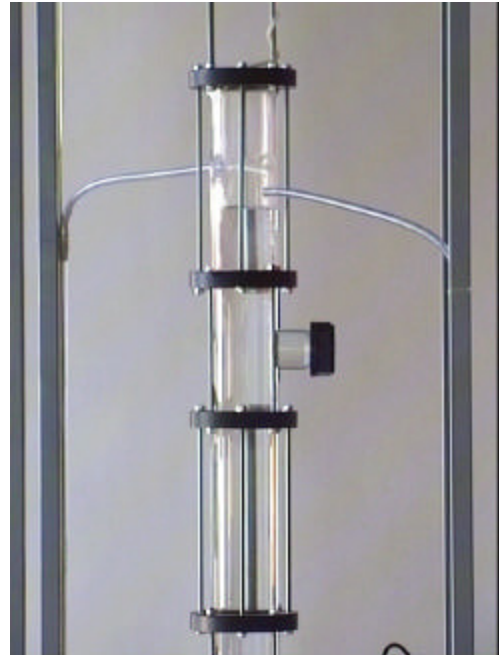
#### Checkliste II:

- 1) beenden der Messdatenerfassung durch Beenden des Computerprogramms DROPS
- 2) ausschalten des Fluoreszenzdetektors und der Lichtschrankensignalverarbeitung sowie des PCs für die Messdatenerfassung und -verarbeitung
- 3) beenden der Tropfenerzeugung durch Ausschalten des Tropfengenerators
- 4) schließen des 2-Wege-Hahnes H4 und des Zapfhahnes H1, um die Zufuhr der Dispersphase zur Tropfenkapillare zu beenden
- 5) schließen des Zapfhahnes H5 des Zutropfbehälters nach erfolgter vollständiger Ausspülung der nicht abgesaugten Dispersphase über den Überlauf
- 6) schließen des 2-Wege-Hahnes H6 des Überlaufes in den Scheidetrichter
- 7) öffnen des 2-Wege-Hahnes H7, um die Stoffaustauschsäule zu entleeren
- 8) nach erfolgter Entleerung der Säule die Schlauchklemme K1 schließen und anschließend die Absaugleitung vom Absaugtrichter entfernen
- 9) zur Entleerung der Zuleitung der Dispersphase den 3-Wege-Hahn H2 öffnen und den 3-Wege-Hahn H3 schließen
- 10) spülen der Säule mit stationärer Phase aus dem Vorlagebehälter mit Hilfe der Tauchpumpe (etwa 10 min)
- 11) entfernen der Tauchpumpe aus dem Vorlagebehälter der stationären Phase

**7.5 FOTOS EINZELNER KOMPONENTEN DER VERSUCHSANLAGE:**



I) Anbringung der Absaugtrichterkapillare



II) Befüllung der Säule und Überlauf

Abbildung 7.5.a: Anbringung der Absaugtrichterkapillare und Befüllung der Säule



I) Aufnahmesystem – Absaugtrichterkapillare



II) Absaugung eines Tropfens

Abbildung 7.5.b: Aufnahmesystem für die Absaugtrichterkapillare und Tropfenabsaugung

## **8. VERSUCHSPROGRAMM:**

### **8.1 EINSTELLUNG DER TROPFENGRÖSSE:**

#### **8.1.1 Allgemeines:**

Der Tropfengrößenbereich wurde im Vorfeld mit 3 mm bis 5 mm festgelegt, da dieser Bereich große technische Bedeutung in Extraktionskolonnen besitzt. Des Weiteren wurden die zu untersuchenden Tropfengrößen mit 3,0 mm, 3,5 mm, 4,0 mm, 4,5 mm und 5,0 mm festgelegt.

Da das Bildschirmprotokoll des Computerprogramms DROPS nicht unmittelbar die Tropfengröße sondern, die Länge des durch die Lichtschranken vermessenen Pfropfens in der Kapillare liefert, muss man für die Einstellung der Tropfengröße den Zusammenhang zwischen Pfropfenlänge und Tropfengröße ermitteln. Ist die für die jeweilige Tropfengröße äquivalente Pfropfenlänge bekannt, kann über die gemessene Pfropfenlänge die Tropfengröße eingestellt werden.

#### **8.1.2 Versuchsdurchführung:**

Für die Einstellung der Tropfengröße wird die Absaugtrichterkapillare samt Faseroptik-Justierung an der ersten Messstelle fixiert und die im Kapitel 7.4.1 für das Anfahren der Anlage beschriebenen Tätigkeiten durchgeführt. Die Absauggeschwindigkeit wird mit Hilfe der Schlauchklemme K1 auf 0,3 m/s eingestellt und die Anzahl der zu vermessenden Tropfen auf 200 gesetzt. Anschließend wird die Messdatenerfassung neu gestartet. Für die Einstellung der Tropfengröße geht man nun so vor, dass man für jede Voreinstellungsmöglichkeit (1-6) das Puls-Pause-Verhältnis an den dafür vorgesehenen Drehpotentiometern der Pulsgeberschaltung derart einstellt, dass die dem gewünschten Tropfendurchmesser äquivalente Pfropfenlänge gemessen und am Bildschirmprotokoll ausgegeben wird. Parallel dazu passt man, für eine schöne Ablösung der Tropfen an der Spitze der Tropfenkapillare, die Stärke der Stöße des elektromagnetischen Stößels auf die Teflonmembran durch die Höhe des Spannungsniveaus der Rechteckimpulse am Netzgerät an. Es hat sich dabei ein Spannungsniveau in Abhängigkeit der Tropfengröße zwischen 5 V und 15 V als sinnvoll erwiesen. Die Beschriftung der Drehpotentiometer ist im Kapitel 5 enthalten.

Nach erfolgter Einstellung der sechs Tropfengrößen (Voreinstellung 1-6) wird der Versuch nach der im Kapitel 7.4.3 erstellten Vorschrift für das Abfahren der Anlage beendet und mit den gefundenen Einstellungen eine Tropfengrößenmessung an den Messstellen 2, 3 und 4 durchgeführt.

Für die Auswertung erhält man somit aus den 4 Messstellen 800 vermessene Tropfen der jeweiligen Tropfengröße.

Besonderes Augenmerk beim Wechsel der Messstelle ist auf die Konstanthaltung des Niveaus im Vorlagebehälter der dispersen Phase zu legen.



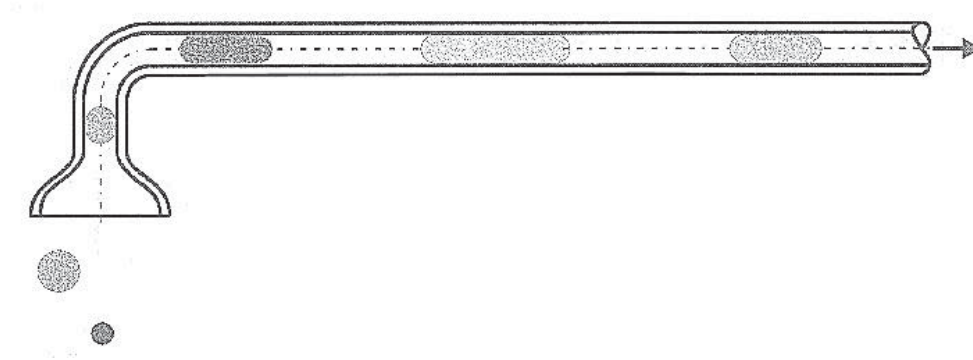
**8.1.3 Auswertung:**

Abbildung 8.1.3.a: Pfropfen in der Absaugtrichterkapillare

Bei Annahme einer Kugelform des Tropfens und einer annähernd zylindrischen Form des Pfropfens in der Kapillare sowie unter Vernachlässigung des Wasserfilmeffektes bei der Absaugung durch die Kapillare gilt:

Tropfenvolumen (Kugelform):

$$V_{Tr} = \frac{d_{Tr}^3 * \pi}{6} \quad (Gl.: 8.1.3.a)$$

Pfropfenvolumen (Zylinderform, kein Wasserfilm, 1,2 mm Kapillare):

$$V_{Pfropfen} = \frac{d_{Kapillare}^2 * \pi}{4} * l_{Pfropfen} \quad (Gl.: 8.1.3.b)$$

Für einen abgesaugten Tropfen gilt weiters:

$$V_{Pfropfen} = V_{Tr} \quad (Gl.: 8.1.3.c)$$

$$\frac{d_{Kapillare}^2 * \pi}{4} * l_{Pfropfen} = \frac{d_{Tr}^3 * \pi}{6} \quad (Gl.: 8.1.3.d)$$

Der Zusammenhang zwischen Tropfendurchmesser und gemessener Pfropfenlänge lautet daher:

$$l_{Pfropfen} = \frac{2}{3} * \frac{d_{Tr}^3}{d_{Kapillare}^2} \quad (Gl.: 8.1.3.e)$$

Da im Gegensatz zum Bildschirmprotokoll in den konvertierten Messdatenfiles nur die zeitlichen Signale enthalten sind und nicht die Pfropfenlänge, muss die Pfropfenlänge bei der Auswertung der Tropfengröße aus diesen berechnet werden.

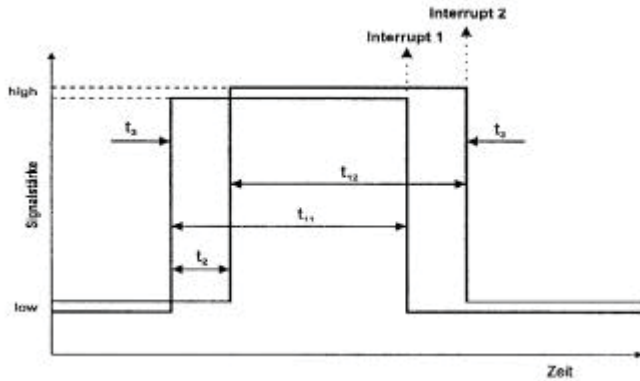


Abbildung 8.1.3.b: Zeitsignale der beiden Lichtschranken [59]

Aus den Zeiten des Pfropfens in den beiden Lichtschranken ( $t_{11}$  bzw.  $t_{12}$ ), dem zeitlichen Versatz zwischen beiden Lichtschranken ( $t_2$ ) und dem geometrischen Abstand der beiden Lichtschranken ( $\Delta LS = 2 \text{ mm}$ ) erhält man für die Pfropfenlänge in [mm]:

$$l_{\text{Pfropfen}} = v_{ab} * \frac{t_{11} + t_{12}}{2} \quad (\text{Gl.: 8.1.3.f})$$

Hierin ist  $v_{ab}$  die Absauggeschwindigkeit in [ $\text{mm} * \text{s}^{-1}$ ]:

$$v_{ab} = \frac{\Delta LS}{t_2} \quad (\text{Gl.: 8.1.3.g})$$

Daraus berechnet sich der Tropfendurchmesser in [mm] zu:

$$d_{Tr} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} * d_{\text{Kapillare}}^2 * l_{\text{Pfropfen}}} \quad (\text{Gl.: 8.1.3.h})$$

Da die beiden Zeiten  $t_{11}$  und  $t_{12}$  des Pfropfens in der jeweiligen Lichtschranke theoretisch gleich groß sein müssen, wird bei der Auswertung die Differenz zwischen den beiden Lichtschrankenzeiten als Qualitätskriterium für die Tropfengrößenmessung herangezogen.

$$F_{Tr} = \frac{1}{2} * \frac{|t_{11} - t_{12}|}{t_{11} + t_{12}} * 100\% \quad (\text{Gl.: 8.1.3.i})$$

Bei einem Unterschied von  $F_{Tr} > 5\%$  werden die Messdaten ausgeschieden.

### 8.1.4 Ergebnisse:

Die folgende Tabelle zeigt den berechneten Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Pfropfenlänge.

Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Pfropfenlänge $l_{Pfropfen}$ [mm]	12,50	19,85	29,63	42,19	57,87

Tabelle 8.1.4.a: Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Pfropfenlänge

Die gewählten Einstellungen am Tropfengenerator sind in der nächsten Tabelle zusammengefasst.

Voreinstellung am Drehknopf	1	2	3	4	5	6
eingestellte Pulszeit $T_{PULS}$ [ms]	350	200	---	75	100	175
eingestellte Pausezeit $T_{PAUSE}$ [ms]	500	400	---	100	180	250
Periodendauer $T_P$ [ms]	850	600	---	175	280	425

Tabelle 8.1.4.b: Einstellungen am Tropfengenerator

Der in der nachfolgenden Tabelle angegebene Zahlenwert für die Pfropfenlänge  $l_{Pfropfen}$  und für den Tropfendurchmesser  $d_{Tr}$  wurde nach der Ausscheidung der nicht exakt vermessenen Tropfen ( $F_{Tr} > 5\%$ ) aus den Lichtschrankenzeiten berechnet und ist ein Mittelwert aus den vier Messstellen mit jeweils über 100 ausgewerteten Tropfen. Die Streuung der Messwerte ist aus dem Diagramm ersichtlich.

Voreinstellung am Drehknopf	1	2	3	4	5	6
mittlere Pfropfenlänge $l_{Pfropfen}$ [mm]	60,45	43,14	---	12,70	19,90	30,64
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	5,05	4,53	---	3,01	3,50	4,02

Tabelle 8.1.4.c: Gemessene Pfropfenlänge und berechneter Tropfendurchmesser

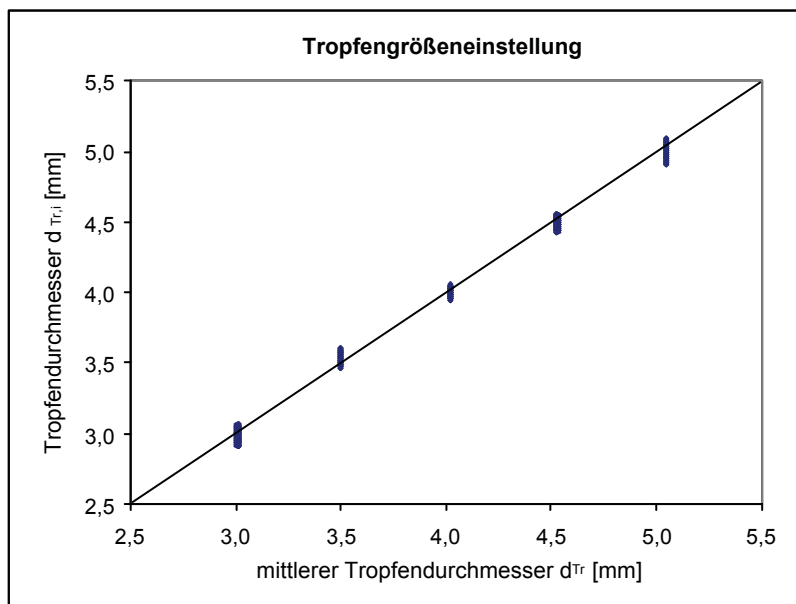


Abbildung 8.1.4: Streubereich des Tropfendurchmessers

### **8.1.5 Diskussion der Ergebnisse:**

Bei sorgfältiger Einstellung der Tropfenablösung und vor allem bei Konstanthaltung des Niveaus im Vorlagebehälter der Dispersphase ist die Erzeugung monodisperser Tropfen mit definiertem Durchmesser sehr genau möglich ( $\pm 5\%$ ). Des Weiteren sind bei Konstanthaltung der Absauggeschwindigkeit die Tropfengrößenmessungen sehr gut reproduzierbar.

Für die Verweilzeitversuche gelten daher die oben gefundenen Einstellungen für die Tropfengröße.

## **8.2 BESTIMMUNG DER TROPFENGRÖSSENSPEZIFISCHEN VERWEILZEIT:**

### **8.2.1 Allgemeines:**

Der Begriff *Verweilzeit*  $t_V$  bezeichnet die Zeitdauer, die ein einzelner Dispersphasetropfen in der Stoffaustauschsäule verbringt und setzt sich aus der *Tropfenbildungszeit*  $t_B$  und der *Tropfenaufstiegszeit*  $t_A$  zusammen. Es ist die Zeitspanne vom Beginn der Tropfenbildung an der Spitze der Tropfenkapillare bis zur Vermessung des Tropfens in der Absaugtrichterkapillare. Die Verweilzeit ist sozusagen die Stoffaustauschzeit, denn innerhalb dieser Zeit kommt es zum Stoffaustausch zwischen dem Dispersphasetropfen und der stationären Phase.

Als Möglichkeiten der Verweilzeitmessung wurden folgende Varianten in Betracht gezogen und diskutiert:

#### a) Handstoppung:

Messung der Zeitspanne vom Beginn der Tropfenbildung bis zum Eintritt des Tropfens in den Kapillarteil der Absaugtrichterkapillare mit Hilfe einer Stoppuhr. Die Handstoppung ist zwar einfach und schnell durchführbar, jedoch ist der Zeitpunkt des Beginns der Tropfenbildung nicht exakt bestimmbar und der Tropfen muss während des Aufstieges optisch verfolgt werden.

#### b) Direkt über die Messdatenerfassung:

Bestimmung der Verweilzeit durch gleichzeitigen Start der Tropfenerzeugung durch den Tropfengenerator und der Messdatenerfassung durch das Computerprogramm DROPS mit anschließender Ermittlung der Verweilzeit durch Auswertung der gelieferten Zeitsignale ( $t_{11}$ ,  $t_{12}$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  und measurement time). Das Hauptproblem dieser Möglichkeit der Bestimmung der Verweilzeit liegt darin, dass auch bei sehr exakter Einstellung der Lichtschrankensignale nicht gewährleistet ist, dass der erste erzeugte Tropfen von der Messdatenerfassung auch tatsächlich erfasst wird. Ein weiterer Nachteil ist, dass der erste erzeugte Tropfen an der Spitze der Tropfenkapillare meist nicht schön abgelöst wird.

#### c) Signalaufzeichnung durch ein Speicheroszilloskop:

Erzeugung eines Tropfengrößensprunges durch den Tropfengenerator und simultane Aufzeichnung der zeitlichen Spannungsverläufe des Tropfengenerators und der Lichtschrankensignalverarbeitung mit Hilfe eines Speicheroszilloskops. Ermittlung der Verweilzeit aufgrund der durch den Tropfengrößensprung erhaltenen Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Spannungssignale. Diese Art der Verweilzeitbestimmung ist zwar mit großem Auswerteaufwand verbunden, stellt jedoch eine exakte und zuverlässige Möglichkeit dar. Ein weiterer Vorteil ist, dass die gespeicherten Oszillogramme in einen PC (Laptop) eingelesen und über die dazugehörige Software (WaveStar) ausgewertet werden können.

Die Verweilzeitmessung wurde daher mit Hilfe eines Speicheroszilloskops durchgeführt.

### **8.2.2 Versuchsdurchführung:**

Für die Verweilzeitmessung wird die Absaugtrichterkapillare samt Faseroptik-Justierung an der gewünschten Messstelle (1, 2, 3 bzw. 4) fixiert und die im Kapitel 7.4.1 für das Anfahren der Anlage beschriebenen Tätigkeiten durchgeführt. Anschließend wird das Ausgangssignal des Tropfengenerators (BNC-Anschluss) am ersten Kanal und das Ausgangssignal der ersten Lichtschranke (Anschluss  $U_{LS}$ ) am zweiten Kanal des Speicheroszilloskops angelegt und die Auswertesoftware WaveStar gestartet. Nun erfolgt die Erzeugung eines Tropfengrößensprunges durch Umschalten des Voreinstellungsknopfes (1-6) an der Pulsgeberschaltung. Die dadurch hervorgerufene zeitliche Änderung der Spannungsverläufe kann am Bildschirm des Oszilloskops mitverfolgt werden. Die Aufzeichnung der beiden Spannungsverläufe durch das Speicheroszilloskop wird beendet sobald offensichtlich ist, dass einige Tropfen der eingestellten Tropfengröße vermessen wurden. Nach Beendigung der Aufzeichnung wird das Oszillogramm in den PC eingelesen und abgespeichert.

Der zuvor beschriebene Vorgang wird für alle fünf Tropfengrößen (3,0 mm, 3,5 mm, 4,0 mm, 4,5 mm und 5,0 mm) an der jeweiligen Messstelle (1 bis 4) zehnmal wiederholt und anschließend die Messstelle gewechselt. Für das Wechseln der Messstelle wird der Versuch nach der im Kapitel 7.4.3 erstellten Vorschrift für das Abfahren der Anlage beendet.

Für die Auswertung bekommt man somit aus den 10 Versuchen für jede Tropfengröße an der jeweiligen Messstelle in Summe 250 gespeicherte Messdatenfiles. Als Ergebnis der Versuche erhält man die tropfengrößenspezifische Verweilzeit in Abhängigkeit der Steighöhe (50 mm, 550 mm, 1050 mm und 1550 mm).

### 8.2.3 Auswertung:

Die Ermittlung der Verweilzeit erfolgt aus den erhaltenen Oszillogrammen mit Hilfe der Software WaveStar. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die Bestimmung der Verweilzeit aus dem erhaltenen Oszillogramm einer Messung.

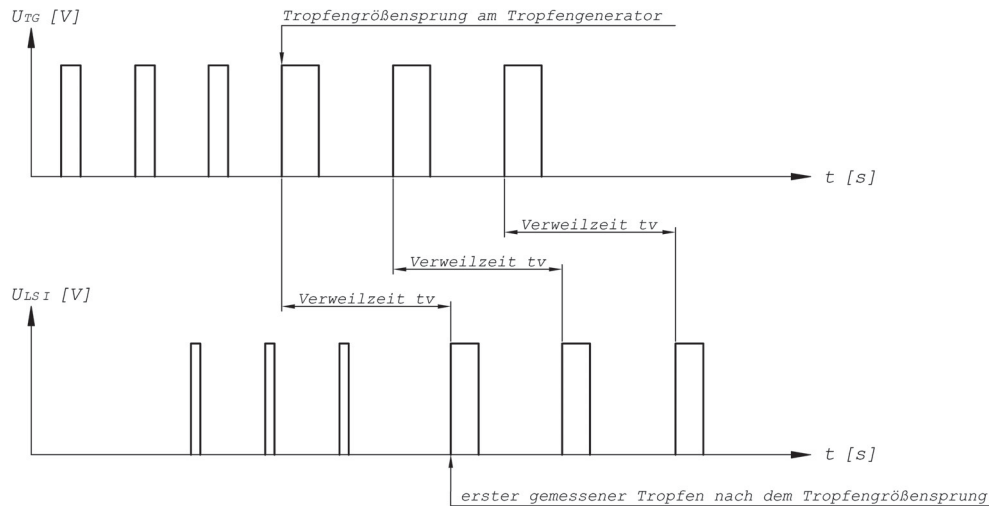


Abbildung 8.2.3: Oszillogramm eines Verweilzeitversuches

Aus der Verweilzeit  $t_v$  und der Tropfenbildungszeit  $t_B$  ergibt sich die Aufstiegszeit  $t_A$  zu:

$$t_{A,m} = t_{V,m} - t_B \quad (\text{Gl.: } 8.2.3.a)$$

Da für die Ablösung eines Tropfens an der Spitze der Tropfenkapillare bereits ein zeitlich gesehen unendlich kurzer Rechteckimpuls ausreicht, entspricht die Periodendauer des Rechtecksignals des Tropfengenerators der Tropfenbildungszeit  $t_B$  (siehe Kapitel 5).

Da ein Einzeltropfen, der in einer kontinuierlichen Phase frei aufsteigt, abgesehen von einer kurzen Zeit nach der Bildung eine konstante Steiggeschwindigkeit besitzt, kann aus der Verweilzeit  $t_v$  und dem Messstellenabstand  $\Delta m$  die Aufstiegs geschwindigkeit  $v_A$  berechnet werden:

$$v_A = \frac{\Delta m}{\Delta t_V} = \frac{H_{Aktiv,m+1} - H_{Aktiv,m}}{t_{V,m+1} - t_{V,m}} \quad (\text{Gl.: } 8.2.3.b)$$

Die berechneten Werte für die Aufstiegs geschwindigkeit können mit der theoretischen Endaufstiegs geschwindigkeit eines kugelförmigen Teilchens bzw. eines Tropfens in einer Flüssigkeit verglichen werden. Die dafür verwendeten Modellansätze wurden im Kapitel 2.2.4.2.4 erläutert. Die für die Auswertung erforderlichen Stoffdaten für die stationäre und disperse Phase sind im Kapitel 3 enthalten.

### 8.2.4 Ergebnisse:

Der in den nachfolgenden Tabellen angegebene Zahlenwert für die Verweilzeit  $t_V$ , die Aufstiegszeit  $t_A$  und die Aufstiegs geschwindigkeit  $v_A$  ist ein Mittelwert aus den an der jeweiligen Messstelle (1 bis 4) für jede Tropfengröße (3,0 mm bis 5,0 mm) erhaltenen zehn Oszillogrammen. In den Diagrammen sind die Messwerte aller zehn Versuche dargestellt, um den geringen Streubereich der Messungen zu zeigen.

#### 8.2.4.1 Verweilzeit in Abhängigkeit der Tropfengröße:

a) Messstelle 1:  $H_{\text{Aktiv},1} = 50 \text{ mm}$

Tropfendurchmesser $d_{\text{Tr}}$ [mm]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
gemessene Verweilzeit $t_{V,m}$ [s]	1,66	1,72	1,76	1,85	2,00
Tropfenbildungszeit $t_B$ [s]	0,175	0,280	0,425	0,600	0,850
Aufstiegszeit $t_{A,m}$ [s]	1,48	1,44	1,34	1,25	1,15

Tabelle 8.2.4.1.a: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 1

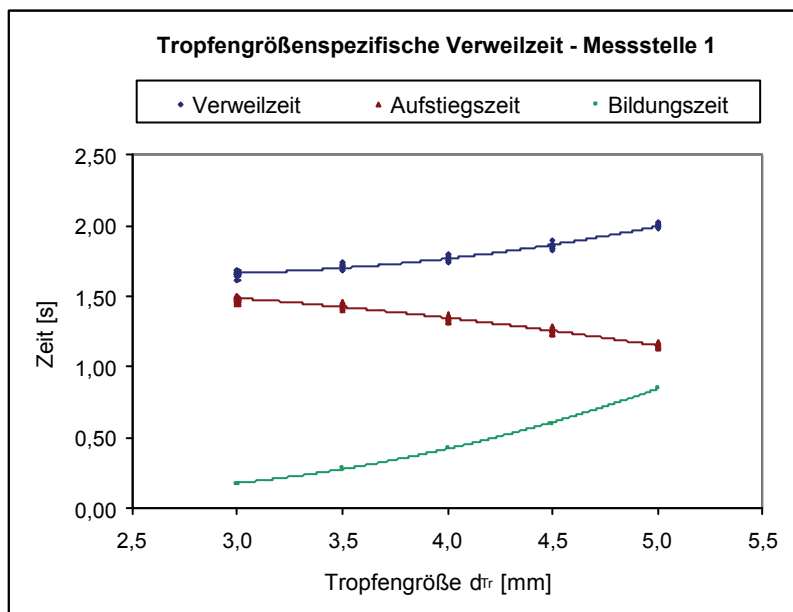


Diagramm 8.2.4.1.a: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 1

Bei der ersten Messstelle ist die Tropfenbildungszeit für die Verweilzeit des Tropfens maßgebend.



b) Messstelle 2:  $H_{\text{Aktiv},2} = 550 \text{ mm}$

Tropfendurchmesser $d_{\text{Tr}}$ [mm]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
gemessene Verweilzeit $t_{v,m}$ [s]	5,77	5,59	5,41	5,34	5,37
Tropfenbildungszeit $t_B$ [s]	0,175	0,280	0,425	0,600	0,850
Aufstiegszeit $t_{A,m}$ [s]	5,60	5,31	4,99	4,74	4,52

Tabelle 8.2.4.1.b: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 2

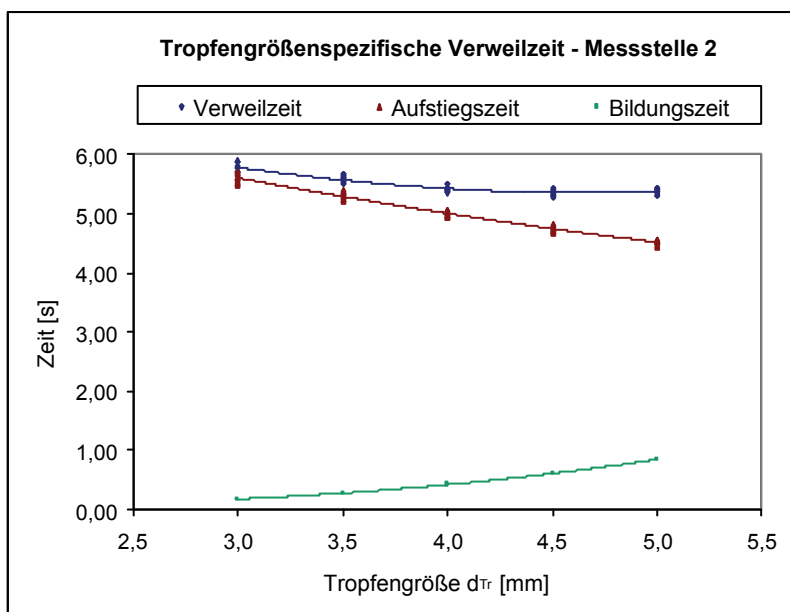


Diagramm 8.2.4.1.b: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 2

Bei der zweiten Messstelle hat die Tropfenbildungszeit lediglich bei den größeren Tropfen (4,0 mm bis 5,0 mm) einen Einfluss auf die Verweilzeit des Tropfens.

c) Messstelle 3:  $H_{\text{Aktiv},3} = 1050 \text{ mm}$

Tropfendurchmesser $d_{\text{Tr}}$ [mm]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
gemessene Verweilzeit $t_{v,m}$ [s]	9,72	9,54	9,38	9,30	9,28
Tropfenbildungszeit $t_B$ [s]	0,175	0,280	0,425	0,600	0,850
Aufstiegszeit $t_{A,m}$ [s]	9,54	9,28	8,91	8,70	8,43

Tabelle 8.2.4.1.c: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 3

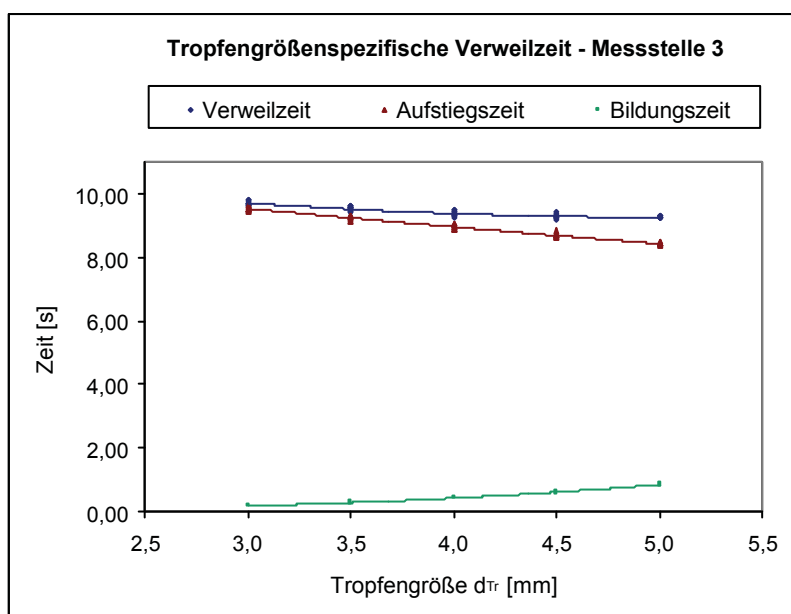


Diagramm 8.2.4.1.c: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 3

Bei der dritten Messstelle hat die Tropfenbildungszeit nur geringen Einfluss auf die Verweilzeit des Tropfens.

d) Messstelle 4:  $H_{\text{Aktiv},4} = 1550 \text{ mm}$

Tropfendurchmesser $d_{\text{Tr}}$ [mm]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
gemessene Verweilzeit $t_{v,m}$ [s]	14,4	13,5	12,8	12,4	12,2
Tropfenbildungszeit $t_B$ [s]	0,175	0,280	0,425	0,600	0,850
Aufstiegszeit $t_{A,m}$ [s]	14,2	13,2	12,4	11,8	11,3

Tabelle 8.2.4.1.d: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 4

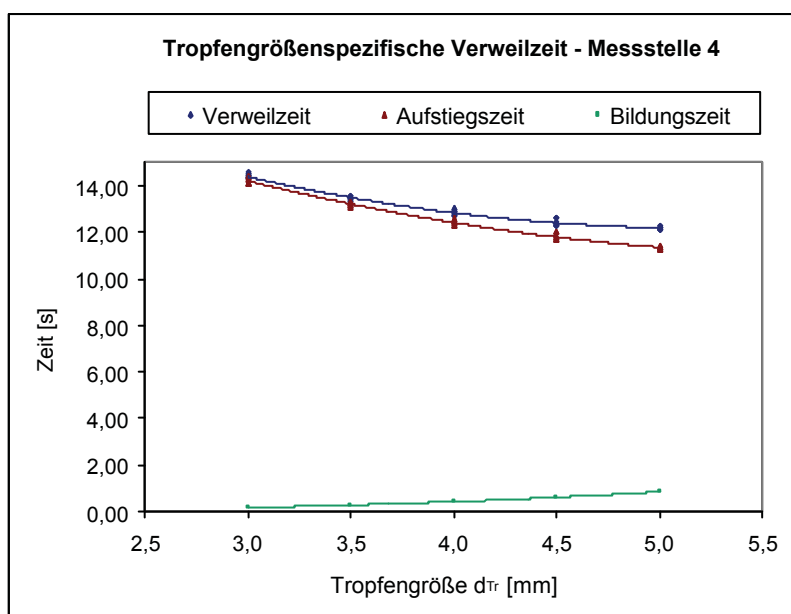


Diagramm 8.2.4.1.d: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit - Messstelle 4

Bei der vierten Messstelle hat die Tropfenbildungszeit nahezu keinen Einfluss auf die Verweilzeit des Tropfens.

**8.2.4.2 Verweilzeit in Abhängigkeit der Steighöhe:**I) Tropfendurchmesser 3 mm:

Messtellenummer m	1	2	3	4
Steighöhe $H_{\text{Aktiv,m}}$ [mm]	50	550	1050	1550
Verweilzeit $t_{V,m}$ [s]	<i>1,66</i>	<i>5,77</i>	<i>9,72</i>	<i>14,4</i>

Tabelle 8.2.4.2.a: Verweilzeit der 3 mm Tropfen

II) Tropfendurchmesser 3,5 mm:

Messtellenummer m	1	2	3	4
Steighöhe $H_{\text{Aktiv,m}}$ [mm]	50	550	1050	1550
Verweilzeit $t_{V,m}$ [s]	<i>1,72</i>	<i>5,59</i>	<i>9,54</i>	<i>13,5</i>

Tabelle 8.2.4.2.b: Verweilzeit der 3,5 mm Tropfen

III) Tropfendurchmesser 4 mm:

Messtellenummer m	1	2	3	4
Steighöhe $H_{\text{Aktiv,m}}$ [mm]	50	550	1050	1550
Verweilzeit $t_{V,m}$ [s]	<i>1,77</i>	<i>5,41</i>	<i>9,38</i>	<i>12,8</i>

Tabelle 8.2.4.2.c: Verweilzeit der 4 mm Tropfen

IV) Tropfendurchmesser 4,5 mm:

Messtellenummer m ]	1	2	3	4
Steighöhe $H_{\text{Aktiv,m}}$ [mm]	50	550	1050	1550
Verweilzeit $t_{V,m}$ [s]	<i>1,85</i>	<i>5,34</i>	<i>9,30</i>	<i>12,4</i>

Tabelle 8.2.4.2.d: Verweilzeit der 4,5 mm Tropfen

## V) Tropfendurchmesser 5 mm:

Messtellenummer m	1	2	3	4
Steighöhe $H_{\text{Aktiv,m}}$ [mm]	50	550	1050	1550
Verweilzeit $t_{V,m}$ [s]	2,00	5,37	9,28	12,2

Tabelle 8.2.4.2.e: Verweilzeit der 5 mm Tropfen

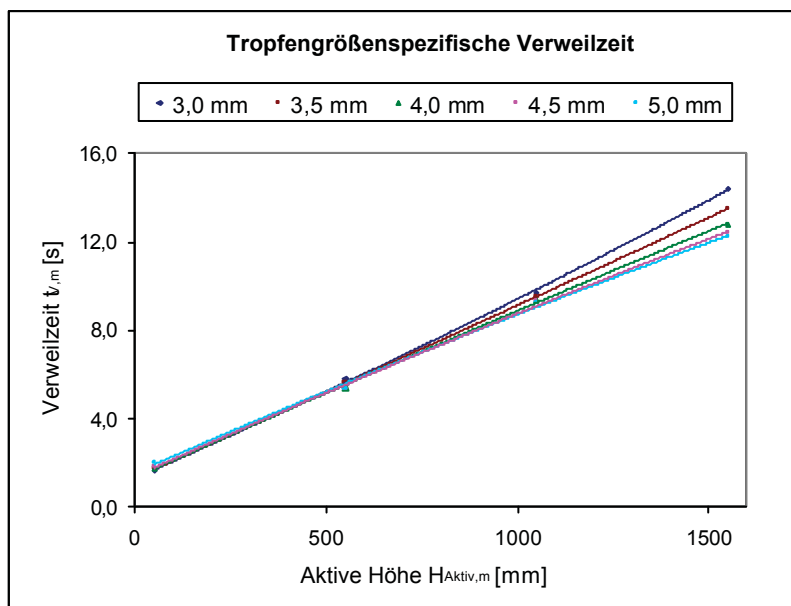


Diagramm 8.2.4.2.a: Tropfengrößenspezifische Verweilzeit

Wie man aus dem Diagramm erkennen kann, wirkt sich die Tropfenbildungszeit bis zu einer Steighöhe von etwa 500 mm auf die tropfengrößenspezifische Verweilzeit aus. Erst danach ist der charakteristische tropfengrößenspezifische Verlauf ersichtlich.

### 8.2.4.3 Tropfengrößenspezifische Aufstiegsgeschwindigkeit:

Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
gemessene Aufstiegsgeschwindigkeit $v_A$ [m/s]	0,117	0,128	0,137	0,145	0,151
Aufstiegsgeschwindigkeit – starre Kugel [m/s]	0,135	0,154	0,168	0,178	0,188
Tropfengeschwindigkeit - Pilhofer [m/s]	0,112	0,125	0,137	0,149	0,161
Tropfengeschwindigkeit - Hirschmann [m/s]	0,122	0,128	0,132	0,135	0,137

Tabelle 8.2.4.3: Tropfengrößenspezifische Aufstiegsgeschwindigkeit - Modelle

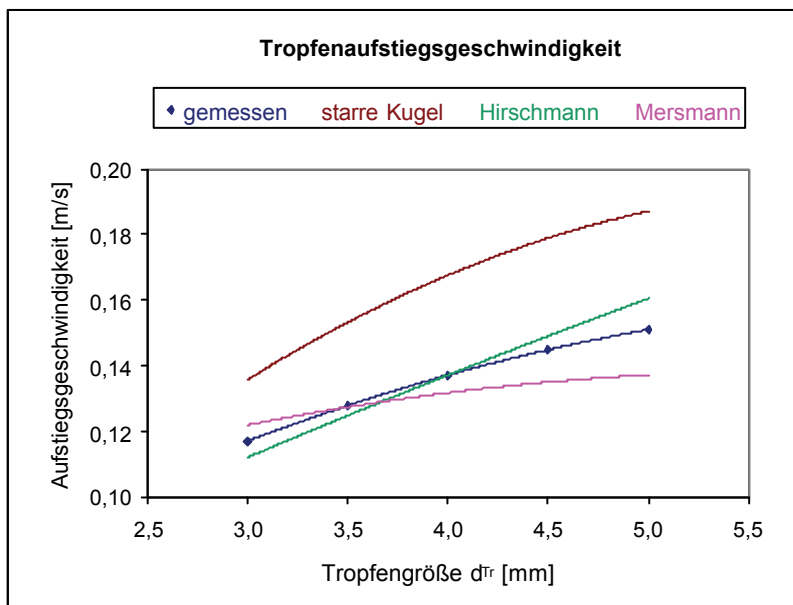


Diagramm 8.2.4.3: Tropfengrößenspezifische Aufstiegsgeschwindigkeit - Modelle

### 8.2.5 Diskussion der Ergebnisse:

Bei kleineren Tropfen ( $\leq 3$  mm) ist eine exakte Bestimmung der Verweilzeit eines Einzeltropfens nur schwer möglich, da es während des Aufstieges aufgrund der Vielzahl an Tropfen zu einem schwarmähnlichen Verhalten kommt. Die Verweilzeit von größeren Tropfen ist dagegen sehr genau und mit ausgezeichneter Reproduzierbarkeit bestimmbar. Die Berechnung der Aufstiegsgeschwindigkeit zeigte, dass sich die Tropfen im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung befinden. Die erhaltenen Werte für die Aufstiegsgeschwindigkeit stimmen mit den einzelnen Modellen sehr gut überein.

Für die Stoffaustauschversuche werden die Mittelwerte der ermittelten Verweilzeiten übernommen, da die Messwerte nur einen geringen Streubereich besitzen.

### **8.3 ERMITTLUNG DES KALIBRIERZUSAMMENHANGES:**

#### **8.3.1 Allgemeines:**

Wie bereits im Kapitel 3.7 anhand des Emissionsspektrums gezeigt wurde, bewirkt die Essigsäure eine Löschung der Fluoreszenzintensität aufgrund von Protonierungseffekten. Dieser Rückgang der Fluoreszenzintensität mit steigender Essigsäurekonzentration wird für die Stoffaustauschversuche genutzt, um die Konzentration der Essigsäure im Dispersphasetropfen nach erfolgtem Stoffaustausch zu bestimmen. Für die Bestimmung dieser Abhängigkeit ist der Zusammenhang zwischen dem vom Fluoreszenzdetektor als Maß für die Fluoreszenzintensität erhaltenen Spannungssignal und der Essigsäurekonzentration im Dispersphasetropfen zu ermitteln.

Folgende Möglichkeiten der Konzentrationskalibrierung wurden in Betracht gezogen und gegenübergestellt:

#### I) Externe Vermessung einzelner Tropfen mit definierter Konzentration:

Die Absaugtrichterkapillare wird samt Faseroptik-Justierung auf einem Stativ montiert und mit Hilfe einer Einwegspritze werden einzelne Dispersphasetropfen mit definierter Konzentration in die Absaugtrichterkapillare eingebracht. Die externe Vermessung stellte sich jedoch als ungeeignet heraus, da die für eine exakte Messdatenerfassung erforderliche Absauggeschwindigkeit von  $> 0,2$  m/s nicht erzielt werden konnte.

#### II) Analyse der abgesaugten Tropfen im Lumineszenzspektrometer:

In einem Lumineszenzspektrometer wird zuerst anhand einer Verdünnungsreihe der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Essigsäurekonzentration aufgrund der unterschiedlichen Emissionsspektren ermittelt. Zur Bestimmung der Essigsäurekonzentration im Dispersphasetropfen nach erfolgtem Stoffaustausch werden die Tropfen an der jeweiligen Messstelle (1 bis 4) abgesaugt und in einem Probenahmegefäß aufgefangen. Die somit erhaltene Dispersphase wird anschließend im Lumineszenzspektrometer analysiert und aus dem durch die Verdünnungsreihe gefundenen Zusammenhang die Konzentration der Essigsäure bestimmt. Da zwischen zwei Tropfen aber auch stationäre Phase mit abgesaugt wird, kommt es im Probenahmegefäß durch die sich bildende Phasengrenzfläche zu einem zusätzlichen Stoffaustausch und die analysierte Konzentration weicht von der tatsächlichen Konzentration ab. Der Einfluss dieses Phänomens kann zwar durch ein Zwei-Messstellenverfahren eliminiert werden, dies stellt jedoch einen großen Auswerteaufwand dar.

#### III) Unmittelbare Absaugung der Tropfen nach der Bildung und Extrapolation auf $t_B = 0$ :

Diese Art der Kalibrierung basiert auf der Überlegung, dass es bei der Bildung von größeren Tropfen aufgrund der längeren Tropfenbildungszeit zu einem höheren Stoffaustausch kommt als bei kleineren Tropfen mit geringerer Tropfenbildungszeit. Betrachtet man nur die Tropfenbildung an der Spitze der Tropfenkapillare und vergleicht zum Beispiel einen 5 mm großen Tropfen mit einem 3 mm großen Tropfen, so unterscheidet sich der 5 mm große

Tropfen vom 3 mm großen Tropfen lediglich durch die längere Tropfenbildungszeit und den zusätzlichen Stoffaustausch während des Tropfenwachstums. Umgekehrt besitzen daher kleinere Tropfen mit geringerer Tropfenbildungszeit einen kleineren Stoffaustausch während der Bildung als größere Tropfen mit hoher Tropfenbildungszeit. Bezieht man diese Überlegung auf einen unendlich kleinen Tropfen, so geht der Stoffaustausch bei unendlich kurzer Tropfenbildungszeit gegen Null. Für die Konzentrationskalibrierung werden daher verschieden große Tropfen, das heißt Tropfen mit unterschiedlicher Tropfenbildungszeit, erzeugt und unmittelbar nach der Tropfenbildung abgesaugt und vermessen. Anschließend wird das vom Fluoreszenzdetektor erhaltene Spannungssignal in Abhängigkeit der Bildungszeit aufgetragen und auf  $t_B = 0$  extrapoliert. Da bei  $t_B = 0$  kein Stoffaustausch passiert, entspricht der durch die Extrapolation erhaltene Spannungswert der Aufgabeessigsäurekonzentration. Führt man diesen Vorgang für verschiedene Aufgabeessigsäurekonzentrationen durch, so erhält man als Ergebnis die Abhängigkeit des Fluoreszenzspannungssignals von der Essigsäurekonzentration. Diese Art der Kalibrierung ist mit einem großen versuchstechnischen Aufwand durch die Vermessung einer Verdünnungsreihe verbunden, jedoch ist sie im Vergleich mit den beiden anderen Möglichkeiten am zuverlässigsten und sehr gut reproduzierbar.

Die Konzentrationskalibrierung wurde daher durch die Vermessung der Tropfen unmittelbar nach der Tropfenbildung mit anschließender Extrapolation auf  $t_B = 0$  durchgeführt.



### **8.3.2 Versuchsdurchführung:**

Zur Ermittlung des Kalibrierzusammenhanges wurde folgende Verdünnungsreihe erstellt:

- Kalibrierlösung 1: SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6
- Kalibrierlösung 2: 0,10 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6
- Kalibrierlösung 3: 0,20 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6
- Kalibrierlösung 4: 0,30 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6
- Kalibrierlösung 5: 0,40 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6
- Kalibrierlösung 6: 0,50 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in SST mit  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Coumarin 6

Für die Kalibrierung wird die Absaugtrichterkapillare samt Faseroptik-Justierung an der ersten Messstelle fixiert und die Spitze der Tropfenkapillare knapp unter der Verjüngung des Absaugtrichters angebracht, so dass der Dispersphasetropfen unmittelbar nach der Ablösung abgesaugt wird. Der Vorlagebehälter für die Dispersphase wird für den ersten Kalibrierversuch mit der Kalibrierlösung 1 befüllt und die im Kapitel 7.4.1 für das Anfahren der Anlage beschriebenen Tätigkeiten durchgeführt. Die Absauggeschwindigkeit wird über die Schlauchklemme K1 auf 0,5 m/s eingestellt und die Anzahl der zu vermessenden Tropfen, sowie die Zahl der pro Tropfen vom A/D-Wandler eingelesenen Spannungswerte wird auf 100 gesetzt. Anschließend wird am Tropfengenerator die kleinste Tropfengröße (geringste Tropfenbildungszeit) eingestellt und die Messdatenerfassung neu gestartet. Wurden 100 Tropfen vermessen, wird die Messdatenerfassung beendet und die erhaltenen Messdaten können abgespeichert werden. Nun wird am Tropfengenerator die nächst größere Tropfengröße (nächst höhere Tropfenbildungszeit) eingestellt und die Messdatenerfassung erneut gestartet. Dieser Vorgang wird bis zur größten Tropfengröße (höchste Tropfenbildungszeit) wiederholt und anschließend der Versuch beendet. Dazu wird die Stoffaustauschsäule, die Zuleitung der Dispersphase, der Vorlagebehälter für die Dispersphase und die Pulschamber des Tropfengenerators entleert und gereinigt. Für den nächsten Kalibrierversuch wird der Vorlagebehälter für die Dispersphase mit der Kalibrierlösung 2 befüllt und der gesamte Kalibrierversuch erneut durchgeführt.

Nach dem letzten Kalibrierversuch (Kalibrierlösung 6), wird die Anlage nach der im Kapitel 7.4.3 erstellten Vorschrift abgefahren und die Pulschamber des Tropfengenerators sowie der Vorlagebehälter für die Dispersphase entleert und gereinigt.

Für die Auswertung erhält man pro Kalibrierlösung und Tropfenbildungszeit aus den 100 ausgewerteten Tropfen 10000 Fluoreszenzspannungswerte.

Da die Tropfengröße sehr stark von den hydrostatischen Druckverhältnissen abhängt, ist während der einzelnen Versuche vor allem auf die Konstanthaltung des Niveaus im Vorlagebehälter der Dispersphase zu achten.

**8.3.3 Auswertung:**

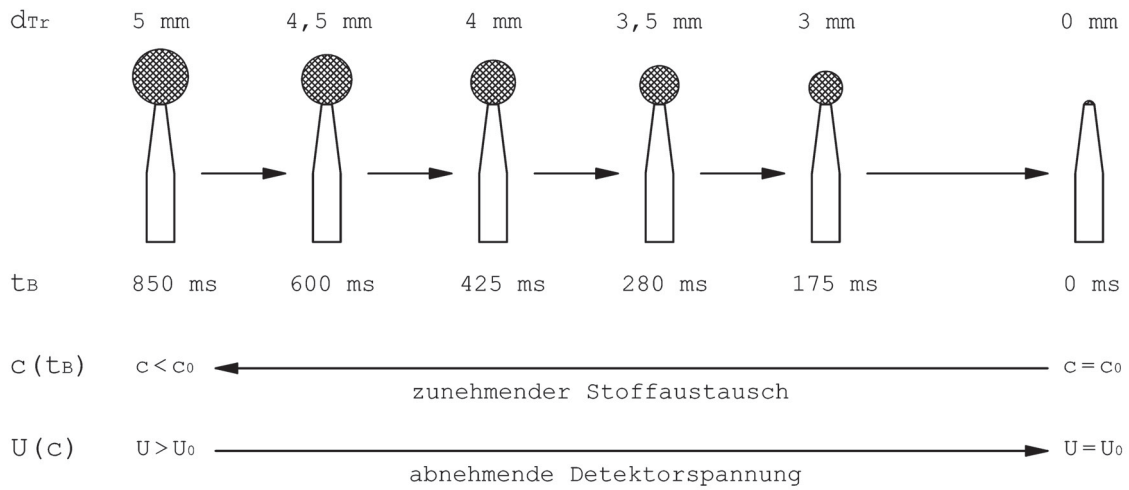


Abbildung 8.3.3.a: Prinzip der Konzentrationskalibrierung und der Tropfenbildung

Die für die jeweilige Tropfenbildungszeit gemessenen Fluoreszenzspannungswerte  $U_{FLU}$  werden in einem Diagramm aufgetragen und der erhaltene Kurvenverlauf auf  $t_B = 0$  extrapoliert.

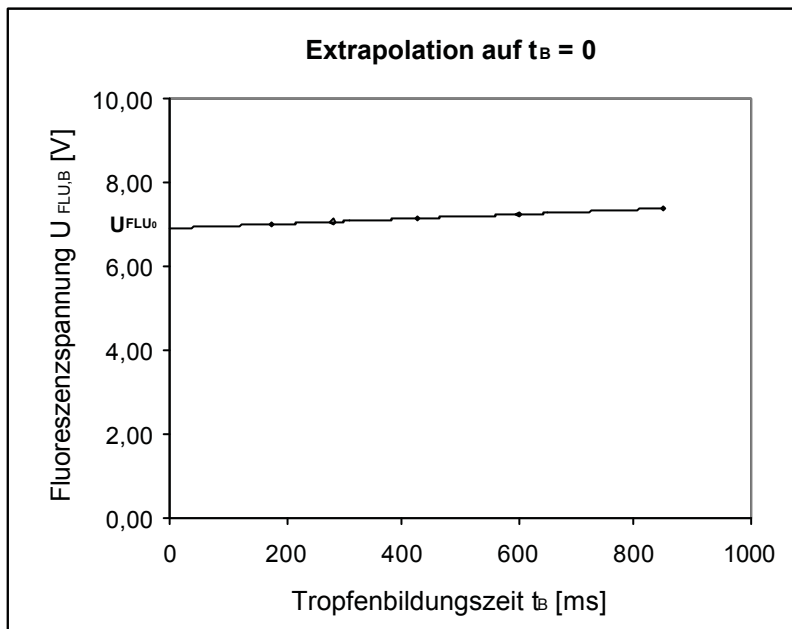


Abbildung 8.3.3.b: Prinzip der Konzentrationskalibrierung - Extrapolation

Diese Extrapolation wird für alle sechs Kalibrierlösungen durchgeführt und man erhält dadurch für die entsprechende Essigsäurekonzentration  $c_d$  den zugehörigen Fluoreszenzspannungswert  $U_{FLU,0}$ .

Der Konzentrationskalibrierzusammenhang ergibt sich, in dem man die einzelnen extrapolierten Fluoreszenzspannungswerte  $U_{\text{FLU},0}$  in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration  $c_a$  darstellt.

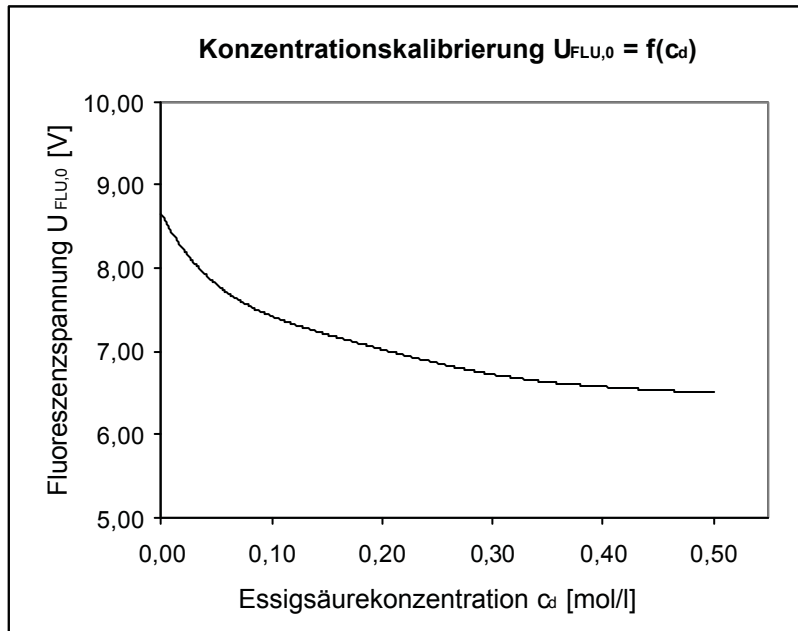


Abbildung 8.3.3.c: Kalibrierzusammenhang – schematisch

Die Konzentration der Essigsäure im Dispersphasetropfen nach erfolgtem Stoffaustausch kann durch Einsetzen des erhaltenen Fluoreszenzspannungssignals in die aus dem Kurvenverlauf ermittelte Fittinggleichung berechnet werden.

### 8.3.4 Ergebnisse:

Der in der nachfolgenden Tabelle angegebene Zahlenwert für den Tropfendurchmesser  $d_{Tr}$  und für die Fluoreszenzspannung  $U_{FLU,B}$  ist ein Mittelwert aus den ausgewerteten Tropfen, wobei offensichtliche Fehlmessungen und jene Spannungswerte mit zu großer Abweichung vom Mittelwert nicht in die Auswertung miteinbezogen wurden. In den Diagrammen sind einige ausgewertete Messpunkte dargestellt, um die Streuung der Messwerte zu veranschaulichen.

#### 8.3.4.1 Extrapolation auf $t_B = 0$ :

##### a) Kalibrierlösung 1:

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	2,98	3,46	4,03	4,51	5,00
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	8,68	8,66	8,72	8,65	8,73

Tabelle 8.3.4.1.a: Fluoreszenzspannung – Kalibrierlösung 1

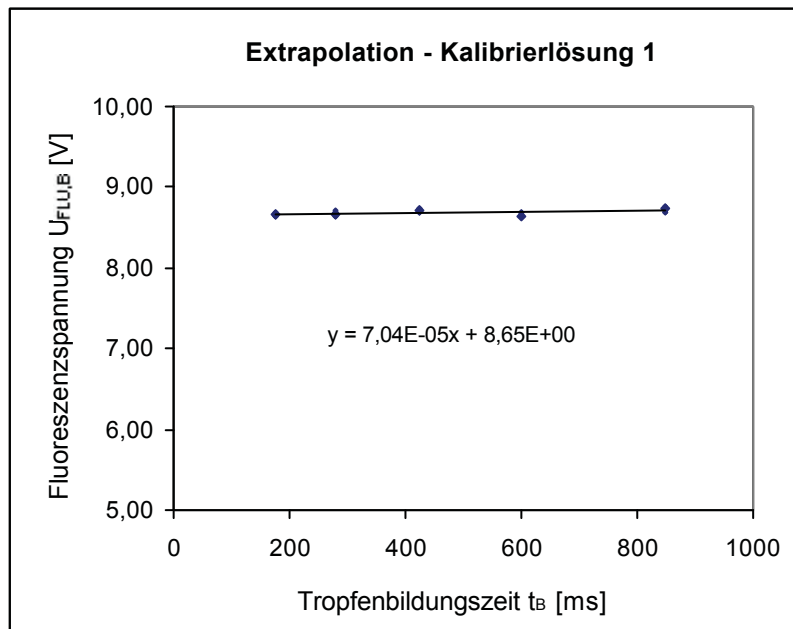


Abbildung 8.3.4.1.a: Extrapolation – Kalibrierlösung 1

$$U_{FLU,0} (c_d = 0 \text{ M}) = 8,65 \text{ V}$$

Ohne Essigsäure bleibt das erhaltene Fluoreszenzspannungssignal nahezu konstant.

## b) Kalibrierlösung 2:

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,02	3,48	3,99	4,55	5,06
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	7,43	7,43	7,44	7,46	7,48

Tabelle 8.3.4.1.b: Fluoreszenzspannung – Kalibrierlösung 2

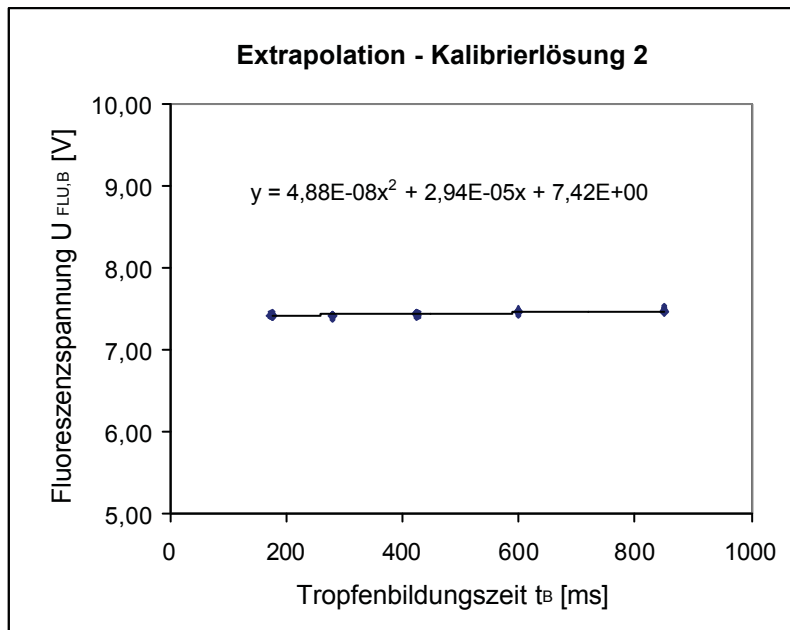


Abbildung 8.3.4.1.b: Extrapolation – Kalibrierlösung 2

$$U_{FLU,0} (c_d = 0,1 \text{ M}) = 7,42 \text{ V}$$

Trotz der geringen Konzentration an Essigsäure von 0,1 mol/l geht die Fluoreszenzemission im Vergleich zur Kalibrierlösung ohne Essigsäure deutlich zurück. Aufgrund des geringen Konzentrationsgefälles zur stationären Phase sind die Unterschiede in Abhängigkeit der Tropfenbildungszeit jedoch sehr gering.

## c) Kalibrierlösung 3:

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,02	3,45	4,03	4,50	4,98
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	7,10	7,10	7,11	7,13	7,16

Tabelle 8.3.4.1.c: Fluoreszenzspannung – Kalibrierlösung 3

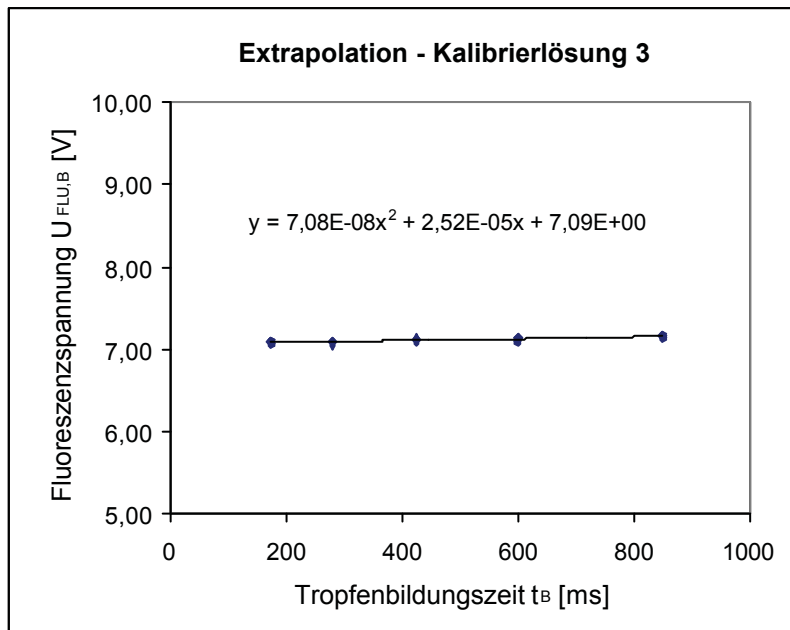


Abbildung 8.3.4.1.c: Extrapolation – Kalibrierlösung 3

$$U_{FLU,0} (c_d = 0,2 \text{ M}) = 7,09 \text{ V}$$

Trotz doppelter Essigsäurekonzentration im Vergleich zur 0,1 M Kalibrierlösung sinkt die Fluoreszenzemission nicht auf die Hälfte, da die Fluoreszenzlöschung durch die Essigsäure nicht linear zunimmt.

## d) Kalibrierlösung 4:

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	2,94	3,56	4,00	3,99	5,00
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	6,82	6,83	6,86	6,91	6,97

Tabelle 8.3.4.1.d: Fluoreszenzspannung – Kalibrierlösung 4

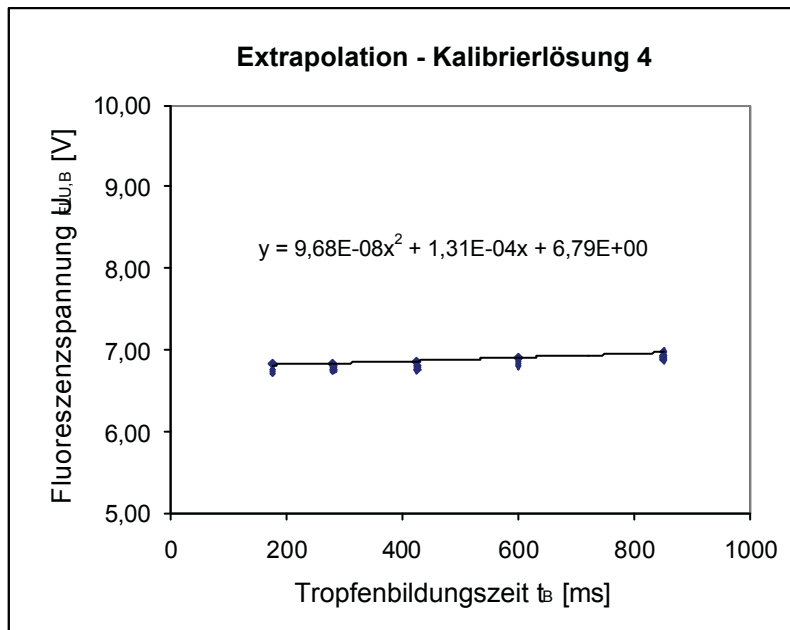


Abbildung 8.3.4.1.d: Extrapolation – Kalibrierlösung 4

$$U_{FLU,0} (c_d = 0,3 \text{ M}) = 6,79 \text{ V}$$

Im Vergleich zur 0,1 M Kalibrierlösung sind hier aufgrund des größeren Konzentrationsgefälles zur stationären Phase bereits deutliche Unterschiede beim Fluoreszenzspannungssignal in Abhängigkeit der Tropfenbildungszeit ersichtlich.

e) Kalibrierlösung 5:

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,04	3,46	4,08	4,50	4,95
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	6,62	6,63	6,66	6,71	6,78

Tabelle 8.3.4.1.e: Fluoreszenzspannung – Kalibrierlösung 5

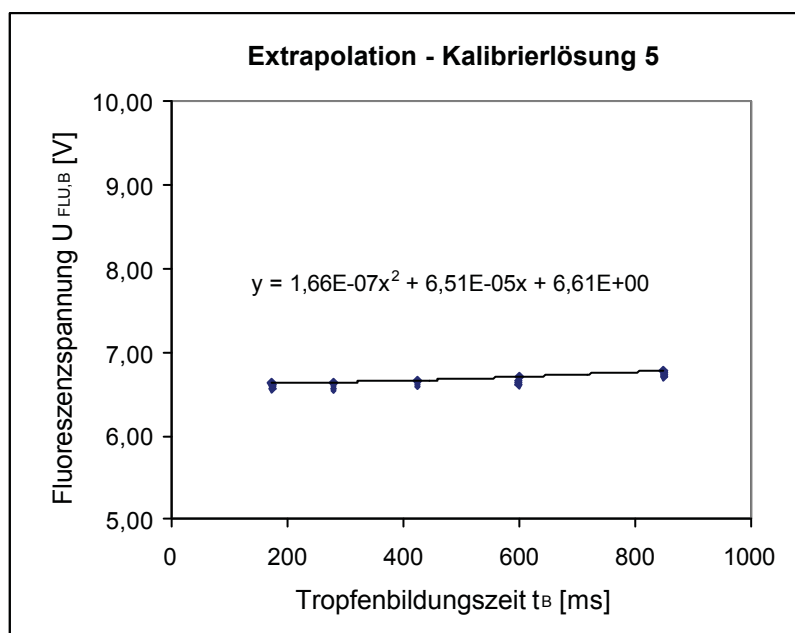


Abbildung 8.3.4.1.e: Extrapolation – Kalibrierlösung 5

$$U_{FLU,0} (c_d = 0,4 M) = 6,61 V$$

Trotz des bereits großen Konzentrationsgefälles zur stationären Phase werden aufgrund der nicht linearen Fluoreszenzlöschung die Unterschiede beim Fluoreszenzspannungssignal, in Abhängigkeit der Tropfenbildungszeit, im Vergleich zur 0,3 M Kalibrierlösung, nicht größer.



## f) Kalibrierlösung 6:

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,01	3,50	4,03	4,45	5,03
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	6,48	6,49	6,50	6,53	6,58

Tabelle 8.3.4.1.f: Fluoreszenzspannung – Kalibrierlösung 6

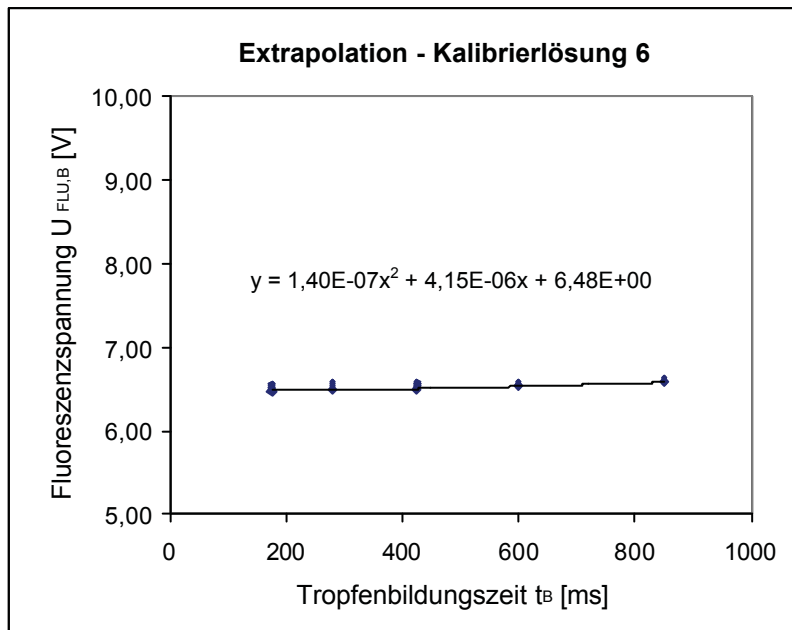


Abbildung 8.3.4.1.f: Extrapolation – Kalibrierlösung 6

$$U_{FLU,0} (c_d = 0,5 \text{ M}) = 6,48 \text{ V}$$

Die Unterschiede im Fluoreszenzspannungssignal in Abhängigkeit der Tropfenbildungszeit sind im Vergleich zur 0,4 M Kalibrierlösung geringer, da der nicht lineare Quenchingeffekt trotz des hohen Konzentrationsgefälles zur stationären Phase überwiegt.

### 8.3.4.2 Konzentrationskalibrierzusammenhang:

Die aus der Extrapolation erhaltenen Fluoreszenzspannungswerte  $U_{\text{FLU},0}$  werden in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration  $c_d$  aufgetragen.

Essigsäurekonzentration $c_d$ [mol/l]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Fluoreszenzspannung $U_{\text{FLU},0}$ [V]	8,65	7,42	7,09	6,79	6,61	6,48

Tabelle 8.3.4.2: Kalibrierzusammenhang

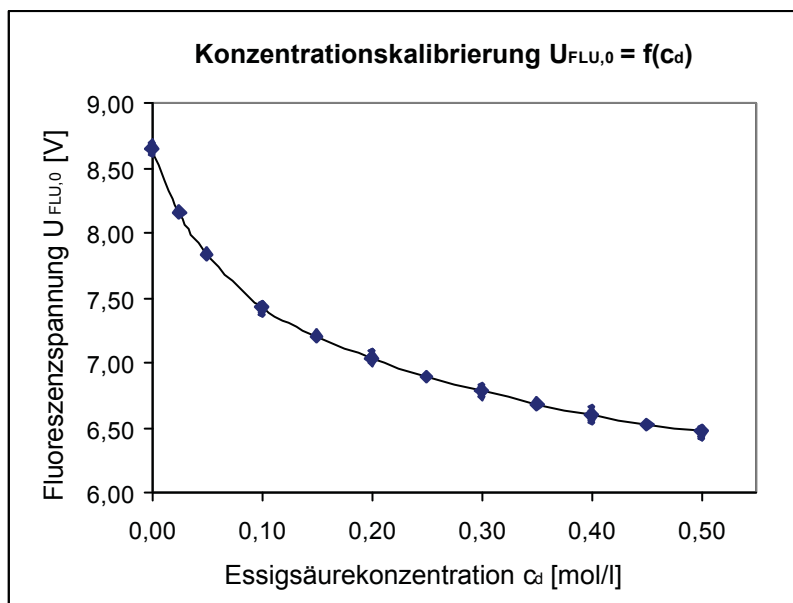


Abbildung 8.3.4.2.a: Kalibrierzusammenhang – Gesamtbereich

Mit zunehmender Essigsäurekonzentration verflacht der Kurvenverlauf, da die durch die Essigsäure bewirkte Löschung der Fluoreszenzintensität nicht linear zunimmt und man erhält eine vergleichsweise geringe Detektorsignaländerung.

Aus zahlreichen Vorversuchen zeigte sich, dass der für die Stoffaustauschmessungen relevante Konzentrationsbereich zwischen 0,2 mol/l und 0,4 mol/l liegt. Dieser Bereich wird daher genauer dargestellt.

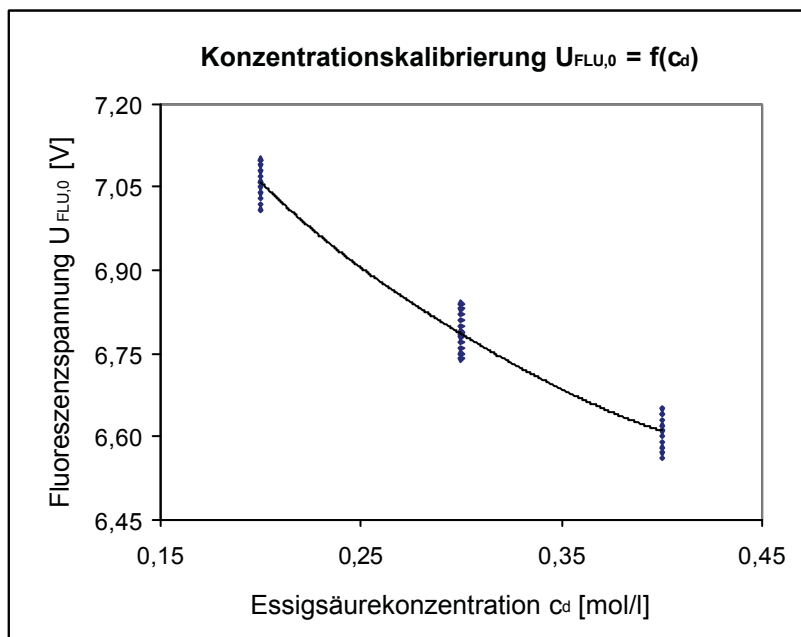


Abbildung 8.3.4.2.b: Konzentrationskalibrierung – Detailbereich

Für die Auswertung der Stoffaustauschversuche benötigt man den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzspannungssignal  $U_{FLU}$  und Essigsäurekonzentration  $c_d$  in der Form  $c_d = f(U_{FLU})$ .

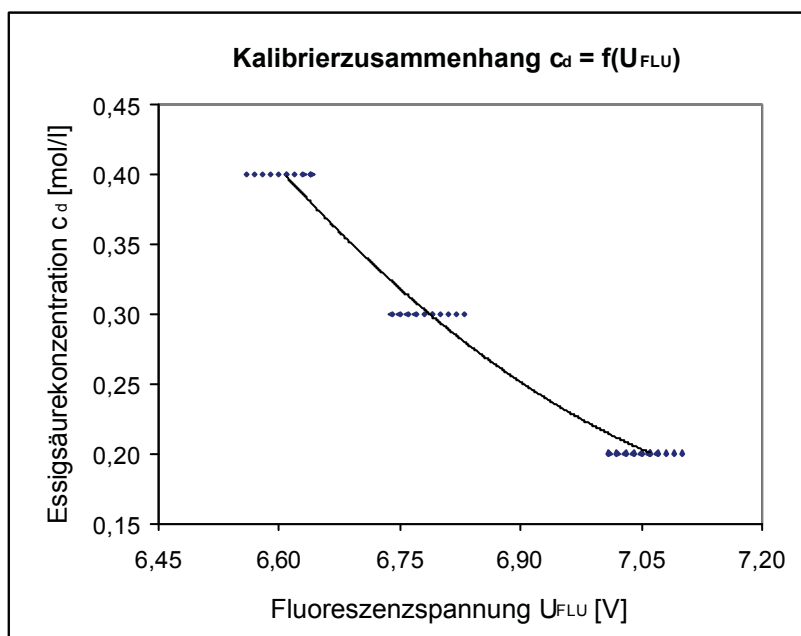


Abbildung 8.4.4.2.c: Konzentrationskalibrierzusammenhang

Fittinggleichung:  $c_d = 0,4201 * U_{FLU}^2 - 6,183 * U_{FLU} + 22,91$  (Gl. : 8.3.4.2)

### **8.3.5 Diskussion der Ergebnisse:**

Wie man aus Abbildung 8.3.4.2.a erkennt, verflacht der Fluoreszenzspannungsverlauf aufgrund der nicht linearen Löschung der Fluoreszenzintensität bei zunehmender Essigsäurekonzentration zusehends. Für die Messungen hat dies zur Folge, dass bei der Ermittlung der Essigsäurekonzentration bereits geringe Unterschiede bei den gemessenen Fluoreszenzspannungen große Konzentrationsunterschiede hervorrufen.

Aus den Diagrammen sieht man auch, dass die Fluoreszenzspannungswerte bezogen auf den kleinen Arbeitsbereich zwischen 0,2 mol/l und 0,4 mol/l von etwa 0,5 V relativ starken Schwankungen unterworfen sind und die Messwerte daher stark streuen. Der Hauptgrund für diese Streuung ist, dass dem Fluoreszenzspannungssignal ein hochfrequentes Rauschen überlagert ist, welches durch Intensitätsschwankungen des Anregungslichtes (Xe-Lampe) hervorgerufen wird (siehe Abbildung 4.2.5.2). Dieser Effekt kann zwar durch die hohe Zahl (100) der pro Tropfen eingelesenen Fluoreszenzspannungswerte verringert werden, wirkt sich jedoch in Kombination mit der Verflachung der Kalibrierkurve sehr stark auf die Qualität der Messungen aus.

## **8.4 STOFFAUSTAUSCH WÄHREND DER TROPFENBILDUNG:**

### **8.4.1 Allgemeines:**

Versuchsziel: Stoffübergangskoeffizient während der Tropfenbildung

Stoffaustauschrichtung: disperse Phase (d) → stationäre Phase (s)

Der Stoffaustausch während der Tropfenbildung beginnt mit dem Zeitpunkt, an dem die disperse Phase aus der Spitze der Tropfenkapillare austritt und ist abgeschlossen, wenn sich der gebildete Tropfen von der Spitze der Tropfenkapillare ablöst und in der stationären Phase aufsteigt. Die Zeitspanne für den Stoffaustausch ist somit die im Kapitel 8.2 ermittelte Tropfenbildungszeit  $t_B$ .

### **8.4.2 Versuchsdurchführung:**

Für die Bestimmung des tropfengrößenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten während der Tropfenbildung wird die Absaugtrichterkapillare samt Faseroptik-Justierung an der ersten Messstelle fixiert. Die Spitze der Tropfenkapillare wird knapp unter der Verjüngung des Absaugtrichters angebracht, so dass der Dispersphasetropfen unmittelbar nach der Ablösung abgesaugt wird. Anschließend wird der Versuch nach der im Kapitel 7.4.1 für das Anfahren der Anlage erstellten Vorschrift gestartet. Die Absauggeschwindigkeit wird mit Hilfe der Schlauchklemme K1 auf 0,5 m/s und die Tropfengröße über den Voreinstellungsknopf am Tropfengenerator auf die gewünschte Tropfengröße eingestellt. Nachdem die Anzahl der zu vermessenden Tropfen und die Zahl der pro Tropfen vom A/D-Wandler eingelesenen Spannungswerte auf 100 gesetzt wurde, wird die Messdatenerfassung neu gestartet und die Messungen können am Bildschirm mitverfolgt werden. Wurden 100 Tropfen vermessen, wird die Messdatenerfassung beendet und die Messdaten werden abgespeichert. Zur Vermessung der nächsten Tropfengröße wird die Stoffaustauschsäule entleert und etwa 10 min mit stationärer Phase gespült, um die selben Ausgangsbedingungen zu gewährleisten. Nach dem Spülen der Stoffaustauschsäule wird, um die nächste Tropfengröße zu vermessen, der Versuch erneut gestartet.

Nach der letzten vermessenen Tropfengröße wird die Anlage nach der im Kapitel 7.4.3 erstellten Vorschrift abgefahren und die Versuchsdurchführung beendet.

Für die Auswertung erhält man 100 vermessene Tropfen pro Tropfengröße mit jeweils 100 Fluoreszenzspannungswerten pro Tropfen.

Da die Tropfengröße sehr stark von den hydrostatischen Druckverhältnissen abhängt, ist während der einzelnen Versuche vor allem auf die Konstanthaltung des Niveaus im Vorlagebehälter der Dispersphase zu achten.

### 8.4.3 Auswertung:

Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten bei der Tropfenbildung erfolgt nach der Methode der direkten Bestimmung über den Ansatz von *Garner u. Skelland* [28] (siehe Kapitel 2.2.4.3.2).

Für die Berechnung werden folgende Daten benötigt:

#### a) Der Tropfendurchmesser:

Der Tropfendurchmesser  $d_{Tr}$  wird aus der gemessenen Pfropfenlänge berechnet (siehe Kapitel 8.1).

#### b) Die Stoffaustauschzeit:

Die Zeitdauer des Stoffaustausches entspricht der Tropfenbildungszeit  $t_B$  (siehe Kapitel 8.2).

#### c) Die Anfangskonzentration der Stoffaustauschkomponente:

Die Essigsäureeintrittskonzentration im Dispersphasetropfen entspricht der Aufgabekonzentration in der Dispersphase.

$$c_{d, \text{ein}} = 0,40 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

#### d) Die Endkonzentration der Stoffaustauschkomponente:

Die Essigsäureaustrittskonzentration im Dispersphasetropfen nach erfolgtem Stoffaustausch wird über das erhaltene Fluoreszenzspannungssignal mittels der gefundenen Fittinggleichung berechnet (siehe Kapitel 8.3).

$$c_{d, \text{aus, B}} = f(U_{\text{FLU, B}})$$

#### e) Die Gleichgewichtskonzentration:

Zu Beginn des Stoffaustausches enthält die stationäre Phase keine Essigsäure.

$$c_d^* = K_{(\vartheta)} * c_s = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Bei der Berechnung des auf die Dispersphase bezogenen mittleren Stoffübergangskoeffizienten bei der Tropfenbildung geht man nun folgendermaßen vor:

1.) Tropfendurchmesser:

$$d_{Tr} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} * l_{Pipette} * d_{Kapillare}^2} \quad (Gl.: 8.4.3.a)$$

2.) Essigsäureaustrittskonzentration:

$$c_{d,aus,B} = 0,4201 * U_{FLU,B}^2 - 6,183 * U_{FLU,B} + 22,91 \quad (Gl.: 8.4.3.b)$$

3.) Tropfenvolumen:

$$V_{Tr} = \frac{d_{Tr}^3 * \pi}{6} \quad (Gl.: 8.4.3.c)$$

4.) Übertragene Stoffmenge bei der Tropfenbildung:

$$\Delta n_B = V_{Tr} * (c_{d,ein} - c_{d,aus,B}) \quad (Gl.: 8.4.3.d)$$

5.) Mittlere Fläche bei der Tropfenbildung:

$$A_B = \frac{3}{5} * \sqrt[3]{36 * \pi * V_{Tr}^2} \quad (Gl.: 8.4.3.e)$$

6.) Mittleres Konzentrationsgefälle:

$$\Delta c_m = \frac{\Delta c_{d,ein} - \Delta c_{d,aus}}{\ln \frac{\Delta c_{d,ein}}{\Delta c_{d,aus}}} = \frac{(c_{d,ein} - c_d^*) - (c_{d,aus,B} - c_d^*)}{\ln \frac{(c_{d,ein} - c_d^*)}{(c_{d,aus,B} - c_d^*)}} \quad (Gl.: 8.4.3.f)$$

7.) Mittlerer Stoffübergangskoeffizient bei der Tropfenbildung:

$$\beta_{d,B} = \frac{\Delta n_B}{A_B * t_B * \Delta c_m} \quad (Gl.: 8.4.3.g)$$

#### 8.4.4 Ergebnisse:

Der in der nachfolgenden Tabelle angegebene Zahlenwert für den Tropfendurchmesser  $d_{Tr}$  und für die Fluoreszenzspannung  $U_{FLU,B}$  ist ein Mittelwert aus den ausgewerteten Tropfen, wobei offensichtliche Fehlmessungen und jene Spannungswerte mit zu großer Abweichung vom Mittelwert nicht in die Auswertung miteinbezogen wurden. Der in der Tabelle enthaltene Zahlenwert für die Essigsäurekonzentration  $c_{d,aus,B}$  und für den mittleren Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{d,B}$  ist der berechnete Mittelwert aus allen ausgewerteten Tropfen. In den Diagrammen sind einige ausgewertete Messpunkte dargestellt, um die Streuung der Messwerte zu veranschaulichen.

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,00	3,51	4,04	4,50	5,03
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,B}$ [V]	6,62	6,64	6,68	6,71	6,75

Tabelle 8.4.4.a: Messergebnisse – Stoffaustausch während der Tropfenbildung

Tropfenbildungszeit $t_B$ [ms]	175	280	425	600	850
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	3,00	3,51	4,04	4,50	5,03
Essigsäurekonzentration $c_{d,aus,B}$ [mol/l]	0,392	0,376	0,356	0,340	0,316
Tropfenvolumen $V_{Tr}$ [mm <sup>3</sup> ]	14,1	22,7	34,5	47,7	66,6
übertragene Stoffmenge $\Delta n_B \cdot 10^{-7}$ [mol]	1,19	5,04	15,4	28,8	57,7
mittlere Fläche bei der Bildung $A_B$ [mm <sup>2</sup> ]	16,9	23,3	30,8	38,2	47,7
mittleres Konzentrationsgefälle $\Delta c_m$ [mol/l]	0,396	0,388	0,377	0,369	0,357
Stoffübergangskoeffizient $\beta_{d,B} \cdot 10^{-4}$ [m/s]	1,08	2,21	3,18	3,49	3,92

Tabelle 8.4.4.b: Berechnungsergebnisse – Stoffaustausch während der Tropfenbildung



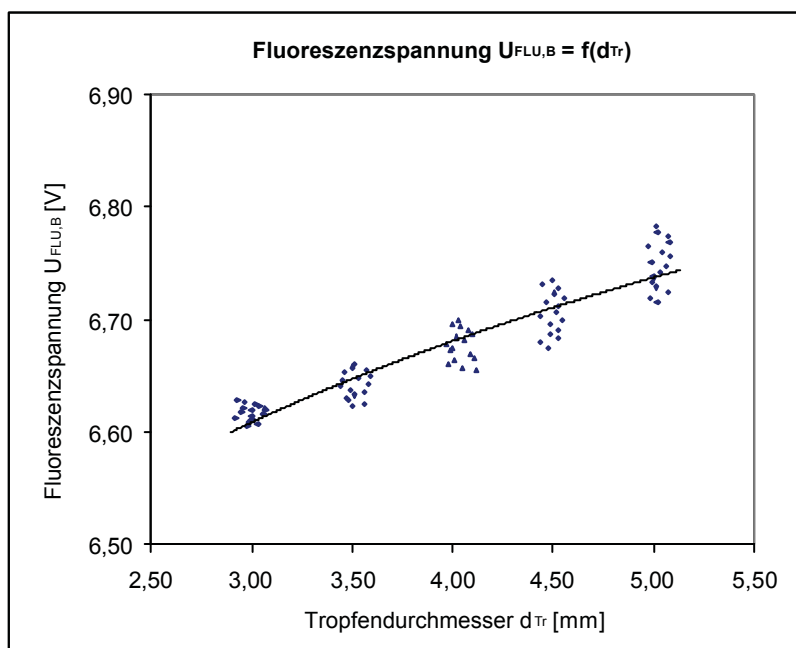


Abbildung 8.4.4.a: Fluoreszenzspannungsverlauf bei der Tropfenbildung

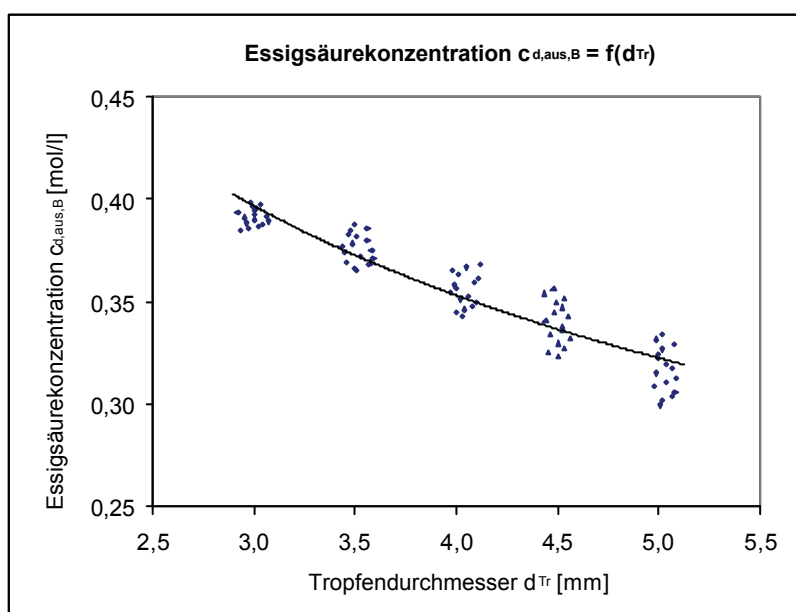


Abbildung 8.4.4.b: Essigsäureaustrittskonzentrationsverlauf bei der Tropfenbildung

Die Konzentration der Essigsäure nimmt mit steigendem Tropfendurchmesser aufgrund der größer werdenden Tropfenbildungszeit und des damit verbundenen längeren Stoffaustausches ab.

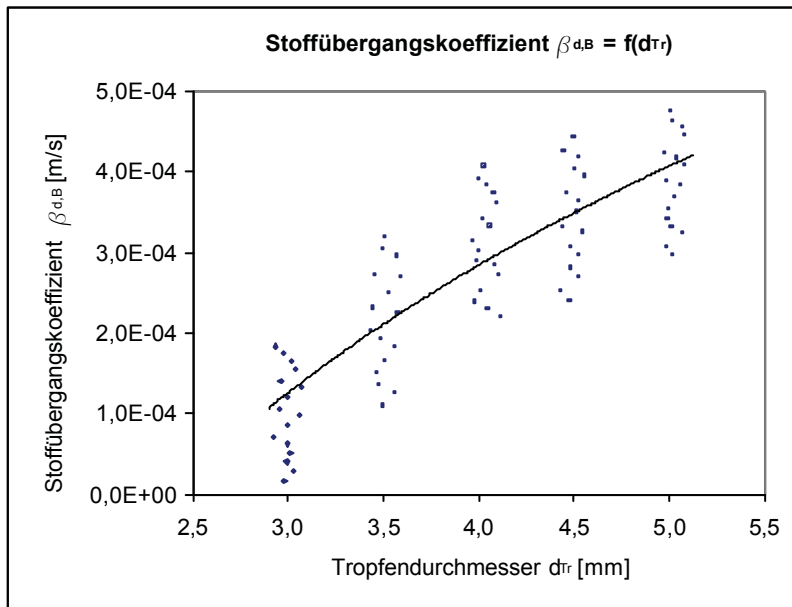


Abbildung 8.4.4.c: Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit der Tropfengröße

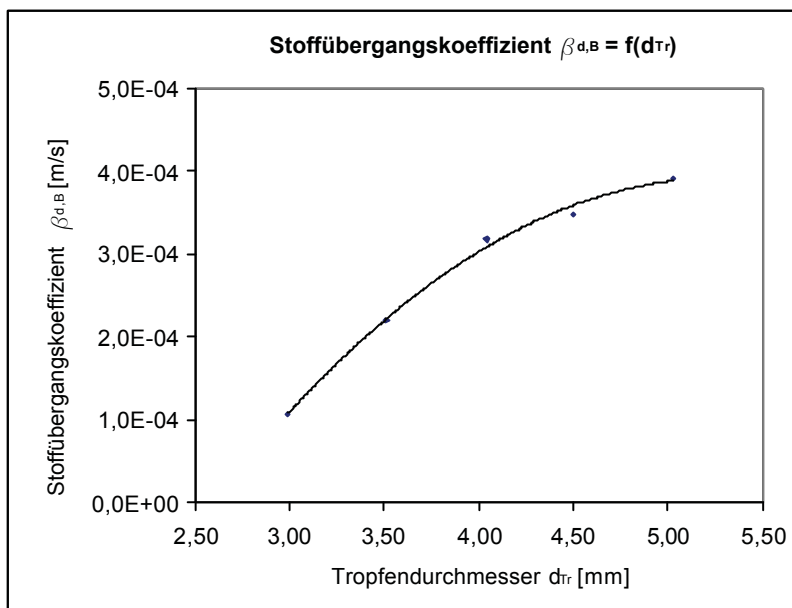


Abbildung 8.4.4.d: Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit der Tropfengröße - Mittelwert

#### **8.4.5 Diskussion der Ergebnisse:**

Wie man aus Abbildung 8.4.4.d erkennt, nimmt der Stoffübergangskoeffizient bei der Tropfenbildung mit steigendem Tropfendurchmesser deutlich zu und ist im Vergleich zum Stoffübergangskoeffizient während des Tropfenaufstieges um etwa eine Zehnerpotenz größer (siehe Kapitel 8.5). In seiner Größenordnung von  $10^{-4}$  m/s stimmt er mit vergleichbaren Stoffsystemen ([6], [7]) überein. Vergleicht man die zeitliche Zunahme der übertragenen Stoffmenge mit dem zeitlichen Wachstum der mittleren Fläche bei der Tropfenbildung (siehe Tabelle 8.4.4.b), so sieht man, dass die übertragene Stoffmenge im Vergleich zur mittleren Fläche überproportional zunimmt. Eine absolut schlüssige Erklärung für diese Phänomene konnte nicht gefunden werden.

Aus den Diagrammen ist des Weiteren ersichtlich, dass bereits eine kleine Streuung bei den gemessenen Fluoreszenzspannungen zu großen Konzentrationsunterschieden führt. Diese Streuung des Konzentrationswertes wirkt sich ihrerseits, wie aus den Abbildungen 8.4.4.c und 8.4.4.e ersichtlich ist, sehr stark auf den Streubereich des berechneten Stoffübergangskoeffizienten aus. Der Hauptgrund für die Streuung der Messwerte liegt vor allem in der Intensitätsschwankung des Anregungslichtes und dem dadurch verursachten Rauschen (siehe Abbildung 4.2.5.2).

## **8.5 STOFFAUSTAUSCH WÄHREND DES TROPFENAUFSTIEGES:**

### **8.5.1 Allgemeines:**

Versuchsziel: Ermittlung des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten

Stoffaustauschrichtung: disperse Phase (d) → stationäre Phase (s)

Der Stoffaustausch während des Tropfenaufstieges beginnt mit dem Zeitpunkt der Tropfenablösung an der Spitze der Tropfenkapillare und endet, sobald der Tropfen von der Absaugtrichterkapillare abgesaugt wird. Während dieser Zeitspanne wird, abgesehen von einer kurzen Zeit nach der Tropfenablösung eine stationäre Tropfenbewegung angenommen. Die Zeitdauer für den Stoffaustausch ergibt sich daher aus der Verweilzeit  $t_v$  abzüglich der Tropfenbildungszeit  $t_B$ .

Wie aus zahlreichen Untersuchungen, zum Beispiel [6] u. [7], hervorgeht, sind im Tropfengrößenbereich zwischen 3 mm und 5 mm oftmals nur geringe Unterschiede beim tropfengrößenspezifischen Stoffdurchgangskoeffizienten vorhanden. Des Weiteren zeigte sich bereits bei der Kalibrierung des Messsystems, dass die Fluoreszenzspannungswerte aufgrund von Intensitätsschwankungen des Anregungslichtes (Xe-Lampe) relativ starken Schwankungen unterworfen sind (siehe Abbildung 4.2.5.2). Das dadurch entstehende und dem Fluoreszenzspannungssignal überlagerte Rauschen führt, bezogen auf den kleinen Arbeitsbereich von etwa 0,5 V, zu einer starken Streuung der Messwerte. Dieser Effekt kann zwar durch die hohe Zahl (100) der pro Tropfen eingelesenen Fluoreszenzspannungswerte verringert werden, ist jedoch nicht völlig auszuschalten und beeinflusst die Qualität der Messungen nachteilig.

Abhilfe könnte durch eine stärkeren Lichtquelle (z. B. Laser) geschaffen werden, jedoch ist die damit zu erwartende Qualitätsverbesserung, im Vergleich zu den Anschaffungskosten für den Laser und den nachfolgenden Kosten für den Umbau des Messsystems, eher gering.

Diese beiden Tatsachen hatten für die Bestimmung des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten während des Tropfenaufstieges zur Folge, dass keine charakteristischen Effekte in Abhängigkeit der Tropfengröße ersichtlich waren. Für die Ermittlung des zeitlichen Verlaufes des Stoffübergangskoeffizienten für eine bestimmte Tropfengröße war die Messgenauigkeit jedoch ausreichend, da zeitlich gesehen größere Konzentrationsunterschiede auftreten als zwischen den einzelnen Tropfengrößen. Die tropfengrößenspezifischen Unterschiede lagen im Bereich der Messgenauigkeit des Messsystems. Die Stoffaustauschversuche zur Bestimmung des zeitlichen Stoffübergangskoeffizienten wurden daher nur bei einer Tropfengröße durchgeführt ( $d_{Tr} = 4,0$  mm).

### **8.5.2 Versuchsdurchführung:**

Für die Ermittlung des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten während des Tropfenaufstieges werden die Tropfen nach unterschiedlichen Verweilzeiten aus der Stoffaustauschsäule abgesaugt und die verbliebene Konzentration an Essigsäure bestimmt. Die unterschiedlichen Verweilzeiten des Dispersphasetropfen in der Stoffaustauschsäule sind dabei durch die vier Messstellenhöhen ( $H_{\text{Aktiv},m}$ ) festgelegt.

Zur Bestimmung des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten während des Tropfenaufstieges wird die Absaugtrichterkapillare samt Faseroptik-Justierung an der jeweiligen Messstelle ( $H_{\text{Aktiv},m} = 50 \text{ mm}, 550 \text{ mm}, 1050 \text{ mm}$  und  $1550 \text{ mm}$ ) fixiert und der Versuch nach der im Kapitel 7.4.1 für das Anfahren der Anlage erstellten Vorschrift gestartet. Die Absauggeschwindigkeit wird mit Hilfe der Schlauchklemme K1 auf  $0,5 \text{ m/s}$  und die Tropfengröße über den Voreinstellungsknopf am Tropfengenerator auf  $4 \text{ mm}$  (Voreinstellung 6) eingestellt. Anschließend wird die Anzahl der zu vermessenden Tropfen, sowie die Zahl der vom A/D-Wandler eingelesenen Spannungswerte auf 100 gesetzt. Nach dem Neustart der Messdatenerfassung können die Messungen am Bildschirm mitverfolgt werden. Wurden 100 Tropfen vermessen, werden die Messdaten abgespeichert und die Messung nach der im Kapitel 7.4.3 erstellten Vorschrift für das Abfahren der Anlage beendet. Nach dem Wechsel auf die nächste Messstelle wird die Anlage nach der im Kapitel 7.4.1 erstellten Vorschrift wieder angefahren und der Messvorgang mit den selben Einstellungen wiederholt. Nach der vierten Messstelle ( $H_{\text{Aktiv},4} = 1550 \text{ mm}$ ) wird der Versuch durch Abfahren der Anlage nach der im Kapitel 7.4.3 erstellten Vorschrift beendet.

Für die Auswertung erhält man pro Messstelle 100 vermessene Tropfen mit jeweils 100 Fluoreszenzspannungswerten.

Beim Wechsel der Messstelle ist vor allem auf die Konstanthaltung des Niveaus im Vorlagebehälter der Dispersphase und auf die Positionierung der Faseroptik-Justierung zu achten. Des weiteren ist, um für alle Messungen die selben Ausgangsbedingungen zu gewährleisten, die Säule beim Wechsel der Messstelle ausreichend mit stationärer Phase zu spülen.

**8.5.3 Auswertung:**

Die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten während des Tropfenaufstieges erfolgt über den Ansatz von *Schumann u. Strobel* [29] (siehe Kapitel 2.2.4.3.3).

Für die Berechnung werden folgende Daten benötigt:

**a) Der Tropfendurchmesser:**

Der Tropfendurchmesser  $d_{Tr}$  wird aus der gemessenen Pfropfenlänge berechnet (siehe Kapitel 8.1).

**b) Die Stoffaustauschzeit:**

Die Zeitdauer des Stoffaustausches errechnet sich aus der Differenz der Verweilzeiten  $t_{V,m}$  zwischen zwei Messstellen (siehe Kapitel 8.2).

**c) Die Konzentration der Stoffaustauschkomponente nach der Tropfenbildung:**

Die Essigsäurekonzentration im Dispersphasetropfen nach der Tropfenbildung wurde bereits aus dem erhaltenen Fluoreszenzspannungssignal nach der Tropfenbildung berechnet (siehe Kapitel 8.3).

$$c_{d,aus,0} = c_{d,aus,B} = 0,356 \frac{mol}{l}$$

**d) Die Endkonzentration der Stoffaustauschkomponente:**

Die Essigsäureaustrittskonzentration im Dispersphasetropfen an der jeweiligen Messstelle (1 - 4) wird über das erhaltene Fluoreszenzspannungssignal mittels der gefundenen Fittinggleichung berechnet (siehe Kapitel 8.3).

$$c_{d,aus,m} = f(U_{FLU,m})$$

**e) Die Gleichgewichtskonzentration:**

Zu Beginn des Stoffaustausches enthält die stationäre Phase keine Essigsäure.

$$c_d^* = K_{(\vartheta)} * c_s = 0 \frac{mol}{l}$$

Bei der Ermittlung des auf die Dispersphase bezogenen zeitlichen Stoffübergangskoeffizienten während des Tropfenaufstieges geht man nun folgendermaßen vor:

2.) Tropfendurchmesser:

$$d_{Tr} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} * l_{Pipette} * d_{Kapillare}^2} \quad (Gl.: 8.5.3.a)$$

2.) Essigsäureaustrittskonzentration an der jeweiligen Messstelle:

$$c_{d,aus,m} = 0,4201 * U_{FLU,m}^2 - 6,183 * U_{FLU,m} + 22,91 \quad (Gl.: 8.5.3.b)$$

3.) Stoffaustauschzeit:

$$\Delta t_{A,m} = t_{V,m} - t_{V,m-1} \quad (Gl.: 8.5.3.c)$$

4.) Mittlerer Stoffübergangskoeffizient während des Tropfenaufstieges:

$$\beta_{d,A,m} = \frac{d_{Tr}}{6} * \frac{1}{\Delta t_{A,m}} * \ln \frac{c_{d,aus,m-1} - \hat{c}_d^*}{c_{d,aus,m} - \hat{c}_d^*} \quad (Gl.:8.5.3.d)$$

### 8.5.4 Ergebnisse:

Der in der nachfolgenden Tabelle angegebene Zahlenwert für den Tropfendurchmesser  $d_{Tr}$  und für die Fluoreszenzspannung  $U_{FLU,m}$  ist ein Mittelwert aus den ausgewerteten Tropfen, wobei offensichtliche Fehlmessungen und jene Spannungswerte mit zu großer Abweichung vom Mittelwert nicht in die Auswertung miteinbezogen wurden. Der in der Tabelle enthaltene Zahlenwert für die Essigsäurekonzentration  $c_{d,aus,m}$  und für den mittleren Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{d,A,m}$  ist der berechnete Mittelwert aus allen ausgewerteten Tropfen. In den Diagrammen sind einige ausgewertete Messpunkte dargestellt, um die Streuung der Messwerte zu veranschaulichen.

Messtellenummer m	0	1	2	3	4
Steighöhe $H_{Aktiv,m}$ [mm]	0	50	550	1050	1550
mittlere Verweilzeit $t_{v,m}$ [s]	0,425	1,77	5,41	9,38	12,8
mittlere Fluoreszenzspannung $U_{FLU,m}$ [V]	6,67	6,70	6,76	6,81	6,84

Tabelle 8.5.4.a: Messergebnisse – Stoffaustausch während des Tropfenaufstieges

Messtellenummer m	0	1	2	3	4
Steighöhe $H_{Aktiv,m}$ [mm]	0	50	550	1050	1550
mittlere Verweilzeit $t_{v,m}$ [s]	0,425	1,77	5,41	9,38	12,8
mittlerer Tropfendurchmesser $d_{Tr}$ [mm]	4,04	4,02	3,97	4,01	3,95
Essigsäurekonzentration $c_{d,aus,m}$ [mol/l]	0,361	0,342	0,311	0,288	0,274

Tabelle 8.5.4.b: Berechnungsergebnisse – Stoffaustausch während des Tropfenaufstieges - 1

Messtellenbereich	0 - 1	1 - 2	2 - 3	3 - 4
Stoffaustauschzeit $\Delta t_{A,m}$ [s]	1,345	3,64	3,97	3,42
Stoffübergangskoeffizient $\beta_{d,A,m} \cdot 10^{-5}$ [m/s]	2,72	1,76	1,29	0,964

Tabelle 8.5.4.c: Berechnungsergebnisse – Stoffaustausch während des Tropfenaufstieges - 2



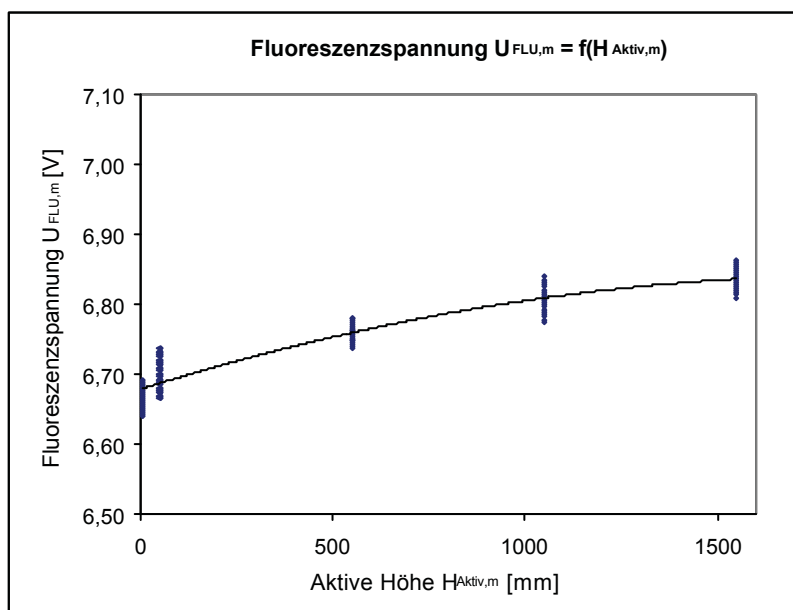


Abbildung 8.5.4.a: Fluoreszenzspannungssignal in Abhängigkeit der Messhöhe

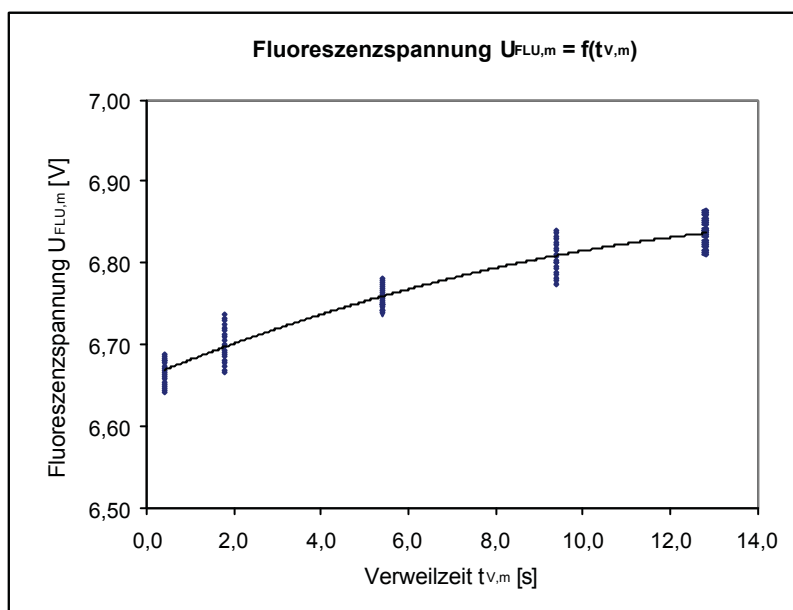


Abbildung 8.5.4.b: Fluoreszenzspannungssignal in Abhängigkeit der Verweilzeit

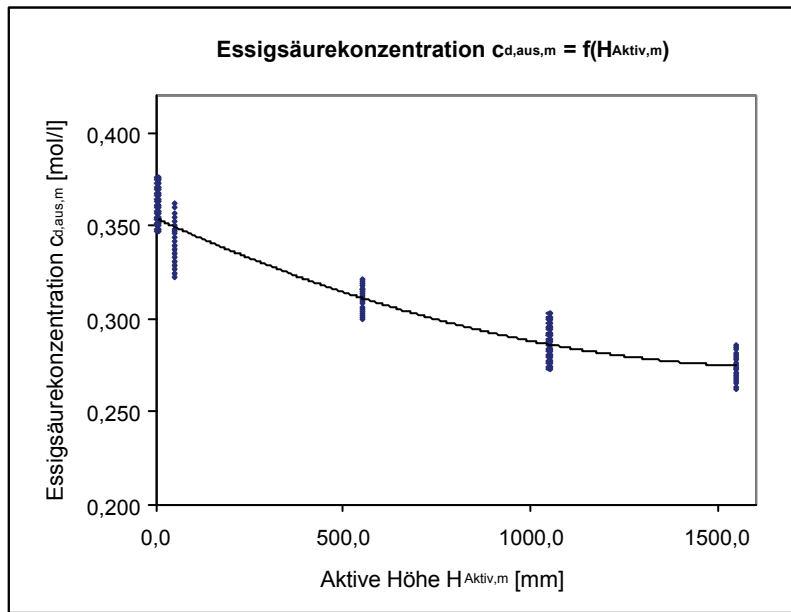


Abbildung 8.5.4.c: Essigsäureaustrittskonzentration in Abhängigkeit der Messhöhe

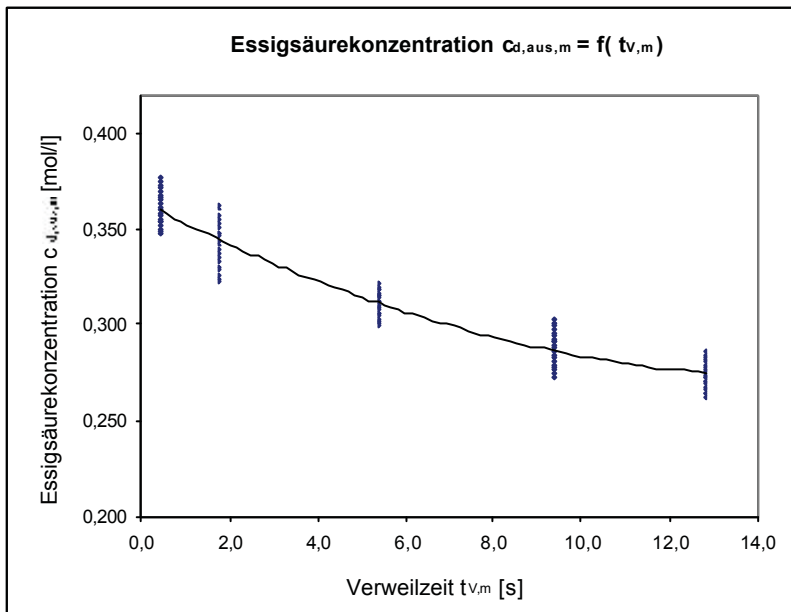
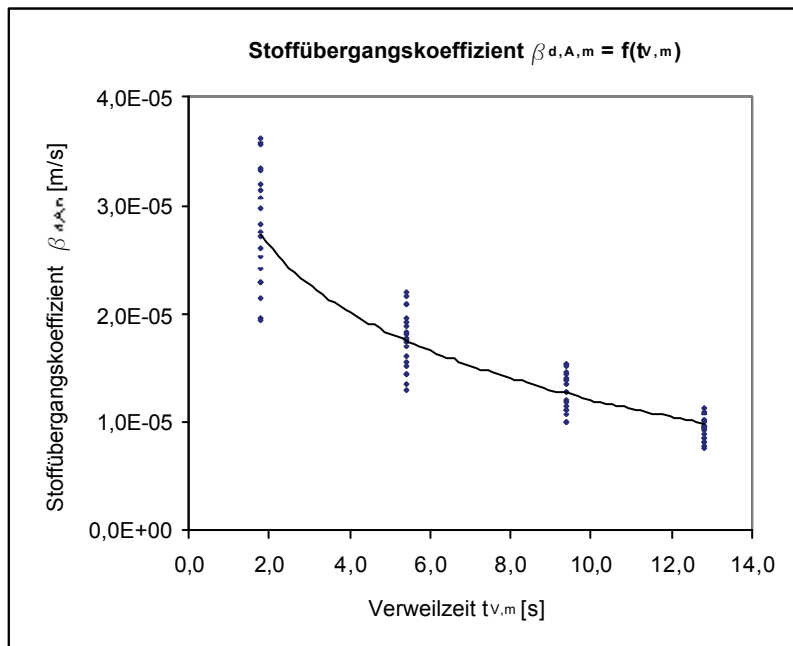


Abbildung 8.5.4.d: Essigsäureaustrittskonzentration in Abhängigkeit der Verweilzeit

Abbildung 8.5.4.e: Stoffübergangskoeffizient während des Tropfenaufstieges ( $d_{Tr} = 4 \text{ mm}$ )

### **8.5.5 Diskussion der Ergebnisse:**

Wie man aus Abbildung 8.5.4.e erkennt, nimmt der Stoffübergangskoeffizient während des Tropfenaufstieges zeitlich gesehen progressiv ab. Zu Beginn, kurz nach der Tropfenbildung, ist er zunächst sehr hoch und wird dann mit steigender Stoffaustauschzeit immer kleiner und nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert. Dieser Verlauf erklärt sich dadurch, dass bei sehr hohen Verweilzeiten der Gleichgewichtszustand erreicht wird und das treibende Konzentrationsgefälle sowie die übertragene Stoffmenge gegen Null gehen (siehe Abbildung 8.5.4.d).

Die in den einzelnen Abschnitten des Tropfenaufstieges ermittelten Stoffübergangskoeffizienten sind mit ähnlichen Stoffsystemen vergleichbar und bewegen sich in der Größenordnung von  $10^{-5} \text{ m/s}$ . Im Vergleich zum ermittelten Stoffübergangskoeffizienten bei der Tropfenbildung ist der Stoffübergangskoeffizient während des Tropfenaufstieges um etwa eine Zehnerpotenz kleiner. Dieser Unterschied kann durch die ständig neu gebildete Oberfläche, sowie die Verbesserung der Turbulenz im Tropfen während der Bildung erklärt werden und stimmt mit Literaturangaben für ähnliche Stoffsysteme ([6], [7]) überein. Extrapoliert man den Verlauf des zeitlichen Stoffübergangskoeffizienten während des Tropfenaufstieges auf  $t = t_B$ , so erhält man einen Wert von etwa  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ , welcher mit dem für die Tropfenbildung ermittelten Stoffübergangskoeffizienten überein stimmt.

## **9. ZUSAMMENFASSUNG:**

Im Zuge der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine Versuchsanlage zur Durchführung von Stoffaustauschmessungen an Einzeltropfen konstruiert und im Labor des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes aufgebaut und in Betrieb genommen. Das Ziel der Diplomarbeit lag darin, anhand eines einfachen Stoffsystems die grundsätzlichen Stoffaustauschphänomene, die an Einzeltropfen auftreten, zu zeigen. In weiterer Folge soll diese Versuchsanlage im Rahmen der verfahrenstechnischen Laborübungen der Ausbildung von Studenten dienen.

Die Konstruktion umfasste dabei sowohl die Planung und den Bau der Stoffaustauschsäule, als auch den Bau des zur Halterung der Säule erforderlichen Gerüsts, sowie einer geeigneten Tropfenerzeugungs- und Tropfenabsaugvorrichtung. Bei der Inbetriebnahme der Anlage stand in erster Linie die Adaptierung des vorhandenen Messsystems im Vordergrund. Zur Erzeugung der Einzeltropfen wurde eine mit Druckstößen beaufschlagte Kapillare verwendet, mit der Tropfen zwischen 3 mm und 5 mm erzeugt werden konnten. Die Stoffaustauschsäule, deren Hauptkomponenten transparent ausgeführt sind, besitzt eine aktive Höhe von 1550 mm und einen Innendurchmesser von 90 mm. Entlang der Säule sind in regelmäßigen Abständen vier Messstellen angeordnet, an denen mit Hilfe einer Absaugtrichterkapillare die Dispersphasetropfen aus der Säule abgesaugt werden. Das Gerüst zur Halterung der Säule wurde als Schweißkonstruktion aus Formrohren aus handelsüblichem Baustahl ausgeführt.

Beim ausgewählten Stoffsystem handelte es sich um ein Dreistoff-System, mit Wasser als stationäre Phase, Shellsol-T als Dispersphase und Essigsäure als Stoffaustauschkomponente. Shellsol-T (SST) ist physikalisch gesehen eine viskose, leicht gelbliche bis farblose Flüssigkeit und in chemischer Hinsicht ein isoparaffinisches Kohlenwasserstoffgemisch mit Kohlenstoffzahlen im Bereich von C<sub>11</sub> bis C<sub>12</sub>. Die Wahl der beiden Phasen erfolgte einerseits nach sicherheitstechnischen Aspekten und andererseits nach wirtschaftlichen Überlegungen.

Als Messsystem für die Stoffaustauschmessungen kam die sogenannte Kapillarabsaugtechnik zum Einsatz. Die Konzentration der Stoffaustauschkomponente nach erfolgtem Stoffaustausch wurde dabei optisch über Fluoreszenz gemessen, indem der dispersen Tropfenphase ein Fluoreszenzfarbstoff (Coumarin 6) zugegeben wurde. Mit diesem Messsystem konnte eine simultane Onlinemessung der Tropfengröße und der Tropfenzkonzentration durchgeführt werden.

Das Versuchsprogramm bestand aus der Einstellung der Tropfengröße, den tropfengrößenspezifischen Verweilzeitmessungen und der Durchführung einiger Stoffaustauschversuche.

Die Stoffaustauschversuche zeigten, dass der Stoffübergangskoeffizient während der Tropfenbildung um etwa eine Zehnerpotenz größer ist als jener während des stationären Tropfenaufstieges. Eine deutliche tropfengrößenspezifische Abhängigkeit des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten war in dem untersuchten Tropfengrößenbereich von 3 mm bis 5 mm nicht ersichtlich. Die erhaltenen Stoffübergangskoeffizienten waren in ihrer Größenordnung von 10<sup>-4</sup> m/s bis 10<sup>-5</sup> m/s mit ähnlichen Stoffsystemen vergleichbar.

## Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
EM – Light	Lichtempfängeranschluss für das Fluoreszenzlicht
EX – Light	Lichtquellenanschluss der zweiten Lichtschranke
FFE	Flüssig-Flüssig-Extraktion
FLU <sub>OUT</sub>	Anschluss zur Abführung des Fluoreszenzlichtes
GND	Spannungsgrundniveau, Ground
IN <sub>LS I</sub>	Lichtempfängeranschluss der ersten Lichtschranke
IN <sub>LS II</sub>	Lichtempfängeranschluss der zweiten Lichtschranke
L <sub>TS</sub>	Lösungsmittel, Solvent
LS I	Lichtschranke I
LS II	Lichtschranke II
LS <sub>T</sub>	Extraktphase, Extrakt
LS I <sub>IN</sub>	Anschluss zur Zuführung des Lichtes der ersten Lichtschranke
LS I <sub>OUT</sub>	Anschluss zur Abführung des Lichtes der zweiten Lichtschranke
LS II <sub>IN</sub>	Anschluss zur Zuführung des Lichtes der zweiten Lichtschranke
LS II <sub>OUT</sub>	Anschluss zur Abführung des Lichtes der zweiten Lichtschranke
OS <sub>LS I</sub>	Obere Schranke für das Primärsignal der ersten Lichtschranke
OS <sub>LS II</sub>	Obere Schranke für das Primärsignal der zweiten Lichtschranke
OUT <sub>LS I</sub>	Lichtquellenanschluss der ersten Lichtschranke
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PMMA	Polymethylmethacrylat, Plexiglas
S <sub>0</sub>	Grundzustand
S <sub>1</sub>	Anregungszustand
SST	Shellsol-T
T <sub>SL</sub>	Raffinatphase, Raffinat
TS	Ausgangsphase, Feed
U <sub>LS I-IN</sub>	Anschluss für das Ausgangssignal der ersten Lichtschranke
U <sub>LS II-IN</sub>	Anschluss für das Ausgangssignal der zweiten Lichtschranke
U <sub>FLU-IN</sub>	Anschluss für das Ausgangssignal des Fluoreszenzdetektors
US <sub>LS I</sub>	Untere Schranke für das Primärsignal der ersten Lichtschranke

$US_{LS II}$	Untere Schranke für das Primärsignal der zweiten Lichtschranke
c	Kontinuierliche Phase
d	Dispersphase

## Großbuchstaben

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
A	Austauschfläche	[m <sup>2</sup> ]
$A_B$	Mittlere Fläche bei der Tropfenbildung	[m <sup>2</sup> ]
$A_n$	Konstante	[]
$A_p$	Partikelfläche	[m <sup>2</sup> ]
Ar	Archimedes-Zahl	[]
D	Diffusionskoeffizient	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_d$	Diffusionskoeffizient disperse Phase	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_a$	Außendurchmesser der Stoffaustauschsäule	[m]
$D_{ax}$	Axialer Diffusionskoeffizient	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_{d,E}$	Effektiver Diffusionskoeffizient disperse Phase	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_i$	Diffusionskoeffizient	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_{i,1}$	Diffusionskoeffizient Phase 1	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_{i,2}$	Diffusionskoeffizient Phase 2	[m*s <sup>-2</sup> ]
$D_{p,i}$	Diffusionskoeffizient Tropfen- bzw. Partikelphase	[m*s <sup>-2</sup> ]
E	Energie	[J]
E	Extinktion	[]
$E_o$	Eötvös-Zahl	[]
Eu	Euler-Zahl	[]
F	Kraft	[N]
$F_A$	Auftriebskraft, hydrostatische Auftriebskraft	[N]
$F_G$	Gewichtskraft, Schwerkraft	[N]
$F_{Tr}$	Qualitätskriterium der Tropfengrößenmessung	[%]
$F_w$	Widerstandskraft	[N]
$F_o$	Fourier-Zahl	[]
$F_{o,d}$	Fourier-Zahl disperse Phase	[]
$F_r$	Froude-Zahl	[]
Ga	Galilei-Zahl	[]

Gr	Grashof-Zahl	[]
$H_{\text{Aktiv,m}}$	Aktive Höhe an der Messstelle m	[m]
I	Intensität, Transmissionsintensität	[cd]
$I_0$	Intensität, Anfangsintensität	[cd]
K	Konstante	[]
$K_f$	Flüssigkeitskennzahl	[]
$K_{\text{HR}}$	Hadamard-Rybczynski-Faktor	[]
$K_{(9)}$	Gleichgewichtskonstante, Nernstsche Verteilungskonstante	[]
Kn	Knudsen-Zahl	[]
L	Charakteristische Länge	[m]
$Le$	Lewis-Zahl	[]
Ma	Mach-Zahl	[]
Mo	Morton-Zahl	[]
N	Stoffmenge als Transportgröße	[mol]
$\dot{N}_i$	Transportstrom	[mol*s <sup>-1</sup> ]
$\dot{N}_i(t)$	Zeitabhängiger Stoffstrom, momentaner Stoffstrom	[mol*s <sup>-1</sup> ]
$N_{\text{Um}}$	Stoffmenge als Umwandlungsgröße	[mol]
Ne	Newton-Zahl	[]
Nu	Nusselt-Zahl	[]
Pe	Péclet-Zahl	[]
$Pe''$	Péclet“-Zahl, Bodenstein-Zahl	[]
Pr	Prandtl-Zahl	[]
R	Verstärkungsfaktor	[]
Re	Reynolds-Zahl	[]
$Re_f$	Reynolds-Zahl der kontinuierlichen flüssigen Phase	[]
$Re_\infty$	Reynolds-Zahl bei stationärem Tropfenaufstieg	[]
Sc	Schmidt-Zahl	[]
$Sc_d$	Schmidt-Zahl disperse Phase	[]
$Sc_f$	Schmidt-Zahl der kontinuierlichen flüssigen Phase	[]
Sh	Sherwood-Zahl	[]
$Sh_d$	Sherwood-Zahl disperse Phase	[]
$Sh_f$	Sherwood-Zahl der kontinuierlichen flüssigen Phase	[]
$Sh_p$	Sherwood-Zahl Tropfen- bzw. Partikelphase	[]
St	Stanton-Zahl	[]
U	Kreisumfang	[m]

$U_{\text{FLU}}$	Ausgangsspannung des Fluoreszenzdetektors	[V]
$U_{\text{FLU},0}$	Extrapolierter Fluoreszenzspannungswert	[V]
$U_{\text{FLU},B}$	Fluoreszenzspannungssignal bei der Tropfenbildung	[V]
$U_{\text{FLU},m}$	Fluoreszenzspannungssignal an der Messstelle m	[V]
$U_{\text{LS I}}$	Ausgangsspannung der ersten Lichtschranke	[V]
$U_{\text{LS II}}$	Ausgangsspannung der zweiten Lichtschranke	[V]
$U_{\text{out}}$	Ausgangsspannung	[V]
$U_{\text{TG}}$	Ausgangsspannung des Tropfengenerators	[V]
$U_{\text{Vss}}$	Versorgungsspannung	[V]
$V$	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_d$	Volumen eines Tropfens	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{LS I}}$	Verstärkung der ersten Lichtschranke	[]
$V_{\text{LS II}}$	Verstärkung der zweiten Lichtschranke	[]
$V_{\text{Pfpfropfen}}$	Pfropfenvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{Tr}}$	Volumen eines Tropfens	[m <sup>3</sup> ]
$We$	Weber-Zahl	[]
$T$	Temperatur	[K]
$T_p$	Periodendauer	[s]
$T_{\text{PAUSE}}$	Pausezeit	[s]
$T_{\text{PULS}}$	Pulszeit	[s]
$TV$	Tastverhältnis	[]

## Kleinbuchstaben

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
$a$	Temperaturleitkoeffizient	[m <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup> ]
$c$	Lichtgeschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
$c$	Schallgeschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
$c_d$	Essigsäurekonzentration in der Dispersphase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_d^*$	Essigsäuregleichgewichtskonzentration in der Dispersphase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{d,\text{ein}}$	Essigsäureeintrittskonzentration in der Dispersphase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{d,\text{aus},B}$	Essigsäurekonzentration nach der Tropfenbildung	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{d,\text{aus},m}$	Essigsäurekonzentration in der Dispersphase – Messstelle m	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_i$	Konzentration des Stoffes i	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,0}$	Anfangskonzentration des Stoffes i	[mol*m <sup>-3</sup> ]



$c_{i,\infty}$	Konzentration des Stoffes i in der Hauptphase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_i^o$	Konzentration des Stoffes i in der organischen Phase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_i^w$	Konzentration des Stoffes i in der wässrigen Phase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,1}^*$	Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i in der Phase 1	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,2}^*$	Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i in der Phase 2	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,d}$	Konzentration des Stoffes in der Dispersphase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,d,0}$	Anfangskonzentration des Stoffes i in der Dispersphase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,d,l}^*$	Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i an der Phasengrenze	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,l}^*$	Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i an der Phasengrenze	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,1,l}^*$	Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze von Phase 1	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,2,l}^*$	Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze von Phase 2	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,1,\infty}$	Konzentration des Stoffes i in der Phase 1	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,2,\infty}$	Konzentration des Stoffes i in der Phase 2	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_L$	Konzentration der Lösung	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{p,i}$	Konzentration des Stoffes i im Tropfen bzw. Partikel	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{p,i,0}$	Kernkonzentration des Stoffes i im Tropfen bzw. Partikel	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_{p,i,l}^*$	Gleichgewichtskonzentration an der Tropfenphasengrenze	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_s$	Essigsäurekonzentration in der stationären Phase	[mol*m <sup>-3</sup> ]
$c_w$	Widerstandsbeiwert	[]
d	Durchmesser	[m]
d	Kreisdurchmesser	[m]
d	Rohrdurchmesser	[m]
d	Schichtdicke	[m]
$d_{32}$	Sauter-Durchmesser	[m]
$d_{\text{Kapillare}}$	Innendurchmesser der Absaugtrichterkapillare	[m]
$d_p$	Partikeldurchmesser	[m]
$d_{Tr}$	Tropfendurchmesser	[m]
f	Frequenz	[s <sup>-1</sup> ]
g	Erdbeschleunigung	[m*s <sup>-2</sup> ]
h	Plancksches Wirkungsquantum	[J*s]
$k_{d,K}$	Stoffdurchgangskoeffizient bei der Tropfenkoaleszenz	[m*s <sup>-1</sup> ]
$k_{d,ov}$	Stoffdurchgangskoeffizient bezogen auf die disperse Phase	[m*s <sup>-1</sup> ]
$k_{i,1}$	Stoffdurchgangskoeffizient des Stoffes i bezogen auf Phase 1	[m*s <sup>-1</sup> ]
$k_{i,2}$	Stoffdurchgangskoeffizient des Stoffes i bezogen auf Phase 2	[m*s <sup>-1</sup> ]
$l_{p\text{Tropfen}}$	Länge des Pfropfens in der Absaugtrichterkapillare	[m]
m	Steigung der Gleichgewichtskurve	[]

m	Masse	[kg]
m	Messstellennummer	[]
n	Konstante	[]
$\dot{n}_i$	Transportstromdichte, Stoffstromdichte	[mol*m <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> ]
$\dot{n}_{i,1}$	Stoffstromdichte des Stoffes i in der Phase 1	[mol*m <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> ]
$\dot{n}_{i,2}$	Stoffstromdichte des Stoffes i in der Phase 2	[mol*m <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> ]
$\dot{n}_{p,i}$	Stoffstromdichte des Stoffes i im Tropfen bzw. Partikel	[mol*m <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> ]
p	Druck	[Pa]
r	Radius	[m]
s	Oberflächenerneuerungsfaktor	[]
t	Zeit	[s]
t <sub>11</sub>	Zeitspanne des Pfropfens in der ersten Lichtschranke	[s]
t <sub>12</sub>	Zeitspanne des Pfropfens in der zweiten Lichtschranke	[s]
t <sub>2</sub>	Zeitspanne des Versatzes zwischen den beiden Lichtschranken	[s]
t <sub>3</sub>	Zeitspanne zwischen zwei aufeinander folgenden Pfropfen	[s]
t <sub>A,m</sub>	Tropfenaufstiegszeit bis zur Messstelle m	[s]
t <sub>B</sub>	Tropfenbildungszeit	[s]
t <sub>K</sub>	Zeitdauer der Tropfenkoaleszenz	[s]
t <sub>V</sub>	Tropfenverweilzeit	[s]
t <sub>V,m</sub>	Tropfenverweilzeit bis zur Messstelle m	[s]
u	Strömungsgeschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
u <sub>C</sub>	Absolutgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase	[m*s <sup>-1</sup> ]
v	Geschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
v <sub>A</sub>	Aufstiegsgeschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
v <sub>ab</sub>	Absauggeschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
w <sub>A</sub>	Endaufstiegsgeschwindigkeit eines Teilchens	[m*s <sup>-1</sup> ]
w <sub>A,∞</sub>	Stationäre Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit	[m*s <sup>-1</sup> ]
x	Ortkoordinate	[m]
x <sub>i</sub>	Molenbruch des Stoffes i	[]

## Griechische Symbole

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W*m <sup>-2</sup> *K <sup>-1</sup> ]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m*s <sup>-1</sup> ]

$\beta_d$	Dispersphaseseitiger Stoffübergangskoeffizient	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_{d,A,m}$	Stoffübergangskoeffizient während des Tropfenanstieges	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_{d,B}$	Stoffübergangskoeffizient bei der Tropfenbildung	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_f$	Stoffübergangskoeffizient bezogen auf die Flüssigseite	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_i$	Stoffübergangskoeffizient für den Stoff i	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_{i,1}$	Stoffübergangskoeffizient für den Stoff i bezogen auf Phase 1	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_{i,2}$	Stoffübergangskoeffizient für den Stoff i bezogen auf Phase 2	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\beta_{p,i}$	Partikelseitiger Stoffübergangskoeffizient für den Stoff i	$[\text{m}^*\text{s}^{-1}]$
$\delta$	Grenzschichtdicke	$[\text{m}]$
$\delta_1$	Grenzschichtdicke Phase 1	$[\text{m}]$
$\delta_2$	Grenzschichtdicke Phase 2	$[\text{m}]$
$\Delta$	Differenz	$[\ ]$
$\varepsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient	$[\text{m}^2*\text{mol}^{-1}]$
$\varphi$	Hold-up, Dispersphasevolumenanteil	$[\ ]$
$\dot{\varphi}_{A,U_m}$	Flächenbezogene Umwandlungsstromdichte	$[\text{mol}*\text{m}^{-2}*\text{s}^{-1}]$
$\varphi_{sp}$	Speichergröße	$[\text{mol}*\text{m}^{-3}]$
$\dot{\varphi}_{sp}$	Speicherstrom	$[\text{mol}*\text{m}^{-3}*\text{s}^{-1}]$
$\dot{\varphi}_{V,U_m}$	Volumenbezogene Umwandlungsstromdichte	$[\text{mol}*\text{m}^{-3}*\text{s}^{-1}]$
$\dot{\Phi}_{U_m}$	Umwandlungsstrom	$[\text{mol}*\text{s}^{-1}]$
$\gamma$	Volumenausdehnungszahl	$[\text{K}^{-1}]$
$\gamma_{i,\infty}^o$	Symmetrischer Aktivitätskoeffizient der organischen Phase	$[\ ]$
$\gamma_{i,\infty}^w$	Symmetrischer Aktivitätskoeffizient der wässrigen Phase	$[\ ]$
$\eta_F$	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit	$[\text{Pa}*\text{s}]$
$\kappa$	Viskositätsverhältnis	$[\ ]$
$\lambda$	Wärmeleitkoeffizient	$[\text{W}*\text{m}^{-1}*\text{K}^{-1}]$
$\lambda$	Wellenlänge	$[\text{m}]$
$\bar{\lambda}$	Mittlere freie Wellenlänge	$[\text{m}]$
$\lambda_{Abs}$	Absorptionswellenlänge	$[\text{m}]$
$\lambda_{Em}$	Emissionswellenlänge	$[\text{m}]$
$\lambda_n$	Eigenwert	$[\ ]$
$\nu$	Frequenz	$[\text{s}^{-1}]$
$\nu$	Kinematische Viskosität	$[\text{m}^2*\text{s}^{-1}]$
$\pi$	Ludolph-Zahl	$[\ ]$
$\Theta(\tau)$	Verweilzeitverteilung	$[\ ]$
$\rho$	Dichte	$[\text{kg}*\text{m}^{-3}]$

$\rho_c$	Dichte der kontinuierlichen Phase	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\rho_d$	Dichte der Dispersphase	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\rho_F$	Flüssigkeitsdichte	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\rho_P$	Partikeldichte	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-2}]$
$\tau$	Verweilzeit eines Flüssigkeitsteilchens an der Phasengrenze	[s]
$\tau$	Zeit	[s]

## Tiefgestellte Indizes

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>
0	Anfang
0	Grundzustand
1	Erster angeregter Zustand
1	Phase 1
2	Phase 2
A	Aufstieg
A	Auftrieb
a	Außen
ab	Absaugung
Abs	Absorption
aus	Austritt
B	Bildung, Tropfenbildung
c	Kontinuierliche Phase
d	Dispersphase
E	Effektiv
ein	Eintritt
F	Flüssigkeit
FLU	Fluoreszenz
f	Flüssig
G	Gewicht
HR	Hadamard-Rybczynski
I	Phasengrenze
IN	Input, Eingang
i	Stoff i

K	Koaleszenz
L	Lösung
LS I	Lichtschränke I
LS II	Lichtschränke II
m	Messstellenummer
OUT	Output, Ausgang
out	Output, Ausgang
ov	Gesamt, Overall
P	Partikel
Sp	Speicherung
s	Stationär
TG	Tropfengenerator
Tr	Tropfen
Um	Umwandlung
V	Verweilzeit
Vss	Versorgungsspannung
W	Widerstand
θ	Temperatur

### Hochgestellte Indizes

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>
*	Gleichgewicht
o	Organisch
w	Wässrig

## Literaturverzeichnis

- [1] Sattler, K., Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Apparate, Auslegung. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim: VHC Verlagsgesellschaft, (1995)
- [2] Schröter, J., Bäcker, W., Hampe, J. M., Stoffaustauschmessungen an Einzeltropfen und an Tropfenschwärmen in einer Gegenstrommesszelle. Chem.-Ing.-Tech. 70, (1998), S. 279-283
- [3] Henschke, M., Pfennig, A., Einflussfaktoren bei der Modellierung der Flüssig-Flüssig-Extraktion basierend auf Laborversuchen. RWTH-Aachen, Vortrag auf der GVC Jahrestagung, Leipzig, (1999)
- [4] Pfennig, A., Ein molekulares Bild von Stofftransport an Phasengrenzen. RWTH-Aachen, Vortrag auf dem GET-Thermodynamik-Kolloquium, Karlsruhe, (1999)
- [5] Henschke, M., Klinger, S., Adekojo Waheed, A., Groß-Hardt, E., Schrott, R., Simulation von Siebbodenextraktionskolonnen auf Basis einfacher Laborversuche. RWTH-Aachen, TVT-Akzente 2000, Aachen, (2000)
- [6] Wagner, I., Der Einfluss der Viskosität auf den Stoffübergang in Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonnen. Dissertation, TU-München, (1999)
- [7] Qi, M., Untersuchungen zum Stoffaustausch am Einzeltropfen in flüssigkeitspulsierten Siebboden-Extraktionskolonnen. Dissertation, TU-Clausthal, (1992)
- [8] Qi, M., Haverland, H., Vogelpohl, A., Auslegung von pulsierten Siebboden- und Sprühkolonnen für die Extraktion auf der Basis von Einzeltropfenuntersuchungen. Chem.-Ing.-Tech. 72, (2000), S. 203-214
- [9] Draxler, J., Vorlesungsskriptum - Thermische Verfahrenstechnik. Institut für Verfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben, (2001)
- [10] Grassmann, W., Einführung in die thermische Verfahrenstechnik. 2. Auflage, Berlin: Walter de Gruyter & Co, (1974)
- [11] Weiß, S., Militzer, K.-E., Gramlich, K., Thermische Verfahrenstechnik. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1993)
- [12] Vauck, W. R. A., Müller, H. A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 9., überarbeitete und erweiterte Auflage, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1992)
- [13] Draxler, J., Vorlesungsskriptum – Thermische Verfahrenstechnik II. Institut für Verfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben, (1995)

- [14] Jakubith, M., Chemische Verfahrenstechnik – Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen. Weinheim: VHC Verlagsgesellschaft, (1991)
- [15] Henschke, M., Auslegung von Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonnen auf der Basis von Laborversuchen. RWTH-Aachen, TVT-Akzente 2000, Aachen, (2000)
- [16] Pflügl, M., Rentz, A., Vorlesungsskriptum - Stoffaustausch. 5., korrigierte Auflage, Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik, TU-Graz, (2001)
- [17] Kögl, B., Moser, F., Grundlagen der Verfahrenstechnik. Wien: Springer Verlag, (1981)
- [18] Brauer, H., Mewes, D., Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion. Aarau: Verlag Sauerländer, (1971)
- [19] Brandner, B., Brauer, H., Impuls- und Stofftransport durch die Phasengrenzfläche von kugelförmigen fluiden Partikeln. Fortschrittsberichte VDI Reihe 3 Nr. 326, Düsseldorf: VDI-Verlag, (1993)
- [20] Kepplinger, W. L., Vorlesungsskriptum - Verfahrenstechnik I, Institut für Verfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben, (1998)
- [21] Hu, S., Kinter, R. C., The fall of single liquid drops through water. AIChE J. 1, (1955), S.42-48
- [22] Pilhofer, T., Hydraulik von Tropfenschwärmen in flüssig/flüssig Sprühkolonnen. Chem.-Ing.-Tech. 46, (1974), S. 783
- [23] Klee, J., Treybal, R. E., Rate of rise or fall of liquid drops. AIChE J. 2, (1956), S. 444-447
- [24] Hirschmann, K., Beitrag zur Auswahl unpulsierter Siebbodenextraktionskolonnen. Dissertation, TU-München, (1984)
- [25] Mersmann, A., Zum Flutpunkt in Flüssig/Flüssig-Gegenstromkolonnen. Chem.-Ing.-Tech. 52, (1980), S. 933-942
- [26] Rybczynski, W., Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium. Bull. Int. Acad. Sci., Cracovie A, (1991), S. 40-46
- [27] Popovich, A. T., Jarvis, R. E., Trass, O., Mass transfer during single drop formation. Chem. Eng. Sci. 19, (1964), S. 357-365
- [28] Garner, F. H., Skelland, A. H. P., Mechanism of Solute Transfer from Droplets. Ind. and Eng. Chemistry Vol. 48, (1954)
- [29] Schumann, H., Strobel, W., Simultane Stoff- und Wärmeübertragungsmessungen mit einer Tropfensäule zur Untersuchung des Einflusses von Grenzflächenerscheinungen. Chem. Tech. Vol. 11, (1970), S. 648

- [30] Newmann, A. B., The drying of porous solids diffusion calculations. *Trans. AIChE J.* 27, (1931), S. 310-333
- [31] Calderbank, P. H., Korchinski, I. J. B., Circulation of liquid drops. *Chem. Eng. Sci.* 6, (1956), S. 65-78
- [32] Kronig, R., Brink, J. C., On the theory of extraction from falling drops. *Appl. Sci. Res.* A2, (1950), S. 142-154
- [33] Clift, R., Grace, J. R., Weber, M. E., Bubbles, drops and particles. Academic Press, New York, (1978)
- [34] Handlos, A. E., Baron, T., Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid-extraction. *AIChE J.* 3, (1957), S. 127-136
- [35] Rozen, A. M., Bezzubova, A. I., Mass transfer in individual drops. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2, (1968), S. 715-724
- [36] Ban, T., Kawaizumi, F., Nii, S., Takahashi, K., Study of drop coalescence behavior for liquid-liquid extraction operation. *Chem. Eng. Sci.* 55, (2000), S. 5385-5391
- [37] Skelland, A. H. P., Minhas, S. S., Dispersed phase mass transfer during drop formation and coalescence in liquid-liquid extraction. *AIChE J.* 17, (1971), S. 1316-1324
- [38] Tipler, P. A., Physik, 1. Auflage, Heidelberg: Spektrum Verlag, (1994)
- [39] Abramowitz, M., Davidson, M. W., Fluorescence Microscopy – Introductory Concepts. [www.microscopy.fsu.edu](http://www.microscopy.fsu.edu)
- [40] Böcker, J., Spektroskopie – Instrumentelle Analytik in Atom- und Molekülspektrometrie. 1. Auflage, Würzburg: Vogel Buchverlag, (1997)
- [41] Wöhrle, D., Tausch, M. W., Stohrer, W.- D., Photochemie – Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim: Wiley-VHC Verlag GmbH, (1998)
- [42] Förster, Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen. 1. Auflage, (1982)
- [43] Molecular Probes Inc., Fluorescein – The Predominant Green Fluorophore. [www.probes.com](http://www.probes.com)
- [44] Mörters, M., Bart, H.- J., Stoffaustausch und Sondentechnik in der Reaktivextraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* 71, (1999), S. 1274-1278
- [45] Kessler, M. A., Neue langwellig absorbierende Fluoreszenzfarbstoffe und ihre potentiellen Anwendungen. Dissertation, Karl-Franzens-Universität Graz, (1990)



- [46] Schwarz, D. B., Der Einsatz von Fluoreszenz-Messverfahren in Grundlagen- und Umweltforschung. Dissertation, Universite de Geneve, (1991)
- [47] Römpp Chemie Lexikon, (1995)
- [48] Genenger, B., Lohrengel, B., Lorenz, M., Vogelpohl, A., Messsystem zur Bestimmung hydrodynamischer Parameter in Mehrphasenströmungen. Chem.-Ing.-Tech. 62, (1990), S. 862-863
- [49] Lohrengel, B., Messsystem zur Bestimmung hydrodynamischer Parameter in Mehrphasenströmungen. GVC-Fachausschusssitzung „Mehrphasenströmungen“, (1990)
- [50] Bae, J. H., Tavlarides, L. L., Laser Capillary Spectrophotometry for Drop-Size Concentration Measurements. AIChE Journal, (1989), S. 1073-1084
- [51] Pilhofer, Th., Miller, H- D., Photoelektrische Messmethode zur Bestimmung der Größenverteilung mitteldisperser Tropfen in einem nicht mischbaren flüssigen Zweistoffsystem. Chem.-Ing.-Tech. 44, (1972), S. 295-300
- [52] Aufderheide, E., Niebuhr, D., Vogelpohl, A., Measurement of drop diameters in pulsed sieve-plate extraction columns. Technisches Messen, 50. Jahrgang, (1983), S. 237-241
- [53] Rauen, D., Aufderheide, E., Vogelpohl, A., Automatic adjustment of a suction probe for drop size measurement. Technisches Messen, 51. Jahrgang, (1984), S. 408-412
- [54] Hocq, S., Milot, J.- F., Electrical Conductivity Capillary Technique: A new method for bivariate drop-size-concentration distribution measurements. Chem. Eng. Sci., Vol. 49, (1994), S. 481-489
- [55] Hesse, J., Hydromess – Messsystem zur Bestimmung hydrodynamischer Parameter in Mehrphasenströmungen. Forschungsbereich Extraktion, TU-Clausthal, (2000)
- [56] Weiß, Ch., Köhler, V., Marr, R., Fluorescence Capillary Photometry for Characterization of Liquid-Liquid Dispersions. AIChE Journal, (1997), Vol. 43, S. 1153-1162
- [57] Roos, M., Mörters, M., Bart, H.- J., Bestimmung der Extraktionskinetik an reagierenden Tropfenschwärmen. Poster GVC-Jahrestagung, (1998)
- [58] Perry, R. H., Green, D. W., Perry's Chemical Engineer's Handbook. Seventh Edition, New York: McGraw-Hill Verlag, (1997)
- [59] Kirschneck, D., Charakterisierung von flüssig/flüssig-Dispersionen durch simultane Messung von Tropfengrößen-/Tropfenkonzentrations-Häufigkeitsverteilungen. Diplomarbeit, TU-Graz, (1995)

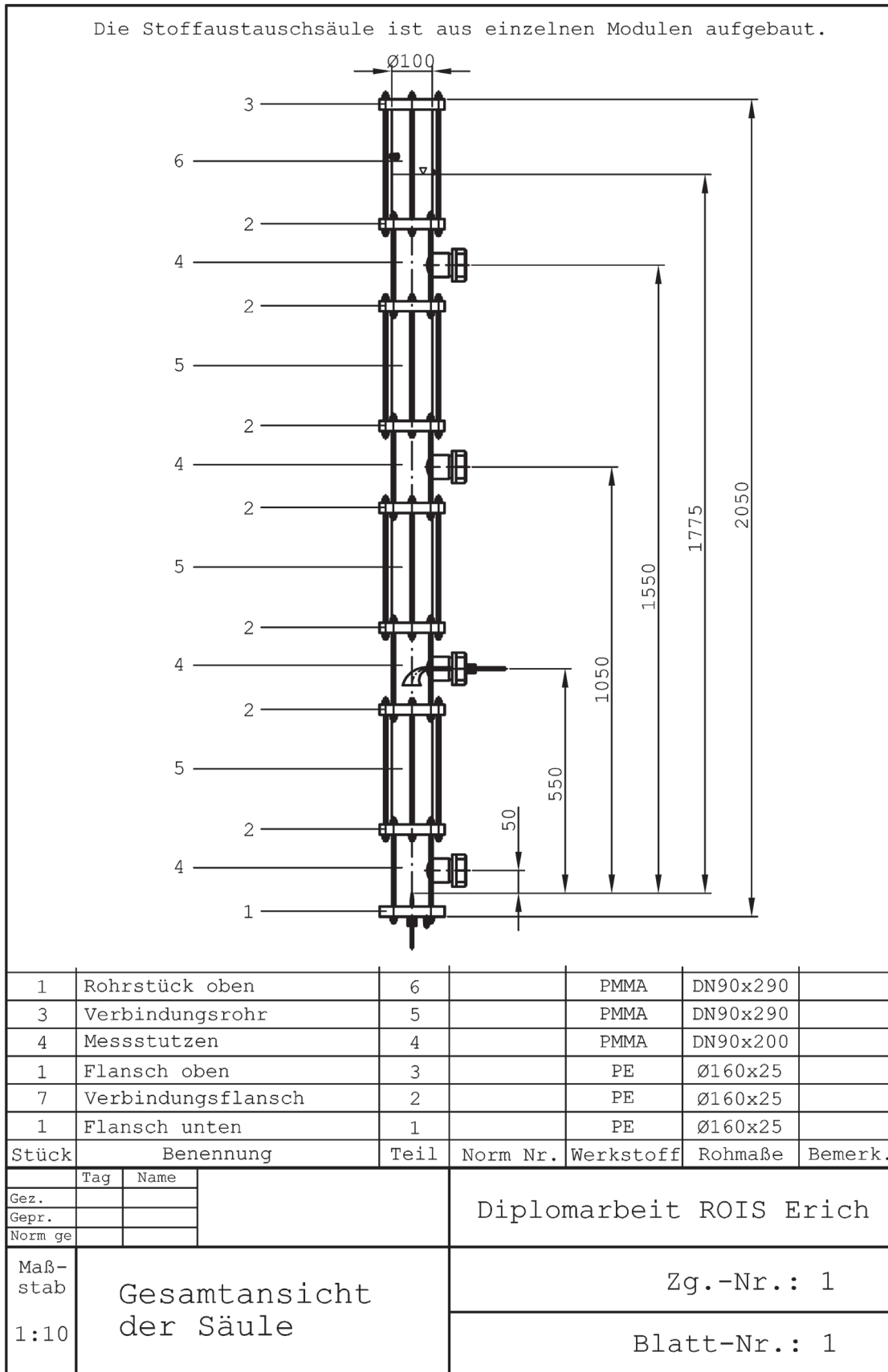
- [60] Vorbach, M., Vermessung von tropfengrößenspezifischen Aufstiegsgeschwindigkeiten in einer gerührten Extraktionskolonne mittels Fluoreszenzphotometrie. Diplomarbeit, TU-Graz, (1996)
- [61] Du, H., Fuh, R. A., Corkan, A. Lindsey, J. S., PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry. *Photochemistry and Photobiology* 68, (1998)
- [62] Köhler, V., Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung von Koaleszenzraten in Flüssig/Flüssig-Dispersionen. Dissertation, TU-Graz, (1998)
- [63] Instruction Manual RF-535 Fluorescence HPLC Monitor, Shimadzu Corporation, Japan
- [64] User Manual PC-TIO-10, National Instruments, (1990)
- [65] User Manual Multi-IO-Board PC-30 D, National Instruments, (1992)
- [66] Beutner, J., Dokumentation der Entwicklung des Messsystems zur Erfassung von Tropfengrößen- und Tropfentracer-Verteilung in Zweiphasengemischen. Berlin, (1994)
- [67] Singer, H., Kalibrierung einer Kapillarabsaugsonde für bivariate Tropfenhäufigkeitsverteilungen. Diplomarbeit, TU-Graz, (1995)
- [68] Hakenová, J., Wichterlová, J., Hancil, V., The Apparatus for Measurement of Electrophoretic Mobility of Drops. CHISA '93, Prague, (1993)
- [69] Schatt, W., Simmchen, E. Zouhar, G., Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaues. 5., völlig neu bearbeitete Auflage, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1998)
- [70] Krieg, K. G., Einführung in die DIN-Normen. 11. Auflage, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Stuttgart: B. G. Teuber, (1993)
- [71] Tietze, W., Handbuch Dichtungspraxis. Essen: Vulkan-Verlag, (1998)
- [72] Titze, H., Wilke, H.- P., Elemente des Apparatebaues – Grundlagen, Bauelemente, Apparate. 3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Berlin: Springer-Verlag, (1992)
- [73] Beitz, W., Küttner, K.- H., Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau. 17., neubearbeitete Auflage, Berlin: Springer-Verlag, (1990)
- [74] Frischherz, R., Domayer, R., Die normgerechte Werkstattzeichnung- Allgemeine Zeichengrundlagen. 1. Teil, Wien: Pichler Verlagsbuchhandlung, (1988)

- 
- [75] Hoischen, H., Technisches Zeichnen – Grundlagen, Normen, Beispiele, Darstellende Geometrie. 26., überarbeitete Auflage, Berlin: Cornelsen Verlag, (1996)
- [76] Bode, E., Konstruktionsatlas. 6., aktualisierte und erweiterte Auflage, Wiesbaden: Verlag Vieweg, (1996)
- [77] Schwarz, O., Kunststoffkunde – Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung. 5., überarbeitete Auflage, Würzburg: Vogel Buchverlag, (1997)
- [78] Domininghaus, H., Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 4., überarbeitete Auflage, Düsseldorf: VDI Verlag, (1992)

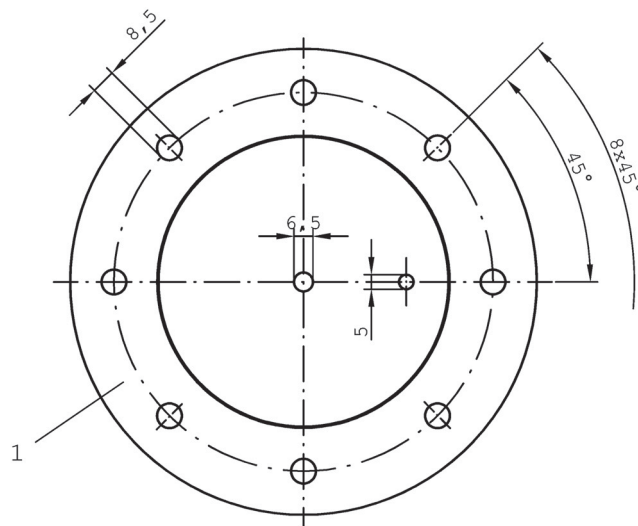
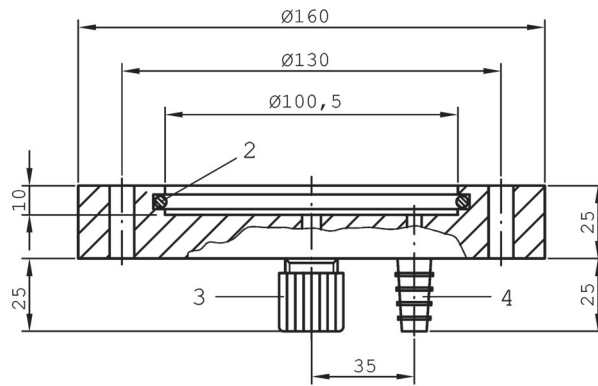
## ANHANG A:

# KONSTRUKTIONSZEICHNUNGEN DER STOFFAUSTAUSCHSÄULE

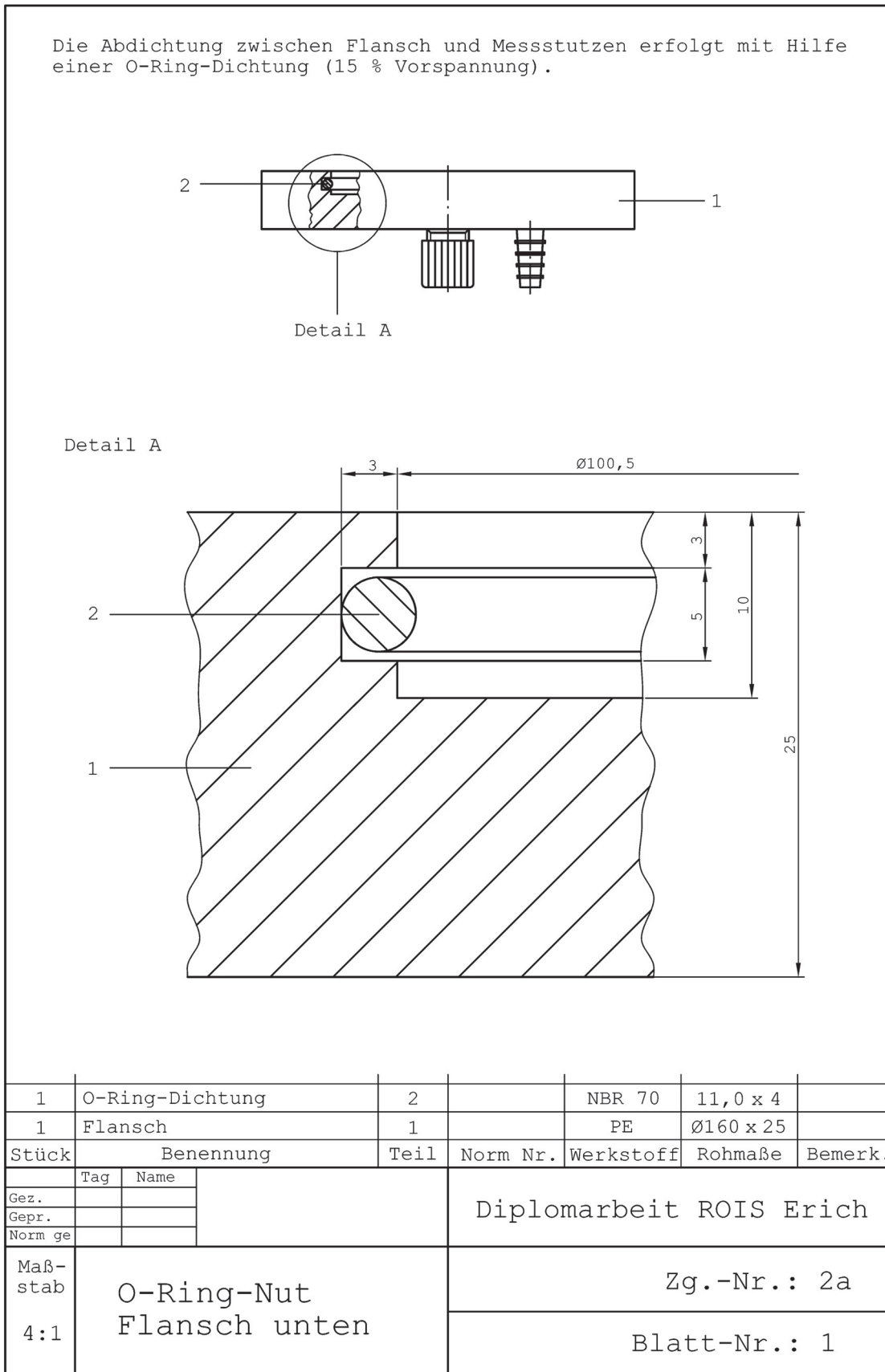
**A.1 DIE STOFFAUSTAUSCHSÄULE:**

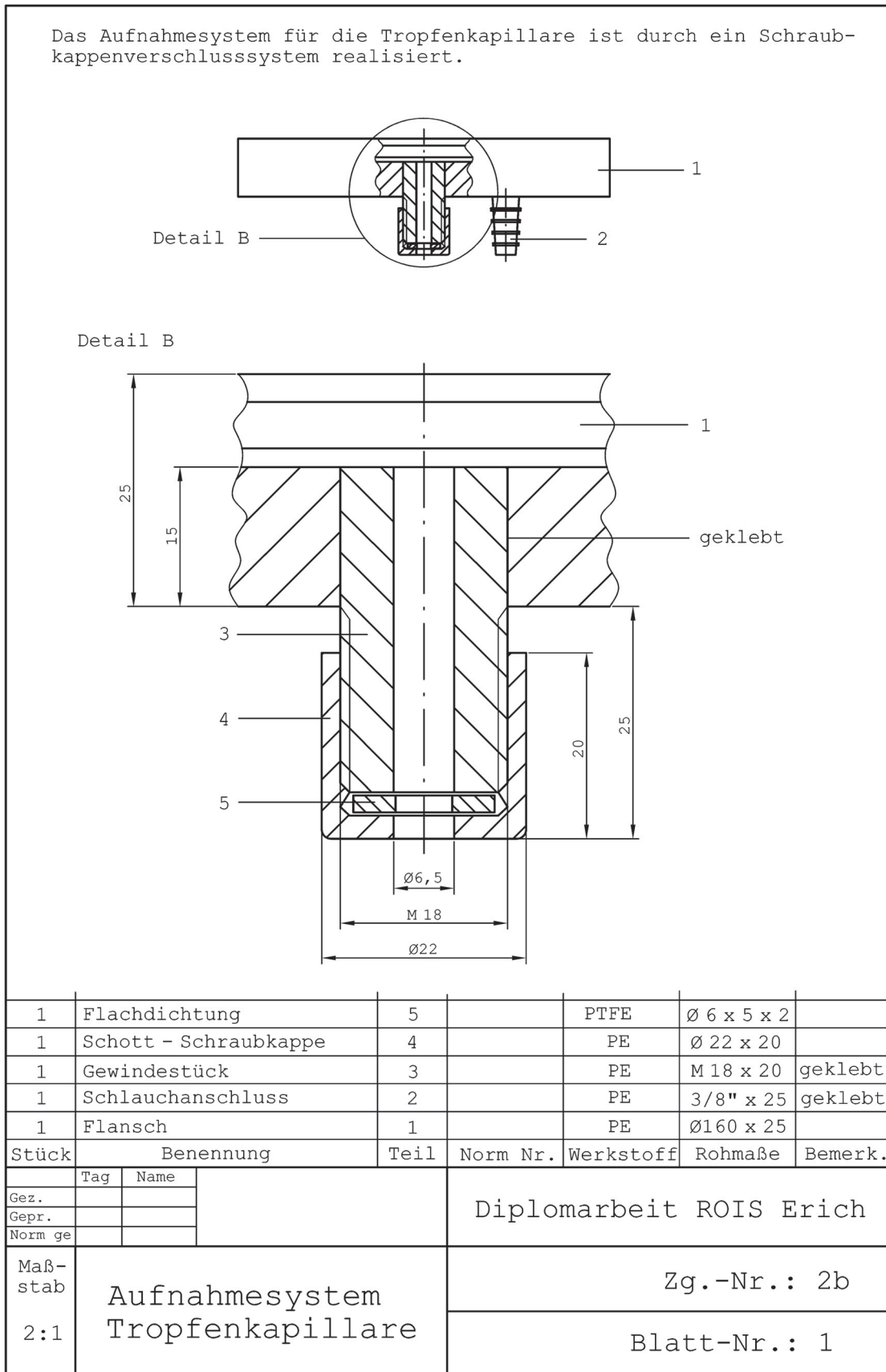


Der Flansch am unteren Ende der Säule besitzt ein Schlauchanschlussstück und ein Aufnahmesystem für die Tropfenkapillare.



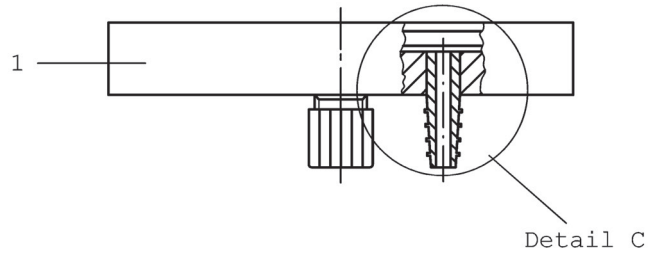
1	Schlauchanschluss	4		PE	3/8" x 25	geklebt
1	Aufnahmesystem	3		PE	Ø22 x 25	geklebt
1	O-Ring-Dichtung	2		NBR 70	11,0 x 4	
1	Flansch	1		PE	Ø160 x 25	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
Gez.	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Flansch unten		Zg.-Nr.: 2			
1:2			Blatt-Nr.: 1			



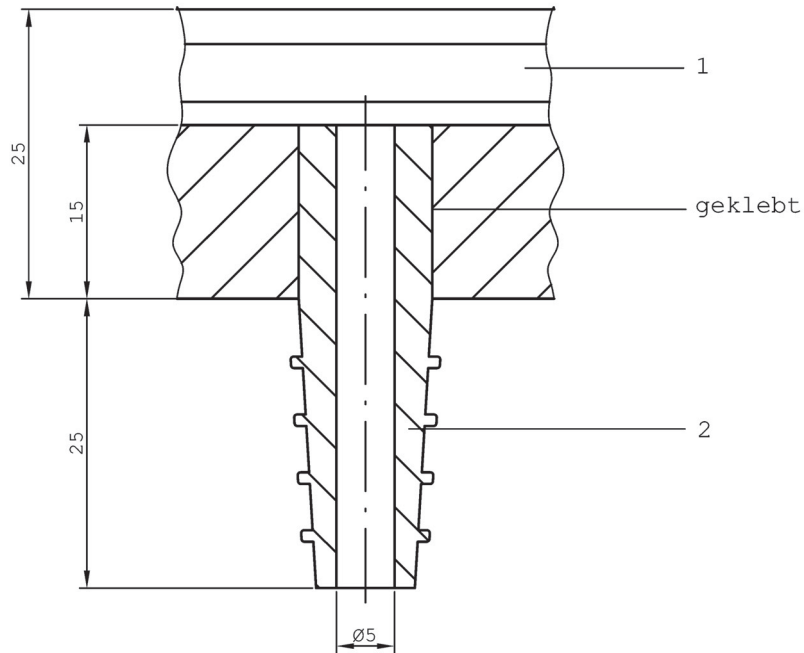




Der Schlauchanschluss dient zur Entleerung der Säule und ist in den Flansch eingeklebt.



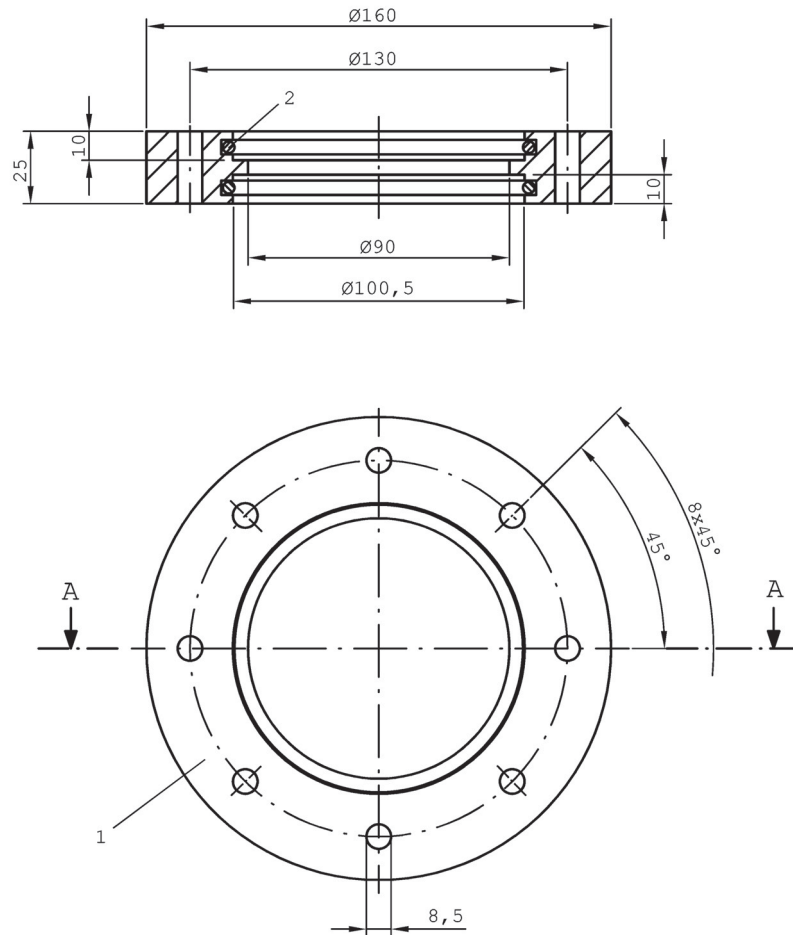
Detail C



1	Schlauchanschluss	2		PE	3/8" x 35	geklebt
1	Flansch	1		PE	Ø 160 x 25	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Schlauchanschluss		Zg.-Nr.: 2c			
2:1	Flansch unten		Blatt-Nr.: 1			

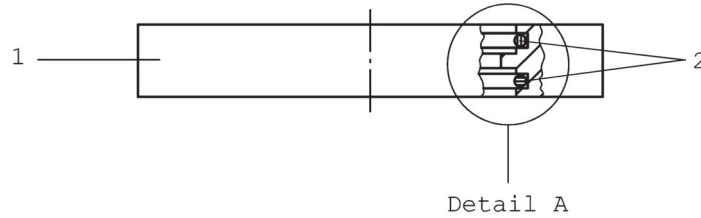
Der Verbindungsflansch verbindet die Messstutzen mit den Rohrstücken. Die Abdichtung erfolgt mittels O-Ring-Dichtungen (15% Vorspannung).

Schnitt A-A

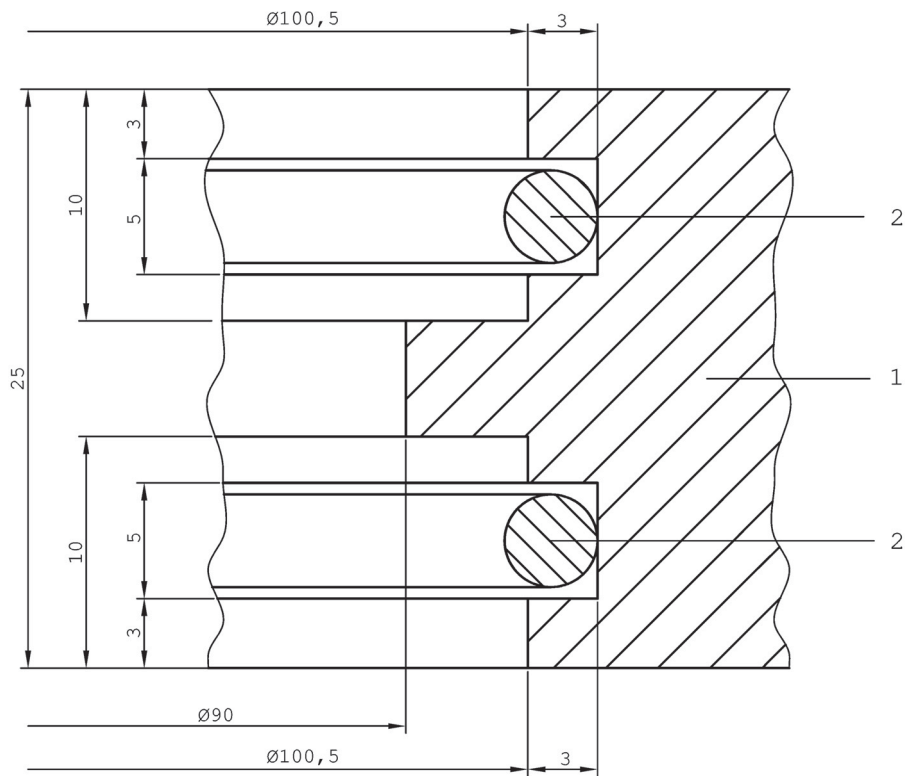


14	O-Ring-Dichtung	2		NBR 70	11,0 x 4	
7	Flansch	1		PE	Ø 160 x 25	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Verbindungsflansch		Zg.-Nr.: 3			
1:2			Blatt-Nr.: 1			

Die Abdichtung zwischen Flansch und Rohrstück bzw. Messstutzen erfolgt mit Hilfe einer O-Ring-Dichtung (15 % Vorspannung).



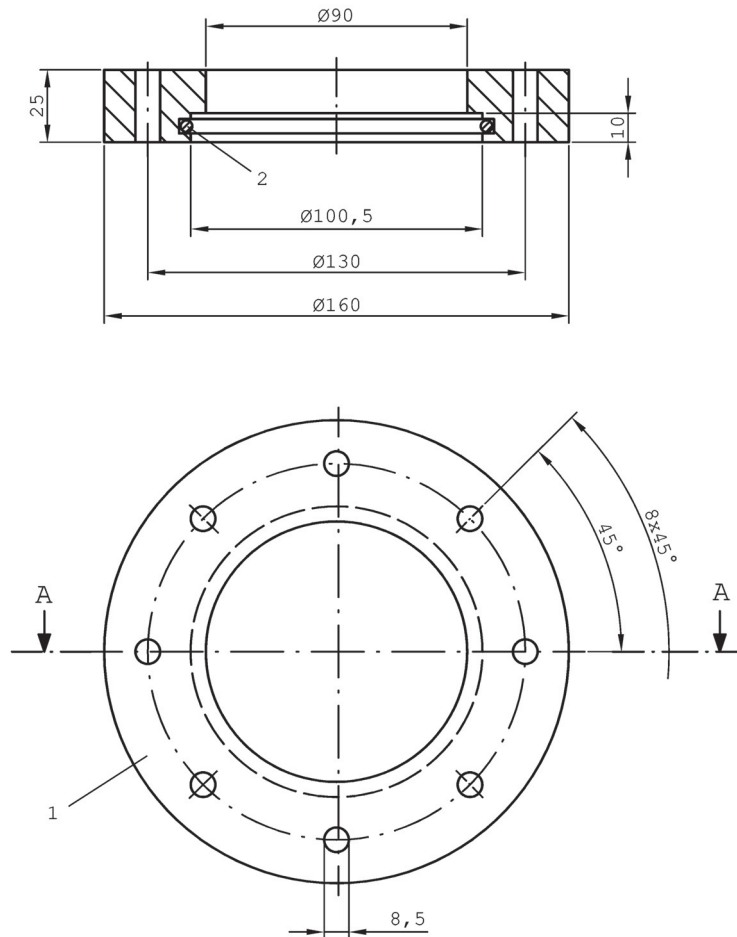
Detail A



2	O-Ring-Dichtung	2		NBR 70	11,0 x 4	
1	Flansch	1		PE	Ø 160 x 25	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab 4:1	O-Ring-Nut		Zg.-Nr.: 3a			
	Verbindungsflansch		Blatt-Nr.: 1			

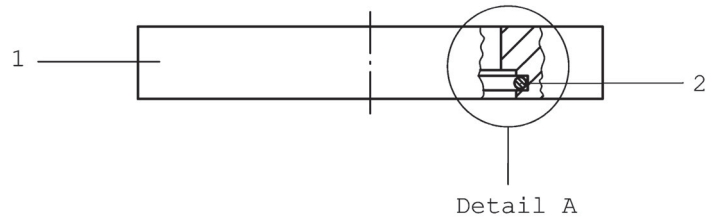
Der Flansch am oberen Ende dient auch zur Befestigung der Säule am Gerüst. Die Abdichtung erfolgt mit Hilfe einer O-Ring-Dichtung (15% Vorspannung).

Schnitt A-A

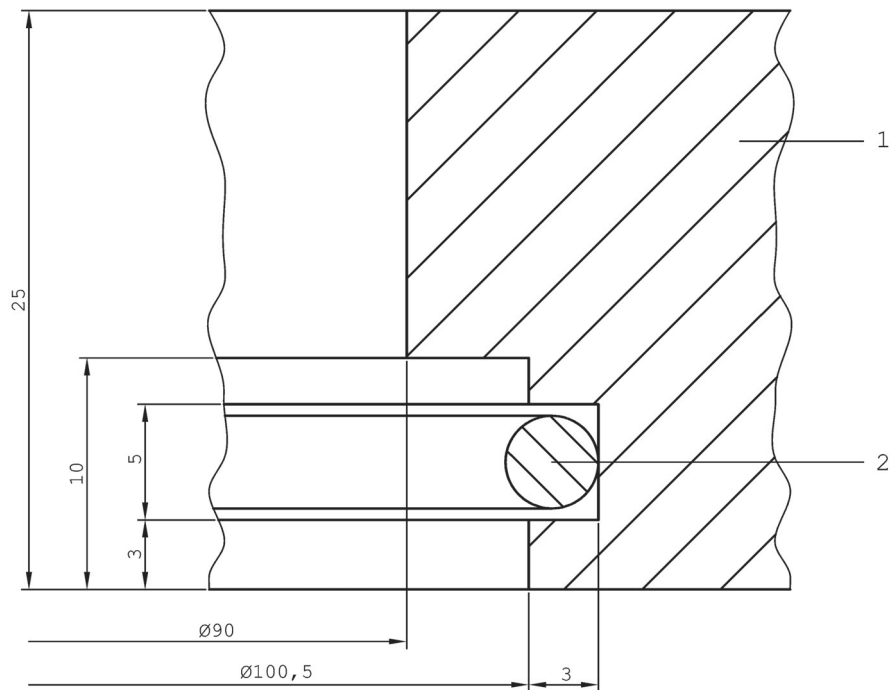


1	O-Ring-Dichtung	2		NBR 70	11,0 x 4	
1	Flansch	1		PE	$\varnothing 160 \times 25$	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Flansch oben		Zg.-Nr.: 4			
1:2			Blatt-Nr.: 1			

Die Abdichtung zwischen Flansch und Rohrstück erfolgt mit Hilfe einer O-Ring-Dichtung (15 % Vorspannung).

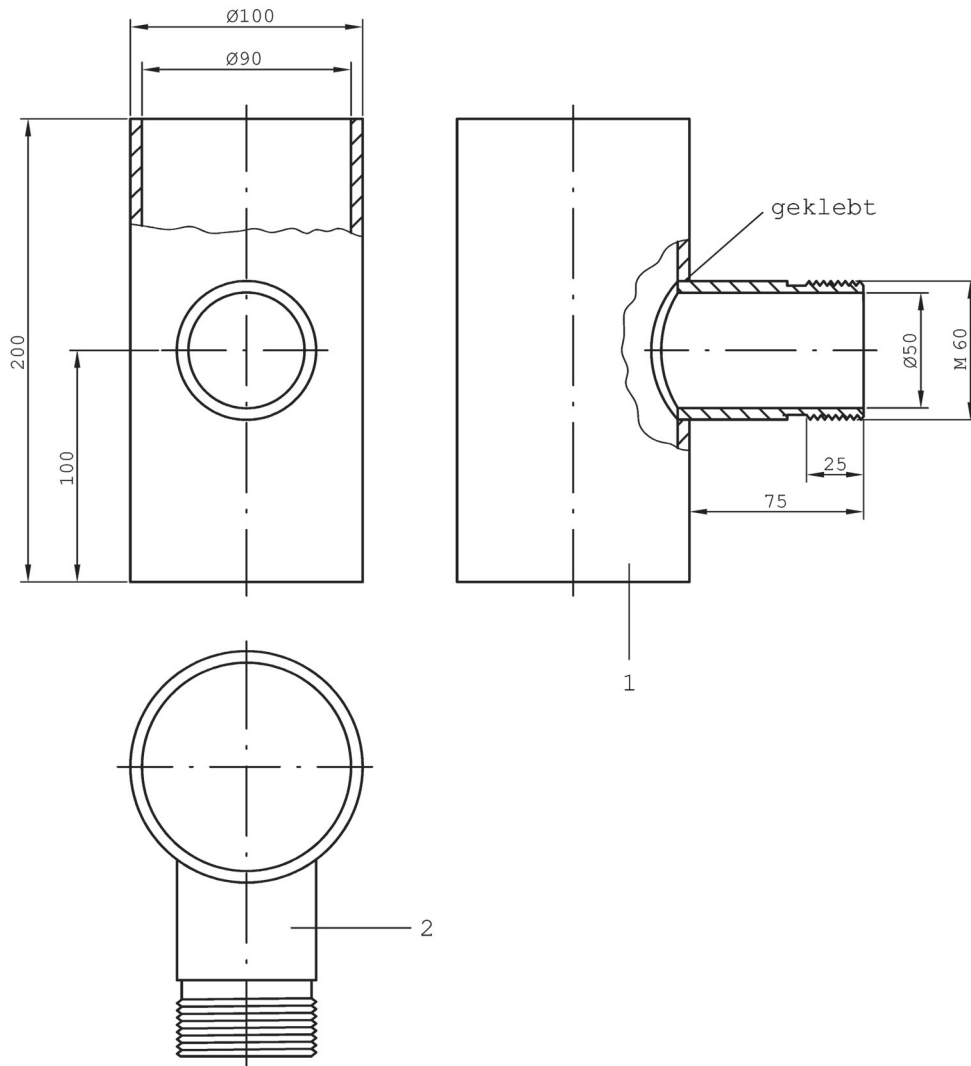


Detail A



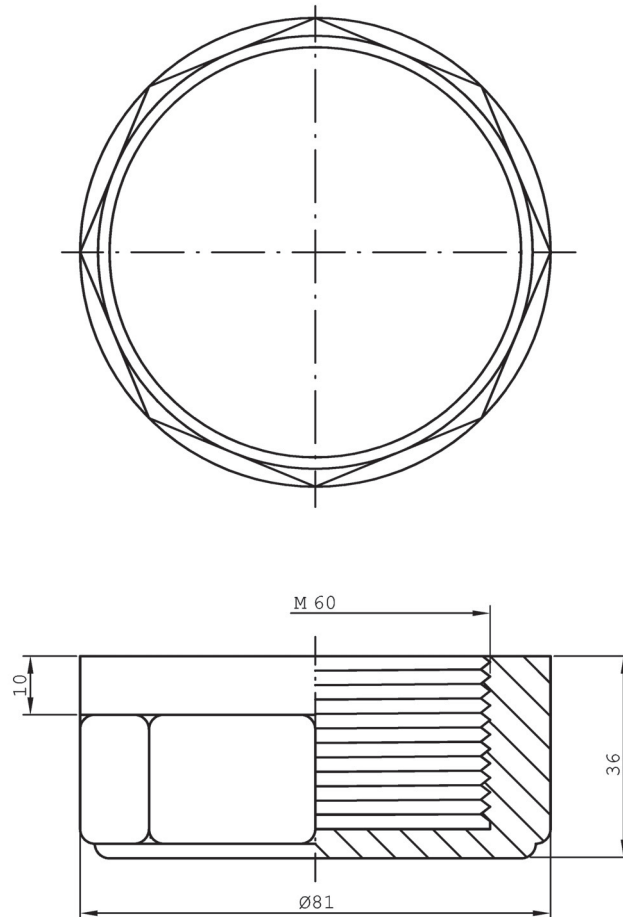
1	O-Ring-Dichtung	2		NBR 70	11,0 x 4	
1	Flansch	1		PE	Ø 160 x 25	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab 4:1	O-Ring-Nut Flansch oben		Zg.-Nr.: 4a			
			Blatt-Nr.: 1			

Der Messstutzen dient zur Anbringung der Absaugtrichterkapillare und besteht aus einem Rohrstück DN 90 x 200 mit einem seitlichen Gewindestück DN 50 x 75 - M 60.



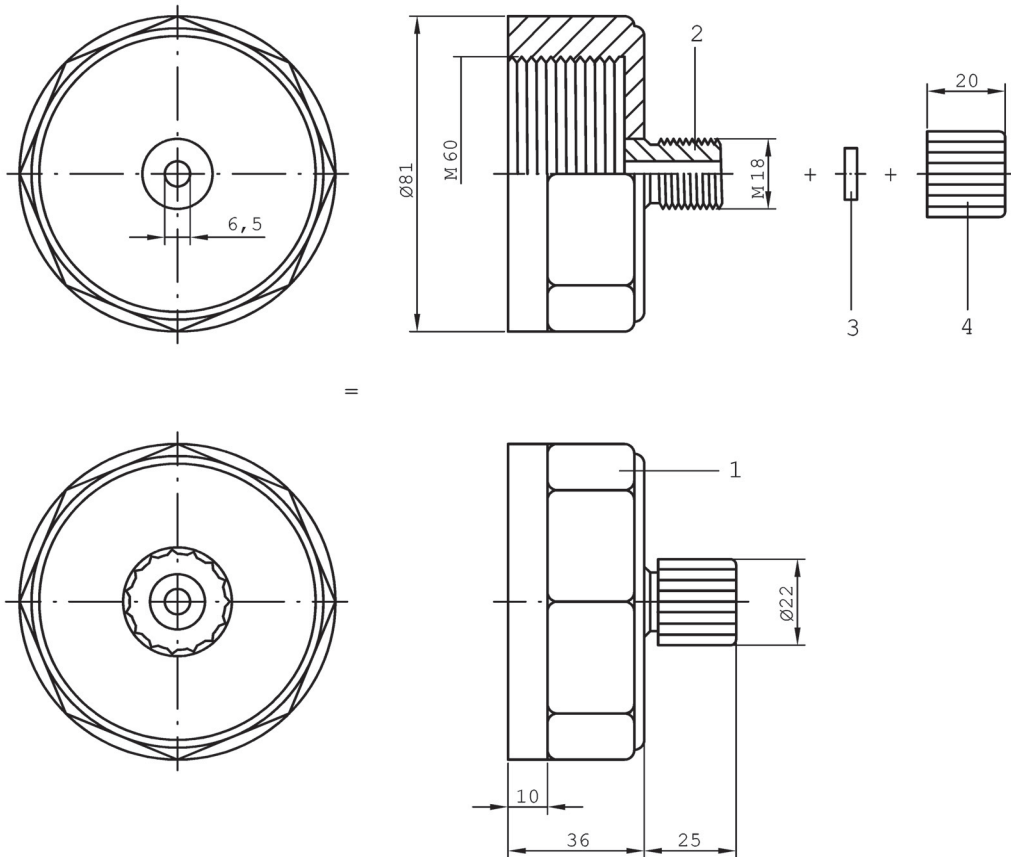
4	Gewindestück	2		PMMA	DN 50 x 75	geklebt	
4	Rohrstück	1		PMMA	DN 90 x 200		
Stück	Benennung		Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich				
Gez.							
Gepr.							
Norm ge							
Maßstab 1:2	Messstutzen			Zg.-Nr.: 5			
				Blatt-Nr.: 1			

Die Schraubverschlusskappe dient zum Verschluss des Messstutzens, wobei die Abdichtung mit Hilfe einer Flachdichtung erfolgt.



4	Flachdichtung			NBR 70	Ø 57 x 6 x 2	
4	Schraubverschlusskappe	1		PVC	Ø 81 x 36	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Schraubverschlusskappe		Zg.-Nr.: 5a			
1:1			Blatt-Nr.: 1			

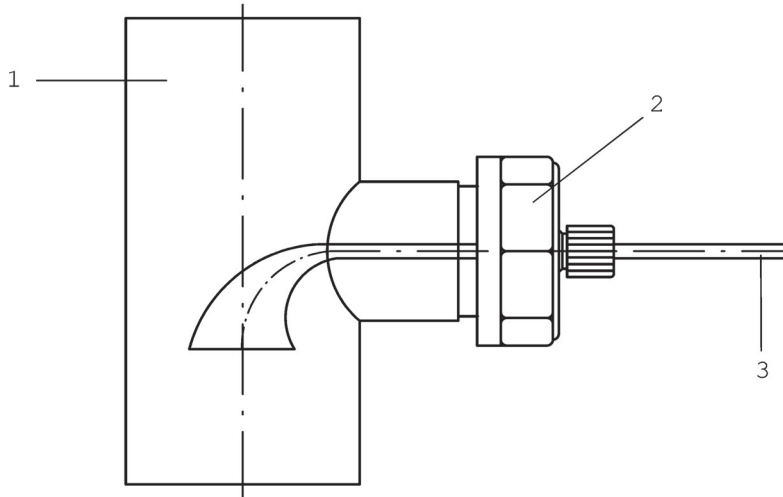
Das Aufnahmesystem für die Absaugtrichterkapillare besteht aus einer Schraubverschlusskappe mit Gewindestück und einer Schott-Schraubkappe mit Durchgangsloch. Die Abdichtung erfolgt mittels Flachdichtungen.



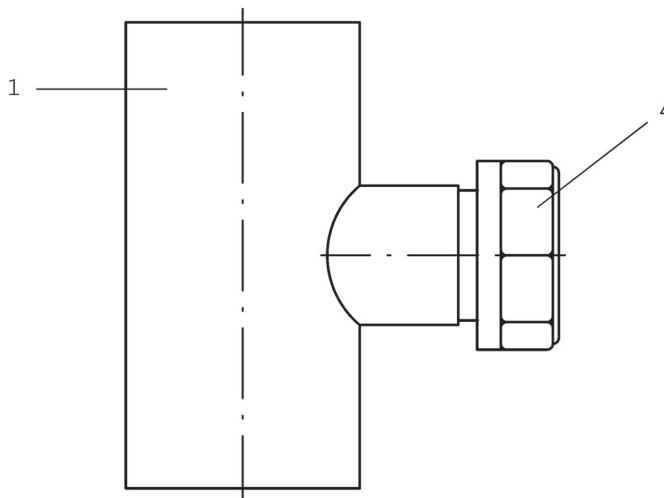
1	Flachdichtung			PE	Ø 57 x 6 x 2		
1	Schott-Schraubkappe	4		PE	Ø 22 x 20		
1	Flachdichtung	3		NBR 70	Ø 15 x 5 x 5		
1	Gewindestück	2		PE	M 18 x 20		
1	Schraubkappe	1		PVC	Ø 81 x 36		
Stück	Benennung		Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich				
Gez.							
Gepr.							
Norm ge							
Maßstab	Aufnahmesystem Absaugtrichter		Zg.-Nr.: 5b				
2:3			Blatt-Nr.: 1				



Die Absaugtrichterkapillare wird durch die Schott-Schraubkappe am Aufnahmesystem fixiert und anschließend wird das Aufnahmesystem auf den Messstutzen aufgeschraubt.

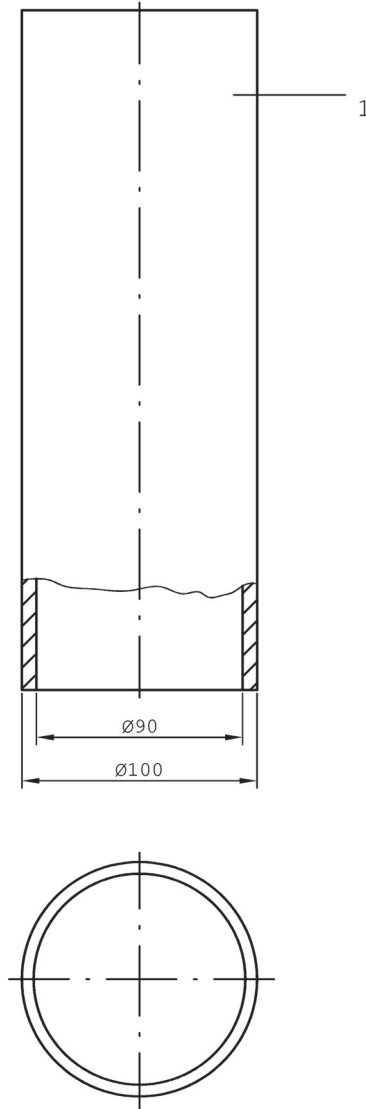


Zum Verschluss der Messstutzen wird die Schraubverschlusskappe aufgeschraubt.



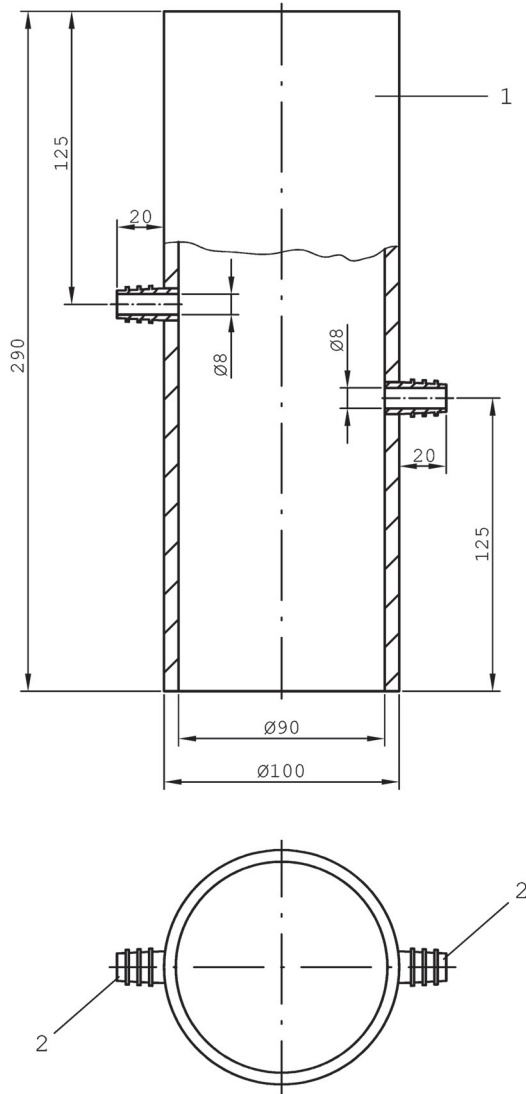
4	Schraubverschlusskappe	4		PVC	Ø 81 x 36		
1	Absaugtrichterkapillare	3		Glas	DN 45 x 300		
1	Aufnahmesystem	2		PVC + PE	Ø 81 x 61		
4	Messstutzen	1		PMMA	DN 90 x 200		
Stück	Benennung		Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich				
Gez.							
Gepr.							
Norm ge							
Maßstab	Messstutzen Aufnahmesystem Schraubverschlusskappe			Zg.-Nr.: 5c			
1:2				Blatt-Nr.: 1			

Das Verbindungsrohr verbindet die einzelnen Messstellen miteinander.



3	Rohrstück	1		PMMA	DN 90 x 290	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Verbindungsrohr		Zg.-Nr.: 6			
1:3			Blatt-Nr.: 1			

Das Rohrstück am oberen Ende der Säule besitzt zwei Schlauchanschlüsse, einen zur Befüllung und einen für den Überlauf.

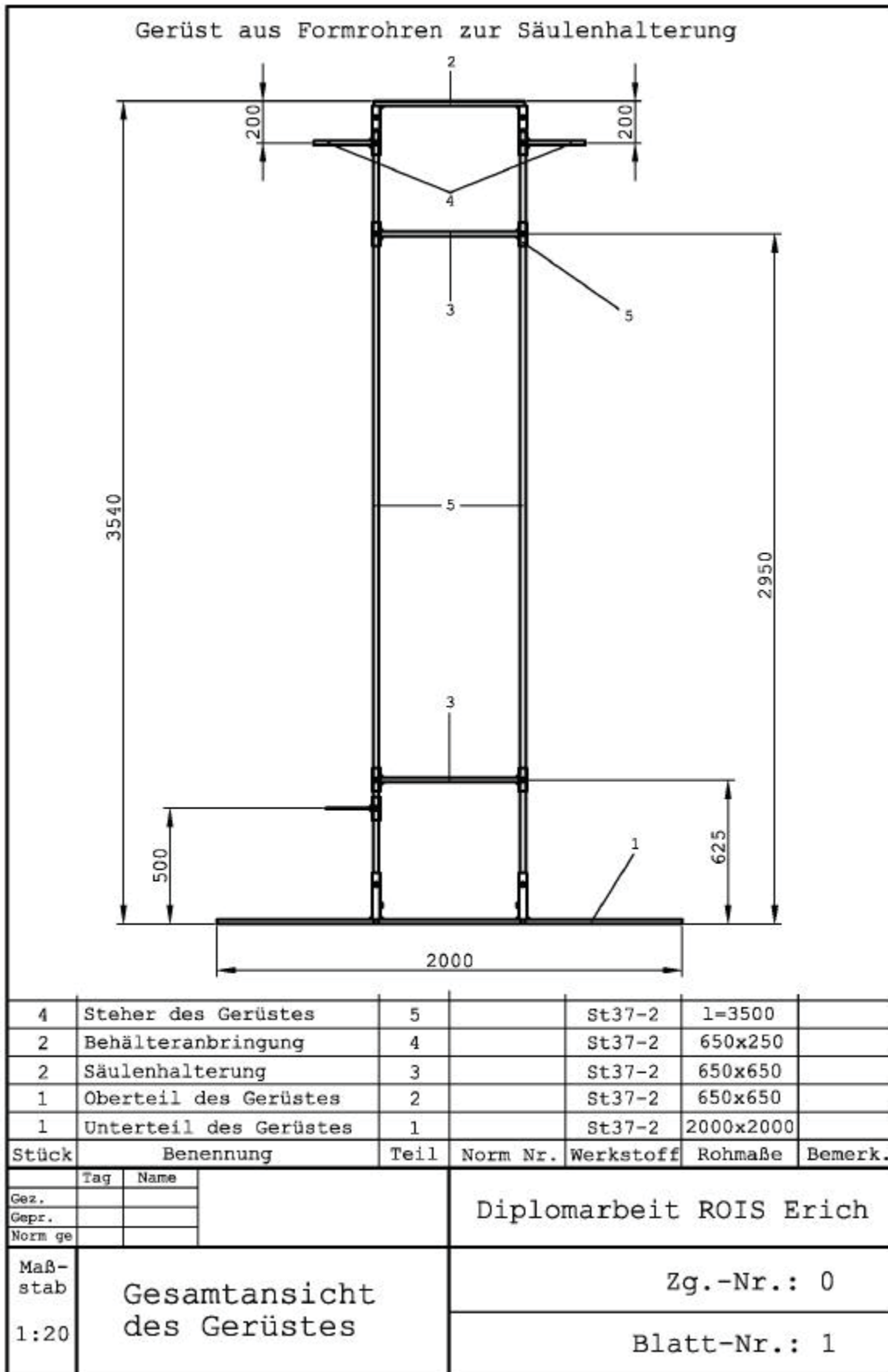


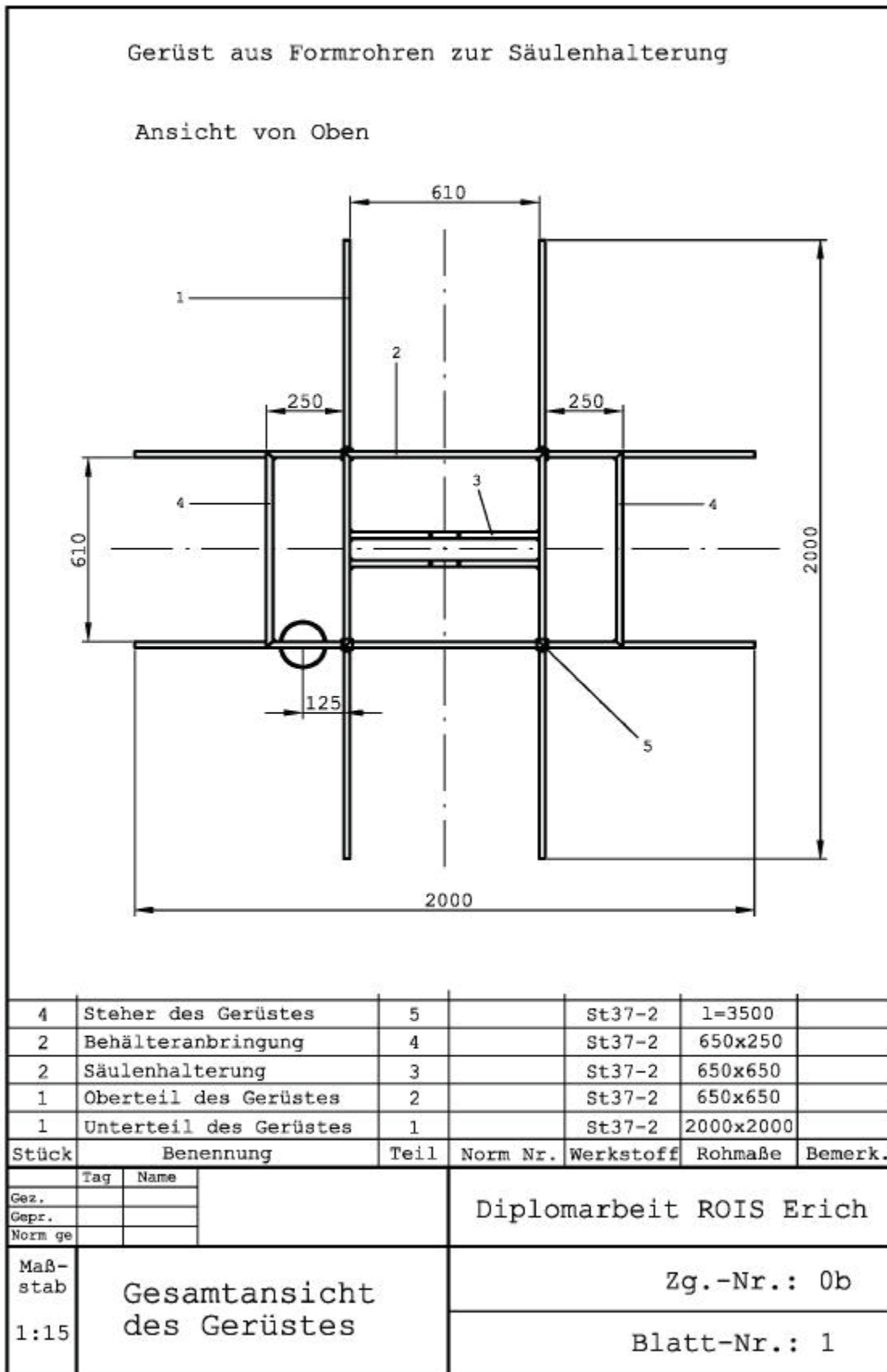
2	Schlauchanschluss	2		PMMA	3/8" x 20	geklebt	
1	Rohrstück	1		PMMA	DN 90 x 290		
Stück	Benennung		Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich				
Gez.							
Gepr.							
Norm ge							
Maßstab 1:3	Rohrstück oben			Zg.-Nr.: 7			
				Blatt-Nr.: 1			

## ANHANG B:

# KONSTRUKTIONSZEICHNUNGEN DES GERÜSTES

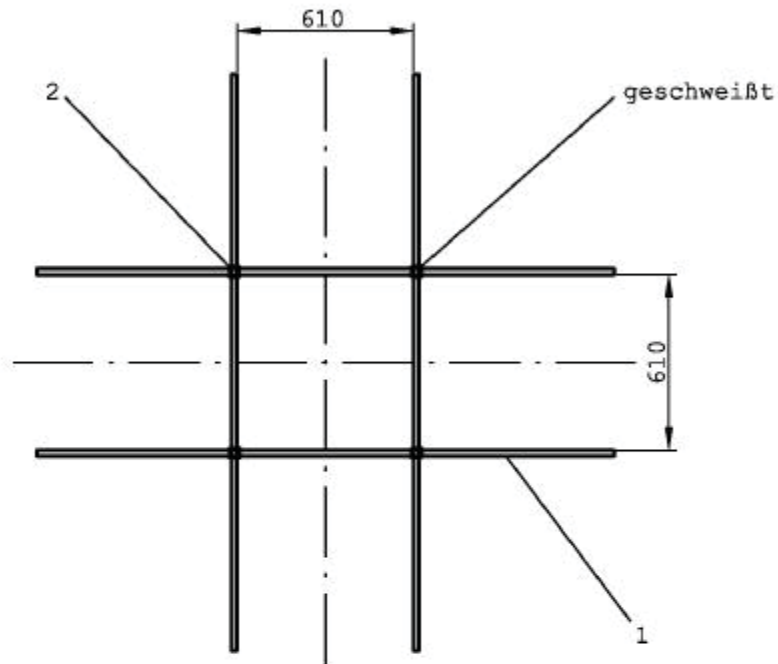
**B.1 DAS GERÜST:**



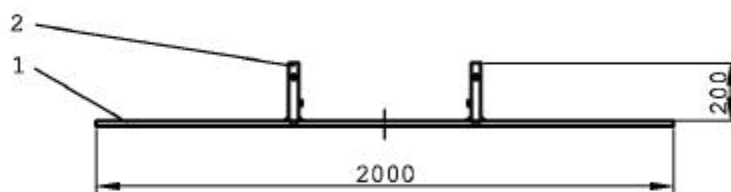


Schweißkonstruktion aus vier Formrohren 20x20x2 l=2000 und aus den vier Steherfixierungen.

Ansicht von Oben



Ansicht von der Seite



4	Stehfixierung 35x35x2	2		St37-2	l=200	
4	Formrohr 20x20x2	1		St37-2	l=2000	
Stück	Benennung	Teil	Norm Nr.	Werkstoff	Rohmaße	Bemerk.
	Tag	Name	Diplomarbeit ROIS Erich			
Gez.						
Gepr.						
Norm ge						
Maßstab	Unterteil des Gerüsts		Zg.-Nr.: 1a			
1:20			Blatt-Nr.: 1			

