Einfluss des Dispersphasenanteils auf Tropfengrößen-verteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen

STUDIENARBEIT

Franziska Michalski

Matrikelnummer: 214031

10.02.2011

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN
FAKULTÄT 3: PROZESSWISSENSCHAFTEN
FACHGEBIET VERFAHRENSTECHNIK
WISSENSCHAFTLICHE LEITUNG: PROF. DR.-ING. M. KRAUME
WISSENSCHAFTLICHE BETREUUNG: DIPL.-ING. S. HERMANN

Technische Universität Berlin

Aufgabenstellung

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit über das Thema „Einfluss des Dispersphasenanteils auf Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, wurden durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Berlin, den

Franziska Michalski

Danksagung

Ich danke Prof. Dr.-Ing. Mattias Kraume für die herausfordernde Aufgabenstellung.

Mein besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Stephanie Hermann für ihre geduldige und fachliche Unterstützung sowie ihre Betreuung meiner schriftlichen Arbeit.

Des weiteren danke ich Dipl.-Ing. Sebastian Maaß für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können und seine humorvolle Betrachtungsweise über das Verhalten von Tropfen.

Ich danke Sven Fedrowitz für seine unschätzbare Unterstützung und sein stets offenes Ohr. Auch ein Dank gilt allen Mitarbeitern des Fachgebiets sowie den studentischen Kollegen für ein allzeit freundliches Arbeitsklima und stete Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Aufgabenstellung ..... **I**

Eidesstattliche Erklärung ..... **II**

Danksagung ..... **III**

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation **1**

1.2 Gliederung **2**

2 Stand des Wissens, Grundlagen **3**

2.1 Dispergierung **3**

2.2 Tropfenbruch und Koaleszenz in turbulenten Strömungen **4**

2.2.1 Turbulenz im Rührbehälter 4

2.2.2 Tropfenbruch 6

2.2.3 Koaleszenz 7

2.3 Einflussfaktoren auf Tropfengrößen und TGV **7**

2.3.1 Einfluss des Dispersphasenanteils 7

2.3.2 Einflussfaktoren des Stoffsystems auf TGV 10

2.3.2.1 Einfluss des pH-Werts 11

2.3.2.2 Einfluss der Ionenstärke 12

2.4 Vorhersage von Tropfengrößenverteilungen mittels Weber-Korrelationen **13**

2.4.1 Einfluss des Dispersphasenanteils auf die Vorhersage 16

2.4.2 Einfluss des pH-Werts auf die Vorhersage 17

3 Material und Methoden **18**

3.1 Experimenteller Versuchsaufbau **18**

3.1.1 Rührkessel 19

3.1.2 Rührer 19

3.2 Stoffsystem **20**

3.3 Messtechnik **20**

3.4 Durchführung der experimentellen Versuche **22**

4 Resultate und Diskussion **24**

4.1 Aufarbeitung vorhandener experimenteller Daten **24**

4.2 Einfluss des Dispersphasenanteils auf Tropfengrößenverteilungen 25
4.2.1 Einfluss des pH-Werts 25
4.2.2 Einfluss der Ionenstärke 27
4.2.3 Einfluss der Ionenart 35
4.2.4 Einfluss des Leistungseintrags 37
4.2.5 Einfluss auf den Weberexponenten 38
4.3 Fehlerdiskussion 40
5 Zusammenfassung und Ausblick 42
5.1 Zusammenfassung 42
5.2 Ausblick 43
Abkürzungsverzeichnis 46
Tabellenverzeichnis 46
Abbildungsverzeichnis 47
Literaturverzeichnis 49
Anhang 53
Anlage 1: Überprüfung der Konsistenz von T. Lehmanns Daten 54
Anlage 2: Einführung Ordnungssystem Messdaten 55
Anlage 3: Übersicht Sauterdurchmesser d32 für pH 1 bis 13 56
Anlage 4: Sauterdurchmesser d32 für pH 7 für FM und TL 57
Anlage 5: Standardabweichung für pH 7 für FM und TL 58
Standardabweichung für pH 7 ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
Anlage 6: Überprüfung Zählmethode 59

1 Einleitung

1.1 Motivation

Zahlreiche chemische und verfahrenstechnische Prozesse wie die Polymerisation oder Extraktion erfordern das Vermischen von zwei nicht miteinander mischbaren Fluiden. Allgemeine Verwendung in der industriellen Produktion findet dabei der Rührkessel. Dieser hat folgende spezifische Vorteile [Yuan et. al 1991]:

- viele Anwendungsmöglichkeiten vom Labor bis zum Großmaßstab,
- anwendbar auf diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse,
- hohe Vielfalt an Flexibilität der operativen Bedingungen,
- relativ einfache Wartung und Reinigung,
- einfache Umstellung von einer Produktart auf eine andere.

Allerdings kann man auch nachfolgende Nachteile daraus ziehen:

- die Wärmeübertragungsfläche pro Volumeneinheit sinkt mit steigender Reaktorgröße,
- bei kontinuierlichem Betrieb muss eine breite Aufenthaltsdauerverteilung hingenommen werden.

Die Maßstabsübertragung von Rührkesseln im Labor zum industriellen Großmaßstab ist oftmals problematisch, was zusätzliche Untersuchungen im Technikumsmaßstab erfordert. Unter anderem deshalb sind Vorhersagen der Tropfengrößenverteilung in Flüssig/flüssig-Systemen mit großem experimentellen Aufwand verbunden. Es handelt es sich um ein hochkomplexes System mit vielfältigen, zum Teil lange unbekannten Einflussparametern.

Gegenstand der Grundlagenforschung als auch ein Ziel der chemischen Industrie ist ein umfassendes Verständnis der Vorgänge bei der Tropfenbildung, um die einfachere Vorhersagbarkeit der Tropfengrößenverteilungen zu erlangen. Um die Vorgänge in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen zu beschreiben, müssen adäquate Modelle und vorhandene Korrelationen auf ihren Anwendungsbereich überprüft werden und nach Möglichkeit eine weitläufig gültige, am besten eine universelle, Korrelation entwickelt werden. Es gibt eine Vielzahl an halbempirischen Korrelationen und Forschungsergebnissen, dennoch bleibt eine Vorhersage problematisch.

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Dispersphasenanteils auf die Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen untersucht. Bei den Flüssig/ flüssig-Systemen handelt es sich um ein heterogenes Stoffgemisch aus Toluol und Wasser, welches in einem Rührreaktor im Labormaßstab mit einem einstufigen 6-Blattscheibenrührer dispergiert wird.

Einflussfaktoren des Stoffsystems, wie der pH-Wert, die Ionenstärke und –art, sowie der Betriebsparameter der Rührerdrehfrequenz werden in die Untersuchungen miteinbezogen. Entsprechend der Aufgabenstellung unterteilt sich diese Arbeit in drei wesentliche Aufgabenbereiche:

(I.) Durchführung einer Literaturrecherche zum aktuellen Stand der Forschungsergebnisse anderer Arbeitsgruppen bezüglich dieses Einflussparameters

(II.) Aufarbeitung, Vergleich und Ergänzung bereits vorhandener experimenteller Daten

(III.) Vergleich der Daten aus (II) mit halbempirischen Modellen aus der Literatur

1.2 Gliederung

Nach der Einleitung, welche die Motivation und einen Überblick über diese Arbeit beschreibt, werden die theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 beschrieben. Es wird auf die homogene isotrope Turbulenz im Rührbehälter im Zusammenhang mit Tropfenbruch und Koaleszenz eingegangen. Aus der Literatur bekannte halbempirische Korrelationsgleichungen zur Vorhersage von Tropfengrößen werden verglichen und der aktuelle Stand des Wissens über die Einflussfaktoren von Tropfengrößenverteilungen wird diskutiert.

Der experimentellen Versuchsaufbau, die Messtechnik und das verwendete Stoffsystem wird in Kapitel 3 beschrieben. Kapitel 4 beinhaltet die ausführliche Darstellung der Ergebnisse aus eigenen und vorhandenen Untersuchungen und deren Bewertung.

Im letzten Kapitel 5 wird diese Arbeit und deren Ergebnisse zusammengefasst. Es wird ein Ausblick über weiterführende Fragestellungen formuliert.

2 Stand des Wissens, Grundlagen

2.1 Dispergierung

Unter dem Begriff Dispergieren werden die Mischaufgaben Emulgieren (flüssig/flüssig), Begasen (flüssig/gas) und das Suspendieren (flüssig/fest) zusammengefasst. Das Emulgieren ist das Dispergieren von zwei begrenzt ineinander löslichen Flüssigkeiten, d.h. ein Fluid (Dispersphase) wird in einem anderen Fluid (kontinuierliche Phase) verteilt. Hierdurch entsteht kein monodisperses System, bei dem alle Tropfen den gleichen Durchmesser d_P besitzen. Es treten viele verschiedene Größen auf: Die Tropfen der Dispersphase liegen in einer Tropfengrößenverteilung (TGV) vor [Kraume 2003].

Ein Ziel der Dispergierung ist die Vergrößerung der Phasengrenzfläche und damit gegebenenfalls eine Beschleunigung einer chemischen Reaktion. Spezielles Ziel in Bezug auf verfahrenstechnische Prozesse wie die Polymerisation ist, eine gleichbleibende, enge Tropfengrößenverteilung für eine einheitliche Produktqualität zu erreichen.

Zur quantitativen Beschreibung der TGV werden zwei wichtige Größen herangezogen: die Standardabweichung und der Sauterdurchmesser. Mit der Standardabweichung σ kann die Breite der TGV beschrieben werden:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(d_i - d_{10})^2}{n-1}} \tag{2.1}$$

d_{10} ist der mittlere Tropfendurchmesser und n entspricht der Anzahl gezählter Tropfen. Der Sauterdurchmesser d_{32} aus Gl. 2.2 ist eine volumengewichtete mittlere Tropfengröße, die anschaulich das Volumen aller Tropfen geteilt durch die Oberfläche aller Tropfen darstellt.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_{Pi}^3}{\sum_{i=1}^{n} d_{Pi}^2} \tag{2.2}$$

Der Zusammenhang zwischen volumenspezifischer Phasengrenzfläche und Sauterdurchmesser lautet wie folgt:

$$a_P \equiv \frac{A_{P,ges}}{V_{P,ges}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\pi d_{Pi}^2)}{\sum_{i=1}^{n}(\pi d_{Pi}^3/6)} = \frac{6}{d_{32}} \tag{2.3}$$

Mit der Formel aus Gl. 2.3 gibt der Sauterdurchmesser direkt Auskunft über die Phasengrenzfläche, womit wiederum Schlüsse über den Wärme- und Stofftransport gezogen werden können.

Geometrische Parameter (Geometrie des Rührbehälters und des Rührers (Durchmesser und Art), der Einsatz von Stromstörern und ihre Eintauchtiefe), das Stoffsystem und die Betriebsparameter haben maßgeblichen Einfluss auf die Tropfengrößenverteilungen. In den nachfolgenden Kapiteln wird näher auf den Einfluss des Stoffsystems und der Betriebsparameter eingegangen.

2.2 Tropfenbruch und Koaleszenz in turbulenten Strömungen

Der Tropfendurchmesser in einer gerührten Dispersion unterliegt der Wechselwirkung von Tropfenbruch und Koaleszenz (s. Abb. 1). Im Rührbehälter findet der kontinuierliche Prozess von zerbrechenden und koaleszierenden Tropfen statt bis sich ein Gleichgewicht einstellt, bei dem sich die statistische Verteilung der Tropfengrößen nicht mehr ändert [Lutz 2008].

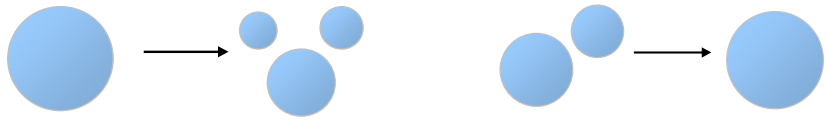


Abb. 1: Tropfenbruch (li.), Koaleszenz (re.)

Tropfenbruch tritt immer auf, wenn die deformierenden Kräfte ausreichen. Ob Tropfen koaleszieren hängt vom Stoffsystem, dem Dispersphasenverhältnis und der Anwesenheit von Zusatzstoffen ab. So tritt zum Beispiel abhängig vom pH-Wert eine Koaleszenhemmung ein [Gäbler 2007]. Der Tropfenbruch in turbulenter Strömung, wie er beim Dispergieren im Allgemeinen vorliegt, wird nachfolgend näher beschrieben.

2.2.1 Turbulenz im Rührbehälter

Turbulenz im Rührbehälter bedeutet, dass instationäre, dreidimensionale Wirbelströmungen vorliegen, die unregelmäßig verlaufen. Eine vollständig ausgeprägte turbulente Strömung liegt im Rührbehälter bei einer Rührer-Reynoldszahl ab $Re > 10^4$ vor. Die Definition der Reynoldszahl am Rührer lautet wie folgt:

$$\mathrm{Re} = \frac{N \cdot d^2}{\nu} \tag{2.4}$$

Im turbulenten Bereich ist bei vernachlässigbarer Trombenbildung der dimensionslose Leistungseintrag, welcher als Newtonzahl

$$Ne = \frac{P}{\rho \cdot N^3 \cdot d^5} \quad . \tag{2.5}$$

bezeichnet wird und den Strömungswiderstand im Rührkessel beschreibt, nicht mehr von Reynolds abhängig, weil sich der qualitative Strömungszustand nicht mehr ändert [Ritter 2002].

Turbulenzbewegungen setzen sich aus Elementen verschiedener Größenordnung zusammen. Die größten im Rührbehälter vorkommenden Wirbel werden direkt vom Rührer in der Größenordnung der Rührerblatthöhe h_b erzeugt. Diese charakteristische Länge wird als Integral- oder Makrolängenmaß Λ bezeichnet ($\Lambda \approx h_b$). Die Energie der großen Wirbel kann aufgrund der verhältnismäßig geringen auf sie wirkenden Zähigkeitskräfte nicht direkt abgebaut werden. Sie geben die Energie an die nächst kleineren Wirbel ab, die kaskadenartig in immer kleinere Wirbel zerfallen (s. Abb. 2), wobei die Zähigkeitskräfte mit kleiner werdenden Abmessungen wachsen. Die beschriebene Energiekaskade setzt sich fort bis die Wirbel den Mikromaßstab λ erreichen. Wirbel mit dem Mikromaßstab λ können aufgrund der Trägheitskräfte nicht mehr in kleinere Wirbel zerfallen, sondern wandeln ihre Energie in Wärme um (Dissipationsbereich) [Kraume 2003, Gäbler 2007].

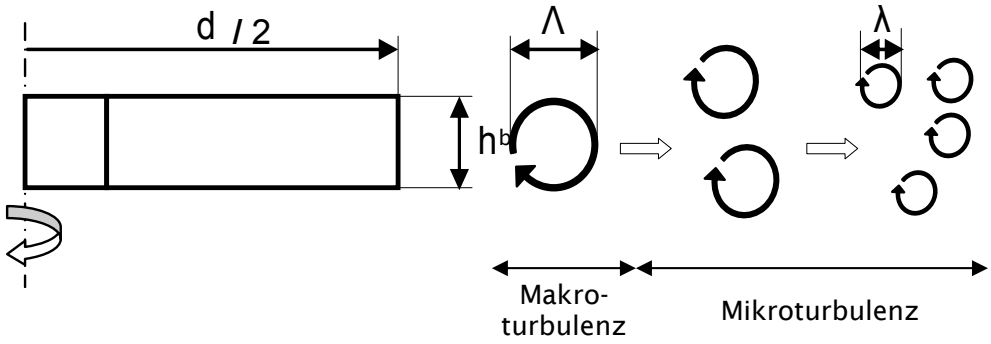


Abb. 2: Wirbelzerfall bei turbulenter Strömung [Kraume 2003]

Der Transport der Energie erfolgt in alle Raumrichtungen. Eine bei großen Wirbeln eventuell vorhandene Richtungsabhängigkeit geht bei der Energieübertragung an immer kleinere Wirbel in zunehmendem Maße verloren. Kolmogorov (1941) definiert die lokal homogene isotrope Turbulenz im Mirkoturbulenzbereich. Die Ortsunabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung in alle Richtungen wird als Homogenität bezeichnet. Die lokale Isotropie des Strömungsfeldes bezeichnet die Richtungsunabhängigkeit gemittelter, statistischer, turbulenter Größen [Gäbler 2007].

Der Mikromaßstab der Turbulenz λ ist als sogenannte Kolmogorov-Länge bekannt, die auf der Basis der *Statistischen Turbulenztheorie* nach Kolmogorov (1941) die Grenze des Dissipationsbereichs darstellt. Sie kann als Funktion der kinematischen Viskosität υ und der massenbezogenen Dissipationsenergie ε_m ausgedrückt werden:

$$\lambda = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon_m} \right)^{0,25} \tag{2.6}$$

Die Dissipationsenergie ε_m lässt sich mit folgender Gleichung 2.7 bestimmen.

$$\varepsilon_m = \frac{P}{\rho \cdot V} \tag{2.7}$$

Die Leistung P kann mithilfe der Newtonzahl (Gl. 2.5) berechnet werden.

2.2.2 Tropfenbruch

Ein Tropfen in einer Dispersion zerbricht, wenn seine stabilisierten Grenzflächenkräfte den äußeren Kräften nicht mehr standhalten können. Das geschieht zumeist in Rührernähe, da hier der spezifische Leistungseintrag am größten ist. Für Tropfenbruch werden in der Literatur unterschiedliche Ursachen beschrieben [Lutz 2008]:

- Zerfall durch Tropfen-Wirbel-Kollision beim Zusammentreffen eines Tropfens mit einem Mikrowirbel, der kleiner oder ebenso groß ist wie der Tropfen [Hinze 1955]
- Zerfall durch Oszillation, verursacht durch Fluktuationen der relativen Geschwindigkeit [Kumar et al. 1998]
- Zerfall, verursacht durch viskose Scherkräfte (Geschwindigkeitsgradienten in der kontinuierlichen Phase) [Narsimhan et al. 1979]
- Zerfall in unmittelbarer Nähe des Rührers oder statischen Mischers durch starke Beschleunigung der kontinuierlichen Phase [Kumar et al. 1991]
- Zerfall durch Dehnspannungen in Rührernähe bei höherer Viskosität der Dispersion [Taylor 1935]
- Zerfall durch Deformierung und daraus folgende Destabilisierung der Oberfläche [Wang et al. 2005]

Im Allgemeinen wird von einer Tropfen-Wirbel-Kollision in der Nähe des Rührers ausgegangen. Nur Wirbel, die in der gleichen Größendimension wie der Tropfen liegen, können diesen zum Zerfallen bringen. Wirbel, die deutlich kleiner als der Tropfen sind, haben nicht genügend Energie, um den Tropfen bis zum Bruch zu deformieren. Wirbel, die größer sind als der Tropfen, reißen diesen als ganzes mit [Shinnar 1961].

Tropfen, die kleiner als die kleinsten im System auftretenden Wirbel sind, können somit nicht durch Tropfen-Wirbel-Kollisionen zerteilt werden. Die kleinsten im System vorkommenden Wirbel, welche durch die Kolmogorov-Länge (Gl. 2.6) angenähert werden, stellen somit eine obere Grenze für den Durchmesser des größten stabilen Tropfens $d_{P,max}$ dar und sind von entscheidender Bedeutung für die Tropfenvorhersage (Vgl. Kap 2.4).

Eine wichtige Kennzahl, die zur Charakterisierung von Dispersionsvorgängen herangezogen wird, ist die **Weber-Zahl** (s. Gl. 2.8). Sie ist eine dimensionslose Kennzahl aus der Strömungsmechanik und ein Maß für den Deformationsgrad eines Tropfens [Kraume 2003].

$$We = \frac{\rho_c \cdot N^2 \cdot d^3}{\gamma} \tag{2.8}$$

ρ_C enstpricht der Dichte der kontinuierlichen Phase, N ist die Drehfrequenz und d entspricht dem Rührerdurchmesser. Im Nenner steht die Grenzflächenspannung γ.

Die Weber-Zahl stellt das Verhältnis von deformierender Trägheitskraft der Relativströmung zur stabilisierender Oberflächenkraft des Tropfens dar. Je größer die Weber-Zahl ist, umso größer ist die Deformationswirkung der Anströmung für den Tropfen und umso weiter hat sich der Tropfen von der Kugelform entfernt.

2.2.3 Koaleszenz

Koaleszenz, d.h. das Zusammenfließen von einen oder mehreren Tropfen, findet im gesamten Rührbehälter infolge von Tropfen-Tropfen-Kollision statt. Je höher dabei der Dispersphasenanteil ist, desto häufiger kommt es statistisch gesehen zum Kontakt zwischen den Tropfen und damit zur Koaleszenz. Eine schematische Darstellung der wichtigsten Schritte von koaleszierenden Tropfen nach Chesters (1991) erfolgt in Abb. 3.

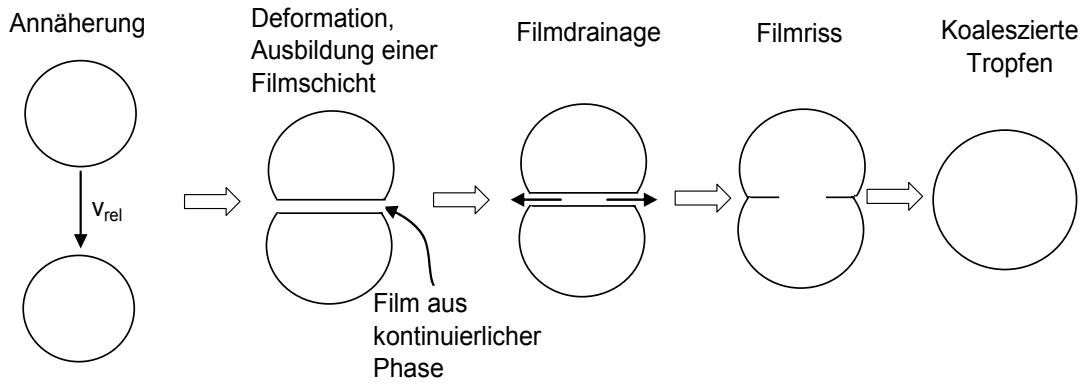


Abb. 3: Schematischer Ablauf einer Koaleszenz zweier Tropfen [Gäbler 2007]

Wenn zwei Tropfen mit einer relativen Geschwindigkeit v_{rel} aufeinandertreffen, kommt es zur Deformation dieser beiden Tropfen und der Ausbildung einer Filmschicht bestehend aus der kontinuierlichen Phase. Der Film fließt nach außen hin ab, wobei die Filmschicht immer dünner wird. Sobald die Filmschicht eine kritische Dicke erreicht, reißt sie auf und die Tropfen fließen zusammen [Chesters 1991].

Die Schritt der Filmdrainage ist der geschwindigkeitsbestimmende und ein kritischer Schritt. Bei diesem kann es auch wieder zu einer Trennung kommen, wenn die Kontaktzeit für Filmdrainage nicht ausreicht oder die kritische Schichtdicke nicht unterschritten wird.

2.3 Einflussfaktoren auf Tropfengrößen und TGV

2.3.1 Einfluss des Dispersphasenanteils

Der Dispersphasenanteil stellt den prozentualen Volumenanteil der Dispersphase bezogen auf das Gesamtvolumen dar (Gl.2.9).

$$\varphi = \frac{V_d}{V_d + V_k} \tag{2.9}$$

Der Einfluss dieses Phasenanteils auf die Tropfengröße einer Dispersion ist im Gegensatz zu anderen Parametern, insbesondere im technisch relevanten Bereich hoher Dispersphasenanteile (> 0,1), wenig untersucht und nur unzureichend verstanden [Gäbler 2007]. Die hierzu durchgeführten experimentellen Untersuchungen von Kraume et al. (2004), Angle & Hamza (2006) und Gäbler (2007) zeigen für verschiedene Stoffsysteme einen mit dem Dispersphasenanteil zunehmende Sauterdurchmesser. In Abb. 4 ist der Einfluss des Phasenanteils auf den Sauterdurchmesser für verschiedene nicht koaleszenzgehemmte Stoffsysteme dargestellt.

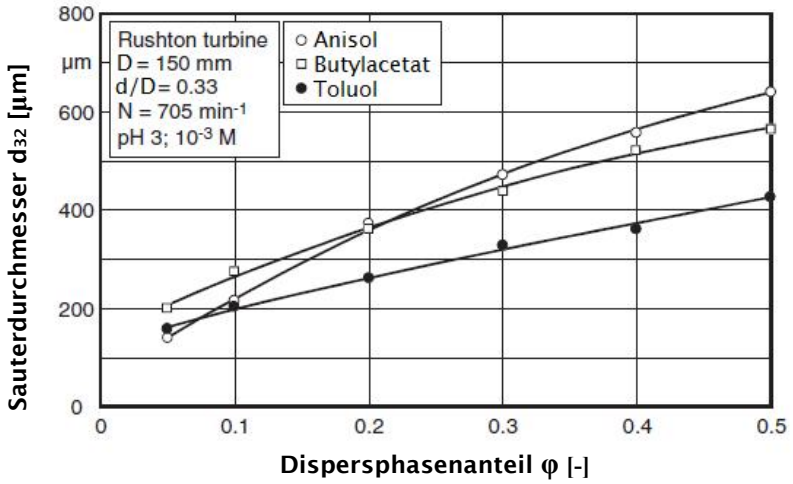


Abb. 4: Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Sauterdurchmesser d_{32} [Kraume et al. 2004]

Dass der Sauterdurchmesser mit steigendem Phasenanteil steigt, kann mit einer zunehmenden Wahrscheinlichkeit für Tropfen-Tropfen-Kollisionen und damit steigenden Häufigkeit von möglichen Koaleszenzereignissen erklärt werden. Es kommt ebenso häufiger zu Tropfen-Wirbel-Kollisionen: Auch die Häufigkeit von Bruchereignissen nimmt zu. Da die Wahrscheinlichkeit für Tropfen-Tropfen-Kollision deutlich stärker ansteigt als die Wahrscheinlichkeit für Tropfen-Wirbel-Kollision, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Bruch und Koaleszenz in Richtung der Koaleszenz, was sich in höheren Tropfendurchmessern äußert [Kraume et al. 2004].

Die Zunahme des Sauterdurchmessers erfolgt jedoch nicht linear mit dem Dispersphasenanteil wie es in der Literatur oftmals dargestellt wird (vgl. Kap. 2.4, Gl. 2.14). Mit steigenden Phasenanteilen wird der Anstieg der Kurven flacher und der Einfluss auf den Sauterdurchmesser sinkt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist nach Gäbler (2007), dass die Dispersphase bei niedrigen Rührerdrehfrequenzen nur unvollständig dispergiert wird. Der nicht dispergierte Anteil kann sich in der Nähe der Rührerwelle nahe der Dispersionsoberfläche sammeln, ohne das dieser aufgrund der mangelnden Transparenz der Dispersion bemerkt werden kann. Er senkt den effektiv in der Dispersion vorhanden Dispersphasenanteil.

Eine weitere Erklärung ist die Turbulenzdämpfung durch Tropfen. Da wie zuvor beschrieben mit erhöhtem Dispersphasenanteil die Kollisionsereignisse zwischen Wirbeln und Tropfen zunehmen, kommt es ebenfalls häufiger zu Kollisionen von kleinen Wirbeln mit größeren Tropfen. Die Energie der Wirbel wird vollständig in die Deformation der Phasengrenzfläche umgewandelt ohne den Tropfen zu brechen [Gnotke 2004]. „Die Tropfen in der Dispersion haben eine dämpfende Wirkung auf den Energieeintrag bzw. auf lokale turbulente Geschwindigkeitsschwankungen." [Lutz 2008, S. 10]

Für aufgrund von sehr hohen pH-Werten koalezenzgehemmte Systeme sowie für verschiedene Leistungseinträge (variierte Drehfrequenz) können die gleichen Schlussfolgerungen gezogen werden (Vgl. Abb. 5).

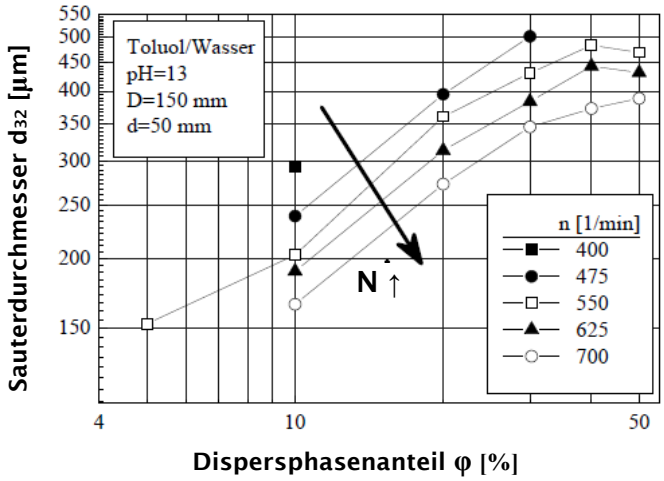


Abb. 5: Einfluss des Dispersphasenanteil auf den Sauterdurchmesser d_{32} für verschiedene Rührerdrehfrequenzen [Gäbler 2007, S. 72]

Kumar (1998) führte experimentelle Untersuchungen für einen Dispersphasenanteil □ von 1 % bis 80 % durch. Darin wird bestätigt, dass der maximal stabile Tropfendurchmesser für niedrigere Phasenanteile $\varphi \leq 50\,\%$ auf ein Maximum zustrebt. Bei noch höheren Phasenanteilen $\varphi > 50\,\%$ sinkt dieser jedoch wieder. Beschrieben wird, dass mit steigendem Dispersphasenanteil die Intensität der Turbulenz sinkt und die effektive Viskosität der Emulsion steigt. Mit der veränderten Viskosität gewinnen andere Zerfallsphänomene an Einfluss. Nach ihrem Modell wird der maximal stabile Tropfendurchmesser bei sehr hohen Phasenanteilen durch Tropfenbruch im beschleunigten Feld in der Region um die Rührerblattspitze kontrolliert [Kumar et al. 1998].

Mit steigendem Phasenanteil steigt nicht nur die mittlere Tropfengröße, sondern ebenso die Breite der Tropfengrößenverteilungen (s. Abb. 6, li.). Der Dispersphasenanteil hat jedoch keinen Einfluss auf die Selbstähnlichkeit der Tropfengrößenverteilungen (Abb. 6, re.). Die Selbstähnlichkeit von Tropfengrößenverteilungen wurde erstmals von Sathyagal und Narsimhan (1996) und Lam et al. (1987) beschrieben, welche auch nach einer Versuchsdauer von zehn Stunden eine Selbstähnlichkeit nachwiesen. Die skaleninvariante Darstellung der Tropfengrößenverteilungen erlaubt unabhängig von der Größe des Sauterdurchmessers einen Vergleich hinsichtlich der Art der Verteilung.

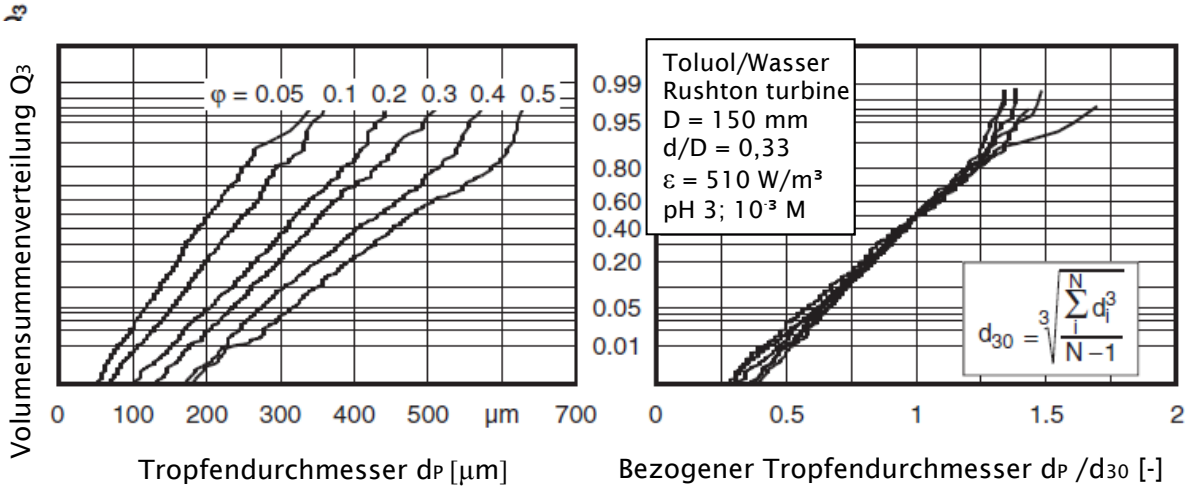


Abb. 6: Volumensummenverteilung Q_3 und bezogener Tropfendurchmesser [Kraume et al. 2004]

2.3.2 Einflussfaktoren des Stoffsystems auf TGV

Es gibt verschiedene Parameter des Stoffsystems - wie z.B. der Stoffübergang [Saboni et al. 1999; Mackay und Mason 1963], der pH-Wert [Gäbler 2007], die Zugabe von Elektrolyten [Ritter 2002; Maaß et al. 2007] oder Tensiden - die einen Einfluss auf die Tropfengrößenverteilungen haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben dem Einfluss des Dispersphasenanteils vor allem Fokus auf den Einfluss des pH-Werts und der Ionenstärke gelegt. Lange Zeit wurden diese Einflussparameter nicht genügend berücksichtigt, was zu Schwierigkeiten in der Vergleichbarkeit von experimentellen Daten führt [Tobin & Ramkrishna 1992, Kraume et al. 2004, Gäbler et al. 2006].

Um die Vorgänge dieser beiden Einflussgrößen zu beschreiben und zu verstehen, wird an dieser Stelle das elektrische Potential eingeführt. Das elektrische Potential beschreibt die Fähigkeit eines von einer Ladung hervorgerufenen Feldes, Kraft auf andere Ladungen auszuüben. In Abb. 7 ist der Verlauf des elektrischen Potentials über den Abstand zur Tropfenoberfläche abgebildet. Das Potential fällt stetig vom Maximalpotential ψ_i, welches zwischen der inneren und äußeren Helmholtzschicht erreicht wird, nach außen bis auf Null (Grenze der diffusen Schicht). Die innere und äußere Helmholtzschicht werden als Sternschicht zusammengefasst. Vom Maximalpotential ψ_i fällt das Potential bis zur Oberfläche des Tropfens auf das dort vorhanden Oberflächenpotential ψ_0.

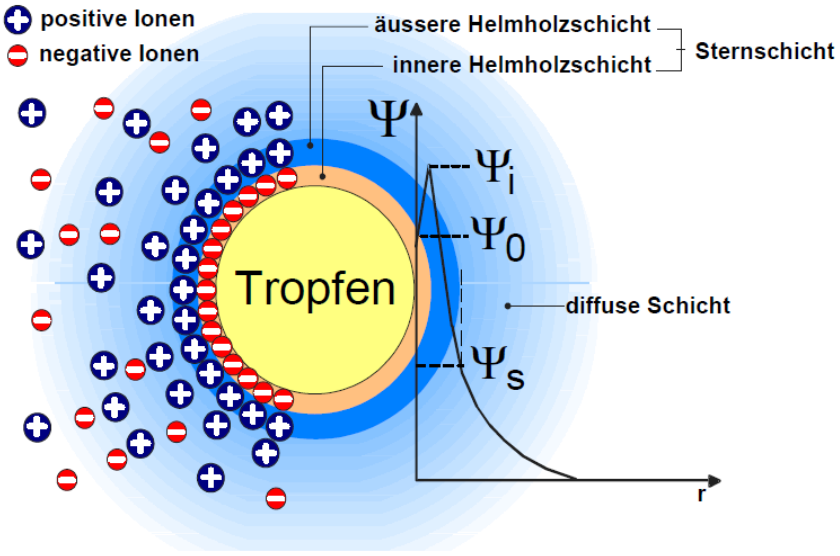


Abb. 7: Umhüllung eines Tropfens mit Ionen, elektrisches Potential [Maaß et al. 2007]

Eine vielfach benutzte Vereinfachung ist es, anstelle des Oberflächenpotentials das messtechnisch erfassbare Zeta-Potential zu verwenden. Das Zeta-Potential ψ_S ist das Potential an der Außengrenze der äußeren Helmholtzschicht. Je negativer das Zeta-Potential der Tropfen ist, desto stärker sind die elektrostatischen, abstoßenden Kräfte zwischen zwei Tropfen, und desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit für Koaleszenz [Maaß et al. 2007].

2.3.2.1 Einfluss des pH-Werts

Auch wenn keine zusätzlichen Elektrolyte im System vorhanden sind, enthält die flüssige Phase durch die Autodissoziation von Wasser Ionen.:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+-Ionen-Konzentration. Bei einem pH Wert von 7 ist die Konzentration von H_3O^+-Ionen und OH^--Ionen gleich.

Für das Verständnis des Einflusses des pH-Wertes in gerührten Systemen auf das Koaleszenzverhalten von Tropfen ist die Anlagerung von im System vorhandenen Ionen an der Phasengrenzfläche von organischen Tropfen von entscheidender Bedeutung. Die Tropfen werden von positiven und negativen Ionen aus der wässrigen Phase umhüllt (s. Abb. 7). Die hieraus entstehende Oberflächenladung führt zu elektrostatischen abstoßenden Kräften zwischen derartig geladenen Tropfen.

In Wasser-Öl-Dispersionen werden insbesondere OH^--Ionen an der Oberfläche adsorbiert. Eine Erhöhung des pH-Werts erhöht die Adsorption von OH^--Ionen und die Tropfenladung steigt [Marinova et al. 1996]. In experimentellen Untersuchungen von Gäbler (2007) wurde der Einfluss des pH-Werts für eine Toluol-Wasser-Dispersion untersucht: Es ergaben sich keine signifikanten Änderungen in der

Tropfengrößenverteilung für pH-Werte zwischen 1 und 11. Bei einen pH-Wert von 13 kommt es zu einer Koaleszenzhemmung des Systems: Die Anzahl von kleineren Tropfen steigt (die TGV verschiebt sich sprunghaft in Richtung kleinerer Tropfen), der absolute Sauterdurchmesser d_{32} sinkt und das transiente Verhalten der TGV wird verändert. Die Einstellung des Gleichgewichts dauert länger [Gäbler 2007]. Das Zetapotential (s. Abb. 8) und die Grenzflächenspannung sind bei einem pH-Wert von 13 betragsmäßig sehr viel kleiner, womit sich der Sprung plausibel erklären lässt [Maaß et al. 2007].

2.3.2.2 Einfluss der Ionenstärke

Die **Ionenstärke** I ist ein Maß für alle im System vorhandenen Ionen. Sie ist als die Funktion der Ionenwertigkeit z_i und der Ionenkonzentration c_i definiert.

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i \tag{2.10}$$

Während der Einfluss des pH-Wertes durch Arbeiten am Fachgebiet Verfahrenstechnik gut untersucht ist, ist der Einfluss der Ionenstärke noch nicht abschließend geklärt. Es zeigt sich eine ähnliche Tendenz wie beim Einfluss des pH-Werts: Die TGV verschieben sich bei der Zugabe von Elektrolyten in Richtung kleinerer Tropfen. Im Gegensatz zum Einfluss des pH-Werts ist der Übergang bei der Erhöhung der Salzkonzentration kontinuierlich. Das Zetapotential (s. Abb. 8) und die Grenzflächenspannung bleiben unverändert, wobei für das Zetapotential im Bereich um pH 7 keine Werte vorliegen [Maaß et al. 2007].

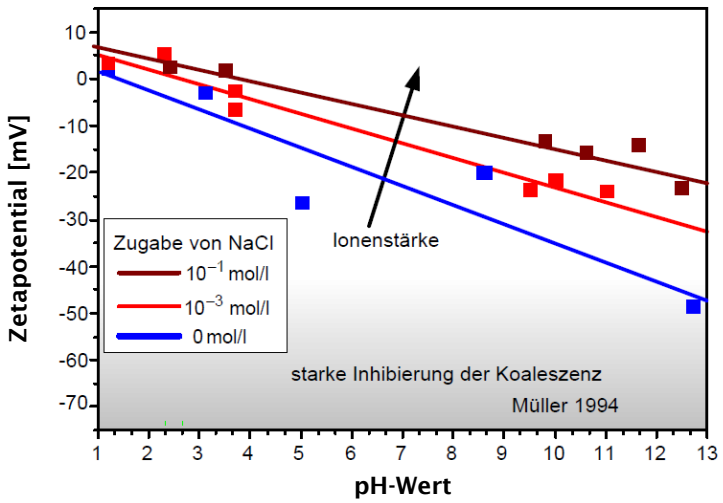


Abb. 8: Gemessene Zetapotentiale als Funktion des pH-Werts und der zugesetzten Ionenstärke (System Toluol/Wasser)[Maaß et al. 2007]

Neben dem pH-Wert und der Ionenstärke ist die Art der Ionen, ihre Größe und Ladungsverteilung von großer Bedeutung für das Verhalten der TGV [Ritter 2002].

2.4 Vorhersage von Tropfengrößenverteilungen mittels Weber-Korrelationen

Der Ansatz zur Vorhersage von Tropfengrößen erfolgt entweder mithilfe der mathematischen Modellierung über eine sog. Populationsbilanz oder über Korrelationsgleichungen mit experimentell bestimmten Parametern. Auf die Theorie der Populationsbilanzen wird hier nicht näher eingegangen.

In der Literatur existiert eine Vielzahl von halbempirischen Korrelationsgleichungen. Es wird zumeist das Modell der Tropfen-Wirbel-Kollision nach Shinnar (1961) angenommen, das in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, um den Sauterdurchmesser in gerührten Flüssig/flüssig-Dispersionen zu berechnen.

Zerfa & Brooks (1995) folgend stellen sich die Zusammenhänge wie folgt dar: Der Durchmesser des maximal stabilen Tropfens $d_{P,max}$ wird durch den Tropfen definiert, dessen Phasengrenzflächenspannung den äußeren, durch den Rührer verursachten Kräften gerade noch widerstehen kann. Es wird angenommen, dass die Kräfte der Phasengrenzflächenenergie E_γ und der turbulenten kinetischen Energie E_{kin} gleich groß sind. Die kritische Weberzahl mit $\overline{w'^2}$ als mittlere turbulente Schwankungsgeschwindigkeit stellt die Grenze dar, bei der Tropfen gerade noch stabil sind [Hinze 1955]:

$$We_{d,\max} \sim \frac{E_{kin}}{E_\gamma} \sim \frac{\rho_c \cdot \overline{w'^2} d_{P,\max}}{\gamma} = 1 \tag{2.11}$$

Unter den Annahmen, dass der spezifische Leistungseintrag ε überall im Reaktor gleich ist, homogene, isotrope Turbulenz herrscht sowie unter der Vorraussetzung, dass der Rührerdurchmesser d größer als der Mikromaßstab der Turbulenz λ ist (d >> λ), lässt sich $d_{P,max}$ in Abhängigkeit des Rührerdurchmessers und der Weberzahl (s. Gl. 2.8) darstellen:

$$\frac{d_{P,\max}}{d} = C_1 \left(\frac{N^2 d^3 \rho_c}{\gamma} \right)^{-0,6} = C_1 \cdot We^{-0,6} \tag{2.12}$$

Der Sauterdurchmesser hängt linear mit dem Maximaldurchmesser zusammen [Sprow 1967], so dass sich folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{d_{32}}{d} = C_2 \cdot We^{-0,6} \tag{2.13}$$

Die Konstante C_2 spiegelt die Behältergeometrie und den Rührertyp wieder und muss experimentell bestimmt werden [Zerfa & Brooks 1995]. Der Sauterdurchmesser kann mit dieser Formel für bruchdominierte Systeme bestimmt werden. Um Koaleszenzprozesse einzubeziehen, wird die Konstante in Gl. 2.13 in den meisten veröffentlichten

Publikationen durch einen empirischen Faktor unter der Berücksichtigung des Phasenanteils ersetzt:

$$\frac{d_{32}}{d} = C_4(1 + C_3\varphi)We^{-0,6} \tag{2.14}$$

C_4 hängt vom Rührertyp ab. C_3 hängt von der Koaleszenzneigung des Stoffsystems ab. Nach Pacek (1991) werden für C_3 Werte zwischen 3 und 20 berichtet, wobei leicht koaleszierende Systeme hohe Werte und langsam koaleszierende Systeme niedrigere Werte besitzen. Diese Gleichung berücksichtigt zwar den Dispersphasenanteil, der lineare Zusammenhang kann jedoch für höhere Phasenanteile in Systemen mit schneller Koaleszenz nicht bestätigt werden. Wenn der Phasenanteil konstant gehalten wird, hängt die Gl. 2.14 ausschließlich vom Leistungseintrag pro Masseneinheit ab und berücksichtigt keine weiteren Einflussparameter [Kraume et al. 2004].

Einen umfassenden Überblick über die Vielzahl von durchgeführten Untersuchungen und ermittelten Korrelationen und ihren Konstanten in Hinblick auf Gl. 2.14 gibt Tab. 1 wieder. Die Tabelle fasst die in den Veröffentlichungen von Zerfa & Brooks (1996) und Angle & Hamza (2006) gegebenen Auflistungen von Korrelationen zusammen. In all den Publikationen wurden verschiedene Stoffsysteme sowie zum Teil verschiedene Behältergeometrien benutzt. Auch die benutzen Messmethoden unterscheiden sich stark. Sie reichen von In-situ-Fotografie über Laserbeugung bis hin zur Probenentnahme nach Einkapselung (Stabilisierung) der Tropfen. In der Mehrzahl der Veröffentlichungen werden pH-Wert und Ionenstärke nicht genannt.

In einem anderen Modell leitet Shinnar (1961) eine Gleichung für den minimalen Tropfendurchmesser ab (Gl. 2.15), der aus turbulenten Fluktuationen und Adhäsionskräften resultiert. Hierbei wird der Einfluss der Koaleszenz mitberücksichtigt. Als Exponent der Weberzahl wurde für koaleszendominierte Systeme -0,375 ermittelt [Shinnar 1961].

$$\frac{d_{32}}{d} = C_6 \cdot We^{-0,375} \tag{2.15}$$

Es gibt eine Vielzahl von weiteren halbempirischen Ansätzen zur rechnerischen Bestimmung von d_{32}. Verschiedene Autoren ermittelten verschiedene Exponenten für die Weberzahl zwischen -0,3 und -0,9 [Kipke 1981, Brooks 1979, Laso et al. 1987, Baldyga und Bourne 1993, Nienow et al. 1998].

Tab. 1: Auflistung bekannter Literaturstellen zur Tropfengrößenvorhersage bezüglich des Sauterdurchmessers für den 6-Scheibenblattrührer

Literatur		Korrelation	C_3	C_4	We^{-C_5}	φ	Messtechnik	Bemerkung
Coulaloglou und Tavlarides[1]	1976	$d_{32} = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	4,47	0,081	$We^{-0,6}$	0,025 - 0,15	In situ (Mikrofotografie und Lichttransmission)	(37% Dichlorbenzen+ 63% Kerosin) / Wasser, Kontinuierlicher Rührkessel mit Tropfengenerator am Einlass
Lee und Tasakorn [1]	1979	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	1,81	0,063	$We^{-0,6}$	0,05 - 0,3	Probenentnahme (Photomikrographie)	-
Hong und Lee [1]	1985	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) (D/T)^{-0,75} Fr^{-0,13} We^{-C_5}$	2,316	0,05	$We^{-0,6}$	0,05 - 0,2	In situ (Lichttransmission und Mikrofotografie)	Dimethylsoloxan / Wasser, Dimethylsoloxan / Zuckerlösung, Kerosin / Wasser, Ethylacetat / Wasser
Wang und Calabrese [1][2]	1986b	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 (Vi)^{0,79})^{0,6} We^{-C_5}$ *	0,97	0,053	$We^{-0,6}$	≤0,002	Fotografie (verdünnte Dispersion)	Silikonöl/Wasser (5 Silikonöle mit verschiedenen Viskositäten)
Calabrese et al. [1][3]	1986c	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 (Vi)^{0,84})^{0,6} We^{-C_5}$ *	0,91	0,053	$We^{-0,6}$	≤0,2	Fotografie (verdünnte Dispersion)	Datenvergleich von Calabrese 1986a & b, Chen & Middleman 1967, Sprow 1967, Arai et. al 1977
Borwankar et al. [1]	1986	$d_{32} = C_4 (1 + C_3 \varphi) (□/□c)^{3/5} N^{6/5} d^{4/5}$	4,6	0,053	-	0,05 - 0,25	In situ (Mikrofotografie)	(30% Di- 1,2- chlorethan + 70% Ethylbenzen) / Polymerlösung
Laso et al. [1]	1987	$d_{32}/d = C_4 \varphi^{0,27} (\mu d/\mu c)^{-0,056} We^{-C_5}$	0,118	-	$We^{-0,4}$	0,1	Probenentnahme (Lichtstreuung)	-
Chatzi et al. [1][3]	1989	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	10,97	0,056	$We^{-0,6}$	0,01 - 0,03	Probenentnahme (Fotografie)	Styren / Wasser
Chatzi et al. [1]	1991	$d_{32}/d = C_4 (C_3) We^{-C_5}$	±0,003	0,045	$We^{-0,6}$	0,01	Laserbeugung (Bruch- Prozess)	-
Calderbank [3]	1958	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	9	0,06	$We^{-0,6}$	0,02	In situ (Lichttransmission)	-
Chen und Middleman [2][3]	1967	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	-	0,053	$We^{-0,6}$	0,001 - 0,005	In situ (Fotografie)	Xylen / Wasser
Sprow [3]	1967	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	-	0,0524	$We^{-0,6}$	0,015	Probenentnahme (Coulter counter)	Methylisobutyl + Keton / Wasser mit 1% NaCl
Van Heuven und Beek [2][3]	1971	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	2,5	0,047	$We^{-0,6}$	0,04 - 0,35	Probenentnahme nach Einkapselung der Tropfen	-
Brown und Pitt [2][3]	1972	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	3,14	0,051	$We^{-0,6}$	0,05 - 0,3	In situ (Fotografie)	-
Mlynek und Resnick [3]	1972	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	5,4	0,058	$We^{-0,6}$	0,025 - 0,34	In situ (Fotografie) nach Tropfeneinkapselung	(Tetrachloride+ Isooctane)/Wasser
Godfrey und Grillic [2][3]	1977	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	3,6	0,058	$We^{-0,6}$	0,05 - 0,5	Probenentnahme, unbewährter quadratischer Kessel	-
Lee und Tasakorn [3]	1986	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	5,4	0,184	$We^{-0,6}$	0,0003 - 0,1	ohne Angabe	-
Lagisetty et al. [3]	1986	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	4	0,125	$We^{-0,6}$	0,02	Probenentnahme, Tropfenzählung	-
Zerfa & Brooks	1995	$d_{32}/d = C_4 (1 + C_3 \varphi) We^{-C_5}$	3,1	0,027	$We^{-0,6}$	0,01 - 0,4	Probenentnahme (Fotografie)	Monovinylchlorid / Wasser, 9bar

Auflistung nach:
[1] Zerfa & Brooks 1996
[2] Cull et. al 2002
[3] Angle & Hamza 2006 b

* $Vi = \left[\frac{\rho c}{}\right]^{1/2} \frac{\mu d\, \varepsilon^{1/3}\, d_{p\,max}^{1/3}}{}$

Desnoyer (2003) beschreibt eine Erweiterung der Gl. 2.14 mit zwei von dem Dispersphasenanteil abhängigen Funktionen.

$$\frac{d_{32}}{d} = f(\varphi) We^{-n(\varphi)/2} \tag{2.16}$$

Die Funktion f(φ) ersetzt hierbei den empirischen Faktor $C_4(1+C_3\varphi)$ aus Gl. 2.14. Anstelle des konstanten Exponenten der Weberzahl wird ein vom Dispersphasenanteil abhängiger Drehzahlexponent n(φ) eingeführt, welcher in den Exponenten der Weberzahl in der von Desnoyer (2003) aufgestellten Gl. 2.16 eingeht.

Die Funktion f(φ) und der Drehzahlexponent n(φ) müssen für jedes Stoffsystem experimentell bestimmt werden. Die beiden von Desnoyer (2003) untersuchten Stoffsysteme (ein stark und ein schwach koaleszierendes Stoffsystem) zeigten sowohl für f(□), wie auch für n(φ), eine Abnahme mit steigendem Dispersphasenanteil. Die Funktion f(φ) ersetzt den empirischen Faktor der Gl. 2.14 und stellt somit in der klassischen Interpretation die Koaleszenzphänomene dar. Demnach wäre ein Anstieg von f(φ) mit steigendem Phasenanteil zu erwarten. Da dieser nicht gefunden wurde, ist Desnoyer (2002) folgend die Grenze der auf hohe Dispersphasenanteile „erweiterten Kolmogorov-Hinze-Theorie“ (Gl. 2.14) und der klassischen Interpretationsmöglichkeiten von Dispergierphänomenen erkennbar [Desnoyer 2003].

2.4.1 Einfluss des Dispersphasenanteils auf die Vorhersage

Am Fachgebiet Verfahrenstechnik wurden die Korrelationen ebenfalls auf ihre Gültigkeit hin untersucht. Für kleine Dispersphasenanteile und dadurch bedingt niedrige Koaleszenzraten erweist sich die Proportionalität $d_{32} \sim We^{-0,6}$ als zulässige Annahme (tropfenbruchdominiert). Mit steigenden Phasenanteilen wir der Einfluss der Koaleszenz immer stärker, so dass mit $d_{32} \sim We^{-0,375}$ eine gute Abschätzung erfolgt (koaleszenzdominiert) [Kraume et al. 2004].

In Abb. 9 ist der Exponent der Weberzahl in Abhängigkeit des Dispersphasenanteils für verschiedene Systeme aufgetragen. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Desnoyer (2002) (s.o.), stellt sich der Exponent der Weberzahl als Funktion des Dispersphasenanteils heraus. Für das System Toluol/Wasser wurden Exponenten ermittelt, die außerhalb des theoretisch hergeleiteten bzw. erwarteten Bereichs liegen. Bei einem Phasenanteil von 0,3 strebt der Betrag des Exponenten auf einen Maximalwert zu und sinkt anschließend wieder. Für die anderen untersuchten Systeme (Butylacetat/Wasser, Anisol/Wasser) werden andere Abhängigkeiten vom Dispersphasenanteil festgestellt.

Die Änderung der Exponenten wird einer Änderung der Tropfenbruchprozesse im System zugeschrieben. Der Dämpfungseffekt der Dispersphase auf die Turbulenz der kontinuierlichen Phasen ist nur von nachrangiger Bedeutung [Gäbler et al. 2006].

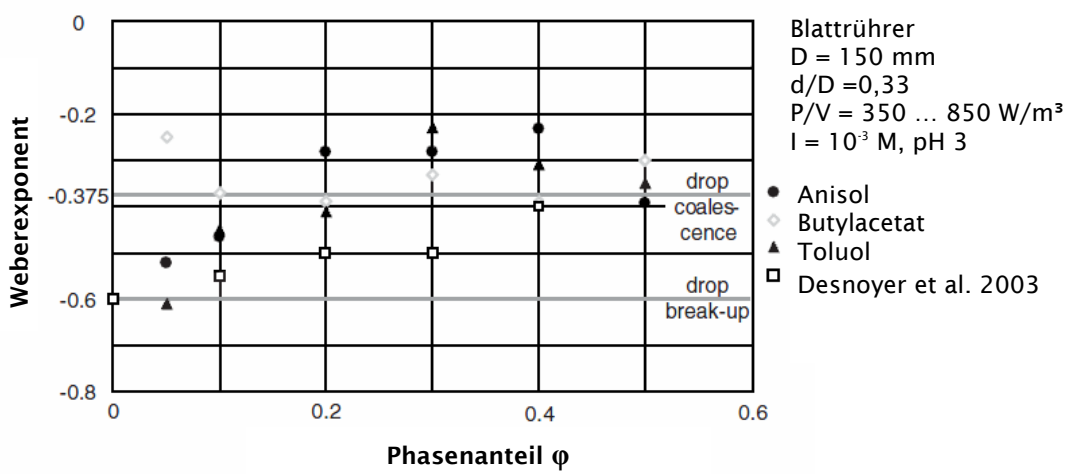


Abb. 9: Exponent der Weberzahl als Funktion des Phasenanteils φ [Kraume et al. 2004]

2.4.2 Einfluss des pH-Werts auf die Vorhersage

Wie in Kapitel 2.3 zuvor beschrieben wurde, können der pH-Wert und die Ionenstärke das Koaleszenzverhalten des Systems signifikant verändern. In Abb. 10 ist die Weberzahl über dem Sauterdurchmesser für pH 3 (gut koaleszierendes System) und pH 13 (koaleszenzgehemmtes System) aufgetragen.

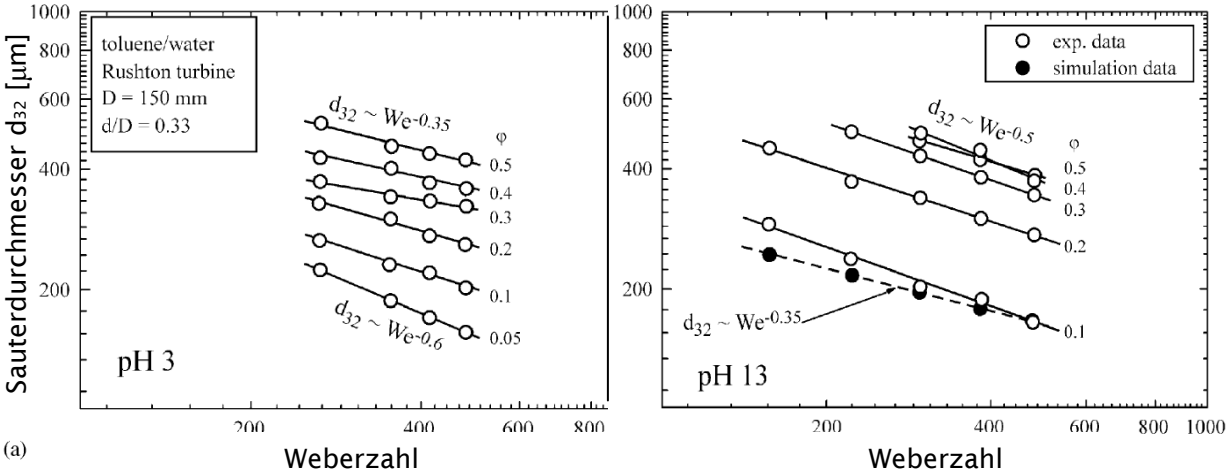


Abb. 10: Exponent der Weberzahl für pH 3 und pH 13 (Toluol / Wasser) [Gäbler et al. 2006]

Während der Exponent der Weberzahl bei pH 3 abhängig vom Phasenanteil schwankt, so ist er im koaleszenzgehemmten und damit tropfenbruchdominierten System nahezu konstant [Gäbler et al. 2006].

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau, das Stoffsystem sowie die Messtechnik beschrieben. Im Anschluss wird die Durchführung der Experimente erläutert.

3.1 Experimenteller Versuchsaufbau

Die Versuche werden in einem geschlossenen Laborrührbehälter durchgeführt, wie er in Abb. 11 skizziert ist. Es handelt sich um einen diskontinuierlich betriebenen Batch-Reaktor mit dem Schlankheitsgrad H/D = 1. Innerhalb des Rührkessels befinden sich vier Edelstahlstromstörer, die an einem Edelstahlring befestigt sind, der wiederum in den Reaktor eingehangen wird. Mittels der Stromstörer wird für eine vollständige Vermischung der Fluide im Reaktor bzw. eine „vollständige Flüssigkeitsbewehrung“ gesorgt.

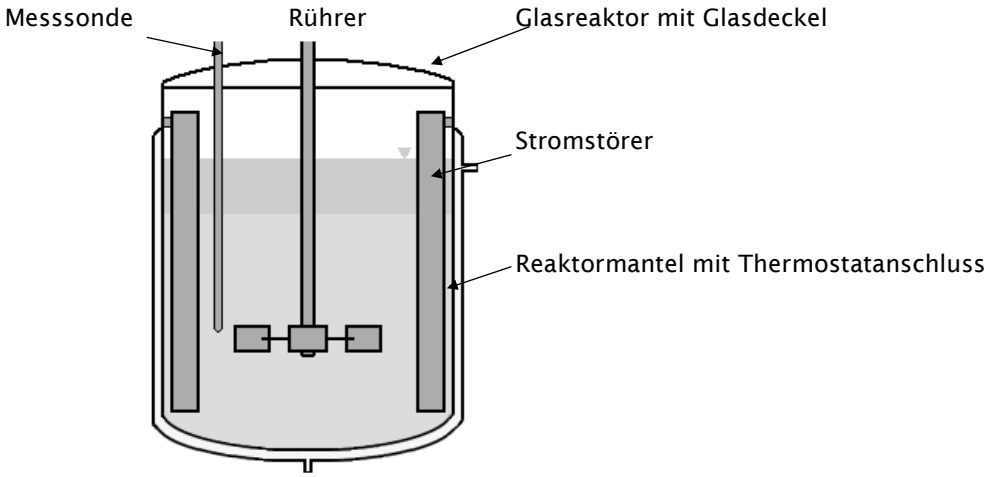


Abb. 11: Skizze zum Versuchsaufbau

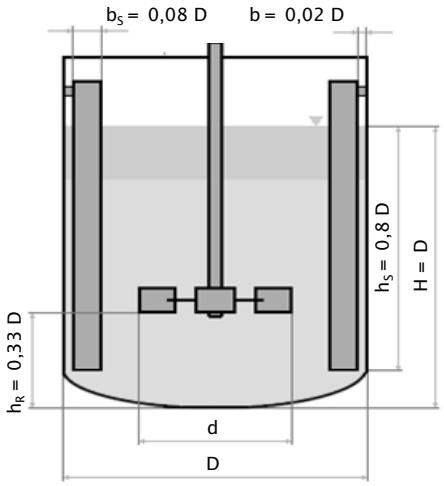
Die Messsonde wird so angebracht, dass sie sich in Höhe des Rührers und zwischen zwei Strömstörern befindet. Sie wird leicht schräg entgegen der Strömungsrichtung fixiert, so dass die vom Rührer entgegenkommenden Tropfen erfasst werden. Der Durchmesser des Endoskops beträgt 7 mm und hat einen vergleichsweise geringen Einfluss auf das Strömungsprofil [Ritter 2002].

Der Reaktor ist mit einem Glasmantel zur Temperierung des Reaktorinhalts umgeben. Als Kühl- bzw. Heizmedium wird entionisiertes Wasser eingesetzt. Mittels eines Thermostats wird dieses auf konstanten 20° C gehalten.

Der Rührbehälter und der eingesetzte Rührer werden in den nachfolgenden Unterkapiteln näher beschrieben.

3.1.1 Rührkessel

Die durchmesserbezogenen Abmessungen des Rührkessels sind in Abb. 12 dargestellt. Es wird auf den Standardrührreaktor mit dem Verhältnis der Höhe des Füllstands zum Innendurchmesser H/D = 1 zurückgegriffen. Der Reaktor ist vollständig aus Glas gefertigt. Bei dem Boden des Batch-Reaktors handelt es sich um einen Klöpperboden.

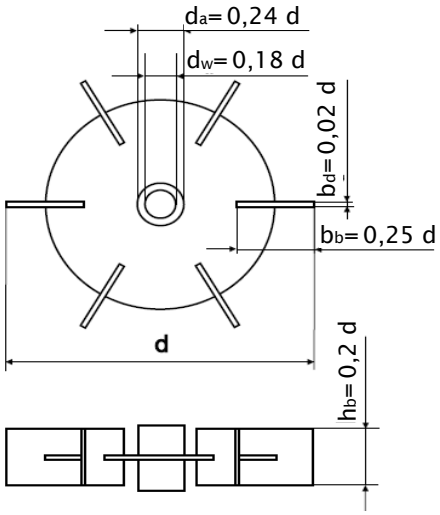


Rührkessel DN 150 mit Klöpperboden		
Durchmesser	D	0,15 m
Höhe	H	0,15 m
Verhältnis	H / D	1
Verhältnis	d / D	0,33
Volumen	V	2,58 l

Abb. 12: Geometrische Abmessungen des Rührkessels

3.1.2 Rührer

Eine Darstellung des Rührers erfolgt in Abb. 13. Bei dem in den Versuchen eingesetzten Edelstahlrührer handelt es sich um einen symmetrischen, 6-blättrigen Scheibenrührer, der beim Rotieren eine starke radiale Abströmung der Flüssigkeit und hohe Scherkräfte erzeugt.



6- Blatt- Scheibenrührer		
Durchmesser	d	50 mm
Durchmesser	d_a	12 mm
Durchmesser	d_w	8 mm
Durchmesser	d_{Sch}	37,5 mm
Blattdicke	b_d	1 mm
Blattbreite	b_b	12,5 mm
Höhe	h_b	10 mm
Ne		3,8

Abb. 13: Geometrische Abmessungen des Rührers

Der Rührer hat einen Durchmesser d von 50 mm (Scheibendurchmesser d_{Sch} = 0,75·d) und wird nach Vorgabe der Abstandshöhe h_R von 50 mm (s. Abb. 12) zentrisch in den

Rührbehälter eingesetzt. Das Durchmesserverhältnis von Rührer zum Reaktor d/D beträgt 0,33. Der Rührer hat eine Newtonzahl von 3,8.

3.2 Stoffsystem

Für die experimentellen Untersuchungen wird als kontinuierliche Phase Wasser eingesetzt, während Toluol als Dispersphase im Wasser verteilt wird. Toluol/Wasser ist ein nichtreaktiven Standardtestsystem der EFCE (European Federation of Chemical Engineering) und hat sich in der Vergangenheit als chemisch stabiles Modellstoffsystem bewährt, das vergleichbare physikalische Eigenschaften für eine Vielzahl von industriell eingesetzten Stoffsystemen aufweist [Gäbler 2007]. Der Dispersphasen- bzw. Volumenanteil φ liegt zwischen 5 und 40 %. Toluol ist ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe der Alkylbenzole und hat die Summenformel $C_6H_5CH_3$. Die für eine Temperatur von 20°C geltenden Stoffeigenschaften der verwendeten Stoffe sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Stoffdaten für Toluol und Wasser [Kraume et al. 2004, Maaß et al. 2007]

Stoffwert [Einheit]	**Dichte ρ [kg/m³]**	**dynamische Viskosität η [10^{-3} Pas]**	**kinematische Viskosität ν [10^{-6} m²/s]**	**Grenzflächenspannung γ [Nm]**
Wasser	998,2	1,002	1,004	0,035
Toluol	870	0,6	0,690	

Das Stoffsystem wird mit Hilfe einer Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Es werden Versuche ohne weitere Ionenzugabe und mit Zugabe von Kaliumchlorid ($I_{(KCl)}$ =0,1mol/l) durchgeführt.

3.3 Messtechnik

Damit der Einfluss von Stoff- und Betriebsparametern auf sich einstellende Tropfengrößen untersucht werden kann, müssen die Tropfengrößenverteilungen messtechnisch erfasst werden. Eine Methode zur Messung und Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen ist die In-situ-Endoskop-Messtechnik (s. Abb. 14).

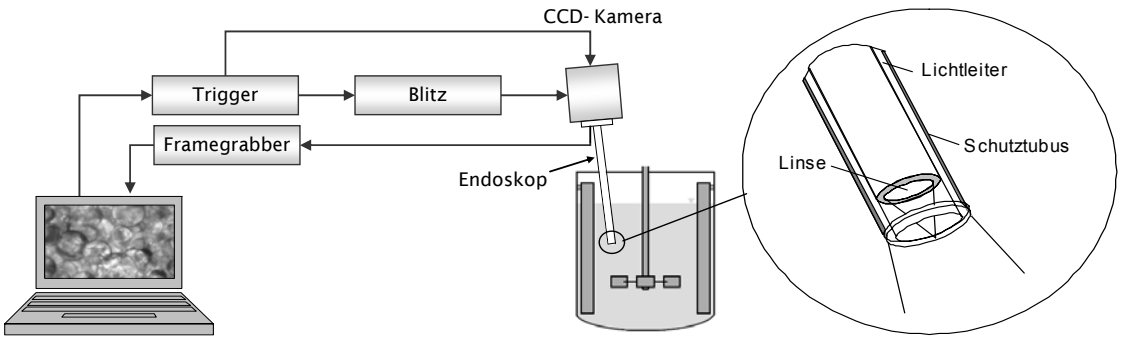


Abb. 14: Technischer Aufbau der Messtechnik und Endoskopsonde [Kraume & Ritter 2000]

Die in Abb. 14 skizzierte optische Messtechnik wurde am Fachgebiet Verfahrenstechnik an der Technischen Universität in Berlin etabliert [Kraume & Ritter 2000]. Das Endoskop ist mit einem Blitz und einer CCD-Kamera verbunden. Zur Synchronisierung der Geräte werden diese über eine Triggerkarte mit einem Computer gesteuert. Die hohe Lichtleistung des Blitzes ermöglicht kurze Belichtungszeiten, bei denen Tropfen mit hoher Eigengeschwindigkeit ohne Bewegungsunschärfe abgebildet werden können. Mit Hilfe einer zugehörigen Software wird die Frequenz der Aufnahmen, der Kontrast und die Helligkeit so wie auch die Anzahl der Fotos eingestellt.

Es werden nach 1, 3, 5, 10, 15, 25, 40 und 60 min Fotoaufnahmen erstellt und automatisch auf dem PC abgespeichert. Dadurch wird der zeitliche Verlauf der Dispergierung bis zur Gleichgewichtseinstellung gut dargestellt. Zu den angegebenen Zeitpunkten werden jeweils 150 Bilder aufgenommen, die im Anschluss manuell ausgewertet werden. In Abb. 15 sind zwei beispielhafte Fotoaufnahmen dargestellt.

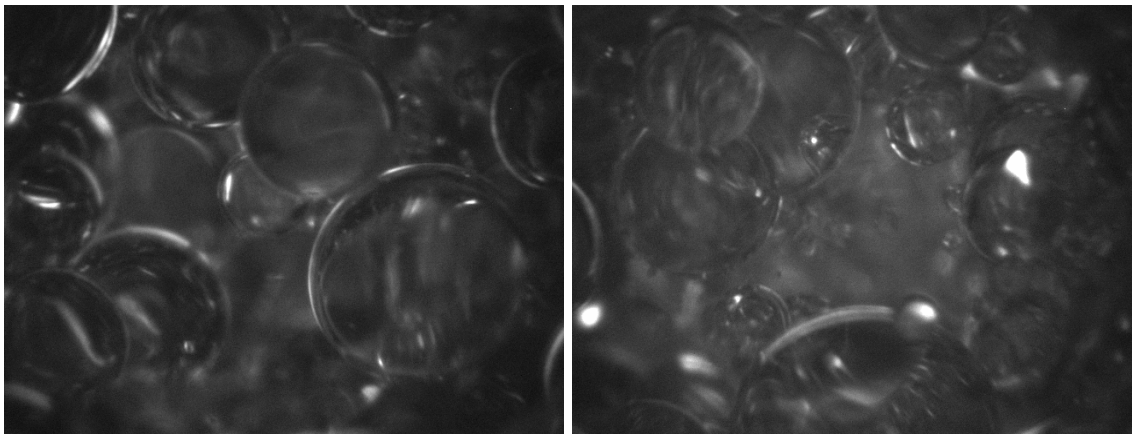


Abb. 15: Typische Fotoaufnahmen bei I=0 mol/l, □=20 %, N=400 (li.) und N=700 (re.)

Zur Auswertung stand das vom Institut entwickelte Programm „Bubble Count“ zur Verfügung, mit dessen Hilfe die Tropfen manuell markiert und erfasst werden (s. Abb. 16).

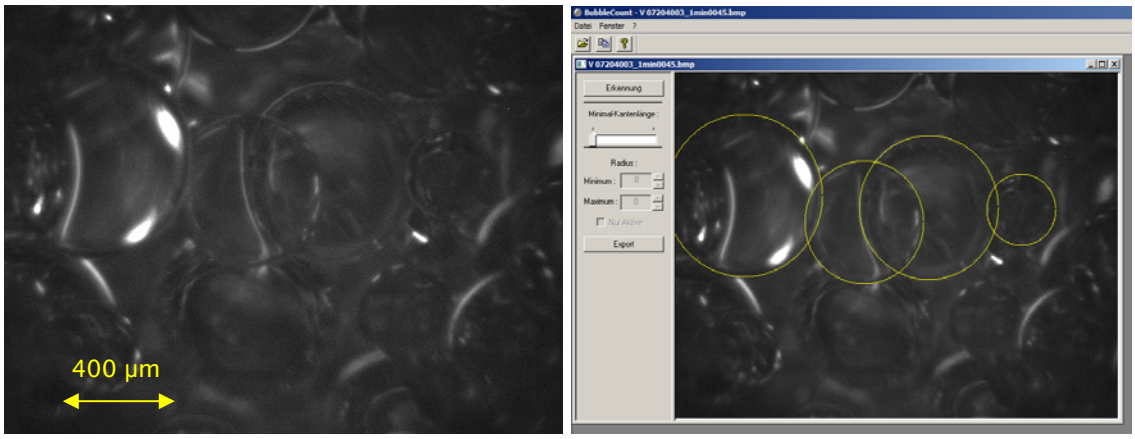


Abb. 16: Tropfenzählung in Bubble Count (I=0,1 mol/l, □= 20 %, N=400, 1 min)

Um genaue Ergebnisse zu erhalten, beträgt die Mindestanzahl auszuzählender Tropfen 250 pro Versuch [Maaß et al. 2009].

Das Programm Bubble Count gibt die gezählten Tropfen in einer Datei im csv-Dateiformat (comma-separated values) aus. Ein Excel-Makro übernimmt neben dem Transfer vom csv- in das xls-Dateiformat die Umrechnung von der Tropfengröße in Pixeln in Tropfengrößen in µm. Hierzu muss der manuell eingestellte Fokus des Endoskops eingetragen werden. Der Fokus gibt an, in welchem Abstand vom Endoskop die scharf gestellte Bildebene liegt.

Eine Software zur automatischen Auswertung wird am Fachgebiet Verfahrenstechnik entwickelt und liefert bereits für bestimmte Stoffsysteme erfolgversprechende Ergebnisse [Maaß et al. 2010].

3.4 Durchführung der experimentellen Versuche

Zur Ergänzung und Überprüfung der vorhandenen Daten wurden Experimente bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Die Drehfrequenzen von 400, 550 und 700 Umdrehungen pro Minute wurden untersucht. Diese wiederum wurden jeweils für einen bestimmten Phasenanteil sowie eine bestimmte Ionenstärke durchgeführt. Der Versuch bei einem Phasenanteil von 40 % und einer Drehfrequenz von N=700 wurde nicht mehr durchgeführt, da der Reaktor technisch defekt war. Eine Übersicht kann **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.** entnommen werden

Tab. 3: Versuchsüberblick bei einem pH Wert von 7

Ionenstärke	**0 mol/l**		**0,1 mol/l**			
Phasenanteil	**10%**	**20%**	**5%**	**10%**	**20%**	**40%**
Drehfrequenz [rpm]	400	400	400	400	400	400
	550	550	550	550	550	550
	700	700	700	700	700	-

Nach einer gründlichen Reinigung des Reaktors und seiner Komponenten wurde zu Beginn eines jeden durchgeführten Versuchs vorbereitend:

1.) entionisiertes Wasser in den Batch-Reaktor gegeben,

2.) der pH-Wert mittels Zugabe von Kaliumhydroxid (KOH) eingestellt,

3.) eine abgewogene Menge an Kaliumchlorid (KCl) hinzugegeben und

4.) abschließend Toluol hinzugefügt.

Die eingesetzten Mengen bzw. Volumina sind in Tab. 4 zusammengefasst. Jeder Versuch mit einer konstanten Drehfrequenz lief 60 Minuten. Im Anschluss wurde gewartet, bis das Toluol vollständig zu einer Phase koalesziert war. Es erfolgt eine Variation der Drehfrequenz und damit des Leistungseintrags. Die sich daraus ergebenden Werte für Weber- und Reynoldszahlen sind in Tab. 5 aufgeführt. Die Daten der in diese

Arbeit einbezogenen Versuche aus dem Arbeitskreis für einen pH-Wert von 7 sind zusätzlich in Tab. 5 zusammengefasst, um einen Gesamtüberblick zu geben.

Tab. 4: Mengenverhältnisse, Zugabe von Kaliumchlorid

Phasen-anteil	Volumen Toluol [l]	Volumen Wasser [l]	Zugabe KCl [g] bei Ionenstärke I = 0,1 mol/l
5%	0,129	2,451	18,27
10%	0,258	2,322	17,31
20%	0,516	2,064	15,39
40%	1,032	1,548	11,54

Tab. 5: Variation der Drehfrequenz und sich ergebende Weber- und Reynoldszahl

Drehfrequenz N [rpm]	Geschwindigkeit w_{tip} [m/s]	Geschwindigkeit w [m/s]	Weberzahl We [-]	Reynolds Re [-]
400	1,05	0,33	158	16603
475 *	1,24	0,40	223	19717
550	1,44	0,46	300	22830
625 *	1,64	0,52	387	25943
700	1,83	0,58	485	29056

* Versuchsreihen aus dem Arbeitskreis für pH 7

4 Resultate und Diskussion

4.1 Aufarbeitung vorhandener experimenteller Daten

Am Fachgebiet Verfahrenstechnik der TU Berlin wurden bereits mehrere Versuche zum Einfluss von Prozess-, Stoff- und geometrischen Parametern auf Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen durchgeführt. Es wurden u.a. Versuche bei einem konstanten Phasenanteil und variierten pH-Werten durchgeführt, um den Einfluss des pH-Werts auf gerührte Dispersionen zu untersuchen [Wegener 2004]. Der Einfluss des Dispersphasenanteils wurde bei einem konstanten pH-Wert von 3 [Ritter 2002] und bei einem stark basischen pH-Wert von 13 untersucht [Wojciak 2005]. Tab. 6 gibt einen Überblick über die bereits durchgeführten Versuche. Die Ergebnisse sind teilweise in Gäbler (2007) und Maaß et al. (2007) weiter veröffentlicht worden. Wesentliche Erkenntnisse aus ihnen wurden bereits in Kap. 2 beschrieben. So kommt es für einen pH-Wert von 13 verglichen mit den anderen pH-Werten zur sprunghaften Koaleszenzhemmung des Systems, während bei einem pH-Wert von 1 bis 11 keine signifikanten Änderungen der Tropfengrößenverteilungen festgestellt werden konnten.

Es wurden weitere Versuche für einen pH Wert von 7 unter Variation der Ionenstärke ($I_{(KCl)}$= 0, 0,001 und 0,1 mol/l) und des Dispersphasenanteils (φ = 5 bis 40 %) durchgeführt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von Kaliumchlorid eingestellt. Aufgrund einer lückenhaften Dokumentation und Unstimmigkeiten in den Ergebnissen von T. Lehmann wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit im Rahmen dieser Arbeit die in Kapitel 3 (Tab. 3) genannten experimentellen Untersuchungen durchgeführt (s. Anlage 1).

Tab. 6: Übersicht über die zusammengetragenen und durchgeführten Versuche

Vesuchsbetreiber / Abkürzung / Ionenstärke / Ionenart	Mirko Wegener MiW NaCl	Malgorzata Wojciak MaW NaCl	Tino Lehmann TL KCl	Franziska Michalski FM KCl	Sandra Vasquez SV -
0 [mol/l]	✖	✖	✓	✓	✓
10^{-3} [mol/l]	✖	✓	✓	✖	✖
10^{-1} [mol/l]	✓	✓	✓	✓	✖
Bemerkung	pH 1- 13, φ 10 % [1]	pH 13, φ 5- 20 % [2]	pH 7, φ 5- 40 % [3]	pH 7, φ 5- 40 % [3]	pH 7, φ 1- 20 % [4]

[1] Diplomarbeit, Daten bereits veröffentlicht [Wegener 2004, Gäbler 2007]
[2] Studienarbeit, Daten bereits veröffentlicht [Wojciak 2005, Gäbler 2007]
[3] unveröffentlicht
[4] Master of Science Thesis, Daten bereits veröffentlicht [Vasquez 2010]

Ein Aufgabenteil der Studienarbeit besteht in der Sammlung und Aufarbeitung der für die Zielsetzung dieser Arbeit wichtigen Daten, in denen der Dispersphasenanteil unter Variation des pH-Wertes, der Ionenstärke und der Drehfrequenz untersucht worden ist. Um die vorhandenen Daten übersichtlich zu organisieren, wurde ein einheitliches Ordnersystem mit standardisierten Dateinamen eingeführt, dass die untersuchten Einfluss-

parameter strukturiert (s. Anlage 2). Die Aufarbeitung der Daten umfasst zum Einen die Zuordnung von Versuchsreihen (Variation des Dispersphasenanteils und der Ionenstärke) zu den digital vorhandenen, unveröffentlichen Daten von T. Lehmann (s. Tab. 6) mithilfe seiner Versuchsprotokolle. Zum Anderen wurden die vorhandenen Ergebnisse einem aktualisierten Fokus des Endoskops angepasst. Es wurde ein Makro geschrieben, welches vorhandene Excel-Dateien mit Tropfendurchmessern in µm wieder in .csv-Dateien mit Tropfendurchmessern in Pixeln umwandelt, um anschließend mit dem in Kap. 3.3 beschriebenen Makro und einem korrigierten Umrechnungsverhältnis aktualisierte Excel-Dateien zu erstellen. Alle vorhandenen Sauterdurchmesser wurden in einer Excel-Tabelle zusammengefasst (s. Anlage 3). Die ermittelten Sauterdurchmesser und Standardabweichung für pH 7 befinden sich in Anlage 4 und 5.

4.2 Einfluss des Dispersphasenanteils auf Tropfengrößenverteilungen

Es hat sich für alle durchgeführten Versuche herausgestellt, dass mit steigendem Dispersphasenanteil die mittlere Tropfengröße steigt und die Tropfengrößenverteilungen breiter werden, d.h. die Standardabweichung steigt. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 ausführlich dargestellt wurde, nimmt mit steigendem Phasenanteil die Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen den Tropfen zu, was zu vermehrten Koaleszenzereignissen führt. Die Wahrscheinlichkeit für Tropfen-Wirbel-Kollisionen steigt nicht in dem gleichen Maße an. Dies führt zu einer Verschiebung des Koaleszenz-Tropfenbruch-Gleichgewichts in Richtung der Koaleszenzereignisse und damit zu größeren Tropfendurchmessern.

In den folgenden Unterkapiteln wird der Einfluss des Dispersphasenanteils auf TGV unter der Einbeziehung ausgewählter Einflussparameters (pH-Wert, Ionenstärke, Ionenart und Leistungseintrag) betrachtet.

4.2.1 Einfluss des pH-Werts

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für einem pH-Wert von 7 bei einer konstanten Ionenstärke $I_{(KCl)}$ = 0,1 mol/l Versuche für die Dispersphasenanteile 5 %, 10 %, 20 % und 40 % durchgeführt. Die zur quantitativen Beschreibung einer TGV wichtigen Größen sind der Sauterdurchmesser und die Standardabweichung.

Der ermittelte Sauterdurchmesser in Abhängigkeit des Phasenanteils ist in Abb. 17 dargestellt. Mit steigendem Dispersphasenanteil steigt der Sauterdurchmesser. Der abgebildete Verlauf entspricht qualitativ und quantitativ den Untersuchungen von Kraume et. al (2004) bei einem pH-Wert von 3. Eine Ausnahme bildet der Versuch mit einem Dispersphasenanteil von 5 %: Die Ergebnisse weichen mit zunehmender Drehfrequenz von den erwarteten Werten in Richtung höherer Sauterdurchmesser ab und liegen für die Drehfrequenzen von 550 und 700 rpm über den ermittelten Sauterdurchmessern für einen Dispersphasenanteil von 10 % (Vgl. Abb. 4).

Die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Ergebnisse bestätigten ab einem Dispersphasenanteil von 10% bisherige Untersuchungen, in denen die Variation des pH-Werts von 1 bis 11 keinen signifikanten Einfluss auf Tropfengrößenverteilungen hat [Kraume et al. 2004].

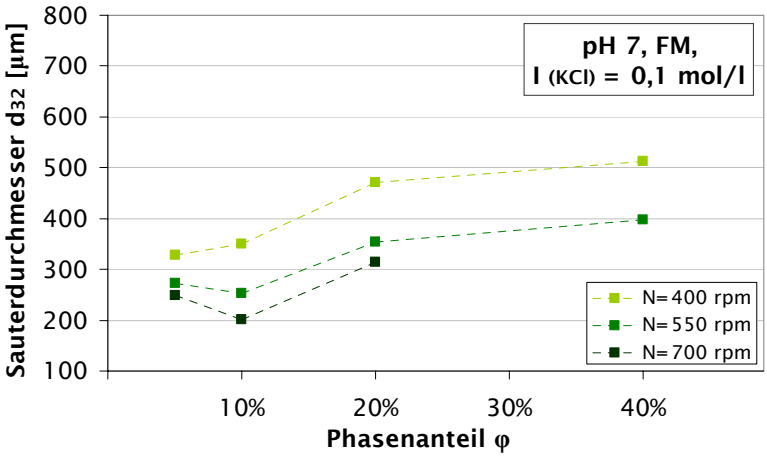


Abb. 17: Sauterdurchmesser d_{32} in Abhängigkeit vom Dispersphasenanteil φ (Versuche FM)

Die stationären Tropfengrößenverteilungen sind exemplarisch für eine Drehzahl von 400 rpm in Abb. 18 im Wahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen. In Tab. 7 werden die zugehörigen Werte dargestellt. Mit wachsendem Phasenanteil nimmt die die Standardabweichung, die ein Maß für die Breite der TGV darstellt, zu. Die auf den Sauterdurchmesser bezogene Standardabweichung ist ab einem Dispersphasenanteil von 10 % konstant. Für den Dispersphasenanteil von 5 % weicht sie um ca. 20 % von den anderen ab. Auch in anderen Untersuchungen weicht bei einem Dispersphasenanteil von 5% die bezogene Standardabweichung unabhängig vom pH-Wert signifikant vom Mittelwert ab [Gäbler 2007].

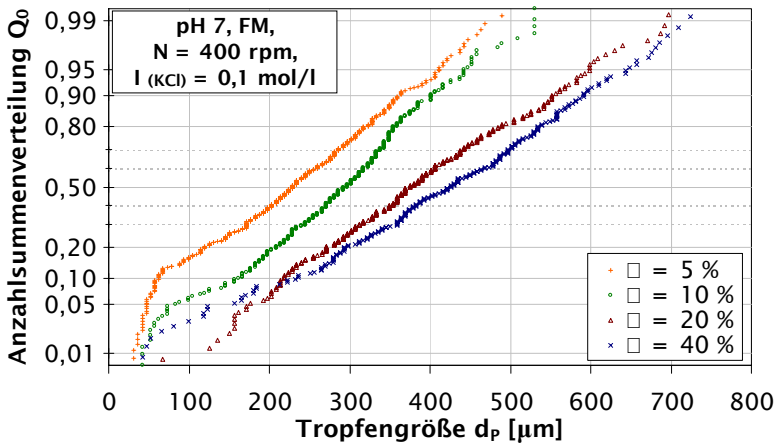


Abb. 18: Stationäre Tropfengrößenverteilung unter Variation des Dispersphasenanteils φ

Der Einfluss des Dispersphasenanteils auf die TGV wird mit steigendem Dispersphasenanteil geringer. Dies ist in Abb. 18 daran ersichtlich, dass die Verteilungen mit höherem Phasenanteil näher zusammen liegen. In Abb. 17 wird die Steigung des Sau-

terdurchmessers mit steigendem Dispersphasenanteil geringer. Eine mögliche Ursache ist die in Kap. 2.3.1 diskutierte Turbulenzdämpfung durch die Dispersphase. Diese Erklärung für den geringer werdenden Einfluss des Dispersphasenanteils auf die TGV mit steigendem Dispersphasenanteil ist unabhängig vom pH-Wert.

Tab. 7: Werte für den Sauterdurchmesser und die Standartabweichung für $I_{(KCl)}$ = 0,1 mol/l, N = 400 rpm

N = 400 rpm, I(KCl) = 0,1 mol/l	Phasenanteil φ			
	5%	10%	20%	40%
Sauterdurchmesser d_{32} [µm]	328	350	471	512
Standartabweichung □ [µm]	113	100	137	144
□ / d_{32} [-]	0,34	0,29	0,29	0,28

Der dargestellte Zusammenhang gilt für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bei Variation der Drehfrequenz mit gleicher Ionenstärke.

Inwiefern sich der pH-Wert von 13 auf den Einfluss des Dispersphasenanteils auswirkt, kann aufgrund der verschiedenen Versuchsmethoden und eingestellten Ionenstärken nicht eindeutig identifiziert werden. (Vgl. Abb. 5).

4.2.2 Einfluss der Ionenstärke

Einfluss auf das transiente Verhalten

Entsprechend den in Kap. 3 beschriebenen Methoden wurden Tropfengrößenverteilungen nach 1, 3, 5, 10, 15, 25, 40 und 60 min aufgenommen. Aus den Veröffentlichungen verschiedener Forschungsgruppen ist bekannt, dass schnell koaleszierende Systeme nach kurzer Zeit einen stationären Zustand erreichen [Kraume et al. 2004].

In Abb. 19 und Abb. 20 ist der Sauterdurchmesser über der Zeit exemplarisch für zwei Phasenanteile bei variierter Drehfrequenz aufgetragen. Unabhängig vom Leistungseintrag stellt sich für alle untersuchten Dispersphasenanteile nach spätestens 3 Minuten ein stationärer Sauterdurchmesser ein.

Während beim Versuch ohne zusätzliche Ionenzugabe der Sauterdurchmesser bereits ab dem ersten Messpunkt (nach einer Minute) stationär ist, wird bei der Zugabe von Kaliumchlorid das transiente Verhalten des Versuchs mit einer Drehfrequenz von 400 rpm bis zum zweiten Messpunkt (bei drei Minuten) verlängert. Die Schwankungen der abgebildeten Messpunkte liegen innerhalb üblicher Abweichungen.

Der stationäre Sauterdurchmesser wird mit steigendem Dispersphasenanteil aufgrund der vermehrten Koaleszenzereignisse schneller erreicht. Der Einfluss der Ionenstärke auf das transiente Verhalten ist bei höheren Phasenanteilen $\varphi \geq 20\,\%$ mit dem ersten Messpunkt nicht mehr erkennbar.

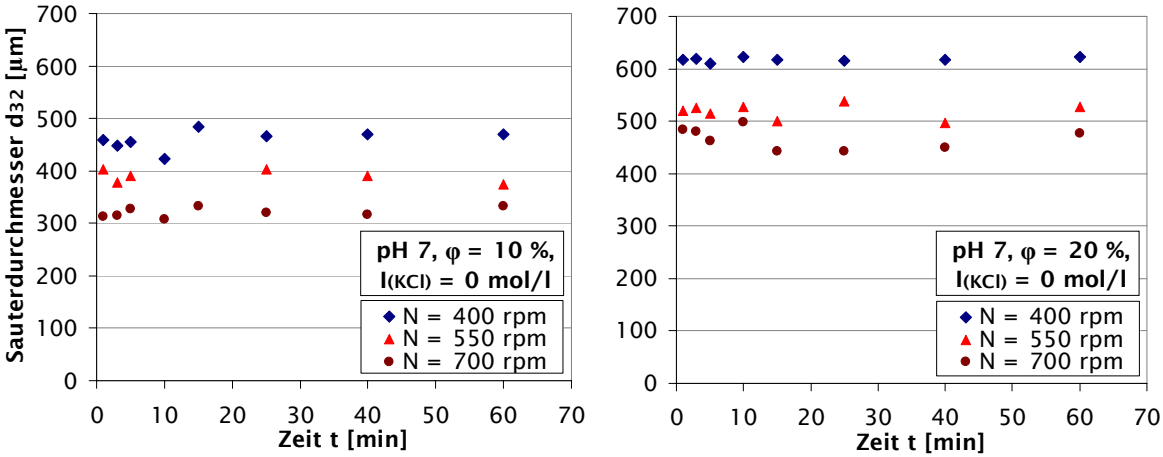


Abb. 19: Sauterdurchmesser d_{32} über der Zeit, pH 7, I = 0 mol/l, φ = 10 % (li.) und 20% (re.)

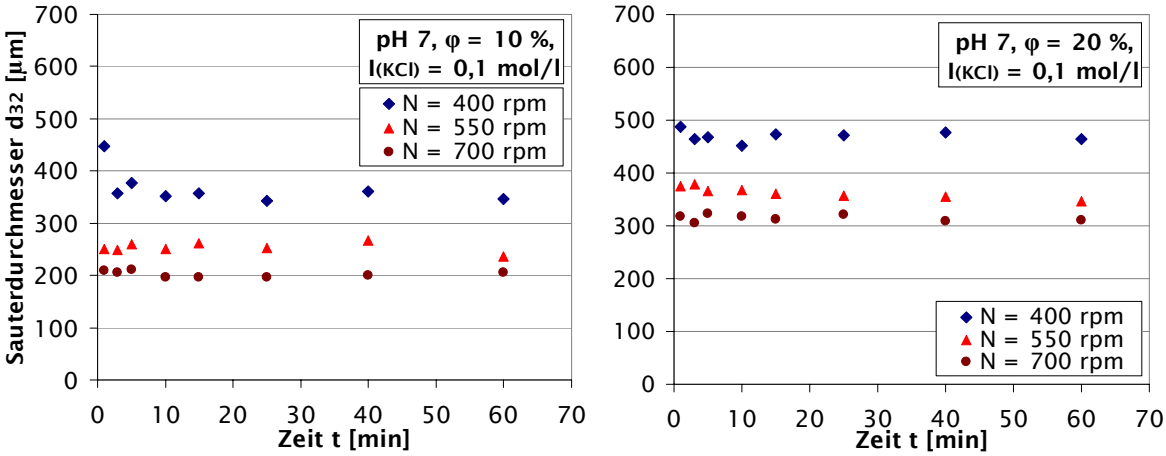


Abb. 20: Sauterdurchmesser d_{32} über der Zeit, pH 7, I = 10^{-1} mol/l, φ = 10 % (li.) und 20% (re.)

Im stationären Zustand existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Koaleszenz- und Zerfallsvorgängen. Bis zum Einstellen des Gleichgewichts ist bei Ionenzugabe etwas mehr Zeit erforderlich, da die Zerfallsrate die Koaleszenzrate geringfügig dominiert. Mit einem kleiner werdenden Tropfendurchmesser stellt sich jedoch wieder ein Gleichgewicht ein. Als mögliche Ursache für den verlängerten transienten Verlauf ist eine Koaleszenzhemmung durch die eingestellte Ionenstärke von I = 0,1 mol/l in Betracht zu ziehen. In Untersuchungen im koaleszenzgehemmten System bei pH 13 hat sich herausgestellt, dass der Zeitbedarf zur Einstellung des stationären Zustands auf 10 Minuten verlängert ist [Gäbler 2007].

Ein stationärer Zustand der TGV setzt voraus, dass sich der Sauterdurchmesser und die Standardabweichung nicht mehr signifikant ändern. In Abb. 21 sind exemplarisch die transienten TGV für zwei Ionenstärken bei einem konstantem pH-Wert von 7 im Wahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen. Die Verteilungen bestätigen die Interpretation der zeitabhängigen Sauterdurchmesser, dass sich ab der ersten gemessenen TGV in den Versuchen ohne Ionenzugabe ein stationärer Zustand eingestellt hat. Bei Ionenzugabe und einer niedrigen Drehfrequenz von 400 rpm ist nur die erste TGV nach 1 Minute

noch nicht stationär. Der stationäre Zustand wird ab dem zweiten Messpunkt bei 3 Minuten erreicht.

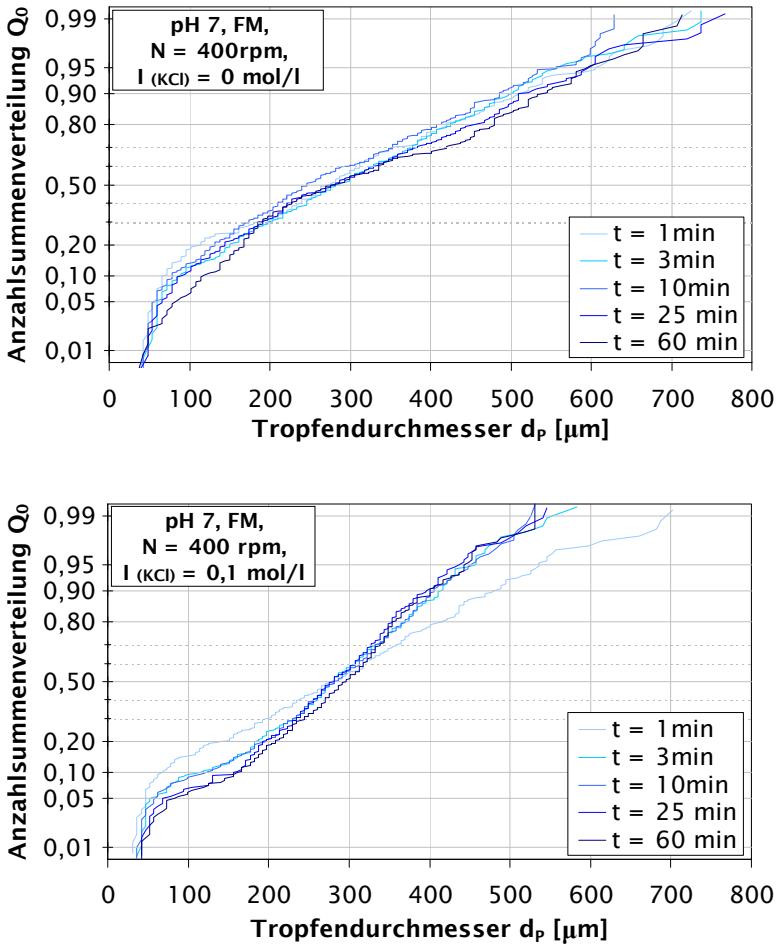


Abb. 21: Transiente Tropfengrößenverteilung unter Variation der Ionenstärke

Es wurden Versuche für einen pH-Wert von 7 und I = 0,001 mol/l durchgeführt. Hierfür liegen keine zeitabhängigen Messpunkte, sondern nur Daten für 40 und 60 Minuten vor.

Insgesamt ist festzustellen, dass eine Ionenstärke von $I_{(KCl)}$ = 0,1mol/l bei einer Drehfrequenz von 400 rpm die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands bis zu 3 Minuten verlängern, die aber durch die Erhöhung des Dispersphasenanteils wieder verkürzt wird. Decken sich mit gäbler ph3

Einfluss auf stationäre Tropfengrößenverteilungen

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit für einen pH-Wert von 7 zwei verschiedene Ionenstärken untersucht (I = 0 und 10^{-1} mol/l). Die stationären Tropfengrößenverteilungen unter Variation der Ionenstärke für φ = 10 % und 20 % sind exemplarisch in Abb. 22 dargestellt.

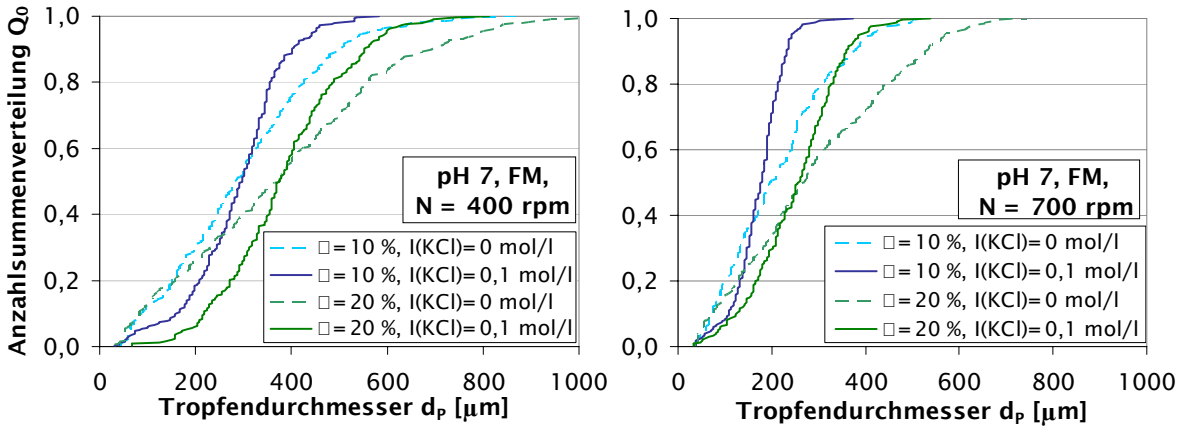


Abb. 22: Stationäre Tropfenverteilungen für φ = 10% (li.) und 20% (re.) bei N =400 und 700 rpm

In Systemen mit Ionenzusatz sind die TGV enger als in den Stoffsystemen ohne Ionen. Im Bereich kleiner Tropfengrößen von < 300 µm (□ = 10 %, N = 400 rpm) bzw. < 400 µm (□ = 20 %, N= 400 rpm) liegen die Kurvenverläufe im System ohne Ionenzusatz über den Kurven des Systems mit Ionenzugabe. Es gibt in allen durchgeführten Versuchen bei Ionenzugabe von KCl weniger kleine und auch weniger große Tropfen. Die Standardabweichung wird bei Ionenzugabe kleiner und die Sauterdurchmesser sinken in allen Versuchen (s. Anlage 4 und 5).

Der Effekt sich kreuzender Verteilungskurven kann zum Einen mit einer Koaleszenzhemmung von großen Tropfen bei Ionenzugabe erklärt werden. Zum Anderen könnte der Tropfenbruch von kleineren Tropfen durch die Ionen gehemmt sein. Bisher wurde in der Literatur der Einfluss von Ionenstärken auf den Tropfenbruch nicht betrachtet (bzw. sogar ausgeschlossen), sondern nur der Einfluss auf das Koaleszenzverhalten. Mit steigendem Phasenanteil verstärkt sich der Unterschied zwischen den Verteilungen unterschiedlicher Ionenstärken. Mit steigendem Leistungseintrag wird der Effekt abgeschwächt (Abb. 22).

Die Grenzflächenspannung und das Zetapotential zeigen bei Ionenzugabe bis I = 0,1mol/l keine signifikante Änderungen (s. Kap 2.3.2.2). Aus Abb. 3 kann abgeleitet werden, dass eine durch Elektrolytzugabe gestiegene Ionenstärke den Einfluss des pH-Wertes bzw. der OH^--Ionen auf das Zetapotential senkt.

In die experimentellen Untersuchungen von T. Lehmann wurde zusätzlich die Ionenstärke $I_{(KCl)} = 10^{-3}$ mol/l einbezogen. Um die Auswirkung der Ionenstärke auf den Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Sauterdurchmesser einschätzen zu können, wurden für die Sauterdurchmesser die drei Ionenstärken (I = 0 mol/l, I = 0,001 mol/l , I = 0,1 mol/l) über dem Dispersphasenanteil aufgetragen (s. Abb. 23). Die Sauterdurchmesser sind für eine Ionenstärke von $I_{(KCl)}$ = 0 mol/l für einen Dispersphasenanteil von 30 % unplausibel hoch. Die Steigung wird im Gegensatz zu anderen Untersuchungen mit steigendem Phasenanteil größer. Für eine Ionenstärke von $I_{(KCl)}$ = 0,1 mol/l sind die Sauterdurchmesser der Versuche mit einem Phasenanteil von 30 % ebenfalls zu

hoch. Es zeigt sich hier im Gegensatz zu vorherigen und eigenen Untersuchungen eine konstante Steigung (Vgl. Abb. 17). Für $I_{(KCl)}$ = 0,001 mol/l ergibt sich ein plausibler Verlauf der Sauterdurchmesser über dem Dispersphasenanteil bis 30 %. Für einen Dispersphasenanteil von 40% sind die Sauterdurchmesser unplausibel hoch. Die Daten der Messreihen wurden anhand von Versuchsprotokollen zusammengestellt.

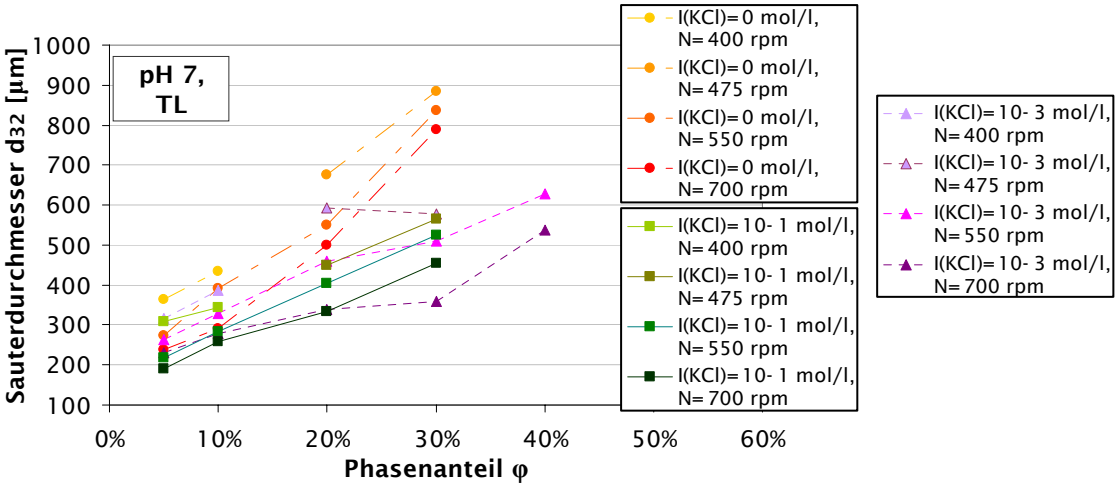


Abb. 23: Sauterdurchmesser d_{32} in Abhängigkeit vom Dispersphasenanteil φ (Versuche TL

Obwohl die Versuche von T. Lehmann anderen Daten widersprechen und ab höheren Phasenanteilen Unplausibilitäten aufweisen (s. auch Anlage 3) kann für variierende Ionenstärken bei jeweils konstantem Dispersphasenanteil ein Trend abgeleitet werden. Die stationären TGV für $I_{(KCl)}$ = 0 mol/l und $I_{(KCl)}$ = 0,1 mol/l mit φ = 10 % und φ = 20 % wurden im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf die Form der TGV und der Lage zueinander bestätigt (s. Abb. 24). Der Effekt der sich kreuzenden Kurven von I = 0 mol/l und I = 0,1 mol/l ist bei einem Phasenanteil von 5 % nicht eindeutig erkennbar. Mit steigendem Dispersphasenanteil verstärkt sich der beschriebene Effekt.

Die TGV mit einer Ionenstärke von $I_{(KCl)}=10^{-3}$ mol/l ist signifikant in Richtung kleinerer Tropfengrößen verschoben und zeigt ein koaleszenzgehemmtes Verhalten. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Kraume et al. (2004), der in Absetzversuchen nachgewiesen hat, dass bei kleinen Ionenstärken von < 10^{-4} – 10^{-5} mol/l und pH 7 die Koaleszenz gehemmt ist. Für höhere Ionenstärken wird in den Absetzversuchen von Kraume et al. (2004) wird die Koaleszenz wieder gefördert, dies wird auf eine komprimierte diffuse Ladungsschicht zurückgeführt (Vgl. Abb. 7).

Untersuchungen von anderen Autoren beschreiben das gleiche Phänomen und erklären dies mit elektrostatisch abstoßenden Kräfte zwischen den Tropfen. Diese nehmen langsam mit steigender Ionenstärke bis zum Maximalwert bei $I_{(NaCl)}$ = 10^{-2} mol/l zu und sinken mit weiter steigender Ionenkonzentration relativ schnell ab. [Pfennig 1998]

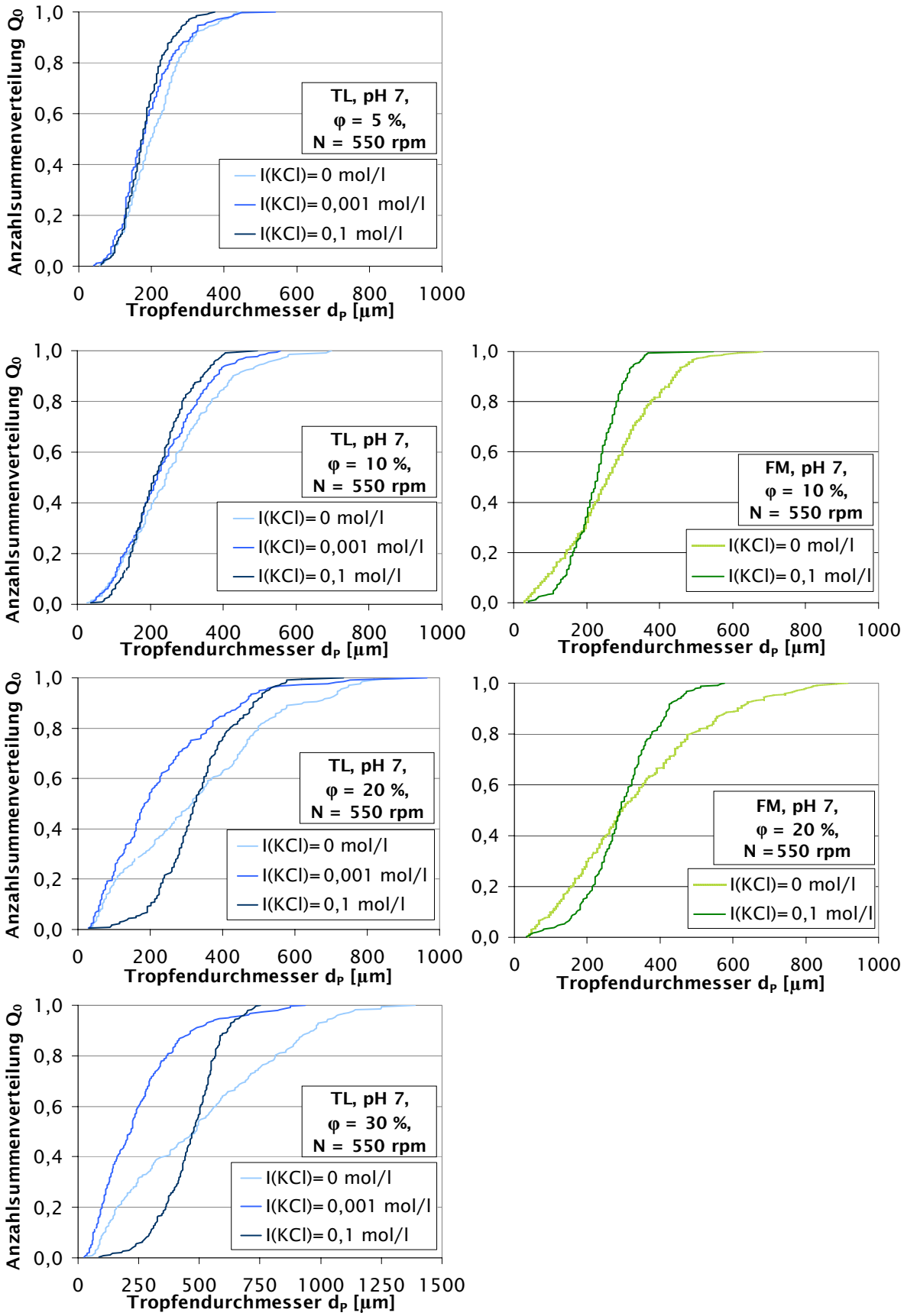


Abb. 24: Stationäre Tropfenverteilungen für verschiedene Phasenanteile φ

Für das System mit keiner bzw. geringer Ionenzugabe von $I_{(KCl)}$ = 0,001 mol/l bleibt die auf den Sauterdurchmesser bezogene Standardabweichung nahezu konstant (Abb. 25, li.). Sie liegt für kleine Dispersphasenanteile ≤ 10 % unterhalb des Mittelwerts. Höhere Phasenanteile liegen über dem Mittelwert. Dies deutet auf ein in Richtung der Koaleszenz verschobenes Gleichgewicht zwischen Tropfenbruch und Koaleszenz hin. Die relative Standardabweichung steigt.

Für die Versuche mit hoher Ionenstärke ist das Verhältnis von Standardabweichung zum Sauterdurchmesser im Vergleich zu den Versuchen mit geringer Ionenstärke deutlich kleiner (Abb. 25, re.), da die Verteilungen enger sind. In Bezug auf einen variierenden Phasenanteil ist jedoch kein Trend festzustellen. Es ist auffällig, dass i.A. Versuche mit einem niedrigen Dispersphasenanteil um etwa 10 % vom berechneten Mittelwert abweichen. Ebenso ist der von T. Lehmann ermittelte Wert für einen Dispersphasenanteil von 30 % unplausibel.

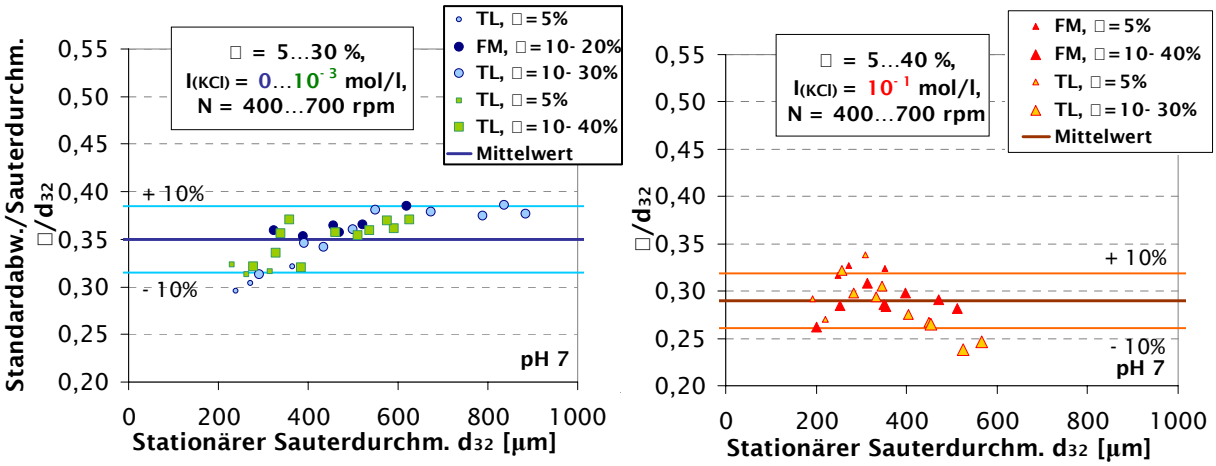


Abb. 25: Auf den Sauterdurchmesser bezogene Standardabweichung über d_{32}

Für eine detailliertere Analyse zur Selbstähnlichkeit wird der Tropfendurchmesser d_p auf den Sauterdurchmesser d_{32} bezogen und die TGV skaleninvariant dargestellt. Die Tropfengrößenverteilungen können unabhängig von der Größe des Sauterdurchmessers verglichen werden. Die Graphen selbstähnlicher Verteilungen fallen bei der Darstellung der Anzahlsummenverteilung Q_0 über d_P/d_{32} zusammen. In Abb. 26 sind die stationären TGV der Versuche mit einer konstanten Drehfrequenz (exemplarisch für N = 400 rpm) dargestellt. Die Verteilungen mit konstanter Ionenstärke für Dispersphasenanteile von $\varphi \geq 10\,\%$ sind wie erwartet selbstähnlich. Die Verteilungen mit unterschiedlicher Ionenstärke sind einander nicht selbstähnlich, was auf ein verändertes Koaleszenz- oder Bruchverhalten hinweist [Gäbler 2007].

Die TGV für Phasenanteile $\varphi \leq 5\,\%$ weichen in allen von verschiedenen Versuchsbetreibern durchgeführten experimentellen Untersuchungen von den anderen Verteilungen ab. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TGV für einen Dispersphasenanteil von $\varphi = 5\,\%$ weichen für $d_P/d_{32} \leq 1$ in Richtung kleinerer bezogener Tropfendurchmesser ab, da die Sauterdurchmesser für diesen Phasenanteil im Vergleich zu den Sauterdurch-

messern anderer Phasenanteile überdurchschnittlich hoch sind. Im untersuchten koaleszenzgehemmten System von Gäbler (2007) bei pH 13 weicht die TGV im genannten Bereich in Richtung größerer bezogener Tropfendurchmesser ab.

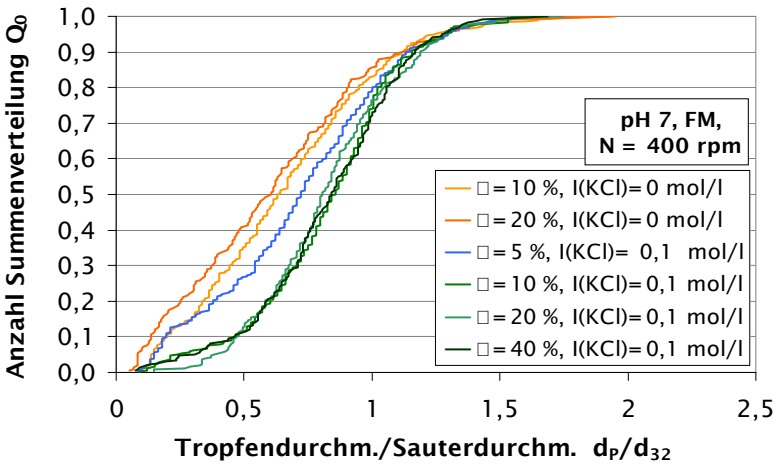


Abb. 26: Untersuchung der Selbstähnlichkeit bei I(KCl)=0 und 0,1 mol/l

Die Art von Tropfengrößenverteilungen wurde bereits in mehreren Arbeiten untersucht (z.B. Ritter (2002), Gäbler (2007)). Eine gute Annäherung an die meisten TGV kann mit normalverteilten oder logarithmisch-normalverteilten (log-normal) Funktionen erreicht werden. In dem von Gäbler (2007) untersuchten System war keine eindeutige Zuordnung zu einem Verteilungstyp möglich. Er hatte für ein koaleszenzgehemmtes System bei pH 13 eine log-normalverteilte Tropfengrößenverteilungsfunktion äquivalent zur Partikelzerkleinerung erwartet, was nicht bestätigt werden konnte. [Gäbler 2007]

In den untersuchten Versuchen bei pH 7 konnte ebenfalls keine eindeutige Zuordnung zu einem Verteilungstyp erfolgen . In den eignen experimentellen Untersuchungen ist die Tendenz zu einer normalverteilten TGV erkennbar. In Abb. 27 ($I_{(KCl)}$ = 0 mol/l) und Abb. 28 ($I_{(KCl)}$ = 0,1 mol/l) zeigen exemplarisch für einen Phasenanteil die Art der Verteilung.

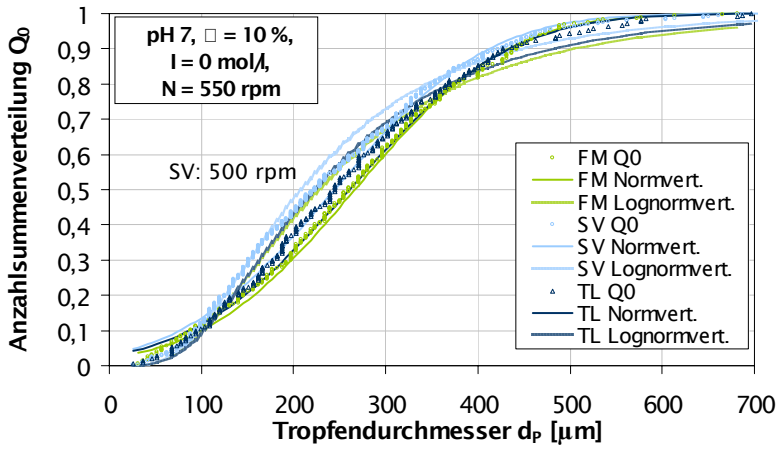


Abb. 27: Art der stationären Tropfengrößenverteilung für I = 0 mol/l

Bei den Versuchen von T. Lehmann liegen die Verteilungen zwischen einer Normal- und einer Log-normalverteilung. Für höhere Phasenanteile ist ein Trend festzustellen: Für $I_{(KCl)}$ = 0,001 mol/l sind die TGV in der Mehrzahl log-normalverteilt, für $I_{(KCl)}$ = 0,1 mol/l sind die TGV normalverteilt.

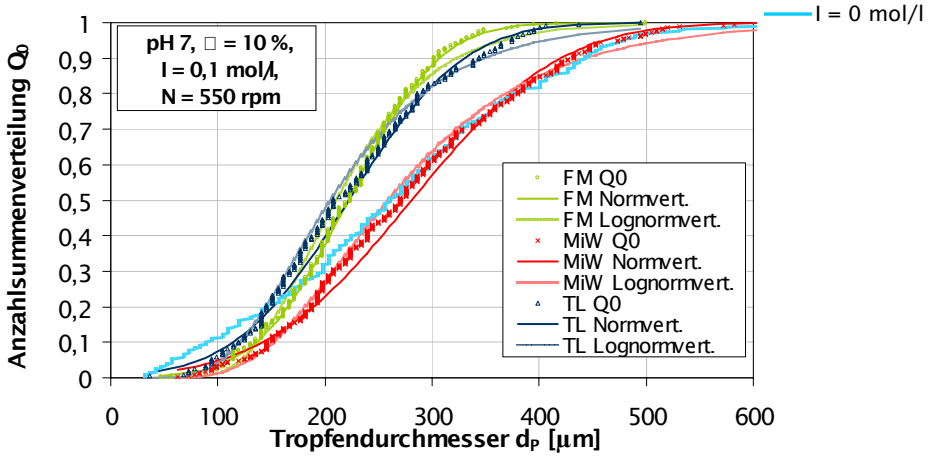


Abb. 28: Art der stationären Tropfengrößenverteilung für I = 0,1 mol/l

4.2.3 Einfluss der Ionenart

Neben der Ionenstärke ist auch die Art der in der kontinuierlichen Phase gelösten Ionen von Bedeutung für die Tropfengrößenverteilung [Ritter 2002]. In Abb. 28 erfolgt ein exemplarischer Vergleich der Daten von M. Wegener, der in seinen Versuchen Natriumchlorid zugegeben hat, mit den Verteilungen von T. Lehmann und der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TGV für eine konstante Drehfrequenz. Es zeigt sich ein signifikanter Unterschied: Die Verteilung aus dem Versuch mit NaCl-Zugabe ist gegenüber den Versuchen mit KCl-Zugabe nach rechts, d.h. in Richtung größerer Tropfengrößen verschoben. Der Wert für Standardabweichung ist abhängig von der Drehfrequenz um 20-50 % erhöht. Der Sauterdurchmesser ist im Mittel um ca. 100 µm größer.

Die Natrium-Ionen haben scheinbar nicht so starke Auswirkungen auf die TGV wie die Kalium-Ionen. Unterschiede in den Verteilungen könnten auf eine subjektive Zählweise der manuellen Auswertung zurückzuführen sein, wobei aus Abb. 27 ersichtlich ist, dass die Auszählung von drei verschiedenen Versuchsbetreibern nahezu identische Ergebnisse liefert. Die Berechnung der Ionenstärke bzw. der zuzugebenden Salzmenge verlief bei den in den Vergleich einbezogenen Versuchsbetreibern in gleicher Weise.

KCl besitzt eine viel größere Molekülmasse und könnte deswegen einen stärkeren Einfluss auf das Flüssig/flüssig-System ausüben (s. Tab. 8).

Tab. 8: Molekülgewicht im System vorhandener Ionen

Ion	Na^+	K^+	Cl^-	H_3O^+	OH^-
Atomgewicht/ Molmasse	22,99	39,1	35,45	18,999	16,99

Die Ionenart hat keinen Einfluss auf die auf den Sauterdurchmesser bezogene Standardabweichung (s. Abb. 29, Vgl. Abb. 25). Die Ionenart für (I = 0,1 mol/l) beeinflusst nicht die Art der Tropfengrößenverteilung, sondern verschiebt nur ihre Lage.

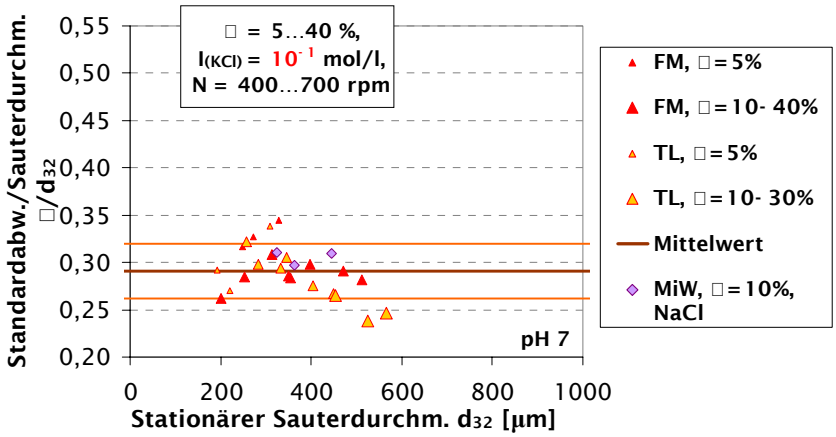


Abb. 29: Bezogene Standardabweichung unter Variation der Ionenart

Ein Vergleich zwischen verschiedenen Ionenarten ist aufgrund der vorhandenen Daten nur für eine Ionenstärke von I = 0,1 mol/l möglich.

Abb. 30 zeigt deutlich den Unterschied im Verhalten vom Einfluss des pH-Werts zum Einfluss der Ionenstärke und -art. Bei einem pH Wert zwischen 1 und 11 finden keine erhebliche Änderung der Tropfengrößenverteilungen statt. Bei einem pH-Wert von 13 ist aufgrund der hohen OH^-Ionenkonzentration und der daraus folgenden Koaleszenzhemmung die Lage der TGV in Richtung kleinerer Tropfen verschoben.

Die unterschiedliche Lage der Verteilungen bei pH 7 und einer Ionenstärke von I = 0 mol/l ist auf den Einfluss der verschiedenen eingesetzten Salze zurückzuführen. Bei einer erhöhten Elektrolytkonzentration ändert sich die Steigung der TGV signifikant in Bezug auf die TGV mit einer Ionenstärke von $I_{(KCl)}$ =0 mol/l. Die beiden Verteilungen kreuzen sich.

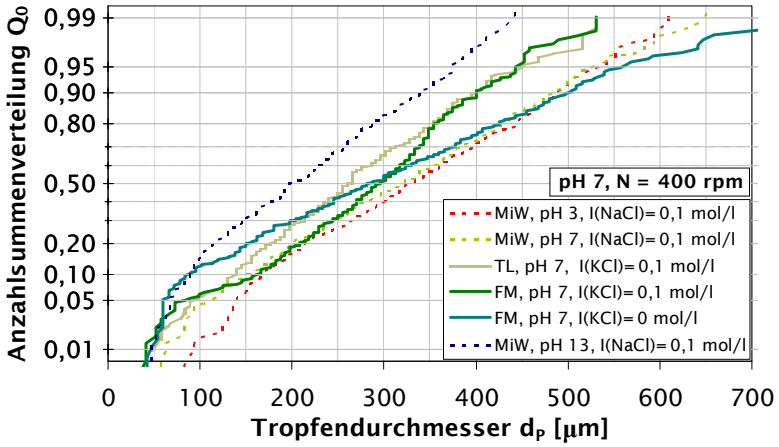


Abb. 30: Einfluss des pH-Wertes, der Ionenstärke und -art auf Tropfengrößenverteilungen

4.2.4 Einfluss des Leistungseintrags

Durch die Erhöhung der Drehfrequenz und dem damit verbundenen erhöhten Leistungseintrag werden die TGV für jeden Dispersphasenanteil zu kleineren Tropfengrößen hin verschoben (Abb. 31).

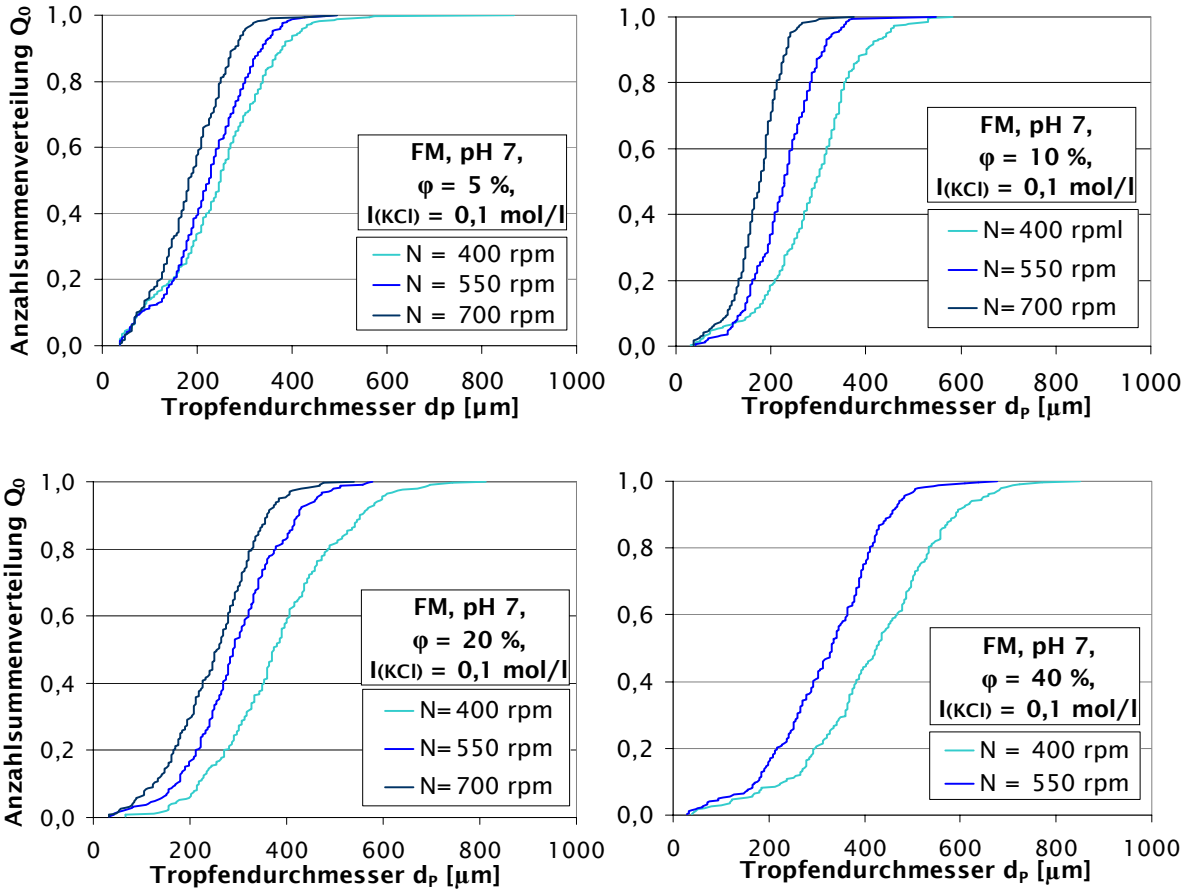


Abb. 31: Stationäre Tropfengrößenverteilung unter Variation der Drehfrequenz

Die Standardabweichung nimmt ab, die Sauterdurchmesser sinken und die TGV bleiben einander selbstähnlich. Die Selbstähnlichkeit für alle im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TGV sind nach Ionenstärke getrennt in Abb. 32 dargestellt. Wie in Kap. 274.2.2 anhand Abb. 26 diskutiert wurde, weichen die TGV der Versuche mit einem Phasenanteil von 5 % von den anderen Verteilungen ab.

Durch den erhöhten Leistungseintrag steigt die mittlere Energiedissipationsrate und die Kolmogorov-Länge sinkt (s. Gl. 2.6 und 2.7). Zusätzlich steigt die Dispergierrate. Mit steigendem Dispersphasenanteil steigt zwar die absolute Differenz zwischen den Sauterdurchmessern verschiedener Drehfrequenzen, das relative Verhältnis bleibt jedoch konstant. Der Phasenanteil verändert nicht die Abhängigkeit der TGV vom Leistungseintrag. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen aus anderen Untersuchungen [Gäbler 2007].

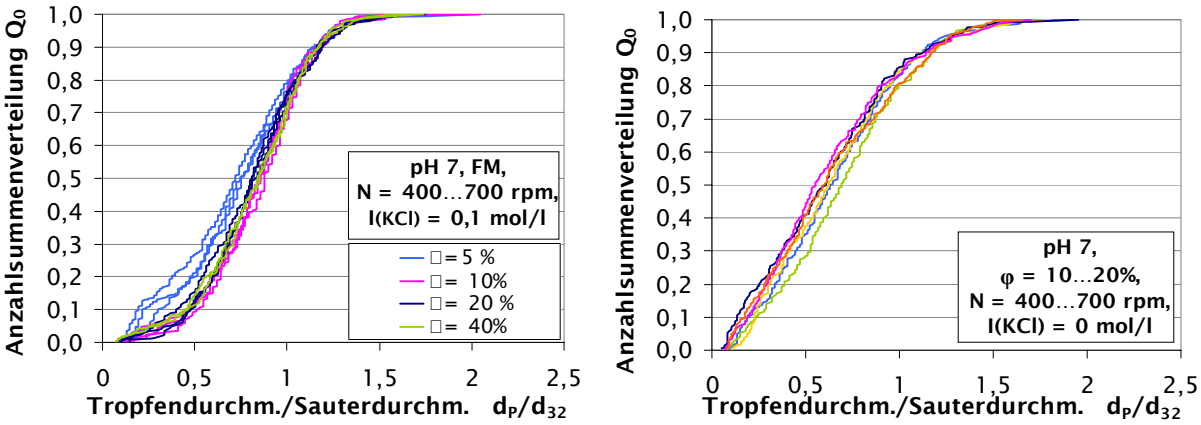


Abb. 32: Selbstähnlichkeit unter Variation der Drehfrequenz

4.3 Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Weberexponenten

Zum Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Weberexponenten der Weberkorrelation gibt es bereits Untersuchungen unter Variation des pH-Wertes (s. Kap. 2.4.2). Aufgrund der Unstimmigkeiten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bei einem Phasenanteil von 5 % und der vorhandenen Versuche von T. Lehmann ab höheren Phasenanteilen ≥ 30 % wird Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Weberexponenten in Zusammenhang mit den verschiedenen untersuchten Ionenstärken analysiert.

In Abb. 33 sind die im Rahmen dieser Arbeit und die von T. Lehmann ermittelten Sauterdurchmesser für einen pH-Wert von 7 als Funktion der Weberzahl aufgetragen. Aus dieser Auftragung werden die Weberexponenten ermittelt und als Funktion des Dispersphasenanteils in Abb. 34 aufgetragen. Abhängig von der Ionenstärke und dem Phasenanteil schwankt der Weberexponent zwischen ca. -0,14 und -0,6. Unter Vernachlässigung unplausibler Ergebnisse ergeben sich Weberexponenten im Bereich von -0,27 bis -0,5. In der Literatur wird über theoretische Ansätze für gut koaleszierende Systeme ein Weberexponent von -0,375 und für koaleszenzgehemmte Systeme von -0,6 hergeleitet (Vgl. Kap. 2.4).

In den durchgeführten Versuchen mit einer Ionenstärke von $I_{(KCl)} = 0$ mol/l und $I_{(KCl)} = 10^{-1}$ mol/l schwanken die Weberexponenten abhängig vom Dispersphasenanteil. Für $I_{(KCl)} = 10^{-3}$ mol/l ergibt sich für den Weberexponenten ein nahezu konstanter Wert, wenn die Versuche für □ = 20 % und 30 % aus der Betrachtung herausgenommen werden. Es lässt sich ein Vergleich zum Verhalten des Weberexponenten im koaleszenzgehemmten System bei pH-Wert 13 ziehen, der bei Variation des Phasenanteils konstant bleibt, obwohl der mittlere Weberexponent für pH 7 mit -0,3 höher liegt als der durchschnittliche Exponent bei pH 13 mit -0,5 [Gäbler 2007]. Die Ergebnisse unterstützt die von Kraume et al. (2004) beschriebene Koaleszenzhemmung bei niedrigen Ionenstärken < 10^{-4} mol/l und pH 7.

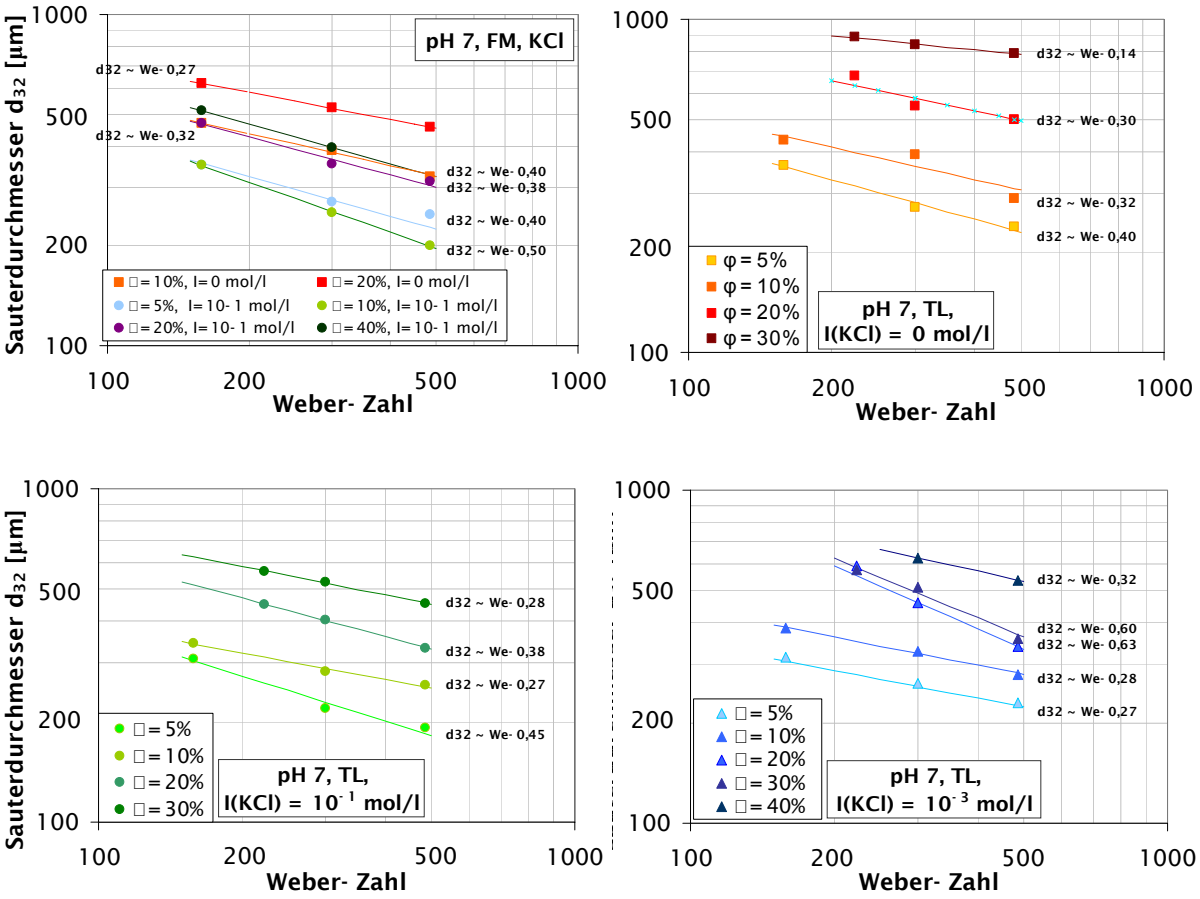


Abb. 33: Sauterdurchmesser als Funktion der Weberzahl

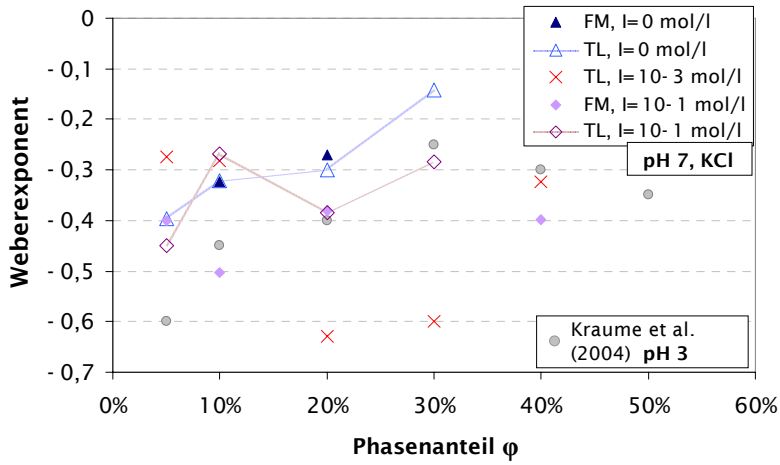


Abb. 34: Exponent der Weberzahl als Funktion des Dispersphasenanteils φ

Ab einem Dispersphasenanteil von > 10 % sind die Weberexponenten für eine Ionenstärke von $I_{(KCl)} = 10^{-1}$ mol/l dem qualitativen Verlauf der von Kraume et al. (2004) ermittelten Werte für pH 3 ähnlich. Sie sind um den Wert 0,1 gegenüber den von Kraume et al. (2004) ermittelten Exponenten erhöht.

Die Sauterdurchmesser, die mit den Konstanten und Korrelationen aus Tab. 1 für die gemessenen Daten berechnet wurden, sind in der Regel deutlich kleiner. Sie betragen

zum Teil nur 20 % der Sauterdurchmesser dieser Arbeit. Ein Grund für die niedrigeren Tropfengrößenvoraussagen sind die auf Probeentnahme basierenden Messmethoden, die wahrscheinlich eine Stabilisierung der Dispersion erforderten. Problematisch für einen Vergleich sind die unterschiedlichen Messtechniken, auf denen die Korrelationen basieren sowie die unterschiedlichen Stoffsysteme und Versuchsaufbauten. Zudem gibt keine der Korrelationen den nicht linearen Zusammenhang zwischen Dispersphasenanteil und Sauterdurchmesser oder den Einfluss von pH-Wert und Ionen wieder.

4.4 Fehlerdiskussion

Die Zusammentragung der experimentellen Daten verschiedener Versuchsbetreiber erwies sich aufgrund lückenhafter Dokumentationen als schwierig und fehleranfällig. Unplausible Ergebnisse wie z.B. von T. Lehmann können daher nur schwer nachvollzogen und ausgewertet werden. Insbesondere die oftmals nicht eindeutige Darstellung zur Berechnung der Ionenstärke erschweren eine Vergleichbarkeit.

In jedem wässrigen System, dass der Luft ausgesetzt ist, entsteht ein Gleichgewicht zwischen freiem und gelöstem CO_2. Die Adsorption von CO_2 aus der Luft kann den pH-Wert einer wässrigen Lösung deutlich reduzieren. Am Fachgebiet Verfahrenstechnik steht derzeit kein vollständig versiegeltes System zur Verfügung. Wird eine Schutzatmosphäre hergestellt, in dem z.B. Stickstoff aus einer Druckflasche in den Rührbehälter geblasen wird, so löst sich verstärkt organische Phase in dem trockenen Gas und wird aus dem System ausgetragen [Lutz 2008]. In Untersuchungen von Tobin & Ramkrishna (1992) hat sich im System Benzen und Tetrachlorkohlenstoff in Wasser der pH-Wert von pH 7 nach 20 Stunden auf pH 5,75 eingestellt. Im inerten System (Stickstoffatmosphäre) ist der pH-Wert von 7 auf 4,25 gesunken, was nach Tobin & Ramkrishna (1992) vermutlich auf eine starke Adsorption von OH^--Ionen an die Tropfenphasengrenzfläche zurückzuführen ist. Da ein veränderter pH-Wert zwischen pH 1 bis 11 für das System Toluol/Wasser jedoch keine signifikanten Änderungen der Tropfengrößenverteilungen zeigt, kann der Einfluss von CO_2 theoretisch vernachlässigt werden.

Unstimmigkeiten der eigenen Ergebnisse, wie z.B. der Versuch bei einem niedrigen Dispersphasenanteil von 5 %, können auf Verunreinigungen im System zurückzuführen sein, die das Koaleszenzverhalten des Systems beeinflussen. Eine subjektive, tagesformabhängige Zählweise kann ebenfalls zu Abweichungen der Ergebnisse führen. Die Tropfen können andere Tropfen überlappen, so dass diese nicht in die Messung eingehen. Zudem haben die Tropfen unterschiedliche Entfernungen zur Tiefenschärfenebene. Andererseits ragen besonders große Tropfen über den Bildbereich hinaus und besitzen oft keine Kugelform, was die Auswertung erschwert.

Bei der Auszählung der Fotos fielen für $\varphi = 5$ % vereinzelnde, auffällig große Tropfen auf. Da der Sauterdurchmesser aufgrund seiner Volumengewichtung sehr sensitiv auf

große Tropfen reagiert, kann bereits ein einziger großer Tropfen den Sauterdurchmesser um etwa 10 µm erhöhen.

Auffällig war, dass bei allen untersuchten Versuchen die Ergebnisse für $\varphi = 5$ % gegenüber höheren Phasenanteilen abweichen. Es ist zu diskutieren, ob und wie sich die Viskosität mit verändertem Phasenanteil und/oder Ionenstärke ändert, da die Viskosität auf die Kolmogorov-Länge einen signifikanten Einfluss hat. „Wenn die Tropfen der Dispersphase hinreichend klein genug sind, Verhalten sie sich wie starre Kugeln. Daher hat die Viskosität der dispersen Phase in der Regel keinen entscheidenden Einfluss auf die Viskosität […] der Emulsion. Bei einem hohen Volumenanteil wird jedoch ein Einfluss der Viskosität der dispersen Phasen festgestellt." [Schubert 2005]

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Dispersphasenanteils auf Tropfengrößenverteilungen (TGV) untersucht. Ein wesentliches Ziel der Arbeit war dabei der Abgleich mit vorhandenen experimentellen Untersuchungen, die teilweise veröffentlicht wurden. Eine Aufarbeitung unveröffentlichten Daten war nur teilweise erfolgreich.

Es wurde in Bezug auf den Dispersphasenanteil Fokus auf eine systematische Untersuchung des Einflusses von pH-Wert, Ionenstärke und -art gelegt. Erst in den letzten Jahren wurden diese wichtigen Einflussfaktoren deutlich, die zuvor oftmals vernachlässigt und nicht dokumentiert wurden. Daraus folgt, dass die Vergleichbarkeit früherer Messungen kritisch hinterfragt werden muss. Es zeigt sich ein komplexer Einfluss auf die Tropfengrößenverteilungen, der noch immer nicht vollständig geklärt ist. Die eigenen experimentellen Untersuchungen zeigen die Problematik auf, konsistente Ergebnisse zu erhalten. Die Ergebnisse aus den Versuchen für niedrige Dispersphasen–anteile verhalten sich widersprüchlich zu den Erwartungen aus der Literatur und den Ergebnissen der höheren Phasenanteile.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass mit steigendem Dispersphasenanteil der Sauterdurchmesser und die Standardabweichung steigen, während das Verhältnis dieser beiden Kenngrößen konstant bleibt. Die Tropfengrößenverteilungen verhalten sich selbstähnlich für alle Versuche mit konstanter Ionenstärke. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen bisheriger Untersuchungen am Fachgebiet Verfahrenstechnik bzw. der Literatur. Untersuchungen zum Einfluss des Dispersphasenanteils bei pH 3 decken sich mit den Untersuchungen bei pH 7.

Es zeigt sich ein gegensätzliches Verhalten der TGV bei Variation des pH-Werts zur Variation der Ionenstärke. Mit der Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von Kaliumchlorid auf 10^{-1} mol/l sinken Sauterdurchmesser und Standardabweichung. Die auf den Sauterdurchmesser bezogene Standardabweichung fällt um etwa 18 %. Im Vergleich zur TGV ohne Ionenzugabe gibt es sowohl weniger kleine als auch große Tropfen. Dies führt zu einem Kreuzen von den Verteilungen mit und ohne Ionenzugabe. Die Ausprägung der Kreuzung verstärkt sich mit steigendem Dispersphasenanteil. Bei Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes hat sich gezeigt, dass bei einer Erhöhung des pH-Wertes auf 13 die TGV sprunghaft in Richtung kleinerer Tropfengrößen verschiebt [Gäbler 2007]. Die Verteilung wird bei pH 13 signifikant enger bezogen auf den Sauterdurchmesser, kreuzt jedoch keine TGV von Versuchen mit niedrigeren pH-Werten.

Durch den Vergleich mit verschiedenen experimentellen Daten konnte eine Einschätzung zum Einfluss der Ionenart vorgenommen werden. Es zeigen sich bei den

eingesetzten Salzen (Kalium-, Natriumchlorid) signifikante Unterschiede in den TGV: Natriumchlorid hat auf die Verteilungen weniger starken Einfluss als Kaliumchlorid bei gleicher Ionenstärke.

5.2 Ausblick

Um weiter Erkenntnisse zum Einfluss von Ionen, die durch die Zugabe von Salzen zugeführt werden, auf den Tropfenbruch zu erlangen, sollte der Einzeltropfen im Einzeltropfenzerfallskanal unter genau definierten Ionenstärken untersucht werden. Untersuchungen zum Einfluss der Ionenstärke auf die Viskosität der Dispersion könnten zum Verständnis der gekoppelten Wirkung von pH-Wert und Ionen auf TGV beitragen.

In dieser Arbeit wurden die Versuche mit einer konstanten Drehfrequenz durchgeführt. Der Einfluss der Ionenstärke auf das Koaleszenzverhalten im Rührbehälter sollte in Stufenversuchen mit Variation der Drehfrequenz unter Beachtung des transienten Verhaltens genauer untersucht werden. Hierdurch können die Bereiche der Ionenstärke voneinander abgegrenzt werden, bei denen ein koaleszenzhemmendes oder koaleszenzförderndes Verhalten auftritt.

Um den Einfluss der Ionenart auf TGV genauer zu analysieren, sind weitere Versuche mit anderen Ionenarten wünschenswert. So könnten Versuche mit positiven Ionen (Magnesium, Calcium, Rubidium) und negativen Ionen (Flourid, Bromid oder Iodid) durchgeführt werden, die die Erkenntnisse der untersuchten Ionenarten (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) vertiefen.

Es existiert eine Vielzahl von Untersuchungen für verschiedene Stoffsysteme. Noch ist eine Auswertung experimenteller Versuche nur halbautomatisch möglich. Manuell ausgezählte Tropfengrößenverteilungen können je nach Person und Tagesform schwanken. Zur Minimierung des zeitlichen Aufwands und einer besseren Vergleichbarkeit ist der universelle Einsatz einer automatischen Auswertung der Bilddaten unerlässlich.

Für eine einfachere Handhabung der Ergebnisse ist es sinnvoll, ein Datenbanksystem mit grafischer Ausgabe für bereits vorhandene Messergebnisse einzurichten. Die bisherige Datenverwaltung erweist sich aufgrund der hohen Datenmenge als schwer überschaubar und stark fehleranfällig.

Symbolverzeichnis/ Nomenklatur

Formelzeichen	Einheit	Größe
a	[m^{-1}]	spezifische Phasengrenzfläche
b	[m]	Breite
c	[mol/l]	Ionenkonzentration
d	[m]	Durchmesser des Rührers
D	[m]	Durchmesser des Reaktors
d_P	[µm]	Tropfendurchmesser
d_{32}	[µm]	Sauter- Durchmesser
E	[J]	Energie
D	[m]	Durchmesser des Reaktors
h	[m]	Höhe
H	[m]	Füllstandshöhe des Reaktors
I	[mol/l]	Ionenstärke
n	[-]	Anzahl der Tropfen
N	[s^{-1}]	Drehfrequenz
P	[W]	Leistung
s	[m]	Stärke
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
v	[m/s]	Geschwindigkeit
V	[m^3]	Volumen
z	[-]	Ionenwertigkeit

Griechische Buchstaben

γ	[N/m]	Grenzflächenspannung
ε	[W/m^3]	Energiedissipationsrate
η	[Ns/m^2]	dynamische Viskosität
λ	[m]	Mikromaßstab / Kolmogorov-Länge
Λ	[m]	Makromaßstab der Turbulenz

ρ	[kg/m³]	Dichte
ν	[m²/s]	kinematische Viskosität
φ	[-]	Phasenanteil
Ψ	[V]	Elektrisches Potential

Indizes

a	Absatz
b	Blatt
c	kontinuierliche Phase
dis	Dispersphase
Disp	Dispersion
F	Füllstand
ges	gesamt
i	Komponente / Interface
k	kinetisch
m	massenbezogen
max	maximal
min	minimal
P	Partikel
R	Rührer
S	Stromstörer
Sch	Scheiben
γ	Phasengrenzflächenenergie

Dimensionslose Kennzahlen

Newtonzahl $$Ne = \frac{P}{\rho N^3 d^5}$$

Reynoldszahl $$\mathrm{Re} = \frac{N \cdot d^2}{\nu}$$

Weberzahl $$We = \frac{\rho \cdot N^2 \cdot d^3}{\gamma}$$

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung / Erläuterung
CO_2	Kohlenstoffdioxid
KCl	Kaliumchlorid
lognormvert.	logarithmisch normal verteilt
NaCl	Natriumchlorid
normvert.	normalverteilt
Sauterdurchm.	Sauterdurchmesser
TGV	Tropfengrößenverteilung
Tropfendurchm.	Tropfendurchmesser

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Auflistung bekannter Literaturstellen zur Tropfengrößenvorhersage bezüglich des Sauterdurchmessers für den 6-Scheibenblattrührer 1
Tab. 2: Stoffdaten für Toluol und Wasser [Kraume et al. 2004, Maaß et al. 2007]..... 20
Tab. 3: Versuchsüberblick bei einem pH Wert von 7 22
Tab. 4: Mengenverhältnisse, Zugabe von Kaliumchlorid..... 23
Tab. 5: Variation der Drehfrequenz und sich ergebende Weber- und Reynoldszahl..... 23
Tab. 6: Übersicht über die zusammengetragenen und durchgeführten Versuche 24
Tab. 7: Werte für den Sauterdurchmesser und die Standartabweichung für I(KCl) = 0,1 mol/l, N = 400 rpm..... 27
Tab. 8: Molekülgewicht im System vorhandener Ionen..... 35

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Tropfenbruch (li.), Koaleszenz (re.) 4
Abb. 2: Wirbelzerfall bei turbulenter Strömung [Kraume 2003] 5
Abb. 3: Schematischer Ablauf einer Koaleszenz zweier Tropfen [Gäbler 2007] 7
Abb. 4: Einfluss des Dispersphasenanteils auf den Sauterdurchmesser d32 [Kraume et al. 2004] 8
Abb. 5: Einfluss des Dispersphasenanteil auf den Sauterdurchmesser d32 für verschiedene Rührerdrehfrequenzen [Gäbler 2007, S. 72] 9
Abb. 6: Volumensummenverteilung Q3 und bezogener Tropfendurchmesser [Kraume et al. 2004] 10
Abb. 7: Umhüllung eines Tropfens mit Ionen, elektrisches Potential [Maaß et al. 2007]11
Abb. 8: Gemessene Zetapotentiale als Funktion des pH-Werts und der zugesetzten Ionenstärke (System Toluol/Wasser)[Maaß et al. 2007] 12
Abb. 9: Exponent der Weberzahl als Funktion des Phasenanteils φ [Kraume et al. 2004]17
Abb. 10: Exponent der Weberzahl für pH 3 und pH 13 (Toluol / Wasser) [Gäbler et al. 2006] 17
Abb. 11: Skizze zum Versuchsaufbau 18
Abb. 12: Geometrische Abmessungen des Rührkessels 19
Abb. 13: Geometrische Abmessungen des Rührers 19
Abb. 14: Technischer Aufbau der Messtechnik und Endoskopsonde [Kraume & Ritter 2000] 20
Abb. 15: Typische Fotoaufnahmen bei I=0 mol/l, □=20 %, N=400 (li.) und N=700 (re.)21
Abb. 16: Tropfenzählung in Bubble Count (I=0,1 mol/l, □= 20 %, N=400, 1 min) 21
Abb. 17: Sauterdurchmesser d32 in Abhängigkeit vom Dispersphasenanteil φ (Versuche FM) 26
Abb. 18: Stationäre Tropfengrößenverteilung unter Variation des Dispersphasenanteils φ 26
Abb. 19: Sauterdurchmesser d32 über der Zeit, pH 7, I = 0 mol/l, φ = 10 % (li.) und 20% (re.) 28
Abb. 20: Sauterdurchmesser d32 über der Zeit, pH 7, I = 10^{-1}mol/l, φ = 10 % (li.) und 20% (re.) 28
Abb. 21: Transiente Tropfengrößenverteilung unter Variation der Ionenstärke 29
Abb. 22: Stationäre Tropfenverteilungen für φ = 10% (li.) und 20% (re.) bei N =400 und 700 rpm 30
Abb. 23: Sauterdurchmesser d32 in Abhängigkeit vom Dispersphasenanteil φ (Versuche TL 31
Abb. 24: Stationäre Tropfenverteilungen für verschiedene Phasenanteile φ 32
Abb. 25: Auf den Sauterdurchmesser bezogene Standardabweichung über d32 33
Abb. 26: Untersuchung der Selbstähnlichkeit bei I(KCl)=0 und 0,1 mol/l 34
Abb. 27: Art der stationären Tropfengrößenverteilung für I = 0 mol/l 34
Abb. 28: Art der stationären Tropfengrößenverteilung für I = 0,1 mol/l 35
Abb. 29: Bezogene Standardabweichung unter Variation der Ionenart 36

Abb. 30: Einfluss des pH-Wertes, der Ionenstärke und -art auf Tropfengrößenverteilungen 36
Abb. 31: Stationäre Tropfengrößenverteilung unter Variation der Drehfrequenz 37
Abb. 32: Selbstähnlichkeit unter Variation der Drehfrequenz 38
Abb. 33: Sauterdurchmesser als Funktion der Weberzahl 39
Abb. 34: Exponent der Weberzahl als Funktion des Dispersphasenanteils φ 39
Abb. 35: Untersuchung der Selbstähnlichkeit für verschiedene Ionenstärken (T. Lehmann) 54
Abb. 36: Einheitliches Ordner- und Dateiensystem 55
Abb. 37: Standardisierter Dateiname (Beispiel) 55
Abb. 38: Sauter-Durchmesser d32 als Funktion der Anzahl ausgewerteter Tropfen (φ = 10%, I=0 mol/l) 59

Literaturverzeichnis

Angle, C.W. und Hamza, H.A. (2006). „Predicting the sizes of toluene-diluted heavy oil emulsions in turbulent flow - Part 2: Hinze-Kolmogorov based model adapted for increased oil fractions and energy dissipation in a stirred tank." *Chemical Engineering Science*, **61**(22):7325-7335.

Baldyga, J. und Bourne, J.R. (1993). „Drop Breakup and Intermittent Turbulence." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **26**(6): 738-741.

Borwankar, R.P., Chung, S.I. und Wasan, D.T. (1986). „Drop Sizes in Turbulent Liquid Liquid Dispersions Containing Polymeric Suspension Stabilizers.1. The Breakage Mechanism." *Journal of Applied Polymer Science*, **32**(7): 5749-5762.

Brooks, B.W. (1979), "Drop Size Distributions in an Agitated Liquid-liquid-Dispersion" *Transactions of the Institution of Chem. Engineers,* **57**(3): 210-212

Brown, D.E. und Pitt, K. (1972). „Drop Size Distribution of Stirred Non-Coalescing Liquid-Liquid System." *Chemical Engineering Science*, **27**(3): 577-583.

Calabrese, R.V., Chang, T.P.K. und Dang, P.T. (1986). „Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors.1. Effect of Dispersed-Phase Viscosity." *Aiche Journal*, **32**(4): 657-666.

Chatzi, E.G., Gavrielides, A.D. und Kiparissides, C. (1989). „Generalized-Model for Prediction of the Steady-State Drop Size Distributions in Batch Stirred Vessels." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28**(11): 1704-1711.

Chatzi, E.G., Boutris, C.J. und Kiparissides, C. (1991). „Online Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels.1. Effects of Temperature and Impeller Speed." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**(3): 536-543.

Chen, H.T. und Middleman, S. (1967). „Drop Size Distribution in Agitated Liquid-Liquid Systems." *Aiche Journal*, **13**(5): 989-995.

Chesters, A.K. (1991). "The Modeling of Coalescence Processes in Fluid Liquid Dispersions – a Review of Current Understanding." *Chemical Engineering Research & Design*, **69**(4):259-270.

Coulaloglou, C.A. und Tavlarides, L.L. (1977). "Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions." *Chemical Engineering Science*, **32**(11): 1289-1297.

Desnoyer, C., Masbernat, o., Gourdon, C. (2003) "Experimental study of drop size distributions at high phase ratio in liquid-liquid dispersions." *Chemical Engineering Science*, **58** (2003) 1353-1363

Gäbler, A., Wegener, M., Paschedag, A.R. und Kraume, M. (2006). „The effect of pH on experimental and simulation results of transient drop size distributions in stirred liquid-liquid dispersions." *Chemical Engineering Science* **61**(9):3018-3024

Gäbler, A. (2007). "Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und Simulation gerührter Flüssig/flüssig-Systeme mit veränderlichen Stoff und

Betriebsparametern“ *Dissertation,* Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, 116 S.

Godfrey, J.C. und Grillic, V. (1977). “Drop size and drop size distributions for liquid-liquid dispersions in agitated tanks of square cross section.” In: Proceedings of Second European Conference on Mixing, Cambridge, England,

Hinze, J.O. (1955). “Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Processes.” *Aiche Journal*, **1**(3): 289-295.

Hong, P.O. und Lee, J.M. (1985). „Changes of the Average Drop Sizes during the Initial Period of Liquid Liquid Dispersions in Agitated Vessels.” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**(3): 868-872.

Kipke, K.D. (1981), “Tropfenverteilung in gerührten Flüssig/flüssig-Dispersionen.“ *Verfahrenstechnik*, **15** (8), 563-566.

Kolmogoroff, A.N. (1941). “Local Structure of Turbulence in an Incompressible Viscous Fluid at Very High Reynolds Numbers.” *Dokl Akademie Nauk SSSR*, 30: 299-303.

Kraume, M. (2003). “Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren”, WILEY VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 444 S., ISBN 3-527-30709-5

Kraume, M., Gäbler, A. und Schulze, K. (2004). „Influence of physical properties on drop size distributions of stirred liquid-liquid dispersions.” *Chemical Engineering & Technology*, **27**(3): 330-334.

Kumar, S., Kumar, R. und Gandhi, K.S., 1991. “Alternative Mechanisms of Drop Breakage in Stirred Vessels.” *Chemical Engineering Science*, **46**(10): 2483-2489.

Kumar, S., Ganvir, V., Satyanand, C., Kumar, R. und Gandhi, K.S. (1998). „Alternative mechanisms of drop breakup in stirred vessels.“ *Chemical Engineering Science*, **53**(18): 3269-3280.

Lagisetty, J.S., Das, P.K., Kumar, R. und Gandhi, K.S. (1986). „Breakage of Viscous and Non-Newtonian Drops in Stirred Dispersions.” *Chemical Engineering Science*, **41**(1): 65-72.

Laso, M., Steiner, L. und Hartland, S. (1987). „Dynamic Simulation of Agitated Liquid Liquid Dispersions 2. Experimental-Determination of Breakage and Coalescence Rates in a Stirred Tank.” *Chemical Engineering Science*, **42**(10): 2437-2445.

Lutz, E. (2008). „Analyse ein- und mehrstufiger Balkenrührwerke für die PVC-Produktion“ *Diplomarbeit*, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, 74 S.

Maaß, S., Gäbler, A., Zaccone, A., Paschedag, A.R. und Kraume, M. (2007). „Experimental investigations and modelling of breakage phenomena in stirred liquid/liquid systems.” *Chemical Engineering Research & Design*, **85**(A5): 703-709.

Maaß, S., et al. (2010), „Automatisierte Bildverarbeitung für Insitu Überwachung und Steuerung von Mehrphasen Systemen”, *ProcessNet Jahrestreffen der Fachausschüsse Agglomeration, Zerkleinern/Klassieren und Mischvorgänge*, Fulda, Germany, p. -.

Maaß, S., Rojahn, J., Kraume, M. (2010). „Automated image processing for in-situ observation and control of multiphase dispersions occurring in chemical and process engineering", in WCPT6 2010, Messe Nürnberg, Germany, p. 4.

Mlynek, Y. und Resnick, W. (1972). „Drop Sizes in an Agitated Liquid-Liquid System." *Aiche Journal*, **18**(1): 122-127.

Pfennig, A.,Schwerin,A. (1998). "Influence of Electrolytes on Liquid-Liquid Extraction" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**: 3180-3188

Ritter, J., Kraume, M. (2000). "On-line measurement Technique for Drop Size Distributions in Liquid/Liquid Sytems at High Dispersed Phase Fractions" *Chemical Engineering Technology,* **23**(7): 579-581

Ritter, J. (2002). "Dispergierung und Phasentrennung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen." *Dissertation*, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, 169 S.

Schubert, H. (2005). „Emulgiertechnik – Grundlagen, Verfahren, Anwendungen". B. Behr's Verlag GmbH & Co.KG, ISBN 3-89947-086-9

Shinnar, R. (1961). „On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels." *Journal of Fluid Mechanics*, **10**(2): 259-275.

Sprow, F.B. (1967). "Drop Size Distributions in Strongly Coalescing Agitated Liquid-Liquid Systems." *Aiche Journal*, **13**(5): 995-998.

Taylor, G.I. (1935). „Statistical Theory of Turbulence*". Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **151**(873): 421-444.

Tobin, T. und Ramkrishna, D. (1999). „Modeling the effect of drop charge on coalescence in turbulent liquid-liquid dispersions." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **77**(6):1090-1104.

Pacek, A.W., Chamsart, S., Nienow, A.W. und Bakker, A. (1999). "The influence of impeller type on mean drop size and drop size distribution in an agitated vessel." *Chemical Engineering Science*, **54**(19): 4211-4222.

Van Heuven, J.W. und Beek, W.J. (1971). "Power Input, Drop Size and Minimum Stirrer Speed for Liquid-Liquid Dispersions in Stirred Vessels." *Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Hague*

Vasquez, S. (2010). "Control of drop size distributions in stirred liquid/liquid-systems". *Master of Science Thesis*, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin

Wang, C.Y. und Calabrese, R.V. (1986). „Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contractors .2. Relative Influence of Viscosity and Interfacial-Tension", *Aiche Journal*, **32**(4): 667-676.

Wang, T.F., Wang, J.F. und Jin, Y. (2005). „Population balance model for gas-liquid flows: Influence of bubble coalescence and breakup models. Industrial & Engineering Chemistry", *Research*, **44**(19): 7540-7549.

Wegener, M. (2004). „Experimentelle Untersuchungen und Modellierung von transienten Tropfengrößenverteilungen in gerührten Flüssig-flüssig-Systemen",

Diplomarbeit, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, 107 S.

Wojciak, M. (2005). "Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Phasenanteil, Leistungseintrag und pH-Wert auf die transiente Tropfengrößenverteilung in gerührten Flüssig/flüssig – Systemen", *Studienarbeit*, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, 78 S.

Yuan, H.G., Kalfas, G., Rhay, W.H. (1991). „Suspension Polymerization". JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C 31(2&3), 215-299

Zerfa, M. und Brooks, B.W. (1996). „Prediction of vinyl chloride drop sizes in stabilised liquidliquid agitated dispersion." *Chemical Engineering Science*, **51**(12): 3223-3233.

ANHANG

Anlage 1: Überprüfung der Konsistenz von T. Lehmanns Daten

Um die Versuche von T. Lehmann einander gegenüberzustellen, wurden seine experimentell ermittelten Tropfengrößenverteilungen aufgestellt und über den auf den Sauterdurchmesser bezogenen Tropfengrößen aufgetragen (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

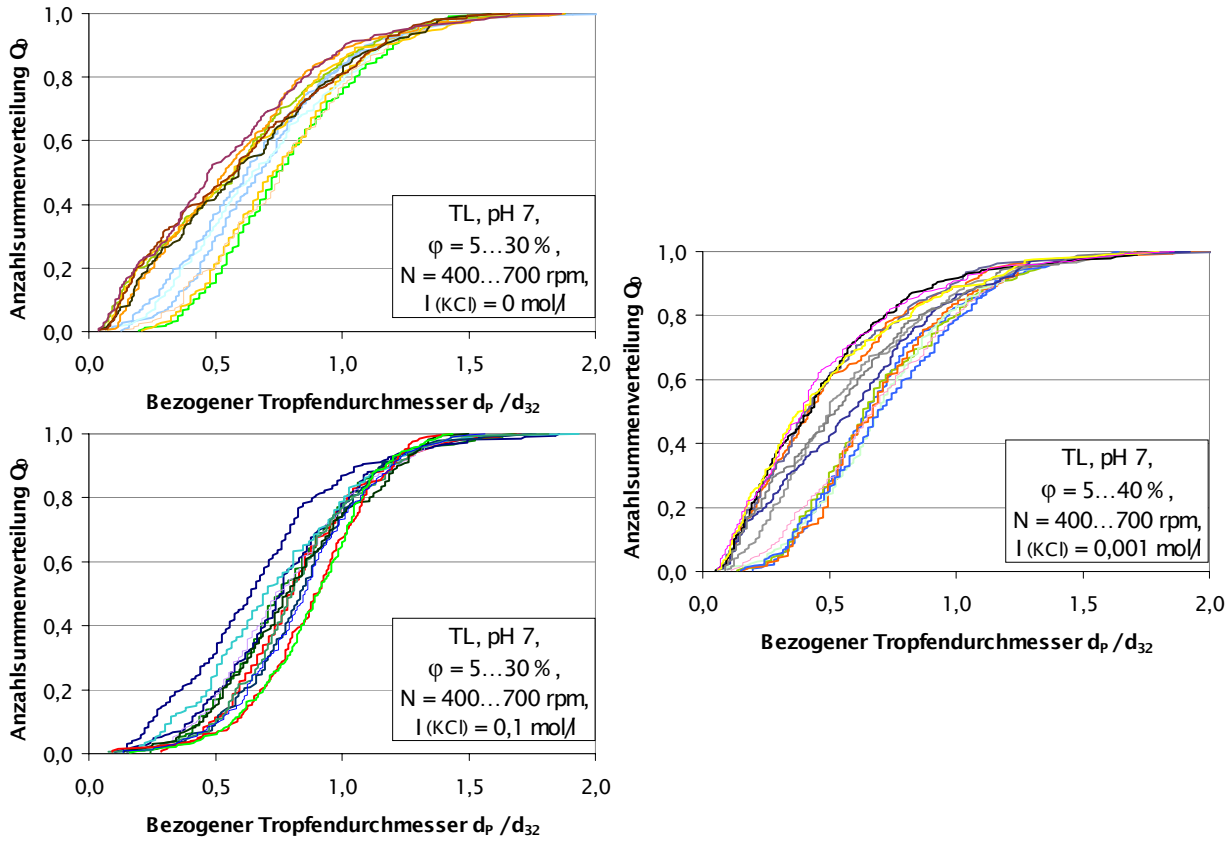


Abb. 35: Untersuchung der Selbstähnlichkeit für verschiedene Ionenstärken (T. Lehmann)

Untersuchungen haben gezeigt, dass zwischen den TGV der gleichen Ionenstärke Selbstähnlichkeit besteht [Kraume et al. 2004, Gäbler 2007]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand eigener experimentellen Untersuchungen festgestellt, dass die Verteilungen unabhängig von den Einflussparametern des Phasenanteils (ab $\varphi \geq 10\,\%$) und des Leistungseintrags selbstähnlich sind. Eine Nicht-Ähnlichkeit ist ausschließlich zwischen den TGV mit unterschiedlichen Ionenstärken zu beobachten. Die in Abb. 35 dargestellten Verteilungen einer konstanten Ionenstärke fallen nicht in einer Kurve zusammen. Sie sind nicht selbstähnlich. Demnach sind die Daten von T. Lehmann als nicht konsistent zu bewerten.

Anlage 2: Einführung Ordnungssystem Messdaten

Es wurde ein einheitliches Ordnersystem eingeführt, dass die Einflussparameter pH-Wert, Phasenanteil, Ionenstärke, Zeit und Variation der Drehfrequenz berücksichtigt. In der Ordnerstruktur stellt die oberste Ebene den pH-Wert gefolgt vom Dispersphasenanteil dar. Innerhalb des Phasenanteils erfolgt eine Einteilung nach Ionenstärke und darunter eine Sortierung nach Drehfrequenzen. Dateinamen werden auf eine einheitliche Namensgebung standardisiert (siehe Abb. 36 und Abb. 37).

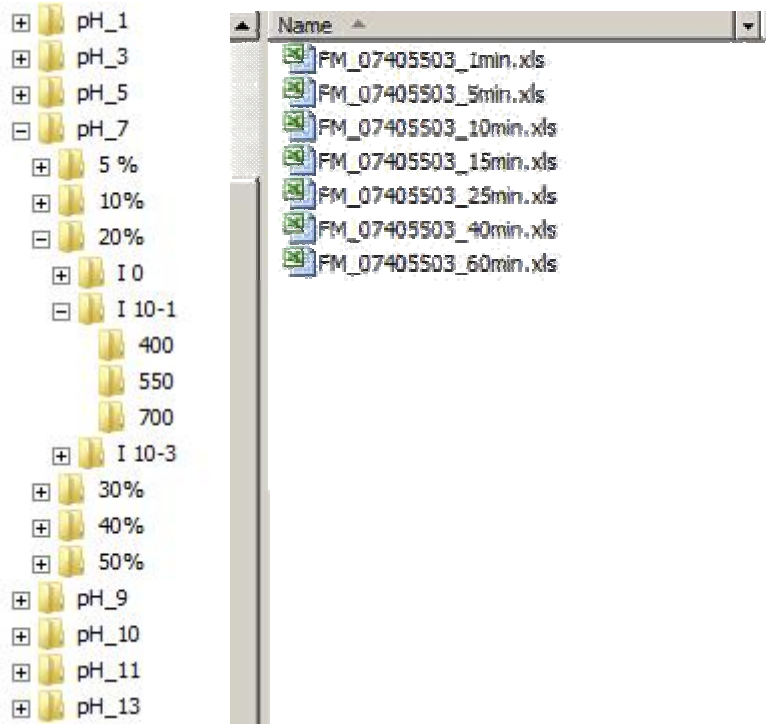


Abb. 36: Einheitliches Ordner- und Dateiensystem

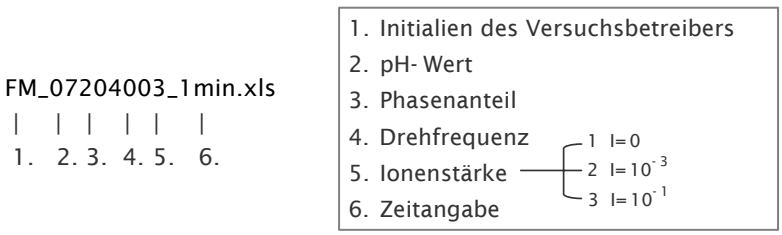


Abb. 37: Standardisierter Dateiname (Beispiel)

Während die Bezeichnungen der Angaben in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** für die Punkte 2. – 4. eindeutig sind, so wird die Ionenstärke (Punkt 5) von 0, 0,001 und 0,1 mol/l in der Reihenfolge durch die Endung 1, 2 und 3 unterschieden.

Anlage 3: Übersicht Sauterdurchmesser d_{32} für pH 1 bis 13

Anlage 4: Sauterdurchmesser d_{32} für pH 7 für FM und TL

- pH 7, φ 5 % -

t [min]		d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
		400	550	700		400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
1		366	287	268													
3		328	285	261													
5		341	291	285													
10		340	276	258													
15		331	280	245													
25		333	284	247													
40		325	270	256	40	-	-	-	238	-	-	-	231	-	-	-	191
60		327	263	243	60	365	-	273	-	315	-	264	-	308	-	219	-
		328	272	248		365	-	273	238	315	-	264	231	308	-	219	191

- pH 7, φ 10 % -

t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min]			d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	550	700	400	550	700		400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
1	459	402	312	448	252	209													
3	448	377	314	358	249	206													
5	455	391	328	377	260	211													
10	422	-	308	351	251	196													
15	483	-	333	357	262	197													
25	466	404	321	343	253	197													
40	470	390	318	362	266	201	40	-	-	-	290	-	-	-	-	-	-	-	258
60	470	375	333	347	237	205	60	434	-	392	-	385	-	328	279	345	-	282	-
	469	390	324	350	252	201		434	-	392	290	385	-	328	279	345	-	282	258

- pH 7, φ 20 % -

t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min]			d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	550	700	400	550	700		400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
1	616	521	485	487	374	317													
3	618	525	481	465	379	305													
5	611	515	462	468	366	323													
10	622	527	498	451	367	319													
15	617	500	443	474	360	313													
25	615	538	444	471	357	321	25	-	-	-	-	-	-	-	340	-	-	-	-
40	617	497	450	477	356	308	40	-	-	-	499	-	-	-	-	-	-	-	334
60	623	528	476	464	347	310	60	-	675	551	-	-	592	460	-	-	449	404	-
	619	521	457	471	353	313		-	675	551	499	-	592	460	340	-	449	404	334

- pH 7, φ 30 % -

t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
40	-	-	-	790	-	-	-	359	-	-	-	454
60	-	884	837	-	-	577	510	-	-	566	524	-
	-	884	837	790	-	577	510	359	-	566	524	454

- pH 7, φ 40 % -

t [min]		d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]		d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :			
		400	550	700			400	475	550	700
1		496	404	-						
3		522	413	-						
5		499	-	-						
10		510	404	-						
15		497	397	-						
25		505	389	-						
40		510	401	-	40		-	-	-	536
60		522	403	-	60		-	-	627	-
		512	397	-			-	-	627	536

Anlage 5: Standardabweichung für pH 7 für FM und TL

- pH 7, φ 5 % -

t [min]	d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	550	700		400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
25	117	90	79													
40	113	90	81	40	-	-	-	70	-	-	-	75	-	-	-	56
60	109	86	76	60	117	-	83	-	100	-	82	-	104	-	59	-
	113	89	79		117	-	83	70	100	-	82	75	104	-	59	56

- pH 7, φ 10 % -

t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min]			d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	550	700	400	550	700		400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
25	167	140	119	102	70	51													
40	168	135	112	99	74	52	40	-	-	-	91	-	-	-	-	-	-	-	83
60	166	138	117	100	71	55	60	149	-	135	-	123	-	110	89	105	-	84	-
	167	138	116	100	72	53		149	-	135	91	123	-	110	89	105	-	84	83

- pH 7, φ 20 % -

t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min]			d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	550	700	400	550	700		400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
25	236	195	160	148	101	99	25	-	-	-	-	-	-	-	121	-	-	-	-
40	234	181	167	135	105	99	40	-	-	-	180	-	-	-	-	-	-	-	98
60	244	195	172	128	94	93	60	-	256	210	-	-	214	164	-	-	120	111	-
	238	190	166	137	100	97		-	256	210	180	-	214	164	121	-	120	111	98

- pH 7, φ 30 % -

t [min]	d_{32} für l = 0 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :				d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min] :			
	400	475	550	700	400	475	550	700	400	475	550	700
40	-	-	-	295	-	-	-	133	-	-	-	120
60	-	333	323	-	-	213	180	-	-	139	125	-
	-	333	323	295	-	213	180	133	-	139	125	120

- pH 7, φ 40 % -

t [min]	d_{32} für l = 10-1 und für N [U/min]			t [min]	d_{32} für l = 10-3 und für N [U/min] :			
	400	550	700		400	475	550	700
25	146	114	-					
40	136	119	-	40	-	-	-	192
60	151	123	-	60	-	-	232	-
	144	119	-		-	-	232	192

Anlage 6: Überprüfung Zählmethode

Maaß et al. (2009) beschreibt, dass die Mindestzahl auszuzählender Tropfen 250 beträgt. Zur Überprüfung der Zählmethode ist in nachfolgendem Diagramm der Sauterdurchmesser über der gezählten Anzahl von Tröpfchen aufgetragen.

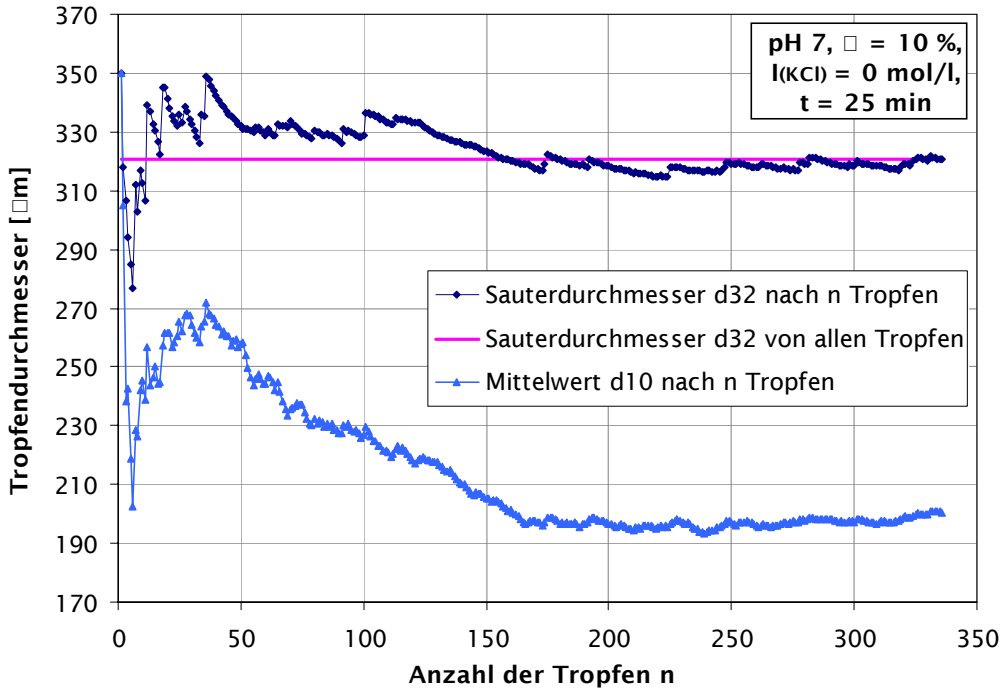


Abb. 38: Sauter-Durchmesser d_{32} als Funktion der Anzahl ausgewerteter Tropfen (φ = 10%, I=0 mol/l)

In diesem Beispiel ändert sich ab 150 gezählten Tropfen der Sauterdurchmesser nicht mehr wesentlich. Er schwankt um +/- 5 µm. Exemplarisch ist in der Abb. 38 ebenfalls der Mittelwert d_{10} eingetragen. Dieser ist mit 200 µm um etwa 40 % kleiner als d_{32}. Der Sauterdurchmesser reagiert aufgrund seiner Volumengewichtung sehr sensitiv auf große Tropfen.