

Detallierte Untersuchung des Stoffübergangs in Blasenströmungen

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Tim-Oliver Paaschen
geboren am 18.03.1969 in Osnabrück

1998

Referenten:

Prof. Dr. K. Schügerl

Korreferent: Prof. Dr. A. Lübbert

Tag der Prüfung:

13.11.1998

Stichworte

Stoffübergang, Einzelblasen, Blasenschwärme, Laser-Lichtschnitt-Verfahren

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluß der Hydrodynamik der blasennahen Flüssigkeitsströmung auf den Stoffübergang aus Blasen untersucht. Die experimentellen Arbeiten dazu werden an Einzelblasen und kleinen Blasenschwärmen durchgeführt. In diesen Experimenten werden ellipsoidale Blasen mit Blasen-Äquivalentdurchmesser von 4 bis 8 mm eingesetzt, da diese von besonderem Interesse für Blasensäulen sind.

Für die experimentellen Untersuchungen an Einzelblasen wird ein neues Lichtschnitt-Verfahren entwickelt, mit dem das Konzentrationsfeld in der näheren Umgebung einer Blase vermessen werden kann. Dieses Verfahren wird um eine Tracertechnik erweitert, so daß simultan zu dem Konzentrationsfeld auch das Geschwindigkeitsfeld der blasennahen Flüssigkeitsströmung erfaßt wird.

Um den Stoffübergang in kleinen Blasenschwärmen zu bestimmen, wird ein Versuchsaufbau entworfen, in dem Blasenschwärme mit definierter Blasenanzahl und Blasengrößenverteilung hydrodynamisch fixiert werden können. Der Stoffübergang in den so fixierten Blasenschwärmen wird mit einem gravimetrischen Meßverfahren ermittelt.

Keywords

Mass transfer, single bubbles, bubble swarms, laser light-sheet technique

Abstract

The mass transfer from bubbles into the liquid is the subject of this thesis work. Especially the influence of the hydrodynamics of the liquid flow around the bubble on the mass transfer was investigated. Experiments were performed with single bubbles and small bubble swarms. Bubbles with equivalent diameters between 4 mm and 8 mm were used, as these sizes are of special interest for bubble column reactors.

For the experiments with single bubbles a new laser light-sheet technique was developed, that allows to measure the concentration field in the liquid near to the bubble surface. This technique was extended by a tracer method, which makes it possible to measure the liquid velocity field and concentration field simultaneously.

To measure the mass transfer from bubbles in small bubble swarms, an experimental setup was developed, that allows to catch a defined number of bubbles with a defined initial size distribution within a downward liquid flow. The mass transfer within these bubble swarms was measured by a gravimetric method.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1994 bis August 1997 im Institut für Technische Chemie der Universität Hannover begonnen und bis Juni 1998 im Institut für Bioverfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg weitergeführt. Ich möchte Professor Lübbert für die interessante Themenstellung, die gebotenen Arbeitsmöglichkeiten und die freundliche Unterstützung danken.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten in Hannover, insbesondere Ing. M. Muthesius, B. Cochanski, W. Behnsen und T. Stempel sei an dieser Stelle für die große Hilfsbereitschaft und die engagierte Unterstützung herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen in Hannover und Halle, insbesondere Dr. A. Lapin, W. Claas und Dr. K. Junghans für die interessanten Diskussionsbeiträge und ihr stets offenes Ohr für die verschiedensten Problemstellungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung des Forschungsprojektes.

Schließlich möchte ich noch den Mitarbeitern von anderen Forschungsinstituten und Industriefirmen danken, die durch ihre fachliche Beratung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Hydrodynamische Eigenschaften von Blasen	4
2.1.	Umströmung von Einzelblasen	4
2.2.	Blasenschwärme	8
2.3.	Hydrodynamische Fixierung von Einzelblasen	10
2.4.	Hydrodynamische Fixierung von Blasenschwärmen	15
3.	Stoffübergang	17
3.1.	Stoffsysteme	17
3.2.	Schleppenanfärbung mit Ammoniak	19
3.3.	Fluoreszenzmessung des gelösten Sauerstoffs	22
3.3.1.	Fluoreszenz	23
3.3.2.	Messung des gelösten Sauerstoffs	26
3.3.3.	Glasfaser-Fluorimeter	31
3.3.4.	Lichtschnitt-Technik	40
3.3.5.	Gasaustausch-Experimente	48
3.4.	Stoffübergang in Blasenschwärmen	49
4.	Messung lokaler Strömungsgeschwindigkeiten	54
4.1.	Flüssigkeitgeschwindigkeiten in der Blaseschleppe	57
4.2.	Verweilzeitverhalten der Fluidelemente in der Schleppe	60
5.	Zusammenfassung und Ausblick	64
A1	Literaturverzeichnis	69
A2	Lebenslauf	73

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung

CMC	Carboxymethylcellulose
LDA	Laser-Doppler-Anemometer
PIV	Particle-Image-Velocimetry
bpy	2,2'-Bipyridin
phen	1,10-Phenanthrolin
ph ₂ phen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Volumenbezogenen Phasengrenzfläche	m ² /m ³
c	Konzentration	mol/l ; %
c(O ₂)	Sauerstoffkonzentration	mol/l ; %
d	Durchmesser	m
d _{Blase}	Blasen-Äquivalentdurchmesser	m
g	Gravitationsbeschleunigung	m/s ²
k _L	Stoffübergangskoeffizient	m/s
t	Zeit	s
v	Geschwindigkeit	m/s
v _{rel}	Relativgeschwindigkeit	m/s
E _ö	Eötvöszahl	
I	Fluoreszenzintensität	
K _{SV}	Stern-Vollmer-Konstante	
Mo	Mortonzahl	
Re	Reynoldszahl	
Re _B	Blasen-Reynoldszahl	
S _X	Singulett-Energieniveaus	
T _X	Triplett-Energieniveaus	
V _X	Schwingungsniveaus	
ε	molarer Extinktionskoeffizient	l/mol
η	dynamische Viskosität	Pa*s
λ	Wellenlänge	m
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ρ	Dichte	kg/m ³
σ _{Fl}	Oberflächenspannung	N/m
σ	Standardabweichung	
τ	Lebensdauer	s
Φ	Quantenausbeute	

1. Einleitung

In zahlreichen Anlagen der chemischen Industrie und der Biotechnologie werden Apparate eingesetzt, die einen Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase erfordern. Zu den am weitesten verbreiteten Formen dieser Reaktoren für Systeme mit kontinuierlicher Flüssigphase zählen die Blasensäule und der Rührkessel. In diesen beiden Reaktortypen wird die Gasphase in Form von Blasen in der flüssigen Phase dispergiert. Die Leistungsfähigkeit dieser Reaktoren wird oft durch den Stoffübergang zwischen den beiden Phasen limitiert.

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieser Reaktoren haben in den letzten 30 Jahren zu einem stetig steigenden wissenschaftlichen Interesse geführt, welches sich in der großen Zahl von Publikationen zu diesem Thema widerspiegelt (z.B. Deckwer, 1985).

Seit über 20 Jahren wird auch am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover auf dem Gebiet der Blasensäulen geforscht. Ausgehend von globalen Untersuchungen der hydrodynamischen Eigenschaften von Blasensäulen (z.B. Schügerl, 1983 und 1984) wurde sehr bald deutlich, daß die so gefundenen empirischen Korrelationen nur dann eine physikalische Deutung erlauben, wenn sie durch Meßmethoden mit lokaler Auflösung ergänzt werden. Daher werden seit dem Beginn der achtziger Jahre in Hannover Meßmethoden neu entwickelt oder weiterentwickelt, die einen detaillierten Einblick in die physikalischen Eigenschaften dieser Reaktoren ermöglichen sollen.

Die besondere Aufmerksamkeit galt dabei zunächst den Vermischungsphänomenen, da diese auch andere Eigenschaften der Blasensäule wie Wärmeübergang und Stofftransport beeinflussen (z.B. Buchholz, 1980, Korte, 1986, Larson, 1988 und Schmidt, 1994). Diese Untersuchungen werden unterstützt durch numerische Simulationen der Blasenströmung auf Grundlage der Navier-

Stokes-Gleichung, die in neuerer Zeit von mehreren Arbeitsgruppen erfolgreich eingesetzt werden (z.B. Lübbert und Lapin, 1996, Sokolichin et al., 1997). Diese sind jedoch mit einem enormen Rechenaufwand verbunden und werden auf absehbare Zeit auf eine recht grobe räumliche Auflösung der Strömungsstruktur limitiert sein. In räumlichen Dimensionen kleiner als das numerische Gitter ist man auf den Einsatz zusätzlicher Modellen angewiesen, die die Effekte beschreiben müssen, die in der Strömungsrechnung nicht erfaßt werden. Auch diese werden jedoch immer leistungsfähiger .

Dagegen beschreiben die heute üblichen Modelle den Mechanismus des Stoffübergangs zwischen der Gas- und der Flüssigphase immer noch unzureichend. Ansätze wie das Zweifilm-Modell oder die Penetrationstheorie bieten zwar anschauliche Vorstellungen für den Stoffübergang und können durch die Anpassung geeigneter Modellparameter auch in vielen Bereichen eingesetzt werden, doch daß sie die wahren physikalischen Vorgänge an der Phasengrenze widerspiegeln, wird allgemein bezweifelt. Insbesondere die Tatsache, daß es sich bei Blasen um keine starren Gebilde handelt, und daß daher Form und Größe der Oberfläche einem ständigen Wandel unterliegen, findet in diesen Ansätzen keine Berücksichtigung.

Vor diesem Hintergrund ist die vorliegende Arbeit über den Stoffübergang in Blasenströmungen entstanden. Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, eines der Stoffübergangsmodelle zu erweitern oder zu bewerten. Statt dessen sollen Meßverfahren entwickelt werden, die ein tiefergehendes Verständnis des Stoffübergangs zwischen Gas- und Flüssigphase ermöglichen. Ein besonderes Interesse gilt dabei dem Einfluß der Hydrodynamik der blasennahen Flüssigphase auf den Stoffübergang.

Aus diesem Grund liegt der Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen auf Messungen an Einzelblasen. Aber auch Experimente mit kleinen

Blasenschwärmen definierter Größenverteilung werden durchgeführt. Dazu müssen zunächst Versuchsapparaturen entwickelt werden, die Untersuchungen an Einzelblasen und Blasenschwärmen erlauben.

Um die Dynamik des Stoffübergangs aus einer Blase mit hinreichender Genauigkeit erfassen zu können, werden Meßverfahren mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung benötigt. Um den Einfluß der Hydrodynamik der Flüssigkeit auf den Stoffübergang charakterisieren zu können, müssen Verfahren entwickelt werden, mit deren Hilfe neben dem Stoffübergang simultan die Bewegungen der Flüssigkeit in der näheren Umgebung der Blase erfaßt werden können.

Die Untersuchungen, die mit diesen Meßverfahren durchgeführt wurden, zeigen den Einfluß verschiedener charakteristischer Größen der Flüssigkeitsströmung auf den Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase.

2. Hydrodynamische Eigenschaften von Blasen

In einer Blasensäule muß der Einfluß der Blasen auf zwei Gebiete von elementarer Bedeutung berücksichtigt werden. Das ist zum einen die Vermischung der flüssigen Phase und zum anderen der Stoffaustausch zwischen der in Blasenform dispergierten Gasphase und der Flüssigkeit. In diesem Kapitel soll zunächst die Vermischung näher betrachtet werden.

Je nachdem in welchem Maßstab man die Flüssigkeitsbewegungen betrachtet, läßt sich der Einfluß der Blasen auf die Vermischung mit unterschiedlichen Mechanismen beschreiben (Lübbert et al., 1996). Für Blasensäulen sind vor allem drei Größenbereiche von Interesse: Einzelblasen, Blasenschwärme und der gesamte Reaktor.

Für globale Flüssigkeitsströmungen in der Größenordnung der Reaktorabmessungen läßt sich der Einfluß der Blasen auf Dichte- und Viskositätsunterschiede reduzieren, die durch unterschiedliche Gasgehalte in verschiedenen Regionen des Reaktors verursacht werden (Lübbert und Lapin, 1996). Dieser Ansatz wird vor allem in numerischen Simulationen der Blasenströmungen verfolgt. Auf dem Maßstab der Blasenschwärme und der Einzelblasen wird die Vermischung der flüssigen Phase dagegen durch den Einfluß der Blasenschleppen dominiert. Die beiden letztgenannten Gebiete werden im Folgenden detaillierter diskutiert.

2.1. Umströmung von Einzelblasen

Betrachtet man das Geschehen um eine einzelne Blase, so dominiert der Einfluß der Impulsgrenzschicht in der Nähe der Blasenoberfläche die Vermi-

schung der flüssigen Phase. Ähnlich der Umströmung von Festkörpern bilden sich mit steigender Blasen-Reynoldszahl Re_B

$$Re_B = \frac{d_{Blase} \bar{v}_{rel}}{\nu} \quad (2.a)$$

Wirbelgebiete hinter einer Blase aus. In diesen Wirbelgebieten wird Flüssigkeit von der Blase relativ zum Gesamtvolumen der flüssigen Phase mitgeführt. Blasen unterscheiden sich von angeströmten Festkörpern im wesentlichen durch ihre bewegliche Oberfläche und ihre veränderliche Form. Aus diesen Eigenschaften resultiert die geringere räumliche Ausdehnung der Wirbelgebiete hinter Blasen im Vergleich zu denen hinter Festkörpern (Clift et al., 1978). Das Wirbelgebiet direkt hinter der Blase, das mit der Blase aufsteigt, wird als die primäre Schleppe der Blase bezeichnet. Wirbel die sich aus dieser primären Schleppe lösen bilden die sekundäre Schleppe. Diese tritt erst bei höheren Reynoldszahlen auf. Einen Hinweis auf das Vorhandensein einer Blasenschleppe liefert die Form der Blasen wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist (Grace und Wairegi, 1986). In diesem Diagramm sind die Eigenschaften der flüssigen Phase in der Mortonzahl

$$Mo = \frac{\Delta\rho g \eta_{flüssig}^4}{\rho_{flüssig}^3 \sigma^2} \quad (2.b)$$

zusammengefaßt und die Oberflächenspannung σ wird durch die dimensionslose Eötvöszahl

$$Eö = \frac{\Delta\rho_{flüssig} g d_{Blase}^2}{\rho_{Fl}} \quad (2.c)$$

ersetzt. Als Blasendurchmesser wird an dieser Stelle und auch im Folgenden immer der Äquivalentdurchmesser d_{Blase} einer kugelförmigen Blase gleichen Volumens angegeben

$$d_{Blase} = \sqrt[3]{\frac{6V_{Blase}}{\pi}} \quad (2.d)$$

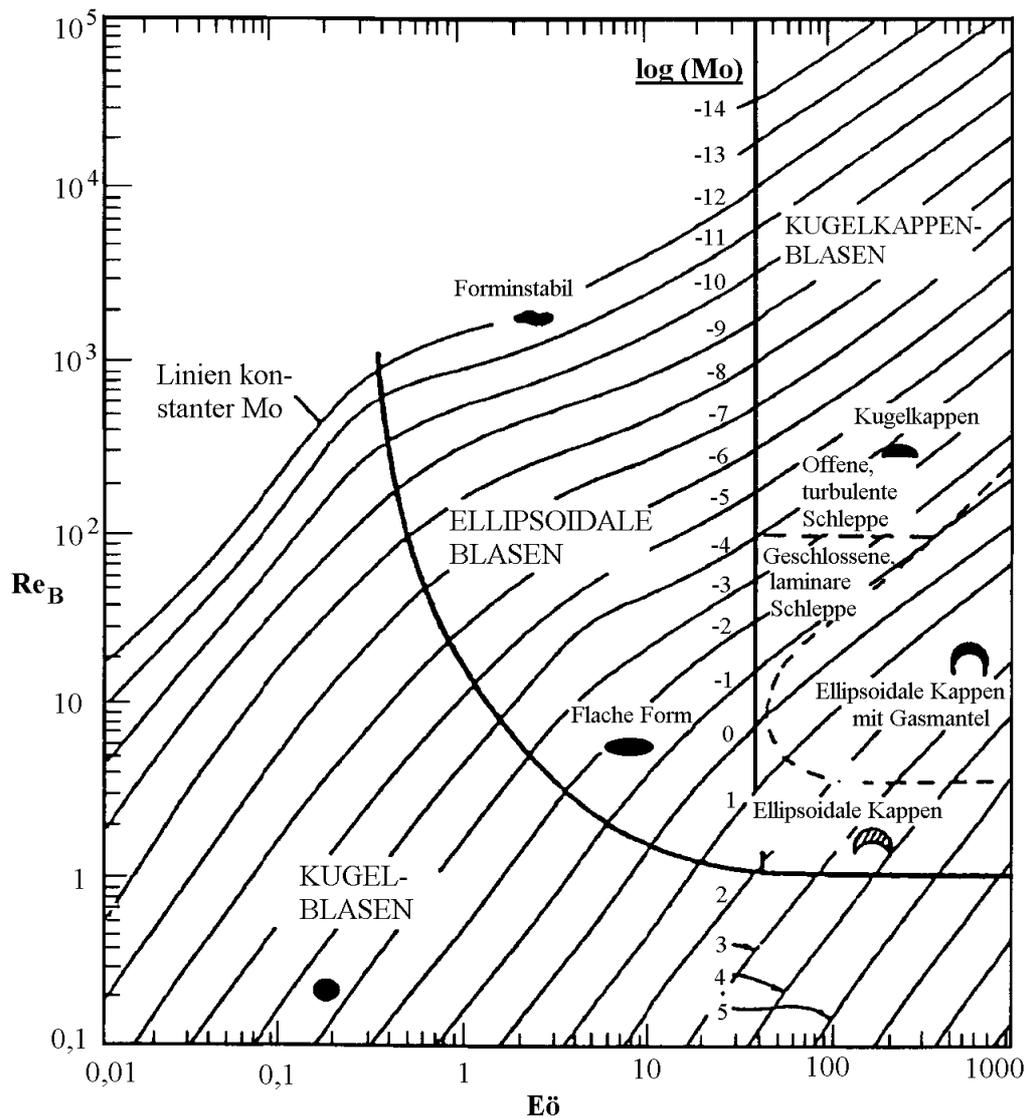


Abbildung 2.1: Form der Blasen in Abhängigkeit von der Blasen-Reynoldszahl, der Eötvöszahl und der Mortonzahl (Clift et al., 1978)

Die Form dieser Blasenschleppen kann stark variieren. Einen Überblick (Abbildung 2.2) über die häufigsten Wirbelstrukturen hinter Kugelkappenblasen geben Fan und Tsuchiya (1990). Bis auf die Form der offenen turbulenten Schleppe lassen sich auch hinter ellipsoidalen Blasen vergleichbare Strukturen beobachten (vgl. Abbildung 3.2).

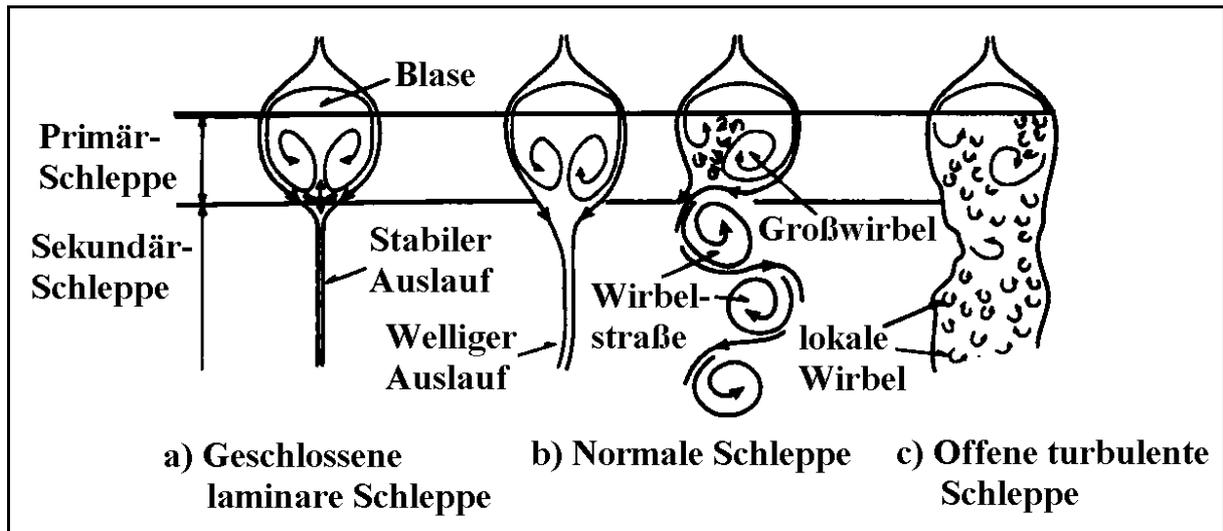


Abbildung 2.2: Charakteristische Formen der Blasen- und Blasenschleppen am Beispiel von Kugelkappenblasen nach Fan und Tsuchiya (1990)

Nach Bhaga und Weber (1981) nimmt im Stoffsystem Wasser / Luft ($Mo=2,5 \cdot 10^{-11}$) die Aufstiegeschwindigkeit von Einzelblasen relativ zur Flüssigkeit bis zu einem Durchmesser von 1,5 mm zu und sinkt danach wieder ab. Dies ist auf einen veränderten Formwiderstand der Blasen zurückzuführen, da bei diesem Durchmesser der Übergang von der runden zur ellipsoidalen Form erfolgt. Erst hinter ellipsoidalen Blasen und Kugelkappenblasen werden Schleppen in der Größenordnung der Blasenvolumina beobachtet. Die Ausbildung der Schleppe ist außer vom Blasenvolumen wesentlich von der Oberflächenspannung abhängig, da diese die Form der Blase beeinflusst. In hochviskosen Medien bestimmt dagegen ausschließlich die Blasen-Reynoldszahl die Größe der Schleppe (Komasawa et al., 1980, Bhaga und Weber, 1981). Die veröffentlichten Angaben über die Größe der Schleppen hinter Kugelkappenblasen streuen zum Teil um Größenordnungen. Als Ursache dafür werden von mehreren Autoren die mit unterschiedlich starken Verunreinigungen des Wassers variierenden Oberflächenspannungseffekte angegeben (Fan und Tsuchiya, 1990, Wasowski und Blaß, 1987).

Innerhalb der Blasenschleppen treten große Geschwindigkeitsgradienten auf, woraus sich schließen läßt, daß hier ein hoher Energieeintrag und damit eine intensive Vermischung der Flüssigkeit erfolgt. Durch Messungen mit einem Wärmepulsanemometer haben Schmidt et al. (1992) gezeigt, daß das Mischverhalten der Schleppe hinter einer Blase mit 5 mm Durchmesser annähernd dem eines idealen Rührkessels entspricht. Wie später in dieser Arbeit gezeigt wird, kann dieses Verhalten mit anderen Meßtechniken auch für andere Blasendurchmesser bestätigt werden (vgl. Kapitel 3.3 und 3.4).

2.2. Blasenschwärme

Als Blasenschwarm bezeichnet man ein Teilvolumen einer Blasensäule, in dem sich die Blasen mit ähnlichen Geschwindigkeitsvektoren bewegen, und das man daher als eine Einheit betrachten kann. Solche Blasenschwärme sind nicht stabil, sondern können zerfallen und neu gebildet werden. Die Größe und Lebensdauer eines Blasenschwarms werden von den Betriebsparametern der Blasensäule bestimmt. Bei sehr niedrigen Gasleerrohr-Geschwindigkeiten kann die gesamte Blasensäule als ein Blasenschwarm betrachtet werden. Mit zunehmender Begasungsrate nehmen die Größe und Lebensdauer der Blasenschwärme ab.

Jede einzelne Blase in einem solchen Blasenschwarm transportiert in ihrer Schleppe Flüssigkeit relativ zum umgebenden Hauptvolumen der flüssigen Phase (Abbildung 2.3 b). Damit ähnelt der Vermischungsmechanismus dem konvektiven Vermischungsmechanismus, dem die disperse Phase in Flüssig-Flüssig-Systemen unterliegt (Abbildung 2.3 a) (Levenspiel und Fitzgerald, 1983, Tsouris und Tavlarides, 1990), da auch hier sich relativ zueinander bewegende Teilvolumina auftreten. Der Austausch von Fluidelementen zwischen den beiden Teilvolumina der flüssigen Phase ist jedoch in der Blasenströmung wesentlich größer.

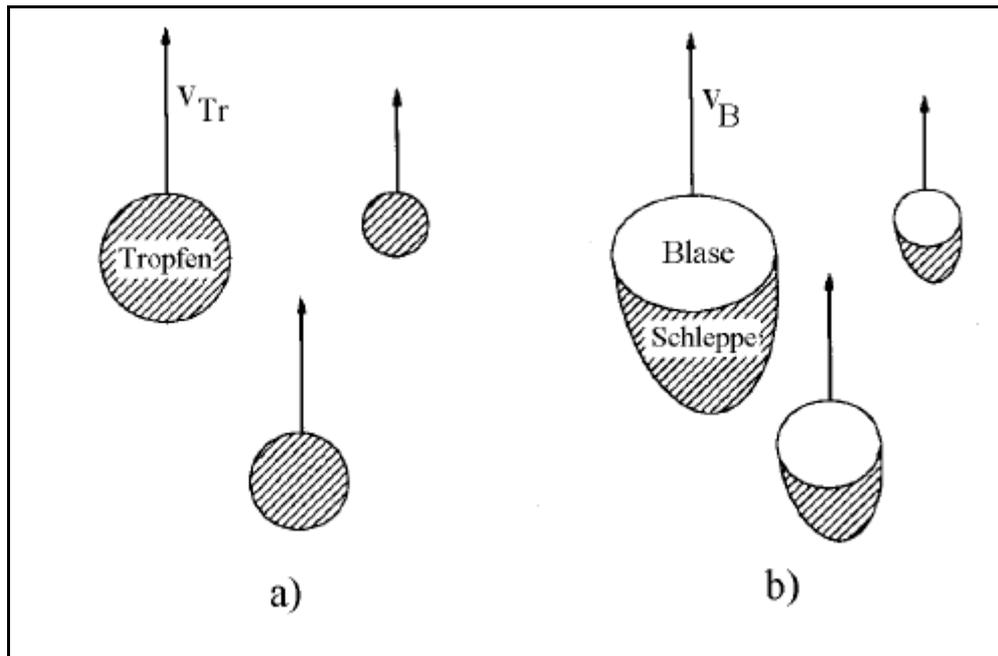


Abbildung 2.3: a) konvektive Vermischung in Flüssig-Flüssig-Dispersionen (nach Levenspiel und Fitzgerald)
b) Vermischung in Blasenströmungen

Zwei Parameter werden benötigt, um die Mischwirkung zu charakterisieren. Zum einen die Summe der Volumina aller Blasenschleppen innerhalb des Blasenschwarms, um das Verhältnis der beiden Teilvolumina der flüssigen Phase zu bestimmen, und zum anderen die Verweilzeit der Fluidelemente in einer Blasenschleppe, durch die der Austausch von Fluidelementen zwischen den beiden Teilvolumina definiert wird. Wie schon oben erklärt, sind die Volumina der Blasenschleppen im wesentlichen von den Blasen-Reynoldszahlen und der Oberflächenspannung abhängig und müssen daher für das jeweilige Stoffsystem ermittelt werden.

Durch ein konzeptionell sehr einfaches Experiment kann die Verweilzeit der Fluidelemente in der Blasenschleppe bestimmt werden. Wenn man von der Annahme ausgeht, daß sich die Schleppe annähernd wie ein idealer Rührkessel verhält, und man einen Tracer in die Schleppe gibt, so wird dieser praktisch sofort gleichmäßig in der Schleppe verteilt. Im Anschluß daran gibt die Schleppe den Tracer nach und nach beim Austausch von Fluidelementen mit dem Haupt-

volumen der Flüssigkeit ab. Wenn die Zeitkonstante für die Vermischung in der Blasenschlepe klein ist gegenüber der Zeitkonstanten für den zweiten Schritt, so kann sie vernachlässigt werden. Die Tracerpartikel werden eine Art Wolke formen, die es meßtechnisch zu erfassen gilt. Die Standardabweichung σ der Tracerverteilung innerhalb dieser Wolke ist eine Funktion der Zeit. Und durch diese Zeitabhängigkeit von $\sigma(t)$ läßt sich der Vermischungsmechanismus charakterisieren. Wenn die Vermischung durch molekulare oder verallgemeinerte Diffusion dominiert wird, so muß nach Einstein (1908) $\sigma(t)$ proportional zu $t^{1/2}$ sein. Bei einem turbulenten Vermischungsmechanismus ist nach Richardson (1926) dagegen eine Proportionalität zu $t^{3/2}$ zu erwarten. Und für die konvektive Vermischungen in Mehrphasensystemen haben Levenspiel und Fitzgerald (1983) gezeigt, daß die Standardabweichung proportional zu t ist. Bei experimentellen Untersuchungen im Riser eines Airlift-Reaktors haben Schmidt et al. (1992) für die Tracerausbreitung über 3 bis 10 cm, also im Größenbereich von Blasenschwärmen, Standardabweichungen proportional zu $t^{0,9}$ gemessen. Dies kommt dem erwarteten Wert für einen reinen konvektiven Stofftransport sehr nahe. Nassar et al. (1992) führen diese Abweichung darauf zurück, daß sich die Fluidelemente nur für einen begrenzten Zeitraum in den Blasenschleppen aufhalten.

2.3. Hydrodynamische Fixierung von Einzelblasen

Für eine detaillierte Untersuchung des Stoffübergangs aus einer einzelnen in einer Flüssigkeit aufsteigenden Blase sind Messungen der Konzentration des von der Flüssigkeit absorbierten Gases in unmittelbarer Nähe der physikalischen Phasengrenzfläche erforderlich. Auch um die Vermischung der flüssigen Phase durch eine einzelne Blase meßtechnisch zu erfassen, sind Beobachtungen in dieser Region erforderlich.

Da eine frei aufsteigende Blase einem zufälligen Pfad folgt, können keine Meßsonden mit hinreichender Präzision einer solchen Blase nachgeführt werden. Auf Videobeobachtungen basierende Meßverfahren sind prinzipiell für die Beobachtung frei aufsteigender Blasen geeignet, da die Blase in den Videobildern mit Hilfe von Bildverarbeitungstechniken identifiziert und verfolgt werden kann. Doch selbst wenn die Kamera der Blase folgt und nicht ortsfest montiert ist, so sind bei einer Blasenauftiegs geschwindigkeit von ungefähr 25 cm/s durch die Abmessungen möglicher Versuchsaufbauten nur Beobachtungszeiten von wenigen Sekunden realisierbar. Aus Gründen, die später erläutert werden, wird in dieser Arbeit das Stoffsystem Sauerstoff / Wasser als Modell genutzt. Der Stoffübergang in diesem System erfolgt langsam und erfordert Beobachtungszeiten von mehreren Minuten. Damit wird es praktisch unmöglich, eine frei aufsteigende Blase hinreichend lange zu beobachten.

Statt dessen bietet es sich an, die Blase räumlich gegenüber den Laborkoordinaten zu fixieren. Hierbei ist es wichtig, daß sich das Verhalten der fixierten Blase möglichst wenig von dem einer frei aufsteigenden Blase unterscheidet. Dieses Problem tritt beispielsweise auf, wenn man die Blase mit Hilfe einer Drahtspirale am Aufstieg hindert (Riethus et al., 1986). Dagegen wurde von Komasa wa et al. (1980) gezeigt, daß eine hydrodynamische Fixierung der Blase, wie sie auch von Coppus und Rietema (1981) vorgeschlagen wird, nur unwesentliche Veränderungen in der Hydrodynamik der blasennahen Flüssigkeit bewirkt. Daher wird auch in dieser Arbeit eine hydrodynamische Fixierung der Blasen verwendet.

Zur hydrodynamischen Fixierung wird ein vertikaler Strömungskanal verwendet, in dem die Geschwindigkeit einer abwärtsgerichteten Flüssigkeitsströmung so eingestellt wird, daß sie die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blase kompensiert und sich somit die Position der Blase im Meßstand nicht ändert. Die Aufstiegsgeschwindigkeit einer Blase ist unter anderem vom Volumen der

Blase abhängig. Dieses ändert sich infolge des Stoffübergangs jedoch mit der Zeit. Zudem kann sich die Aufstiegs geschwindigkeit durch Deformationsbewegungen der Blase verändern. Eine hydrodynamische Fixierung in einem Kanal mit konstantem Querschnitt würde daher einen hohen regelungstechnischen Aufwand erfordern. Dagegen bietet ein konischer Strömungskanal, dessen Durchmesser nach unten hin zunimmt, den Vorteil, daß sich die Strömungsgeschwindigkeit der abwärtsgerichteten Flüssigkeitsströmung von oben nach unten verringert. Bei einem gegebenen Flüssigkeitsvolumenstrom können nun Blasen unterschiedlichen Volumens in dem Kanal fixiert werden. Sie kommen jeweils in der Position im Kanal zur Ruhe, an dem die Strömungsgeschwindigkeit gleich der Blasen aufstiegs geschwindigkeit ist. Demzufolge ändert sich auch die Position der Blase im Strömungskanal, wenn sich ihr Volumen durch den Stoffübergang ändert. Das Ausmaß dieser Positionsänderung wird bei konstantem Volumenstrom der Flüssigkeit und einer gegebenen Veränderung des Blasen volumens allein durch den Gradienten der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Dieser wiederum wird durch die Geometrie des Strömungskanals vorgegeben. Je größer der Gradient der Strömungsgeschwindigkeit ist, desto geringer fällt die Positionsänderung der Blase aus.

Allerdings kann der Gradient der Strömungsgeschwindigkeit nicht beliebig groß gewählt werden, da sich sonst die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten der Flüssigkeit am Blasenboden und am Blasendach zu stark voneinander unterscheiden würden. Dann wäre die Vergleichbarkeit mit einer frei aufsteigenden Blase nicht mehr gewährleistet. Bei einem zu geringen Gradienten verändert sich die Position der Blase im Strömungskanal so stark, daß es nahezu unmöglich wird, die Messungen in der Nähe der Blase durchzuführen. Zwischen diesen beiden gegenläufigen Effekten gilt es einen Kompromiß zu finden.

Eine vergleichbare Entscheidung muß auch bezüglich der absoluten Maße des Strömungskanals getroffen werden. Ein zu kleiner Durchmesser im Ver-

gleich zur Blasengeometrie gibt Anlaß zu der Befürchtung, daß die eingeschränkte Beweglichkeit der Blase zu einer Veränderung des Verhaltens im Vergleich zu einer frei aufsteigenden Blase führt. Ein zu großer Durchmesser erlaubt es dagegen, daß die Blase seitlich aus dem Erfassungsbereich der Meßgeräte entweicht. Dies zu verhindern ist aber gerade der Zweck dieses Aufbaus.

In dieser Arbeit sollen die Experimente auf ellipsoide Blasen beschränkt bleiben. Die Form der Blasen tritt bei Blasen-Äquivalentdurchmessern zwischen 2mm und 8mm auf. Experimente mit Strömungskanälen verschiedener Abmessungen führten zu dem Ergebnis, daß für diesen Blasengrößenbereich ein konischer Strömungskanal mit einer Länge von 140 mm, dessen Durchmesser von 5 mm am oberen auf 15 mm am unteren Ende linear ansteigt, den Anforderungen am besten entspricht. Bei Wasser mit einem Volumenstrom von 0,3 l/min ergibt sich auf halber Höhe des Kanals (10 mm Durchmesser) eine Reynoldzahl von 640. Die einphasige Flüssigkeitsströmung in dem Kanal kann somit als laminar angesehen werden. Der Kanal ist aus Plexiglas gefertigt, um eine visuelle Beobachtung der Blase zu ermöglichen. An den beiden Enden sind Verschiebeeinrichtungen montiert, um Sonden in der Flüssigkeit nahe der Phasengrenzfläche positionieren zu können.

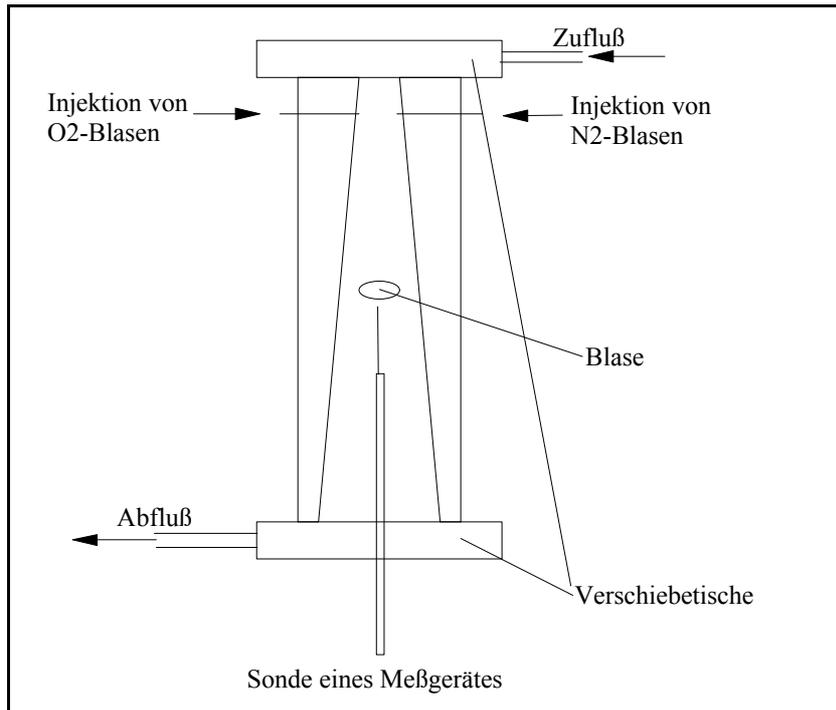


Abbildung 2.4: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Fixierung von Einzelblasen

Bei einem gegebenen Blasenvolumen kann durch die Variation des Volumenstroms der Flüssigkeit die Position der Blase in unterschiedlichen Höhen im Strömungskanal stabilisiert werden. In den Experimenten zeigt sich erwartungsgemäß, daß die Blase mit zunehmendem Querschnitt des Strömungskanals stärkere Bewegungen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung ausführt. Dadurch ist es möglich, den Einfluß der Bewegungsfreiheit der Blase auf den Stoffübergang zu untersuchen. Das erlaubt eine Abschätzung, in welchem Umfang sich das Verhalten der hydrodynamisch fixierten Blasen von dem frei aufsteigender Blasen unterscheidet (vgl. Abbildung 3.10 und 4.3).

Um die Strömungsgeschwindigkeit in einem hinreichend großen Intervall möglichst konstant einstellen zu können, wird die Flüssigkeit mit einer Zahnradschlepppumpe (ISMATEC SA Typ: MC-Z, Pumpkopf: 141) aus einem Vorratsbehälter durch den Konus und wieder zurück in den Vorratsbehälter gepumpt. Der Volumenstrom kann im Bereich von 0,04 bis 3,45 l/min stufenlos variiert wer-

den. In dem Vorratsgefäß kann die Flüssigkeit entgast oder mit einem bestimmten Gas gesättigt werden. Üblicherweise wird der Flüssigkeit durch Stripping mit Stickstoff der gelöste Sauerstoff entzogen (vgl. 3.3.2 Messung des gelösten Sauerstoffs).

2.4. Hydrodynamische Fixierung von Blasenschwärmen

Nach dem gleichen Prinzip kann statt einer einzelnen Blase auch ein Blasenschwarm in einer abwärts gerichteten Strömung festgehalten werden. Im Unterschied zu der fixierten Einzelblase sind die Blasen, aus denen sich der Schwarm zusammensetzt, nicht ortsfest, sondern durch die Strömung auf ein bestimmtes Gebiet des Strömungskanals beschränkt. Die relativen Positionen der Blasen zueinander ändern sich während der Messungen aber ständig. Um eine visuelle Beobachtung zu ermöglichen und dabei die einzelnen Blasen unterscheiden zu können, ist die Tiefe des Kanals auf 20mm beschränkt. Damit ist die Wahrscheinlichkeit für ein Überlappen der Blasen in einer Videoaufnahme des Versuches hinreichend gering. Der Gradient in der Strömungsgeschwindigkeit wird durch die Verbreiterung des Kanals von 100mm auf 150mm über eine Länge von 500mm erreicht. Fließt Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/s in den Kanal, so erhält man Reynoldszahlen von 30.000 und mehr. Die Strömung ist damit eindeutig turbulent. Mißt man mit einem Laser-Doppler-Anemometer (LDA) die Strömungsgeschwindigkeiten in dem Kanal, so kann der Turbulenzgrad Tu aus den Geschwindigkeitsverteilungen für die einzelnen Richtungskomponenten der Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden:

$$Tu = \frac{\sum(\text{Standardabweichungen der Verteilungen})}{\sum(\text{mittlere Geschwindigkeiten})} \quad (2.e)$$

Das verwendete LDA erfaßt nur 2 der 3 Richtungskomponenten. Auf der rechten Seite von Abbildung 2.5 erkennt man, daß die vertikale Geschwindigkeitskomponente deutlich größer ist als die erfaßte horizontale Komponente. Nimmt man an, daß die beiden horizontalen Komponenten annähernd gleiche Verteilungen und Mittelwerte aufweisen, so ergeben sich Turbulenzgrade von 30%. Außerdem kann man den Messungen entnehmen, daß es sich um eine quasi-isotrope Turbulenz handelt.

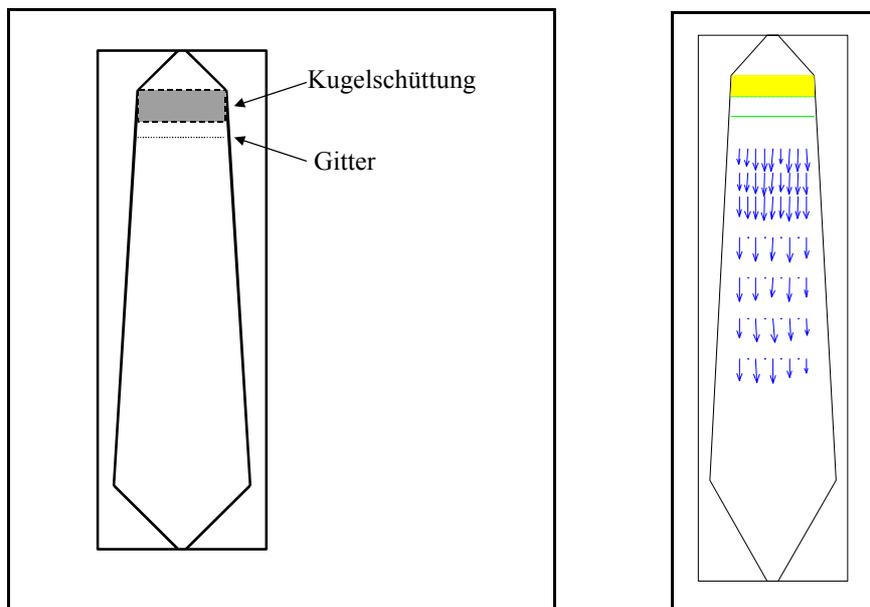


Abbildung 2.5: Links ist eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Fixierung von Blasenschwärmen abgebildet. Auf der rechten Seite ist ein Geschwindigkeitsprofil zu sehen, daß mit einem Laser-Doppler-Anemometer in der Mitte des Kanals (1 cm Tiefe) gemessen wurde. Die Geschwindigkeitsvektoren sind gegenüber den Abmessungen des Kanals um den Faktor 10 verkürzt dargestellt. Sie liegen im Bereich von 20 – 30 cm/s.

Um eine gleichmäßige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über die gesamte Kanalbreite zu gewährleisten, befindet sich im oberen Bereich des Kanals eine Kugelschüttung. Direkt unterhalb der Schüttung treten sehr starke lokale Turbulenzen auf, in denen Blasen oftmals in eine Vielzahl kleinerer Blasen zerfallen. Daher wird durch ein Gitter 2 cm unterhalb der Schüttung verhindert, daß Blasen in diese Region aufsteigen.

3. Stoffübergang

In dem vorangegangenen Kapitel wurde unter anderem auf den aktuellen Stand der Kenntnisse über die Hydrodynamik von Blasenströmungen eingegangen. Die eigenen meßtechnischen Untersuchungen zur Hydrodynamik in Blasen und Blasenschwärmen werden im nächsten Kapitel dieser Arbeit vorgestellt, da die dort eingesetzten Meßtechniken auf den Verfahren basieren, die zur Untersuchung des Stoffübergangs eingesetzt werden und die daher in diesem Kapitel vorgestellt werden.

Die gängigen Modellvorstellungen, die zur Beschreibung des Stoffübergangs in Blasenströmungen herangezogen werden (z.B. Zweifilmmodell oder Penetrationstheorie), verwenden Annahmen, die sich im Einzelnen experimentell nicht bestätigen lassen. Ziel dieser Arbeit ist es, Meßverfahren zu entwickeln, die ein weitergehendes Verständnis der Vorgänge beim Stoffübergang in Blasenströmungen erlauben. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Erweiterung oder Bewertung der Stoffübergangsmodelle beabsichtigt ist, wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung der Modelle verzichtet.

3.1. Stoffsysteme

Bei der Auswahl des Stoffsystems, an dem die experimentellen Untersuchungen durchgeführt werden, wurden vor allem zwei Aspekte berücksichtigt. Zum einen muß natürlich der Stoffübergang einer detaillierten Messung zugänglich sein, zum anderen sollte möglichst ein Stoffsystem gewählt werden, das praktische Relevanz besitzt. Neben diesen beiden Hauptkriterien wurde auch die einfache Handhabbarkeit des Stoffsystems beachtet.

Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf Sauerstoff bzw. Luft als gasförmige Komponente und Wasser als flüssige Phase. Dieses Stoffsystem ist insbesondere in biotechnologischen Prozessen von Bedeutung. Die Konzentration des im Wasser gelösten Sauerstoffs kann mit verschiedenen Meßverfahren erfaßt werden. In einem der folgenden Kapitel wird erläutert, warum in dieser Arbeit optische Verfahren Verwendung finden.

Einer der wichtigsten Parameter der flüssigen Phase, dessen Einfluß untersucht werden soll, ist die Viskosität. Um die Viskosität von Wasser zu erhöhen sind vor allem zwei Materialien gebräuchlich: Glycerin und Carboxymethylcellulose (CMC). Der Vorteil von Glycerin liegt darin, daß seine Mischungen mit Wasser Newtonsche Fluide darstellen, die Viskosität der Mischungen von der Strömung unabhängig ist. Zum Erreichen hoher Viskositäten, wie sie in einigen biotechnologischen Prozessen durchaus auftreten, sind allerdings Glycerinkonzentrationen von über 50 Gewichtsprozent notwendig. Da die Löslichkeit von Sauerstoff in Glycerin deutlich geringer ist als in Wasser, wird in solchen Systemen der Stoffübergang von Sauerstoff aus der Blase in die Flüssigkeit so gering, daß er mit den verwendeten Meßtechniken nur mit Schwierigkeiten zu beobachten ist.

Die gleichen Viskositäten lassen sich auch mit Konzentrationen von wenigen Gewichtsprozenten CMC in Wasser einstellen. Die Löslichkeit von Sauerstoff in diesen CMC-Lösungen unterscheidet sich nicht von der in reinem Wasser. Allerdings sind wäßrige CMC-Lösungen strukturviskos. Das bedeutet, daß die Viskosität im Gegensatz zu den Newtonschen Fluiden eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit darstellt. Dieses Verhalten zeichnet auch zahlreiche Medien in biotechnologischen Prozessen aus, die sich bekanntermaßen gut durch CMC-Lösungen modellieren lassen.

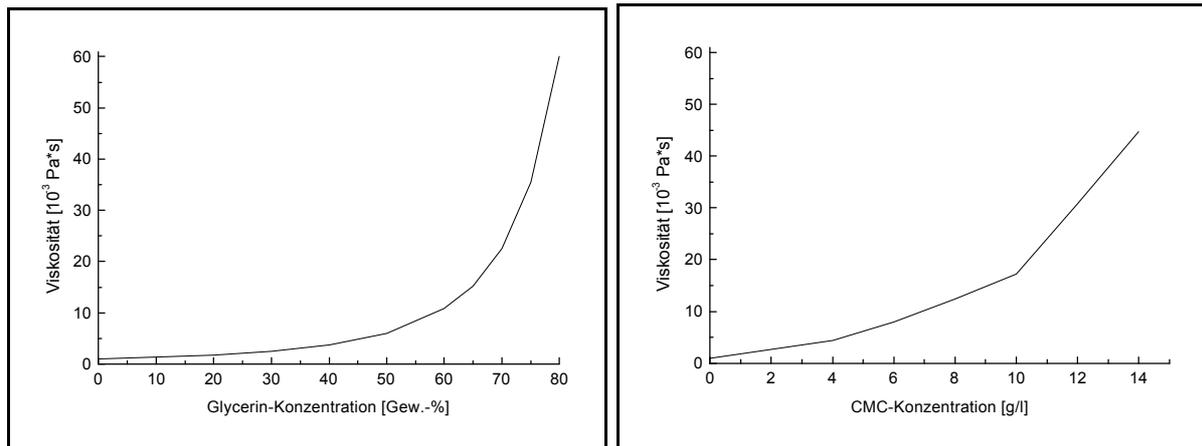


Abbildung 3.1: Viskositätskurven von wässrigen Glycerin- und CMC-Lösungen bei einer Flüssigkeitstemperatur von 20°C. Die Werte der Glycerin-Lösung sind einer Datensammlung (Landolt-Börnstein, 1969) entnommen. Für die CMC-Lösung (Hoechst, 36-24784 KAL) wurden die Werte in einem Rotationsviskosimeter (Rheomat 115 von Contraves) ermittelt. Abgebildet sind die Meßwerte bei einer Schergeschwindigkeit von 26,4 cm/s.

Neben den bisher erwähnten Komponenten erfordern die in diesem Projekt eingesetzten Meßverfahren in der Regel den Zusatz weiterer Substanzen zu der flüssigen Phase des Stoffsystems. Diese üben jedoch keinen erkennbaren Einfluß auf den Stoffübergang aus, und werden im Zusammenhang mit den entsprechenden Meßverfahren aufgeführt.

3.2. Schleppenfärbung mit Ammoniak

Abweichend von dem soeben beschriebenen Stoffsystem fand in dieser Arbeit ein weiteres Stoffsystem Einsatz, in dem gasförmiges Ammoniak statt Sauerstoff aus der Blase in die Flüssigkeit übergeht. Der Vorteil liegt darin, daß der Stoffübergang mit einfachen Mitteln für das unbewehrte Auge sichtbar gemacht werden kann. Obwohl es sich um ein rein qualitatives Verfahren handelt, läßt sich damit der Einfluß bestimmter Parameter, wie z.B. der Viskosität der Flüssigkeit, auf den Stoffübergang schnell und einfach abschätzen. Außerdem ist dieses Verfahren gleichermaßen in wässrigen Glycerin- und CMC-Lösungen

einsetzbar. Damit kann ein qualitativer Vergleich zwischen einem Newtonschen Fluid und einem strukturviskosen System gezogen werden.

Für diese Experimente wird das Wasser in der Versuchsanordnung mit Salzsäure schwach angesäuert und mit dem pH-Indikator Phenolphthalein versetzt, der im sauren Bereich farblos ist und im basischen Bereich eine rote Färbung aufweist. Eine einzelne Gasblase wird in der in Kapitel 2.3 beschriebenen Versuchsanordnung hydrodynamisch fixiert. In diese Blase wird eine dünne Glaskapillare eingeführt, durch die gasförmiges Ammoniak in die Blase injiziert werden kann. Da Ammoniak von Wasser sehr schnell absorbiert wird, ändert sich das Blasenvolumen bei hinreichend kleinem Ammoniak-Volumenstrom nicht. Somit bleibt die Blase an ihrer Position stehen und kann mit einer Videokamera beobachtet werden.

Durch das gelöste Ammoniak erhöht sich der pH-Wert der Flüssigkeit in der Nähe der Blase so weit, daß die Farbe des Indikators nach rot umschlägt. Wenn sich diese Flüssigkeit mit der schwach sauren Flüssigkeit im Bulkvolumen vermischt, sinkt der pH-Wert wieder so weit, daß der Indikator erneut farblos wird. Damit sind nur solche Volumenelemente der flüssigen Phase rot gefärbt, die an der Phasengrenzfläche Ammoniak aufgenommen haben und noch nicht mit dem Bulkvolumen vermischt wurden. Dieses Verfahren ermöglicht es, den Stoffübergang aus der Gasblase in die Flüssigkeit räumlich hoch aufgelöst zu beobachten und den Abtransport von der Phasengrenzfläche zu untersuchen.

Die wichtigste Erkenntnis, die mit Hilfe dieser Experimente gewonnen wurde ist, daß praktisch alle Volumenelemente der Flüssigkeit, die an der Phasengrenzfläche Ammoniak aufgenommen haben, zunächst in die Blasenschleppe transportiert werden, bevor sie sich mit dem Bulkvolumen vermischen. Demnach läßt sich der Stoffübergang formal in drei Schritte unterteilen. Als erstes nehmen Volumenelemente der Flüssigkeit an der Phasengrenzfläche das Gas

auf. Daran schließt sich der Transport der Flüssigkeitsvolumenelemente in die Blasenschleppe an, von wo aus dann schließlich die Vermischung mit dem Bulkvolumen erfolgt.

Wenn der Ammoniak-Volumenstrom klein genug gehalten wird, führt eine Vermischung mit dem Bulkvolumen praktisch sofort zur Entfärbung des Indikators. Dann ist ausschließlich die Blasenschleppe eingefärbt, und dieses Verfahren kann genutzt werden, um die Größe, die Form und die Dynamik der Blasenschleppe zu untersuchen.

Wie den Bildern in Abbildung 3.2 entnommen werden kann, sind die Schleppenformen und -größen in Glycerin- und in CMC-Lösungen vergleichbarer Viskosität einander sehr ähnlich. Sehr deutlich ist auch zu erkennen, daß sich mit steigender Viskosität der flüssigen Phase das Verhältnis von Blasenhöhe zu Blasenbreite vergrößert, bis die Blasen schließlich im Bereich von $30 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ nahezu kugelförmig sind und von der Flüssigkeit laminar umströmt werden.

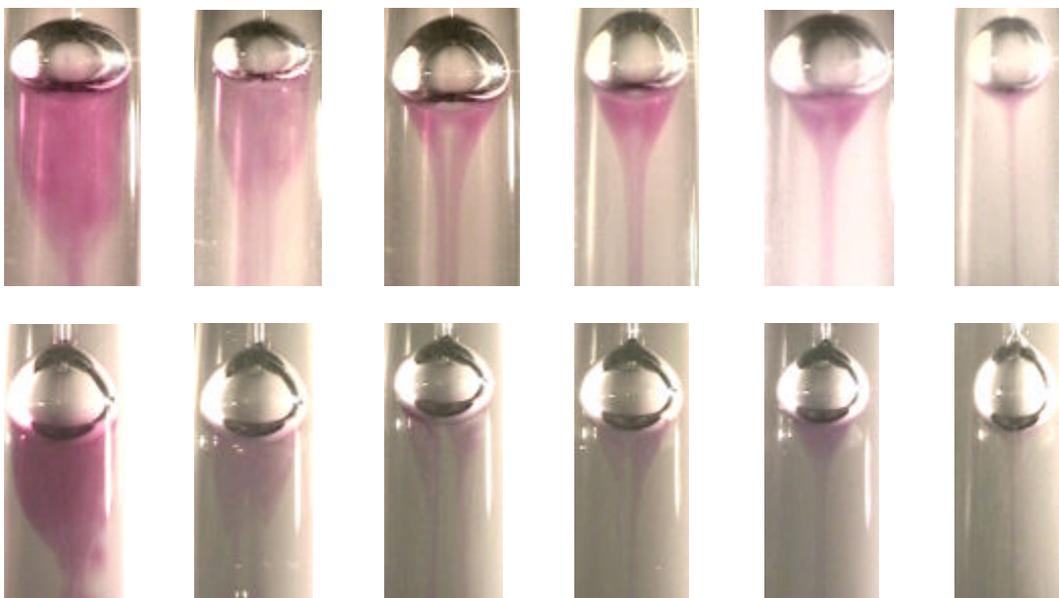


Abbildung 3.2: Mit der Ammoniak-Technik angefärbte Blasenschleppen bei verschiedenen Viskositäten. Bei den Bildern in der oberen Reihe ist die Viskosität mit CMC erhöht worden. In der unteren Reihe sind vergleichbare Viskositäten mit Glycerin eingestellt worden.

Der Einfluß der Viskosität auf die Bewegungen der Blase wird in Abbildung 3.3 veranschaulicht. Dort sind zwei Sequenzen von Videobildern dargestellt, die in Wasser bzw. in einer CMC-Lösung mit einer Konzentration von 4g/l aufgenommen wurden. Vergleicht man die Videobilder der Blasen aus den Abbildungen 3.2 und 3.3 mit den Skizzen der verschiedenen Schleppenformen in Abbildung 2.2, so erkennt man, daß in Wasser die Ablösung von Wirbeln aus der Blasenschleppe der Normalfall ist, während bei den erhöhten Viskositäten verschiedene Formen der geschlossenen laminaren Schleppe auftreten.

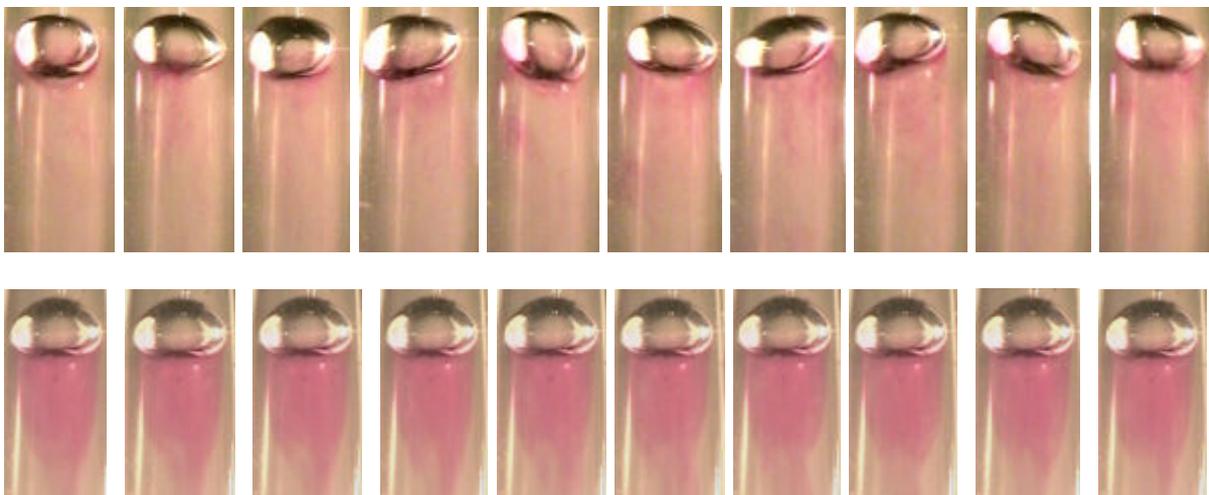


Abbildung 3.3: Jede Folge von Bildern stammt aus der Videoaufnahme einer einzelnen Blase. Die Zeitdifferenz zwischen den einzelnen Bildern einer Serie beträgt 0,04 s. Die Viskosität der Flüssigphase beträgt in der oberen Bildserie $1 \cdot 10^{-3}$ Pa*s (Wasser) und in der unteren $4,4 \cdot 10^{-3}$ Pa*s (4 g/l CMC).

3.3. Fluoreszenzmessung des gelösten Sauerstoffs

Während die Technik der Schleppenfärbung mit Ammoniak durchaus geeignet ist, um einen qualitativen Eindruck der Vorgänge beim Stoffübergang zu erhalten, so fehlt ihr jedoch jegliche quantitative Information. Wie schon bei der Beschreibung des Stoffsystems erwähnt, existieren für die Messung des gelösten Sauerstoffs verschiedene Verfahren, die eine quantitative Bestimmung

erlauben. Die gebräuchlichsten dieser Verfahren basieren auf polarographischen oder optischen Methoden. Polarographische Sensoren sind in der Regel membranbedeckte Elektroden, wie sie z.B. von Riethus et al. (1986) eingesetzt wurden. Auch in biotechnologischen Prozessen finden solche Sensoren in Form der sogenannten Clark-Elektroden (Clark, 1956) häufig Anwendung. Die Zeitkonstante dieser Sensoren wird durch die Zeit bestimmt, die der Sauerstoff benötigt, um durch die Membran zu diffundieren und liegt im besten Fall in der Größenordnung einiger Sekunden. Damit sind diese Sensoren zu langsam, um den schnellen Konzentrationsveränderungen in der Blasenschleppe zu folgen, die bei den Messungen mit der Schleppenanfärbungstechnik erkennbar waren (Abbildung 3.3).

Dagegen besitzen optische Meßverfahren viel kleinere Zeitkonstanten (Wild et al., 1987), so daß sie es erlauben, die Dynamik der Vorgänge in der Blasenschleppe zu erfassen. Dieser Punkt alleine reicht schon aus, um einem optischen Verfahren den Vorzug zu geben. Darüber hinaus bietet ein optisches Verfahren aber auch das Potential für ein berührungsfreies Meßverfahren, so daß auf die Verwendung von Meßsonden in der Nähe der Blasen verzichtet werden kann. Daher wird in dieser Arbeit ein Verfahren eingesetzt, das auf der Beeinflussung der Fluoreszenz eines Farbstoffs durch den in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff basiert.

3.3.1. Fluoreszenz

Als Fluoreszenz wird eine Lichtemission bezeichnet, die nur so lange auftritt, wie das fluoreszierende Molekül (Fluorophor) durch Lichtabsorption angeregt wird. Besonders bei polycyclischen Aromaten und Heterocyclen kann dieses Verhalten oftmals beobachtet werden. Durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung wird das Fluorophor-Molekül in einen elektronisch ange-

regten, energiereichen Zustand überführt. Die verschiedenen Prozesse, durch die das Molekül wieder in seinen Grundzustand zurückkehren kann, werden üblicherweise in einem „Jablonski“-Diagramm dargestellt (Abbildung 3.4). Es zeigt neben den elektronischen Energieniveaus auch einige Schwingungsniveaus und Orbitalbesetzungen.

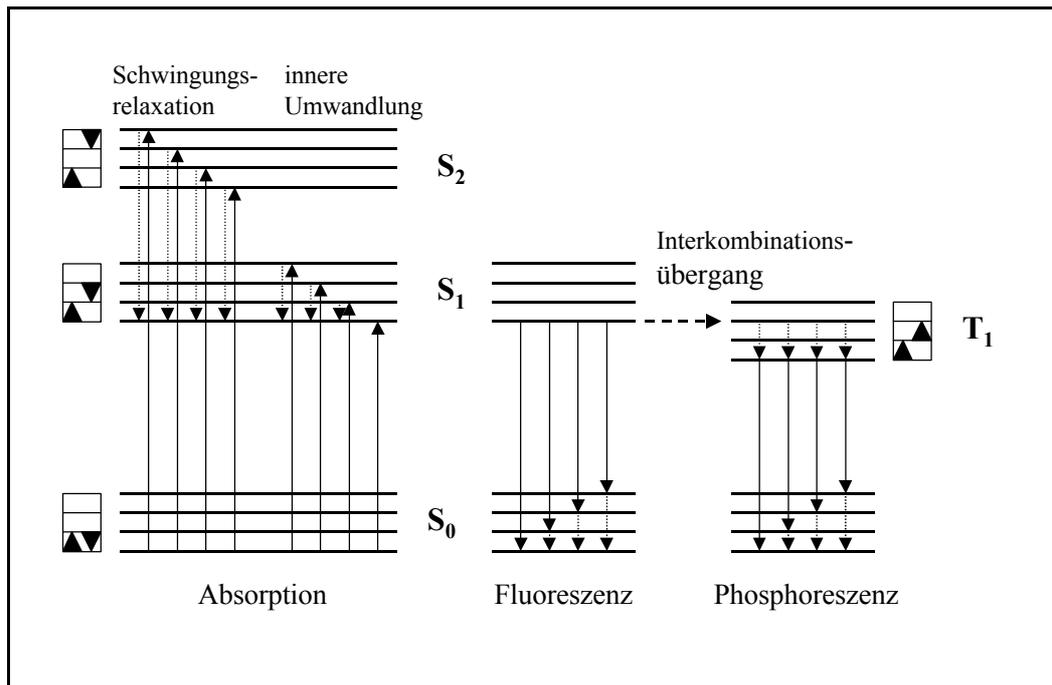


Abbildung 3.4: Energiezustände eines Fluorophors im „Jablonski“-Diagramm (nach Galla, 1988)

Bei Raumtemperatur befinden sich die Moleküle fast ausschließlich im niedrigsten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands S_0 . Durch die Absorption eines Lichtquants geeigneter Energie wird ein Molekül in einen höheren Singulettzustand (S_1 , S_2 , S_3) überführt. Die Zeitkonstante dieses Anregungsvorgangs liegt in der Größenordnung von 10^{-15} s. Die Anregung zu einem Triplettzustand stellt wegen der notwendigen Spinumkehr des angeregten Elektrons einen quantenmechanisch verbotenen Übergang dar, dessen Wahrscheinlichkeit äußerst gering ist. Im Anschluß an die Absorption kann das Molekül die aufgenommene Energie über verschiedene Desaktivierungsprozesse wieder abgeben.

- Als **innere Umwandlung** bezeichnet man den Übergang von höheren Schwingungsniveaus auf das nullte Schwingungsniveau (V_0) des jeweiligen elektronischen Zustands (S_x). In kondensierten Phasen (flüssig und fest) erfolgt dieser Prozeß durch Austausch der Schwingungsenergie mit benachbarten Molekülen.
- Unter **Schwingungsrelaxation** versteht man den Übergang aus den höheren Singulett-Zuständen (S_2, S_3) in den S_1 -Zustand. Dabei ist keine Fluoreszenz zu beobachten. Eine vollständige Relaxation in den S_0 -Zustand ist nicht möglich, da die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 größer ist als zwischen den benachbarten höheren Singulett-niveaus.
- **Interkombinationsübergänge** (intersystem crossing) sind die quantenmechanisch verbotenen Spinumkehrprozesse zwischen den Singulett- und den Triplettzuständen.
- Bei der **Fluoreszenz** erfolgt der Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau des S_1 -Zustands in eines der Schwingungsniveaus des Grundzustands unter Emission eines Lichtquants.
- Dagegen bezeichnet man den Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau des Triplettzustands T_1 in eines der Schwingungsniveaus des Grundzustands unter Emission eines Lichtquants als **Phosphoreszenz**. Dieser mit einer Spin-Umkehr verbundene Übergang kann nur bei starken Spin-Bahn-Wechselwirkungen stattfinden und erfolgt zeitlich stark verzögert.
- Die Stoßübertragung der Anregungsenergie auf ein anderes Molekül nennt man **Quenching**. Dieses Molekül (auch Quencher genannt) baut die Energie entweder strahlunglos ab, oder emittiert elektromagnetische Strahlung auf einer anderen Frequenz als das Fluorophor. Auf diesem Vorgang basiert auch das hier eingesetzte Meßverfahren.

Die wichtigsten Eigenschaften der Fluoreszenz im Hinblick auf den Einsatz als Meßmethode sind:

- Das Emissionsspektrum ist unabhängig von der Anregungswellenlänge.
- Das Emissionsspektrum ist gegenüber dem Absorptionsspektrum zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Allerdings kann das Emissionsspektrum durch das Lösungsmittel (oder die Matrix bei Festkörpern) beeinflusst werden.

Neben dem Absorptions- und dem Emissionsspektrum sind die beiden wichtigsten Kenngrößen eines Fluorophors die Quantenausbeute Φ und die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle τ . Die Quantenausbeute beschreibt den Anteil der Fluoreszenz an den verschiedenen Desaktivierungsprozessen des angeregten Moleküls und ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbiertes Photonen}} \leq 1 \quad (3.a)$$

3.3.2. Messung des gelösten Sauerstoffs

Das hier verwendete Meßverfahren beruht auf dem oben genannten Quenching-Effekt. Dazu wird ein Fluoreszenz-Farbstoff ausgewählt, bei dem Sauerstoffmoleküle als Quencher wirken können. In diesem Fall kann ein angeregtes Farbstoffmolekül bei einem Stoß mit einem Sauerstoffmolekül seine elektronische Anregungsenergie auf dieses übertragen. Der Sauerstoff ist in der Lage, die so erworbene Energie ohne die Abgabe von Strahlung im Spektralbereich des Fluoreszenzlichts abzubauen. Das hat zur Folge, daß die Intensität der Fluoreszenz mit der Anzahl der Stöße zwischen Farbstoff- und Sauerstoffmolekülen

abnimmt. Bei konstanten Eigenschaften der Farbstofflösung ist die Anzahl der Stöße proportional zur Konzentration des gelösten Sauerstoffs.

Daher kann aus der Abnahme der Fluoreszenzintensität I die Konzentration des gelösten Sauerstoffs $c(O_2)$ ermittelt werden. Den mathematischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen beschreibt die Stern-Vollmer-Gleichung:

$$I = \frac{I_0}{1 + K_{SV} \cdot c(O_2)} \quad (3.b)$$

I_0 steht für die Fluoreszenzintensität in Abwesenheit von Sauerstoff und in der Stern-Vollmer-Konstanten K_{SV} werden mehrere Stoffkonstanten der Farbstofflösung zusammengefaßt. Damit ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen I_0/I und der Konzentration des gelösten Sauerstoffs $c(O_2)$, wie er in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Um diese Kalibrationskurve mit dem im folgenden Kapitel beschriebenen Glasfaser-Fluorimeter aufzunehmen, wurden entsprechende Teilvolumina der Farbstofflösung mit Sauerstoff gesättigt bzw. von Sauerstoff befreit und anschließend vermischt. Dabei wurde durch einen Stickstoff-Gasstrom oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Eintrag von Sauerstoff aus der Atmosphäre minimiert.

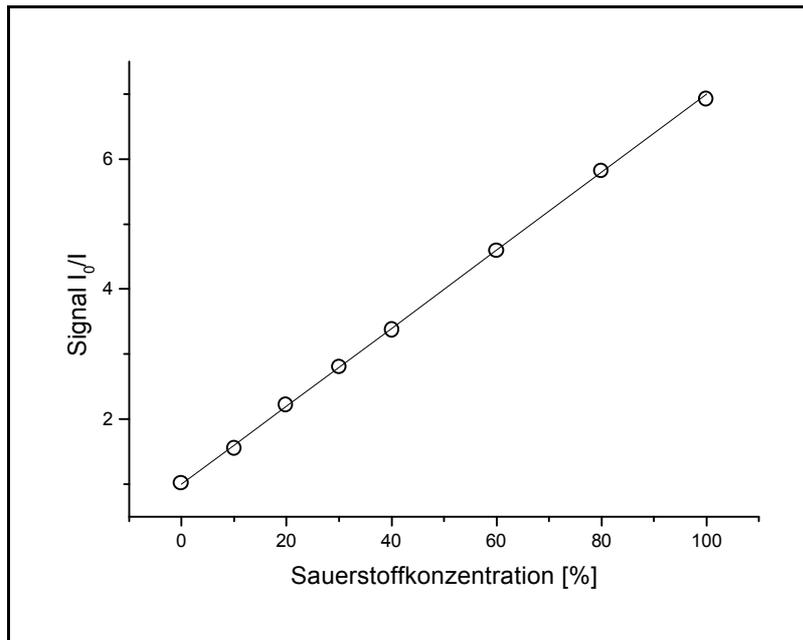


Abbildung 3.5: Kalibrationskurve des Glasfaser-Fluorimeters
Die Farbstoffkonzentration beträgt 1 g/l.

Die Kenntnis des Wertes von I_0 ist für die Messung erforderlich. Mit Hilfe der Fluoreszenzintensität bei Sauerstoffsättigung der Farbstofflösung I_{100} läßt sich aus diesen beiden Werten die Stern-Vollmer-Konstante der Farbstofflösung experimentell bestimmen.

$$K_{SV} = \frac{I_0}{I_{100}} - 1 \quad (3.c)$$

Die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen werden im Folgenden immer relativ zu der maximalen Löslichkeit von Sauerstoff in der Farbstofflösung angegeben.

Der Funktionsgraph der Stern-Vollmer-Gleichung (Abbildung 3.6) zeigt, daß die Fluoreszenzintensität ihr Maximum erreicht, wenn die Flüssigkeit frei von Sauerstoff ist. Außerdem besitzt dieses Meßverfahren seine größte Empfindlichkeit im Bereich sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen.

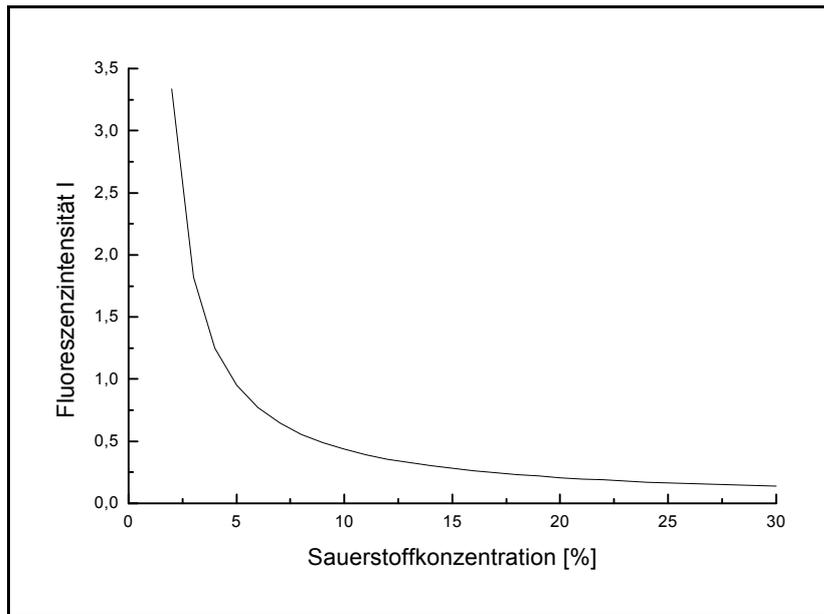


Abbildung 3.6: Funktionsgraph der Stern-Vollmer-Gleichung für $K_{SV}=5$ und $I_0=20$. Der Darstellung ist deutlich zu entnehmen, daß das Meßverfahren seine größte Empfindlichkeit bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen besitzt.

Deshalb wird die Farbstofflösung in einem Vorratsgefäß so stark mit Stickstoff begast, daß sie von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt wird (Stripping). Diese Maßnahme hat zur Folge, daß neben dem Stoffübergang des Sauerstoffs aus der Blase auch ein Übergang von Stickstoffs in die Blase erfolgt. Die dadurch verursachte Veränderung der Sauerstoffkonzentration in der Blase muß in der Auswertung der Versuche berücksichtigt werden. Diese Stickstoffaufnahme der Blase bewirkt aber auch, daß sich das Volumen der Blase nur langsam verändert, und so die Positionsänderung der Blase im Konus langsamer erfolgt. Damit wird der Zeitraum verlängert, in dem die Blase beobachtet werden kann, ohne daß die Position der Meßgeräte korrigiert werden muß.

Ein Vielzahl geeigneter Farbstoffe ist in der Vergangenheit eingehend untersucht worden (z.B. Watts und Crosby, 1971, Lin et al., 1976, Demas und DeGraf, 1991, Anders, 1991). Üblicherweise werden diese Farbstoffe in einer Polymermatrix auf der Spitze einer Glasfasersonde immobilisiert. Dann muß allerdings der Sauerstoff erst durch die Polymermatrix diffundieren, bevor es zu

einem Ansprechen des Sensors kommt. Die Ansprechzeit dieser Sensoren liegt in der Regel in der Größenordnung von einigen Sekunden (Bacon und Demas, 1987). Für die beabsichtigten Untersuchungen sind solche Sensoren daher nicht geeignet. Statt dessen wird ein geeigneter Farbstoff im Wasser gelöst, so daß es ohne Verzögerung zur Wechselwirkung mit dem gelösten Sauerstoff kommen kann. Damit wird die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs zu einer unabdingbaren Voraussetzung.

Neben reinen Polycyclen wie Fluoranthren, Pyren oder Decacyclen stellen vor allem zahlreiche Komplexe der Heterocyclen 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen) und 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin (ph₂phen) mit verschiedenen Übergangsmetallen (Ru, Rh, Re, Os, Ir, Fe, Cr, Eu) für den Nachweis von Sauerstoff geeignete Fluorophore dar. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten der drei Ruthenium-Komplexe aufgeführt, die für den Nachweis von Sauerstoff sehr gut geeignet sind, wie man aus den sehr großen Stern-Vollmer-Konstanten entnehmen kann. Dabei fällt angenehm auf, daß die Wellenlängen des Anregungs- und des Fluoreszenzlichts im sichtbaren Bereich liegen, was die Handhabung erheblich erleichtert.

Fluorophor	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Φ	τ [μ s]	K_{SV} [mol ⁻¹]
Ru(bpy)₃²⁺	455	604	13600	0,042	0,6	2060
Ru(phen)₃²⁺	447	605	18100	0,058	1,0	4900
Ru(ph₂phen)₃²⁺	438	618	28600	0,366	6,4	13600

Tabelle 3.1: Spektroskopische Daten der Fluorophore Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)-chlorid, Tris(1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)-chlorid und Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)-chlorid:

Der Stokes Shift (die Differenz zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsmaximum) und die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands τ (Raumtemperatur; sauerstofffreie wäßrige Lösung) sind bei allen drei Komplexen sehr groß. Auch der molare Extinktionskoeffizient ϵ und die Stern-Vollmer-Konstante K_{SV} sind recht hoch. Die Quantenausbeute der ersten beiden Komplexe ist jedoch sehr gering.

Nach den in der Tabelle aufgeführten Daten müßte die Wahl auf Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)-chlorid als Fluorophor fallen. Doch dieser Komplex ist praktisch nicht wasserlöslich und erfüllt damit die wichtigste Voraussetzung nicht. Daher wurde Tris-(1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)-chlorid eingesetzt, das mit Ausnahme der geringen Quantenausbeute ebenfalls sehr gute spektroskopische Eigenschaften aufweist. Dieser Farbstoff läßt sich in hinreichender Konzentration in Wasser lösen, ohne das rheologische Verhalten der flüssigen Phase signifikant zu beeinflussen.

3.3.3. Glasfiber-Fluorimeter

Um eine Vorstellung über die Zeitauflösung der Meßmethode zu bekommen, ist es erforderlich, sich mit den Zeitkonstanten der wichtigsten Teilprozesse zu beschäftigen. Die Energieübertragung von den Farbstoffmolekülen auf die gelösten Sauerstoffmoleküle ist ein extrem schneller Prozeß auf dem molekularen Maßstab. Die Zeitkonstante ist kleiner als 10^{-6} s (Größenordnung der Lebensdauern der metastabilen elektronisch angeregten Zustände der Farbstoffmoleküle) und braucht in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden. Die Farbstoffmoleküle sind in der Flüssigkeit gelöst und können als molekulare Sonden aufgefaßt werden. Bezüglich des Transports der nachzuweisenden Sauerstoffmoleküle zu den Sonden gibt es daher keine Beschränkungen. Die größten Zeitkonstanten in der Meßkette liegen somit beim Nachweis der Fluoreszenz. Die Laufzeit der Photonen ist vernachlässigbar, die verwendeten Photomultiplier haben ebenfalls sehr geringe Zeitkonstanten, die weit unterhalb jeder Zeitkonstante liegen, die für irgendwelche diffusions- oder strömungsbedingte Transportprozesse bekannt sind. Die bestimmenden Zeitkonstanten sind die der elektronischen Verstärker. Diese sind im Bereich von 10 bis 100 μ s angesiedelt. Folglich kann diese Methode als schnell genug für die hier relevanten

Prozesse betrachtet werden, da Zeitkonstanten deutlich unter einer Millisekunde erreicht werden.

Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt durch ein Fluorimeter, das auf einer Faseroptik beruht (Schmidt, 1994). Das räumliche Auflösungsvermögen wird durch die Eigenschaften der Glasfaser (Durchmesser und Austrittswinkel) und die Farbstoffkonzentration in der Flüssigphase bestimmt. Die verwendeten Glasfasern besitzen einen Durchmesser von 0,6 mm (Kerndurchmesser: 0,4 mm) und einen Austrittswinkel von 20° . Das Meßvolumen beträgt bei einer Farbstoffkonzentration von 5g/l weniger als $0,05 \text{ mm}^3$ (Paaschen, 1994).

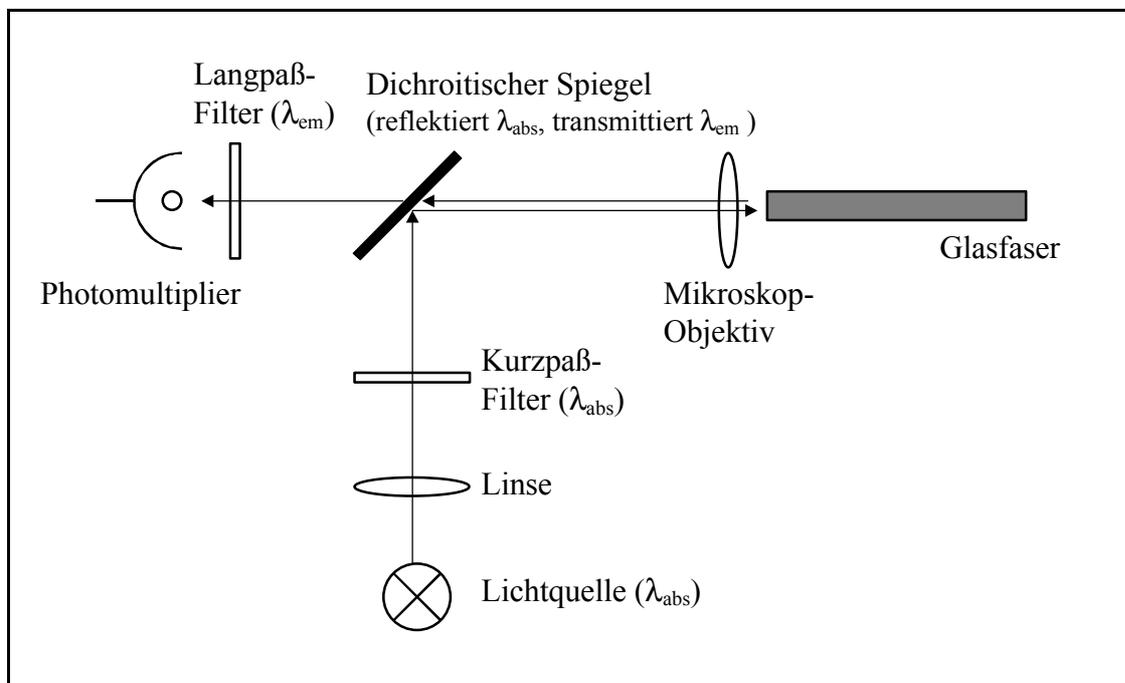


Abbildung 3.7: Prinzipskizze des Fluorimeters

Dieses Meßverfahren erlaubt eine quantitative, zeitlich hoch aufgelöste Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs. Es kann jedoch nur die Konzentration in dem sehr kleinen Volumen am Ende der Glasfaser gemessen werden. Nimmt man wie in Kapitel 2.1 beschrieben an, daß die Blasenschlepe in ihrem Mischverhalten einem idealen Rührkessel ähnelt, so genügt es, die

Konzentration des gelösten Sauerstoffs an einem einzelnen Punkt innerhalb der Schleppe meßtechnisch zu erfassen.

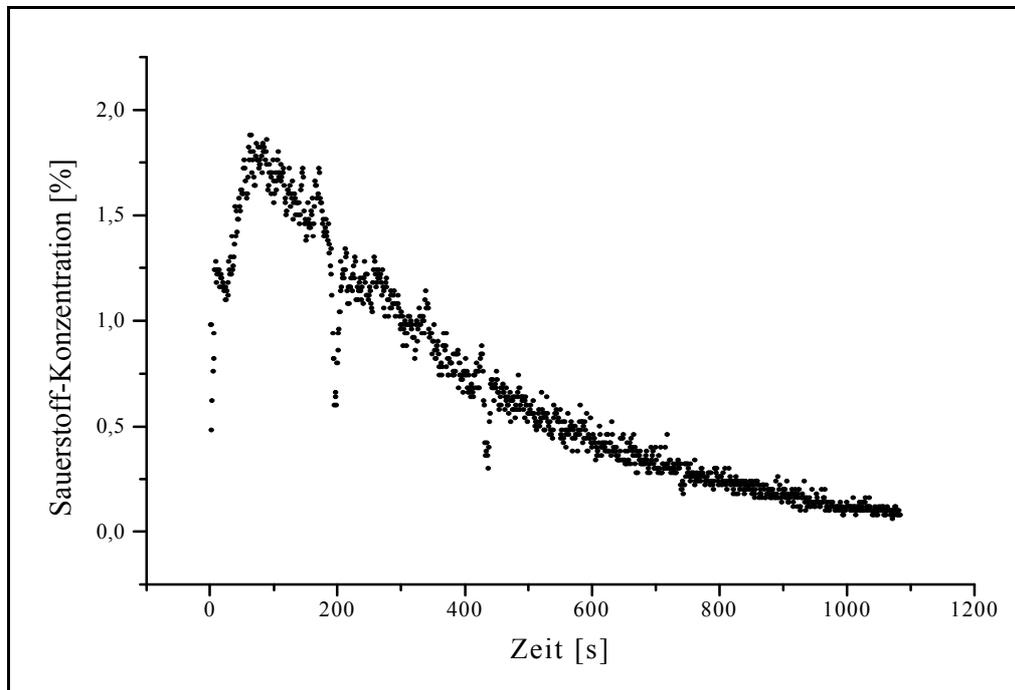


Abbildung 3.8: Beispiel einer Meßkurve, die mit dem Fluorimeter aufgenommen wurde. Der Blasendurchmesser zu Beginn der Messung beträgt 7 mm. Die Zeitkonstante $\tau=365\sigma$ entspricht formell einem $k_L a=1/\tau=2,7*10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Wie schon zuvor beschrieben, wird bei dem hier eingesetzten Versuchsaufbau, der Flüssigkeit der Sauerstoff durch Stripping mit Stickstoff entzogen. Das hat zur Folge, daß die Flüssigkeit mit Stickstoff gesättigt ist, und somit an der beobachteten Blase nicht nur Sauerstoff aus dem Blasengas in die Flüssigkeit übergeht, sondern auch Stickstoff aus der flüssigen Phase in die Blase. Daher reduziert sich das Volumen der Blase im Laufe der ca. 20 Minuten dauernden Messung nicht auf Null. Allerdings erfolgt der Stoffübergang des Stickstoffs langsamer als der des Sauerstoffs, so daß eine Verringerung des Blasen volumens zu beobachten ist. Am Ende der in Abbildung 3.8 dargestellten Messung ist der Durchmesser der Blase von anfangs 7 mm auf 5 mm gesunken.

An die so erhaltenen Meßkurven wird über einen Least-Square-Fit eine Dämpfungs-Funktion angepaßt. Darin steht $c_0(O_2)$ für die Sauerstoffkonzentration

on in der Blasenschlepe zum Zeitpunkt $t=0$ und τ für die Zeitkonstante des Stoffübergangs.

$$c(O_2) = c_0(O_2) \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.d)$$

Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration zu Beginn der Messung ist darauf zurückzuführen, daß sich die Schlepe der neu in den Strömungskanal eingesetzten Blase mit einer gewissen Zeitverzögerung ausbildet. Dieses Verhalten wird zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit näher untersucht (Gasaustauschexperimente, Kapitel 3.3.5). Außerdem sind die Bewegungen der Blase zu Beginn eines solchen Experiments in der Regel stärker ausgeprägt als zu einem späteren Zeitpunkt. Als Folge dieser beiden Effekte befindet sich das Meßvolumen zu Beginn der Messung nicht ständig im Gebiet der Blasenschlepe. Da jeder Datenpunkt in der abgebildeten Kurve den Mittelwert über eine Sekunde Meßdauer wiedergibt, zeigt das Fluorimeter anfangs eine zu geringe Sauerstoffkonzentration an. Dieser Effekt dauert je nach Blasenvolumen und Flüssigkeitsvolumenstrom einige Sekunden bis zu einer Minute an.

Betrachtet man an Stelle des Mittelwertes die Verteilung aller Meßdaten, die innerhalb einer Sekunde erfaßt werden, so findet man zu späteren Zeitpunkten des Experimentes Verteilungen, die sich durch ein Gauß-Profil beschreiben lassen. Zu Beginn der Messungen treten dagegen bimodale Verteilungen auf (Abbildung 3.9). Dies bestätigt die obige Aussage, daß sich das Meßvolumen zu Beginn der Messung nicht ununterbrochen in der Blasenschlepe befindet.

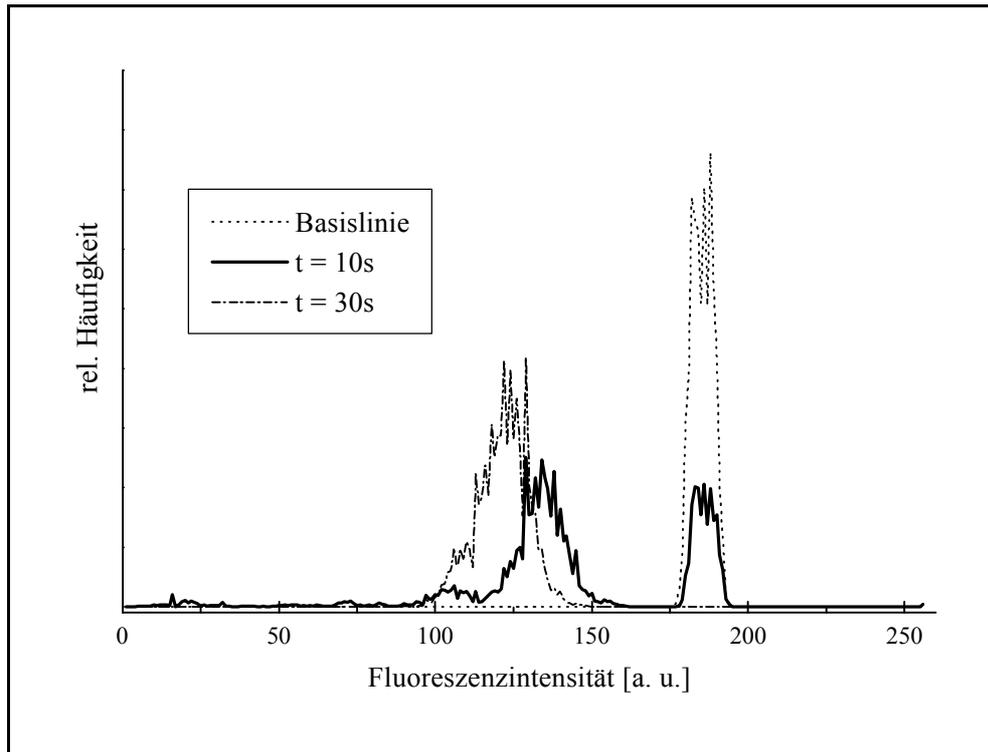


Abbildung 3.9: Verteilungen der Meßdaten, die mit dem Glasfaser-Fluorimeters an einer Blase mit 6 mm Durchmesser gemessen wurden. Die Fluoreszenzintensität ist in Form des AD-Wandler-Signals dargestellt (hohe Werte entsprechen kleinen Sauerstoffkonzentrationen). Die Basislinie (Wasser ohne Sauerstoff) wurde oberhalb der Blase gemessen. Nach 10s Meßzeit erkennt man eine bimodale Verteilung der Daten. Nach 30s zeigen die Daten eine Gauß-Verteilung.

Mittlere Konzentration des Sauerstoffs in der Blasenschleppe

In den Experimenten wurden zunächst die Blasengröße und der Volumenstrom der Flüssigkeit variiert. Eine Erhöhung des Volumenstroms bewirkt wie in Kapitel 2.3 beschrieben, daß sich die Position einer Blase eines gegebenen Durchmessers an einem tieferen Punkt innerhalb des Konus stabilisiert und sie somit stärkere Bewegungen senkrecht zu der Hauptströmungsrichtung der Flüssigkeit ausführen kann. Bei kleineren Volumenströmen werden dagegen die Bewegungen der Blase in stärkerem Ausmaß durch die Wandung des Strömungskanals beeinflusst. Diese Beeinflussung führt zu einer Stabilisierung der

Blasenschleppen und zu einem Anstieg der anfänglichen Sauerstoffkonzentration in ihr. In Abbildung 3.10 kann man deutlich erkennen, daß dieser Stabilisierungseffekt bei Volumenströmen von 0,3 l/min und weniger auftritt, und daß er um so deutlicher ist, je größer der Durchmesser der Blase ist. Später diskutierte Experimente zum Verweilzeitverhalten von Tracerpartikeln in der Blasenschleppe machen deutlich, daß dieser Effekt auf eine erhöhte Verweilzeit der Fluidelemente in der Blasenschleppe zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 4.3).

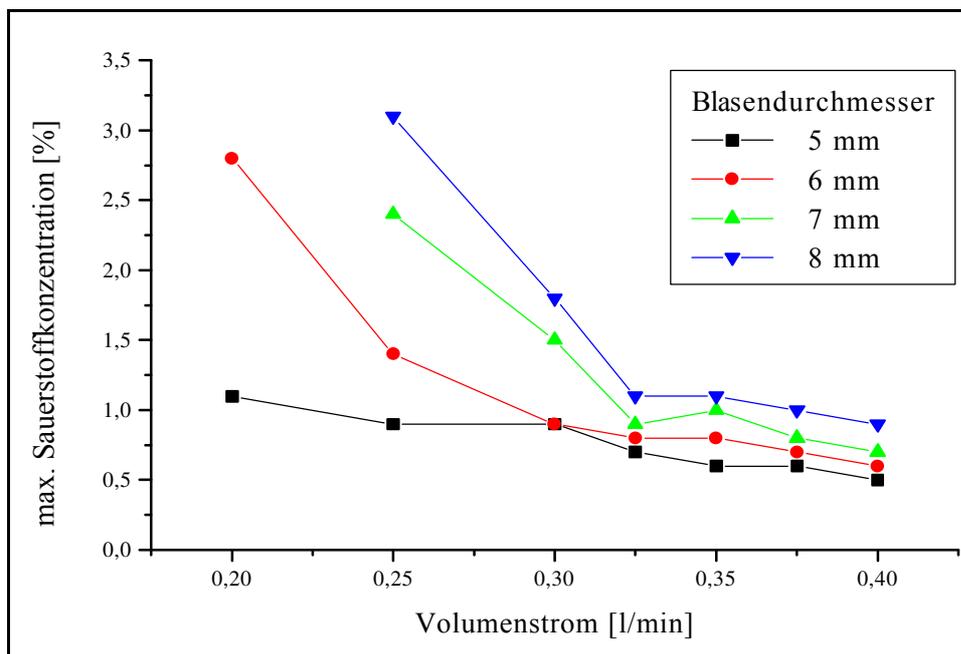


Abbildung 3.10: Die maximal auftretenden Sauerstoffkonzentrationen in den Blasenschleppen $c_0(O_2)$.

Dieses Verhalten der Blasen läßt sich dahingehend interpretieren, daß bei Volumenströmen von 0,3 l/min oder weniger die Vergleichbarkeit der hydrodynamisch fixierten Blasen mit frei aufsteigenden Blasen nicht mehr gegeben ist. Aus diesem Grund sind die meisten Experimente bei Volumenströmen von 0,35 bis 0,4 l/min durchgeführt worden. Wenn dies nicht der Fall ist, so werden die Volumenströme explizit angegeben. Aus Abbildung 3.10 läßt sich außerdem entnehmen, daß die maximal auftretenden Sauerstoffkonzentrationen in den Bla-

senschleppen bei einem gegebenen Flüssigkeitsvolumenstrom mit dem Durchmesser der Blase ansteigen.

Für die Zeitkonstanten des Sauerstoffübergangs, die aus diesen Messungen ermittelt wurden (Abbildung 3.11), lassen sich im Gegensatz zu den gerade diskutierten Trends, keine eindeutigen Effekte erkennen.

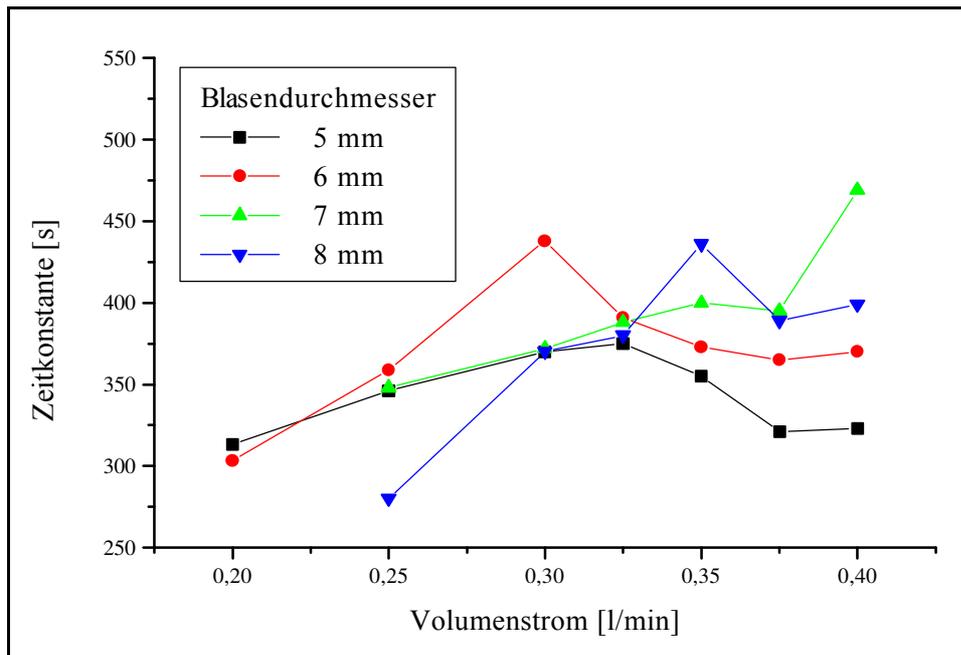


Abbildung 3.11: Die Zeitkonstanten τ der Sauerstoff-Konzentrationsabnahme entsprechend den maximalen Sauerstoffkonzentrationen in Abbildung 3.10.

Einfluß der Viskosität

Erhöht man durch die Zugabe von CMC die Viskosität der flüssigen Phase, so läßt sich beobachten, daß die maximal auftretenden Sauerstoffkonzentrationen in der Blasenschleppe mit steigender Viskosität zunehmen, wie es in Abbildung 3.12 dargestellt ist. Analog zu der Stabilisierung der Blasenschleppe durch die Wände des Strömungskanals bei sinkendem Volumenstrom der Flüssigkeit, wie sie oben im Text beschrieben wurde, läßt sich auch dieser Effekt auf eine Stabilisierung der Schleppe zurückführen, die diesmal jedoch kein Artefakt

des Versuchsaufbaus ist. Einen vergleichbaren Effekt hat Schmidt (1994) für den Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf den Stoffübergang aus Blasen in die umgebende Flüssigkeit beschrieben.

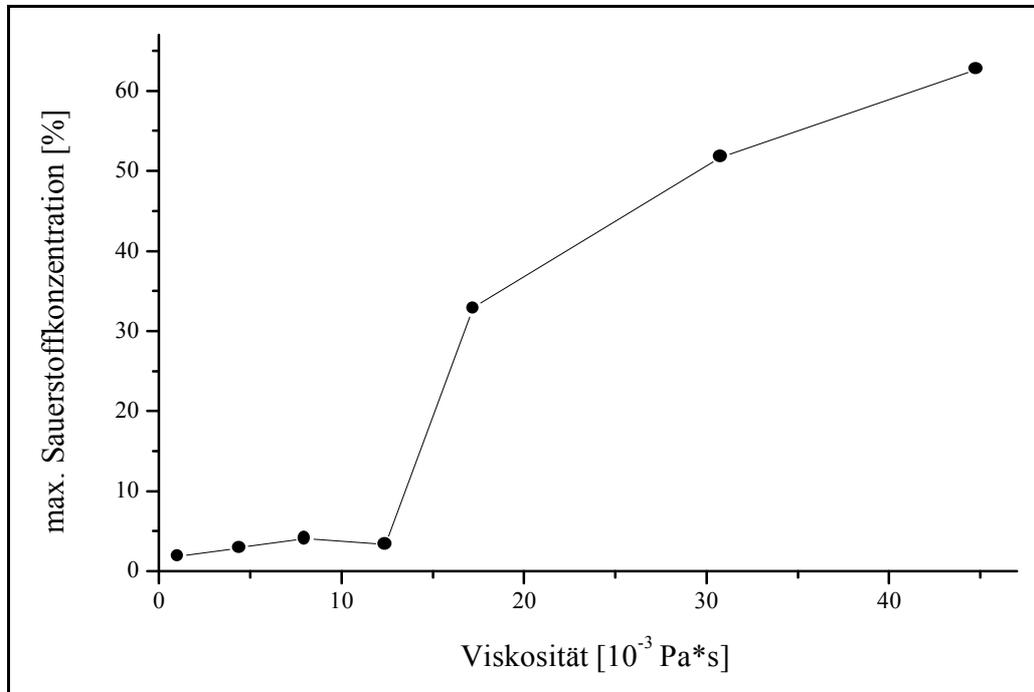


Abbildung 3.12: Die maximal auftretenden Sauerstoffkonzentrationen $c_0(O_2)$ in den Schleppen von Blasen mit 8 mm Durchmesser.

Wenn die Viskosität im Vergleich zu Wasser um das 10- bis 12-fache erhöht wird, verdoppelt sich die anfängliche Sauerstoffkonzentration in der Schleppe einer 8 mm durchmessenden Blase. Gleichzeitig läßt sich beobachten, daß die Bewegungen der Blase moderater werden und sich die Schleppe stabilisiert. Bei einem weiteren Ansteigen der Viskosität verringert sich das Volumen der Schleppe und die Sauerstoffkonzentration in ihr steigt wesentlich stärker an. Auch die Form der Blase beginnt sich zu verändern. Das Verhältnis von Blasenhöhe zu Blasenbreite, das zuvor praktisch unverändert geblieben war, beginnt anzusteigen. Die Blase geht also von der ellipsoidalen Form langsam zur Kugelform über. Gleichzeitige visuelle Beobachtungen machen deutlich, daß sich in der Schleppe stabile Wirbelstrukturen ausbilden, so daß man nicht mehr von einer idealen Durchmischung des Schleppenvolumens ausgehen kann. Wird

schließlich der 45-fache Wert der Viskosität von Wasser erreicht, so wird die nun nahezu kugelförmige Blase laminar von der Flüssigkeit umströmt. Doch auch in diesen Experimenten konnte kein signifikanter Einfluß auf die Zeitkonstanten des Stoffübergangs aus der Blase in die Flüssigkeit erkannt werden.

Störung der Strömung oberhalb der Blase

Einen deutlichen Einfluß auf die Zeitkonstante des Stoffübergangs kann man dagegen beobachten, wenn sich im Anströmbereich der Sauerstoffblase eine Stickstoffblase befindet, die die Flüssigkeitsströmung stört. In den vorangegangenen Experimenten wurde die Sauerstoffblase von der Flüssigkeit stets laminar angeströmt. Durch den Einfluß der Stickstoffblase werden der Strömung nun Turbulenzen aufgeprägt. Wie es in Abbildung 3.13 dargestellt ist, verringern sich die Zeitkonstanten des Stoffübergangs in Anwesenheit einer solchen Störblase um durchschnittlich 10% gegenüber einer ungestörten Sauerstoffblase.

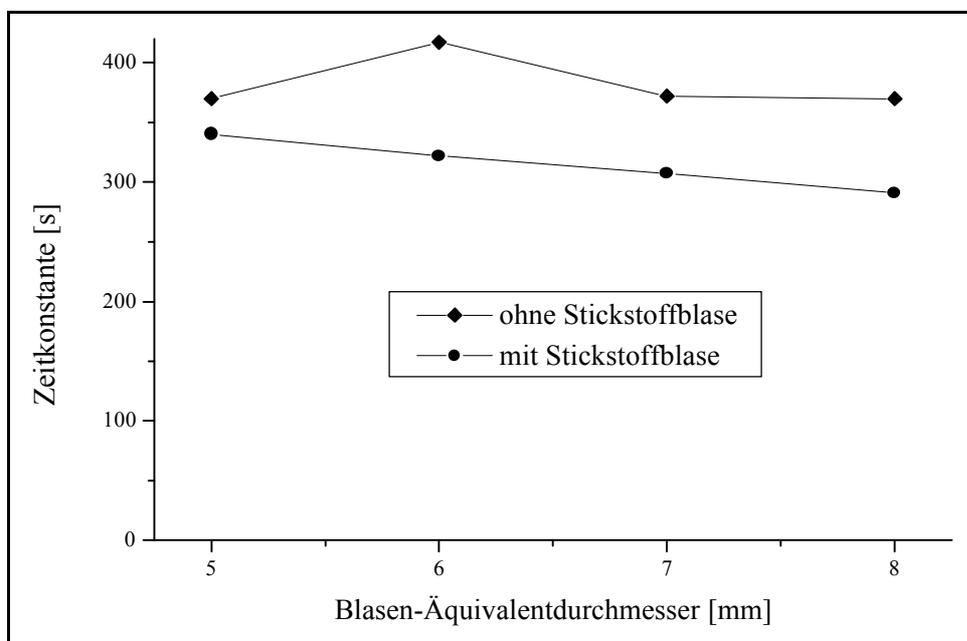


Abbildung 3.13: Die Zeitkonstanten τ der Sauerstoff-Konzentrationsabnahme von Blasen mit und ohne Störung durch eine Stickstoffblase im Anströmbereich.

In den visuellen Beobachtungen ist eine verstärkte Bewegung der Sauerstoffblase zu erkennen. Während durch eine Erhöhung des Volumenstroms eine stärkere Bewegung der Blase senkrecht zur Hauptströmungsrichtung der Flüssigkeit hervorgerufen wird, sind in diesem Fall verstärkte Formveränderungen der Blase zu beobachten. Diese Resultate legen die Vermutung nahe, daß sich das Stoffübergangsverhalten einer einzeln aufsteigenden Blase von dem einer Blase in einem Blasenschwarm unterscheidet. Aus Abbildung 3.13 kann man auch entnehmen, daß der Einfluß der Störblase größer wird, wenn der Durchmesser der Sauerstoffblase zunimmt. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, daß größere Blasen nicht so formstabil sind wie die kleineren, und damit folglich durch Turbulenzen in der Flüssigkeitsströmung stärker beeinflusst werden.

3.3.4. Lichtschnitt-Technik

In Kapitel 3.3.2 wurde gezeigt, daß das Konzentrationsfeld um eine Blase sehr schnellen Fluktuationen unterworfen ist. Daher verliert man durch eine punktuelle Messung, wie sie mit dem Glasfiber-Fluorimeter durchgeführt wird, einen Großteil der Informationen. Solange man annehmen kann, daß das Volumen der Blasenschleppes ideal durchmischt ist, reicht ein einzelner Meßpunkt aus. Doch spätestens wenn die Viskosität der flüssigen Phase ansteigt, ist diese Voraussetzung nicht mehr gegeben. Führt man nun nacheinander punktuelle Messungen der Konzentration an verschiedenen Orten innerhalb der Blasenschleppes durch, so können nur statistische Größen der Konzentrationsverteilungen an den einzelnen Meßpunkten miteinander verglichen werden. Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Laser-Lichtschnitt-Technik ist es dagegen möglich, die Konzentrationsverteilung des gelösten Sauerstoffs in einer ebenen Schnittfläche in der unmittelbaren Umgebung der Blase zu erfassen.

Das bereits diskutierte Fluoreszenz-Quenching des in der Flüssigkeit gelösten Farbstoffs bildet auch die Grundlage dieser Meßtechnik. In diesen Experimenten erfolgt die elektronische Anregung des Fluorophors jedoch mit Hilfe eines Argon-Ionen-Lasers (Omnichrome, 532-MAP, max. Leistung: 100 mW). Dieser weist bei 488 nm eine seiner stärksten Emmissionslinien auf. Diese Wellenlänge liegt innerhalb der Absorptionsbande des eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffs. Durch eine Optik aus mehreren Planspiegeln und einem rotierenden Spiegelpolygon wird ein bestimmtes Raumgebiet des Strömungskanals mit dem Laserstrahl überstrichen und der Farbstoff darin zur Fluoreszenz angeregt. Die Rotationsfrequenz des Spiegelpolygons ist so hoch, daß die beobachtete Fluoreszenz mit dem Auge als kontinuierlich wahrgenommen wird. Die Lichtschnittfläche wird so ausgerichtet, daß die Hauptströmungsrichtung der Flüssigkeit in der Ebene des Lichtschnitts liegt (Paaschen und Lübbert, 1997).

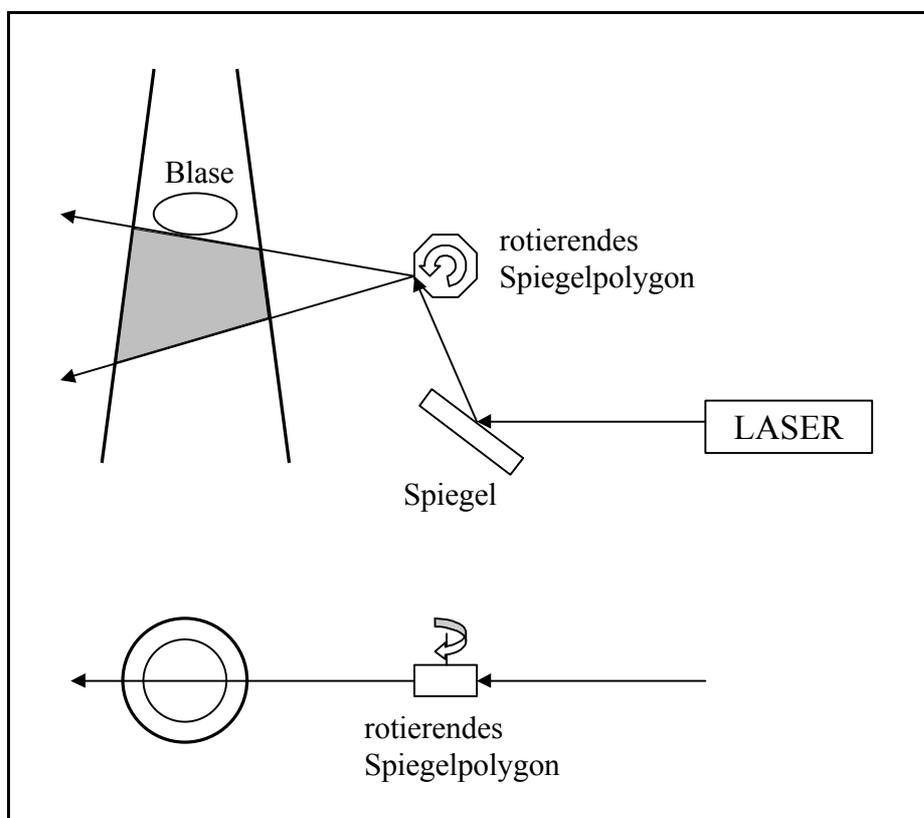


Abbildung 3.14: schematische Darstellung des Laser-Lichtschnitt-Verfahrens

Senkrecht zu der Lichtschnittebene wird die Fluoreszenz in der Umgebung der Blase mit Hilfe einer Farb-Videokamera (Canon Ci-20P) beobachtet. Das Videosignal wird auf einem handelsüblichen SVHS-Videorekorder aufgezeichnet. Über ein spezielles Interface (anfangs MediaSpace DVA der Firma VideoLogic, später DC20 der Firma Miro) ist es möglich, die Videoaufnahmen in einen Computer zu übertragen, wo die Daten mit einer Bildverarbeitungssoftware ausgewertet werden können. Als Softwaresystem wurde in dieser Arbeit das Programmpaket Khoros der Khoral Research Inc. verwendet, das unter dem Betriebssystem UNIX auf einer Workstation läuft und besonders im universitären Bereich weite Verbreitung gefunden hat. Diese Software stellt eine sehr umfangreiche Sammlung von Signal- und Bildbearbeitungsroutinen zur Verfügung und bietet komfortable Möglichkeiten, um eigene Routinen in dieses Softwarepaket zu integrieren.

Für die quantitative Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs mit der Laser-Lichtschnitt-Technik ist es erforderlich, daß die Intensität des Anregungslichtes konstant ist. Aufgrund von Reflexionen des Laserstrahls an der sich bewegenden Oberfläche der Blase ist diese Voraussetzung nicht hinreichend gut erfüllt. Daher wird der Bereich, den der Laser überstreicht durch eine Blende auf das Gebiet unterhalb der Blase beschränkt, um das Auftreten dieser Reflexionen auszuschließen. Diese Maßnahme verhindert allerdings auch, daß die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der unmittelbaren Nähe der Phasengrenze erfaßt werden kann.

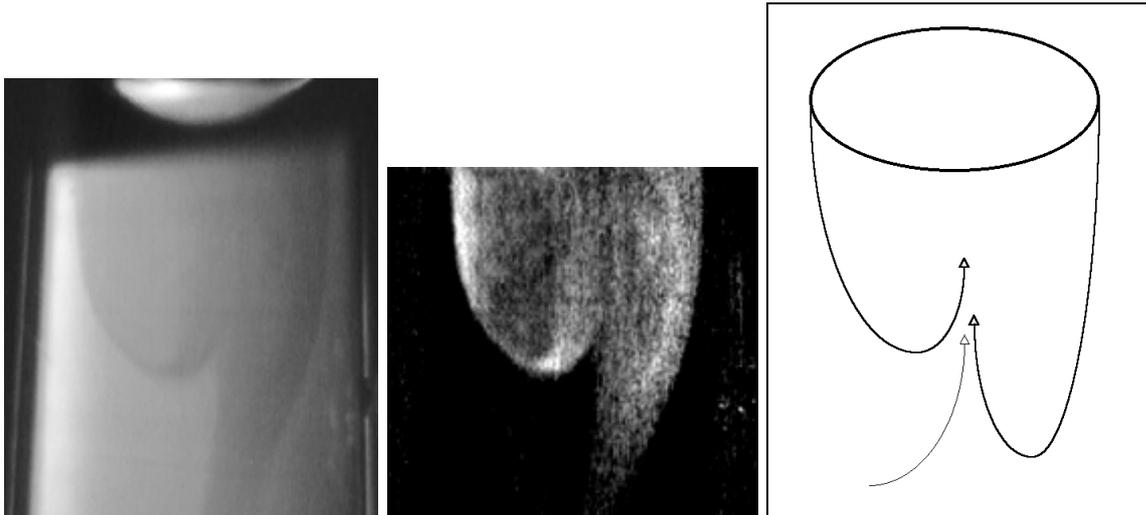


Abbildung 3.15: Auf der linken Seite ist ein typisches Videobild einer Blasenschleppe gezeigt. Der Boden der 7mm durchmessenden Blase ist im oberen Teil des Bildes zu erkennen. Das Bild in der Mitte zeigt die Schleppenregion des linken Bildes, nachdem die Helligkeitsinformationen in Sauerstoffkonzentrationen umgerechnet wurden. Ein hellerer Grauwert entspricht einer höheren Sauerstoffkonzentration. Auf der rechten Seite ist die Strömung der Flüssigkeit um die Blase skizziert. Fluidelemente, die an der Phasengrenzfläche Sauerstoff aufgenommen haben, strömen am Rand der Schleppe abwärts und werden zusammen mit sauerstofffreier Flüssigkeit aus dem Bulkvolumen von unten in die Schleppe gezogen.

Die Absorption der Lichtquanten des Lasers durch den Farbstoff ist beträchtlich. Sie ist bei gegebener Schichtdicke der Farbstofflösung primär eine Funktion der Farbstoffkonzentration. Damit der Laserstrahl die gesamte Breite des Konus durchdringt, muß die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung auf 0,3 g/l gesenkt werden. Dadurch verringert sich leider auch das Signal-Rausch-Verhältnis. Mit dem Glasfaser-Fluorimeter kann aber auch bei dieser Farbstoffkonzentration noch gearbeitet werden.

Die verwendete Videokamera besitzt eine beschränkte Helligkeitsauflösung und Empfindlichkeit. Mit ihr können Sauerstoffkonzentrationen in der Blasenschleppe nur gemessen werden, wenn sie größer als 1,5% des Sättigungswertes sind. So hohe Konzentrationen treten in den Blasenschleppen jedoch nur auf, wenn der Austausch zwischen den Flüssigkeitselemente in der Blasen-

schleppe und der Bulkflüssigkeit nicht zu hoch ist. Das ist der Fall, wenn die Bewegungen der Blase eingeschränkt wird, oder wenn mit einer höheren Viskosität der Flüssigkeit gearbeitet wird. Die Blasenbewegung im Strömungskanal kann eingeschränkt werden, wenn man sie so positioniert, daß fast keine seitlichen Bewegungen mehr möglich sind. Bei dieser Methode ist jedoch zu bezweifeln, ob noch ein Vergleich zu einer frei aufsteigenden Blase möglich ist. Daher wird dem Arbeiten bei erhöhter Viskosität der Vorzug gegeben, insbesondere auch deshalb, weil bei den meisten praktischen Anwendungen leicht erhöhte Viskositäten vorherrschen.

Selbst im Falle der Messungen bei leicht erhöhter Viskosität bleibt der Beobachtungszeitraum auf ungefähr eine Minute beschränkt. Danach sinkt die Sauerstoffkonzentration zu weit ab. Das macht detaillierte Messungen jedoch nicht unmöglich, denn innerhalb einer Minute kann man sehr wohl alle Informationen erfassen, die zur Charakterisierung der räumlichen Struktur der Konzentrationsgrenzsichten einschließlich der Blasenschleppe erforderlich sind. Mit dem Glasfaser-Fluorimeter kann man dann den Verlauf der Sauerstoffkonzentration über einen hinreichend langen Zeitraum verfolgen. Damit erhält man Meßzeiten von ca. 20 Minuten, die signifikant größer als die Zeitkonstanten für den Stoffübergang aus der Blase in die Flüssigkeit sind. Letztere liegen in der Größenordnung von 5 bis 7 min.

Für die Aufteilung in Strukturuntersuchungen und Messung des Langzeitverhaltens der Konzentration in der Schleppe spricht auch ein praktischer Grund. Um Videoaufzeichnungen numerisch über lange Echtzeit-Intervalle auswerten zu können, benötigt man extrem lange Rechenzeiten auf dem Bildverarbeitungscomputer. Die Auswertungszeiten für die Lichtschnitt- und die Fluorimeter-Messungen können drastisch reduziert werden, wenn man die Lichtschnittmessungen nur so lange durchführt, bis man die Struktur zweifels-

frei erfaßt hat. Die Abnahme der Konzentration mit der Zeit kann dann viel einfacher mit dem Glasfaser-Fluorimeter bestimmt werden.

Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Ergebnisse haben gezeigt, daß die Messung des Zeitverhaltens der Sauerstoffkonzentration in der Schleppe mit Hilfe einer lokalen Messung mit dem Glasfaser-Fluorimeter zu repräsentativen Ergebnissen führen. Daher dienen in detaillierten Untersuchungen die Videoaufzeichnungen in erster Linie dazu, Informationen über die Größe und Form der Blase und der Blasenschleppe zu liefern und die Konzentrationsverteilung innerhalb der Blasenschleppe zu charakterisieren.

Konzentrationsverteilung in der Blasenschleppe

Die Messungen mit dem Lichtschnitt-Verfahren zeigen, daß man die Blasenschleppen in guter Näherung als homogen durchmischt ansehen kann. Es treten zwar Ungleichverteilungen auf, doch bleiben diese zeitlich und räumlich begrenzt. In Abbildung 3.16 ist ein typisches Ergebnis einer Messung gezeigt, die diese Aussage stützt. Für die Darstellung werden aus einem Videobild 22 gleich große Segmente ausgeschnitten, die jeweils ca. 4% der Fläche der Schleppe im Lichtschnitt beinhalten. Die Konzentrationsverteilungen in diesen Gebieten werden mit der Bildverarbeitungssoftware bestimmt. Dabei wurde beachtet, daß diese Segmente nicht den Rand der Schleppe beinhalten, der deutlich erhöhte Sauerstoffkonzentrationen aufweisen kann (Abbildung 3.15). Es zeigt sich, daß die Konzentrationen innerhalb der Flächensegmente normalverteilt sind. Die mittleren Konzentrationen sind praktisch gleichverteilt auf die verschiedenen Segmente. Daher kann die Blasenschleppe als idealer Rührkessel betrachtet werden. Dies wird durch die Ergebnisse anderer Untersuchungen, die z.B. mit einer Wärmepuls-Meßtechnik gemacht wurden (Schmidt, 1992), bestätigt.

Dieses Rührkesselverhalten rechtfertigt die punktuellen Messungen der zeitlichen Abnahme der Sauerstoffkonzentration in der Blasenschlepe mit dem Glasfiber-Fluorimeter.

Das Rührkesselverhalten hat zur Folge, daß das sauerstoffangereicherte Wasser in der Schlepe in nahezu konstanter Konzentration aus der Schlepe in die Bulkflüssigkeit abgegeben wird. Schwankungen beim Stoffübergang aus der Blase in ihre Konzentrationsgrenzschicht werden damit ausgeglichen.

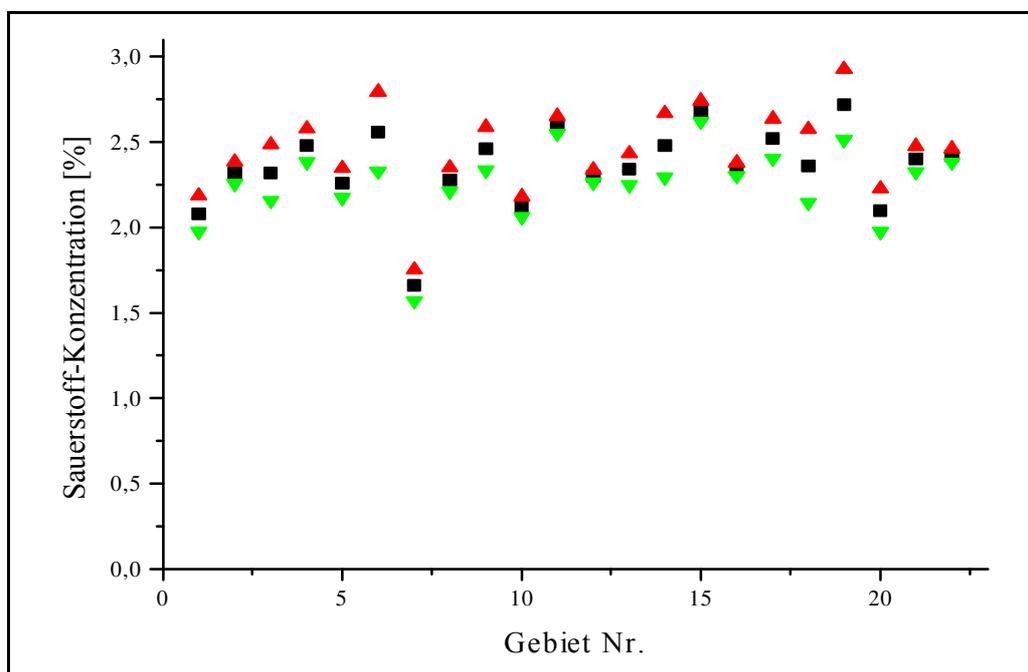


Abbildung 3.16: Mittlere Konzentrationen und die Standardabweichungen der Konzentrationsverteilungen innerhalb der gewählten 22 Segmente der Blasenschlepe.

Vergleichsmessungen der mittleren Konzentration in der Blasenschlepe, die durch das Laser-Lichtschnitt-Verfahren ermittelt worden ist, mit der Konzentration, die gleichzeitig mit dem Fluorimeter gemessen wurde, zeigen eine gute Übereinstimmung (Abbildung 3.17). Dabei wird die Glasfaser, von der Videokamera aus betrachtet, hinter der Ebene des Lichtschnitts positioniert, so daß sie nicht vom Laser beleuchtet wird und nicht zu störenden Reflexionen führen kann. Daß in den ersten Sekunden der Messung die Sauerstoffkonzentration in

der Blasenschleppe, die aus den Videodaten gewonnen wird, von 0 auf 2% ansteigt, während das Fluorimeter von Beginn an eine Konzentration von 2% anzeigt, kann auf eine Asymmetrie bei der Ausbildung der Blasenschleppe zurückgeführt werden. Wie schon in Kapitel 3.3.2 erklärt wurde, bildet sich die Schleppe hinter einer in dem Strömungskanal hydrodynamisch fixierten Einzelblase mit einer gewissen Zeitverzögerung aus. Bei dieser verzögerten Schleppenbildung kann oftmals beobachtet werden, daß zunächst die Schleppe auf der einen Seite der Blase anwächst und die andere Seite erst folgt, wenn die Schleppe auf der ersten Seite nahezu vollständig ausgebildet ist. In diesen Fall hat sich die Schleppe zunächst im hinteren Bereich des Strömungskanals gebildet, wo die Glasfasersonde positioniert ist. Erst dann hat sie sich nach vorne ausgedehnt und wurde auch durch den Lichtschnitt erfaßt.

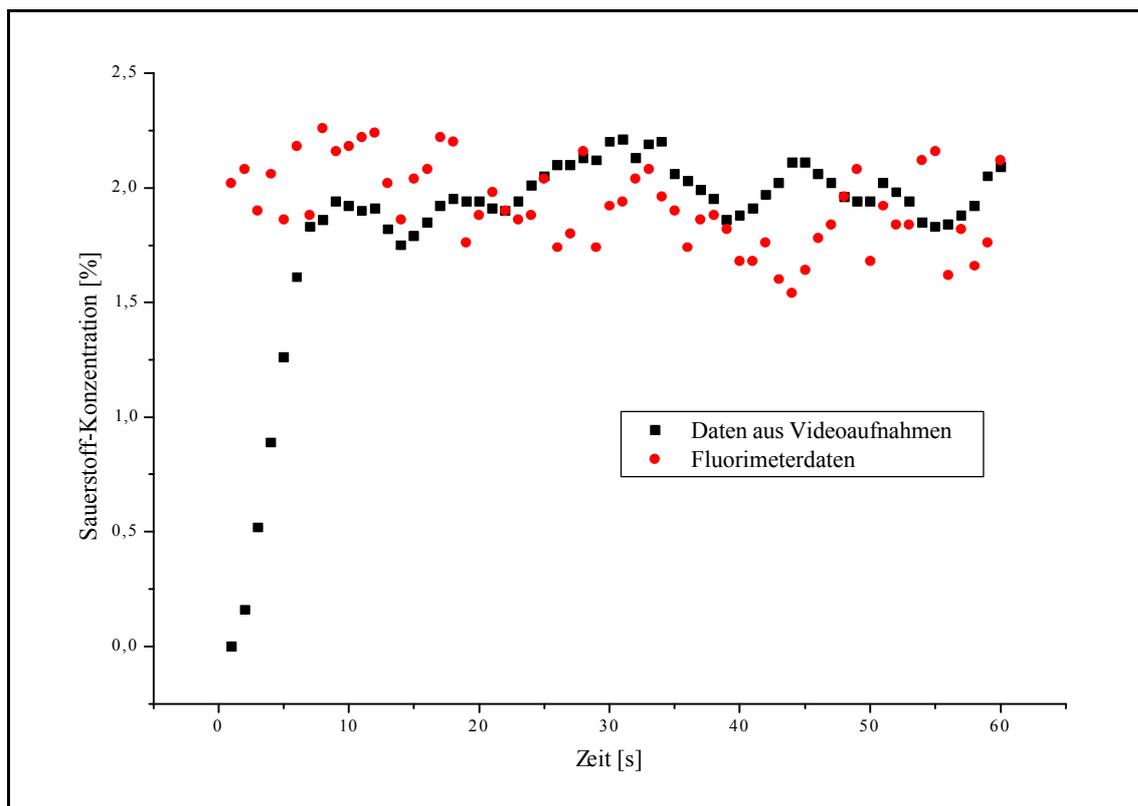


Abbildung 3.17: Sauerstoffkonzentrationen in der Schleppe einer Blase mit 6 mm Durchmesser; die Konzentrationen aus den Videobildern sind über das Gebiet der Blasenschleppe gemittelt.

3.3.5. Gasaustausch-Experimente

Im Kapitel 3.3.3 wurde beschrieben, daß der Anstieg der mittleren Sauerstoffkonzentration in der Blasenschleppe, die zu Beginn der Messungen mit dem Glasfaser-Fluorimeter beobachtet wird, auf eine verzögerte Ausbildung der Blasenschleppe zurückzuführen ist. Diese Hypothese wird durch Videobeobachtungen gestützt, in denen man erkennen kann, daß nach dem Injizieren einer Sauerstoffblase in die Flüssigkeitsströmung die Blasenschleppe mit Verzögerung sichtbar wird. Direkt nach dem Injizieren ist keine Schleppe zu erkennen. Im Verlauf einiger Sekunden bildet sich dann ein Gebiet verringerter Fluoreszenzintensität (und demzufolge erhöhter Sauerstoffkonzentration) hinter der Blase aus. Es beginnt klein unmittelbar am Boden der Blase, dehnt sich in Strömungsrichtung aus bis es den Umfang der quasistationären Blasenschleppengröße erreicht.

Diese Verzögerung kann bislang nicht schlüssig erklärt werden. Neben der oben aufgestellten Hypothese des verzögerten Schleppenaufbaus wäre es denkbar, daß der Stoffübergang aus der Blase in die Flüssigkeit für diesen Effekt verantwortlich ist. Um die Ursache dieses Phänomens zu ergründen, wurde eine Versuchsanordnung konstruiert, die es erlaubt, das Gas in der Blase innerhalb des Beobachtungszeitraums auszutauschen.

Eine Sonde bestehend aus zwei parallelen Kapillaren wird in die Blase eingeführt, so daß sich die leicht gegeneinander versetzten Öffnungen beider Kapillaren im Innern der Blase befinden. Die Experimente haben gezeigt, daß sich das Verhalten der Blase dabei nicht nennenswert verändert, solange der Durchmesser der Kapillaren klein im Vergleich zum Durchmesser der Blase ist. Bei einer geeigneten Bewegung der Kolben zweier Spritzen, die mit den Kapillaren verbunden sind, kann nun ein Gas durch eine der Kapillaren in die Blase injiziert werden, während durch die andere Kapillare der gleiche Volumenstrom

entnommen wird. Man kann auf diese Weise beispielsweise Sauerstoff in eine Stickstoffblase pumpen, nachdem sich die Blasenschlepe der Stickstoffblase stabilisiert hat.

In den Videoaufzeichnungen erkennt man, daß die gesamte Blasenschlepe einer N_2 -Blase unmittelbar nach dem Gasaustausch Sauerstoff enthält. Damit läßt sich der beobachtete Verzögerungseffekt der Ausbildung der Blasenschlepe zuordnen. Für dieses Ergebnis spricht auch, daß sich die Position der Blase im Strömungskanal während der ersten Sekunden nach dem Injizieren der Blase verändert und danach praktisch stabil bleibt, da sich mit dem Aufbau der Blasenschlepe auch der Strömungswiderstand der Blase verändert.

3.4. Stoffübergang in Blasenschwärmen

Der in Abbildung 3.13 dargestellte Einfluß einer Störblase im Anströmbe- reich der untersuchten Blase auf die Zeitkonstante des Stoffübergangs hat Anlaß zu der Vermutung gegeben, daß sich der Stoffübergang aus einer Einzelblase von dem einer Blase unterscheidet, die sich in einem Blasenschwarm bewegt. Daher wurde der in Kapitel 2.4 beschriebene Versuchskanal zur Fixierung eines Blasenschwarms entwickelt.

In diesem Versuchsaufbau läßt sich allerdings keine der bisher eingesetzten Meßmethoden verwenden. Die Verwendung des Glasfaser-Fluorimeters scheidet von vornherein aus, da zwar der Schwarm ortsfest gehalten wird, aber die Positionen der einzelnen Blasen, aus denen sich der Schwarm zusammensetzt, nicht fest ist. Die Lichtschnitt-Technik ist aus anderen Gründen nicht geeignet. Zum einen würde zur Anregung der Fluoreszenz in einer Farbstofflösung mit einer so großen Schichtdicke ein wesentlich stärkerer Laser benötigt als er für diese Arbeit zur Verfügung stand. Der wichtigste Grund ist aber, daß an Bla-

sen, die sich im Schatten einer anderen Blase aufhalten, kein Stoffübergang gemessen werden könnte.

Aus diesem Grund soll der Stoffübergang aus der Veränderung der Blasengröße ermittelt werden. Damit dies möglich ist, darf die Flüssigkeit nicht wie in den bisher beschriebenen Experimenten durch Stripping mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit werden. Der dabei unvermeidliche Stoffübergang von Stickstoff in die Sauerstoffblase würde die Messungen verfälschen oder unmöglich machen. Statt dessen wird das flüssige Versuchsmedium im Vorratsgefäß durch Evakuieren von den gelösten Gasen befreit.

Die ersten Versuche haben schnell deutlich gemacht, daß die Auflösung der verwendeten Videokamera zu gering ist, um mit Hilfe von Videoaufnahmen die Veränderung der Blasengrößen während eines Experiments zu verfolgen. Daher wurden die Videoaufnahmen um gravimetrische Messungen ergänzt. Dazu wurde der gesamte Strömungskanal auf eine Waage (Ohaus, GT 8000) gestellt, die in einem Bereich bis zu 8,5 kg mit einer Auflösung von 0,1 g mißt. Das Innenvolumen des Kanals ist normalerweise vollständig mit dem flüssigen Versuchsmedium gefüllt. Werden nun Blasen in den Kanal eingesetzt, so verdrängen sie eine ihrem Volumen entsprechende Menge Flüssigkeit. Ein Schwarm aus 50 Einzelblasen, die jeweils einen Äquivalentdurchmesser von 5 mm besitzen, weist ein Gesamtvolumen von 3,3 ml auf. Geht man von Wasser ($\rho=1\text{g/ml}$) als Versuchsmedium aus, dann ist eine Verringerung des Gewichtes des Strömungskanals um 3,3 g zu erwarten. Wenn sich dann das Volumen der Blasen durch den Stoffübergang des Blasengases in die Flüssigkeit verringert, steigt das Gewicht des Strömungskanals im gleichen Maße an. Damit erhält man die Summe der Blasenvolumina als zusätzliche Meßgröße. Die verwendete Waage erlaubt es, über eine Verbindung zu einem Computer das Gewicht mit einer zeitlichen Auflösung von 1 Hz zu erfassen. Bei einer durchschnittlichen Beobachtungszeit von 10 bis 15 Minuten ist diese Datenrate hinreichend groß.

Das größte Problem bei dieser Art der Messung ist eine Drift im Gewicht des Strömungskanals, für die keine eindeutige Ursache ausgemacht werden konnte. Diese Drift kann allerdings im Zeitraum der Messungen sehr gut linear approximiert werden, so daß sie sich einfach von dem Meßeffect trennen läßt. Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

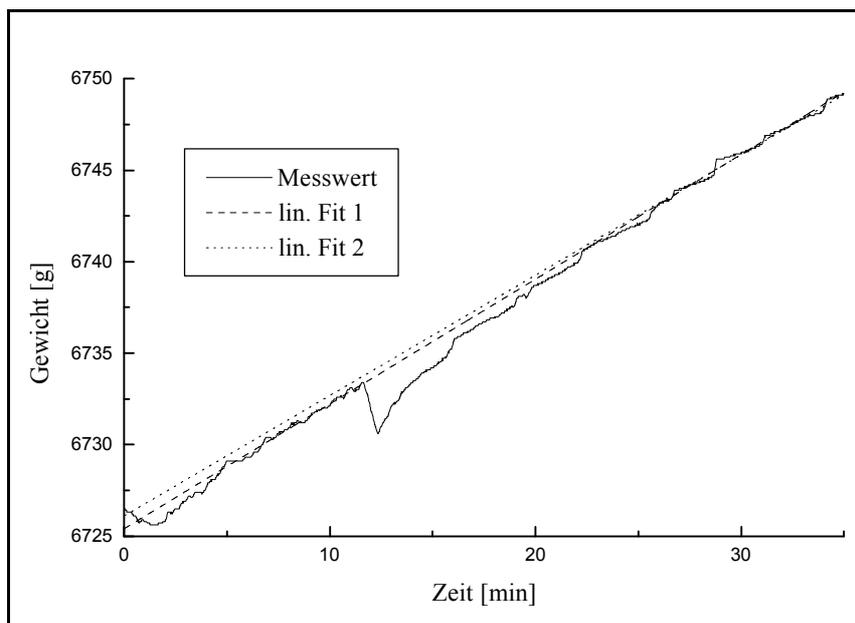


Abbildung 3.18: Beispiel der Gewichtsveränderung des Strömungskanals im Verlauf eines Experiments mit einem Schwarm aus 50 Blasen. Für die erste lineare Anpassung sind Daten vor dem Einsetzen des Blasenschwarms (9,0 bis 11,6 Min.) benutzt worden, für die zweite die Daten am Ende der Messung (30,0 bis 35,0 Min.), nachdem sich die Blasen gelöst hatten.

Die Gewichtsschwankungen im Zeitraum von 0 bis 7 Minuten in Abbildung 3.18 werden durch das Abschalten der Vakuumpumpe und die Inbetriebnahme des Strömungskanals hervorgerufen. Ein kontinuierliches Evakuieren des Vorratsbehälters während der Messungen ist nicht möglich. Statt dessen wird zwischen den einzelnen Experimenten die Flüssigkeit durch erneutes Evakuieren wieder von gelösten Gasen befreit.

Nachdem die Meßdaten um die Gewichtsdrift des Kanals korrigiert wurden, wird an sie die gleiche Dämpfungs-Funktion (Gleichung 3.d) angepaßt, die auch bei den Messungen mit dem Glasfaser-Fluorimeter Verwendung fand (vgl. Abbildung 3.8). Für die Meßdaten aus Abbildung 3.18 ist diese Anpassung in Abbildung 3.19 dargestellt.

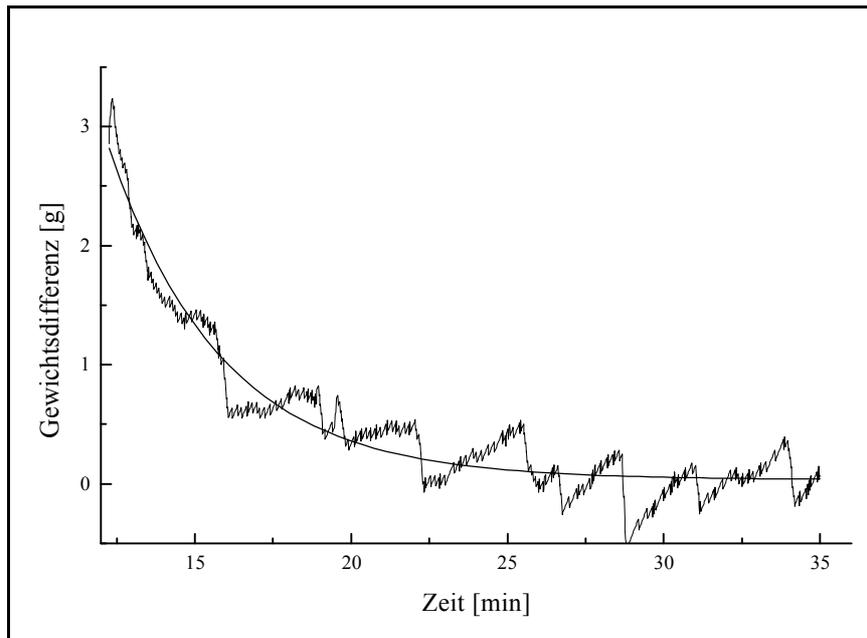


Abbildung 3.19: Gewichtsdrift zwischen den Meßdaten und der ersten linearen Anpassung aus Abbildung 3.18. Die Zeitkonstante der Dämpfungs-funktion beträgt $\tau=216\text{s}$, was formell einem $k_{La}=1/\tau=4,63 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entspricht.

Mit dem hier eingesetzten Strömungskanal lassen sich Blasenschwärme aus Blasen mit Durchmessern im Bereich von 5 bis 6 mm erzeugen. Größere Blasen werden von der Strömung sehr schnell zerteilt. Auf Messungen mit kleineren Blasen wurde verzichtet, da für diese die entsprechenden Ergebnisse aus Einzelblasenuntersuchungen nicht zum Vergleich zur Verfügung stehen. Untersuchungen an Einzelblasen wurden mit Blasen durchgeführt, die Durchmesser zwischen 5 und 8 mm haben. In den Experimenten wurden Blasenschwärme aus 30 bis 70 Blasen eingesetzt. Bei den untersuchten Blasendurchmessern entspricht das Gasgehalte bis zu 2 %. In diesem Bereich konnte kein Einfluß der Größe des Blasenschwarms auf die Zeitkonstante des

Stoffübergangs beobachtet werden. Technische Reaktoren werden teilweise mit deutlich größeren Gasgehalten betrieben. Um den Einfluß von Koaleszenzeffekten auf die Blasengrößenverteilung gering zu halten, wurden im Rahmen dieser Experimente allerdings keine größeren Blasenschwärme untersucht.

Die Zeitkonstanten, die in den Schwarm-Experimenten gefunden wurden, liegen zwischen 210 und 250 s. Vergleicht man diese mit den Zeitkonstanten in Abbildung 3.13 (im Mittel 390 s für einzelne Sauerstoffblasen und 330 s wenn eine Stickstoffblase die Strömung vor der Sauerstoffblase stört), so erkennt man eine signifikante Verringerung der Zeitkonstanten des Stoffübergangs.

4. Messung lokaler Strömungsgeschwindigkeiten

Wie aus den Ergebnissen der Messungen, die im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden, ersichtlich ist, wird der Stoffübergang aus einer Blase in die umgebende Flüssigkeit stark durch das Geschwindigkeitsfeld dieser Flüssigkeit beeinflusst. Aus diesem Grund ist es für die Untersuchung des Stoffübergangs von großer Bedeutung, neben dem Konzentrationsfeld in der Nähe der Blase auch das Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeit im Raumgebiet um die Blase herum meßtechnisch zu erfassen. Da schon zur Messung des Konzentrationsfeldes ein Lichtschnittmeßverfahren und Videobeobachtungen eingesetzt werden, bietet sich für die Messung des Geschwindigkeitsfeldes ein Meßverfahren an, das aus der Particle Image Velocimetry (PIV) abgeleitet ist. Dazu werden Streupartikel in der Flüssigkeit suspendiert, die das Licht des Lasers in die Videokamera reflektieren. Im Bild des Lichtschnitts sind diese Partikel als blaue Punkte zu erkennen, die sich in der digitalen Aufarbeitung der Bilder gut von dem orangeroten Fluoreszenzlicht trennen lassen. Wichtig für den Erfolg dieser Technik ist es, daß sich die Bewegungen der Partikel nicht von denen der Flüssigkeit unterscheiden.

In der PIV werden dazu üblicherweise sehr kleine Partikel eingesetzt, deren Dichte möglichst nahe an der des Versuchsmediums liegt. Um diese Partikel zu identifizieren, werden hochauflösende Kameras benutzt. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten der flüssigen Phase ist es darüber hinaus noch erforderlich, daß die Kamera ausreichend hohe Bildfolgen liefert. Eine derartige Ausrüstung stand im Rahmen dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung. Die eingesetzte Kamera ist auf eine Auflösung von 768x576 Pixeln und 50 Halbbilder pro Sekunde beschränkt.

Aus diesem Grund mußten in diesen Experimenten Partikel eingesetzt werden, die deutlich größer sind, als es in der PIV üblich ist. Die Wahl fiel auf

Partikel aus Aluminiumbronze, die auf Grund ihrer geringen Dichte eine vernachlässigbar geringe Relativgeschwindigkeit zur umgebenden Flüssigkeit haben. Außerdem zeigen sie als metallische Partikel gute Reflexionseigenschaften für das Licht des Lasers. Im Gegensatz zu den sonst in der PIV eingesetzten Tracerpartikeln sind die Partikel aus Aluminiumbronze nicht kugelförmig, sondern besitzen eine abgeflachte Form. Daher richten sie sich parallel zu den Scherflächen der Flüssigkeitsströmung aus. Dieses Verhalten hat zur Folge, daß der Laser ein Partikel überwiegend auf einer der flachen Seiten trifft, so daß sich die Partikel in den Videobildern gut identifizieren lassen.

Die Belichtungszeit eines Videohalbbildes beträgt $1/60$ Sekunde. Die Ablenkung des Laserstrahls durch das rotierende Spiegelpolygon erfolgt jedoch mit einer Frequenz von 600 Hz. Daher wird jedes Partikel im Halbbild genau zehnmal belichtet. Dieser Stroboskopeffekt löst die Bewegungsbahn eines Partikels innerhalb des Lichtschnitts in eine Folge von bis zu zehn Punkten auf. Kürzere Folgen treten auf, wenn die Bahn des Partikels nur teilweise innerhalb des Lichtschnitts liegt. Aus den Positionen und den Abständen der Punkte, lassen sich Informationen über das Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeitsströmung um die Blase gewinnen.

In Abbildung 4.1 ist ein typisches Videobild aus einer solchen Messung dargestellt. An diesem Bild werden auch die beiden Hauptprobleme dieses Meßverfahrens deutlich sichtbar. Zum einen können bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten die Punkte, aus denen sich die Bahn eines Partikels zusammensetzt, nicht mehr unterschieden werden. Sie überlagern sich und sind im Videobild als eine durchgehende Linie zu erkennen. In einem solchen Fall kann nicht mehr erkannt werden, ob diese Linie aus zehn Punkten besteht oder ob sie sich aus einer geringeren Anzahl zusammensetzt. Daher sind die Angaben kleinerer Strömungsgeschwindigkeiten mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die

der größeren. Der Grenzwert der Geschwindigkeit, oberhalb dessen sich die einzelnen Punkte einer Partikelbahn unterscheiden lassen, liegt bei 15 cm/s.

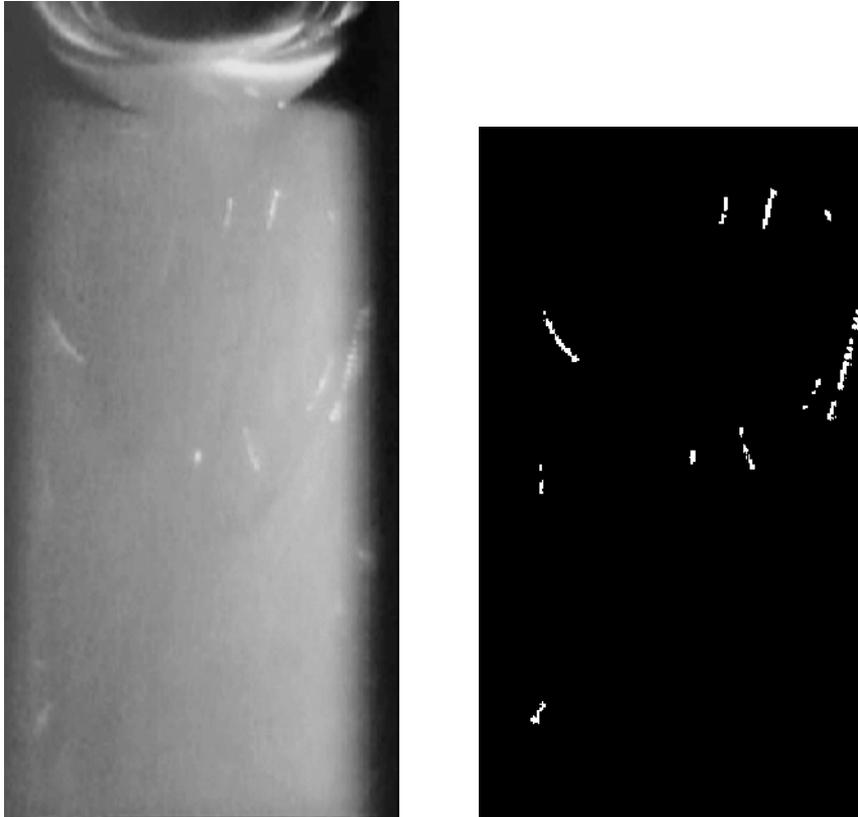


Abbildung 4.1: Die Aufnahme der Schleppe einer Blase mit 6 mm Durchmesser. Links ist das Originalbild zu sehen, rechts das digital bearbeitete Bild.

Das andere Problem ergibt sich aus der geringen Anzahl der Partikel. Zwar läßt sich die Partikelkonzentration ohne Schwierigkeiten deutlich erhöhen, aber dann liegen die Bahnen der Partikel in einem Videobild so dicht beieinander, daß sich die einzelnen Partikeln oftmals nicht mehr voneinander unterscheiden lassen. Um eine digitale Auswertung der Bilder zu ermöglichen, muß die Partikelkonzentration also niedrig gehalten werden. Dadurch ist es auch ohne Probleme möglich, das Konzentrationsfeld des gelösten Sauerstoffs und die Bahnen der Tracerpartikel zeitgleich zu erfassen.

Das Problem dieser geringen Partikelkonzentrationen ist, daß immer nur kleine Teile des Geschwindigkeitsfeldes der Flüssigkeit vermessen werden. Um

ein vollständiges Bild der Flüssigkeitsströmung in der Umgebung einer Blase zu erhalten, müssen die Informationen aus einer Vielzahl von Bildern zusammengefaßt werden. Wenn man sich dazu die in Abbildung 3.3 dargestellten Bewegungen einer Blase bei verschiedenen Viskositäten in Erinnerung ruft, dann wird deutlich, daß dies bei höheren Viskositäten recht unproblematisch ist. Bei Aufnahmen in Wasser und anderen Medien mit geringer Viskosität wird dies jedoch ungleich schwieriger, da das Geschwindigkeitsfeld in der Umgebung der Blase schnellen Fluktuationen unterworfen ist. Daher wird für die Auswertung des Geschwindigkeitsfeldes der flüssigen Phase nur unterschieden, ob sich das Tracerpartikel zur Zeit der Aufnahme innerhalb der Blasenschleppe oder außerhalb davon befindet. Für beide Teilgebiete der Flüssigkeitsströmung werden aus den Aufnahmen Geschwindigkeitsverteilungen erstellt. Diese lassen sich dann für verschiedene Viskositäten miteinander vergleichen.

Oben wurde angeführt, daß eine digitale Bearbeitung der Videoaufnahmen geringe Konzentrationen an Tracerpartikeln erfordert. Dennoch ist es auch sinnvoll, Videoaufzeichnungen mit hohen Partikelkonzentrationen zu machen. Diese lassen sich dann nicht mehr quantitativ auswerten, doch sie bieten bei der visuellen Betrachtung der Videoaufzeichnungen ein deutliches Bild der Geschwindigkeiten in der Nähe einer Blase. Damit sind sie als qualitatives Verfahren komplementär zu der Technik der Schleppenanfärbung mit Ammoniak (vgl. Kapitel 3.2).

4.1. Flüssigkeitsgeschwindigkeiten in der Blasenschleppe

In den Kapiteln 3.3.3 und 3.3.4 wurde aufgeführt, daß die Messungen mit der Konzentration des gelösten Sauerstoffs mit dem Glasfaser-Fluorimeter überwiegend in Wasser gemacht wurden, während für die Beobachtungen mit dem Laser-Lichtschnitt-Verfahren die Viskosität des Versuchsmediums durch

die Zugabe von CMC erhöht wurde. In der überwiegenden Anzahl der Experimente wurde eine CMC-Konzentration von 4 g/l benutzt. Mit Hilfe des beschriebenen Meßverfahrens wurden die Geschwindigkeitsfelder der Flüssigkeitsströmung in der Umgebung der Blase bei diesen beiden Viskositäten eingehend untersucht.

Bei Messungen in reinem Wasser treten außerhalb und am Rand der Blasenschleppe typischerweise Geschwindigkeiten von 20 – 30 cm/s auf. Im Innern der Blasenschleppe sind die beobachteten Geschwindigkeiten mit ca. 10 cm/s dagegen deutlich geringer. Außerdem weisen die Geschwindigkeiten im Gebiet der Blasenschleppe eine deutlich breitere Verteilung auf.

Im Vergleich dazu mißt man bei erhöhter Viskosität (4 g/l CMC) am äußeren Rand der Blasenschleppe und außerhalb davon Geschwindigkeiten im Bereich von 15 – 25 cm/s. Auf die Geschwindigkeiten im Innern der Blasenschleppe hat diese Viskositätssteigerung allerdings keinen erkennbaren Einfluß. Die dort beobachteten Geschwindigkeiten liegen weiterhin im Bereich von 10 cm/s. Und auch hier ist die Breite der Geschwindigkeitsverteilung im Gebiet der Blasenschleppe breiter als außerhalb davon.

Daß im Bereich der Blasenschleppe keine Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung bei der Erhöhung der Viskosität zu beobachten ist, kann damit erklärt werden, daß die Messungen bei Geschwindigkeiten unter 15 cm/s wie oben beschrieben mit deutlich größeren Unsicherheiten behaftet sind. Außerhalb der Schleppenregion nimmt die Geschwindigkeit der flüssigen Phase um ca. 20% ab. Berücksichtigt man die breitere Geschwindigkeitsverteilung im Innern der Blasenschleppe, so wäre hier eine Verringerung der mittleren Geschwindigkeit um 1 bis 2 cm/s zu erwarten. Dieser Unterschied wird durch das eingesetzte Meßverfahren nicht mehr aufgelöst.

Daher ist ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Messungen interessant, die in einer Diplomarbeit (Kussin, 1998) durchgeführt wurden, die diese Arbeit begleitete. In dieser Diplomarbeit wurde ein Laser-Doppler-Anemometer (LDA) eingesetzt, um die Geschwindigkeiten der flüssigen Phase hinter einer Blase zu vermessen. Im Gegensatz zu dem beschriebenen Meßverfahren wird bei einer LDA-Messung nur ein sehr kleines Volumen erfaßt (24 μm Durchmesser). In diesem Volumen wird die Geschwindigkeit der Flüssigkeit mit einer sehr hohen Genauigkeit erfaßt. Allerdings erlaubt das eingesetzte Gerät nur die Messung von 2 der 3 Geschwindigkeitskomponenten in einem kartesischen Koordinatensystem. Da das Meßvolumen so klein ist, muß die Schleppe in einem Raster vermessen werden, wodurch sämtliche Informationen über die Dynamik der Strömung verloren gehen. Es können nur die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Geschwindigkeitsverteilungen an den einzelnen Meßpunkten miteinander verglichen werden. Die verwendeten Tracerpartikel für die LDA-Messungen bestehen aus Titandioxid und weisen Durchmesser von 0,5 – 2 μm auf. Das Vermessen der Blasenschleppe in einem Raster setzt außerdem voraus, daß der Ort der Messung einer Position relativ zur Blase zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung ist nur bei erhöhter Viskosität der Flüssigphase möglich. In Wasser sind die Bewegungen der Blase zu stark (vgl. Abbildung 3.3).

Bei Messungen außerhalb der Blasenschleppe stimmen die Geschwindigkeiten, die mit den beiden Meßverfahren ermittelt werden, recht gut überein. Innerhalb der Blasenschleppe kommt es dagegen zu deutlichen Abweichungen. Der Grund dafür ist, daß bei den Geschwindigkeitsverteilungen, die aus den Videobeobachtungen gewonnen werden, nur der Betrag der Geschwindigkeiten, nicht aber die Richtung Berücksichtigung finden. Bei den LDA-Messungen werden dagegen 2 der 3 Richtungskomponenten der Geschwindigkeitsvektoren getrennt erfaßt und ausgewertet. Aus diesen Geschwindigkeitsverteilungen, die in der Regel aus 5000 Meßereignissen ermittelt werden, lassen sich die Beträge

der Geschwindigkeiten der einzelnen erfaßten Tracerpartikel nicht zurückgewinnen.

Damit sind die Ergebnisse aus den beiden Meßverfahren nur dann quantitativ vergleichbar, wenn die Flüssigkeitsströmung eine eindeutige Vorzugsrichtung aufweist, wie es in der abwärtsgerichteten Strömung außerhalb der Blasenschlepe der Fall ist. Ein qualitativer Vergleich ist aber auch im Gebiet der Blasenschlepe möglich. Bei den LDA-Messungen werden hinter einer Blase die gleichen Strömungsprofile gefunden, die auch in den Videoaufzeichnungen beobachtet werden können. Auch die Abmessungen der Blasenschlepe, die man aus den LDA-Messungen erhält, entsprechen denen mit anderen Verfahren ermittelten Werten.

4.2. Verweilzeitverhalten der Fluidelemente in der Schlepe

Zur Beschreibung der Blasenschlepe als einen idealen Rührkessel, benötigt man neben dem Volumen der Schlepe, das durch den Einsatz der Videoobservation meßbar ist, die mittlere Verweilzeit der Fluidelemente in der Schlepe. Um diese zu bestimmen, wird das beschriebene Partikeltracerverfahren leicht abgewandelt. Die Idee ist, mit Hilfe der Streupartikel ein Stimulus-Response Experiment zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit durchzuführen.

Dazu wird zunächst der Kreislauf zwischen dem Strömungskanal und dem Vorratsgefäß unterbrochen, so daß die Flüssigkeit im Anströmbereich der Blase stets frei von Streupartikeln ist. Mit einer Kapillare wird danach ein konstanter Volumenstrom einer Lösung mit einer hohen Konzentration an Streupartikeln in die Flüssigkeitsströmung in unmittelbarer Nähe der Blase injiziert. Wenn der Zugabeort dicht genug am Dach der Blase liegt, gelangt der Großteil der Partikel

direkt in die Blasenschlepe. Nach einigen Sekunden erreicht die Konzentration der Streupartikel in der Blasenschlepe einen stationären Zustand. Die mittlere Helligkeit der Blasenschlepe in den Videobildern ist bei diesem Verfahren proportional zur Anzahl der Partikel, so daß die Partikeldichte mit einfachen Mitteln gemessen werden kann.

Danach wird die Partikelzufuhr abrupt abgebrochen. Infolge des Flüssigkeitsdurchsatzes durch die Blasenschlepe sinkt die Anzahl der Partikel in der Blasenschlepe. Aus der Messung der Partikeldichte als Funktion der Zeit gewinnt man die mittlere Verweilzeit der Flüssigkeit in der Blasenschlepe. In Abbildung 4.2 ist ein typisches Beispiel einer solchen Messung gezeigt.

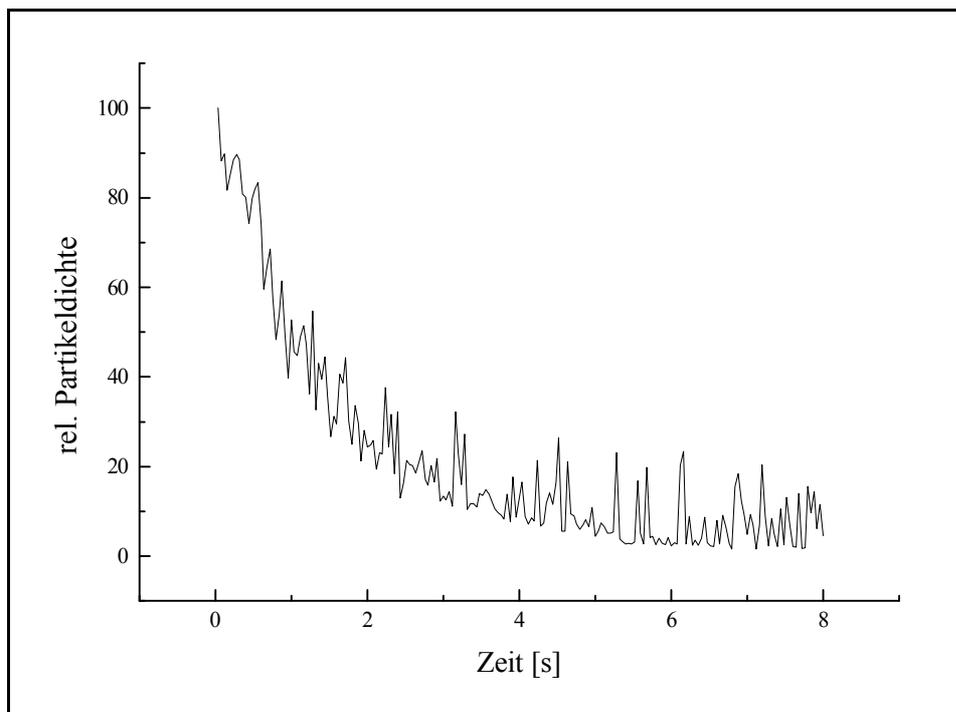


Abbildung 4.2: Die Partikeldichte im Lichtschnitt der Schlepe einer Blase mit 7 mm Durchmesser in Wasser mit 0,20 l/min Volumenstrom. Die mittlere Verweilzeit der Partikel beträgt 1,7 Sekunden.

Zusammen mit dem Volumen der Blasenschlepe, das man aus den Videobildern ermittelt hat, erhält man damit einen Schätzwert für den Flüssigkeits-

durchsatz durch die Blasenschlepe. Dieser ist für die lokale Vermischung der Flüssigkeit in einer Blasenströmung von großer Bedeutung.

Wenn der Volumenstrom der Flüssigkeit im Versuchskanal größer als 0,30 l/min ist, erhält man mittlere Verweilzeiten der Partikel in der Blasenschlepe, die zwischen 0,6 s bei 8 mm Blasendurchmesser und 0,3 s bei 5 mm Durchmesser liegen. Bei kleineren Volumenströmen der Flüssigkeit steigt dagegen die mittlere Verweilzeit stark an (Abbildung 4.3), da die Blasenschlepe durch den Einfluß der Wandung des Strömungskanals stabilisiert wird. Gleichzeitig vergrößert sich dabei auch das Volumen der Blasenschlepe. Bei Volumenströmen der flüssigen Phase oberhalb von 0,3 l/min beträgt das Schleppenvolumen ungefähr das 1,5-fache des Blasen volumens. Die stabilisierten Blasenschleppen zeigen dagegen Volumina, die beim doppelten bis 2,5-fachen Blasen volumens liegen.

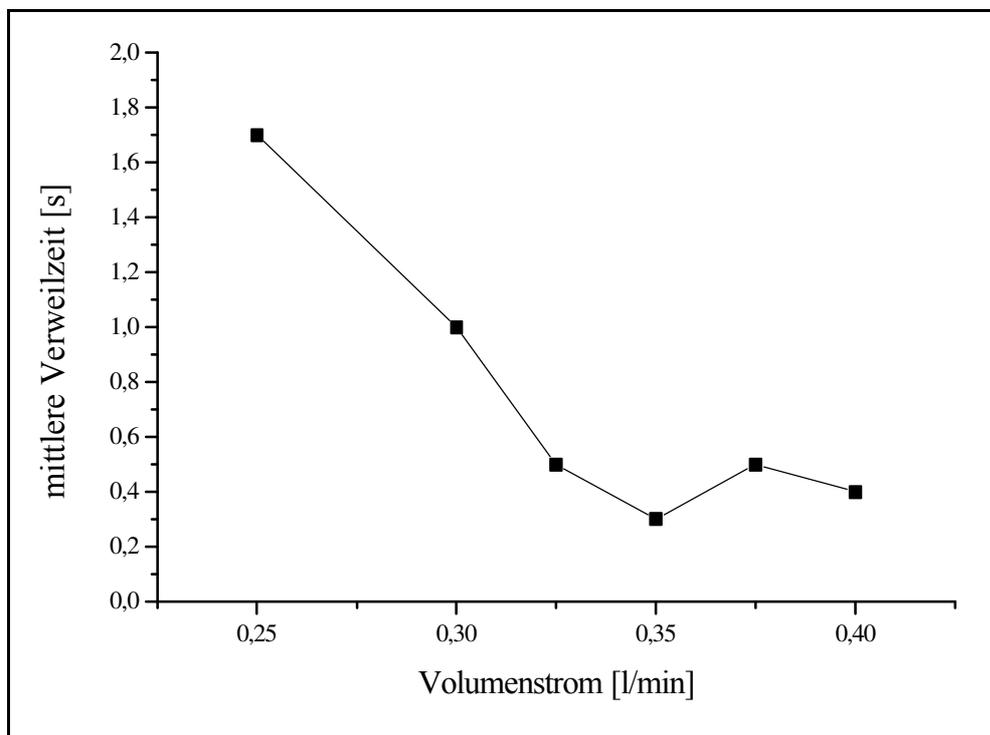


Abbildung 4.3: Die mittlere Verweilzeit der Partikel im Lichtschnitt der Schlepe einer Blase mit 7 mm Durchmesser in Wasser

Diese beiden Effekte sind um so deutlicher, je größer der Blasendurchmesser ist. Ein vergleichbarer Effekt konnte auch beobachtet werden, als die mittlere Konzentration des Sauerstoffs in den Blasenschleppen gemessen wurde (vgl. Abbildung 3.10).

Die Erklärung für ein derartiges Verhalten der Blasen ist, daß die Beweglichkeit der Blasen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung durch die Wände des Strömungskanals begrenzt wird. Je kleiner der Volumenstrom der Flüssigkeit ist, desto geringer ist auch der Durchmesser des Strömungskanals an der Position, an der die Blase stehenbleibt. Offensichtlich existiert ein Grenzwert für den Volumenstrom. Wenn dieser unterschritten wird, erfolgt die Stabilisierung der Blase an einer Position im Kanal, an der ihre Bewegungsfreiheit zu stark eingeschränkt ist. Dann verbietet sich ein Vergleich mit einer frei aufsteigenden Blase. Solange der Volumenstrom größer als dieser Grenzwert bleibt, gibt es keine Anzeichen dafür, daß sich die Blase in ihrem Verhalten nennenswert von einer frei aufsteigenden Blase unterscheidet. Der Volumenstrom, bei dem die Blase die entsprechende Position im Strömungskanal erreicht, ist eine Funktion des Blasendurchmessers.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Stoffübergang über die Phasengrenzfläche von Gasblasen untersucht. Die experimentellen Arbeiten dazu wurden an ellipsoidalen Blasen mit Blasen-Äquivalentdurchmessern von 4 - 8 mm durchgeführt, da diese von besonderem Interesse für Blasensäulen sind.

Ausgehend von bestehenden Meßverfahren wurde dazu das Laser-Lichtschnitt-Verfahren entwickelt, mit dem sich das Konzentrationsfeld in einem zweidimensionalen Schnitt durch die Flüssigphase in der näheren Umgebung einer Einzelblase erfassen läßt. Dieses Meßverfahren wurde um ein Tracerverfahren auf Basis der PIV-Technik erweitert, mit dem sich das lokale Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeitsströmung simultan mit dem Konzentrationsfeld erfassen läßt.

In ersten einfachen Experimenten an Einzelblasen mit der Ammoniak-Färbetechnik wurde deutlich, daß der Stoffübergang aus einer Gasblase in die Flüssigphase formal in drei Schritte unterteilt werden kann. Zunächst erfolgt der Übergang über die Phasengrenzfläche in die Flüssigphase. Die mit dem Gas angereicherten Volumenelemente der flüssigen Phase, die durch die Strömung von der Phasengrenzfläche weggetragen werden, finden mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit zunächst den Weg in die Blasenschleppe. Dort werden sie mit Volumenelementen aus dem Bulkvolumen der Flüssigphase vermischt, die frei von dem Gas sind. Daher kann in den Blasenschleppen eine erhöhte Konzentration des gelösten Gases nachgewiesen werden. Das Mischverhalten der Blasenschleppe kann durch das Verhalten des idealen Rührkessels beschrieben werden. Im letzten Schritt erfolgt dann der Austritt der Volumenelemente aus der Blasenschleppe und die Vermischung mit dem Bulkvolumen der Flüssigphase.

Quantitative Messungen des Stoffübergangs an Einzelblasen mit dem Glasfaser-Fluorimeter und der Laser-Lichtschnitt-Technik haben zu der Arbeitshypothese geführt, daß die hydrodynamischen Charakteristika der blasennahen Flüssigkeitsströmung einen entscheidenden Einfluß auf den Stoffübergang ausüben. Der Einfluß der Hydrodynamik auf die Blase kann dabei anhand der Veränderung der Blasenbewegung eingeordnet werden. Führt die Variation eines Parameters der Flüssigphase zu einer Veränderung der Translationsbewegungen der Blase, also des Blasenschwerpunkts gegenüber den Raumkoordinaten, so hat dies großen Einfluß auf das Vermischungsverhalten zwischen Blasenschleppe und Bulkvolumen der Flüssigphase. Wenn die Translationsbewegungen der Blase moderater werden, so steigen das Volumen der Blasenschleppe und die mittlere Verweilzeit der Fluidelemente in der Blasenschleppen an. Auf die Zeitkonstante des Stoffübergangs üben diese Veränderungen jedoch keinen erkennbaren Einfluß aus. Anders sieht es dagegen mit Einflüssen aus, die zu einer Veränderung der Deformationsbewegungen der Blase führen. Diese üben einen deutlichen Einfluß auf die Zeitkonstante des Stoffübergangs aus. Besonders Turbulenzen in der Flüssigkeitsströmung beeinflussen die Deformationsbewegungen einer Blase.

In Blasensäulen sind die Blasen selbst die Quelle solcher Turbulenzbewegungen im kleinen Maßstabbereich. Dies legt den Verdacht nahe, daß der Stoffübergang in Blasenschwärmen schneller verläuft als in Einzelblasen. Aus diesem Grund wurde der Strömungskanal zur Fixierung von Blasenschwärmen entwickelt. In dieser Apparatur kann der Stoffübergang nicht mehr lokal für die einzelnen Blasen bestimmt werden, sondern nur noch integral für den gesamten Blasenschwarm. Daher werden die Blasenschwärme mit einer möglichst engen Größenverteilung erzeugt, so daß aus dem gemessenen integrale Stoffübergang Rückschlüsse auf den Stoffübergang aus einer Einzelblase möglich sind. Damit diese enge Blasengrößen-Verteilung erhalten bleibt, kann nur bei kleinen Gas-

gehalten gearbeitet werden. Bei höheren Gasgehalten wird die Blasengrößen-Verteilung durch Koaleszenz und Redispergierung zu stark verändert. Es konnten jedoch auch schon in diesen kleinen Blasenschwärmen deutlich kürzere Zeitkonstanten für den Stoffübergang nachgewiesen werden.

In Blasensäulen- und Rührkesselreaktoren wird der Turbulenzgrad der flüssigen Phase hauptsächlich durch den Energieeintrag dominiert. Demzufolge ist nach den zuvor beschriebenen Effekten zu erwarten, daß der Stoffübergang in solchen Reaktoren an den Orten am größten ist, an denen die höchsten Energie-dissipationsdichten auftreten. Bei dem Betrieb von Rührkesseln ist bekannt, daß sich der Stoffübergang durch eine Erhöhung des Energieeintrags steigern läßt.

Aufbauend auf diese Arbeit bietet es sich an, den Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase numerisch zu simulieren. Mit den so gewonnenen Ergebnissen könnte versucht werden, neue Modelle für den Stoffübergang zu entwickeln. Darüber hinaus können die hier gewonnen Erkenntnisse in die numerischen Simulationen von Blasenströmungen in Reaktoren einfließen.

Auf der experimentellen Seite sind ebenfalls weiterführende Arbeiten denkbar. Vor allem räumlich noch höher aufgelöste Messungen direkt an der Phasengrenzfläche scheinen ein vielversprechender Weg zu sein. Da die Oberfläche von Blasen starke Bewegungen ausführt, ist noch nicht sichergestellt, ob dieser Weg überhaupt gangbar ist. Aber auch Untersuchungen an ruhigen Phasengrenzflächen zwischen Gas und Flüssigkeit in speziellen Versuchsaufbauten könnten zu neuen Erkenntnissen führen.

Schließlich kann auch noch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Laser-Lichtschnitt-Verfahren verbessert werden. Aus den in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Gründen, ist der Einsatz dieses Verfahrens momentan auf Messungen bei erhöhter Viskosität beschränkt. Prinzipiell bieten zwei Ansätze an, um diese Beschränkung zu überwinden und auch kleinere Konzentrationen an gelöstem

Sauerstoff erfassen zu können. Einerseits kann die Intensität des erzeugten Fluoreszenzlichtes gesteigert werden, indem man einen stärkeren Laser einsetzt oder einen Fluoreszenzfarbstoff entwickelt, der bessere spektroskopischen Eigenschaften besitzt, als der hier verwendete. Andererseits läßt sich die Empfindlichkeit der Fluoreszenzmessung noch steigern. Mit den heute verfügbaren technischen Möglichkeiten kann das auf zwei Wegen erreicht werden. Zum einen kann die Qualität der digitalen Bilderfassung mit dem Computer gesteigert werden, zum anderen bietet sich der Einsatz einer leistungsfähigeren Videokamera an. Im Rahmen dieser Arbeit standen allerdings weder für eine dieser beiden Möglichkeiten noch für einen leistungsstärkeren Laser die erforderlichen finanziellen Mittel zur Verfügung.

Bei der momentan eingesetzten Videokamera würde eine verlustfreie Digitalisierung ca 35 MB Daten pro Sekunde erzeugen. Dieser Datenstrom läßt sich mit den zur Verfügung stehenden Computern nicht in Echtzeit erfassen. Daher wird für die Digitalisierung der Videoaufzeichnungen ein spezielles Interface eingesetzt, daß die Videodaten komprimiert. Diese Kompression erfolgt nach dem Motion-JPEG-Algorithmus und ist verlustbehaftet. Verlustfreie Kompressionsverfahren sind für diese Anwendung nicht leistungsfähig genug. Da die Videoaufnahmen auf einem Videorekorder zwischengespeichert werden, würde es sich anbieten, die Aufzeichnungen nicht in Echtzeit in den Computer zu überspielen und sie dabei zu komprimieren, sondern statt dessen in Einzelbildern auf dem Videorekorder abzuspielen und unkomprimiert in den Computer zu übertragen. Dazu wäre ein Videorekorder mit digitalem Standbild erforderlich, der über ein Interface von dem Computer aus angesteuert werden kann.

Durch den Einsatz einer digitalen Videokamera könnte auf die Zwischenspeicherung der Aufzeichnungen auf einem Videorekorder ganz verzichtet werden. Außerdem sind bei der Verwendung einer solchen Kamera auch höhere Auflösungen möglich, da man nicht mehr auf das S-VHS-Format beschränkt ist.

Durch die höhere Kameraauflösung können neben den Verbesserungen bei der Messung des Konzentrationsfeldes auch Verbesserungen bei der Partikelerfassung erzielt werden. Daher scheint dieser Weg der erfolgversprechendste zu sein.

A1 Literaturverzeichnis

- Anders, K.D. (1991), Entwicklung und Einsatz optischer Chemo- und Biosensoren zur Prozeßkontrolle in der Biotechnologie, Dissertation, Univ. Hannover
- Bacon, J.R., Demas, J.N. (1987), Determination of Oxygen Concentrations by Luminescence Quenching of a Polymer-immobilized Transition-metal Complex, *Anal. Chem.*, 20, 149-196
- Bhaga, D., Weber, M.E. (1981), Bubbles in Viscous Liquids: Shapes, Wakes and Velocities, *J. Fluid Mech.*, 105, 61-85
- Buchholz, R. (1980), Untersuchung der Struktur der Mehrphasenströmung in Blasensäulen-Bioreaktoren, Dissertation, Universität Hannover
- Clark, L.C. (1956), Electrochemical device for chemical analysis, U.S. Patent 2913386
- Clift, R., Grace, J.R., Weber, M.E. (1978), Bubbles, Drops and Particles, Academic Press, New York
- Coppus, J.H.C., Rietema, K. (1981), Mass transfer from spherical cap bubbles, the contribution of the bubble rear, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 59, 54-63
- Deckwer, W.D. (1985), Reaktionstechnik in Blasensäulen, Grundlagen der Chemischen Technik, Otto Salle Verlag, München
- Demas, J.N., DeGraff, B.A. (1991), Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes, *Anal. Chem.*, 63, 829A-837A
- Einstein, A. (1908), Elementare Theorie der Brownschen Bewegung, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 14, 235-239
- Fan, L.S., Tsuchiya, K. (1990), Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid-Solid Suspensions, Butterworth-Heinemann, Boston

- Galla, H.J. (1988), Spektroskopische Methoden in der Biochemie, Thieme Verlag, Stuttgart
- Grace, J.R., Wairegi, T. (1986), Properties and Characteristics of Drops and Bubbles, S. 43-47 in: Encyclopedia of Fluid Mechanics, Chermisinoff, N.P., ed., Vol. 3, Gas-Liquid Flows, Gulf Publ. Comp., Houston
- Komasawa, I., Otahe, T., Kamojima, M. (1980), Wake behavior and interaction between spherical-cap bubbles, J. Chem. Eng. Japan, 13, 103-109
- Korte, T. (1986), Meßtechniken zur Charakterisierung von Blasensäulenreaktoren: Das Ultraschall-Doppler-Anemometer, Dissertation, Universität Hannover
- Kussin, J. (1998), Detaillierte Untersuchung der Flüssigkeitesvermischung in der Schleppe einer einzelnen Blase, Diplomarbeit, Inst. f. Bioverfahrenstechnik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Landolt-Börnstein (1969), Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, Springer-Verlag
2. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen
5. Teil: Transportphänomene, Kinetik, homogene Gleichgewichte
Bandteil a: Viskosität und Diffusion
- Larson, B. (1988), Eine Methode zur Charakterisierung der Flüssigphasenströmung in Mehrphasenreaktoren mit Hilfe pseudostochastischer Wärmeimpulsfolgen, Dissertation, Universität Hannover
- Levenspiel, O., Fitzgerald, T.J. (1983), A Warning on the Misuse of the Dispersion Model, Chem. Eng. Sci., 38, 489-490
- Lin, C.T., Böttcher, W., Chou, M., Creutz, C., Sutin, N. (1976), Mechanism of the Quenching of the Emission of substituted Polypyridinruthenium(II)

- complexes by iron(II), chromium(II) and europium (II), J. Am. Soc., 98, 6536-6544
- Lübbert, A., Paaschen, T., Lapin, A. (1996), Fluid Dynamics in Bubble Column Bioreactors: Experiments and Numerical Simulations, Biotech. Bioeng., 52, 248-258
- Lübbert, A., Lapin, A. (1996), Dynamic Numerical Experiments with 3D-Bubble Columns: Analysis of Some Key Mixing Mechanisms, Revue de l'Institute Francais du Pétrole, 51 (2)
- Nassar, R., Schmidt, J., Lübbert, A. (1992), Stochastic modeling and analysis of a turbulent flow system, Commun. Chem. Eng., 105, 279-291
- Paaschen, T.O. (1994), Stoffübergang an Sauerstoffblasen, Diplomarbeit, Inst. für Technische Chemie, Universität Hannover
- Paaschen, T.O., Lübbert, A. (1997), New experimental results on the mass transfer from single oxygen bubbles into water as the liquid phase, 143-150 in: Bioreactor and Bioprocess Fluid Dynamics, Proceedings 4th Int. Congress, A.W. Nienow, ed., Mechanical Engineering Publications, Bury St. Edmunds and London
- Richardson, L.F. (1926), Atmospheric Diffusion shown on a Distance Neighbour Graph, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A, 110, 709-737
- Riethues, M., Buchholz, R., Onken, U., Baumgärtl, H., Lübbers, D.W. (1986), Determination of oxygen transfer from single air bubbles to liquids by oxygen microelectrodes, Chem. Eng. Process., 20, 331-337
- Schmidt, J. (1994), Detaillierte Untersuchungen der lokalen Vermischung in Blasenströmungen, Dissertation, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 362, VDI-Verlag

- Schmidt, J., Nassar, R., Lübbert, A. (1992), Local dispersion in the liquid phase of gas-liquid reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3363-3370
- Schügerl, K. (1983, 1984), Reaktionstechnische Grundlagen zur Auslegung und zum Betrieb von Bioreaktoren, Teil I + II, *Chem. Ing. Techn.*, 55, 915-924 und 56, 579-589
- Sokolichin, A., Eigenberger, G., Lapin, A., Lübbert, A. (1997), Dynamic numerical simulation of gas-liquid two-phase flows: Euler-Euler versus Euler-Lagrange, *Chem.Eng.Sci.*, 52, 611-626
- Tsouris, C., Tavlarides, L.L. (1990), Dispersed-Phase Residence Times and Axial Drop Velocities in a Multistage Column Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 785-793
- Wasowski, T., Blaß, E. (1987), Wake-Phänomene hinter festen und fluiden Partikeln, *Chem.-Ing.-Tech.*, 59, 544-555
- Watts, R.J., Crosby, G.A. (1971), Spectroscopic Characterisation of Complexes of Ruthenium(II) and Iridium(III) with 4,4'-Diphenyl-2,2'-bipyridin and 4,7-Diphenyl-1-10-phenanthrolin, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(13), 3184-3188
- Wild, G., André, J., Midoux, N. (1987), Photophysikalische Meßverfahren zur Untersuchung von Gas/Flüssig-Reaktoren, *Chem. Ing. Techn.*, 59(4), 281-291

A2 Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: Paaschen, Tim-Oliver
Geburtsdatum: 18.03.1969
Geburtsort: Osnabrück
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1975 - 1979 Grundschule Bersenbrück
1979 - 1981 Orientierungsstufe Bersenbrück
1981 - 1988 Gymnasium Bersenbrück

Studium:

1988 - 1994 Studium im Fachbereich Chemie
an der Universität Hannover
Januar 1994 Diplomprüfung im Studiengang Chemie,
Fachbereich Technische Chemie

Berufsweg:

04/1994 - 03/1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter im

Institut für Technische Chemie der

Universität Hannover

seit 09/1997

wissenschaftlicher Mitarbeiter im

Institut für Bioverfahrenstechnik der

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg