

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie
Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie
der Technischen Universität München

Quantitative Parametrisierung der Dynamik konvektiver Rollzellen an Grenzflächen zu nichtwässrigen Phasen in mikrofluidischen Modellen

Carina Christl Wismeth

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Elsner

Prüfer der Dissertation: 1. Priv.-Doz. Dr. Thomas Baumann
2. Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

Die Dissertation wurde am 26.11.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Chemie am 14.12.2018 angenommen.

Zusammenfassung

Grenzflächenprozesse an fluiden Phasengrenzen stellen die Grundlage technisch relevanter Verfahren der Stofftrennung dar und spielen in Bereichen der Umwelttechnik wie beispielsweise der Altlastensanierung eine zentrale Rolle. An Grenzflächen nicht mischbarer Flüssigkeiten können infolge lokaler Inhomogenitäten grenzflächennahe Instabilitäten hervorgerufen werden. Lokale, grenzflächennahe Fluktuationen resultieren in Ausgleichsströmungen, die in Form dissipativer Strukturen auftreten und zu einem erhöhten Stoffübergang, sowie verstärkter Durchmischung der beteiligten Phasen führen. Im Fokus aktueller Forschung steht dabei die Marangonikonvektion, welche neben extern induzierten Grenzflächenspannungsgradienten auch durch spontane, lokale Instabilitäten in Temperatur und Konzentration hervorgerufen wird und in Form quasi-stationärer Rollzellen auftritt.

Im Rahmen des Kooperationsprojekts „Mass Transfer at Interfaces to Nonaqueous Phases“ der International Graduate School of Science and Engineering (IGSSE) der Technischen Universität München galt es, das theoretische Fundament einer spontanen, quasi-stationären Rollzelle an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche durch Verknüpfung einer experimentellen und numerischen Studie zu prüfen. Ziel der vorliegenden Dissertation war, dieses Strömungsphänomen auf experimentellem Wege zu parametrisieren, eine verlässliche Datenbasis zu schaffen und damit neben der Tragweite des Marangoni Effekts, den Einfluss aller am Gesamtprozess beteiligten Wirkmechanismen zu analysieren.

Im Zuge umfangreicher Versuchsreihen gelang es, die Dynamik des Gesamtprozesses im betrachteten 3-Phasen System zu dekodieren und den Einfluss zahlreicher physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften zu quantifizieren. Durch Konzeptionierung mikrofluidischer Modelle und quantitative Parametrisierung konnte die Hypothese eines Zusammenspiels der den Gesamtprozess dominierenden Triebkräfte bestätigt werden: die beobachtete, über einen Zeitraum von 99 h bestehende Konvektion in Form einer Rollzelle an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche wird von (1) einem kurzlebigen grenzflächenspannungsgetriebenen Prozess, (2) einem mittellebigen lösungsgetriebenen Prozess und (3) einem langlebigen verdunstungsgetriebenen Prozess dominiert, welche sich zu Beginn überlagern, jedoch aufgrund unterschiedlicher kinetischer Raten von unterschiedlicher Tragweite zeugen.

Abstract

Interfacial processes provide the basis for technically relevant processes of material separation and are of high relevance in environmental applications like site remediation. Local inhomogeneities at interfaces between immiscible phases are associated with interfacial instabilities. Local, interfacial fluctuations induce compensating currents and dissipative structures that lead to an increased mass transfer as it significantly contributes to the mixing of the phases. These interfacial currents have been subject to considerable research, especially concentrating on interfacial instabilities leading to Marangoni convection that is induced by external interface tension gradients but also by spontaneous and local instabilities in temperature and concentration. The basic structure of the Marangoni convection is the quasi-stationary roll cell.

Within the cooperation project „Mass Transfer at Interfaces to Nonaqueous Phases“ of the International Graduate School of Science and Engineering (IGSSE) of the Technical University of Munich the objective was to verify the theoretical basis of a spontaneous quasi-stationary roll cell at a 1-octanol/water interface by combining an experimental and numerical study. The objective of this thesis was to parameterize this flow phenomenon experimentally and to create a reliable data base in order to investigate the contribution of the Marangoni effect as well as the impact of all the acting mechanisms of the overall process.

In the scope of extensive test series, the dynamics of the overall process of the considered 3-phase system were decoded and the impact of numerous physicochemical substance properties were quantified. Through the conception of microfluidic models and quantitative parameterization, the hypothesis of an interaction of all the dominating driving forces could be confirmed: the observed convection up to 99 h in the form of a roll cell at a 1-octanol/water interface is dominated by (1) a short-lived surface tension driven flow, (2) a medium-lived dissolution driven flow and (3) a long-lived evaporation driven flow, that initially superimpose each other but dissipate at different stages due to their different kinetic rates.

Danksagung

An erster Stelle danke ich dem Betreuer meiner Arbeit, Herrn PD Dr. Thomas Baumann für seine Unterstützung während der gesamten Zeit, sowie die hilfreichen Diskussionen und richtungsweisenden Anregungen. Er hat mir die nötigen Freiheiten gewährt, um aus einem Forschungsprojekt Mein Projekt zu machen. Für seine beispielhafte Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich ganz herzlich bedanken!

Herrn Prof. Dr. Reinhard Nießner und Herrn Prof. Dr. Martin Elsner danke ich für die regelmäßigen Diskussionen und Anregungen im Rahmen der Seminarvorträge. Prof. Nießner ist es zu verdanken, dass ich im Zuge der Wasserchemie-Vorlesung und einer HiWi-Stelle meinen Platz am Institut gefunden habe.

Für die Finanzierung dieses Projekts danke ich der International Graduate School of Science and Engineering (IGSSE) der Technischen Universität München. Die feste Integration eines Forschungsaufenthalts im Ausland, sowie die Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen Seminaren und Workshops haben in positivem Sinn zur Gestaltung der dreijährigen Promotion beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr. Richard W. Fischer möchte ich mich ganz herzlich für seine Zeit und die intensiven Gespräche bedanken, die mir in den richtigen Momenten die nötige Motivation, sowie den Schups in die für mich richtige Richtung gegeben haben.

Prof. Dr. Markus Flury danke ich für den herzlichen Empfang und die Unterstützung während meines Forschungsaufenthalts in Puyallup. Die konstruktiven Diskussionen und zielführenden Gespräche haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Prof. Dr. Dani Or möchte ich mich für einen erfolgreichen Forschungsaufenthalt an der ETH Zürich bedanken. Seine Arbeitsgruppe hat mich mit offenen Armen empfangen und war mir bei der Tätigkeit im Labor eine große Hilfe.

Ein herzliches Dankeschön gilt meinen Bachelorstudenten Christina Glaubitz und Fabian Freire-Moschovitis. Ihre Motivation und Begeisterung haben mich morgens bereits mit einem Lächeln zum Büro fahren lassen. Sie waren eine absolute Bereicherung meines täglichen Laboralltags!

Danken möchte ich auch Roland Hoppe und Sebastian Wiesemann, die meine Modellskizzen mit größter Sorgfalt und akribischer Präzession in die Praxis umgesetzt haben. Ein besonderer Dank geht dabei an Roland Hoppe, der selbst Skizzen aus dem Ausland geduldig entgegengenommen und in Windeseile die entsprechenden Modelle gezaubert hat!

Ein großes Dankeschön gebührt meiner Arbeitsgruppe Tine, Bernhard und Nima für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die familiäre Stimmung, die unseren Keller zu einer Art Hydro-Zuhause gemacht haben. Allen IWC-Doktoranden danke ich für ein rundum spaßiges Miteinander!

Ebenfalls ein dickes Danke geht an Theresa, Laura, Katha, Julia, Nadja und Giulia, die dem täglichen Wahnsinn eine Art Normalität verliehen haben und trotz der Entfernung aus allen Herausforderungen ein fürsorgliches Gemeinschaftsprojekt wurde.

Ein riesiges Danke gilt meinen Eltern und meinem Bruder für neun Jahre Daumendrücken. Sie haben mich in jeglicher Hinsicht „einfach machen lassen“ und mir damit den größtmög-

lichen Rückhalt gegeben. Die unzähligen unterstützenden Gespräche und das jahrelange homemade-Coaching haben in erheblichem Maße zum erfolgreichen Abschluss des Kapitels „Chemie Studium“ beigetragen.

Mein größter Dank gilt meinem Lebensgefährten Christian für die liebevolle und grenzenlose Unterstützung, das tägliche Krönchen richten, sowie das liebevolle Zuhause, das in vielen Momenten meinen Blick für's Wesentliche geschärft hat.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Zusammenfassung | i |
| Abstract | ii |
| Inhaltsverzeichnis | v |
| Abbildungsverzeichnis | vii |
| Tabellenverzeichnis | xii |
| 1 Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 2 Stand der Technik | 3 |
| 2.1 Phasengrenzen | 3 |
| 2.1.1 Grenzflächenspannung | 3 |
| 2.1.2 Grenzflächenaktive Stoffe | 5 |
| 2.1.3 Spreitung | 6 |
| 2.1.4 Benetzungseigenschaften | 7 |
| 2.2 Stofftransport an Phasengrenzen | 9 |
| 2.2.1 Chemisches Potential | 9 |
| 2.2.2 Stofftransport an flüssig/flüssig Phasengrenzen | 10 |
| 2.2.3 Stofftransport an flüssig/gasförmig Phasengrenzen | 13 |
| 2.2.4 Stofftransportmodelle | 13 |
| 2.3 Instabilitäten an flüssig/flüssig Phasengrenzen | 17 |
| 2.3.1 Grenzflächenspannungsgetriebene Instabilität: Marangoni-Konvektion | 17 |
| 2.3.2 Dichtegetriebene Instabilität: Rayleigh-Bénard-Konvektion | 19 |
| 2.4 Experimentelle Darstellung von Grenzflächenströmungen | 21 |
| 3 Materialien und Methoden | 24 |
| 3.1 Materialien und Geräte | 24 |
| 3.2 Analysenmethoden | 26 |
| 3.2.1 Fluoreszenzmikroskopie | 26 |
| 3.2.2 Trajektorienanalyse | 26 |
| 3.3 Mikrofluidische Experimente | 28 |
| 3.3.1 Technische Eigenschaften der Mikromodelle | 28 |
| 3.3.2 Technischer Versuchsaufbau | 32 |
| 3.3.3 Durchführung | 33 |
| 3.4 Charakterisierungsmethoden | 37 |
| 3.4.1 Kontaktwinkelmessung | 37 |
| 3.4.2 Tensiometrie | 39 |

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.4.3 | Lasermikroskopie | 39 |
| 3.4.4 | IR-Thermographie | 40 |
| 4 | Ergebnisse | 41 |
| 4.1 | Vorversuche und begleitende Charakterisierungen | 42 |
| 4.1.1 | Topologie des Mikrochips | 42 |
| 4.1.2 | Kontaktwinkel und Oberflächenspannungen | 43 |
| 4.1.3 | Benetzung der Mikrochips | 47 |
| 4.1.4 | Variation der Lichtquelle | 49 |
| 4.1.5 | IR-Thermographische Aufnahmen | 50 |
| 4.2 | Standardsystem: 1-Octanol/Wasser/Luft | 52 |
| 4.3 | Langzeitexperiment | 55 |
| 4.4 | Variation der nichtwässrigen Phase | 56 |
| 4.4.1 | Löslichkeit | 56 |
| 4.4.2 | Molekülstruktur | 58 |
| 4.4.3 | Sättigung der Phasen | 61 |
| 4.4.4 | Dichte | 62 |
| 4.5 | Variation der Mikromodellmatrix | 67 |
| 4.6 | Variation des Luftanteils im System | 68 |
| 4.6.1 | Geschlossenes 3-Phasen System | 68 |
| 4.6.2 | Abgeschlossenes 3-Phasen System | 70 |
| 4.6.3 | Abgeschlossenes 2-Phasen System | 71 |
| 4.6.4 | Tropfenanalyse | 71 |
| 4.7 | Einsatz von Tensiden | 73 |
| 4.8 | Variation der Temperatur | 75 |
| 5 | Diskussion | 78 |
| 5.1 | Konzeptmodell | 78 |
| 5.2 | Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion | 80 |
| 5.3 | Solutale Konvektion | 87 |
| 5.3.1 | Einfluss der Mikromodellmatrix | 89 |
| 5.3.2 | Einfluss der Dichte der nichtwässrigen Phase | 90 |
| 5.3.3 | Einfluss der Löslichkeit der nichtwässrigen Phase | 91 |
| 5.3.4 | Einfluss der Sättigung der Phasen | 96 |
| 5.4 | Thermische Konvektion | 97 |
| 6 | Schlussbemerkung und Ausblick | 104 |
| | Eigenständigkeitserklärung | 107 |
| | Literaturverzeichnis | 108 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Schematische Darstellung intramolekularer Wechselwirkungen innerhalb einer Volumenphase und an der Grenzfläche (in Anlehnung an [41]) | 4 |
| 2.2 | Charakteristische Molekülstruktur einer grenzflächenaktiven Substanz | 6 |
| 2.3 | Schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer Feststoffoberfläche | 7 |
| 2.4 | Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsverteilung zwischen zwei Phasen in Abhängigkeit der Wegkoordinate x (entnommen aus [56]) | 10 |
| 2.5 | Übersicht der Ursachen einer Konvektion | 11 |
| 2.6 | Konzentrationsprofil für die Diffusion durch zwei Phasengrenzflächen nach der Zweifilmtheorie (in Anlehnung an [67]) | 14 |
| 2.7 | Konzentrationsprofil für einen a) flüssigkeitsseitigen und einen b) gasseitigen Stofftransportwiderstand nach der Zweifilmtheorie (in Anlehnung an [28]) | 15 |
| 2.8 | Modellvorstellungen des Stoffübergangs an Phasengrenzen: a) Zweifilmtheorie b) Penetrationstheorie c) Oberflächenerneuerungstheorie (in Anlehnung an [86]) | 16 |
| 2.9 | Schematische Darstellung der Marangonikonvektion in Form einer Rollzelle bedingt durch Grenzflächenspannungsgradienten entlang einer horizontalen Phasengrenze | 18 |
| 2.10 | a) Visualisierung des Strömungsmusters von Marangoni-Rollzellen in einem übersichteten Zweiphasensystem bestehend aus Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumhexadecylsulfat von der organischen in die wässrige Phase mit horizontaler Grenzfläche (entnommen aus [84]) b) Geschwindigkeitsfeld der Marangoni-Rollzelle in einem übersichteten Zweiphasensystem bestehend aus Hexan+ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COCl}$ / $\text{H}_2\text{O}+\text{KOH}$ mit horizontaler Grenzfläche (entnommen aus [113]) | 19 |
| 2.11 | Schematische Darstellung der Rayleigh-Bénard-Konvektion | 20 |
| 3.1 | Auszug aus der manuellen Trajektorienanalyse | 27 |
| 3.2 | Beispiel mittels manueller Trajektorienanalyse generierter Trajektorien | 27 |
| 3.3 | Aufsicht und Seitenansicht des PTFE- bzw. PMMA-Mikrochips (Maßangaben in mm) | 28 |
| 3.4 | Höhenverstellbare Metallvorrichtung zur Variation des Luftanteils im System: a) Aufsicht mit eingelegtem Mikrochip b) Querschnitt ohne Mikrochip c) Untersicht des höhenverstellbaren Bodens mit Gewinde (Maßangaben in mm) | 29 |
| 3.5 | Aufsicht des PTFE-Mikrochips mit Klebefolie zur Fixierung des Objektträgers (Maßangaben in mm) | 29 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.6 | PMMA-Modell mit gebohrten Kanälen: a) Seitenansicht b) Aufsicht (Maßangaben in mm) | 30 |
| 3.7 | PTFE-Mikromodell zur fluoreszenzmikroskopischen Analyse der Grenzflächenkonvektion an einem stationären 1-Octanol Tropfen: a) Aufsicht des Wasserreservoirs b) Seitenansicht des Wasserreservoirs und des Kapillarschlauchanschlusses (Maßangaben in mm) | 30 |
| 3.8 | Mikromodell mit integrierter Heizfolie zur Beheizung des gesamten Modells: a) Aufsicht des PTFE-Substrats mit gefrästen Reservoirs und Verschraubungen zur Fixierung der Heizfolie b) PTFE-Substrat auf dem die Heizfolie platziert wird mit Platzhalter für das Thermoelement (Maßangaben in mm) | 31 |
| 3.9 | Mikromodell mit integrierter Heizfolie zur Beheizung des NAPL-Reservoirs: a) Aufsicht des PTFE-Substrats mit gefrästen Reservoirs und Verschraubungen zur Fixierung der Heizfolie b) PTFE-Substrat auf dem die Heizfolie platziert wird mit Platzhalter für das Thermoelement (Maßangaben in mm) | 31 |
| 3.10 | Aufsicht des PTFE-Mikromodells mit zylindrischem Wasserreservoir zur Bestimmung des zeitabhängigen Kontaktwinkels (Maßangaben in mm) . . . | 32 |
| 3.11 | Technischer Versuchsaufbau der mikrofluidischen Experimente (Maßangaben in mm) | 32 |
| 3.12 | Schematische Darstellung der Fokuseinstellung des Mikroskops | 33 |
| 3.13 | Flüssigkeitsverteilung im abgeschlossenen PMMA-Modell | 36 |
| 3.14 | Querschnitt des Mikromodells zur fluoreszenzmikroskopischen Analyse der Grenzflächenkonvektion an einem stationären 1-Octanol Tropfen | 36 |
| 3.15 | Schattenbild eines Flüssigkeitstropfens auf Basis dessen die Berechnung des Kontaktwinkels erfolgt | 38 |
| 3.16 | Schematischer Vergleich der Versuchsaufbauten zur Bestimmung a) der zeitlichen Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase nach Zugabe der NAPL und b) des reinen Kontaktwinkels | 39 |
| 3.17 | Messpunkte der lasermikroskopischen Visualisierung der Topologie des Mikrochips | 40 |
| 4.1 | Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen | 41 |
| 4.2 | Dreidimensionale Darstellung der Topologie des PTFE-Mikrochips | 42 |
| 4.3 | Vergleich des Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf einer PTFE-Oberfläche (links) und PMMA-Oberfläche (rechts) | 43 |
| 4.4 | Vergleich der Schattenbilder der Kontaktwinkelmessung eines ungesättigten Wassertropfens (UPW) und eines mit NAPL gesättigten Wassertropfens (UPW/NAPL) auf einer PTFE-Oberfläche | 44 |
| 4.5 | Vergleich der Schattenbilder der Kontaktwinkelmessung der ungesättigten und mit Wasser gesättigten NAPL Tropfen auf einer PTFE-Oberfläche . . . | 44 |
| 4.6 | Veranschaulichung der Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Zugabe. Die gelbe Hilfslinie deutet die initiale Kontur des reinen Wassertropfens an. a) Schattenbild des reinen Wassertropfens b) 1-Octanol Zugabe c) Schattenbild des Kontaktwinkels des Wassers im 1-Octanol/Wasser System | 46 |
| 4.7 | Zeitserie der generierten Aufnahmen der Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Zugabe | 46 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.8 | Zeitserie der Bewegung der Wasseroberfläche infolge der 1-Octanol Zugabe im Mikromodell mit quadratischem Reservoir | 47 |
| 4.9 | Querschnitt der wässrigen Phase im a) PTFE-Mikrochip und b) PMMA-Mikrochip. Die gelben Hilfslinien deuten die Abgrenzung des Wasserreservoirs, sowie die Oberflächenkontur der wässrigen Phase an. | 48 |
| 4.10 | Querschnitt a) des mit Wasser gefüllten PTFE-Mikrochips und b) des mit 1-Octanol und Wasser gefüllten PTFE-Mikrochips. Die gelben Hilfslinien deuten die Abgrenzung des Wasserreservoirs, sowie die Änderung der Oberflächenkontur der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Zugabe an. | 48 |
| 4.11 | Veranschaulichung der Grenzflächenkrümmung im PTFE-Mikrochip | 49 |
| 4.12 | Vergleich der Konvektionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Lichtquelle | 50 |
| 4.13 | IR-thermographische Darstellung der Temperaturänderung entlang der Wasseroberfläche infolge der Verdunstung der wässrigen Phase | 51 |
| 4.14 | IR-thermographische Darstellung der Temperaturverteilung in den PTFE-Modellen mit integrierter Heizfolie | 51 |
| 4.15 | Zeitserie der Aufwärtsbewegung zweier Fluoreszenzpartikel entlang der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche | 52 |
| 4.16 | Vergleich der xy-Geschwindigkeit und des Radius eines einzelnen hydrophilen Fluoreszenzpartikels in der wässrigen Phase in Abhängigkeit der zurückgelegten Strecke (dx) im Standardsystem nach 1 h | 53 |
| 4.17 | Veranschaulichung der Partikelbewegung in der NAPL 1-Octanol durch Einsatz hydrophober Melaminharzpartikel im Standardsystem. In blau ist die initiale Position (t=0s) der betrachteten Partikel dargestellt, in gelb deren Position zum angegebenen Zeitpunkt. | 53 |
| 4.18 | Ergebnis des Standardsystems | 54 |
| 4.19 | Annäherung der Daten des Langzeitexperiments an eine einphasige und zweiphasige Exponentialfunktion 1. Ordnung | 55 |
| 4.20 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in den Systemen 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser | 57 |
| 4.21 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in den Systemen 2-Octanol/Wasser und 1-Octanol/Wasser | 59 |
| 4.22 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in den Systemen 3-Decanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser | 59 |
| 4.23 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit n-Octan und Wasser | 60 |
| 4.24 | Zeitliche Änderung des Radius dreier Partikel im Rahmen des Experiments mit n-Octan und Wasser | 61 |
| 4.25 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit im ungesättigten und gesättigten 1-Octanol/Wasser System | 62 |
| 4.26 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit 7-Bromoheptanol und Wasser | 63 |
| 4.27 | Zeitliche Änderung des Radius eines Partikels im Rahmen des Experiments mit 7-Bromoheptanol und Wasser im PTFE-Mikrochip | 63 |
| 4.28 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit 8-Bromooctanol und Wasser | 64 |
| 4.29 | Zeitliche Änderung des Radius dreier Partikel im Rahmen des Experiments mit 8-Bromooctanol und Wasser | 64 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.30 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit Chloroform und Wasser | 65 |
| 4.31 | Zeitliche Änderung des Radius eines Partikels im Rahmen des Experiments mit Chloroform und Wasser | 65 |
| 4.32 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit Perchlorethen und Wasser | 66 |
| 4.33 | Zeitliche Änderung des Radius zweier Partikel im Rahmen des Experiments mit Perchlorethen und Wasser | 66 |
| 4.34 | Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung der Konvektion im PTFE- und PMMA-Mikrochip nach 1 h | 68 |
| 4.35 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Luftanteils im 1-Octanol/Wasser System | 69 |
| 4.36 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit im geschlossenen 3-Phasen System und abgeschlossenen 3-Phasen System | 70 |
| 4.37 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments im abgeschlossenen 2-Phasen System (1-Octanol/Wasser) unter Luftausschluss | 71 |
| 4.38 | Zeitserie der generierten Aufnahmen der Grenzflächenkonvektion an einem fixierten 1-Octanol Tropfen unterhalb der Wasseroberfläche | 72 |
| 4.39 | Zeitserie der generierten Aufnahmen der Grenzflächenkonvektion an einem aufgestiegenen 1-Octanol Tropfen | 72 |
| 4.40 | Vergleich der Konvektionsgeschwindigkeiten nach 1 h in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (Pluronic F-68) in der wässrigen Phase | 73 |
| 4.41 | Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit im System mit tensidhaltiger wässriger Phase (2 g/L) und dem Standardsystem | 74 |
| 4.42 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit PCE/Wasser im unbeheizten Modell | 75 |
| 4.43 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit PCE/Wasser infolge der Beheizung des NAPL-Reservoirs | 76 |
| 4.44 | Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit PCE/Wasser infolge der Beheizung des gesamten Modells | 76 |
| 4.45 | Vergleich der zeitlichen Änderung des Radius ausgewählter Partikel infolge der Beheizung des NAPL-Reservoirs (blau), sowie des gesamten Modells (rot) | 77 |
| 5.1 | Schematische Darstellung des zugrundeliegenden Konzeptmodells des Standardsystems 1-Octanol/Wasser/Luft | 78 |
| 5.2 | Veranschaulichung der im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Hypothese des Zusammenspiels dreier den Gesamtprozess dominierenden Mechanismen | 79 |
| 5.3 | Schematische Darstellung der Verringerung der Oberflächenspannung einer wässrigen Phase infolge der Anlagerung einer grenzflächenaktiven NAPL | 80 |
| 5.4 | Schematische Darstellung der Ausbildung eines gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten entlang der Oberfläche der wässrigen Phase | 81 |
| 5.5 | Vergleich der Anordnung eines a) linearen und b) verzweigten, grenzflächenaktiven Alkohols an der Grenzfläche zu Wasser | 82 |
| 5.6 | Vergleich des Spreitungsverhaltens von n-Octan und 1-Octanol (in Anlehnung an [100]) | 83 |
| 5.7 | Veranschaulichung der Änderung der Oberflächenspannung einer wässrigen Phase infolge der Anlagerung einer grenzflächenaktiven Substanz | 85 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.8 | Seitenansicht der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche im abgedeckten PTFE-Mikrochip (Standardsystem) | 88 |
| 5.9 | Schematische Darstellung der Benetzung des Wasserreservoirs im PTFE-Modell und PMMA-Modell | 89 |
| 5.10 | Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten im grenzflächennahen Bereich der Systeme 1-Heptanol/Wasser (blau) und 1-Nonanol/Wasser (rot) | 93 |
| 5.11 | Auftragung der Zeitkonstanten der Systeme 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser in Abhängigkeit der Löslichkeit der entsprechenden NAPL | 94 |
| 5.12 | Auftragung der Zeitkonstanten der Systeme 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der entsprechenden NAPL | 95 |
| 5.13 | Vergleich des zeitlichen Geschwindigkeitsverlaufs des ungesättigten und gesättigten 1-Octanol/Wasser Systems. Die gestrichelte Linie zeigt die Geschwindigkeit nach 99 h im zu Beginn ungesättigten System. | 96 |
| 5.14 | Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im 1-Octanol/Wasser Standardsystem infolge der Verdunstung der Flüssigphasen | 98 |
| 5.15 | Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im PCE/Wasser System infolge der Verdunstung der Flüssigphasen | 99 |
| 5.16 | Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im Chloroform/Wasser System infolge der Verdunstung der Flüssigphasen | 100 |
| 5.17 | Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im PCE/Wasser System durch Einsatz einer Heizfolie unterhalb des NAPL-Reservoirs | 100 |
| 6.1 | Zusammenfassung der dominierenden Triebkräfte des im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten 3-Phasen Systems 1-Octanol/Wasser/Luft anhand des zeitlichen Verlaufs der Geschwindigkeit der Rollzellenkonvektion im Zeitrahmen von 99 h | 105 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Einteilung grenzflächenaktiver Substanzen (nach [82]) | 6 |
| 3.1 | Verwendete Chemikalien und Materialien | 24 |
| 3.2 | Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten hydrophilen Fluoreszenzpartikel (F8823) | 24 |
| 3.3 | Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Chemikalien | 25 |
| 3.4 | Verwendete Software und Geräte | 25 |
| 3.5 | Definition des Standardsystems | 28 |
| 3.6 | Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen in den Mikromodellen | 34 |
| 3.7 | Übersicht der Charakterisierung einzelner Parameter | 37 |
| 4.1 | Kontaktwinkel von Wasser (UPW) auf PTFE und PMMA | 43 |
| 4.2 | Ergebnisse der Messung der Kontaktwinkel θ und Oberflächenspannungen σ | 43 |
| 4.3 | Ergebnisse der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung | 45 |
| 4.4 | Parameter der exponentiellen Datenanpassung des Standardsystems | 54 |
| 4.5 | Parameter der Fitfunktionen des Langzeitexperiments | 55 |
| 4.6 | Übersicht der Parameter der Fitfunktionen der Versuchsreihe zur Variation der Löslichkeit der NAPL und den zugehörigen physikalisch-chemischen Eigenschaften | 57 |
| 4.7 | Übersicht der Parameter der Fitfunktionen der Versuchsreihe zur Variation der Molekülstruktur der NAPL und den zugehörigen physikalisch-chemischen Eigenschaften | 58 |
| 4.8 | Übersicht der Geschwindigkeiten nach 10 min und 60 min im ungesättigten und gesättigten System und der zugehörigen Kontaktwinkel auf PTFE und Oberflächenspannungen der ungesättigten und gesättigten wässrigen Phase | 62 |
| 4.9 | Charakteristika der Versuchsreihen zur Variation der Dichte der NAPL | 67 |
| 4.10 | Vergleich der Mittelwerte (\bar{v}) und Standardabweichungen ($\pm\sigma$) der Geschwindigkeitsverteilung der Experimente im PTFE- und PMMA-Modell und der zugehörigen Kontaktwinkel (θ) der ungesättigten wässrigen Phase | 67 |
| 4.11 | Übersicht der Parameter der Fitfunktion der Versuchsreihe zur Variation des Luftanteils im System | 69 |
| 4.12 | Übersicht der Parameter der Fitfunktion des Experiments im geschlossenen und abgeschlossenen 3-Phasen System | 70 |
| 4.13 | Übersicht der Parameter der Fitfunktion der Versuchsreihe mit tensidhaltiger wässriger Phase | 74 |
| 5.1 | Gegenüberstellung der Grenzflächenbedeckung langkettiger Alkohole in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge und Verzweigung in [Å / Molekül] und den zugehörigen Parametern des exponentiellen Fits 1. Ordnung der jeweiligen Versuchsreihe | 82 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.2 | Charakteristika der Systeme 1-Octanol/UPW, n-Octan/UPW und PCE/UPW | 84 |
| 5.3 | Vergleich der Parameter der einphasigen Fitfunktionen der Versuchsreihe zur Variation der Löslichkeit der NAPL und spezifische Stoffparameter . . . | 91 |
| 5.4 | Vergleich der Parameter der zweiphasigen Fitfunktion des Langzeitexperiments mit den Parametern der einphasigen Fitfunktion des Standardsystems | 92 |
| 5.5 | Vergleich der Parameter der linearen Fitfunktion der Auftragung der Zeitkonstanten der Systeme 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser gegen die Löslichkeit und die Diffusionskoeffizienten der jeweiligen NAPLs | 95 |
| 5.6 | Dampfdrücke der wässrigen Phase (UPW) und NAPL (PCE) in Abhängigkeit der Temperatur [54] | 101 |

1 Einleitung und Zielsetzung

Grenzflächen zwischen koexistenten fluiden Phasen stehen seit jeher im Fokus von Wissenschaft und Technik. Dabei stellt die Grenzflächenspannung die fundamentale Größe zur Beschreibung fluiden Phasengrenzen dar. Treten aufgrund von Temperatur- oder Konzentrationsänderungen Instabilitäten entlang der fluiden Grenzfläche auf, so hat dies die Ausbildung lokaler Grenzflächenspannungsgradienten zur Folge, welche zu grenzflächennahen Konvektionsströmungen von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen hoher Grenzflächenspannung führen. Dieses Phänomen der grenzflächennahen Ausgleichsströmung in Form einer quasi-stationären Rollzelle wird nach der Arbeit von C. Marangoni als Marangoni Effekt bezeichnet [93]. Tritt Marangonikonvektion auf, so macht sich dies in einer Änderung der Fluidodynamik bemerkbar. Ein altbekanntes Phänomen, welchem die grenzflächenspannungsinduzierte Marangonikonvektion zugrunde liegt, ist das Auftreten sogenannter „Weintränen“ an der Innenseite eines Weinglases. Infolge der schnelleren Verdunstung des Alkohols erhöht sich die Oberflächenspannung des benetzenden Flüssigkeitsfilms an der Glasoberfläche, was ein Nachströmen aus dem Flüssigkeitsvolumen des Weinglases, welches von niedriger Oberflächenspannung zeugt, zur Folge hat. Diese Fließbewegung entlang des Grenzflächenspannungsgradienten findet so lange statt, bis die Schwerkraft überwiegt und die Flüssigkeitsansammlung in Form einer Träne in das Glasinnere zurückfließt [127]. Aufgrund ihrer grenzflächennahen, dissipativen Fließbewegung fördert und beschleunigt die Marangonikonvektion die Durchmischung zweier Phasen [90], was wiederum zu einer Intensivierung des Stofftransports führt [58, 141]. Diese Intensivierung des Stofftransports infolge einer konvektiven Fließbewegung kann sich maßgeblich auf die Effizienz etablierter Prozesstechniken der Stofftrennung, wie beispielsweise der Flüssig/flüssig-Extraktion auswirken [117, 125, 136] und darüber hinaus Einfluss auf den Stofftransport in ökologischen Mehrphasensystemen nehmen. Im Zuge anhaltenden Forschungsinteresses findet die Marangonikonvektion und die damit einhergehende dissipative Fließbewegung entlang einer fluiden Grenzfläche in der Umwelttechnik gezielt Einsatz. Im Bereich der Tertiären Erdölförderung dient die grenzflächenspannungsinduzierte Marangonikonvektion der Mobilisierung schwer zugänglichen Rohöls und damit der Erhöhung der Ölausbeute [69]. Die gezielte Einspeisung tensidhaltigen Wassers führt zur Ausbildung lokaler Grenzflächenspannungsgradienten, die in einer dissipativen Marangonikonvektion entlang dieses Gradienten resultieren und damit der Rückgewinnung schwer zugänglicher Rohölvorkommen im Porenraum dienen [69]. Des Weiteren zeigen zahlreiche Publikationen, dass die Einspeisung von CO_2 in die Lagerstätte grenzflächenspannungsinduzierte Konvektionsströmungen hervorruft, was ebenfalls eine Erhöhung der Mobilität des Rohöls bewirkt [58, 78, 91, 92, 107]. Darüber hinaus spielen grenzflächenspannungsgetriebene Konvektionsströmungen in der Sanierung von Grundwasserleitern eine zentrale Rolle. Um die Fließfähigkeit einer Schadstoffansammlung zu erhöhen, kommen auch hier Amphiphile zum Einsatz, die Grenzflächenspannungsgradienten und damit Marangonikonvektion hervorrufen und somit vorherrschende, immobilisierend wirkende Kapillarkräfte minimieren [40, 105, 146]. Während im Bereich der Erdölrückgewinnung und Altlastensanierung grenz-

flächenspannungsgetriebene Konvektionen durch Injektion von Tensiden gezielt induziert werden, können diese auch aufgrund spontaner, lokaler Instabilitäten entlang einer fluiden Phasengrenze auftreten. Im Rahmen des DFG-Forschungsprojekts „Investigation of pore scale processes at biogeochemical interfaces using sensor micromodels and Raman microscopy“ am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie der Technischen Universität München wurde durch Einsatz fluoreszierender Partikel nachgewiesen, dass es an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche zur Ausbildung einer spontanen, konvektiven Strömung in Form einer quasi-stationären Rollzelle kommt [96]. Im Rahmen des Kooperationsprojekts „Mass Transfer at Interfaces to Nonaqueous Phases“ der International Graduate School of Science and Engineering (IGSSE) der Technischen Universität München gilt es, an vorangegangene Beobachtung anzuknüpfen und das theoretische Fundament dieser spontanen Rollzellenkonvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche zu prüfen. Ziel dieses Kooperationsprojekts ist es, durch Verknüpfung einer experimentellen und numerischen Studie eine verlässliche Datenbasis zu schaffen, auf Basis derer ein numerisches Modell erstellt werden kann, das der Vorhersage der Geschwindigkeit konvektiver Strömungen an Grenzflächen zu nichtwässrigen Phasen als Funktion spezifischer Stoffeigenschaften der beteiligten Fluide dient. Die Entwicklung des numerischen Modells erfolgt am Lehrstuhl für Hydromechanik der Technischen Universität München, die sich bereits mit zeitlichem Vorlauf der numerischen Umsetzung des Marangoni Effekts gewidmet haben. Die Generierung experimenteller Datensätze zur Validierung der numerischen Simulation erfolgt am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie der Technischen Universität München und stellt die Grundlage der vorliegenden Dissertation dar.

Ziel dieser Dissertation ist die Konzeptionierung und Entwicklung mikrofluidischer Systeme zur experimentellen und quantitativen Parametrisierung konvektiver Rollzellen an Grenzflächen zu nichtwässrigen Phasen. Im Zuge umfangreicher Versuchsreihen soll die Dynamik des Gesamtprozesses dekodiert, der Einfluss aller am Gesamtprozess beteiligten Wirkmechanismen quantifiziert, die Tragweite des Marangoni Effekts aufgezeigt und somit die Triebkraft der beobachteten, spontanen Grenzflächenkonvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche experimentell ermittelt werden. Die quantitative Auswertung der Experimente beruht dabei auf Visualisierung der grenzflächennahen Konvektion, was durch Einsatz hydrophiler Fluoreszenzpartikel, sowie manueller Trajektorienanalyse realisiert wird. Im Rahmen zahlreicher Experimente wird der Einfluss spezifischer Stoffeigenschaften der nichtwässrigen Phase auf die Rollzellenkonvektion analysiert. Des Weiteren soll zwischen geschlossenen 3-Phasen Systemen, abgeschlossenen 2- und 3-Phasen Systemen unterschieden und durch Entwicklung entsprechender Mikromodelle der Einfluss des Luftanteils im System quantifiziert werden. Benetzungseigenschaften der Mikromodellmatrix, sowie Änderungen der Kontaktwinkel der Fluide werden mithilfe der Tropfenkonturanalyse bestimmt. Änderungen der Oberflächenspannungen der beteiligten Flüssigphasen werden tensiometrisch mithilfe der Wilhelmy-Plate Methode bestimmt und deren Einfluss fluoreszenzmikroskopisch quantifiziert. Durch den Einsatz eines wasserlöslichen Tensids soll der Einfluss der Grenzflächenspannung charakterisiert werden. Auch der Temperatureinfluss auf die grenzflächennahe Konvektion soll durch Integration einer ultradünnen Heizfolie in das entsprechende Mikromodell näher untersucht werden. Im Zuge dieser umfangreichen Parametrisierung gilt es den Einfluss aller am Gesamtprozess beteiligten Wirkmechanismen zu dekodieren, um eine Aussage bezüglich der zugrundeliegenden Triebkraft der Rollzellenkonvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche treffen zu können.

2 Stand der Technik

2.1 Phasengrenzen

Als Phase bezeichnet man eine homogene Zustandsform eines Stoffes. Die Kontaktfläche zweier Phasen unterschiedlichen Aggregatzustands wird als Grenzfläche bezeichnet. Eine Grenzfläche kann makroskopisch auch als die Kontaktfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten verstanden werden, an der sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften sprunghaft ändern [48]. Die Grenzfläche zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase wird hingegen im Allgemeinen als Oberfläche bezeichnet.

2.1.1 Grenzflächenspannung

Innerhalb einer flüssigen Phase unterliegen die einzelnen Moleküle starken Anziehungskräften, die nach allen Richtungen ausgerichtet sind und sich somit innerhalb der Volumenphase kompensieren [37]. Handelt es sich um polare Moleküle wie Wasser, so kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Bei unpolaren Flüssigkeiten wie Kohlenwasserstoffen handelt es sich hingegen um schwächere van der Waals Wechselwirkungen [64]. An einer fluiden Grenzfläche, an der eine wässrige Phase an eine gasförmige oder nichtwässrige Phase grenzt, treten im Vergleich zum Inneren der Volumenphase geringere Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen auf [133], was zur Folge hat, dass die Moleküle an der Grenzfläche einen höheren energetischen Zustand aufweisen und damit einer tangential zur Grenzfläche gerichteten Kraft unterliegen [23, 57, 60]. Der Betrag, der nach innen gerichteten Kräfte übersteigt dabei die Kraftwirkung der angrenzenden Phase, woraus eine in Richtung der Volumenphase gerichtete Kraftwirkung resultiert, welche bei der Vergrößerung der Oberfläche überwunden werden muss [33].

2.1 Phasengrenzen

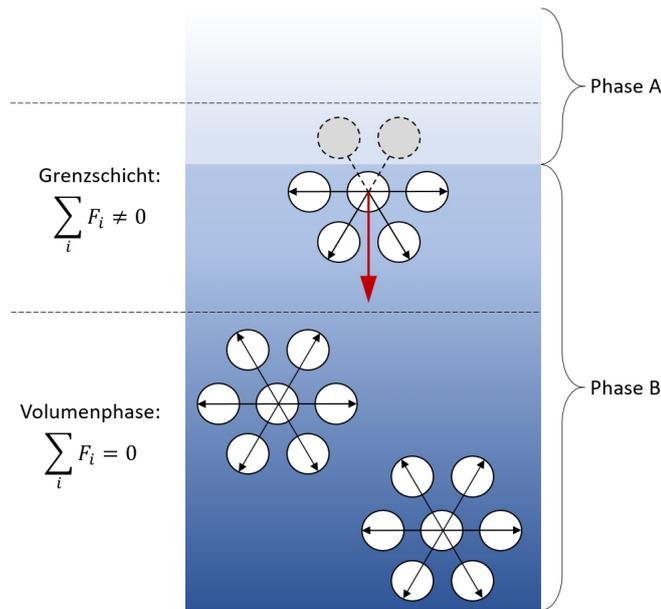


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung intramolekularer Wechselwirkungen innerhalb einer Volumenphase und an der Grenzfläche (in Anlehnung an [41])

Es resultiert daher ein Energiegewinn beim Eintritt eines Moleküls von der Grenzfläche in die Volumenphase, was mit dem Bestreben einer kleinstmöglichen Oberfläche einer Flüssigkeit bei gegebenem Volumen einhergeht [98]. Die Änderung der Gibbs Energie ∂G pro Flächenänderung ∂A bei konstanter Temperatur T , konstantem Druck p und konstanter Zusammensetzung n wird dabei als Grenzflächenspannung σ bezeichnet. Diese leitet sich wie folgt aus dem totalen Differential der Gibbs Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen her [104]:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n,A} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,A} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} dA \quad (2.1)$$

Für isotherme, isobare Systeme mit konstanter Zusammensetzung lässt sich die Gleichung vereinfachen zu:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} dA \quad (2.2)$$

Der Term

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} \quad (2.3)$$

ist als Grenzflächenspannung σ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) definiert und stellt die Proportionalitätskonstante der Gibbs Energie und der Änderung der Grenzfläche dar. Es wird ersichtlich, dass der Ober- bzw. Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit eine Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zugesprochen werden kann. Durch Erhöhung der Temperatur kommt es

2.1 Phasengrenzen

zur Abschwächung der intramolekularen Kohäsionskräfte einer Phase und damit zur Abnahme der Oberflächenspannung. Dieser lineare Zusammenhang lässt sich mit der Regel von Eötvös wie folgt beschreiben [41]:

$$\sigma_m = a_E \cdot [(T_c - 6) - T] \quad (2.4)$$

mit der molaren Oberflächenspannung σ_m in $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-2/3}$, der kritischen Temperatur T_c in K und der Umgebungstemperatur T in K. Die molare Oberflächenspannung definiert sich zu $\sigma_m = \sigma \cdot V_m^{2/3}$, mit der Oberflächenspannung σ in $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ und dem molaren Volumen V_m in $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Eötvös Konstante a_E hat einen Wert von $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-2/3}$. Die Oberflächenspannung sinkt Gleichung 2.4 entsprechend 6 K vor der kritischen Temperatur auf den Wert Null (Schnittpunkt mit der Temperaturachse) [23, 41].

Auch die Änderung der Zusammensetzung der Phase bzw. die Änderung der Konzentration einer Komponente i nimmt laut Gleichung 2.3 entscheidend Einfluss auf die Ober- bzw. Grenzflächenspannung eines Mehrphasensystems.

2.1.2 Grenzflächenaktive Stoffe

In Mehrphasensystemen kann sich die Konzentration einer Komponente i im Phasenvolumen von der Konzentration in der Phasengrenzschicht unterscheiden. Infolge von Lösungsprozessen kann es zur Anreicherung der gelösten Komponente i in der grenzflächennahen Schicht der Lösung j kommen, was eine Änderung der Grenzflächeneigenschaften der Lösung j zur Folge haben kann. Die Grenzflächenkonzentration Γ_i der Komponente i lässt sich dabei wie folgt definieren [4, 140]:

$$\Gamma_i = \frac{n_i(\sigma)}{A} \quad (2.5)$$

Die Grenzflächenkonzentration Γ_i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) beschreibt die Stoffmenge n_i der Komponente i in der Grenzfläche σ pro Flächeneinheit A . Handelt es sich bei der gelösten Komponente i um eine grenzflächenaktive Substanz, so führt die Anreicherung des gelösten Stoffes an der Grenzfläche zu einer Änderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration der Substanz. Dieser Zusammenhang lässt sich mathematisch mit der Gibbs-Adsorptionsisotherme beschreiben:

$$d\sigma = -RT\Gamma_i d \ln c_i \quad (2.6)$$

welche sich umformen lässt zu [4, 95, 140]:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_i} \right)_{T,p} \quad (2.7)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, der absoluten Temperatur T in K, der Oberflächenspannung σ in $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ und der molaren Konzentration c_i der Komponente i in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Gleichung 2.6 und 2.7 ist zu entnehmen, dass die Zugabe einer Komponente i zu einer Flüssigphase eine Änderung der Oberflächenspannung hervorruft. Dabei kommt es durch Anreicherung der gelösten Substanz i in der Grenzschicht zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung und durch Abreicherung entsprechend zu einer erhöhten Grenzflächenspannung [82]. Allgemein werden Stoffe, die sich bevorzugt an Grenzflächen anreichern

2.1 Phasengrenzen

als grenzflächenaktiv bezeichnet. Das Phänomen der bevorzugten Grenzflächenanreicherung ist auf die charakteristische, amphiphile Molekülstruktur der entsprechenden Substanzen zurückzuführen. Grenzflächenaktive Substanzen weisen eine polare, hydrophile Kopfgruppe und einen unpolaren, hydrophoben Rest auf. Der charakteristische, amphiphile Aufbau ist Abbildung 2.2 zu entnehmen [64, 82].

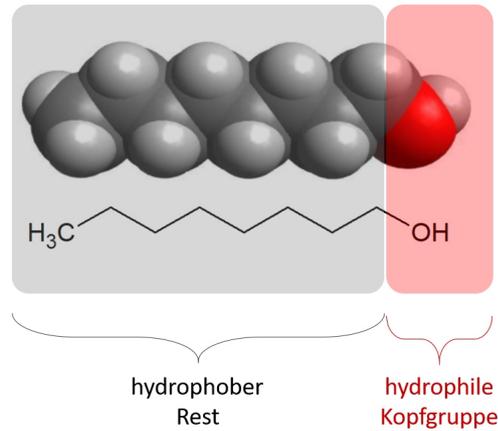


Abbildung 2.2: Charakteristische Molekülstruktur einer grenzflächenaktiven Substanz

Während der hydrophobe Teil einer grenzflächenaktiven Substanz meist aus einem langkettigen Alkylrest besteht, kann die hydrophile Kopfgruppe verschiedenartig aufgebaut sein. Die Einteilung grenzflächenaktiver Substanzen erfolgt dabei in Abhängigkeit der Art der polaren Kopfgruppe (Tabelle 2.1). Stoffe, die schon in geringen Konzentrationen stark grenzflächenaktiv wirken, werden als Tenside bezeichnet.

Tabelle 2.1: Einteilung grenzflächenaktiver Substanzen (nach [82])

| | Hydrophile Kopfgruppe | Beispiel |
|-----------------------|-----------------------|---------------|
| Nichtionische Tenside | $-\text{OH}$ | Alkohole |
| Anionische Tenside | $-\text{COO}^-$ | Carboxylate |
| Kationische Tenside | $-\text{NH}_3^+$ | Primäre Amine |

Durch Anlagerung der grenzflächenaktiven Substanz an der Grenzfläche einer Flüssigphase kommt es zu einer Abnahme der Ober- bzw. Grenzflächenspannung. Aufgrund der amphiphilen Struktur kann ein Tensid eine Art Verbindung zwischen unpolaren und polaren Phasen herstellen. Bei Anlagerung an einer Grenzfläche zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten ragt die hydrophile Kopfgruppe der grenzflächenaktiven Substanz in die polare Phase, während der hydrophobe Rest in die unpolare Phase ragt. Das Ausbreiten einer schwerlöslichen, grenzflächenaktiven Substanz auf der Oberfläche einer weiteren Flüssigkeit unter Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms nennt man Spreitung [100].

2.1.3 Spreitung

Die Spreitung einer Flüssigphase i auf der Oberfläche einer Phase j tritt ein, wenn die Adhäsionskräfte zwischen den Flüssigphasen i und j stärker sind, als die intramolekula-

2.1 Phasengrenzen

ren Kohäsionskräfte der Phase i . Die Differenz zwischen der Adhäsionsarbeit W_a ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) und der Kohäsionsarbeit W_c ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) wird als Spreitungskoeffizient S ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) bezeichnet, mithilfe dessen Aussagen über das Spreitungsvermögen einer Substanz getroffen werden können [100]. Dabei gilt folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} S &= W_a - W_c \\ S &= \sigma_j - (\sigma_i + \sigma_{ji}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Zeigt S Werte < 0 , so tritt keine Spreitung auf. Die Flüssigkeitsphase i bildet vielmehr eine Linse auf der Flüssigphase j . Nimmt S hingegen Werte > 0 an, so kommt es zur Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms, beispielsweise in Form einer monomolekularen Schicht. Der Kontaktwinkel zwischen den beiden Phasen beträgt dann 0° .

Die Adhäsionsarbeit W_a beschreibt die Oberflächenarbeit, die erforderlich ist, um die an der Grenzfläche in Wechselwirkung stehenden Phasen zu trennen. Der Zusammenhang der Adhäsionsarbeit W_a und der Freien Adhäsionsenthalpie ΔG_{ij} lässt sich mithilfe der Young-Dupré Gleichung beschreiben:

$$\begin{aligned} W_a &= -\Delta G_{ji} \\ &= \sigma_j + \sigma_i - \sigma_{ji} \end{aligned} \quad (2.9)$$

2.1.4 Benetzungseigenschaften

Neben Ober- und Grenzflächenspannungen an der Phasengrenze flüssig/gasförmig und flüssig/flüssig, gilt es auch die Grenzflächenenergie an der Grenzfläche flüssig/fest näher zu betrachten. Diese nimmt entscheidenden Einfluss auf die Benetzung einer Feststoffoberfläche, welche sich wiederum auf die Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche auswirkt. Der Einfluss der Oberflächenenergie des Feststoffs und der Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und festen Phase auf die Flüssigkeitskontur kann mithilfe der Young'schen Gleichung beschrieben werden:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \quad (2.10)$$

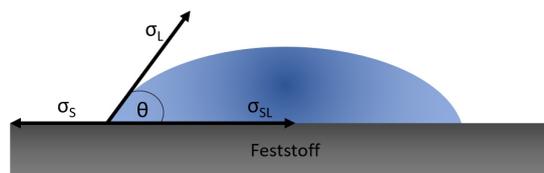


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer Feststoffoberfläche

Gleichung 2.10 besagt, dass eine Flüssigkeit in Abhängigkeit ihrer Oberflächenspannung (flüssig/gasförmig), ihrer Grenzflächenspannung (flüssig/fest) und der Oberflächenenergie des Feststoffs (fest/gasförmig) einen charakteristischen Kontaktwinkel θ auf der jeweiligen

2.1 Phasengrenzen

Feststoffoberfläche ausbildet (Abbildung 2.3). Die Größe des Kontaktwinkels hängt dabei von den Wechselwirkungskräften zwischen der festen und flüssigen Phase ab und stellt ein Maß für die Benetzung einer Feststoffoberfläche dar. Nimmt θ einen Wert $< 90^\circ$ an, so spricht man von einer benetzenden Flüssigkeit bzw. einer benetzbaren Oberfläche. Nimmt θ hingegen Werte $> 90^\circ$ an, so findet keine Benetzung der Oberfläche statt. Man spricht von einer nicht benetzenden Flüssigkeit bzw. einer nicht benetzbaren Oberfläche [82].

Neben der Zusammensetzung der Feststoffoberfläche spielt deren Oberflächenkontur eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die Größe des Kontaktwinkels. So kann es bei rauen Oberflächen zu einer Art *pinning* des Flüssigkeitstropfens kommen. Dabei handelt es sich um hydrodynamische Effekte, infolge derer die Reibung und Viskosität des Fluids eine freie Bewegung der Kontaktlinie unterbinden [42]. Der Kontaktwinkel β eines gepinnten Flüssigkeitstropfens übersteigt infolge dessen den Gleichgewichtskontaktwinkel θ_0 , da β sich aus der Summe des gemessenen Kontaktwinkels θ und des Keilwinkels α der Rauigkeit bzw. Vertiefung ergibt [24, 51, 121]:

$$\begin{aligned}\beta &= \theta + \alpha \\ \theta_0 &< \beta < 180^\circ - \alpha + \theta_0\end{aligned}\tag{2.11}$$

Gleichung 2.11 zufolge kann ein gepinnter Flüssigkeitstropfen deutlich größere Kontaktwinkel einnehmen, als es der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_0 vermuten lassen würde. Übersteigt der Kontaktwinkel β jedoch den kritischen Wert $(180^\circ - \alpha + \theta_0)$, so schwappet der Tropfen über die Vertiefung und bildet den Gleichgewichtskontaktwinkel aus [24].

Allgemein lässt sich festhalten, dass der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit umso größer ist, je größer deren Oberflächenspannung ist. Ändert sich die Zusammensetzung der Flüssigphase, so ändert sich, wie eingangs beschrieben, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, was wiederum zu einer Änderung des Kontaktwinkels und damit zu einer Änderung der Flüssigkeitsoberfläche und -kontur führen kann.

Die makroskopische Änderung der Oberfläche einer Flüssigkeit ist Gleichung 2.2 entsprechend mit einem Energieumsatz verbunden. So muss bei Vergrößerung der Oberfläche Energie aufgewandt werden, während eine Verkleinerung der Oberfläche mit einem Energiegewinn einhergeht [2]. Dieser Energieumsatz kann in der Fundamentalgleichung der Grenzflächenthermodynamik berücksichtigt werden, wodurch sich folgender Zusammenhang für die Änderung der Gibbs Energie dG des Systems ergibt [4]:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i\tag{2.12}$$

mit der Entropie S , der Temperatur T , dem Volumen V , dem Druck p , der Oberflächenspannung σ und der Oberfläche A . Der letzte Summand quantifiziert dabei die Änderung der Gibbs Energie, wenn sich die Zusammensetzung der Phase um den Betrag dn_i ändert. Diese Änderung der Gibbs Energie, hervorgerufen durch die Änderung der Stoffmenge ∂n_i einer chemischen Spezies i im System, lässt sich mathematisch wie folgt beschreiben und wird als chemisches Potential μ bezeichnet:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq n_i} = \mu_i\tag{2.13}$$

2.2 Stofftransport an Phasengrenzen

Unter Stofftransport an Phasengrenzen versteht man den Transport einer oder mehrerer Komponenten eines Gemisches über eine Grenzfläche hinweg in eine angrenzende Phase [5]. Transportprozesse können zum einen durch äußere Einwirkungen hervorgerufen werden. Triebkraft eines spontan ablaufenden Prozesses stellen hingegen Konzentrations-, Temperatur- oder Druckgradienten dar. Der Stofftransport läuft dabei entlang dieser Gradienten bis das System den Gleichgewichtszustand erreicht hat und Gradienten physikalischer oder chemischer Natur ausgeglichen sind. Befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht so gilt:

$$dG = 0 \quad (2.14)$$

Diesem Phänomen liegt Gleichung 2.12 zugrunde und lässt sich über das Streben eines Systems, Gradienten des chemischen Potentials auszugleichen, erklären [75].

2.2.1 Chemisches Potential

Das chemische Potential definiert Gleichung 2.13 zufolge die Änderung der Gibbs Energie eines Systems infolge chemischer Reaktionen oder Phasenumwandlungen und stellt somit die Triebkraft dieser Prozesse dar. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit des chemischen Potentials lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben [4]:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (2.16)$$

mit der molaren Entropie S_m und dem molaren Volumen V_m .

Befindet sich ein System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im chemischen Gleichgewicht, so lässt sich der Gleichgewichtszustand wie folgt formulieren:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2.17)$$

Gleichung 2.17 lässt den Schluss zu, dass Änderungen des chemischen Potentials Änderungen der Gibbs Energie eines Systems zur Folge haben und das System bestrebt ist, Gradienten, die diese Änderung hervorgerufen haben, auszugleichen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Betrachtet man Mehrphasensysteme (flüssig/flüssig oder flüssig/gasförmig), so bedeutet dies, dass ein Stoffaustausch zwischen den Phasen energetisch begünstigt ist, wenn der Stofftransport dazu beiträgt, Gradienten des chemischen Potentials der einzelnen Komponenten entgegenzuwirken. Das chemische Potential stellt somit eine entscheidende physikalische Größe eines Systems dar, wenn es um die energetische Triebkraft spontan ablaufender Prozesse geht.

2.2.2 Stofftransport an flüssig/flüssig Phasengrenzen

Diffusion

Diffusion beschreibt die ungerichtete thermische Bewegung von Teilchen entlang eines Konzentrationsgradienten in einem ruhenden Medium auf molekularer Ebene [27]. Die Teilchenbewegung erfolgt aufgrund der Brownschen Molekularbewegung ohne äußere Einwirkungen und führt zur vollständigen Durchmischung eines Systems mit der Zeit [26, 28, 46, 47, 53, 79, 110, 116, 137].

Mithilfe der Fick'schen Gesetze ist es möglich, den Zusammenhang des Diffusionsstroms und des Konzentrationsgefälles mathematisch darzustellen. Dabei beschreibt das erste Fick'sche Gesetz einen zeitlich konstanten Teilchenstrom entlang eines Konzentrationsgradienten für stationäre Systeme:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.18)$$

mit dem Teilchenstrom J in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, dem Diffusionskoeffizienten D in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und dem Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x$ in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-4}$. Um sowohl zeitliche als auch örtliche Änderungen der Konzentration miteinzubeziehen, wird das zweite Fick'sche Gesetz angewandt [28]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

Die zeitliche Änderung des diffusiven Stofftransports und damit des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsverteilung einer Komponente zwischen zwei Phasen ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

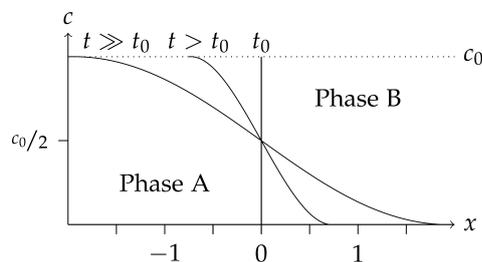


Abbildung 2.4: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsverteilung zwischen zwei Phasen in Abhängigkeit der Wegkoordinate x (entnommen aus [56])

Die zeitliche und damit auch örtliche Änderung der Konzentrationsverteilung einer Komponente i in einer Phase j hängt unter anderem sowohl von der Art der Quelle, aus der die Komponente i heraus in das umliegende Medium j diffundiert, als auch vom Diffusionskoeffizienten der Komponente i ab [27, 28]. So resultiert ein hoher Diffusionskoeffizient bei der Diffusion aus einer endlichen Quelle in einer Abflachung des Konzentrationsgradienten im grenzflächennahen Bereich. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Moleküle bleibt dabei konstant. Erfolgt die Diffusion hingegen aus einer unerschöpflichen Quelle heraus, so führt ein hoher Diffusionskoeffizient zu einem erhöhten Eintrag der Komponente i in das angrenzende Medium mit der Zeit, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist [27].

2.2 Stofftransport an Phasengrenzen

Neben Flüssigkeitsmolekülen kann es sich bei Komponente i auch um Feststoffteilchen handeln, welche sich diffusiv durch ein Medium bewegen. Der Diffusionskoeffizient kann daher auch als ein Maß für die Beweglichkeit von Partikeln verstanden werden. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Viskosität η des umgebenden Mediums, sowie vom Radius r des jeweiligen Partikels lässt sich mithilfe der Stokes-Einstein Gleichung beschreiben:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (2.20)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, der Boltzmann-Konstante k_B in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, der absoluten Temperatur T in K, der Viskosität η in $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ und dem Radius r in m. Haben Konzentrationsgradienten Dichte- oder Viskositätsgradienten zur Folge, so erfolgt der Stofftransport nicht mehr ausschließlich durch molekulare Ausgleichsvorgänge, sondern vielmehr konvektiv auf makroskopischer Ebene [28].

Konvektion

Konvektion beschreibt im Allgemeinen den Stoff- bzw. Wärmetransport entlang einer gerichteten Strömungsbewegung in fluiden Systemen auf makroskopischer Ebene. Wird der Strömungsvorgang innerhalb einer Flüssig- bzw. Gasphase durch äußere Kräfte, wie beispielsweise Rühren oder Pumpen hervorgerufen, so spricht man von erzwungener Konvektion. Dabei tritt das Fließen des Fluids infolge äußerer Druckdifferenzen auf und spielt in der Technik eine bedeutende Rolle. Ist der Antrieb der konvektiven Strömung nicht mechanischen Ursprungs, sondern vielmehr thermisch oder solutal bedingt, wird die auftretende Konvektion als natürliche Konvektion bezeichnet [26]. Allgemein kann im Kontext der natürlichen Konvektion zwischen dichtegetriebener und oberflächenspannungsgetriebener Konvektion unterschieden werden. In Abbildung 2.5 ist eine Übersicht der verschiedenen Formen der Konvektion und der entsprechenden Ursachen gegeben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind.

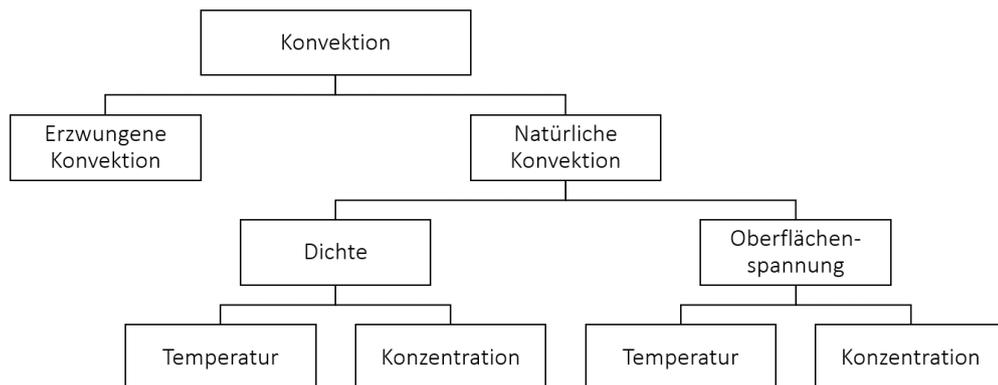


Abbildung 2.5: Übersicht der Ursachen einer Konvektion

2.2 Stofftransport an Phasengrenzen

Steht eine Flüssigkeit in Kontakt mit einer festen oder flüssigen Oberfläche, die eine höhere oder niedrigere Temperatur aufweist, so führt dies zu einer Änderung der Temperatur im grenzflächennahen Bereich und damit zu Temperaturdifferenzen innerhalb der Flüssigphase. Diese Temperaturdifferenzen resultieren zum einen in Dichteunterschieden innerhalb der Flüssigphase und stellen die Triebkraft der natürlich einsetzenden Konvektionsbewegung dar. Flüssigkeitsschichten mit niedrigen Temperaturen und damit höherer Dichte sinken ab, während Flüssigkeitsschichten mit höheren Temperaturen und entsprechend niedriger Dichte einen Auftrieb erfahren. Die resultierende Strömung innerhalb der Flüssigphase wird als natürliche Konvektion bezeichnet [18, 27]. Neben temperaturbedingten Dichtegradienten kann es auch infolge von Konzentrationsänderungen zu Dichtegradienten und damit zu konvektiven Strömungen kommen [14]. Diese können beispielsweise durch Lösungsprozesse hervorgerufen werden, in Folge derer es zu lokalen Änderungen spezifischer Stoffeigenschaften der fluiden Phase kommen kann. Es ist bekannt, dass lokale Inhomogenitäten entlang der Grenzfläche nichtmischbarer Flüssigkeiten spontane, grenzflächennahe Ausgleichsströmungen, sowie dissipative Strukturen hervorrufen [74, 85, 113, 117, 120, 125, 131]. De Wit et al. postulierten in diesem Kontext, dass Lösungsprozesse in nichtvollständig mischbaren Mehrphasensystemen neben den Fluideigenschaften auch die Grenzflächendynamik signifikant beeinflussen und konvektive Instabilität begünstigen [16, 31, 87, 89]. Auch Dietrich et al. bestätigten die lösungsgetriebene Konvektion an einer Alkanol ($C_nH_{2n+1}OH$, mit $n > 5$) -Wasser Grenzfläche, welche ebenfalls anhand hydrodynamischer Grenzflächeninstabilitäten infolge des Lösungsprozesses erklärt wird [34]. Die auftretende Grenzflächenkonvektion wird Dietrich et al. zufolge durch Dichteunterschiede der leichteren Alkanol-Wasser Mischung und der reinen wässrigen Phase hervorgerufen. Für den Dichteunterschied des reinen und mit Alkohol gesättigten Wassers wurde für das 1-Octanol/Wasser System ein Wert von $\Delta\rho_{UPW/1-Oct} = 0,00007 \text{ g/cm}^3$ angegeben, für das 1-Heptanol/Wasser System ein Wert von $\Delta\rho_{UPW/1-Hep} = 0,00029 \text{ g/cm}^3$ [34].

Neben Dichteunterschieden resultieren Temperaturdifferenzen innerhalb einer Flüssigphase auch in Änderungen der Oberflächenspannung. Bei der Oberflächenspannung handelt es sich um einen temperaturabhängigen Stoffparameter, der eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur zeigt (Gleichung 2.3). Lokale Instabilitäten aufgrund von Temperaturänderungen resultieren daher in lokalen Änderungen der Oberflächenspannung und damit in Oberflächenspannungsgradienten. Diese können wiederum zu konvektiven Ausgleichsströmungen von Bereichen höherer Temperatur zu Bereichen niedriger Temperatur führen. Darüber hinaus können Lösungsprozesse zu Änderungen der Oberflächenspannung führen, infolge derer konvektive Strömungen auftreten können [18, 34]. So hat die inhomogene Verteilung einer gelösten, grenzflächenaktiven Substanz Konzentrationsgradienten entlang der Grenzfläche zur Folge, welche wiederum in Grenzflächenspannungsgradienten resultieren, die zu tangentialen Bewegungen der Grenzfläche von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen höherer Grenzflächenspannung führen.

Tritt eine konvektive Strömung aufgrund von Dichteunterschieden auf, so spricht man von Rayleigh-Bénard-Konvektion. Konvektive Strömungen infolge lokaler Ober- bzw. Grenzflächenspannungsgradienten werden als Marangonikonvektion bezeichnet. In den Kapitel 2.3.1 und 2.3.2 werden diese beiden Strömungsphänomene näher beleuchtet.

2.2.3 Stofftransport an flüssig/gasförmig Phasengrenzen

Neben dem Stofftransport zwischen zwei Flüssigphasen kann es auch zu Transportprozessen zwischen zwei Phasen unterschiedlichen Aggregatzustands kommen. Handelt es sich um die Grenzfläche zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase, so ist hier die Verdunstung zu nennen, welche im näheren Sinn die Phasenumwandlung eines Stoffes vom flüssigen in den gasförmigen Zustand unterhalb der Siedetemperatur ohne das Einwirken äußerer Kräfte beschreibt. Dabei handelt es sich um einen endothermen Prozess entlang eines Konzentrationsgradienten, der die Sättigung einer Gasphase, die sich über eine Flüssigphase befindet, zur Folge hat. Ist diese bei gegebener Temperatur nicht mit Dampf gesättigt, so findet die Phasenumwandlung so lange statt, bis sich zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Der Druck, der sich dabei in der Gasphase einstellt wird Sättigungsdampfdruck genannt. Liegt ein Mehrphasensystem vor, so stellt sich über diesem ein Gesamtdruck p_{gesamt} in Höhe der Summe der Partialdrücke der Einzelkomponenten p_i ein. Dieser Zusammenhang lässt sich mithilfe des Dalton Gesetzes beschreiben [4]:

$$p_{gesamt} = \sum_i p_i \quad (2.21)$$

Die für die Phasenumwandlung nötige Energie bezieht das System aus der Umgebung oder der eigenen Volumenphase, wodurch es zur Temperatursenkung an der Oberfläche bzw. der Flüssigphase selbst kommen kann. Man spricht von Verdunstungskälte. Wie schnell eine Flüssigkeit verdunstet ist im Allgemeinen abhängig von der Umgebungstemperatur, der Größe der Oberfläche der Flüssigphase, sowie ihrer chemischen Zusammensetzung. Je höher die Temperatur und je größer dabei die Oberfläche einer Flüssigkeit, desto schneller verdunstet diese. Findet die Phasenumwandlung hingegen bei erhöhten Temperaturen statt, so steigt der temperaturabhängige Dampfdruck der Flüssigkeit mit der Temperatur an. Sobald dieser dem Umgebungsdruck der Gasphase entspricht, beginnt die Flüssigkeit zu sieden. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks bei Phasengleichgewichten lässt sich mithilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung beschreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{verd}}{\Delta V_m \cdot T} \quad (2.22)$$

mit der molaren Verdampfungsenthalpie ΔH_{verd} in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, der Änderung des molaren Volumens zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase ΔV_m in $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ und der Temperatur T in K. Mithilfe dieser Gleichung lässt sich der Verlauf der Dampfdruckkurve eines Phasendiagramms zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase darstellen. Dabei ist die Steigung der Dampfdruckkurve gleich dem Verhältnis der Entropieänderung zur Volumenänderung beim Phasenübergang flüssig zu gasförmig [101].

2.2.4 Stofftransportmodelle

Um den Stofftransport an Phasengrenzen mathematisch zu beschreiben, existieren Stofftransportmodelle, die den Stoffdurchgang durch eine Grenzfläche näher beleuchten. Dabei soll sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman und die Oberflächenerneuerungstheorie nach Danckwerts beschränkt werden.

2.2 Stofftransport an Phasengrenzen

Die Zweifilmtheorie geht von der Annahme aus, dass sich an der Phasengrenzfläche beidseitig eine laminare Grenzschicht befindet, innerhalb derer ein zeitlich konstantes Konzentrationsprofil vorliegt und der Stofftransport in diesen Schichten allein auf molekularer Diffusion beruht [114]. Durch Linearisierung des Konzentrationsverlaufs innerhalb der Phasengrenzschicht lassen sich die Konzentrationsgradienten definieren zu [67]:

$$-\frac{dc_A}{dx} = \frac{(c_A - c_{gA})}{\Delta x_1} \quad (2.23)$$

$$-\frac{dc_B}{dx} = \frac{(c_B - c_{gB})}{\Delta x_2} \quad (2.24)$$

Dabei stehen Δx_1 und Δx_2 für die Grenzschichtdicke, die sich aus der Linearisierung des Konzentrationsverlaufs ergibt. Für die Grenzschichtkonzentrationen c_{gA} und c_{gB} gilt folgender Zusammenhang:

$$c_{gA} = K \cdot c_{gB} \quad (2.25)$$

mit dem Nernst-Verteilungskoeffizient K . Außerhalb der Grenzschicht erfolgt der Stofftransport hingegen konvektiv, weshalb von einer homogenen Konzentrationsverteilung innerhalb der Volumenphase ausgegangen werden kann (Abbildung 2.6) [3, 67].

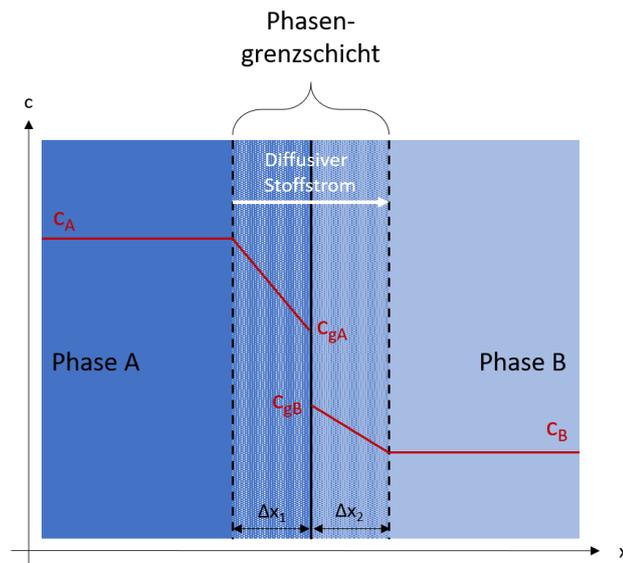


Abbildung 2.6: Konzentrationsprofil für die Diffusion durch zwei Phasengrenzflächen nach der Zweifilmtheorie (in Anlehnung an [67])

Liegt der Stofftransportwiderstand hingegen nur auf einer Seite der Phasengrenzfläche, so gilt der in Abbildung 2.7 dargestellte Zusammenhang.

2.2 Stofftransport an Phasengrenzen

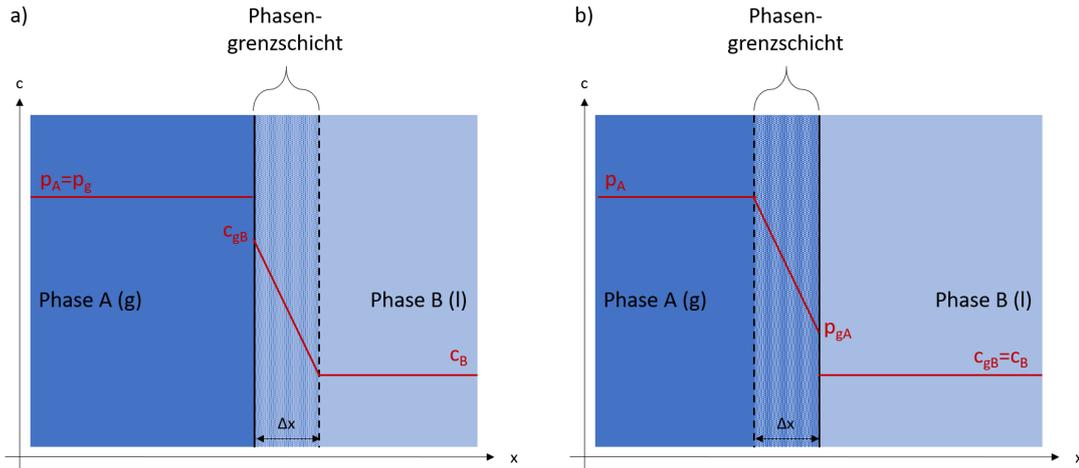


Abbildung 2.7: Konzentrationsprofil für einen a) flüssigkeitsseitigen und einen b) gaseitigen Stofftransportwiderstand nach der Zweifilmtheorie (in Anlehnung an [28])

Der Stofftransport zwischen den Phasen lässt sich dementsprechend mithilfe des 1. Fick'schen Diffusionsgesetzes beschreiben (Gleichung 2.18). Der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und dem Stoffübergangskoeffizient ist dabei linear [5, 28, 94]:

$$J = -D \frac{\Delta c}{\delta} \quad (2.26)$$

Aus Gleichung 2.26 lässt sich der Stoffübergangskoeffizient β in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ als Quotient des Diffusionskoeffizienten D in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und der effektivem Filmdicke δ in m definieren:

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (2.27)$$

$$J = -\beta \cdot \Delta c \quad (2.28)$$

Obwohl die Zweifilmtheorie die tatsächlich an der Phasengrenze ablaufenden Prozesse stark vereinfacht, findet sie bei der quantitativen Beschreibung von Transportprozessen bei der Absorption und Extraktion Anwendung.

Die Oberflächenerneuerungstheorie von Danckwerts hingegen basiert auf dem 2. Fick'schen Gesetz, welches die instationäre Diffusion beschreibt [114] und stellt eine Erweiterung der Penetrationstheorie von Higbie [62] dar. Diese besagt, dass der Stoffaustausch an der Phasengrenze zwischen Fluidelementen stattfindet, wobei die Fluidelemente auf beiden Seiten der Grenzfläche eine konstante Verweilzeit aufweisen. Der stetige Austausch der grenzflächennahen Fluidelemente mit Fluidelementen aus der Volumenphase nach Ablauf dieser Zeit hat die Ausbildung einer turbulenten Grenzschicht zur Folge. Während bei der Zweifilmtheorie ein linearer Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Stoffübergangskoeffizienten besteht, ist der Massentransferkoeffizient β in der Penetrationstheorie nach Higbie wie folgt definiert [62]:

2.2 Stofftransport an Phasengrenzen

$$\beta = 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \tau}} \quad (2.29)$$

Danckwerts hingegen spricht den Fluidelementen unterschiedliche Verweilzeiten τ an der Phasengrenze zu und beschreibt die Verteilung der Lebensdauer $E(t)$ der Fluidelemente wie folgt [29]:

$$E(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (2.30)$$

Der Massentransferkoeffizient k ist demnach proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten und ergibt sich zu:

$$k = \sqrt{\frac{D}{\tau}} \quad (2.31)$$

Ein schematischer Vergleich der vorgestellten Theorien nach Lewis und Whitman, Higbie und Danckwerts für den Stoffübergang an Phasengrenzen ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

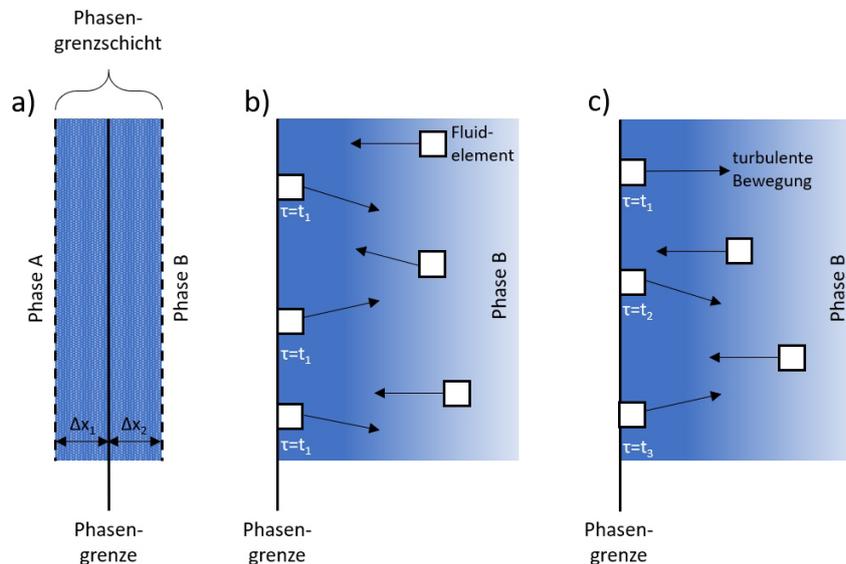


Abbildung 2.8: Modellvorstellungen des Stoffübergangs an Phasengrenzen: a) Zweifilmtheorie b) Penetrationstheorie c) Oberflächenenerneuerungstheorie (in Anlehnung an [86])

Es gilt darauf hinzuweisen, dass es sich bei den vorgestellten Stofftransportmodellen um theoretische Annäherungen handelt, welche nicht obligatorisch auf jedes System anwendbar sind. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Zweifilmtheorie sich aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit und Anschaulichkeit etabliert hat, während die Penetrations- und Oberflächenenerneuerungstheorie aufgrund ihrer detaillierten Beschreibungen tatsächlich, beim Stoffaustausch stattfindender Vorgänge überzeugt [106].

2.3 Instabilitäten an flüssig/flüssig Phasengrenzen

Bei hydrodynamischen Instabilitäten handelt es sich um Zustandsänderungen eines Systems, welche eine konvektive Strömungsbewegung zur Folge haben [59]. Energiequelle der auftretenden Strömung können beispielsweise Temperatur- oder auch Konzentrationsgradienten darstellen, welche Auftriebs- und Grenzflächenkräfte hervorrufen und spontane Ausgleichsströmungen erzeugen. Handelt es sich hierbei um grenzflächenenergetische Ausgleichsströmungen an einer Phasengrenze, so spricht man von Grenzflächenkonvektion. Infolge dieses energetischen Ausgleichs entlang einer Grenzfläche tritt ein erhöhter Stoffaustausch auf [15]. Lu et al. und Groothuis et al. haben belegt, dass konvektive Ausgleichsströmungen aufgrund ihrer grenzflächennahen Fließbewegung die Durchmischung zweier Flüssigphasen fördern und diese beschleunigen [58, 90]. Es resultiert eine Änderung der Fluidodynamik, die sich folglich in einer Intensivierung des Stoffübergangs bemerkbar macht [141]. Störungen, die zu Inhomogenitäten der Grenzfläche und damit zu Instabilitäten innerhalb eines Systems führen, können neben erzwungenen Grenzflächenkonvektionen auch Anlass zu freien Konvektionsströmungen entlang einer Phasengrenze geben. Im Folgenden soll der Fokus dabei auf grenzflächenspannungs- und dichtegetriebenen Instabilitäten liegen, die bereits in Kapitel 2.2.2 allgemein vorgestellt wurden.

2.3.1 Grenzflächenspannungsgetriebene Instabilität: Marangoni-Konvektion

Grenzflächennahe Prozesse wie Stofftransport- oder Lösungsvorgänge führen Gleichung 2.3 zufolge zu Änderungen der Gibbs Energie eines Systems, was Grenzflächeninstabilitäten hervorrufen kann. Wie in Kapitel 2.1.1 gezeigt wurde, handelt es sich bei der Grenzflächenspannung um einen temperatur- und konzentrationsabhängigen Stoffparameter. Treten entlang einer Phasengrenze lokale Instabilitäten aufgrund von Temperatur- oder Konzentrationsänderungen infolge von Verdunstungs- oder Lösungsprozessen auf, so kann dies zu longitudinalen Änderungen der Grenzflächenspannung führen [125]. Infolge lokaler Grenzflächenspannungsgradienten kommt es zu grenzflächennahen, konvektiven Ausgleichsströmungen von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen höherer Grenzflächenspannung [85, 125–127]. Dieses Spreitungsphänomen, welches durch an der Phasengrenze lokalisierte Gleichgewichtsstörungen hervorgerufen wird, nennt man Marangoni Effekt [85, 125].

Allgemein unterscheidet man zwischen temperaturinduzierter (thermokapillar) und konzentrationsinduzierter (solutokapillar) Marangonikonvektion. Dabei kann die thermokapillare Konvektion durch gezieltes Beheizen der beteiligten Phasen hervorgerufen werden [30, 45, 118, 129, 138], oder aber eine Begleiterscheinung der Verdunstung von Flüssigphasen darstellen. Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass es infolge der Verdunstung der Flüssigphasen zur Ausbildung eines Temperaturgradienten entlang der Oberfläche kommt, welcher zu grenzflächennahen Instabilitäten und damit konvektiven Ausgleichsströmungen führt [22, 43, 50, 61, 111, 123]. Auch die inhomogene Verteilung grenzflächenaktiver Stoffe an der Phasengrenze kann Instabilitäten entlang der Grenzfläche hervorrufen [17, 38, 39, 68, 73, 97, 112, 113, 126]. Durch Anreicherung von Tensidmolekülen an der Oberfläche einer wässrigen Phase kommt es zur lokalen Senkung der Oberflächenspannung und damit zu solutokapillaren Ausgleichsströmungen [36]. Je nach Triebkraft des Grenzflächenspannungsgradienten und der damit verbundenen Strömungsbewegung lässt sich die zugehörige dimensionslose thermische und solutale Marangoni-Zahl definieren, mit-

2.3 Instabilitäten an flüssig/flüssig Phasengrenzen

hilfe derer sich der Einfluss des Marangoni Effekts quantifizieren und das Auftreten der Marangonikonvektion vorhersagen lässt.

$$Ma_{th} = \frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{L\Delta T}{\eta\alpha} \quad (2.32)$$

$$Ma_s = \frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{L\Delta C}{\eta D} \quad (2.33)$$

mit der Oberflächenspannung σ in $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, der charakteristischen Länge L in m, der Temperaturdifferenz ΔT in K, der Konzentrationsdifferenz ΔC in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, der Viskosität der Mischung η in $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$, der Temperaturleitzahl α in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und dem Diffusionskoeffizienten D in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Das am häufigsten beobachtete Strömungsmuster der Marangonikonvektion ist die quasi-stationäre Rollzelle [113]. Dieser zentrale Strukturtyp resultiert aus der Ausgleichsströmungen zwischen Bereichen niedriger und hoher Oberflächenspannung und ist in Abbildung 2.9 anhand der inhomogenen Verteilung einer grenzflächenaktiven Substanz entlang einer horizontalen Grenzfläche dargestellt. Die Achse der konvektiven, quasi-stationären Rollzelle verläuft dabei senkrecht zur Gewichtskraft.

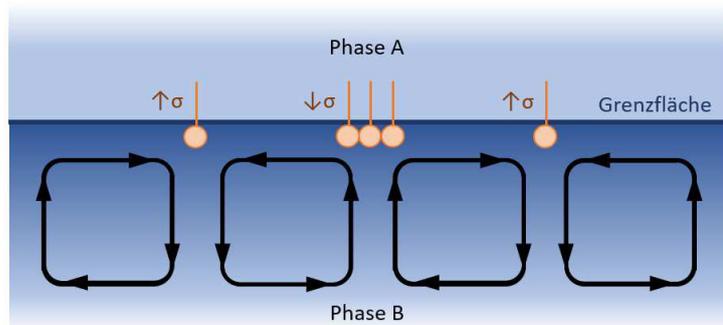


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Marangonikonvektion in Form einer Rollzelle bedingt durch Grenzflächenspannungsgradienten entlang einer horizontalen Phasengrenze

Durch das An- und Abströmen innerhalb der Phase B findet ein Ausgleich des Grenzflächenspannungsgradienten mit der Zeit statt, infolge dessen die Marangonikonvektion abflacht. In Abbildung 2.10a) ist eine Aufnahme der Marangoni-Rollzellen im Zweiphasensystem Isopentanol/Wasser gezeigt. Während des Stoffübergangs von Natriumhexadecylsulfat von der organischen, substanzabgebenden Phase in die wässrige, substanzaufnehmende Phase treten Fluktuationen in der Konzentrationsverteilung auf, welche die mithilfe von Tracerpartikeln visualisierten Strömungsmuster in Form grenzflächennaher Rollzellen verursachen [84]. Infolge des Marangoni Effekts kommt es zu Ausgleichsströmungen von Bereichen hoher Konzentrationen der grenzflächenaktiven Übergangskomponente und damit niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen niedriger Konzentrationen der grenzflächenaktiven Übergangskomponente und damit hoher Grenzflächenspannung [73, 125]. Diese Ausgleichsströmung hat wiederum einen Zustrom an konzentrationsreicher Flüssigkeit in der organischen Phase und einen Zustrom an konzentrationsarmer Flüssigkeit in

2.3 Instabilitäten an flüssig/flüssig Phasengrenzen

der wässrigen Phase zur Folge [113]. Ist der Diffusionskoeffizient der Übergangskomponente in der wässrigen Phase größer als in der überstehenden organischen Phase, so kann der andauernde Zustrom an konzentrationsreicher Flüssigkeit nicht durch den parallelen Zustrom an konzentrationsarmer Flüssigkeit ausgeglichen werden und der Grenzflächen­spannungsgradient wird verstärkt [73, 84].

In Abbildung 2.10b) ist ein Geschwindigkeitsfeld der Marangoni-Rollzellen in einem ebenfalls überschichteten Zweiphasensystem bestehend aus Hexan+CH₃(CH₂)₁₂COCl/H₂O+KOH mit horizontaler Grenzfläche gezeigt [113]. Die Triebkraft der hier dargestellten Rollzellen stellt ebenfalls der Konzentrationsgradient und der resultierende Grenzflächen­spannungsgradient dar.

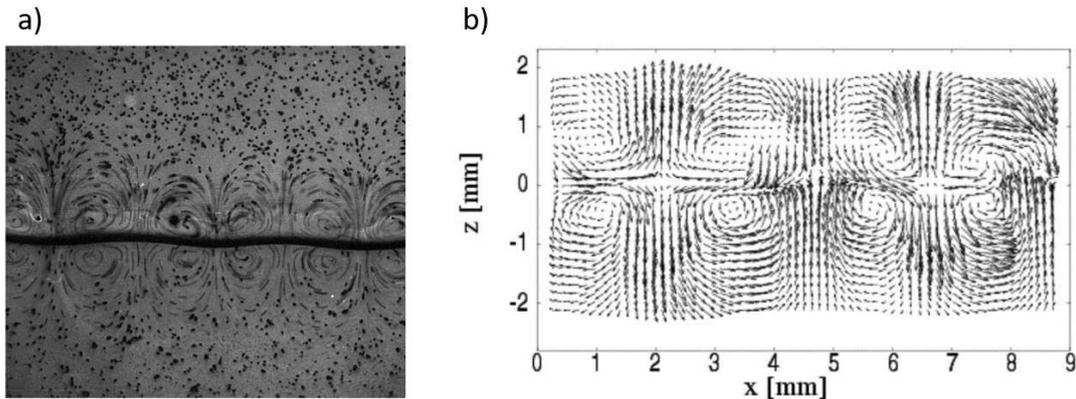


Abbildung 2.10: a) Visualisierung des Strömungsmusters von Marangoni-Rollzellen in einem überschichteten Zweiphasensystem bestehend aus Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumhexadecylsulfat von der organischen in die wässrige Phase mit horizontaler Grenzfläche (entnommen aus [84]) b) Geschwindigkeitsfeld der Marangoni-Rollzelle in einem überschichteten Zweiphasensystem bestehend aus Hexan+CH₃(CH₂)₁₂COCl/H₂O+KOH mit horizontaler Grenzfläche (entnommen aus [113])

2.3.2 Dichtegetriebene Instabilität: Rayleigh-Bénard-Konvektion

Neben lokalen Inhomogenitäten in der Grenzflächenspannung können auch Dichtegradienten innerhalb einer Volumenphase zu energetischen Ausgleichsströmungen führen. Diese können beispielsweise durch Auflösungsprozesse hervorgerufen werden, welche als dem System innewohnende kinetische Vorgänge bezeichnet werden und somit zu freien Grenzflächenkonvektionen führen können [15]. Dabei hängt das Dichtestabilitätsverhalten vom Einfluss der gelösten Komponente *i* auf die Dichte der Volumenphase *j* ab. So kann es beispielsweise durch Lösung der Komponente *i* zu einer Erhöhung oder einer Abnahme der Mischungsdichte und damit zu einer instabilen Dichteschichtung innerhalb der Phase *j* kommen [12]. Der resultierende Dichtegradient kann konvektive Ausgleichsströmungen hervorrufen, wobei man von solutaler Rayleigh-Bénard-Konvektion spricht [21]. Die zugehörige solutale Rayleigh-Zahl Ra_s beschreibt das Verhältnis zwischen antreiben-

2.3 Instabilitäten an flüssig/flüssig Phasengrenzen

den Faktoren, wie dem solutalbedingten Dichteunterschied innerhalb der Volumenphase und dämpfenden Faktoren, wie dem Diffusionskoeffizient [21]:

$$Ra_s = \frac{gV_s\Delta CL^3}{\nu D} \quad (2.34)$$

mit der Erdbeschleunigung g in $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, der solutalen Volumenausdehnung V_s in $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, der Konzentrationsdifferenz ΔC in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, der charakteristischen Länge L in m , der kinematischen Viskosität ν in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und dem Diffusionskoeffizienten D in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Auch Temperatureinflüsse können zu strömungsmechanischen Instabilitäten und damit zu konvektiven Ausgleichsströmungen führen [14]. Temperaturdifferenzen innerhalb einer Volumenphase verursachen Dichteunterschiede, welche zur Folge haben, dass Fluidelemente mit höheren Dichten sinken, während Fluidelemente mit niedrigen Dichten einen Auftrieb erfahren [5, 18]. Das Auftreten natürlicher Konvektion infolge eines vertikalen Temperaturgradienten innerhalb einer Phase nennt man thermische Rayleigh-Bénard-Konvektion [21]. Diese zeichnet sich durch charakteristische und selbstorganisierte Strukturen in Form von Rollzellen aus. Wird eine Flüssigphase von unten beheizt, so wird die Temperaturdifferenz zwischen der Ober- und der Unterseite der Phase zunächst durch reine Wärmeleitung ohne gleichzeitigen Stofftransport ausgeglichen. Oberhalb einer kritischen Temperaturdifferenz resultiert der Auftrieb der wärmeren und damit weniger dichten Fluidelemente in einer Instabilität des rein wärmeleitenden Zustands. Es kommt zur Ausbildung stationärer Konvektionsrollen, welche sich periodisch nebeneinander anordnen und eine horizontale Längsachse aufweisen [14]. Innerhalb dieser Rollzellen kommt es zum Aufstieg erwärmter Flüssigkeit und gleichzeitiger Absenkung kalter Flüssigkeit. Eine schematische Darstellung dieser thermischen Zellularkonvektion ist Abbildung 2.11 zu entnehmen.

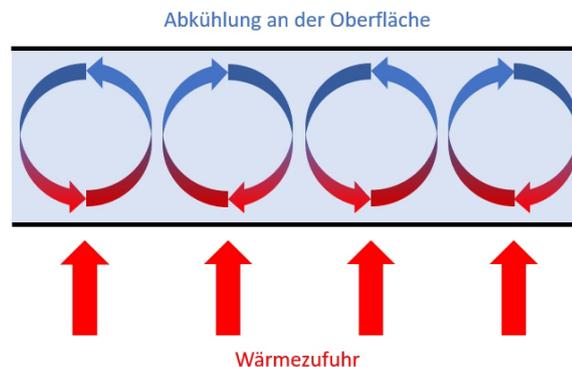


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Rayleigh-Bénard-Konvektion

Die zugehörige dimensionslose Kennzahl nennt man thermische Rayleigh-Zahl Ra_{th} , mithilfe derer sich der Charakter des Wärme- bzw. Stofftransports in einem Fluid beschreiben lässt [21]. Sie dient der Orientierung, ob der Transportprozess von konvektiver oder diffusiver Natur ist und setzt Größen, die die natürliche thermische Konvektion fördern, wie Dichteunterschiede innerhalb der Volumenphase, ins Verhältnis mit Größen, welche ihr

2.4 Experimentelle Darstellung von Grenzflächenströmungen

entgegenwirken, wie die Viskosität und Temperaturleitfähigkeit des Fluids. Übersteigt die thermische Rayleigh-Zahl einen für das Fluid kritischen Wert, so findet ein Übergang vom stationären diffusiven Wärmetransport zum konvektiven Stofftransport statt [14, 63, 81].

$$Ra_{th} = \frac{gV_{th}\Delta TL^3}{\nu\kappa} \quad (2.35)$$

mit der Erdbeschleunigung g in $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, der thermischen Volumenausdehnung V_{th} in K^{-1} , der Temperaturdifferenz ΔT in K , der charakteristischen Länge L in m , der kinematischen Viskosität ν in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und der thermischen Diffusivität κ in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

2.4 Experimentelle Darstellung von Grenzflächenströmungen

Im Bereich der Analytischen Chemie stellen Mikromodelle ein vielversprechendes Modellsystem zur experimentellen Darstellung von Grenzflächenströmungen dar. Durch Miniaturisierung fluider Mehrphasensysteme ist es möglich, die räumliche und zeitliche Auflösung konvektiver Grenzflächenströmungen zu erhöhen und die an der Grenzfläche ablaufenden Prozesse für die optische Analyse und Forschung zugänglich zu machen [7, 9–11]. Eine detaillierte Übersicht verschiedener Anwendungsgebiete der Mikrofluidik ist Baumann et al. zu entnehmen [6]. Im Rahmen der optischen Analyse grenzflächennaher Prozesse hat sich die Fluoreszenzmikroskopie etabliert, welche die Visualisierung konvektiver Strömungen durch Einsatz fluoreszierender Tracerpartikel erlaubt [8, 142]. Darüber hinaus ermöglicht der Einsatz telezentrischer Optik und Videokameras die Aufnahme, sowie die anschließende Bildauswertung der Trajektorien einzelner Partikel. Auf Basis dieser Methodik ist es möglich, den Bewegungspfad einzelner Partikel in Abhängigkeit zahlreicher Parameter zu visualisieren und deren Geschwindigkeiten zu bestimmen [7]. Diese Art der Visualisierung findet beispielsweise in der Hydrogeologie zur Darstellung kolloidgebundener Schadstoffausbreitungen im Grundwasserbereich, sowie zur Analyse von Fließbewegungen und Flüssigkeitsverteilungen Einsatz. Neben der fluoreszenzmikroskopischen Analyse findet im Bereich der Grenzflächenforschung auch die Magnetresonanztomographie Anwendung und dient der Visualisierung von Stofftransportprozessen in heterogenen Medien [8, 10]. Werth et al. geben hierzu eine detaillierte Übersicht [142].

Im Kontext oberflächenspannungs- und dichtegetriebener Instabilitäten an fluiden Phasengrenzen wurden zahlreiche Forschungsarbeiten veröffentlicht, die sich mit der Visualisierung konvektiver Strömungsmuster infolge einer Übersichtung nichtmischbarer Flüssigkeiten beschäftigen [16, 19, 39, 76, 77, 84, 88, 99, 113]. Dunér et al. generierten in einer radialen, mikrofluidischen Durchflusszelle durch diskontinuierliche Zugabe eines Tensids Grenzflächenspannungsgradienten entlang einer Öl/Wasser Grenzfläche, woraufhin Marangonikonvektion beobachtet wurde. Auf die Zugabe des Tensids folgte ein Spülvorgang, der überschüssiges Tensid entfernte, gefolgt von der Zugabe eines tensidkomplexierenden Polymers. Durch Komplexierung der grenzflächenaktiven Substanz konnte erneut eine signifikante Änderung der Grenzflächenspannung erzeugt und Marangonikonvektion beobachtet werden [39]. Linde et al. und Schwarzenberger et al. beobachteten solutale Marangoni-Rollzellen im übersichteten Stoffsystem Isopentanol/Wasser beim Übergang von Natriumhexadecylsulfat von der nichtwässrigen Phase in die wässrige Phase. Infolge des Stoffübergangs traten Fluktuationen in der Konzentrationsverteilung entlang der Grenzfläche auf, welche zu grenzflächennahen Strömungsmustern in Form von Marangoni-Rollzellen

2.4 Experimentelle Darstellung von Grenzflächenströmungen

führten [84, 113]. Mokbel et al. beobachteten in diesem Zusammenhang, dass sich die Marangoni-Rollzelle der Form der Grenzfläche anpasst und detektierten einen anfänglich erhöhten Stofftransport mit zunehmender Krümmung der Grenzfläche in einem überschichteten Cyclohexanol/Butanol/Wasser System [99]. Berg et al. untersuchten konvektive Strömungen in einem überschichteten Decan/Wasser System, welches mit den grenzflächenaktiven Substanzen Dodecyltrimethylammoniumbromid und Natriumdodecylsulfat versetzt wurde. Infolge der Anlagerung des Tensids an der Decan/Wasser Grenzfläche kam es zur Ausbildung von Grenzflächenspannungsgradienten und damit zu Marangoni-Rollzellen, für die eine Dauer von 1000 s detektiert wurde [13]. Köllner et al. analysierten 2016 das Auftreten einer Rayleigh-Marangoni-Konvektion und postulierten einen zweistufigen Strömungsprozess im überschichteten Cyclohexanol/2-Propanol/Wasser System. Die infolge des Stoffübergangs von 2-Propanol auftretenden Dichtegradienten führten zu einer Rayleigh-Bénard-Konvektion, welche wiederum Konzentrationsgradienten bedingen, die in einer solutalen Marangonikonvektion resultierten [77]. Köllner et al. bestätigten 2017 die Beobachtung des Zusammenspiels der Rayleigh-Bénard- und Marangonikonvektion, wobei die Rayleigh-Bénard-Konvektion im Inneren der Volumenphase begründet liegt, während die Marangonikonvektion ihren Ursprung an der fluiden Grenzfläche hat [76].

Darüber hinaus steht die experimentelle Darstellung konvektiver Grenzflächenströmungen an hängenden und stationären Tropfen im Fokus aktueller Forschung [3, 34, 49, 61, 112, 130, 141, 144]. Wegener et al. bestimmten den konvektiven Stofftransport von Aceton im System Toluol/Aceton/Wasser während der Ausbildung eines hängenden Tropfens in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers und der Acetonkonzentration. Es konnte beobachtet werden, dass das Auftreten des Marangoni Effekts die Durchmischung der Phasen fördert und so einen verstärkten Stofftransport zur Folge hat [141]. Chai et al. untersuchten konvektive Strömungen an hängenden Methanoltropfen in einer abgedichteten Metallkammer bei Raumtemperatur. Infolge der Verdunstung des Methanols konnten oberflächenspannungsgetriebene Konvektionsströmungen beobachtet werden, die als Marangonikonvektion identifiziert wurden [61]. Luo et al. analysierten Strömungsbewegungen an einem stationären Wassertropfen, welcher auf einem Objektträger platziert wurde. Auch hier führte die Verdunstung des Wassertropfens zur Marangonikonvektion innerhalb des Tropfens, welche mit fluoreszierenden Nanopartikeln visualisiert wurde [144]. Dietrich et al. beobachteten eine solutare Rayleigh-Bénard-Konvektion an stationären Tropfen langkettiger Alkohole ($C_nH_{2n+1}OH$, mit $n > 5$), die in einem Glaskontainer vollständig von Wasser umgeben waren. Der Geschwindigkeit der auftretenden dichteinduzierten Konvektion konnte dabei eine starke Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit des langkettigen Alkohols zugesprochen werden [34]. Seemann et al. analysierten die selbstangetriebene Bewegung tensidstabilisierter Emulsionstropfen. Dabei handelte es sich um Tropfen einer bromhaltigen wässrigen Phase in einem öligen Medium, welches mit der grenzflächenaktiven Substanz Glycerolmonooleat versetzt war. Durch Bromierung der Doppelbindung des Glycerolmonooleats kam es zur Abnahme dessen Grenzflächenaktivität und damit zur Erhöhung der Oberflächenspannung des wässrigen Tropfens. Infolge des auftretenden Grenzflächenspannungsgradienten wurde eine konvektive Marangoniströmung beobachtet, welche in einem spontanen Selbstantrieb des Tropfens resultierte, der über einen Zeitraum von 400 s anhielt [115, 132].

Im Rahmen des DFG-Forschungsprojekts „Investigation of pore scale processes at biogeochemical interfaces using sensor micromodels and Raman microscopy“ am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie der Technischen Universität München war es möglich, den Stoffübergang eines Analyten von einer nichtwässrigen Phase in eine angrenzen-

2.4 Experimentelle Darstellung von Grenzflächenströmungen

de wässrige Phase mithilfe oberflächenverstärkter Raman-Streuung zu quantifizieren [96]. Dabei diente 1-Octanol als Modell zur Beschreibung des Verhaltens einer nichtwässrigen Phase, während Kristallviolett als Übergangskomponente zum Einsatz kam. Das verwendete Mikromodell war so konzipiert, dass die Reservoirs der wässrigen und nichtwässrigen Phase über einen mikrofluidischen Kanal miteinander verbunden waren. Es konnte gezeigt werden, dass der Stofftransport des Kristallvioletts von der nichtwässrigen in die wässrige Phase unter Anbetracht des Gesamtprozesses deutlich höher war, als die zugrundeliegende Diffusionstheorie erwarten ließ. Mithilfe fluoreszierender Tracerpartikel konnte nachgewiesen werden, dass es im grenzflächennahen Bereich zur Ausbildung einer konvektiven Strömung in Form einer quasi-stationären Rollzelle kommt, die den erhöhten Stofftransport an der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche bedingt. Bei dem verwendeten mikrofluidischen Modell handelte es sich um ein stationäres 3-Phasen System 1-Octanol/Wasser/Luft, welches auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Anwendung findet und der quantitativen Parametrisierung der beobachteten quasi-stationären Rollzelle an der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche dient.

3 Materialien und Methoden

3.1 Materialien und Geräte

Tabelle 3.1 listet die Chemikalien und Materialien, die während der Versuchsdurchführung und zur Analyse verwendet wurden. Die relevanten physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Fluoreszenzpartikel, sowie der verwendeten Chemikalien sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 dargestellt. Tabelle 3.4 zeigt eine Auflistung der verwendeten Software und Geräte.

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien und Materialien

| Chemikalien/Materialien | Hersteller | Reinheit, % |
|---|----------------|-------------|
| 7-Bromo-1-heptanol | Sigma-Aldrich | 95,0 |
| 8-Bromo-1-octanol | Sigma-Aldrich | 95,0 |
| Chloroform | Sigma-Aldrich | 99,5 |
| 3-Decanol | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| Fluoreszenzpartikel (F8823) | ThermoFisher | n.a. |
| Fluoreszenzpartikel (MF FluoOrange-AR665) | microparticles | n.a. |
| 1-Heptanol | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| 1-Nonanol | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| 1-Octanol | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| 2-Octanol | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| n-Octan | Carl Roth | 99,0 |
| Perchlorethen | Sigma-Aldrich | 99,0 |
| Pluronic F-68 | Sigma-Aldrich | n.a. |

Tabelle 3.2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten hydrophilen Fluoreszenzpartikel (F8823)

| | |
|--|--|
| Hersteller | ThermoFisher |
| Produktlinie | FluoSpheres™ |
| Oberflächenmodifizierung | Carboxylatmodifiziert |
| Durchmesser | 1,0 μm |
| Dichte | 1,055 g/cm ³ |
| Spezifische negative Oberflächenladung | 0,0148 meq/g |
| Spezifische Oberfläche | 5,7 · 10 ⁴ cm ² /g |
| Anregungswellenlänge | 505 nm |
| Emissionswellenlänge | 515 nm |

3.1 Materialien und Geräte

Tabelle 3.3: Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Chemikalien

| Chemikalien | L, mol/L (in H ₂ O, 25°C) | D, m ² /s (in H ₂ O) | ρ , g/cm ³ (20°C) | p, hPa (20°C) | σ , mN/m (20°C) |
|--------------------|---|---|--------------------------------------|------------------|---------------------------|
| 7-Bromo-1-heptanol | 0,0536[135] | n.a. | 1,270 [119] | 0,034[135] | 34,3[135] |
| 8-Bromo-1-octanol | 0,0017[135] | n.a. | 1,200 [119] | 0,011[135] | 33,5[135] |
| Chloroform | 0,0670 [83] | n.a. | 1,480 [119] | 213,0 [119] | 27,1 [119] |
| 3-Decanol | 0,0008 [134] | n.a. | 0,830 [119] | 0,064[135] | 28,9 [119] |
| 1-Heptanol | 0,0146 [70] | $0,718 \cdot 10^{-9}$ [71] | 0,822 [119] | 0,5 [119] | 26,5 [143] |
| 1-Nonanol | 0,0010 [70] | $0,625 \cdot 10^{-9}$ [71] | 0,827 [119] | 0,017 [119] | 28,5 [83] |
| 1-Octanol | 0,0038 [70] | $0,667 \cdot 10^{-9}$ [119] | 0,824 [119] | 0,03 [109] | 27,6 [145] |
| 2-Octanol | 0,0076 [119] | n.a. | 0,819 [119] | 0,32 [119] | 26,1 [25] |
| n-Octan | 0,00006 [119] | n.a. | 0,700 [54] | 14,0 [54] | 21,8 [65] |
| Perchlorethen | 0,0009 [119] | n.a. | 1,623 [119] | 19,4 [54] | 32,1 [119] |
| UPW | - | - | 0,998 [119] | 23,4 [83] | 72,1 [119] |

Tabelle 3.4: Verwendete Software und Geräte

| Software | Herausgeber | Version |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Avogadro | Humanity | 1.1.1 |
| ChemSketch | ACD/Labs | 2017.2.1 |
| DropShape Analysis | KRÜSS | 1.90.0.14 |
| Laboratory Desktop | KRÜSS | 2.5.0.2305 |
| OriginPro | OriginLab Corporation | 2018G |
| QArv | Astronomical society Vega | 2.0.0 |
| R | R Development Core Team | 3.0.2 |
| SolidWorks | Dassault Systems | Education Edition 2017 |
| ThermaCam TM | FLIR | Researcher Pro 2.10 |
| VK Analyzer Plus | KEYENCE Corporation | 3.3.0.0 |
| Geräte | Hersteller | Modell |
| CCD-Kamera | Teledyne Dalsa | Genie HM 1024 |
| Klebefolie (Polyester) | Adhesive Research | ARcare® 90106 |
| Einmalspritzen | Braun | Injekt® 2 mL |
| Flangeless Fittings | Postnova | - |
| Fluoreszenzmikroskop | Olympus | BX-60 |
| Polyimid Thermofoil TM | minco | HK6909 |
| IR-Kamera | FLIR | SC6000 Infrared Camera |
| Kontaktwinkelmessgerät | KRÜSS | DSA100 |
| Lasermikroskop | KEYENCE | VK-X200 Series |
| LED | Stemmer Imaging® | HLV2-14-BL, $\lambda=465$ nm |
| Mikromodelle | Institutswerkstatt | - |
| Objektträger | Carl Roth | 1 mm stark |
| Pipette | Eppendorf | Research vari 100 - 1000 μ L |
| Pipette | Carl Roth | Research vari 10 - 100 μ L |
| Reinstwasser System | Merck | QPAK® 1 |
| Tensiometer | KRÜSS | Processor Tensiometer K100 |

3.2 Analysenmethoden

3.2.1 Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie stellt die fundamentale Analysenmethode der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchsreihen dar. Bei der Fluoreszenzmikroskopie handelt es sich um eine lichtmikroskopische Methode, die auf dem photophysikalischen Prozess der Fluoreszenz basiert [4]. Zur Charakterisierung der auftretenden Konvektionsströmungen in den in dieser Arbeit verwendeten mikrofluidischen Systemen wurden hydrophile, carboxylatmodifizierte Fluoreszenzpartikel (Tabelle 3.2) eingesetzt, welche die Visualisierung der auftretenden Grenzflächenkonvektion innerhalb der wässrigen Phase ermöglichen. Die Visualisierung erfolgte mithilfe des Fluoreszenzmikroskops Olympus BX-60, welches mit einer CCD-Kamera ausgestattet ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein angepasster Fluoreszenzfilterwürfel verwendet, welcher mit dem Anregungsfilter ET 460/40x, dem Emissionsfilter HQ 510/LP, sowie dem dichroischen Spiegel T 495 LP versehen ist. Die Bildakquise erfolgte über die Software QArv, mithilfe derer nach bestmöglicher Schärfe mit 10 oder 20 fps (engl.: frames per second, fps) einzelne Bilder aufgenommen wurden, die anschließend zu einem Video Stream verarbeitet wurden. Die Videoaufnahmen ermöglichen die Bestimmung der Bewegungsprofile einzelner Partikel und stellen die Grundlage der Berechnung der Partikelgeschwindigkeit unter Verwendung des Datenverarbeitungsprogramms R dar.

3.2.2 Trajektorienanalyse

Die Auswertung der aufgenommenen Bilder beruht dabei auf einer Bewegungsanalyse einzelner Fluoreszenzpartikel, die als helle Punkte auf dunklem Hintergrund erscheinen (Abbildung 3.1). Mithilfe eines von PD Dr. Thomas Baumann (Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie, Technische Universität München) bereitgestellten Skripts war es möglich, den Bewegungspfad, sowie den Radius einzelner Partikel zu bestimmen (englisch: particle tracking). Dieser lässt, unter Voraussetzung einer permanenten Fokuseinstellung knapp unterhalb der Wasseroberfläche, Rückschlüsse auf die Bewegungsrichtung des Partikels zu. Befindet sich ein Partikel in der xy-Fokusebene, so erscheint dieses als scharfer heller Punkt. Je weiter sich das Partikel von der xy-Fokusebene in z-Richtung entfernt und absinkt, umso größer wird der Radius seines Zerstreuungskreises, was die Charakterisierung der Bewegungsrichtung ermöglicht. Zur Berechnung der Partikelgeschwindigkeit wurde deren xy-Position in einzelnen, aufeinanderfolgenden Bildern bestimmt und anhand der Änderung dieser Position von Bild zu Bild deren Geschwindigkeit berechnet. Ein Auszug aus der manuellen Trajektorienanalyse ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Für die Berechnung der Partikelgeschwindigkeiten wurden ausschließlich diejenigen Partikel in Betracht gezogen, die sich in Form scharfer, heller Punkte in der xy-Bildebene bewegen. Insgesamt wurde pro Versuchsreihe die Geschwindigkeit von mindestens zehn unterschiedlichen Partikeln bestimmt, wobei je nach Höhe der Geschwindigkeit bis zu zehn Verschiebungen, d.h. zehn aufeinanderfolgende Bilder betrachtet wurden. Entsprechend fließen pro Videoaufnahme zum Zeitpunkt x bis zu 100 Geschwindigkeitswerte in die jeweilige Auswertung ein. Geht man von einer einstündigen Laufzeit aus, während der zehnminütig Videos des Grenzflächenprozesses aufgenommen werden, so basiert die Analyse dieser Versuchsreihe auf insgesamt 600 Datenpunkten.

3.2 Analysemethoden

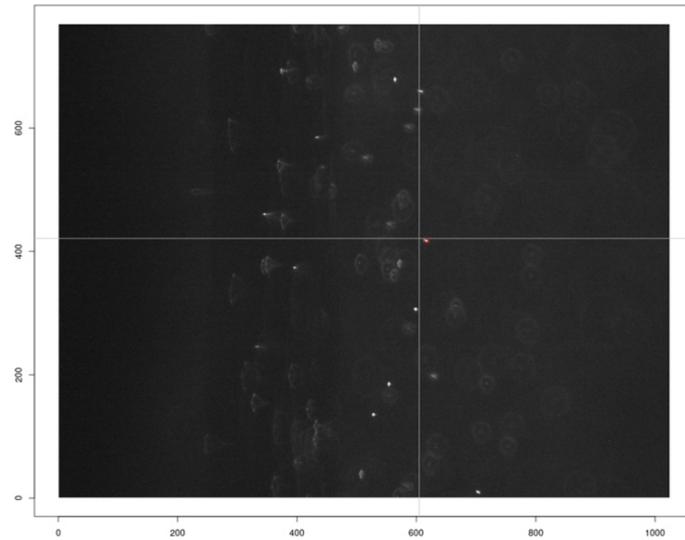


Abbildung 3.1: Auszug aus der manuellen Trajektorienanalyse

Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch Trajektorien acht verschiedener Partikel entlang einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche, die den Bewegungspfad in der xy-Fokusebene widerspiegeln.

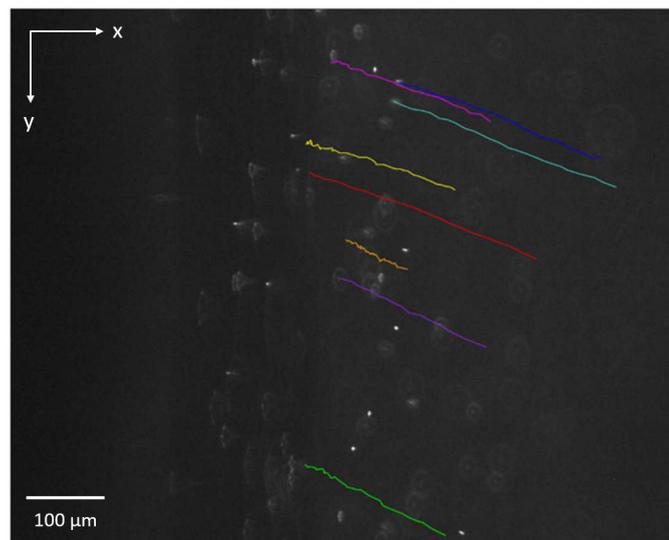


Abbildung 3.2: Beispiel mittels manueller Trajektorienanalyse generierter Trajektorien

3.3 Mikrofluidische Experimente

3.3.1 Technische Eigenschaften der Mikromodelle

Zur Charakterisierung der auftretenden Konvektion an der fluiden Grenzfläche zwischen einer wässrigen und einer nichtwässrigen Flüssigkeit (engl.: nonaqueous phase liquid, NAPL) wurden Mikromodelle entwickelt, die die mikroskopische Analyse des grenzflächennahen Prozesses, sowie umfangreiche Variationen einflussreicher Parameter erlauben. Das grundlegende Prinzip der verwendeten Mikromodelle besteht darin, die gezielte Ausbildung einer scharf definierten und reproduzierbaren NAPL/Wasser Grenzfläche zu gewähren. Je nach zu untersuchendem Stoffparameter wurde die Konzipierung des Mikromodells entsprechend angepasst. In den Abbildungen 3.3–3.10 sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikromodelle gezeigt. PTFE steht für das Polymer Polytetrafluorethylen, PMMA für Polymethylmethacrylat.

Alle im Rahmen der mikrofluidischen Experimente durchgeführten Parametervariationen unterliegen dem Vergleich mit den Ergebnissen des Standardsystems. Dieses definiert sich im Rahmen dieser Arbeit wie folgt:

Tabelle 3.5: Definition des Standardsystems

| wässrige Phase | nichtwässrige Phase | Mikromodell | Luftanteil | Laufzeit | Bemerkung |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------|------------|----------|---|
| UPW (175 μL) | 1-Octanol (10 μL) | PTFE-Chip | 15 % | 1 h | Abdeckung des Mikrochips mit einem Objektträger |

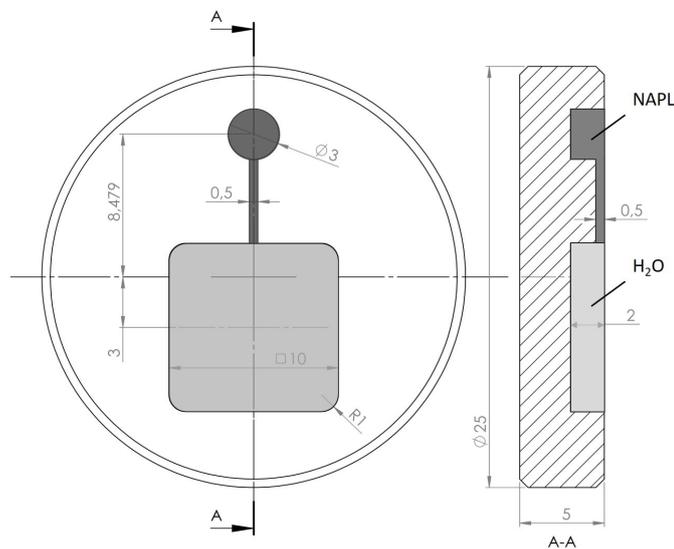


Abbildung 3.3: Aufsicht und Seitenansicht des PTFE- bzw. PMMA-Mikrochips (Maßangaben in mm)

3.3 Mikrofluidische Experimente

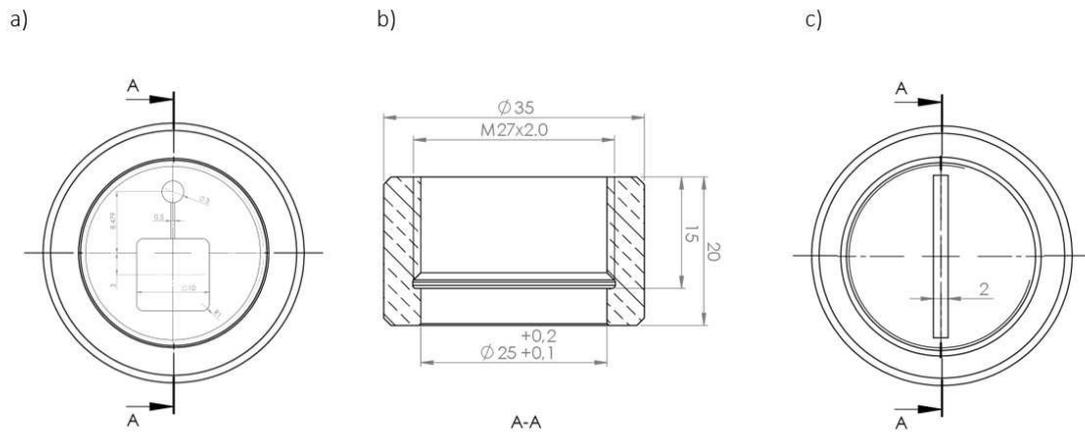


Abbildung 3.4: Höhenverstellbare Metallvorrichtung zur Variation des Luftanteils im System: a) Aufsicht mit eingelegtem Mikrochip b) Querschnitt ohne Mikrochip c) Untersicht des höhenverstellbaren Bodens mit Gewinde (Maßangaben in mm)

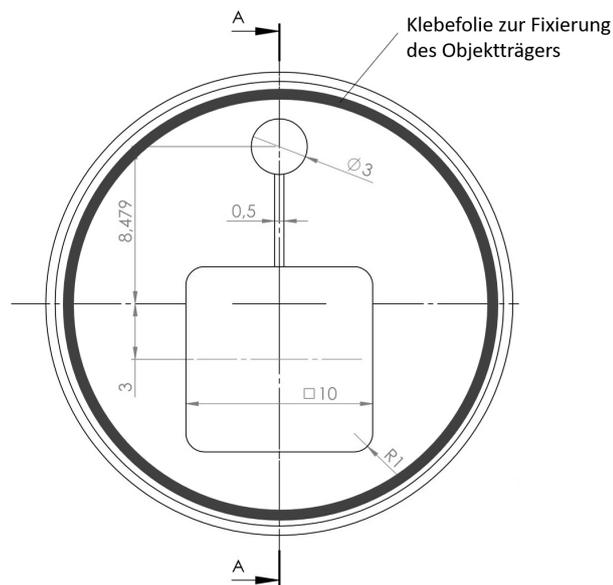


Abbildung 3.5: Aufsicht des PTFE-Mikrochips mit Klebefolie zur Fixierung des Objektträgers (Maßangaben in mm)

3.3 Mikrofluidische Experimente

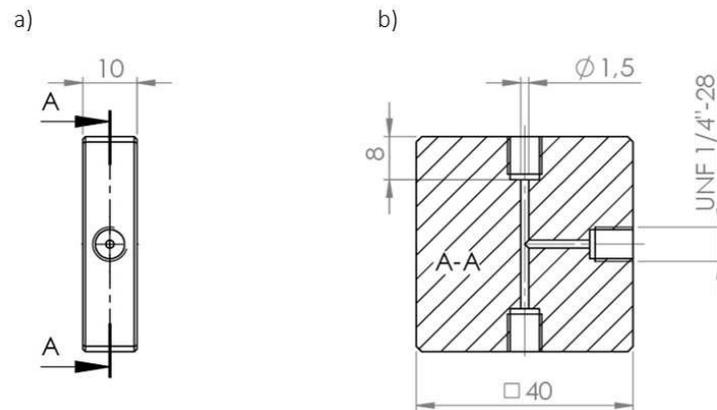


Abbildung 3.6: PMMA-Modell mit gebohrten Kanälen: a) Seitenansicht b) Aufsicht (Maßangaben in mm)

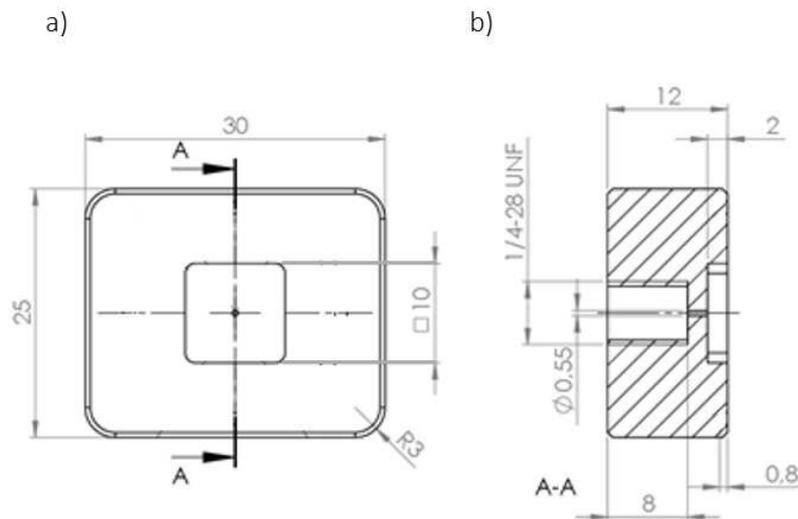


Abbildung 3.7: PTFE-Mikromodell zur fluoreszenzmikroskopischen Analyse der Grenzflächenkonvektion an einem stationären 1-Octanol Tropfen: a) Aufsicht des Wasserreservoirs b) Seitenansicht des Wasserreservoirs und des Kapillarschlauchanschlusses (Maßangaben in mm)

3.3 Mikrofluidische Experimente

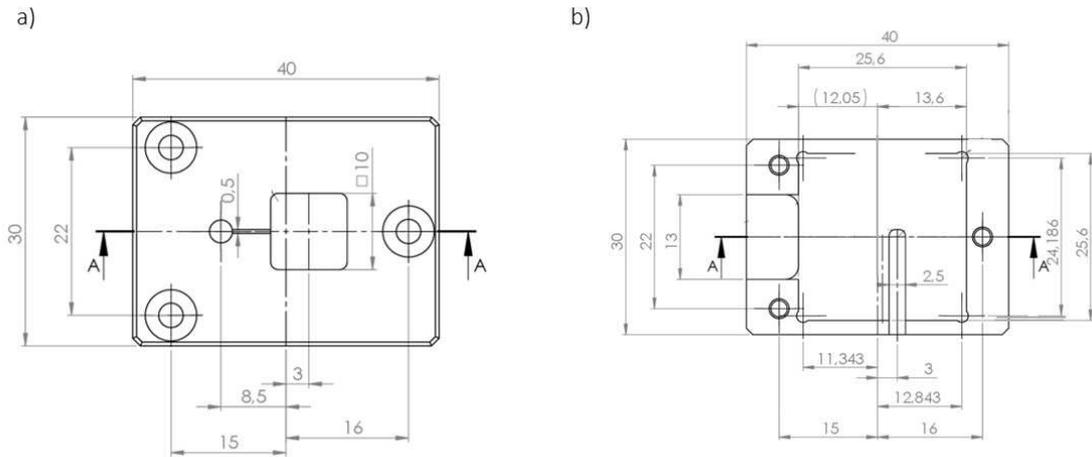


Abbildung 3.8: Mikromodell mit integrierter Heizfolie zur Beheizung des gesamten Modells: a) Aufsicht des PTFE-Substrats mit gefrästen Reservoiren und Verschraubungen zur Fixierung der Heizfolie b) PTFE-Substrat auf dem die Heizfolie platziert wird mit Platzhalter für das Thermoelement (Maßangaben in mm)

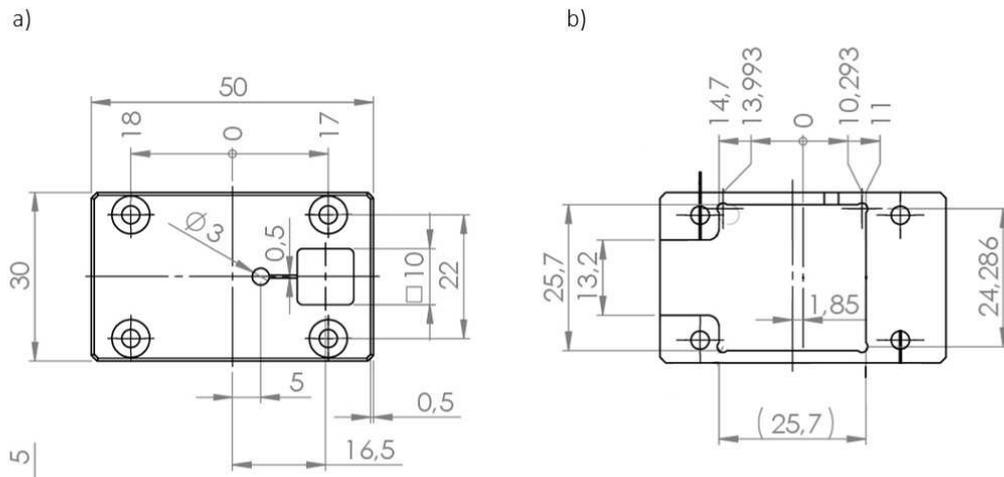


Abbildung 3.9: Mikromodell mit integrierter Heizfolie zur Beheizung des NAPL-Reservoirs: a) Aufsicht des PTFE-Substrats mit gefrästen Reservoiren und Verschraubungen zur Fixierung der Heizfolie b) PTFE-Substrat auf dem die Heizfolie platziert wird mit Platzhalter für das Thermoelement (Maßangaben in mm)

3.3 Mikrofluidische Experimente

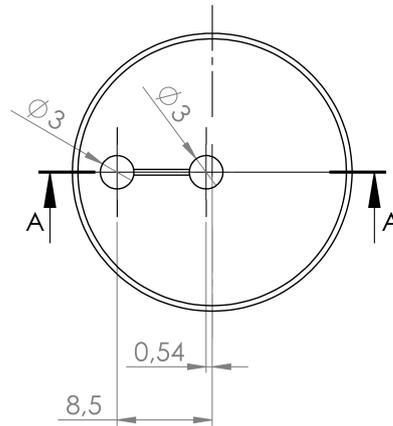


Abbildung 3.10: Aufsicht des PTFE-Mikromodells mit zylindrischem Wasserreservoir zur Bestimmung des zeitabhängigen Kontaktwinkels (Maßangaben in mm)

3.3.2 Technischer Versuchsaufbau

Der grundlegende Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.11 anhand des Standardsystems dargestellt. Es zeigt exemplarisch den PTFE-Mikrochip unter dem verwendeten Fluoreszenzmikroskop (Olympus BX-60), das mit einer CCD-Kamera (Teledyne Dalsa, Genie HM 1024) ausgestattet ist. Zur Bildaufnahme wurde durchwegs das 10x-Objektiv verwendet. Der Sichtbereich betrug dabei $1370 \times 1027 \mu\text{m}$. Die Steuerung der Kamera erfolgte mittels der Software QArv auf einem Computer mit Linux-Betriebssystem.

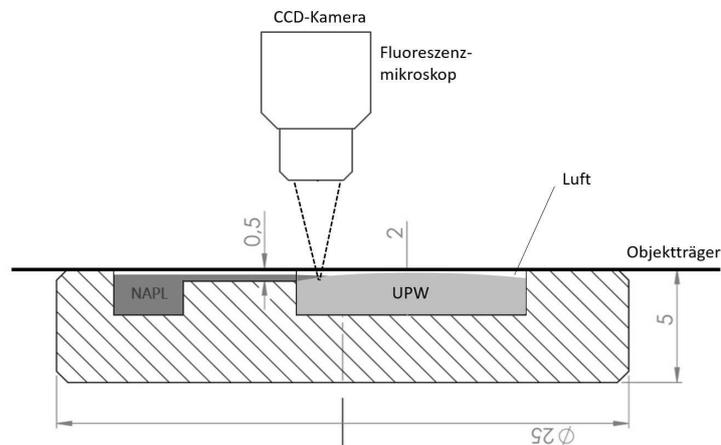


Abbildung 3.11: Technischer Versuchsaufbau der mikrofluidischen Experimente (Maßangaben in mm)

Nachdem der Chip unterhalb des 10x-Objektivs des Fluoreszenzmikroskops platziert wurde, wurden in regelmäßigen Zeitabständen und in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchsreihe Videos des Grenzflächenprozesses aufgenommen. Während der gesamten Laufzeit der Experimente war das Labor abgedunkelt.

3.3 Mikrofluidische Experimente

Abbildung 3.12 veranschaulicht die Fokuseinstellung des Fluoreszenzmikroskops, die xy-Fokusebene und die Trajektorien acht verschiedener Partikel in der xy-Fokusebene.

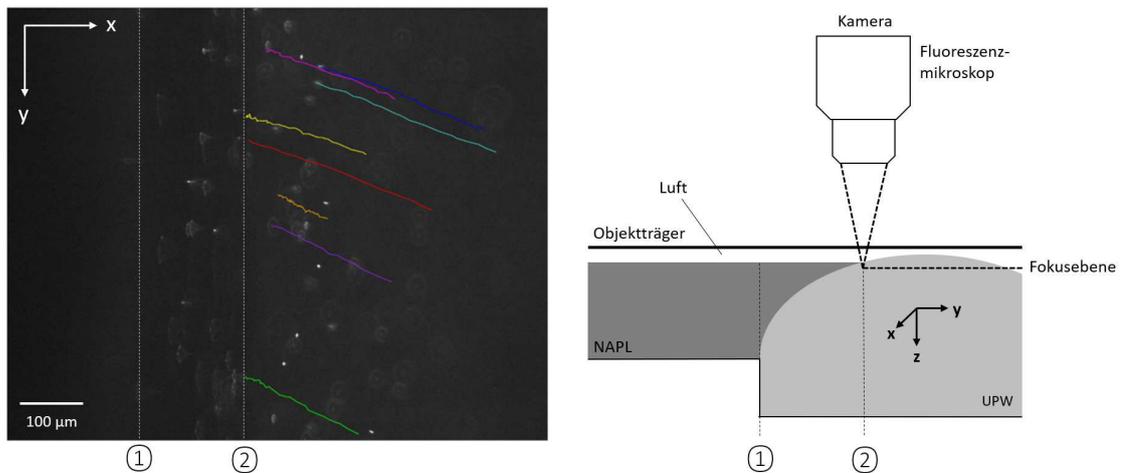


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Fokuseinstellung des Mikroskops

3.3.3 Durchführung

In allen Versuchsreihen wurde Reinstwasser (engl.: ultrapure water, UPW) als wässrige Phase eingesetzt, das mit Fluoreszenzpartikeln (Carboxylat-modifizierte FluoSpheres, ThermoFisher) versetzt war. Die Partikelkonzentration der wässrigen Phase betrug dabei stets $3,6 \cdot 10^9/L$. Die NAPL variierte in Abhängigkeit des zu untersuchenden Parameters.

Tabelle 3.6 zeigt eine Übersicht aller durchgeführten Versuchsreihen in den Mikromodellen und listet den jeweiligen Parameter, der variiert wurde, das zugehörige Modell, die verwendete NAPL, die zugegebenen Volumina, den Luftanteil innerhalb des Systems, sowie die Laufzeit des Experiments.

Tabelle 3.6: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen in den Mikromodellen

| Parameter | Mikromodell | NAPL | wässrige Phase | V_{NAPL} μL | V_{UPW} μL | Luftanteil % | Laufzeit |
|--------------------------|---|--|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------|
| Lichtquelle | PTFE-Chip | 1-Octanol | UPW | 10 | 175 | 15 | 72 h |
| Zeit | PTFE-Chip | 1-Octanol | UPW | 10 | 175 | 15 | 99 h |
| Löslichkeit | PTFE-Chip | 1-Heptanol 1-Nonanol | UPW | 10 | 175 | 15 | 1 h |
| Benetzung | PTFE-Chip PMMA-Chip | 1-Octanol | UPW | 10 | 175 | 15 | 1 h |
| Molekül- struktur | PTFE-Chip | 2-Octanol 3-Decanol n-Octan | UPW | 10 | 175 | 15 | 1 h |
| Dichte | PTFE-Chip | 7-Bromoheptanol 8-Bromooctanol Chloroform Perchlorethen | UPW | 10 | 175 | 15 | 1 min |
| Oberflächen- spannung | PTFE-Chip | 1-Octanol | UPW + Pluronic F-68 | 10 | 175 | 15 | 1 h |
| Sättigung | PTFE-Chip | 1-Octanol/UPW | UPW/1-Octanol | 10 | 175 | 15 | 1 h |
| Verdunstung | PTFE-Chip + höhenverstellbare Metallvorrichtung | 1-Octanol | UPW | 10 | 175 | 60 70 75 85 | 1 h |
| | PTFE-Chip mit fixiertem Objektträger | 1-Octanol | UPW | 10 | 175 | 30 | 1 h |
| | PMMA gebohrt | 1-Octanol | UPW | n.a. | n.a. | 0 | 1 min |
| | Tropfenanalyse | 1-Octanol | UPW | n.a. | 175 | offen | 1 min |
| | integrierte Heizfolie | PCE | UPW | 10 | 175 | offen | 1 min |

Geschlossenes 3-Phasen System

PTFE- und PMMA-Mikrochip Bei den Experimenten mit den PTFE- und PMMA-Mikrochips handelt es sich um 3-Phasen Systeme, bestehend aus NAPL/Wasser/Luft. In Abbildung 3.3 ist die Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Mikrochips, sowie die Position der Grenzfläche dargestellt.

Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde das Wasserreservoir der Mikrochips mithilfe einer Pipette mit $175 \mu\text{L}$ der wässrigen Partikellösung gefüllt. Es folgte das Befüllen des NAPL-Reservoirs mit $10 \mu\text{L}$ der jeweiligen NAPL. Sobald dieses gefüllt ist, kriecht die NAPL aufgrund kapillarer Kräfte durch den Kanal in Richtung des Wasserreservoirs. Es bildet sich eine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten aus. Nach Zugabe der Flüssigkeiten wurde der Chip mit einem Objektträger abgedeckt (siehe Abbildung 3.11), um Verdunstungseffekte einzudämmen. Aufgrund der Benetzungseigenschaften der verwendeten Polymere und des gläsernen Objektträgers war es nicht möglich, die Reservoirs ihrer Gesamtvolumina entsprechend zu füllen. Es konnte lediglich so viel UPW zupipettiert werden, bis der höchste Punkt des UPW Tropfens den Objektträger gerade nicht berührt. Tritt der Fall ein, dass der Objektträger in Kontakt mit der wässrigen Phase kommt, so fließt diese aufgrund von Kapillarkräften und besserer Benetzung zwischen Chip und Glaträger. Somit wäre eine scharfe Grenz- und Oberfläche der Phasen nicht mehr gewährleistet. Aufgrund dieser Tatsache wurden Tabelle 3.6 entsprechend $175 \mu\text{L}$ Partikellösung und $10 \mu\text{L}$ NAPL in die PTFE- und PMMA-Chips gegeben.

Höhenverstellbare Metallvorrichtung Die Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses des Luftanteils im System wurde mithilfe einer höhenverstellbaren Metallvorrichtung durchgeführt (Abbildung 3.4). In diese wurde der PTFE-Chip eingelegt und mittels eines Gewindes so positioniert, dass der Luftanteil manuell erhöht werden konnte. Es wurden insgesamt vier verschiedene Positionen gewählt, die einem prozentualen Luftanteil von 60%, 70%, 75%, und 85% entsprachen. Zu Versuchsbeginn wurde das System wiederum mit einem Objektträger abgedeckt.

Abgeschlossenes 3-Phasen System

Um jeglichen Luftaustausch des geschlossenen 3-Phasen Systems mit der Umgebung zu unterbinden, wurde im Rahmen einer weiteren Versuchsreihe der Objektträger mithilfe einer dünnen, doppelseitig klebenden Polyester-Folie nach Zugabe der Fluide auf dem PTFE-Chip fixiert (Abbildung 3.5). Aufgrund der Abdichtung des Systems tritt dieses im Fortgang der Arbeit als abgeschlossenes 3-Phasen System auf.

Abgeschlossenes 2-Phasen System

Um ein 2-Phasen System (NAPL/Wasser) unter Luftausschluss generieren zu können, wurde ein PMMA-Modell entwickelt, in welches Kanäle für die wässrige und nichtwässrige Phase gebohrt wurden. Die Kanäle wurden über Kapillarschläuche gespült bis vollständiger Luftausschluss gewährleistet war. Die Bildaufnahme des Grenzflächenprozesses erfolgte im statischen System. Das 2-Phasen System wird im Fortlauf der vorliegenden Arbeit aufgrund des Luftausschlusses als abgeschlossenes 2-Phasen System bezeichnet. Der zugehörige Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt.

3.3 Mikrofluidische Experimente

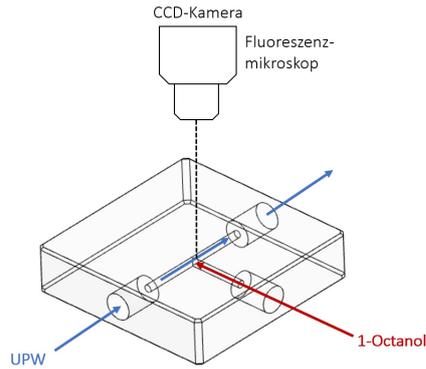


Abbildung 3.13: Flüssigkeitsverteilung im abgeschlossenen PMMA-Modell

Offenes 3-Phasen System

Tropfenanalyse Zur Analyse der Konvektion an einem stationären NAPL Tropfen wurde ein Modell entwickelt, welches ermöglicht, dass die NAPL über einen Kapillarschlauch unterhalb der Wasseroberfläche zugegeben wird und dort einen stationären Tropfen bildet. Das Wasserreservoir wurde zuvor mit der Partikellösung ($V=175\ \mu\text{L}$) gefüllt, der Kapillarschlauch mit NAPL gespült und die darin enthaltene Luft verdrängt. Sobald die überstehende Luft aus dem Kapillarschlauch in der wässrigen Phase aufgestiegen ist, wurde mit der Bildaufnahme begonnen. Als NAPL kam 1-Octanol zum Einsatz. Das Modell war während der Bildakquise nach oben hin offen und nicht abgedeckt. Der Modellaufbau ist in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt.

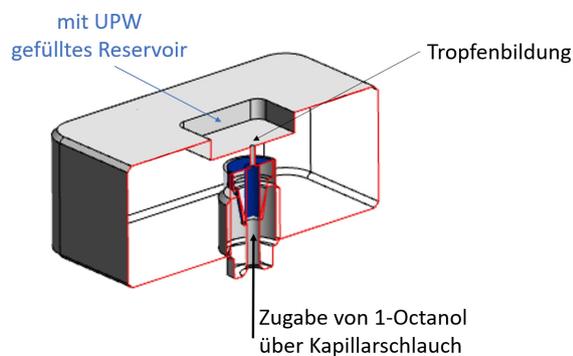


Abbildung 3.14: Querschnitt des Mikromodells zur fluoreszenzmikroskopischen Analyse der Grenzflächenkonvektion an einem stationären 1-Octanol Tropfen

Beheizbares Modell Um die Beheizung der Fluide gewährleisten zu können, wurden zwei weitere PTFE-Modelle entwickelt, welche die Integration einer ultradünnen, flexiblen Polyimid-Thermofolie ermöglichen. Diese wurde zum einen so angebracht, dass beide Reservoirs und der Kanal zwischen den Reservoirs beheizt wird (Abbildung 3.8). In einem

3.4 Charakterisierungsmethoden

zweiten Modell wurde die Heizfolie so integriert, dass ausschließlich das NAPL-Reservoir von unten beheizt wird (Abbildung 3.9). Das Wasserreservoir stand dabei nicht in Kontakt mit der Heizfolie. Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurde PCE als NAPL eingesetzt. Das zugegebene Volumen der NAPL betrug den Versuchsreihen der geschlossenen 3-Phasen Systeme entsprechend $10 \mu\text{L}$. Das der wässrigen Phase betrug entsprechend $175 \mu\text{L}$. Die Bildakquise erfolgte direkt nach Versuchsbeginn. Die Modelle wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht mit einem Objektträger abgedeckt, sondern waren nach oben hin offen.

3.4 Charakterisierungsmethoden

Tabelle 3.7 listet eine Übersicht der durchgeführten Charakterisierungen einzelner Parameter.

Tabelle 3.7: Übersicht der Charakterisierung einzelner Parameter

| Parameter | Gerät | Mikromodell | Fluide |
|---------------------------------------|-----------------------------|---|--|
| Kontaktwinkel | DSA100 | PTFE-Chip PMMA-Chip | 1-Hep (ungesättigt/gesättigt) 1-Non (ungesättigt/gesättigt) 1-Oct (ungesättigt/gesättigt) UPW (ungesättigt/gesättigt) |
| zeitliche Änderung des Kontaktwinkels | DSA100 | PTFE-Chip mit zylindrischem Wasserreservoir | 1-Hep 1-Non 1-Oct UPW |
| Oberflächen- spannung | Tensiometer K100 | - | 1-Hep (ungesättigt/gesättigt) 1-Non (ungesättigt/gesättigt) 1-Oct (ungesättigt/gesättigt) UPW (ungesättigt/gesättigt) |
| Benetzung | Lasermikroskopie | PTFE-Chip PMMA-Chip | 1-Oct UPW |
| Topologie | Lasermikroskopie | PTFE-Chip | - |
| Strömung in der NAPL | Fluoreszenz- mikroskopie | PTFE-Chip | 1-Oct |
| Temperatur | IR-Thermographie | PTFE-Chip | 1-Oct UPW |

3.4.1 Kontaktwinkelmessung

Die Ermittlung der Kontaktwinkel der verwendeten Flüssigkeiten auf PTFE und PMMA, sowie die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels von UPW infolge des Kontakts mit den NAPLs erfolgte am Drop Shape Analyzer DSA100 der Firma KRÜSS am Puyallup Research and Extension Center der Washington State University (Prof. Dr. Markus Flury). Die Messmethode beruht auf der Bild- und Graustufenanalyse eines Tropfens definierten Volumens, welche die Berechnung eines geometrischen Modells dieses Tropfens erlaubt. Das Ergebnis der automatisierten Tropfenkonturanalyse, auf Basis derer die Berechnung

3.4 Charakterisierungsmethoden

des substrat- und fluidabhängigen Kontaktwinkels erfolgt, ist in Abbildung 3.15 veranschaulicht.

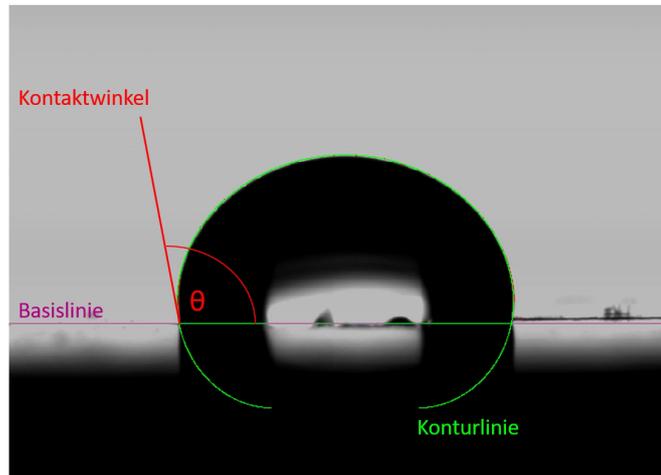


Abbildung 3.15: Schattenbild eines Flüssigkeitstropfens auf Basis dessen die Berechnung des Kontaktwinkels erfolgt

Es wurden die Kontaktwinkel der ungesättigten und gesättigten wässrigen Phase, sowie der ungesättigten und gesättigten NAPLs 1-Heptanol, 1-Nonanol, 1-Octanol bestimmt. Zur Absättigung der wässrigen und nichtwässrigen Phasen wurden die jeweiligen UPW/NAPL-Paare für 24 h in einen Überkopfschüttler gegeben und anschließend separiert. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels auf PTFE wurden $3 \mu\text{L}$ Probenvolumen eingesetzt. Jede der Messungen wurde insgesamt dreimal wiederholt.

Neben der standardisierten Kontaktwinkelmessung wurde im Rahmen dieser Arbeit die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase nach erstem Kontakt mit der NAPL (1-Heptanol, 1-Nonanol, 1-Octanol) gemessen. Die Messung erfolgte alle 10 min im Zeitraum von einer Stunde. Die Messung wurde im PTFE-Mikrochip mit zylindrischem Wasserreservoir durchgeführt, das einen Durchmesser von 3 mm und eine Tiefe von 0,5 mm vorweist (Abbildung 3.10).

Um die Verdunstung der wässrigen Phase zu kontrollieren, wurde das Mikromodell direkt nach Zugabe der NAPL mit einer Metallvorrichtung abgedeckt, welche mit zwei gegenüberliegenden Glasfenstern ausgestattet war. Zusätzlich wurde ein externes Wasserreservoir (Abbildung 3.16: H_2O -Reservoir) zusammen mit dem Mikromodell unter die Abdeckung gegeben, um die Gasphase unterhalb der Abdeckung vollständig zu sättigen (100% relative Luftfeuchte) und Verdunstungseffekte ausschließen zu können. Des Weiteren kamen im Rahmen der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung $15 \mu\text{L}$ UPW und $10 \mu\text{L}$ der NAPL zum Einsatz. In Abbildung 3.16 ist ein schematischer Vergleich der beiden Versuchsaufbauten gezeigt.

3.4 Charakterisierungsmethoden

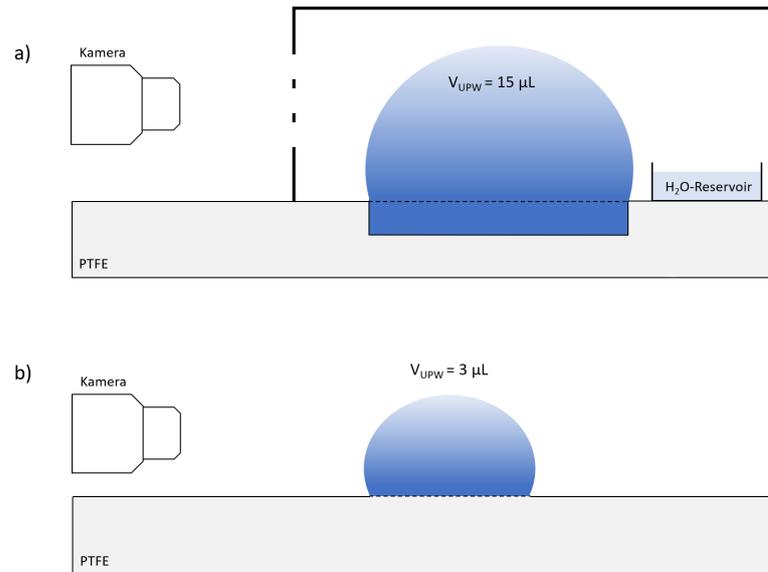


Abbildung 3.16: Schematischer Vergleich der Versuchsaufbauten zur Bestimmung a) der zeitlichen Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase nach Zugabe der NAPL und b) des reinen Kontaktwinkels

Des Weiteren war es möglich mithilfe des Drop Shape Analyzers DSA100 Videos der Änderung des Kontaktwinkels von UPW direkt nach Zugabe der NAPL aufzunehmen. Die Aufnahme erfolgte dabei mit 20 fps (engl.: frames per second). Es wurden Videos der Kontaktwinkeländerung im Mikrochip mit zylindrischem Wasserreservoir (Abbildung 3.10), sowie mit quadratischem Wasserreservoir (Abbildung 3.3) aufgenommen.

3.4.2 Tensiometrie

Mithilfe der Wilhelmy-Plate Methode war es möglich, die Oberflächenspannung der ungesättigten, sowie gesättigten Flüssigkeiten (UPW, 1-Heptanol, 1-Nonanol, 1-Octanol) zu bestimmen. Diese Methode beruht auf der Messung der auf eine senkrecht eingetauchte Platinplatte wirkende Kraft. Die Sättigung der Phasen erfolgte in einem Überkopfschüttler für 24 h. Die Messungen erfolgten am Processor Tensiometer K100 der Firma KRÜSS am Puyallup Research and Extension Center der Washington State University (Prof. Dr. Markus Flury).

3.4.3 Lasermikroskopie

Die Lasermikroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Visualisierung der Oberflächenbeschaffenheit des verwendeten PTFE-Mikrochips, sowie zur Darstellung der Oberflächenkontur und Benetzung der wässrigen Phase im PTFE- und PMMA-Mikrochip angewandt. Die Analyse erfolgte am Lasermikroskop KEYENCE VK-X200 series am Lehrstuhl für Boden- und Terrestrische Umweltphysik (Prof. Dr. Dani Or) des Instituts für Biogeochemie und Schadstoffdynamik der ETH Zürich. Zur Visualisierung der Topologie des PTFE-Chips wurden drei Messpunkte gewählt, an denen der Abstand zwischen den Reservoiren und der äußeren Kante des Modells am geringsten ist (Abbildung 3.17).

3.4 Charakterisierungsmethoden

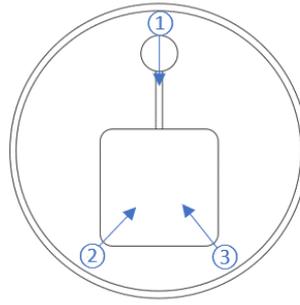


Abbildung 3.17: Messpunkte der lasermikroskopischen Visualisierung der Topologie des Mikrochips

Die Visualisierung der Benetzung des Wasserreservoirs im PTFE- und PMMA-Modell erfolgte durch Aufnahme einer 3D-Darstellung der benetzungsbedingten Tropfenkontur eines definierten UPW-Volumens von $175\ \mu\text{L}$ im Reservoir des jeweiligen Chips.

3.4.4 IR-Thermographie

Der Einsatz einer IR-Kamera diente der Analyse und Visualisierung der Temperaturänderung der Oberfläche der wässrigen Phase, welche durch Verdunstung hervorgerufen werden kann. Hierfür wurde das Wasserreservoir des Mikrochips mit $175\ \mu\text{L}$ UPW gefüllt und in regelmäßigen Zeitabständen ein Infrarotbild aufgenommen. Die Infrarotmessungen wurden mit einer FLIR SC6000 IR-Kamera am Lehrstuhl für Boden- und Terrestrische Umweltphysik (Prof. Dr. Dani Or) des Instituts für Biogeochemie und Schadstoffdynamik der ETH Zürich durchgeführt.

4 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt, die der quantitativen Parametrisierung und Charakterisierung des Einflusses einzelner physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften der wässrigen und nichtwässrigen Phase, sowie unterschiedlicher Randbedingungen auf die Ausbildung und Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion dienen. Nachfolgend ist eine Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen gezeigt. Die zugehörigen mikrofluidischen Experimente sind in der Übersicht grau hinterlegt. Die jeweiligen Charakterisierungsmethoden sind weiß hinterlegt.

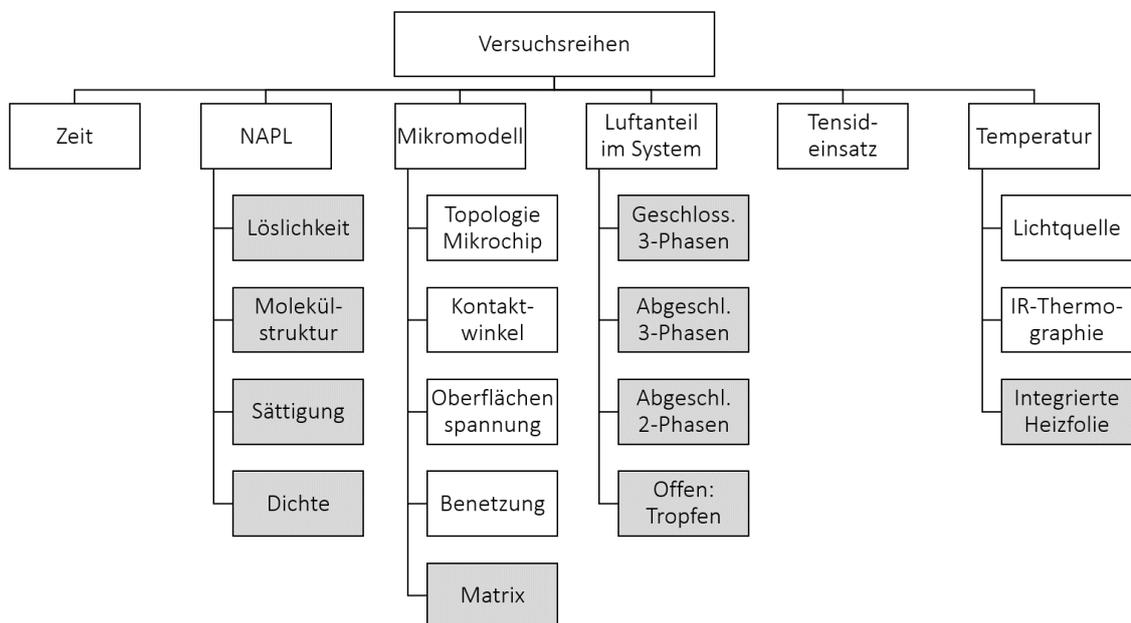


Abbildung 4.1: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen

Die Topologie der Mikrochips wurde mithilfe der Lasermikroskopie visualisiert. Kontaktwinkelmessungen erfolgten mittels Tropfenkonturanalyse. Die Oberflächenspannung der Fluide wurde mithilfe der Wilhelmy-Plate Methode bestimmt. Die Benetzung der Mikromodelle konnte mithilfe der Lasermikroskopie visualisiert werden. Temperaturänderungen der Fluide wurden mit einer IR-Kamera thermographisch dargestellt.

Die Ergebnisse des Langzeitexperiments, der Variation der Löslichkeit der NAPL, sowie der Mikromodellmatrix waren neben der vorliegenden Arbeit auch Bestandteil der Bachelorarbeit von Christina Glaubitz [56]. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Fabian A. Freire-Moschovitis [52] wurden zudem Variationen der Dichte, der Molekülstruktur,

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

des Luftanteils, sowie der Lichtquelle vorgenommen. Die beiden Arbeiten wurden von der Verfasserin der vorliegenden Arbeit und PD Dr. Thomas Baumann betreut. Die in Zusammenarbeit mit Christina Glaubitz und Fabian A. Freire-Moschovitis generierten Rohdaten werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet und eigenständig ausgewertet.

Im Folgenden sollen zunächst Ergebnisse der Vorversuche und begleitenden Charakterisierungen einzelner Stoffparameter der Fluide, sowie der Mikromodelle gezeigt werden. Anschließend werden die Ergebnisse der Trajektorienanalyse der einzelnen Versuchsreihen graphisch dargestellt und mit dem im Rahmen dieser Arbeit definierten Standardsystem verglichen. Aufgetragen werden dabei durchwegs die Mittelwerte ($n \leq 20$) der getrackten Partikelkonzentrationen und die zugehörigen Standardabweichungen. Zur Quantifizierung des Einflusses der einzelnen Stoffparameter auf den zeitlichen Verlauf der Konvektionsgeschwindigkeit erfolgt im Rahmen aller mikrofluidischen Experimente eine Datenanpassung an eine Exponentialfunktion 1. Ordnung, die die Bestimmung der Zeitkonstante und damit die Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Grenzflächenprozesses im jeweiligen System erlaubt.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

4.1.1 Topologie des Mikrochips

Die Lasermikroskopie ermöglicht die dreidimensionale Darstellung der Topologie des PTFE-Chips. Abbildung 4.2 zeigt diese Ergebnisse, sowie zugehörige Vergrößerungen des Chips, die veranschaulichen, an welcher Stelle die Aufnahme erfolgte. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass das PTFE-Modell eine Rauigkeit von $30\text{-}40\ \mu\text{m}$ aufweist. Außerdem geht aus den Aufnahmen hervor, dass der Chip ein Gefälle vom Reservoir in Richtung der äußeren Kante aufweist, welches einen Höhenunterschied von $40\ \mu\text{m}$ zeigt.

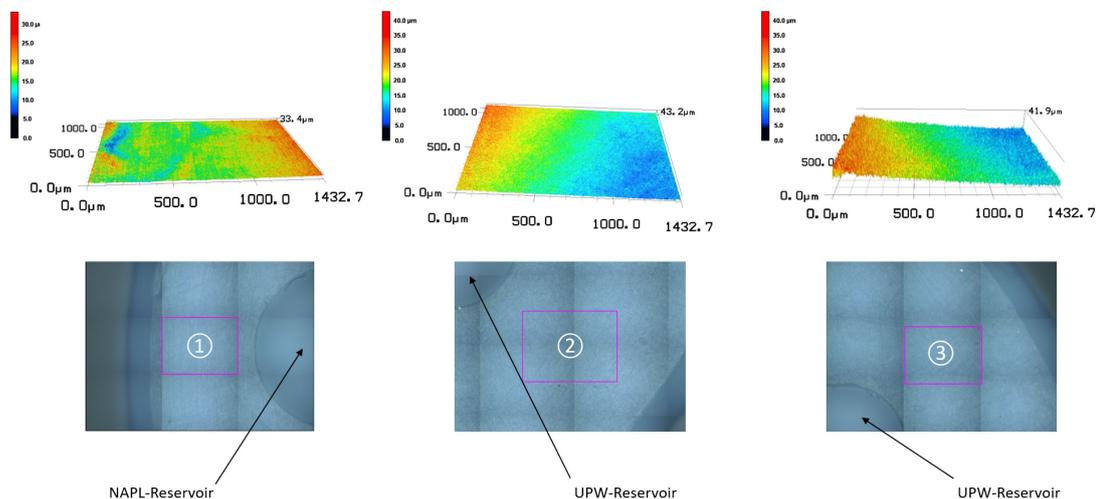


Abbildung 4.2: Dreidimensionale Darstellung der Topologie des PTFE-Mikrochips

4.1.2 Kontaktwinkel und Oberflächenspannungen

Die Kontaktwinkelmessung erfolgte mittels Tropfenkonturanalyse. Es wurde zunächst der Kontaktwinkel der ungesättigten wässrigen Phase auf PTFE und PMMA bestimmt. Die Ergebnisse sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die zugehörigen Schattenbilder sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Ein Vergleich der Kontaktwinkel zeigt, dass Wasser einen deutlich geringeren Kontaktwinkel auf PMMA als auf PTFE zeigt.

Tabelle 4.1: Kontaktwinkel von Wasser (UPW) auf PTFE und PMMA

| | PTFE | PMMA |
|-----|--------|-------|
| UPW | 108,8° | 63,4° |

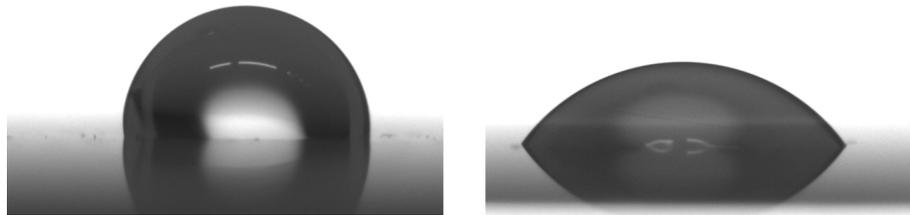


Abbildung 4.3: Vergleich des Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf einer PTFE-Oberfläche (links) und PMMA-Oberfläche (rechts)

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung der ungesättigten und gesättigten Phasen (UPW, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol) auf PTFE, sowie die mithilfe der Wilhelmy-Plate Methode gemessenen Oberflächenspannungen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Messung der Kontaktwinkel θ und Oberflächenspannungen σ

| ungesättigte Phasen | | |
|---------------------|--------------------|-----------------|
| | θ (PTFE), ° | σ , mN/m |
| UPW | 108,8 | 72,5 ± 0,00280 |
| 1-Heptanol | 43,3 | 26,6 ± 0,00240 |
| 1-Octanol | 40,9 | 27,5 ± 0,00530 |
| 1-Nonanol | 42,3 | 27,8 ± 0,00540 |
| gesättigte Phasen | | |
| | θ (PTFE), ° | σ , mN/m |
| UPW/1-Hep | 70,6 | 29,1 ± 0,0154 |
| UPW/1-Oct | 70,5 | 28,7 ± 0,00730 |
| UPW/1-Non | 71,0 | 27,0 ± 0,0804 |
| 1-Hep/UPW | 44,5 | 26,4 ± 0,00750 |
| 1-Oct/UPW | 41,3 | 27,1 ± 0,00640 |
| 1-Non/UPW | 43,9 | 27,5 ± 0,0160 |

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

Es wird ersichtlich, dass die gesättigte wässrige Phase (Tabelle 4.2: UPW/NAPL) einen um etwa 40° geringeren Kontaktwinkel auf PTFE zeigt, als die ungesättigte wässrige Phase. Die mit Wasser gesättigten NAPLs (Tabelle 4.2: NAPL/UPW) zeigen hingegen im Vergleich zu den ungesättigten NAPLs kaum Änderung des Kontaktwinkels auf PTFE und weisen einen Wert von ca. 40° auf. Die tensiometrische Messung der Oberflächenspannungen unterstreicht dieses Ergebnis. Während das mit der jeweiligen NAPL gesättigte UPW einen signifikant niedrigeren Wert von $29,1 \text{ mN/m}$ aufweist, welcher dem der ungesättigten NAPL gleicht, zeigen die gesättigten NAPLs im Vergleich zu den ungesättigten NAPLs keinerlei Änderung der Oberflächenspannung und weisen einen Wert von ca. 27 mN/m auf. Es lässt sich im Zuge dessen festhalten, dass der Kontaktwinkel und damit auch die Oberflächenspannung der gesättigten Phasen durchwegs von der NAPL bestimmt werden. Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen die generierten Schattenbilder, auf Basis derer die Berechnung der Kontaktwinkel erfolgte.

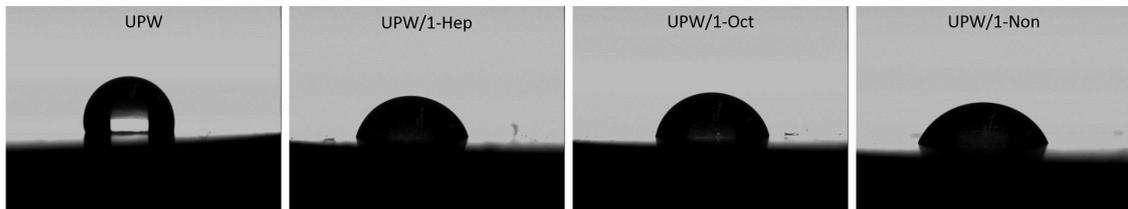


Abbildung 4.4: Vergleich der Schattenbilder der Kontaktwinkelmessung eines ungesättigten Wassertropfens (UPW) und eines mit NAPL gesättigten Wassertropfens (UPW/NAPL) auf einer PTFE-Oberfläche

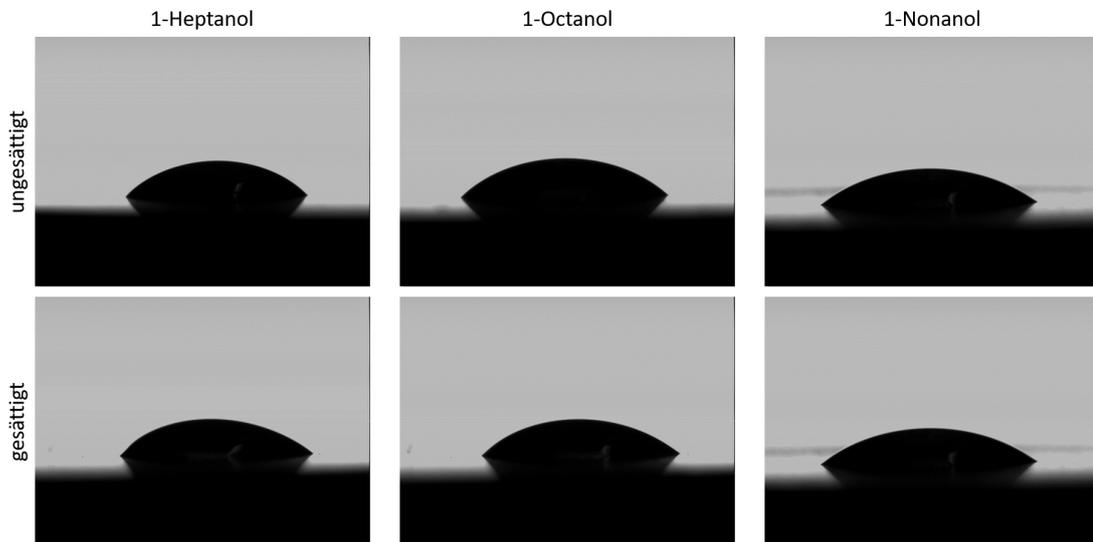


Abbildung 4.5: Vergleich der Schattenbilder der Kontaktwinkelmessung der ungesättigten und mit Wasser gesättigten NAPL Tropfen auf einer PTFE-Oberfläche

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

Des Weiteren wird mittels Tropfenkonturanalyse die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase nach erstem Kontakt mit den NAPLs 1-Heptanol, 1-Octanol und 1-Nonanol infolge der Ausbildung der Grenzfläche gemessen. Hierfür kommt das in Abbildung 3.10 dargestellte PTFE-Modell mit zylindrischem Wasserreservoir zum Einsatz. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 gelistet.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung

| | UPW/1-Heptanol | UPW/1-Octanol | UPW/1-Nonanol |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Zeit, min | Kontaktwinkel, ° | Kontaktwinkel, ° | Kontaktwinkel, ° |
| UPW (initial) | 186,3 | 187,1 | 186,2 |
| Start | 154,7 | 155,3 | 154,7 |
| 10 | 154,3 | 153,3 | 152,6 |
| 20 | 153,0 | 152,7 | 151,3 |
| 30 | 152,7 | 152,0 | 150,2 |
| 40 | 152,0 | 151,3 | 149,8 |
| 50 | 152,0 | 150,7 | 148,1 |
| 60 | 151,7 | 150,3 | 148,6 |
| UPW (gesättigt) | 152,9 | 152,3 | 151,3 |

Aus den in Tabelle 4.3 dargestellten Werten geht hervor, dass es infolge der Zugabe der NAPL zu einer sprunghaften Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase von etwa 186° auf etwa 150° kommt. Im Zeitraum von 60 min zeigt dieser dann keine signifikante Änderung mehr. Der Kontaktwinkel der wässrigen Phase direkt nach Zugabe der NAPL (Tabelle 4.3: Start) ist dabei nahezu identisch zum Kontaktwinkel der gesättigten wässrigen Phase (Tabelle 4.3: UPW (gesättigt)). Des Weiteren fällt auf, dass der Kontaktwinkel der wässrigen Phase im zylindrischen Reservoir (Tabelle 4.3: 186°) deutlich größer ist, als der Kontaktwinkel auf einem flachen PTFE-Substrat (Tabelle 4.2: $108,8^\circ$). Dies ist darauf zurückzuführen, dass es im zylindrischen Reservoir zu einer Art *pinning* des Wassertropfens kommt (Kapitel 2.1.4). Der Kontaktwinkel β des gepinnten Flüssigkeitstropfens übersteigt infolge dessen den Gleichgewichtskontaktwinkel $\theta_0 = 108,8^\circ$, da sich β , wie eingangs dargestellt, aus der Summe des gemessenen Kontaktwinkels θ und des Keilwinkels $\alpha = 90^\circ$ des Reservoirs ergibt. Gleichung 2.11 zufolge kann der gepinnte Wassertropfen Kontaktwinkel zwischen $108,8^\circ - 198,8^\circ$ einnehmen und damit den Gleichgewichtskontaktwinkel deutlich übersteigen. Für den ungesättigten Wassertropfen gilt demnach folgender Zusammenhang:

$$108,8^\circ < 96,3^\circ + 90^\circ < 180^\circ - 90^\circ + 108,8^\circ$$

$$108,8^\circ < 186,3^\circ < 198,8^\circ$$

Darüber hinaus war es im Rahmen der Tropfenkonturanalyse möglich, ein Video der 1-Octanol Zugabe und damit der Ausbildung der Grenzfläche zu generieren. Die Änderung des Kontaktwinkels infolge der Zugabe der NAPL, sowie die zugehörige Zeitserie ist nachfolgend gezeigt.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

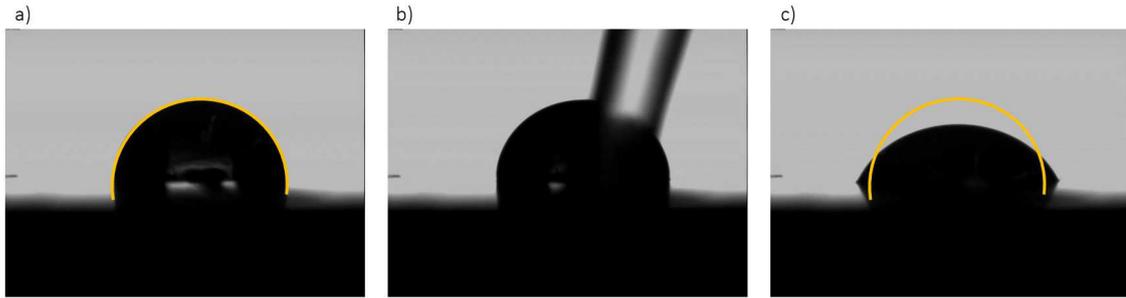


Abbildung 4.6: Veranschaulichung der Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Zugabe. Die gelbe Hilfslinie deutet die initiale Kontur des reinen Wassertropfens an. a) Schattenbild des reinen Wassertropfens b) 1-Octanol Zugabe c) Schattenbild des Kontaktwinkels des Wassers im 1-Octanol/Wasser System

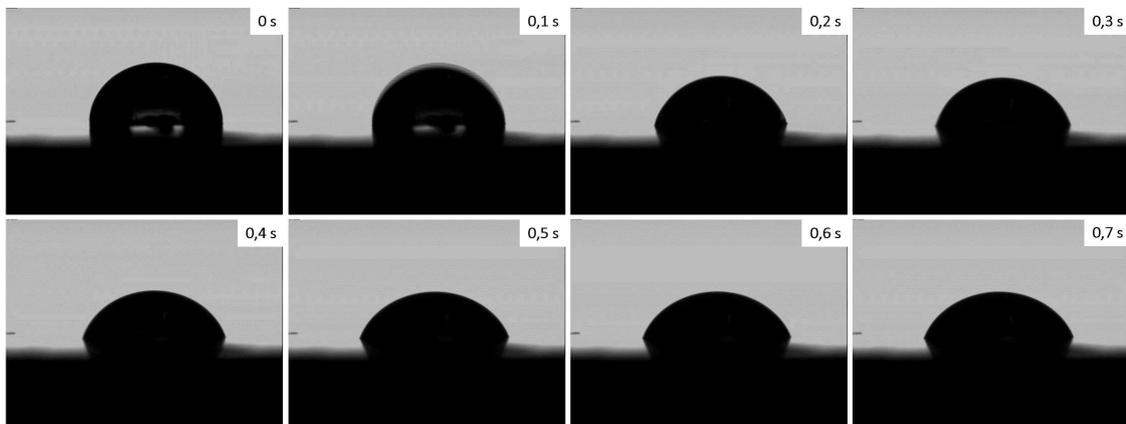


Abbildung 4.7: Zeitserie der generierten Aufnahmen der Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Zugabe

Abbildung 4.6 und 4.7 visualisieren die in Tabelle 4.3 dargestellte sprunghafte Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase infolge der NAPL-Zugabe. Es ist anhand der in Abbildung 4.6 gelb dargestellten Kontur des reinen Wassertropfens deutlich zu erkennen, dass der Kontaktwinkel schlagartig abnimmt und der gepinnte Tropfen das zylindrische Wasserreservoir verlässt. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Gleichung 2.11. Im Falle des mit NAPL gesättigten Wassertropfens gilt demnach folgender Zusammenhang, der das Übertreten des Tropfens erklärt:

$$70^\circ < 152^\circ < 160^\circ$$

Neben den Aufnahmen der NAPL-Zugabe im Modell mit zylindrischem Wasserreservoir, wurden auch Aufnahmen im Modell mit quadratischem Reservoir generiert. Die zugehörige Bilderserie ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

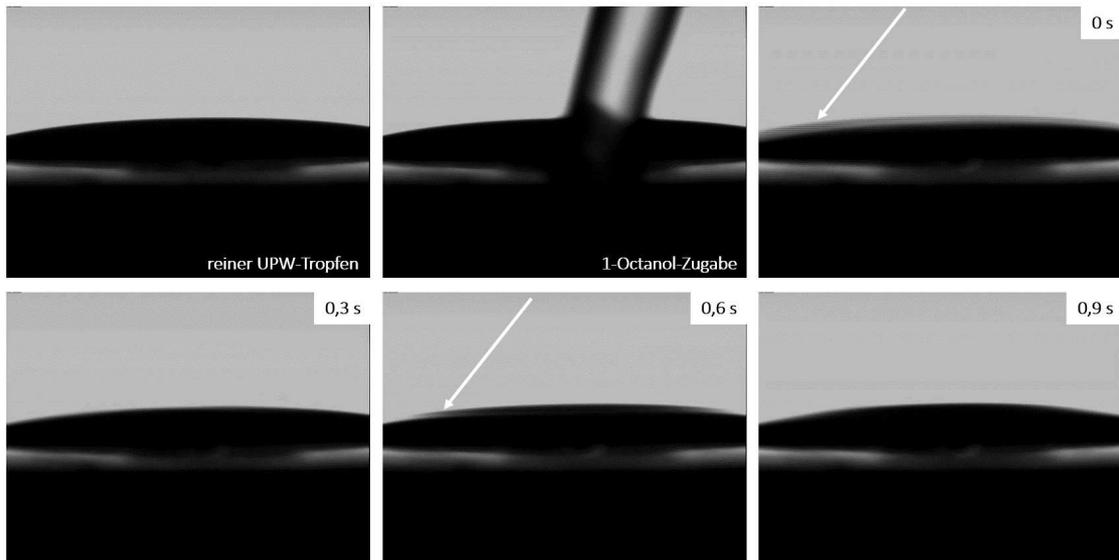


Abbildung 4.8: Zeitserie der Bewegung der Wasseroberfläche infolge der 1-Octanol Zugabe im Mikromodell mit quadratischem Reservoir

Der Bilderserie ist zu entnehmen, dass infolge der NAPL-Zugabe eine Bewegung der Wasseroberfläche zu verzeichnen ist. Die Pfeile in Abbildung 4.8 deuten diese Bewegung der Oberfläche an.

4.1.3 Benetzung der Mikrochips

Neben der dreidimensionalen Visualisierung der Topologie des PTFE-Chips ermöglicht die Lasermikroskopie die dreidimensionale Darstellung der Oberflächenkrümmung der wässrigen Phase im PTFE- und PMMA-Modell und liefert somit Informationen bezüglich der Benetzung der Wasserreservoirs im jeweiligen Chip. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 4.9 und 4.10 zu entnehmen.

Abbildung 4.9 zeigt einen Vergleich der Oberflächenkontur der wässrigen Phase im PTFE- und PMMA-Modell und verdeutlicht, inwieweit sich die Benetzungseigenschaften des verarbeiteten Polymers auf die Form der Wasseroberfläche auswirken. Während die Seitenansicht der wässrigen Phase im nichtbenetzbaren PTFE-Modell eine konvexe Oberflächenkrümmung aufzeigt, ist der Aufnahme im benetzbaren PMMA-Chip eine nach innen gerichtete, konkave Wölbung zu entnehmen. In Abbildung 4.10 ist die Oberflächenkontur der beiden angrenzenden Phasen 1-Octanol/Wasser im PTFE-Modell dargestellt. Während die reine wässrige Phase ihre charakteristische konvexe Oberflächenkrümmung zeigt, ist nach Zugabe des 1-Octanols optisch keine Differenzierung der beiden Phasen mehr möglich.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

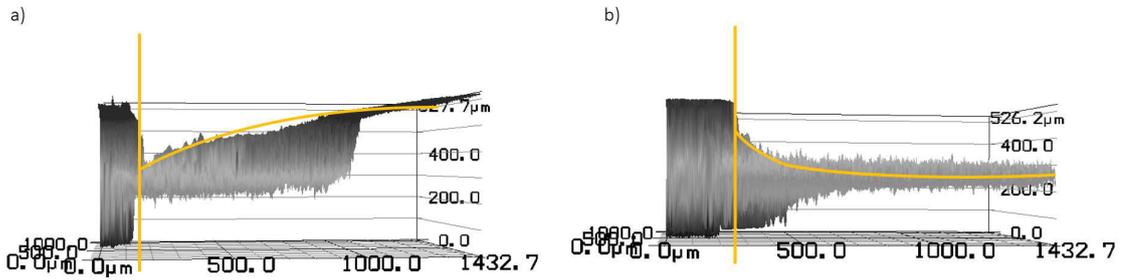


Abbildung 4.9: Querschnitt der wässrigen Phase im a) PTFE-Mikrochip und b) PMMA-Mikrochip. Die gelben Hilfslinien deuten die Abgrenzung des Wasserreservoirs, sowie die Oberflächenkontur der wässrigen Phase an.

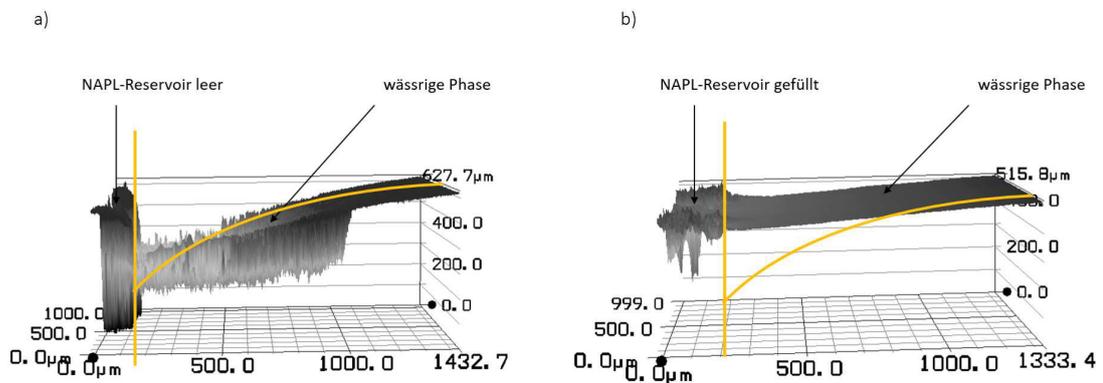


Abbildung 4.10: Querschnitt a) des mit Wasser gefüllten PTFE-Mikrochips und b) des mit 1-Octanol und Wasser gefüllten PTFE-Mikrochips. Die gelben Hilfslinien deuten die Abgrenzung des Wasserreservoirs, sowie die Änderung der Oberflächenkontur der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Zugabe an.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

Des Weiteren ist in Abbildung 4.11 eine Bilderserie der mikroskopischen Aufnahme der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche im PTFE-Mikrochip gezeigt, welche ebenfalls die konvexe Krümmung der Grenzfläche zeigt. Die gelb-gepunkteten Hilfslinien sollen dabei den Bereich der Grenzflächenkrümmung hervorheben.

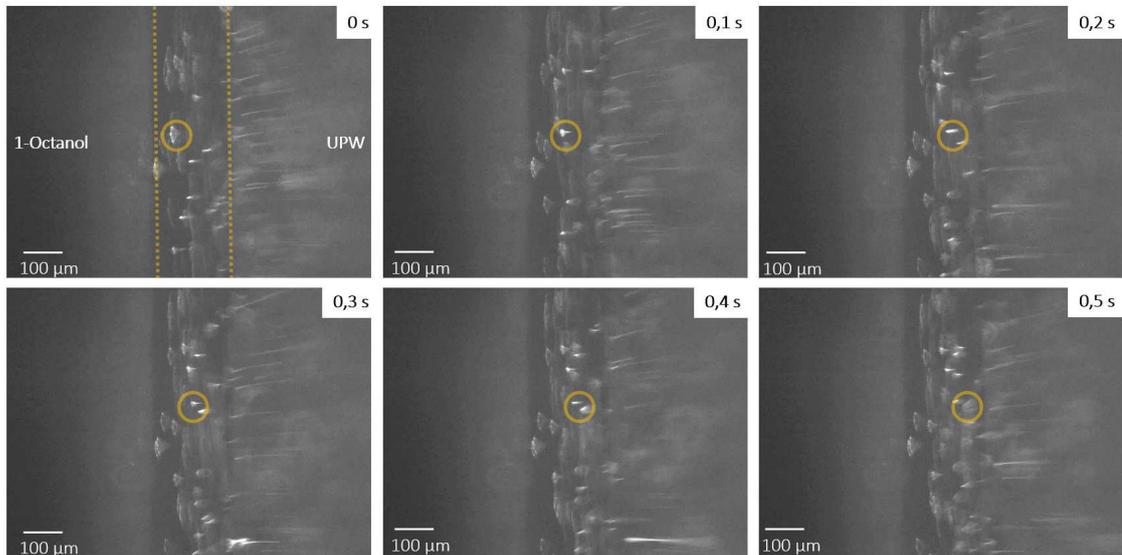


Abbildung 4.11: Veranschaulichung der Grenzflächenkrümmung im PTFE-Mikrochip

4.1.4 Variation der Lichtquelle

Um zu bestimmen, inwieweit die von der Lichtquelle des verwendeten Fluoreszenzmikroskops ausgehende Wärmestrahlung Einfluss auf die Ausbildung der konvektiven Strömung an der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche nimmt, wurde die Quecksilberlampe des Mikroskops durch eine extern angebrachte LED-Lampe mit gleicher Anregungswellenlänge ersetzt. Die LED-Lampe wurde dabei lediglich zur Aufnahme der Videos angestellt und war während der verbleibenden Zeit aus. Das Experiment wurde im abgedeckten PTFE-Mikrochip mit 1-Octanol als NAPL durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt den Vergleich der Ergebnisse dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit der verwendeten Lichtquelle.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

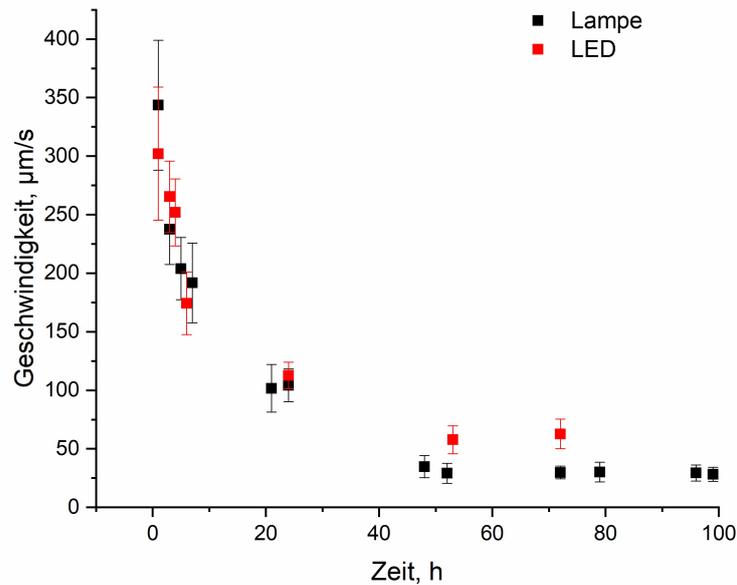


Abbildung 4.12: Vergleich der Konvektionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Lichtquelle

Abbildung 4.12 zeigt, dass durch Änderung der Lichtquelle kein signifikanter Unterschied in der Geschwindigkeit der Konvektionsströmung verzeichnet werden kann. Die Quecksilberlampe und die von ihr ausgehende Wärmestrahlung haben demnach keinen Einfluss auf die Ausbildung, sowie die Geschwindigkeit der beobachteten Grenzflächenkonvektion.

4.1.5 IR-Thermographische Aufnahmen

Mithilfe einer IR-Kamera gelang es Temperaturänderungen entlang der Wasseroberfläche infolge von Verdunstung zu visualisieren. Außerdem konnte die Temperaturverteilung zwischen den Phasen Wasser und PCE während des Heizvorgangs, unter Verwendung einer ultradünnen Polyimid-Heizfolie, dargestellt werden. Die Ergebnisse der thermographischen Aufnahmen sind Abbildung 4.13 und 4.14 zu entnehmen.

Abbildung 4.13 zeigt die Aufnahmen des nicht abgedeckten, gefüllten Wasserreservoirs im PTFE-Chip in definierten Zeitabständen. Es wird ersichtlich, dass die Temperatur der Wasseroberfläche mit der Zeit abnimmt und sich infolge der Verdunstung ein Temperaturgradient ausbildet. Abbildung 4.14 veranschaulicht die Temperaturverteilung infolge des Aufheizens des NAPL-Reservoirs (links), sowie des gesamten Modells (rechts). Es wird deutlich, dass das Wasserreservoir durch alleiniges Aufheizen des NAPL-Reservoirs keiner signifikanten Temperaturänderung ausgesetzt ist, während durch Beheizen des gesamten Modells eine homogene Temperaturverteilung verzeichnet werden kann.

4.1 Vorversuche und begleitende Charakterisierungen

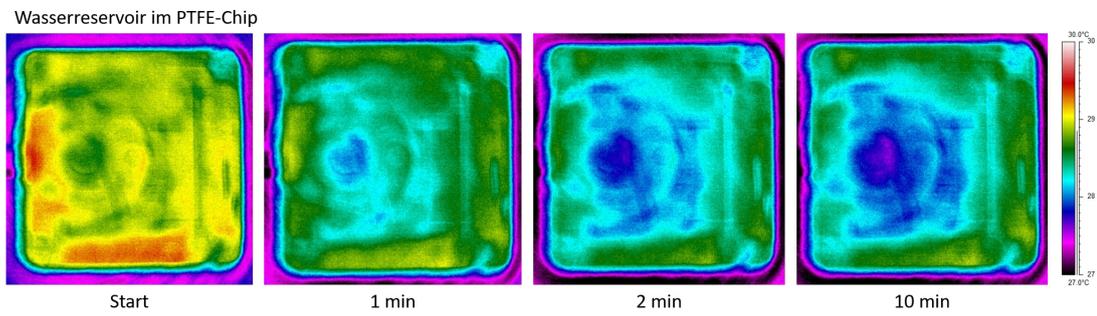


Abbildung 4.13: IR-thermographische Darstellung der Temperaturänderung entlang der Wasseroberfläche infolge der Verdunstung der wässrigen Phase

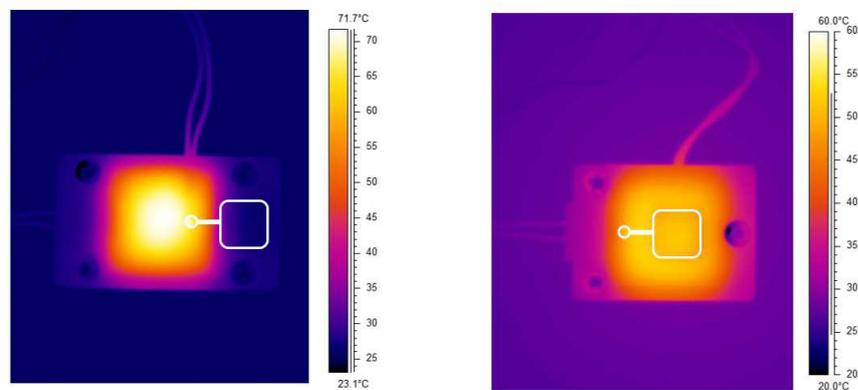


Abbildung 4.14: IR-thermographische Darstellung der Temperaturverteilung in den PTFE-Modellen mit integrierter Heizfolie

4.2 Standardsystem: 1-Octanol/Wasser/Luft

Im Folgenden soll zunächst das Standardsystem, das den nachfolgenden Parametervariationen als Referenz dient, betrachtet werden. Abbildung 4.15 und 4.16 veranschaulichen die beobachtete Strömungsbewegung eines hydrophilen Tracerpartikels entlang der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche sowohl auf graphische Art, als auch auf Basis der berechneten Geschwindigkeits- und Radiuswerte und zeigen so die Bewegungsrichtung der konvektiven Strömung in der wässrigen Phase des Standardsystems auf.

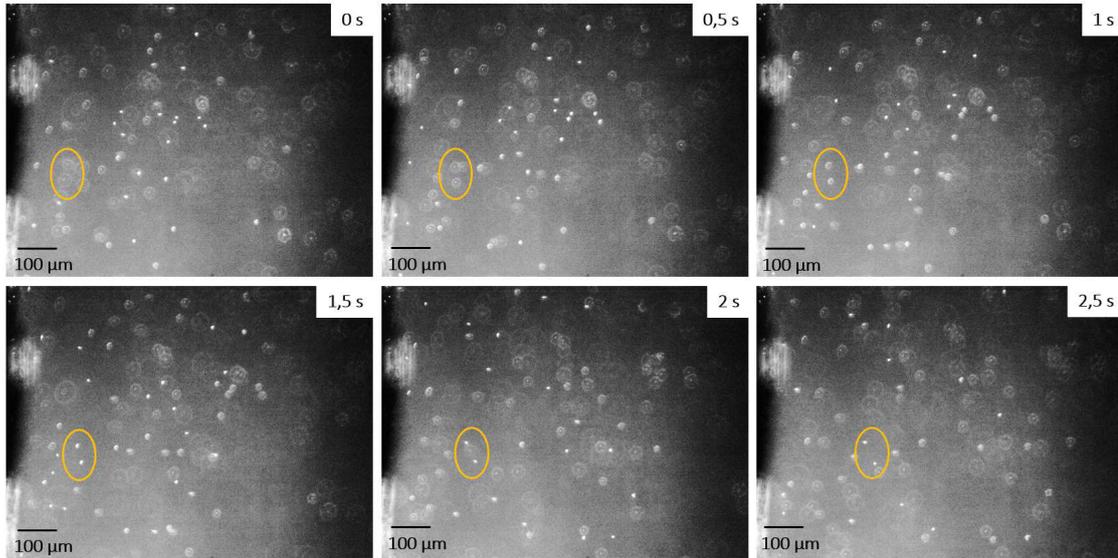


Abbildung 4.15: Zeitserie der Aufwärtsbewegung zweier Fluoreszenzpartikel entlang der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche

Abbildung 4.15 ist zu entnehmen, dass die Partikel an der Grenzfläche aufsteigen, sich von der Grenzfläche weg in das Innere der Volumenphase bewegen und dabei eine Strömungsbewegung in Form einer an der Grenzfläche aufsteigenden Rollzelle ausbilden. Abbildung 4.16, welche die berechnete Geschwindigkeit, sowie den Radius eines einzelnen Partikels in Abhängigkeit seiner x-Position nach erstem Auftreten in der xy-Fokusebene zeigt, stützt das Ergebnis der aufsteigenden Konvektion entlang der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche. Während der Aufwärtsbewegung des Partikels in z-Richtung nimmt dessen Radius ab, während dessen Geschwindigkeit zunimmt. Die Zunahme der Geschwindigkeit liegt darin begründet, dass die Trajektorienanalyse lediglich in der xy-Fokusebene erfolgt und die Bewegung in z-Richtung daher nur anhand der Änderung des Partikelradius detektiert werden kann.

Abbildung 4.17 hingegen zeigt die Strömungsbewegung hydrophober Tracerpartikel in der 1-Octanol Phase. Es wird ersichtlich, dass sich die Melaminharzpartikel in Richtung der Grenzfläche bewegen.

4.2 Standardsystem: 1-Octanol/Wasser/Luft

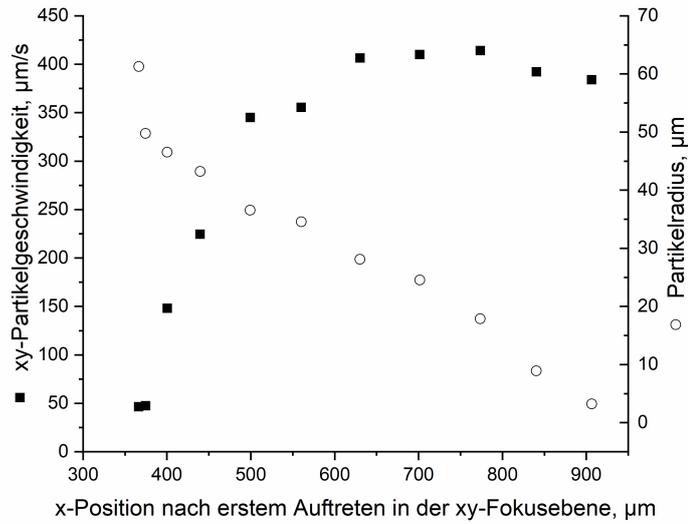


Abbildung 4.16: Vergleich der xy-Geschwindigkeit und des Radius eines einzelnen hydrophilen Fluoreszenzpartikels in der wässrigen Phase in Abhängigkeit der zurückgelegten Strecke (dx) im Standardsystem nach 1 h

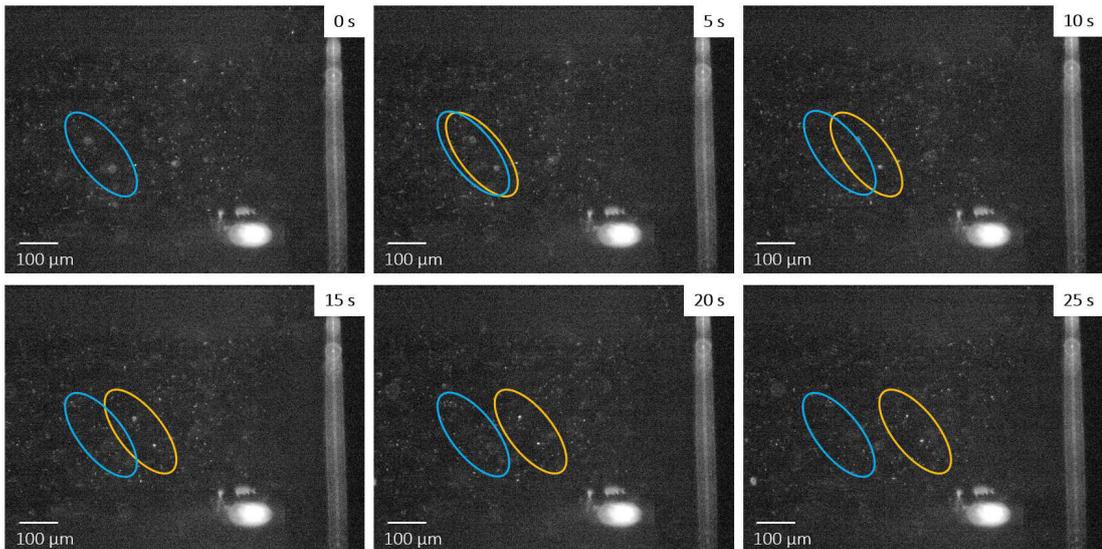


Abbildung 4.17: Veranschaulichung der Partikelbewegung in der NAPL 1-Octanol durch Einsatz hydrophober Melaminharzpartikel im Standardsystem. In blau ist die initiale Position ($t=0s$) der betrachteten Partikel dargestellt, in gelb deren Position zum angegebenen Zeitpunkt.

4.2 Standardsystem: 1-Octanol/Wasser/Luft

In Abbildung 4.18 ist die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit der konvektiven Rollzelle entlang der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche gezeigt, die als Referenz aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Variationen dient. Um das zeitliche Abklingen der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion zu charakterisieren und den Einfluss einzelner physikalisch-chemischer Stoffparameter zu quantifizieren, werden die Daten der mikrofluidischen Experimente an eine Exponentialfunktion 1. Ordnung angepasst, welche die Bestimmung der Zeitkonstante τ_1 , sowie der Anfangs- und Endgeschwindigkeit erlaubt (v_{0_1} , v_∞). Die zugehörige Funktionsgleichung ist nachfolgend dargestellt. Die Parameter der Fitfunktion des Standardsystems sind in Tabelle 4.4 gelistet.

$$v(t) = v_{0_1} \cdot e^{(-t/\tau_1)} + v_\infty \quad (4.1)$$

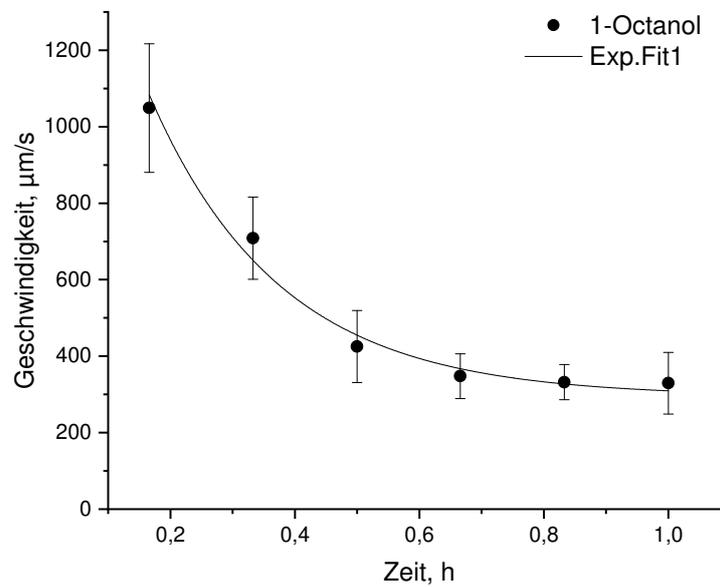


Abbildung 4.18: Ergebnis des Standardsystems

Tabelle 4.4: Parameter der exponentiellen Datenanpassung des Standardsystems

| | v_{0_1} , $\mu\text{m/s}$ | τ_1 , 1/h | v_∞ , $\mu\text{m/s}$ |
|-----------|-----------------------------|------------------|------------------------------|
| 1-Octanol | 1740 ± 332 | $0,21 \pm 0,039$ | $295 \pm 29,7$ |

Die Grenzflächenkonvektion im Standardsystem zeigt nach 10 min eine Geschwindigkeit von $1050 \mu\text{m/s}$ und sinkt in den darauffolgenden 50 min um 67,7% auf $339 \mu\text{m/s}$. Die Zeitkonstante des Geschwindigkeitsverlaufs beträgt $0,21 \text{ 1/h}$.

4.3 Langzeitexperiment

Das Langzeitexperiment soll Aufschluss über die Dynamik der Grenzflächenkonvektion liefern. Hierfür wurden im Zeitrahmen von 99 h Videos des ablaufenden Grenzflächenprozesses aufgenommen. Das Langzeitexperiment wurde mit 1-Octanol und Wasser im PTFE-Mikrochip durchgeführt, welcher nach Versuchsbeginn mit einem Objektträger abgedeckt wurde. Die mittels Trajektorienanalyse errechneten Geschwindigkeitswerte der Grenzflächenkonvektion sind in Abbildung 4.19 gegen die Zeit aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stehen für die Datenanpassung an eine einphasige Exponentialfunktion (Exp.Fit1: rot), sowie eine zweiphasige Exponentialfunktion (Exp.Fit2: blau) 1. Ordnung. Die zugrundeliegende Funktionsgleichung ist nachfolgend dargestellt. Die zugehörigen Parameter sind Tabelle 4.5 zu entnehmen.

$$v(t) = v_{0_1} \cdot e^{(-t/\tau_1)} + v_{0_2} \cdot e^{(-t/\tau_2)} + v_{\infty} \quad (4.2)$$

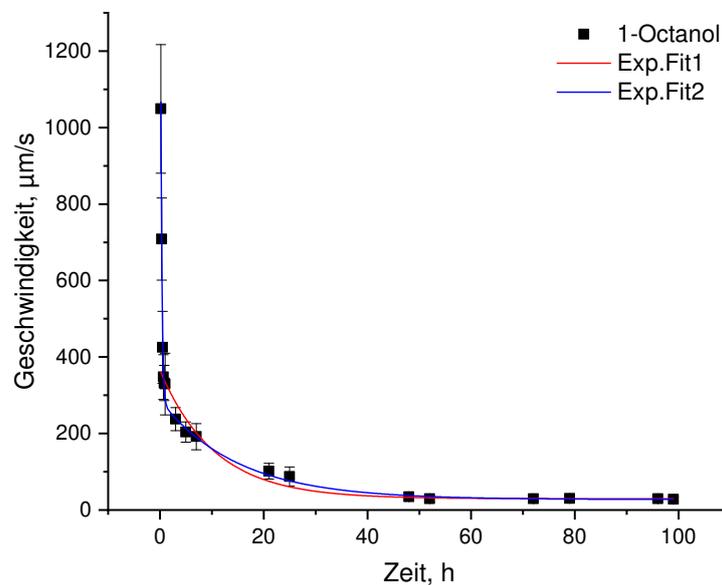


Abbildung 4.19: Annäherung der Daten des Langzeitexperimentes an eine einphasige und zweiphasige Exponentialfunktion 1. Ordnung

Tabelle 4.5: Parameter der Fitfunktionen des Langzeitexperimentes

| | v_{0_1} , $\mu\text{m/s}$ | τ_1 , 1/h | v_{0_2} , $\mu\text{m/s}$ | τ_2 , 1/h | v_{∞} , $\mu\text{m/s}$ |
|----------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------------|
| Exp.Fit1 | $336 \pm 42,7$ | $11 \pm 2,9$ | - | - | $29,5 \pm 4,81$ |
| Exp.Fit2 | 1600 ± 216 | $0,23 \pm 0,024$ | $260 \pm 12,0$ | $15 \pm 1,2$ | $27,3 \pm 1,52$ |

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

Dem zeitlichen Verlauf der Partikelgeschwindigkeit von 0–99 h im System 1-Octanol/Wasser ist eine 98,3 %-ige Abnahme der Geschwindigkeit von $1600 \mu\text{m/s}$ auf $27,3 \mu\text{m/s}$ mit der Zeit zu entnehmen. Während die Geschwindigkeit nach 10 min einen Wert von $1050 \mu\text{m/s}$ zeigt, sinkt diese im Laufe der ersten 48 h um 96,7% auf $34,8 \mu\text{m/s}$ und zeigt in den darauffolgenden 50 h kaum mehr Veränderung. Die Geschwindigkeit der Rollzellenkonvektion nimmt einen nahezu konstanten Wert von etwa $30 \mu\text{m/s}$ an.

Aus Abbildung 4.19 geht zudem hervor, dass sich die experimentellen Daten des Langzeitexperiments von 10 min–99 h nicht durchwegs an eine einphasige Exponentialfunktion anpassen lassen. Wendet man hingegen statt der einphasigen Exponentialfunktion die Funktion eines zweiphasigen exponentiellen Abfalls an, so ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Versuchsreihe generierten Daten. Die deutlich niedrigere Zeitkonstante τ_1 der ersten Phase der in blau dargestellten Fitfunktion deutet auf einen wesentlich steileren Abfall der Geschwindigkeit hin, als dies dem restlichen Verlauf des Graphen zu entnehmen ist. τ_2 der zweiten Phase des in blau dargestellten Fits zeigt hingegen eine Zeitkonstante, die in der Größenordnung der Zeitkonstante des einphasigen exponentiellen Fits liegt. Die Endgeschwindigkeiten v_∞ der beiden Fitfunktionen weisen einen nahezu identischen Wert auf.

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

Nachfolgend sollen die Ergebnisse der Versuchsreihen dargestellt werden, im Rahmen derer der Einfluss charakteristischer Stoffeigenschaften der nichtwässrigen Phase untersucht wurden. Je nach Stoffparameter wurden neben 1-Octanol weitere NAPL eingesetzt, die sich in Abhängigkeit dieses Stoffparameters deutlich von 1-Octanol unterscheiden. Als wässrige Phase diente durchwegs Reinstwasser (UPW), welches mit hydrophilen Fluoreszenzpartikeln (Tabelle 3.2) definierter Konzentration ($3,6 \cdot 10^9/\text{L}$) versetzt war. Alle zugehörigen Versuchsreihen wurden im PTFE-Mikrochip (Abbildung 3.3) durchgeführt, welcher nach Versuchsbeginn mit einem Objektträger abgedeckt wurde (geschlossenes 3-Phasen System). Zur Quantifizierung des Einflusses der einzelnen Stoffparameter erfolgt im Rahmen der nachfolgenden Versuchsreihen eine Datenanpassung an eine einphasige Exponentialfunktion 1. Ordnung (Gleichung 4.1). Die zugehörigen Fitparameter werden dabei immer im Vergleich mit den jeweiligen zu vergleichenden Stoffparametern der NAPL dargestellt und gelistet.

4.4.1 Löslichkeit

Zur Charakterisierung des Einflusses der Wasserlöslichkeit der NAPL auf die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion werden die aliphatischen, langkettigen Alkohole 1-Heptanol, 1-Octanol und 1-Nonanol eingesetzt, welche nahezu identische Werte für die Oberflächenspannung, die Dichte und den Dampfdruck aufweisen und sich lediglich in ihrem Diffusionskoeffizienten und der Wasserlöslichkeit unterscheiden. Die charakteristischen Stoffparameter sind Tabelle 4.6 zu entnehmen. Im Rahmen dieser Versuchsreihe werden zehnminütlich Videos über einen Zeitraum von 1 h aufgenommen. Die auf Basis der Trajektorienanalyse berechneten Geschwindigkeitswerte werden nachfolgend gegen die Zeit aufgetragen und miteinander verglichen.

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

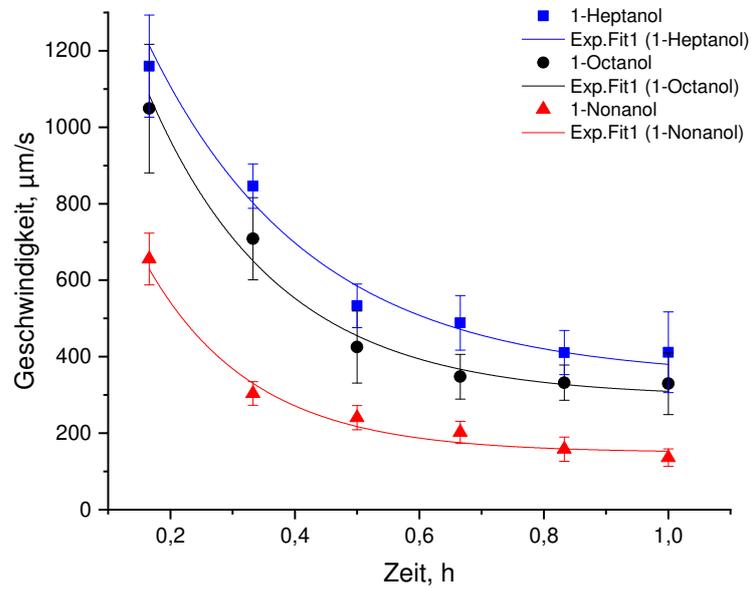


Abbildung 4.20: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in den Systemen 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser

Tabelle 4.6: Übersicht der Parameter der Fitfunktionen der Versuchsreihe zur Variation der Löslichkeit der NAPL und den zugehörigen physikalisch-chemischen Eigenschaften

| | 1-Heptanol | 1-Octanol | 1-Nonanol |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $v_0, \mu\text{m/s}$ | 1650 ± 332 | 1740 ± 332 | 1260 ± 368 |
| $\tau, 1/\text{h}$ | $0,26 \pm 0,068$ | $0,21 \pm 0,039$ | $0,17 \pm 0,038$ |
| $v_\infty, \mu\text{m/s}$ | $345 \pm 68,8$ | $295 \pm 29,7$ | $149 \pm 19,7$ |
| $L, \text{mol/L}$ | 0,0146 | 0,0038 | 0,0010 |
| $D, \text{m}^2/\text{s}$ | $0,718 \cdot 10^{-9}$ | $0,625 \cdot 10^{-9}$ | $0,667 \cdot 10^{-9}$ |
| $\sigma, \text{mN/m}$ | 26,5 | 27,6 | 28,5 |
| $\rho, \text{g/cm}^3$ | 0,822 | 0,824 | 0,827 |
| p, hPa | 0,5 | 0,03 | 0,017 |

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

Aus dem Vergleich der Partikelgeschwindigkeiten der drei Ansätze mit unterschiedlicher NAPL geht hervor, dass das System mit 1-Heptanol, welches den höchsten Wert für die Wasserlöslichkeit, sowie den höchsten Diffusionskoeffizienten zeigt, die höchsten Geschwindigkeitswerte über den gesamten Verlauf zeigt. 1-Nonanol mit geringerer Löslichkeit als 1-Octanol zeigt deutlich geringere Geschwindigkeitswerte über den gesamten Verlauf. Während die Geschwindigkeit im 1-Heptanol/Wasser System von $1650 \mu\text{m/s}$ um $79,1\%$ auf $345 \mu\text{m/s}$ absinkt, zeigt das 1-Octanol/Wasser System eine $83,1\%$ -ige und das 1-Nonanol/Wasser System eine $88,2\%$ -ige Geschwindigkeitsabnahme. Die Zeitkonstante τ des Geschwindigkeitsverlaufs nimmt dementsprechend mit zunehmender Wasserlöslichkeit und zunehmendem Diffusionskoeffizienten der drei NAPLs zu. Es lässt sich festhalten, dass die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion in der wässrigen Phase mit der Wasserlöslichkeit, sowie dem Diffusionskoeffizienten der angrenzenden NAPL steigt.

4.4.2 Molekülstruktur

Zur Charakterisierung des Einflusses der Molekülstruktur der NAPL wurden die Strukturisomere 2-Octanol und 1-Octanol eingesetzt und miteinander verglichen. Bei der Auswahl der Isomere wurde darauf geachtet, dass diese nahezu identische Werte der Oberflächenspannung, der Dichte und des Dampfdrucks aufweisen und daher die Untersuchung des reinen Einflusses der Molekülverzweigung auf die Grenzflächenkonvektion ermöglichen. Lediglich die Werte der Wasserlöslichkeit weisen Unterschiede auf (siehe Tabelle 4.7). Um den Einfluss dieses Parameters zu reduzieren und den Einfluss der Molekülstruktur zu unterstreichen, wurde neben den Konstitutionsisomeren des Octanols auch 3-Decanol eingesetzt, welches nahezu identische Löslichkeitswerte zu 1-Nonanol vorweist. Die Ergebnisse der Trajektorienanalyse des Systems mit 3-Decanol sollen daher mit den Ergebnissen aus der Versuchsreihe mit 1-Nonanol aus Kapitel 4.4.1 verglichen werden.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden über einen Zeitraum von 1 h zehnmütlich Videos aufgenommen. In den Abbildungen 4.21 und 4.22 sind die aus der Trajektorienanalyse stammenden Geschwindigkeitswerte der Grenzflächenkonvektion im System mit 2-Octanol und 3-Decanol gegen die Zeit und zusammen mit den Ergebnissen des jeweils zu vergleichenden Systems aufgetragen.

Tabelle 4.7: Übersicht der Parameter der Fitfunktionen der Versuchsreihe zur Variation der Molekülstruktur der NAPL und den zugehörigen physikalisch-chemischen Eigenschaften

| | 1-Octanol | 2-Octanol | 1-Nonanol | 3-Decanol |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $v_0, \mu\text{m/s}$ | 1740 ± 332 | $170 \pm 11,5$ | 1260 ± 368 | $69,3 \pm 2,47$ |
| $\tau, 1/\text{h}$ | $0,21 \pm 0,039$ | $0,47 \pm 0,077$ | $0,17 \pm 0,038$ | $0,42 \pm 0,062$ |
| $v_\infty, \mu\text{m/s}$ | $295 \pm 29,7$ | $13,2 \pm 6,73$ | $149 \pm 19,7$ | $19,9 \pm 2,68$ |
| L, mol/L | 0,0038 | 0,0076 | 0,0010 | 0,0008 |
| $\sigma, \text{mN/m}$ | 27,6 | 26,1 | 28,5 | 28,9 |
| $\rho, \text{g/cm}^3$ | 0,824 | 0,819 | 0,827 | 0,830 |
| p, hPa | 0,03 | 0,32 | 0,017 | 0,042 |

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

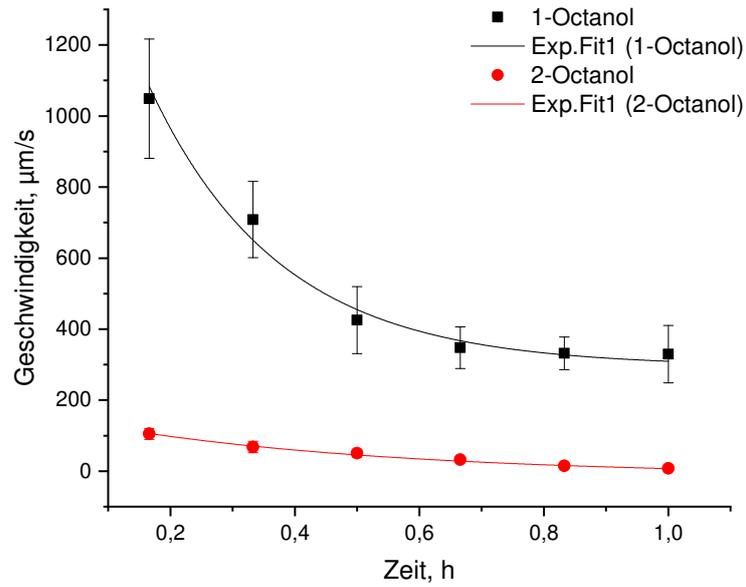


Abbildung 4.21: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in den Systemen 2-Octanol/Wasser und 1-Octanol/Wasser

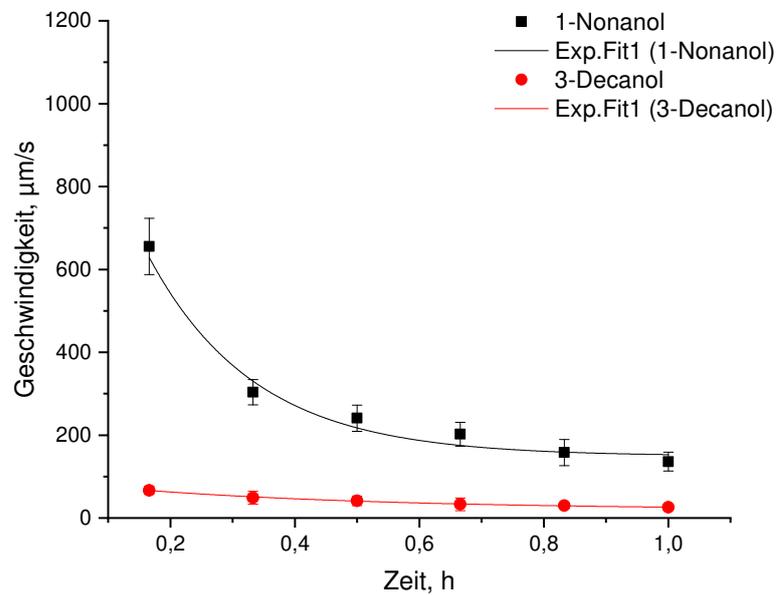


Abbildung 4.22: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in den Systemen 3-Decanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

Aus dem Vergleich der Partikelgeschwindigkeiten der unverzweigten und verzweigten NAPLs geht hervor, dass die Systeme mit verzweigten Alkoholen erheblich niedrigere Konvektionsgeschwindigkeiten aufweisen, als die Systeme mit aliphatischen Alkoholen. Trotz der höheren Löslichkeit des 2-Octanols, zeigt das zugehörige System eine langsamere Strömungsgeschwindigkeit als das System mit 1-Octanol. Die Anfangsgeschwindigkeit ist im 2-Octanol System um 90,2% geringer als im 1-Octanol System. Die Zeitkonstante ist im 2-Octanol System mit einem Wert von 0,471/h um mehr als doppelt so hoch als die Zeitkonstante des 1-Octanol Systems. Auch das System mit 3-Decanol, welches sich hinsichtlich der Wasserlöslichkeit nicht maßgeblich von 1-Nonanol unterscheidet, weist erheblich geringere Geschwindigkeitswerte auf. Die Anfangsgeschwindigkeit ist um 94,5% geringer als im 1-Nonanol System. Auch die Zeitkonstante ist im 3-Decanol System 2,5-mal höher als im 1-Nonanol System.

Neben verzweigten langkettigen Alkoholen, wurde auch das der Alkylkettenlänge von 1-Octanol entsprechende Alkan n-Octan als NAPL eingesetzt. In Abbildung 4.23 ist das Ergebnis in Form einer Bilderserie gezeigt. Abbildung 4.24 zeigt die zeitliche Änderung des Radius der drei ausgewählten Partikel. Es wird ersichtlich, dass im Rahmen des Experiments mit n-Octan keinerlei Strömungsbewegung entlang der n-Octan/Wasser Grenzfläche beobachtet werden kann.

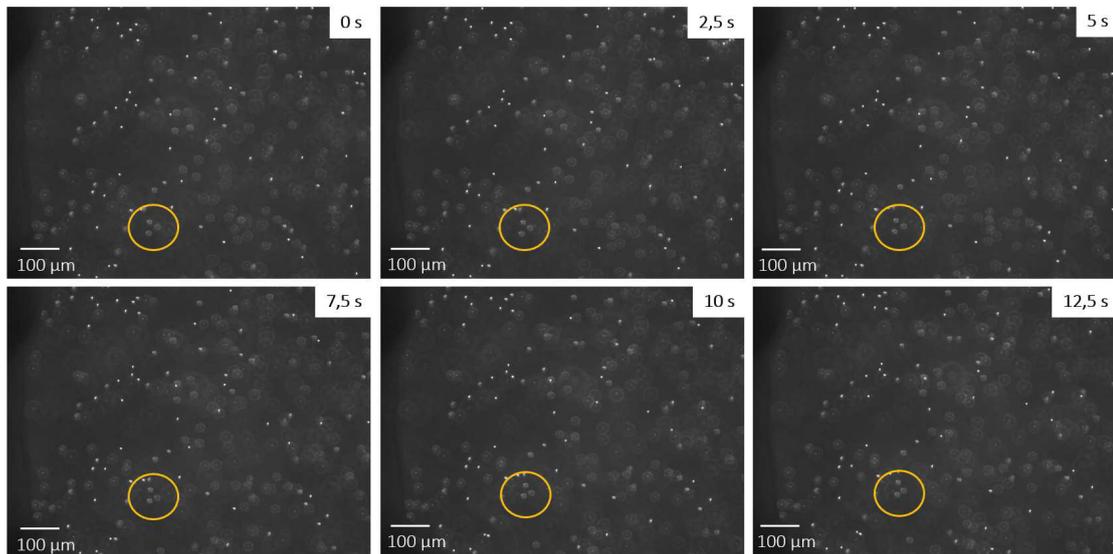


Abbildung 4.23: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit n-Octan und Wasser

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

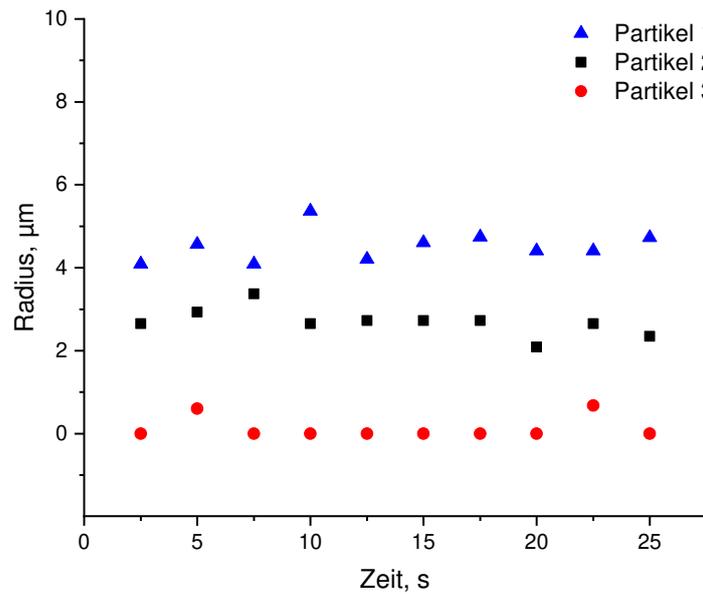


Abbildung 4.24: Zeitliche Änderung des Radius dreier Partikel im Rahmen des Experiments mit n-Octan und Wasser

4.4.3 Sättigung der Phasen

Das Experimente mit abgesättigter wässriger und nichtwässriger Phase soll Aufschluss liefern, inwieweit die Sättigung der Phasen den Einfluss des Lösungsprozesses minimiert. Hierfür wurden 1-Octanol und Wasser im Verhältnis 1:1 für 24 h in einem Überkopfschüttler abgesättigt, anschließend separiert und wie eingangs beschrieben in die jeweiligen Reservoirs des PTFE-Chips gegeben. Die Videoaufnahme erfolgte alle 10 min bis zu 1 h. Die Ergebnisse der Trajektorienanalyse sollen in Abbildung 4.25 mit den Ergebnissen des ungesättigten Standardsystems verglichen werden. Tabelle 4.8 listet die Geschwindigkeitswerte nach 10 min und 60 min in den beiden Systemen, sowie die Kontaktwinkel und Oberflächenspannungen der ungesättigten und gesättigten wässrigen Phase.

Die Ergebnisse zeigen, dass trotz Absättigung der Phasen eine gerichtete Strömung auftritt. Der Vergleich der beiden Systeme zeigt, dass die Geschwindigkeit der konvektiven Rollzelle im gesättigten System deutlich geringer ist als im ungesättigten System. Nach 10 min Laufzeit zeigt die Geschwindigkeit im gesättigten System einen um 96,8% niedrigeren Wert, nach 60 min einen um 90,6% niedrigeren Wert als im ungesättigten System. Des Weiteren fällt auf, dass die Geschwindigkeit im gesättigten System über 1 h hinweg einen nahezu konstanten Wert zeigt und nicht, wie es im ungesättigten System der Fall ist, exponentiell mit der Zeit abnimmt. Dementsprechend sind die Daten des gesättigten Systems nicht an eine exponentielle Geschwindigkeitsabnahme geknüpft, sondern zeigen innerhalb der ersten Stunde nahezu identische Werte und damit einen linearen Verlauf. Der Vergleich mit den zugehörigen Werten der Kontaktwinkel und Oberflächenspannung der ungesättigten und gesättigten wässrigen Phase zeigt, dass im Rahmen dieser Ver-

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

suchsreihe nicht nur deutlich geringere Geschwindigkeitswerte berechnet wurden, sondern auch eine deutliche Abnahme des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung infolge der Sättigung verzeichnet wurde.

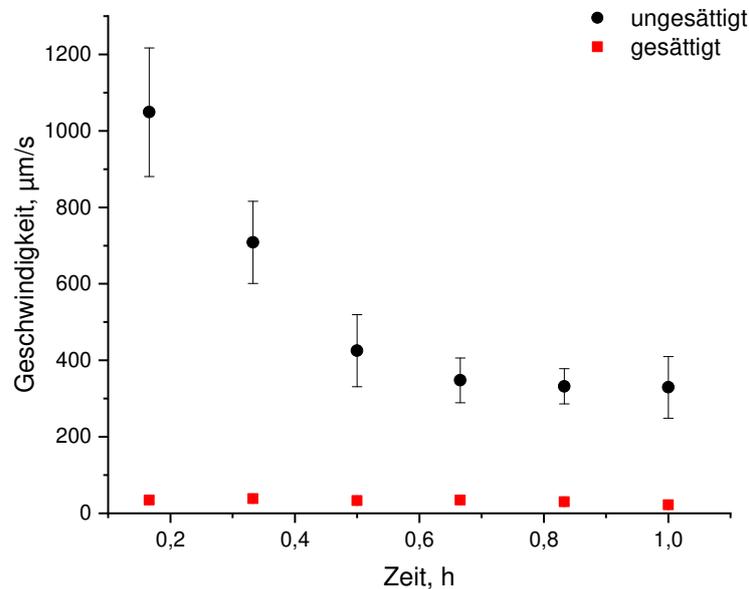


Abbildung 4.25: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit im ungesättigten und gesättigten 1-Octanol/Wasser System

Tabelle 4.8: Übersicht der Geschwindigkeiten nach 10 min und 60 min im ungesättigten und gesättigten System und der zugehörigen Kontaktwinkel auf PTFE und Oberflächenspannungen der ungesättigten und gesättigten wässrigen Phase

| | ungesättigtes System | gesättigtes System |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------|
| $v_{10 \text{ min}}, \mu\text{m/s}$ | 1050 ± 168 | $34,1 \pm 8,65$ |
| $v_{60 \text{ min}}, \mu\text{m/s}$ | $339 \pm 80,7$ | $31,8 \pm 3,07$ |
| Kontaktwinkel, ° | 108,8 | 70,5 |
| σ , mN/m | $72,5 \pm 0,00280$ | $28,7 \pm 0,00730$ |

4.4.4 Dichte

Im Fokus dieser Versuchsreihe steht die Fragestellung, welchen Einfluss die Dichte der NAPL auf die Strömungsrichtung der Grenzflächenkonvektion hat. Hierfür werden NAPLs gewählt, welche im Vergleich zu 1-Octanol eine höhere Dichte als Wasser aufweisen: 7-Bromo-1-heptanol, 8-Bromo-1-octanol, Chloroform und Perchloroethen.

Da im Fokus dieser Versuchsreihe die Richtung der Grenzflächenkonvektion und nicht deren Geschwindigkeit steht, erfolgt die Auswertung graphisch in Form von Bilderserien, welche die Bewegungsrichtung ausgewählter Partikel wiedergeben.

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

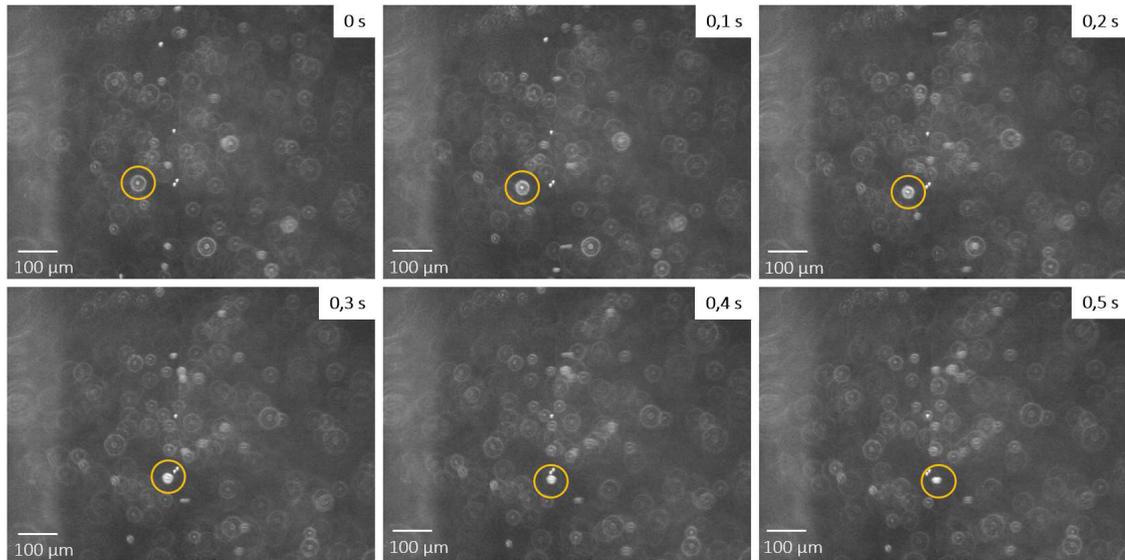


Abbildung 4.26: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit 7-Bromoheptanol und Wasser

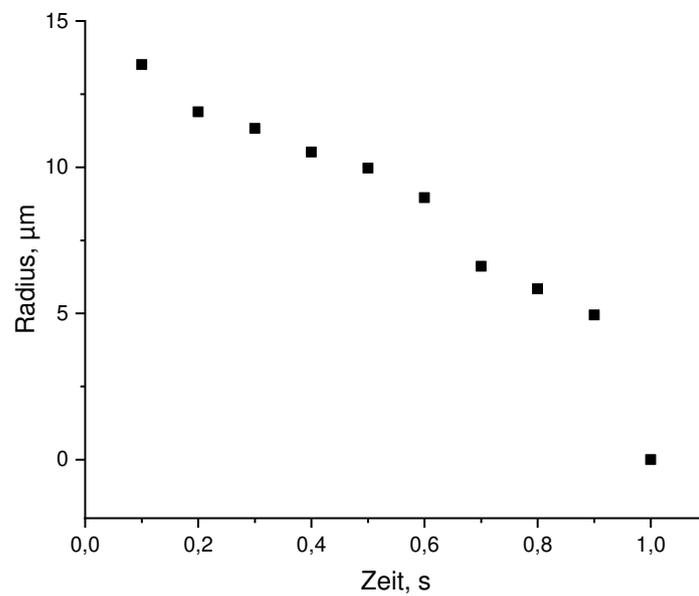


Abbildung 4.27: Zeitliche Änderung des Radius eines Partikels im Rahmen des Experiments mit 7-Bromoheptanol und Wasser im PTFE-Mikrochip

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

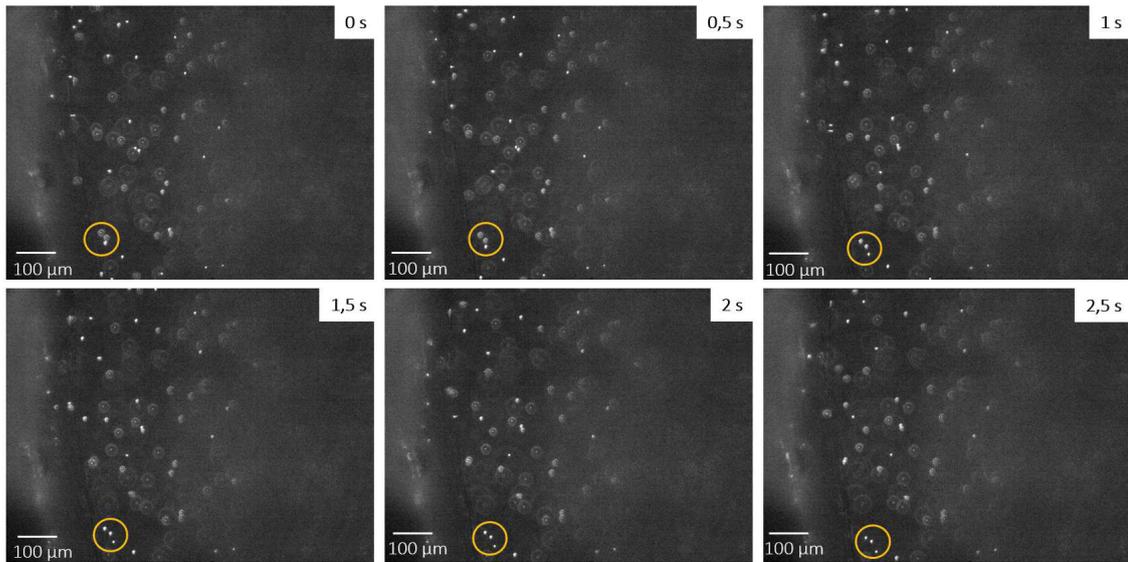


Abbildung 4.28: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit 8-Bromooctanol und Wasser

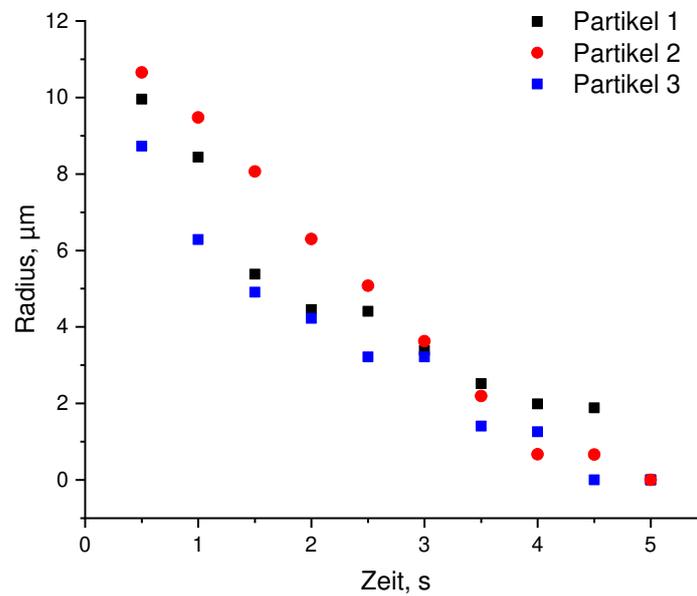


Abbildung 4.29: Zeitliche Änderung des Radius dreier Partikel im Rahmen des Experiments mit 8-Bromooctanol und Wasser

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

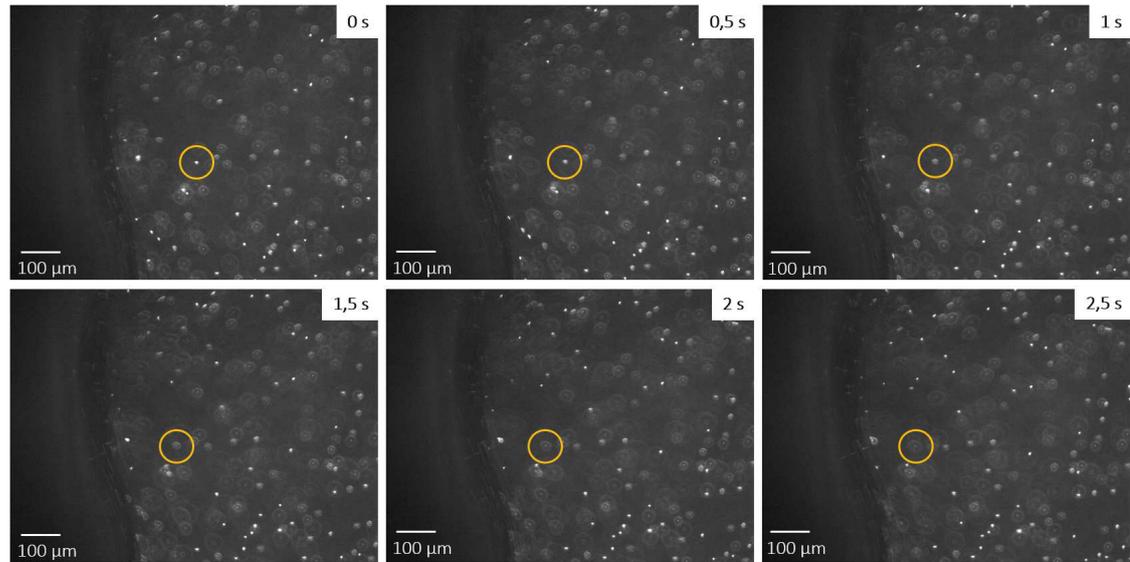


Abbildung 4.30: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit Chloroform und Wasser

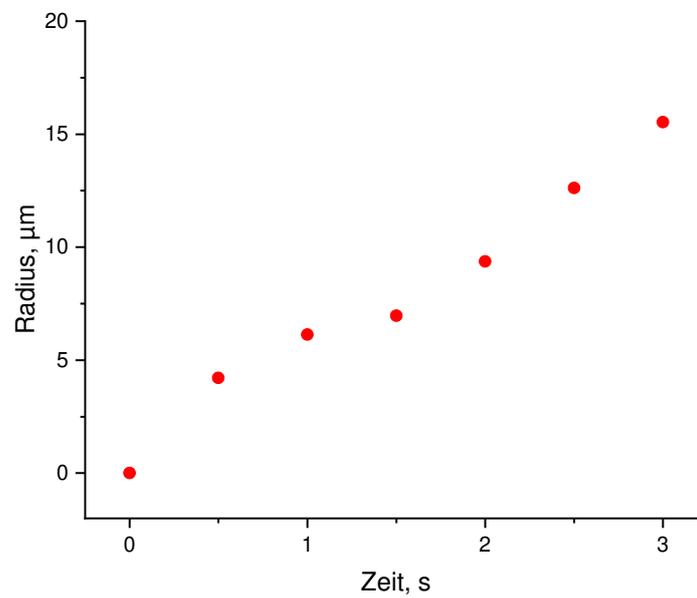


Abbildung 4.31: Zeitliche Änderung des Radius eines Partikels im Rahmen des Experiments mit Chloroform und Wasser

4.4 Variation der nichtwässrigen Phase

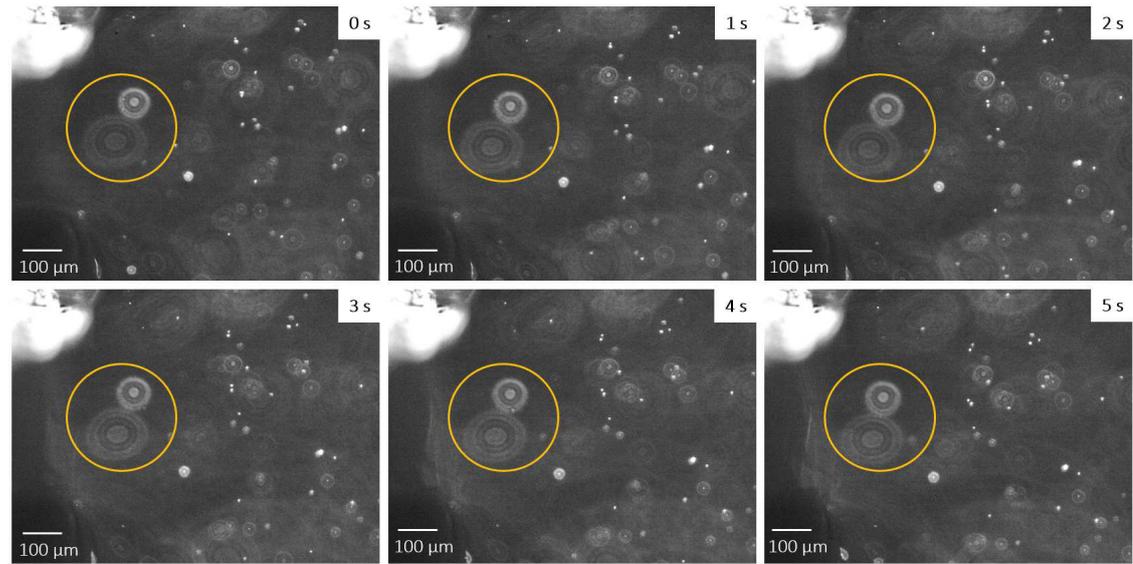


Abbildung 4.32: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experimentes mit Perchlorethen und Wasser

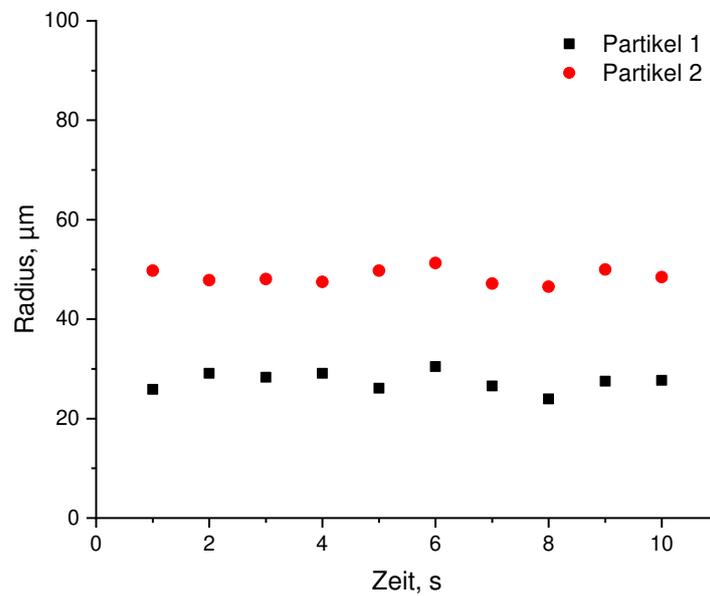


Abbildung 4.33: Zeitliche Änderung des Radius zweier Partikel im Rahmen des Experimentes mit Perchlorethen und Wasser

4.5 Variation der Mikromodellmatrix

Den vorangegangenen Darstellungen der Ergebnisse (Abbildung 4.26 - 4.33) ist zu entnehmen, dass die ausgewählten NAPLs trotz ihrer Gemeinsamkeit unterschiedliche Auswirkungen auf die Bewegungsrichtung der grenzflächennahen Konvektion zeigen. In Tabelle 4.9 sind die Charakteristika der eingesetzten NAPLs, sowie die beobachtete Bewegungsrichtung in den jeweiligen Experimenten zur Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Charakteristika der Versuchreihen zur Variation der Dichte der NAPL

| NAPL | Dichte, g/cm ³ | Bewegungsrichtung (z-Ebene) |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------|
| 7-Bromoheptanol | 1,27 | Aufwärtsbewegung |
| 8-Bromooctanol | 1,20 | Aufwärtsbewegung |
| Chloroform | 1,48 | Abwärtsbewegung |
| Perchlorethen | 1,62 | keine Bewegung |

Während dem Experiment mit PCE keinerlei Strömungsbewegung zu entnehmen ist, weisen die Versuche mit 7-Bromoheptanol und 8-Bromooctanol eine Aufwärtsbewegung entlang der Grenzfläche auf, wie sie auch im Experiment mit 1-Octanol beobachtet wurde (Kapitel 4.3). Das System mit Chloroform zeigt hingegen eine Abwärtsbewegung entlang der Grenzfläche.

4.5 Variation der Mikromodellmatrix

Die Wahl unterschiedlicher Polymere bei der Herstellung der Mikrochips ermöglicht die Charakterisierung des Einflusses der Benetzbarkeit der verarbeiteten Polymere auf die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion. Hierfür wurden die Polymere Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polymethylmethacrylat (PMMA) gewählt, welche sich deutlich in ihren Benetzungseigenschaften hinsichtlich Wasser unterscheiden. Es erfolgte eine einmalige Bestimmung der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion nach 60 min mittels manueller Trajektorienanalyse. Die Ergebnisse der beiden Experimente werden in Form eines Histogramms dargestellt, in welchem die Anzahl der Partikel N gegen die getrackte Geschwindigkeit dieser Partikel im PTFE- und PMMA-Modell nach 60 min aufgetragen ist (Abbildung 4.34). Tabelle 4.10 listet die Mittelwerte und Standardabweichungen der Geschwindigkeitsverteilungen im PTFE- und PMMA-Modell, sowie die zugehörigen Kontaktwinkel.

Tabelle 4.10: Vergleich der Mittelwerte (\bar{v}) und Standardabweichungen ($\pm\sigma$) der Geschwindigkeitsverteilung der Experimente im PTFE- und PMMA-Modell und der zugehörigen Kontaktwinkel (θ) der ungesättigten wässrigen Phase

| | \bar{v} , $\mu\text{m/s}$ | $\pm\sigma$, $\mu\text{m/s}$ | θ_{UPW} , $^\circ$ |
|------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| PTFE | 339 | 106 | 108,8 |
| PMMA | 86,5 | 33,0 | 63,4 |

4.6 Variation des Luftanteils im System

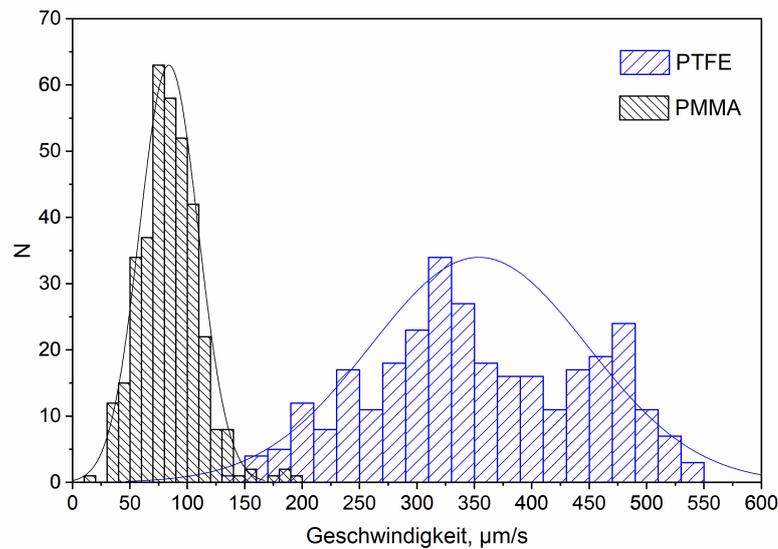


Abbildung 4.34: Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung der Konvektion im PTFE- und PMMA-Mikrochip nach 1 h

Aus Abbildung 4.34 geht hervor, dass die Partikel und damit die Grenzflächenkonvektion im PTFE-Modell erheblich höhere Geschwindigkeiten vorweisen, als im PMMA-Modell. Während im PTFE-Modell Geschwindigkeiten von $339 \mu\text{m/s}$ verzeichnet werden, weist die Konvektion im PMMA-Modell hingegen um $74,5\%$ niedrigere Geschwindigkeiten von $86,5 \mu\text{m/s}$ auf. Die schmalere Geschwindigkeitsverteilung des PMMA-Experiments ist damit zu erklären, dass niedrige Partikelgeschwindigkeiten das manuelle Tracking erleichtern.

4.6 Variation des Luftanteils im System

Im Rahmen dieser Versuchsreihe soll der Einfluss des Luftanteils innerhalb des Systems auf die Ausbildung der konvektiven Rollzelle, sowie deren Geschwindigkeit untersucht werden. Hierfür kamen neben dem in vorangegangenen Kapiteln bereits vorgestellten geschlossenen 3-Phasen System (1-Octanol/Wasser/Luft) auch ein abgeschlossenes 3-Phasen System (1-Octanol/Wasser/Luft), sowie ein abgeschlossenes 2-Phasen System (1-Octanol/Wasser) zum Einsatz.

4.6.1 Geschlossenes 3-Phasen System

Im Kontext des geschlossenen 3-Phasen Systems kam neben dem mit einem Objektträger abgedeckten PTFE-Chip aus den vorangegangenen Kapiteln eine höhenverstellbare Metallvorrichtung zum Einsatz, welche die schrittweise Erhöhung des Luftanteils in diesem System ermöglicht (Abbildung 3.4). Insgesamt wurden vier Experimente durchgeführt, im Rahmen derer der Prozentsatz der im System vorhandenen Luft von 60% auf 85% erhöht wurde. Das System wurde erneut mit einem Objektträger abgedeckt. Es erfolgt ein Vergleich mit dem Standardsystem, welches einen Luftanteil von 15% vorweist. In Abbil-

4.6 Variation des Luftanteils im System

Abbildung 4.35 sollen diese Ergebnisse verglichen werden. Tabelle 4.11 listet die Parameter der jeweiligen Fitfunktion.

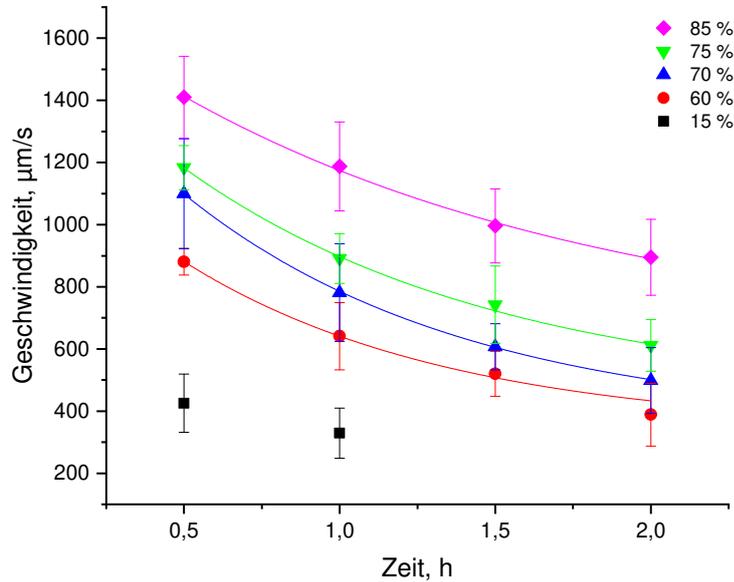


Abbildung 4.35: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Luftanteils im 1-Octanol/Wasser System

Tabelle 4.11: Übersicht der Parameter der Fitfunktion der Versuchsreihe zur Variation des Luftanteils im System

| Luftanteil | $v_0, \mu\text{m/s}$ | $\tau, 1/\text{h}$ | $v_\infty, \mu\text{m/s}$ | $v_{1\text{h}}, \mu\text{m/s}$ |
|------------|----------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 85% | $1140 \pm 92,2$ | $1,4 \pm 0,44$ | 617 ± 151 | 1190 ± 143 |
| 75% | $1200 \pm 40,4$ | $1,0 \pm 0,18$ | $448 \pm 68,0$ | $891 \pm 80,3$ |
| 70% | $1280 \pm 17,3$ | $0,91 \pm 0,021$ | $360 \pm 6,28$ | 781 ± 157 |
| 60% | $973 \pm 60,6$ | $0,85 \pm 0,15$ | $340 \pm 33,8$ | 641 ± 108 |
| 15% | - | - | - | $339 \pm 80,7$ |

Abbildung 4.35 kann die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Luftanteil innerhalb des Systems entnommen werden. Erhöht man den Luftanteil von 15 % auf 60 %, so steigt die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion $v_{1\text{h}}$ nach 1 h um 89,1 % an. Wird der Luftanteil auf 70 %, 75 % und 85 % erhöht, so ist nach 1 h eine kontinuierliche Zunahme der Geschwindigkeit um 130 %, 163 % und 251 % zu verzeichnen. Aus der prozentualen Zunahme des Luftanteils lässt sich somit ein direkter Zusammenhang zur prozentualen Zunahme der Konvektionsgeschwindigkeit herstellen. Dieser Trend spiegelt sich in den berechneten Zeitkonstanten der Geschwindigkeitsverläufe wider. Mit zunehmendem Luftanteil steigt auch die Zeitkonstante, was für eine schwächere und weniger steile Abnahme der Geschwindigkeit mit der Zeit steht.

4.6.2 Abgeschlossenes 3-Phasen System

Um ein abgeschlossenes 3-Phasen System zu generieren, welches den Luftaustausch mit der Umgebung unterbindet, wurde der zur Abdeckung des Mikrochips verwendete Objektträger mit einer doppelseitig klebenden Polyester-Folie nach Zugabe der Fluide auf dem PTFE-Chip fixiert und dieser somit abgedichtet. Nach Versuchsbeginn wurden in definierten Zeitabständen über einen Zeitraum von 7 h Videos des Grenzflächenprozesses aufgenommen. Die Ergebnisse der Trajektorienanalyse sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Das geschlossene 3-Phasen System steht für das mit einem Objektträger abgedeckte Modell. Das abgeschlossene 3-Phasen System steht für das Modell mit fixiertem Objektträger.

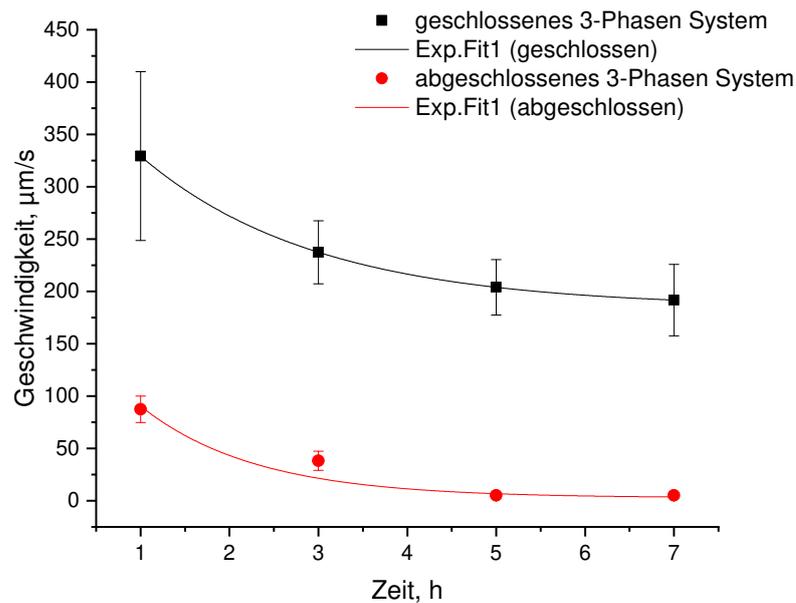


Abbildung 4.36: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit im geschlossenen 3-Phasen System und abgeschlossenem 3-Phasen System

Tabelle 4.12: Übersicht der Parameter der Fitfunktion des Experiments im geschlossenen und abgeschlossenem 3-Phasen System

| 3-Phasen System | v_0 , $\mu\text{m/s}$ | τ , $1/\text{h}$ | v_∞ , $\mu\text{m/s}$ | Luftanteil |
|-----------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|------------|
| geschlossen | $239 \pm 0,0904$ | $2,0 \pm 0,0012$ | $185 \pm 0,0229$ | 15 % |
| abgeschlossen | 190 ± 108 | $1,3 \pm 0,72$ | $2,74 \pm 5,70$ | 30 % |

Der Vergleich des geschlossenen 3-Phasen Systems (schwarz: Standardsystem) und des abgeschlossenem 3-Phasen Systems (rot: fixierter Objektträger) zeigt deutlich, dass die Grenzflächenkonvektion im abgeschlossenem System eine niedrigere Geschwindigkeit aufweist als im geschlossenen System. Während die Geschwindigkeit im Standardsystem innerhalb der ersten sieben Stunden um 43,4 % abnimmt, sinkt diese im System mit fixiertem Objektträger um 96,6 %. Trotz des höheren Luftanteils im abgeschlossenem 3-Phasen Sys-

4.6 Variation des Luftanteils im System

tem aufgrund der Klebefolie ist die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufs deutlich niedriger als die des Gesamtverlaufs im geschlossenen 3-Phasen System. Während die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der beiden Systeme noch im selben Wertebereich liegen, ist dem abgeschlossenen System eine um 98,5 % niedrigere Endgeschwindigkeit v_∞ und damit eine niedrigere Zeitkonstante τ zu entnehmen.

4.6.3 Abgeschlossenes 2-Phasen System

Die Durchführung des Experiments unter Ausschluss von Luft wurde mithilfe des in Abbildung 3.13 dargestellten PMMA-Modells bewerkstelligt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.37 in Form einer Bilderserie veranschaulicht. Die Bilderserie lässt erkennen, dass sich im abgeschlossenen 2-Phasen System (1-Octanol/Wasser) unter Ausschluss von Luft keine konvektive Grenzflächenströmung ausbildet.

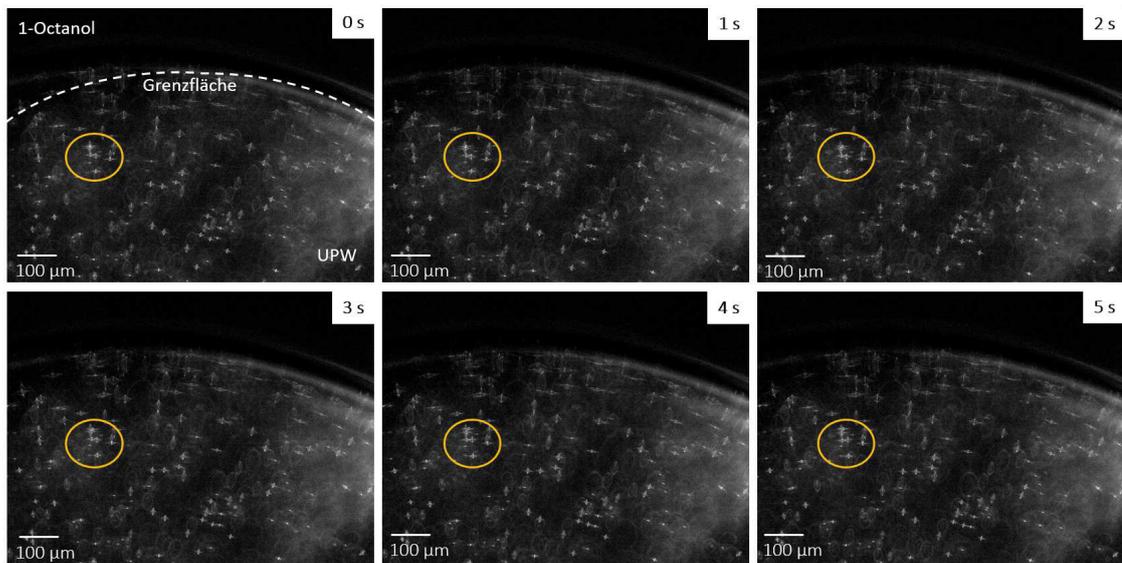


Abbildung 4.37: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments im abgeschlossenen 2-Phasen System (1-Octanol/Wasser) unter Luftausschluss

4.6.4 Tropfenanalyse

Des Weiteren wurde die konvektive Grenzflächenströmung an einem stationären NAPL Tropfen untersucht. Das zugehörige Modell ermöglicht die Generierung eines 1-Octanol Tropfens unterhalb der Wasseroberfläche (Abbildung 3.14). Die Generierung eines Tropfens am Boden des Wasserreservoirs stellt sicher, dass dieser ausschließlich von der wässrigen Phase umgeben ist und keinerlei Kontakt zu Luft hat. Im Vergleich zur Phasenverteilung im Mikrochip kommt es hier nicht zur Ausbildung eines Tripelpunktes zwischen 1-Octanol, Wasser und Luft. In Abbildung 4.38 ist eine Bilderserie der Aufnahmen an einem stationären 1-Octanol Tropfen gezeigt. Abbildung 4.39 zeigt hingegen die Aufnahmen des Grenzflächenprozesses an einem aufgestiegenen 1-Octanol Tropfen, der sich in Form einer Linse auf der Wasseroberfläche befindet.

4.6 Variation des Luftanteils im System

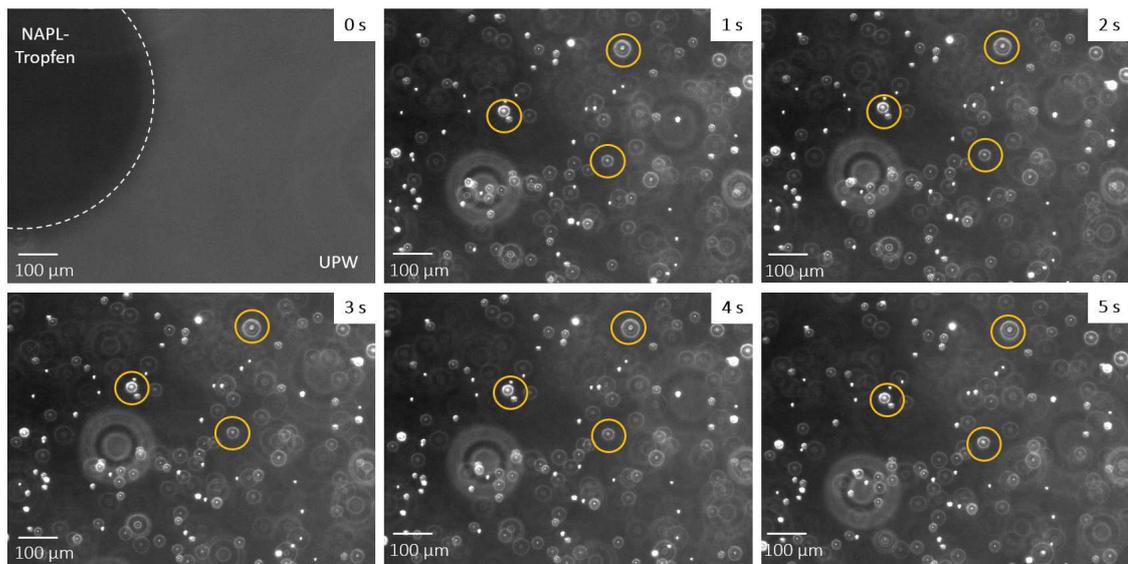


Abbildung 4.38: Zeitserie der generierten Aufnahmen der Grenzflächenkonvektion an einem fixierten 1-Octanol Tropfen unterhalb der Wasseroberfläche

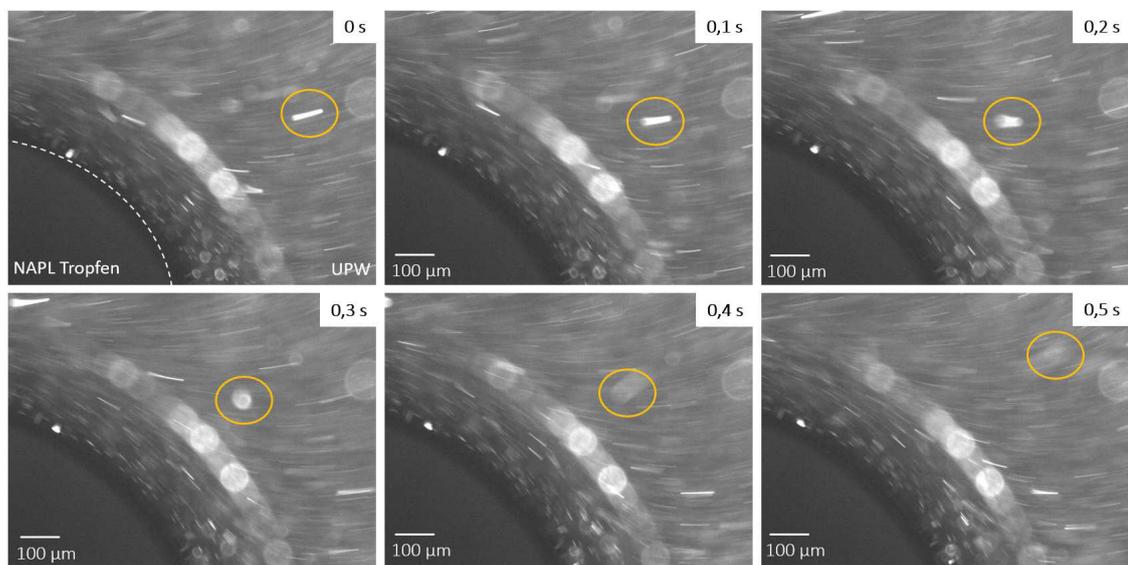


Abbildung 4.39: Zeitserie der generierten Aufnahmen der Grenzflächenkonvektion an einem aufgestiegenen 1-Octanol Tropfen

Aus den Bilderserien geht hervor, dass sich entlang des stationären 1-Octanol Tropfens keine konvektive Strömung in Form einer Rollzelle ausbildet. Steigt der Tropfen hingegen durch kontinuierliche Zugabe von 1-Octanol auf, so tritt entlang des aufliegenden NAPL Tropfens eine Konvektion ein.

4.7 Einsatz von Tensiden

Neben der nichtwässrigen Phase wurden auch Variationen der wässrigen Phase vorgenommen. Um den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Grenzflächenkonvektion zu charakterisieren, wurde die wässrige Partikellösung mit dem Tensid Pluronic F-68 versetzt. Durch Einsatz des Tensids nimmt die Oberflächenspannung der wässrigen Phase ab, was zur Benetzung des Wasserreservoirs im PTFE-Modell führte und dementsprechend Änderungen der Geometrie der wässrigen Phase im Reservoir verzeichnen ließ.

Insgesamt wurden drei wässrige Tensidlösungen definierter Konzentration (0,1 g/L, 0,5 g/L, 2 g/L) eingesetzt und die Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Konvektion an der Grenzfläche zu 1-Octanol analysiert. Abbildung 4.40 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen in der wässrigen Phase. Es werden die Mittelwerte der getrackten Partikelgeschwindigkeiten nach 1 h und die zugehörigen Standardabweichungen aufgetragen und mit dem Ergebnis des Standardsystems (Abbildung 4.40: UPW) verglichen.

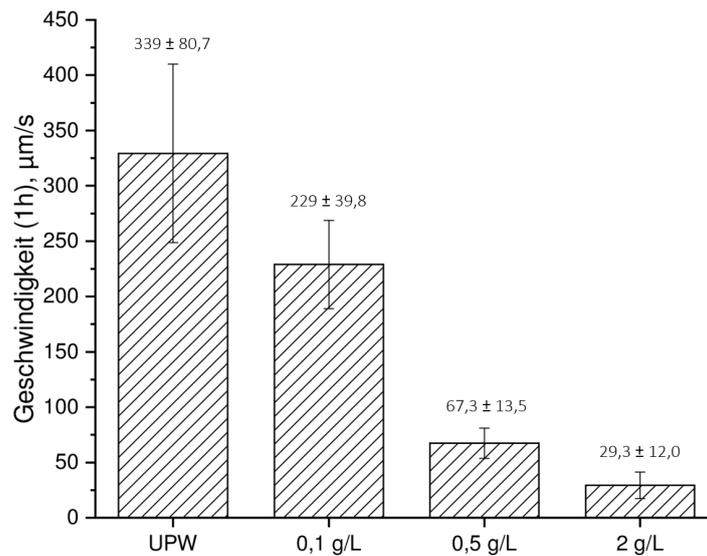


Abbildung 4.40: Vergleich der Konvektionsgeschwindigkeiten nach 1 h in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (Pluronic F-68) in der wässrigen Phase

4.7 Einsatz von Tensiden

Die graphische Darstellung der Ergebnisse lässt erkennen, dass die Geschwindigkeit der konvektiven Grenzflächenströmung mit zunehmender Tensidkonzentration abnimmt. Durch Zugabe von 0,1 g auf 1 L UPW sinkt die Geschwindigkeit von $339 \mu\text{m/s}$ um 32,5 % auf $229 \mu\text{m/s}$. Erhöht man die Tensidkonzentration um das fünffache, so nimmt die Konvektionsgeschwindigkeit um 80,2 % auf $67,3 \mu\text{m/s}$ ab. Wird die Tensidkonzentration um das 20-fache erhöht, sinkt die Geschwindigkeit um 91,4 % auf $29,3 \mu\text{m/s}$ und entspricht damit der Geschwindigkeit des Langzeitexperiments nach 99 h.

In nachfolgender Abbildung sind die getrackten Geschwindigkeiten des Systems mit höchster Tensidkonzentration (2 g/L) über den gesamten Zeitraum von 1 h im Vergleich zu den Geschwindigkeiten im Standardsystem aufgetragen.

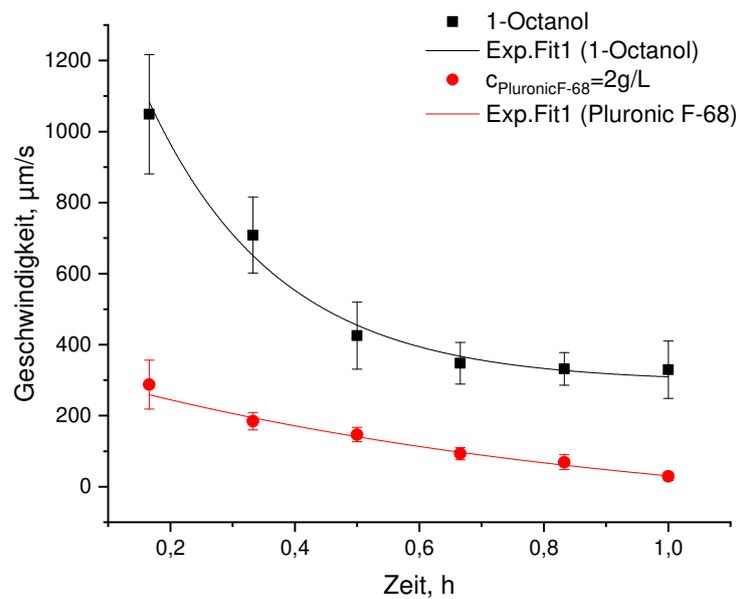


Abbildung 4.41: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Konvektionsgeschwindigkeit im System mit tensidhaltiger wässriger Phase (2 g/L) und dem Standardsystem

Tabelle 4.13: Übersicht der Parameter der Fitfunktion der Versuchsreihe mit tensidhaltiger wässriger Phase

| | $v_0, \mu\text{m/s}$ | $\tau, 1/\text{h}$ | $v_\infty, \mu\text{m/s}$ |
|--------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| 1-Octanol | 1740 ± 332 | $0,21 \pm 0,039$ | $295 \pm 29,7$ |
| Pluronic-F68 | $447 \pm 60,1$ | $0,86 \pm 0,40$ | $-109 \pm 95,3$ |

Ein Vergleich der Fitparameter zeigt, dass die Anfangsgeschwindigkeit v_0 des tensidischen Systems bereits um 74,3 % niedriger ist als die Anfangsgeschwindigkeit des Standardsystems. Die Zeitkonstante ist dabei um das vierfache höher als im Standardsystem.

4.8 Variation der Temperatur

Zur Charakterisierung des Einflusses der Temperatur auf die Geschwindigkeit der grenzflächennahen Konvektion wurden Mikromodelle entwickelt, die die Integration einer ultradünnen Polyimid-Heizfolie ermöglichen. Während mithilfe des einen Modells ausschließlich das NAPL-Reservoir beheizt wird, kann mithilfe des zweiten Modells das gesamte System beheizt werden. Die zugehörige schematische Darstellung dieser Modelle ist Abbildung 3.8 und 3.9 zu entnehmen. Im Rahmen dieser Versuchsreihe fand PCE als NAPL Einsatz. Während des Versuchs war das Modell nach oben hin offen. Die Aufnahme der Videos erfolgte direkt nach Versuchsbeginn. Im Nachfolgenden sind Bilderserien der ablaufenden Grenzflächenprozesse im unbeheizten PCE/Wasser System, sowie infolge der Beheizung des NAPL-Reservoirs und des gesamten Systems zu sehen.

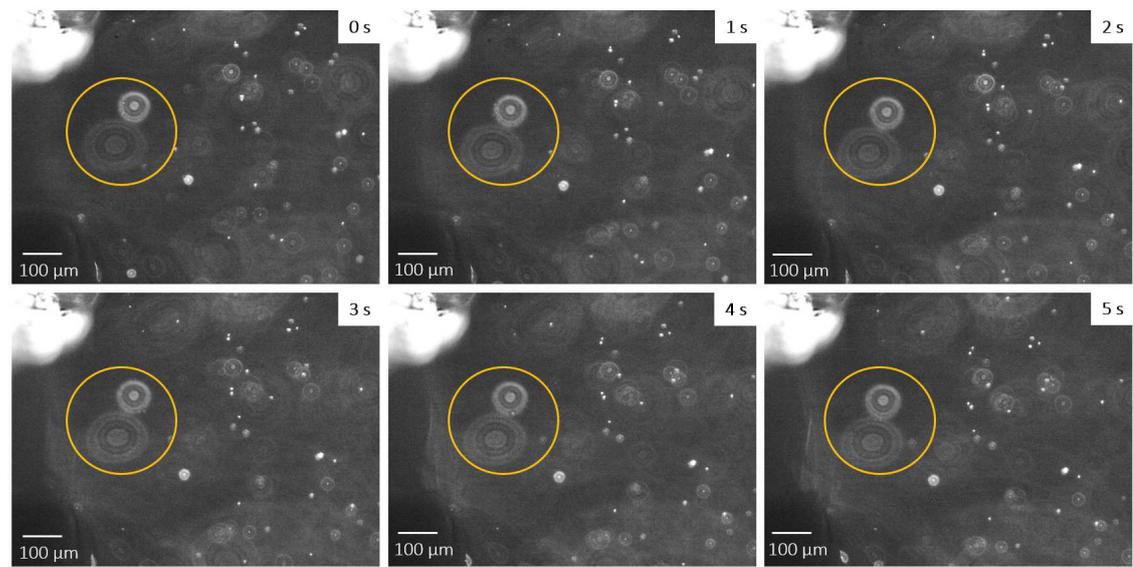


Abbildung 4.42: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit PCE/Wasser im unbeheizten Modell

4.8 Variation der Temperatur

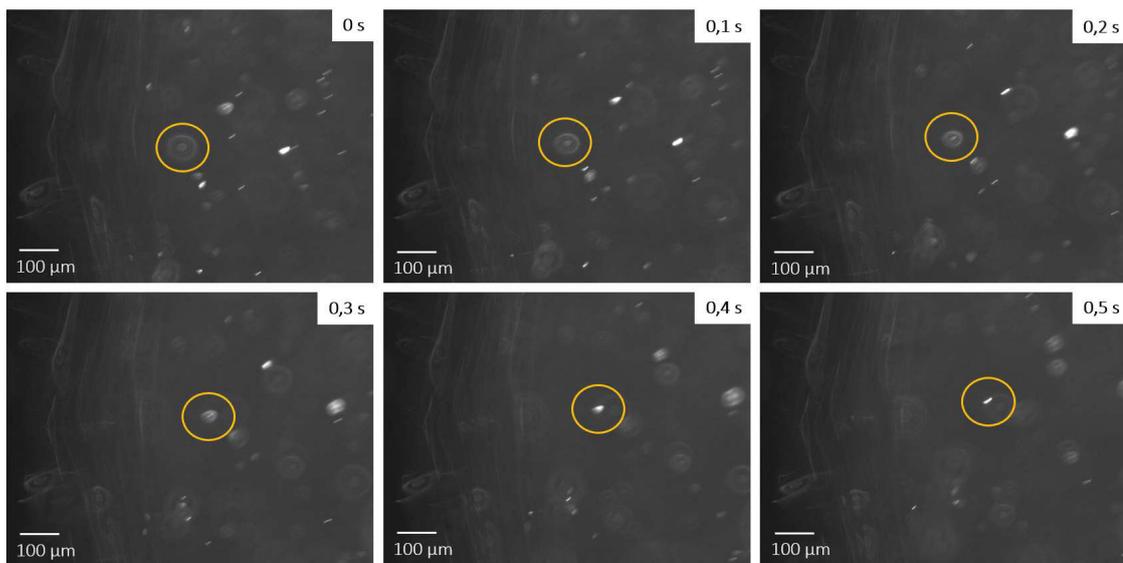


Abbildung 4.43: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit PCE/Wasser infolge der Beheizung des NAPL-Reservoirs

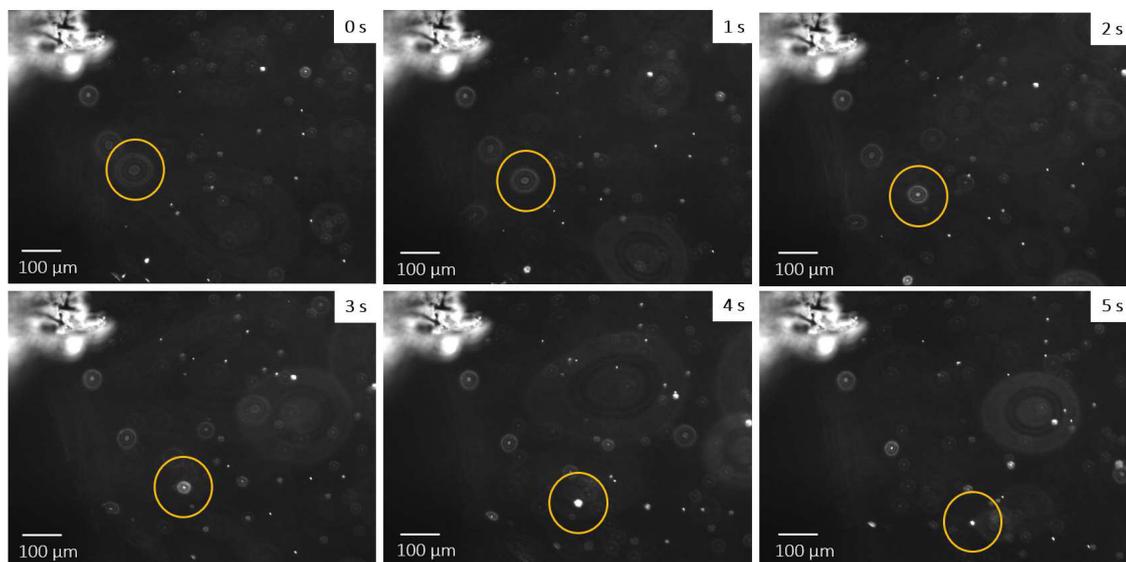


Abbildung 4.44: Zeitserie der generierten Aufnahmen des Experiments mit PCE/Wasser infolge der Beheizung des gesamten Modells

4.8 Variation der Temperatur

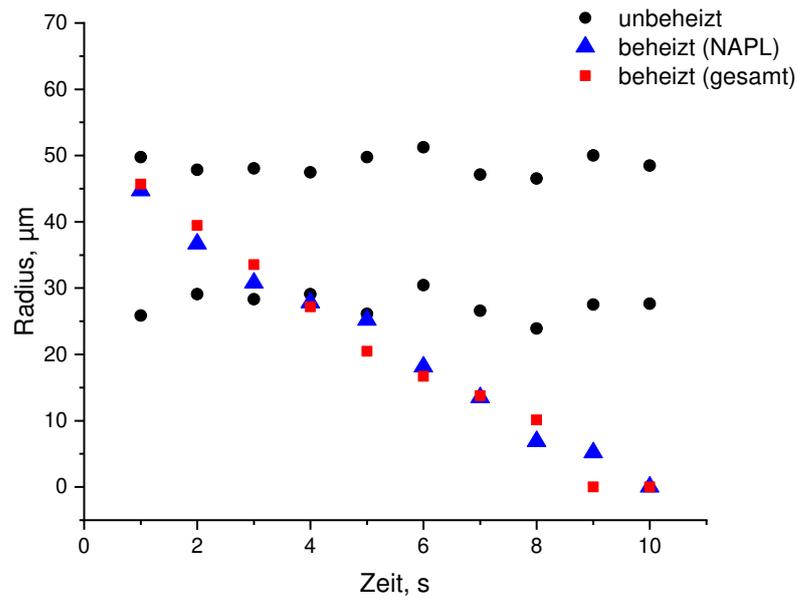


Abbildung 4.45: Vergleich der zeitlichen Änderung des Radius ausgewählter Partikel infolge der Beheizung des NAPL-Reservoirs (blau), sowie des gesamten Modells (rot)

Abbildungen 4.42 lässt erkennen, dass im unbeheizten PCE/Wasser System keine Konvektion entlang der Grenzfläche auftritt. Wird die nichtwässrige Phase PCE hingegen auf 70°C mithilfe der Heizfolie erwärmt, so tritt infolge dessen eine Strömungsbewegung in Form einer Rollzelle auf (Abbildungen 4.43). Auch das Beheizen des gesamten Systems bewirkt eine konvektive Strömung entlang der Grenzfläche (Abbildungen 4.44). Die Partikel zeigen in beiden beheizten Systemen eine Aufwärtsbewegung entlang der Grenzfläche. Die Auftragung der zeitlichen Änderung des Radius der ausgewählten Partikel in den jeweiligen Systemen veranschaulicht dies (Abbildungen 4.45).

5 Diskussion

5.1 Konzeptmodell

Auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit generierten Daten soll auf die Triebkraft der beobachteten Rollzellenkonvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche geschlossen und die Dynamik des Gesamtprozesses dekodiert werden. Hierfür wurde zunächst ein Konzeptmodell erstellt, welches die am Gesamtprozess beteiligten Mechanismen aufzeigt und deren zugrundeliegende physikalische Größen darstellt:

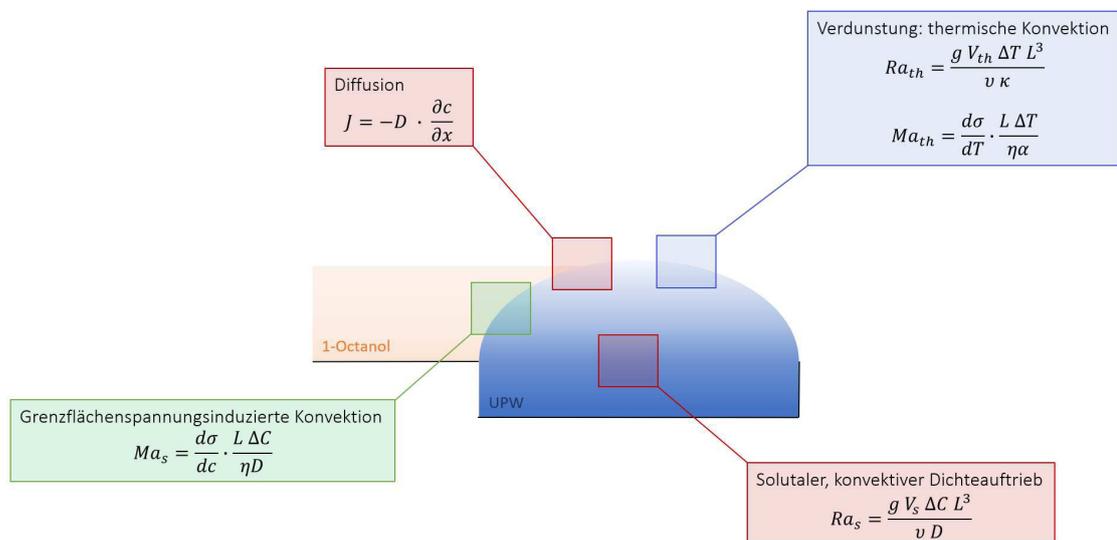


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des zugrundeliegenden Konzeptmodells des Standardsystems 1-Octanol/Wasser/Luft

Aufgrund der amphiphilen Struktur des 1-Octanols kann es zu lokalen Instabilitäten in der Grenzflächenspannung kommen, welche konvektive Ausgleichsströmungen hervorrufen können. Die Triebkraft der solutalen, grenzflächenspannungsinduzierten Konvektion lässt sich mithilfe der solutalen Marangoni-Zahl Ma_s beschreiben. Des Weiteren kommt es infolge des Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Phasen zu einem diffusiven Stoffübergang an der Grenzfläche, welcher mittels des ersten Fick'schen Gesetzes beschrieben wird und den Ausgleich dieses Gradienten bewirkt. Dieser diffusive Konzentrationsausgleich kann sich maßgeblich auf die Fluideigenschaften der wässrigen Phase auswirken und Dichtegradienten infolge des Lösungsprozesses bedingen. Der solutale Dichteauftrieb wird von der solutalen Rayleigh-Zahl Ra_s charakterisiert. Die unterschiedlich starke Verdunstung infolge unterschiedlicher Dampfdrücke der beteiligten Phasen resultiert in Tempera-

5.1 Konzeptmodell

turgradienten entlang der Oberfläche, welche ebenfalls konvektive Ausgleichsströmungen hervorrufen können. Die thermische Konvektion kann mithilfe der thermischen Rayleigh-Zahl Ra_{th} , sowie der thermischen Marangoni-Zahl Ma_{th} beschrieben werden (Kapitel 2.3.1 und 2.3.2).

Aus den Ergebnissen des Langzeitexperiments ging hervor, dass die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion über einen Zeitraum von 99 h exponentiell abnimmt. Diese Geschwindigkeitsabnahme lässt eine Abnahme des Potentialgradienten vermuten, was auf die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts des Systems mit der Zeit schließen lässt. Um das zeitliche Abklingen der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion zu charakterisieren, wurden die Daten des Langzeitexperiments an eine Exponentialfunktion 1. Ordnung angepasst, welche die Bestimmung der Zeitkonstante τ des Gesamtprozesses erlaubt. Es konnte gezeigt werden, dass der Gesamtprozess mittels der einphasigen Exponentialfunktion nicht vollständig beschrieben werden kann, während mithilfe des zweiphasigen Fits alle Daten des Langzeitexperiments erfasst werden. Diese Form der Datenanpassung suggeriert, dass dem betrachteten System mehr als nur eine Triebkraft zugrunde liegt, die sich aufgrund ihrer charakteristischen Geschwindigkeitsraten nicht mit einer einphasigen Exponentialfunktion erfassen lassen. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass die beobachtete Grenzflächenkonvektion im 1-Octanol/Wasser/Luft System, von den in Abbildung 5.1 dargestellten drei Mechanismen dominiert wird, welche sich zu Beginn des Experiments überlagern, jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen kinetischen Raten von unterschiedlicher Tragweite zeugen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.2 veranschaulicht und stellt das Leitbild der Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit generierten Daten dar.

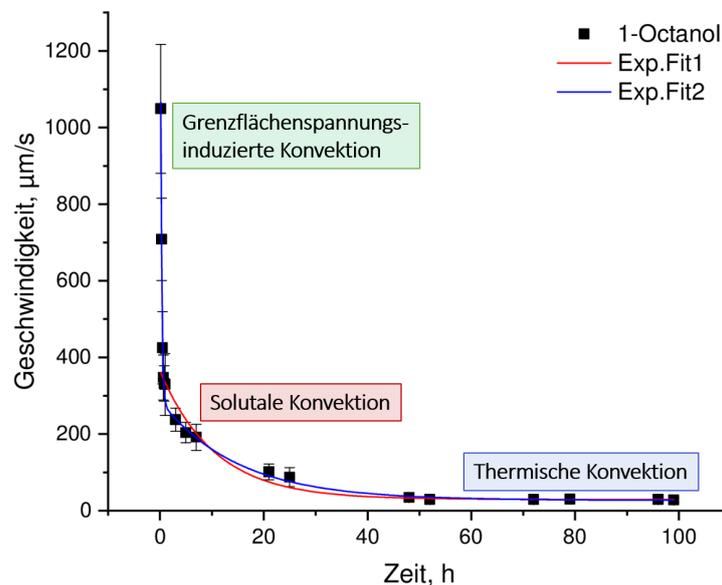


Abbildung 5.2: Veranschaulichung der im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Hypothese des Zusammenspiels dreier den Gesamtprozess dominierenden Mechanismen

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

Es kann festgehalten werden, dass zur vollständigen Charakterisierung und Dekodierung der beobachteten Rollzellenkonvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche über einen Zeitraum von 99 h das Zusammenspiel (1) einer grenzflächenspannungsinduzierten Konvektion, (2) einer solutalen Konvektion, sowie (3) einer thermischen Konvektion berücksichtigt wird. Im Folgenden wird der Einfluss der der Parametrisierung zugrunde liegenden physikalischen Prozesse auf die Ausbildung, sowie die Geschwindigkeit der Konvektion an der Grenzfläche einer wässrigen und nichtwässrigen Phase diskutiert, um die Tragweite der einzelnen Wirkmechanismen zu charakterisieren und die Hypothese des Zusammenspiels dieser Wirkmechanismen zu bestätigen. Zudem gilt es die gewonnenen Labordaten und Messergebnisse in den Kontext bekannter Forschungsergebnisse einzuordnen und mit Literaturdaten zu vergleichen.

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

Wie eingangs aufgezeigt, handelt es sich bei aliphatischen Alkoholen um grenzflächenaktive Substanzen. Aufgrund deren polarer Hydroxygruppe sind diese in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und sich demzufolge an der Grenzfläche einer wässrigen Phase anzulagern. Infolge starker Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxygruppen des Alkohols tritt eine Minderung der Kohäsionskräfte innerhalb der wässrigen Phase auf, was sich in der Abnahme der Oberflächenspannung der wässrigen Phase widerspiegelt [41]. Dies soll in Abbildung 5.3 veranschaulicht werden.

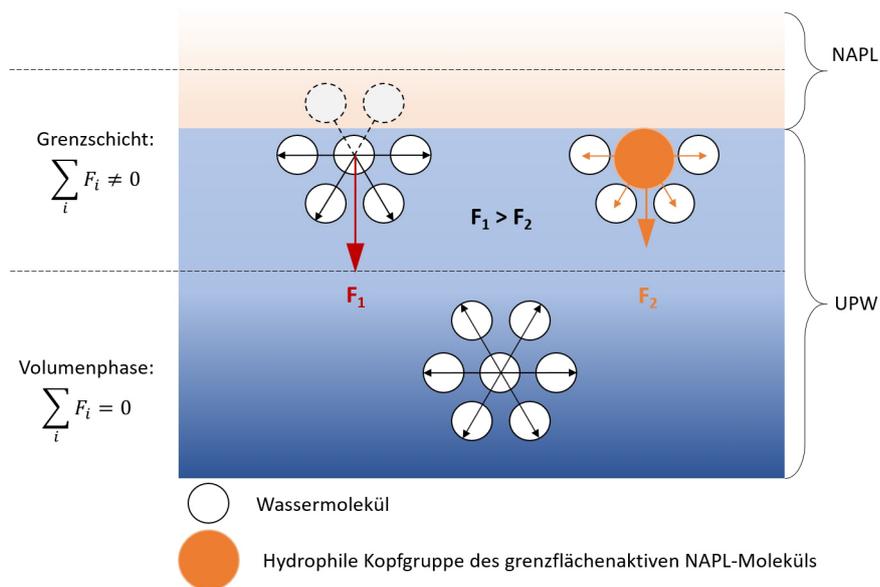


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Verringerung der Oberflächenspannung einer wässrigen Phase infolge der Anlagerung einer grenzflächenaktiven NAPL

Bisherige Forschungsergebnisse haben gezeigt, dass infolge einer inhomogenen Verteilung grenzflächenaktiver Stoffe an einer Phasengrenze Instabilitäten entlang der Grenzfläche hervorgerufen werden [17, 68, 73, 97, 113]. Den Forschungsergebnissen von Donahue et al. zufolge, hat die Anreicherung grenzflächenaktiver Alkohole eine lokale Senkung der

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

Oberflächenspannung der wässrigen Phase zur Folge [36]. Kommt es nach erstem Kontakt der grenzflächenaktiven NAPL und der wässrigen Phase zu einer lokalen Senkung der Grenzflächenspannung, so bildet sich entlang der Oberfläche der wässrigen Phase ein gerichteter Grenzflächenspannungsgradient aus [112, 126]. Die Ausbildung dieses gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten infolge der Anlagerung des grenzflächenaktiven Alkohols entlang der Oberfläche ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

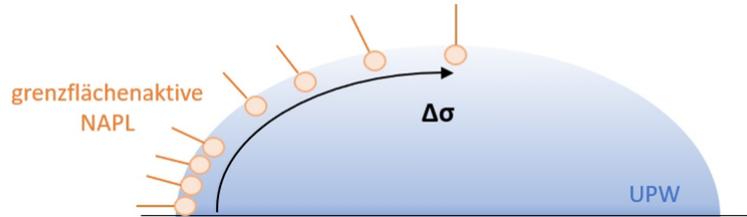


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Ausbildung eines gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten entlang der Oberfläche der wässrigen Phase

Das aus einer an der Phasengrenze lokalisierten Gleichgewichtsstörung resultierende Spreitungsphänomen von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen höherer Grenzflächenspannung infolge der inhomogenen Bedeckung der Grenzfläche mit einer grenzflächenaktiven Substanz, nennt man Marangoni Effekt [125].

Stanners et al. und Can et al. postulierten, dass für lineare Alkohole eine deutlich höhere Bedeckung der Grenzfläche anzunehmen ist, als für verzweigte Alkohole [20, 124]. Dies bedeutet rückschließend, dass es im Fall linearer Alkohole zu einer deutlich stärkeren Abnahme der Oberflächen- und damit Grenzflächenspannung zur wässrigen Phase kommt, als dies für die verzweigten Isomere zu erwarten wäre. Betrachtet man die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Variation der Molekülstruktur, so wird ersichtlich, dass im Falle der verzweigten langkettigen Alkohole eine deutlich geringere Strömungsgeschwindigkeit detektiert wird, verglichen zu den Ergebnissen der Experimente mit linearen NAPLs. Dies ist zunächst auf Basis bisheriger Forschungsergebnisse mit der unterschiedlichen Anordnung der linearen und verzweigten Moleküle an der Oberfläche einer Flüssigphase zu erklären [1, 20, 71, 72, 124]. Analog zur charakteristischen Wirkungsweise eines Tensids, reicht die polare Kopfgruppe des grenzflächenaktiven Moleküls in die wässrige Phase, während sich die hydrophobe Alkylkette senkrecht zur Grenzfläche ausrichtet. Zwischen den hydrophoben Alkylresten herrschen attraktive van der Waals Kräfte [1, 124], infolge derer sich eine monomolekulare Schicht entlang der Grenzfläche zu Wasser ausbildet [36]. Weist der langkettige Alkohol hingegen eine intramolekulare Verzweigung auf, wie es bei 2-Octanol und 3-Decanol der Fall ist, so zeigen diese zwar eine identische Orientierung entlang der Grenzfläche, jedoch folgt eine Abnahme des Bedeckungsgrades der Grenzfläche (Abbildung 5.5). Can et al. zufolge nehmen verzweigte Moleküle innerhalb der monomolekularen Schicht deutlich mehr Fläche in Anspruch, als dies bei den linearen, aliphatischen Alkoholen der Fall ist. Die zugehörigen Werte [$\text{\AA} / \text{Molekül}$] sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

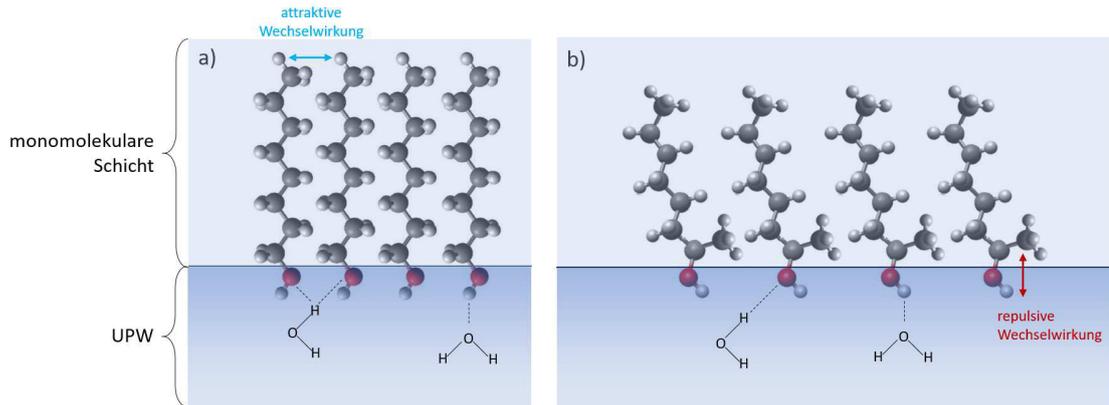


Abbildung 5.5: Vergleich der Anordnung eines a) linearen und b) verzweigten, grenzflächenaktiven Alkohols an der Grenzfläche zu Wasser

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der Grenzflächenbedeckung langkettiger Alkohole in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge und Verzweigung in [\AA / Molekül] und den zugehörigen Parametern des exponentiellen Fits 1. Ordnung der jeweiligen Versuchsreihe

| NAPL | $\text{\AA}/\text{Molekül}$ [20] | $v_0, \mu\text{m/s}$ | $\tau, 1/\text{h}$ | $v_\infty, \mu\text{m/s}$ |
|-----------|----------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| 1-Octanol | $17,4 \pm 3,2$ | 1740 ± 332 | $0,21 \pm 0,039$ | $295 \pm 29,7$ |
| 2-Octanol | $40,6 \pm 1,8$ | $170 \pm 11,5$ | $0,47 \pm 0,077$ | $13,2 \pm 6,73$ |
| 1-Nonanol | $20,5 \pm 2,4$ | 1260 ± 368 | $0,17 \pm 0,038$ | $149 \pm 19,7$ |
| 3-Decanol | $41,1 \pm 1,2$ | $69,3 \pm 2,47$ | $0,42 \pm 0,062$ | $19,9 \pm 2,68$ |

Aus den gelisteten Werten geht deutlich hervor, dass die Grenzflächenbedeckung, infolge der weniger dichten Anordnung der verzweigten Moleküle zunimmt. Dies lässt den Schluss zu, dass es bei linearen Alkoholen aufgrund der dichteren Molekülanlagerung zur stärkeren Abnahme der Grenzflächenspannung und damit zu einem höheren Grenzflächenspannungsgradienten kommt, als dies bei Verzweigten der Fall ist. Trotz der höheren Wasserlöslichkeit des 2-Octanols im Vergleich zu 1-Octanol (Tabelle 3.3), weist dieses eine deutlich geringere Konvektionsgeschwindigkeit entlang der Grenzfläche auf. Auch 3-Decanol und 1-Nonanol, welche nahezu identische Löslichkeiten vorweisen, folgen diesem Trend. Da die im Rahmen dieser Versuchsreihe gewählten verzweigten NAPLs nahezu identische Werte für die Oberflächenspannung und die Dichte zeigen, liegt der Rückschluss des starken Einflusses der Molekülverzweigung nahe.

Um den Einfluss der amphiphilen Struktur und damit den Einfluss der Grenzflächenaktivität der NAPL auf eine breitere Datenbasis zu stellen, wurde neben dem langkettigen Alkohol 1-Octanol das der Alkylkettenlänge entsprechende Alkan n-Octan eingesetzt. n-Octan wird aufgrund der fehlenden Hydroxygruppe als unpolares Molekül bezeichnet und weist daher keinerlei Grenzflächenaktivität auf. Der Bilderserie in Abbildung 4.23 ist zu entnehmen, dass sich im n-Octan/Wasser System keine konvektive Strömung in Form einer Rollzelle ausbildet. Die Folge der fehlenden Grenzflächenaktivität des n-Octans ist

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

eine zum 1-Octanol/Wasser System unterschiedliche Ausbreitung bzw. Verteilung des Alkans auf der Wasseroberfläche und damit eine unterschiedliche Art der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Phasen. Sind die Adhäsionskräfte der NAPL zu Wasser stärker als die intramolekularen Kohäsionskräfte, so kommt es zur Spreitung der NAPL auf der Wasseroberfläche, was sich mithilfe des Spreitungskoeffizienten S vorhersagen lässt (Kapitel 2.1.3) [100]. Dabei gilt folgender Zusammenhang:

$$S = \sigma_{UPW} - (\sigma_{NAPL} + \sigma_{NAPL/UPW})$$

Eine NAPL bildet immer dann einen monomolekularen Film auf der Wasseroberfläche, wenn die Summe der Grenzflächenspannung der NAPL/Wasser Grenzfläche ($\sigma_{NAPL/UPW}$) und NAPL/Luft Oberfläche (σ_{NAPL}) kleiner ist, als die Oberflächenspannung Wasser/Luft (σ_{UPW}) und der Spreitungskoeffizient S damit Werte > 0 annimmt. Im Falle der hier betrachteten NAPLs 1-Octanol und n-Octan errechnen sich somit folgende Spreitungskoeffizienten:

$$S_{Octanol} = 72,1 \text{ mN/m} - (27,6 \text{ mN/m} + 8,5 \text{ mN/m}) = 36 \text{ mN/m}$$

$$S_{Octan} = 72,1 \text{ mN/m} - (21,8 \text{ mN/m} + 50,8 \text{ mN/m}) = -0,5 \text{ mN/m}$$

Aus der Berechnung geht hervor, dass es bei 1-Octanol zu einer anfänglichen Spreitung und damit Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf der Wasseroberfläche kommt. Bei n-Octan hingegen findet infolge der stärkeren intramolekularen Kohäsionskräfte keine Spreitung statt (Abbildung 5.6). Zum weiteren Verständnis der nachfolgenden Abbildung gilt es hier aufzuführen, dass nach Ausbildung der monomolekularen Schicht der grenzflächenaktiven Substanz und Sättigung der Oberfläche der wässrigen Phase, die überschüssige NAPL aus energetischen Gründen eine spitzzulaufende Linse auf der Wasseroberfläche bildet und die Spreitung des langkettigen Alkohols nicht über die Ausbildung einer monomolekularen Schicht hinausgeht [36].

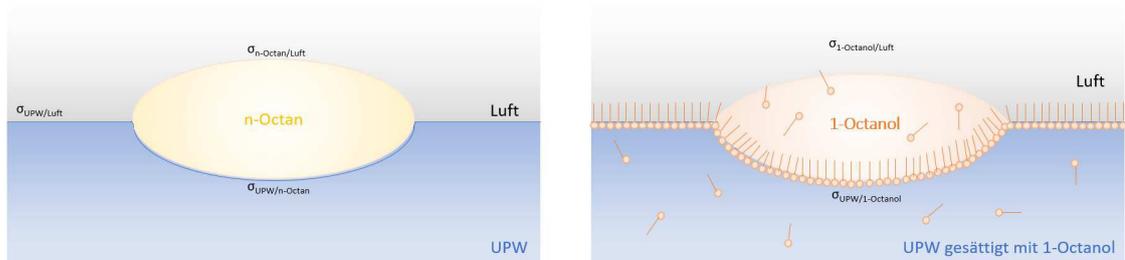


Abbildung 5.6: Vergleich des Spreitungsverhaltens von n-Octan und 1-Octanol (in Anlehnung an [100])

Der in Abbildung 5.6 dargestellte Zusammenhang ist damit zu erklären, dass die Affinität zwischen den Octanmolekülen größer ist, als zwischen denen des Octans und Wassers [100]. Demzufolge ist das System bestrebt, die Grenzfläche zwischen den Phasen so klein wie möglich zu halten, während es infolge der stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

zwischen der Hydroxygruppe des 1-Octanols und den Wassermolekülen zur vollständigen Benetzung der Wasseroberfläche kommt. Dieser signifikante Unterschied in der molekularen Wechselwirkung und damit in der Ausbildung der Grenzfläche spiegelt sich wiederum in den im Rahmen dieser Versuchsreihe generierten experimentellen Daten wider.

Gleichung 2.2 zufolge, ist die Abnahme der Oberflächenspannung der wässrigen Phase infolge der 1-Octanol Spreitung energetisch begünstigt und geht mit einem Energiegewinn einher. Die deutlich geringere Grenzflächenspannung zwischen 1-Octanol und Wasser lässt daher den Rückschluss zu, dass die Gibbs Energie des 1-Octanol/Wasser Systems infolge der Ausbildung einer Grenzfläche wesentlich stärker abnimmt, als dies im System n-Octan/Wasser der Fall ist. Des Weiteren kann mithilfe der eingangs vorgestellten Young-Dupré Gleichung (Gleichung 2.9) die Gibbs Energie der Grenzfläche berechnet und somit eine Aussage bezüglich des Energiegewinns infolge der Ausbildung einer Grenzfläche getroffen werden. Nachfolgend ist das Ergebnis dieser Berechnung dargestellt, welches deutlich zeigt, dass die Bildung der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche mit einem Energiegewinn einhergeht ($\Delta G_{\text{Oct/UPW}} = -91,2 \text{ mN/m}$) und das Benetzen der tropfenförmigen wässrigen Phase und damit das Minimieren der Wasser/Luft Grenzfläche energetisch begünstigt ist [32, 36].

$$\begin{aligned} W_a &= -\Delta G_{\text{Oct/UPW}} \\ &= \sigma_{\text{UPW}} + \sigma_{\text{Oct}} - \sigma_{\text{Oct/UPW}} \\ &= 72,1 \text{ mN/m} + 27,6 \text{ mN/m} - 8,5 \text{ mN/m} \\ &= 91,2 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

Die in Tabelle 5.2 gelisteten Werte der Adhäsionsarbeit des n-Octan/Wasser Systems zeigen zudem, dass die höhere Grenzflächenspannung zwischen n-Octan und Wasser zu einer deutlich geringeren Energiefreisetzung infolge der Grenzflächenbildung führt. Berücksichtigt man zudem die mangelnde Grenzflächenaktivität des Alkans, so unterstreicht dies die Tatsache, dass im Alkan/Wasser System keine grenzflächennahe Konvektion beobachtet wird.

Tabelle 5.2: Charakteristika der Systeme 1-Octanol/UPW, n-Octan/UPW und PCE/UPW

| System | $\sigma_{\text{NAPL/Luft}}$, mN/m | $\sigma_{\text{NAPL/UPW}}$, mN/m [32] | Adhäsions- arbeit, J/m^2 [143] | Spreitungs- koeffizient, mN/m |
|---------------|---------------------------------------|---|--|----------------------------------|
| 1-Octanol/UPW | 27,6 [145] | 8,5 | 0,091 | 36 |
| n-Octan/UPW | 21,8 [65] | 50,8 | 0,043 | -0,5 |
| PCE/UPW | 32,1 [119] | 47,5 | - | -7,5 |

Dies lässt sich durch Aufgreifen der Ergebnisse des PCE/Wasser Systems stützen. PCE ist neben n-Octan ebenso als unpolare, organische Flüssigkeit zu bezeichnen, welche aufgrund ihrer Molekülstruktur keine grenzflächenaktiven Wechselwirkungen zu Wasser ausbildet. Dementsprechend kann für PCE ein ebenso negativer Spreitungskoeffizient berechnet werden ($S_{\text{PCE}} = -7,5 \text{ mN/m}$), aus welchem geschlossen werden kann, dass auch das PCE/Wasser System bestrebt ist, die Grenzfläche möglichst gering zu halten. Des

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

Weiteren gilt es auch hier auf den hohen Wert der Grenzflächenspannung (Tabelle 5.2: $\sigma_{\text{NAPL/UPW}}$) hinzuweisen, welcher vorangegangene These stützt und eine im Vergleich zum 1-Octanol/Wasser System wesentlich geringere Energiefreisetzung infolge der Grenzflächenausbildung vermuten lässt.

Infolge der mangelnden Grenzflächenaktivität der NAPLs n-Octan und PCE tritt in den entsprechenden NAPL/UPW Systemen keine Spreitung auf, weshalb es nicht zur Ausbildung eines Grenzflächenspannungsgradienten, wie er in Abbildung 5.4 dargestellt ist, kommt. Dass es infolge der Spreitung einer grenzflächenaktiven Substanz zur Abnahme der Oberflächenspannung der wässrigen Phase kommt, konnte mithilfe einer tensiometrischen Messung der Oberflächenspannung der gesättigten und ungesättigten wässrigen und nicht-wässrigen Phasen, sowie der zeitabhängigen Tropfenkonturanalyse bestätigt werden. Die in Tabelle 4.2 gelisteten Ergebnisse der Messung der Oberflächenspannung zeigen, dass es infolge der Sättigung der wässrigen Phase zu einer starken Abnahme deren Oberflächenspannung kommt, welche der der reinen NAPL entspricht. Zwischen den im Rahmen dieser Experimente betrachteten NAPLs 1-Heptanol, 1-Octanol und 1-Nonanol ist dabei kein signifikanter Unterschied festzustellen, weshalb im Folgenden lediglich von *NAPL* die Rede sein wird. Auch die Kontaktwinkel der gesättigten wässrigen Phase ähneln denen der NAPLs. Aus den Ergebnissen der zeitabhängigen Tropfenkonturanalyse (Tabelle 4.3) geht hervor, dass es direkt nach Zugabe der grenzflächenaktiven NAPL und damit nach erstem Kontakt der beiden Phasen zu einer sprunghaften Abnahme des Kontaktwinkels der wässrigen Phase kommt und über einen Zeitraum von 1 h keine signifikante Änderung mehr zu verzeichnen ist. Es kann somit festgehalten werden, dass die wässrige Phase direkt nach Ausbildung der NAPL/Wasser Grenzfläche einen Kontaktwinkel zeigt, der sich vom Kontaktwinkel der über 24 h im Überkopfschüttler abgesättigten wässrigen Phase nicht unterscheidet und identische Werte vorweist. Der Zusammenhang der Anlagerung einer grenzflächenaktiven Substanz und der Änderung der Oberflächenspannung und damit des Kontaktwinkels der wässrigen Phase lässt sich wie folgt veranschaulichen:

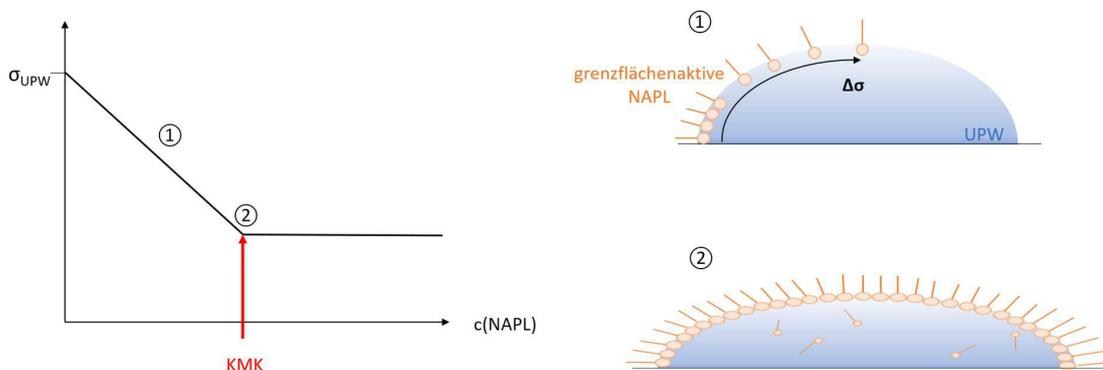


Abbildung 5.7: Veranschaulichung der Änderung der Oberflächenspannung einer wässrigen Phase infolge der Anlagerung einer grenzflächenaktiven Substanz

In Abbildung 5.7 soll verdeutlicht werden, dass es infolge der Spreitung einer grenzflächenaktiven Flüssigkeit zur Abnahme der Oberflächenspannung der Wasserphase kommt. Diese nimmt jedoch nur solange ab, bis die Oberfläche vollständig mit der grenzflächen-

5.2 Grenzflächenspannungsinduzierte Konvektion

aktiven Substanz bedeckt ist und zeigt trotz weiterer Erhöhung der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz keine Änderung mehr. Die Konzentration, ab der keine weitere Änderung der Oberflächenspannung mehr zu verzeichnen ist, wird im Kontext der Tenside als Kritische Mizellenkonzentration (KMK) bezeichnet. Die KMK ist demzufolge diejenige Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz, die für die vollständige Benetzung der Wasseroberfläche nötig ist. Da im vorliegenden 1-Octanol/Wasser System jedoch von einer unerschöpflichen NAPL-Quelle ausgegangen werden kann, tritt infolge der 1-Octanol Zugabe eine vollständige Benetzung der Wasseroberfläche auf, was sich in einer sprunghaften Änderung der Oberflächenspannung der wässrigen Phase widerspiegelt. Infolge der gerichteten Benetzung der Wasseroberfläche mit den grenzflächenaktiven 1-Octanolmolekülen kommt es zur Ausbildung eines gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten entlang der Oberfläche der wässrigen Phase (Abbildung 5.4). Die Ausbildung eines gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten kann publizierten Forschungsergebnissen zufolge grenzflächennahe, konvektive Ausgleichsströmungen von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen höherer Grenzflächenspannung zur Folge haben (Marangoni Effekt) [113, 127]. Die auftretenden konvektiven Ausgleichsströmungen sind dabei auf die Abnahme der Gibbs Energie des Systems zurückzuführen. Gleichung 2.3 entsprechend resultieren Änderungen der Grenzflächenspannung einer Flüssigphase in Änderungen der Gibbs Energie des Systems. Demzufolge geht die sprunghafte Abnahme der Oberflächenspannung der wässrigen Phase infolge der gerichteten Benetzung der Wasseroberfläche mit den grenzflächenaktiven 1-Octanolmolekülen mit der Abnahme der Gibbs Energie und damit mit einem Energiegewinn einher, was sich in der beobachteten Rollzellenkonvektion widerspiegelt. Darüber hinaus ist den Ergebnissen der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung (Abbildung 5.7) entsprechend eine sprunghafte Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase infolge der NAPL-Zugabe zu entnehmen. Der Kontaktwinkel zeigt dabei identische Werte zum Kontaktwinkel der vollständig gesättigten wässrigen Phase (Tabelle 4.3) und weist über einen Zeitraum von 1 h keine signifikanten Änderungen mehr auf. Daraus lässt sich schließen, dass der gerichtete Grenzflächenspannungsgradient, wie er in Abbildung 5.4 veranschaulicht ist, innerhalb kürzester Zeit ausgeglichen ist und entsprechend nicht weiter zur Instabilität der NAPL/Wasser Grenzfläche, welche als treibende Kraft der Marangonikonvektion erachtet wird, beiträgt.

Berg et al. postulierten für die Dauer der infolge des Marangoni Effekts hervorgerufenen Konvektion einen Zeitrahmen von 1000 Sekunden [13]. Wie aus den im Rahmen der Tropfenkonturanalyse generierten Daten hervorgeht, handelt es sich im Falle des hier betrachteten Systems um eine sprunghafte Änderung der Grenzflächenspannung, die den Bilderserien in Abbildung 4.7 zufolge im einstelligen Sekundenbereich liegt. Dass die infolge der gerichteten Benetzung und des damit verbundenen Grenzflächenspannungsgradienten freigesetzte Energie eine konvektive Strömung über einen Zeitraum von 100 h hinweg hervorrufen kann, scheint wiederum auszuschließen zu sein. Vielmehr deutet dies erneut darauf hin, dass dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten System mehr als nur eine Triebkraft zugrunde liegt, welche nebeneinander vorliegen und dennoch von unterschiedlicher Tragweite während des Gesamtprozesses zeugen. So kann angenommen werden, dass es infolge des Grenzflächenspannungsgradienten zu einer initialen Marangonikonvektion entlang der Grenzfläche kommt, welche für die extrem hohe Anfangsgeschwindigkeit verantwortlich ist, jedoch nach Abflachen dieses Mechanismus ein anderer den Gesamtprozess dominiert.

5.3 Solutale Konvektion

Um diese Annahme zu stützen gilt es die Ergebnisse der Experimente unter Einsatz des wasserlöslichen Tensids Pluronic F-68 miteinzubeziehen. Der Einsatz eines Tensids hat zur Folge, dass bereits vor Zugabe des 1-Octanols eine vollständige Benetzung der Wasseroberfläche vorliegt und die Triebkraft des gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten infolge der NAPL-Zugabe im tensidischen System nicht gleichermaßen zum Tragen kommt. Dass infolge der Erhöhung der anfänglichen Tensidkonzentration in der wässrigen Phase eine damit einhergehende Abnahme der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion zu beobachten ist, bestätigt dies (Abbildung 4.40). Es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von 2 g Pluronic F-68 auf 1 L Wasser, die Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Grenzflächenkonvektion von $1740 \mu\text{m/s}$ um 74,3% auf $447 \mu\text{m/s}$ abnimmt. Dass jedoch trotz des Ausbleibens eines gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten, wie er im Standardsystem 1-Octanol/Wasser auftritt, eine gerichtete Strömungsbewegung in Form einer Rollzelle entlang der Grenzfläche beobachtet wurde, deutet darauf hin, dass die beobachtete Grenzflächenkonvektion im 1-Octanol/Wasser System nicht einzig grenzflächenspannungsgetrieben und damit nicht allein dem Marangoni Effekt zuzuschreiben ist.

5.3 Solutale Konvektion

Im Fokus dieses Kapitels steht der Einfluss der Lösung der nichtwässrigen Phase in der wässrigen Phase, sowie der den Lösungsprozess beeinflussenden Parameter. Dabei gilt es zu analysieren, inwieweit der Lösungsprozess der NAPL als treibende Kraft zur beobachteten Rollzellenkonvektion beiträgt.

Es ist bekannt, dass der Lösungsprozess und damit der Stoffübergang an einer fluiden Grenzfläche lokale Inhomogenitäten, sowie hydrodynamische Instabilitäten entlang der Grenzfläche zur Folge hat [14, 66, 85, 122]. Lösungsprozesse können daher Scherkräfte zwischen den beteiligten Phasen induzieren, welche wiederum spontane, grenzflächennahe Strömungen und dissipative Strukturen fern des thermodynamischen Gleichgewichts hervorrufen [74, 85, 113, 117, 120, 125, 131]. De Wit et al. postulierten in diesem Kontext, dass Lösungsprozesse in nichtvollständig mischbaren Mehrphasensystemen neben den Fluideigenschaften auch die Grenzflächendynamik signifikant beeinflussen und konvektive Instabilität begünstigen [16, 87–89]. Auch Dietrich et al. bestätigten die lösungsgetriebene Konvektion an einer Alkanol-Wasser Grenzfläche, welche ebenfalls anhand hydrodynamischer Grenzflächeninstabilitäten infolge des Lösungsprozesses, sowie sogenannter Scherkräfte entlang der Grenzfläche zwischen den Phasen erklärt wird [34].

Abbildung 5.8 zeigt eine schematische Darstellung der Seitenansicht des mit Wasser und 1-Octanol gefüllten PTFE-Mikrochips, auf Basis derer die nachfolgende Diskussion des Einflusses des Lösungsprozesses basiert. Es wird die Annahme getroffen, dass die NAPL die wässrige Phase benetzt und es zur Ausbildung eines spitzen Zulaufs entlang der Grenzfläche kommt. Da sich die Benetzung der wässrigen Phase auf die Ausbildung einer monomolekularen Schicht begrenzt, tritt dieser spitze Zulauf in nachfolgender Diskussion als Tripelpunkt auf. Diese in Abbildung 5.8 getroffene Annahme lässt sich auf Basis der Ergebnisse der dreidimensionalen Visualisierung der Oberflächenkontur der Fluide im PTFE-Mikrochip mittels Lasermikroskopie bestätigen (Abbildung 4.10). Auch die in Abbildung 4.11 dargestellte Bilderserie der fluoreszenzmikroskopischen Aufnahme der Grenzflächenkrümmung unterstreicht dies. Des Weiteren konnte durch Anwendung der Young-Dupré Gleichung (Gleichung 2.9) der Energiegewinn infolge der Ausbildung der

5.3 Solutale Konvektion

1-Octanol/Wasser Grenzfläche im PTFE-Chip berechnet und aufgezeigt werden, dass das Benetzen der tropfenförmigen wässrigen Phase und damit das Minimieren der Wasser/Luft Grenzfläche energetisch begünstigt ist. Auch vorangegangene Diskussion der Spreitung der 1-Octanolmoleküle auf der Wasseroberfläche bestätigt die in Abbildung 5.8 getroffene Annahme.

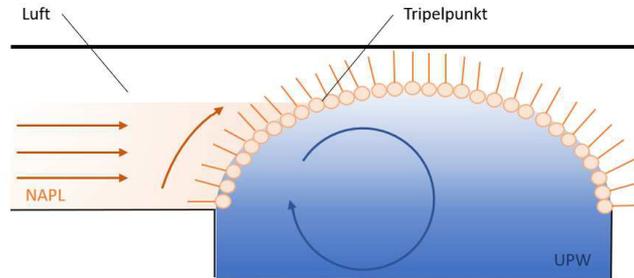


Abbildung 5.8: Seitenansicht der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche im abgedeckten PTFE-Mikrochip (Standardsystem)

Am Tripelpunkt des vorliegenden 3-Phasen Systems herrscht aufgrund der spitzzulauenden Grenzfläche ein bezüglich des Gesamtvolumens verstärkter Stofftransport. Dieser erhöhte Stoffübergang hat eine Fließbewegung innerhalb der NAPL in Richtung des spitzen Zulaufs der Grenzfläche zufolge (Abbildung 5.8: orange Pfeile). Infolge dieser Strömungsbewegung im Inneren der NAPL, hervorgerufen durch den Massenerhalt, kommt es zur Ausbildung von Scherkräften entlang der Grenzfläche, welche wiederum auf die wässrige Phase übertragen werden und eine aufsteigende Strömungsbewegung im grenzflächennahen Bereich der wässrigen Phase induzieren können, wie sie im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde.

Die in Abbildung 5.8 mit orangenen Pfeilen angedeutete Fluidbewegung innerhalb der NAPL in Richtung der Grenzfläche konnte durch gezielten Einsatz fluoreszierender Melaminharzpartikel, welche sich aufgrund ihrer Hydrophobizität für die Visualisierung von Strömungserscheinungen innerhalb der NAPL eignen, experimentell bestätigt werden. Der zugehörigen Bilderserie (Abbildung 4.17) ist zu entnehmen, dass die Fluoreszenzpartikel in Richtung der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche fließen, was die in Abbildung 5.8 getroffene Annahme grenzflächennaher Scherkräfte stützt.

Umfangreiche Versuchsreihen haben den Einfluss des Lösungsprozesses experimentell unterlegt und aufgezeigt, wie sich eine gezielte Variation der den Lösungsprozess beeinflussenden Parameter auf die Ausbildung und Geschwindigkeit der konvektiven Rollzelle auswirkt. Im Folgenden sollen die einzelnen Parameter und ihr Einfluss auf den Lösungsprozess und damit die Grenzflächenkonvektion näher beleuchtet und diskutiert werden, inwieweit dieser als mittellebige Triebkraft zur Aufrechterhaltung der beobachteten Konvektion beiträgt.

5.3.1 Einfluss der Mikromodellmatrix

Durch Variation des im Mikromodell verarbeiteten Polymers ist es möglich, den Einfluss der Benetzung näher zu beleuchten und damit die in Abbildung 5.8 getroffene Annahme der Strömung in der NAPL in Richtung des spitzzulaufenden Tripelpunktes und den damit einhergehenden Scherkräften entlang der Grenzfläche zu stützen. In Abhängigkeit der Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Polymeroberfläche zeigt ein Wassertropfen einen für dieses Polymer charakteristischen Kontaktwinkel und damit eine entsprechend charakteristische Kontur seiner Oberfläche. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung (Abbildung 4.3) zeigen auf, dass es sich bei PTFE um ein nichtbenetzbares, bei PMMA hingegen um ein benetzbares Polymer handelt. Während UPW auf PTFE einen Kontaktwinkel von $108,8^\circ$ aufweist, zeigt es auf PMMA einen Benetzungswinkel von $63,4^\circ$. Die Ergebnisse lassen die Annahme zu, dass die wässrige Phase im unpolaren PTFE-Modell aufgrund der vollständig fluorierten Oberfläche und des daher geringen Adhäsionsvermögens eine konvexe Wölbung der Oberfläche vorweist, dagegen aufgrund stärkerer Kapillarkräfte im polaren PMMA-Modell eine Benetzung des Reservoirs stattfindet und die Oberfläche der wässrigen Phase entsprechend als konkav zu bezeichnen ist [35, 55]. Dieser Zusammenhang soll in nachfolgender Abbildung illustriert werden.

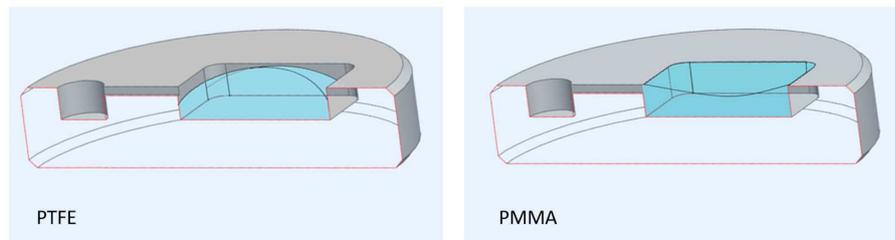


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Benetzung des Wasserreservoirs im PTFE-Modell und PMMA-Modell

Die Annahme der unterschiedlichen Oberflächenkrümmung konnte mithilfe der Laser-mikroskopie bestätigt werden. In Abbildung 4.9 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt, welchen zu entnehmen ist, dass die wässrige Phase im hydrophoben PTFE-Modell als eine Art Tropfen vorliegt, im hydrophilen PMMA-Modell hingegen eine konkave Wölbung vorweist. Dieser signifikante Unterschied in der Oberflächenkontur der wässrigen Phase in Abhängigkeit des verarbeiteten Polymers spiegelt sich auch in den berechneten Geschwindigkeiten der Grenzflächenkonvektion wider. Die Ergebnisse zeigen, dass unter Verwendung des benetzbaren PMMA-Modells nach 1 h um 74,5 % niedrigere Geschwindigkeiten der Grenzflächenkonvektion verzeichnet werden, als unter Verwendung des nichtbenetzbaren PTFE-Modells. Der Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, dass es durch bessere Benetzung des PMMA-Modells zur Ausbildung einer vertikalen Grenzfläche zwischen Wasser und 1-Octanol kommt. Dieser Unterschied in der Geometrie der wässrigen Phase hat zur Folge, dass die in Abbildung 5.8 dargestellte Strömungsbewegung innerhalb der NAPL infolge der Benetzung des PMMA-Reservoirs nicht ausgebildet wird. Das Ausbleiben dieser grenzflächennahen Scherkräfte führt dazu, dass im PMMA-Modell deutlich niedrigere Geschwindigkeiten verzeichnet werden.

In diesem Zusammenhang gilt es ebenfalls die Ergebnisse der Versuchsreihe unter Einsatz einer tensidhaltigen wässrigen Phase aufzugreifen. Die Zugabe des Tensids hat zur

Folge, dass es zur Änderung der Oberflächenspannung und damit ebenfalls zur Änderung der Geometrie der wässrigen Phase kommt. Den vorangegangenen Erkenntnissen zur Folge, resultiert diese Änderung der Oberflächengeometrie der wässrigen Phase in einer Änderung der Konvektionsgeschwindigkeit. Kommt es aufgrund der Tensidzugabe zur Benetzung des Wasserreservoirs, so bleiben die in Abbildung 5.8 dargestellten Scherkräfte entlang der Grenzfläche infolge der Strömungsbewegung in der NAPL in Richtung des spitzzulaufenden Tripelpunktes ebenfalls aus. Da es im tensidischen System aufgrund der anfänglichen Benetzung der Wasseroberfläche mit Tensidmolekülen darüber hinaus nicht zur Ausbildung eines gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten kommt, werden im Vergleich zum PMMA-System deutlich niedrigere Geschwindigkeiten erzielt (PMMA: $86,5 \mu\text{m/s}$, Tensid: $29,3 \mu\text{m/s}$). Dies unterstreicht erneut das Zusammenspiel der beiden Wirkmechanismen.

Die im Rahmen dieser Versuchsreihe generierten Daten bekräftigen den Einfluss der infolge des Lösungsprozesses auftretenden Scherkräfte entlang der Grenzfläche, die auf die wässrige Phase übertragen werden und zur beobachteten Aufwärtsbewegung in Form einer Rollzelle beitragen. Es ist demnach davon auszugehen, dass das Ausbleiben der Scherkräfte die deutliche Verringerung der Konvektionsgeschwindigkeit im PMMA-Modell bedingt.

5.3.2 Einfluss der Dichte der nichtwässrigen Phase

Bisherigen Studien zufolge, treten infolge von Lösungsprozessen zweier Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte Instabilitäten auf, welche konvektive Strömungsbewegungen hervorrufen können [16, 34, 44, 87–89, 108]. So kann es beispielsweise durch Lösung aliphatischer Alkohole zu einer Abnahme der Mischungsdichte und damit zu einer instabilen Dichteschichtung innerhalb der wässrigen Phase kommen [12, 34]. Der resultierende Dichtegradient kann konvektive Ausgleichsströmungen bedingen, wobei man von solutaler Rayleigh-Bénard-Konvektion spricht [21]. Dietrich et al. haben diese Theorie experimentell bestätigt und gezeigt, dass es infolge der Lösung langkettiger Alkohole ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, mit $n = 5-8$) zur Ausbildung einer konvektiven Strömung in einer wässrigen Phase kommt. Diese wird Dietrich et al. zufolge durch Dichteunterschiede der leichteren Alkohol-Wasser Mischung und der reinen wässrigen Phase hervorgerufen. Auf Basis dieser Forschungsergebnisse galt es im Rahmen dieser Versuchsreihe zu untersuchen, inwieweit Dichteunterschiede infolge des Lösungsprozesses zur beobachteten Aufwärtsbewegung der konvektiven Rollzelle beitragen.

Im Rahmen dieser Untersuchung fanden neben den halogenierten Alkoholen 7-Bromo-1-heptanol und 8-Bromo-1-octanol auch die halogenierten Kohlenwasserstoffe Perchloroethen (PCE) und Trichormethan (Chloroform) Einsatz, welche alle von einer Dichte $> 1 \text{g/cm}^3$ zeugen und damit eine höhere Dichte als die wässrige Phase aufweisen (engl.: dense non-aqueous phase liquid, DNAPL). Den zugehörigen experimentellen Ergebnissen ist jedoch kein einheitlicher Trend zu entnehmen (Abbildung 4.26–4.33). Während in den Systemen mit den halogenierten Alkoholen, wie auch mit den entsprechenden nichthalogenierten Alkoholen, eine Aufwärtsbewegung entlang der Grenzfläche verzeichnet wird, zeigt das System mit Chloroform eine Abwärtsbewegung der Rollzelle. Das System mit PCE als DNAPL weist hingegen keinerlei Strömungsbewegung auf. Den Ergebnissen der dichteinduzierten Grenzflächenkonvektion der Forschungsarbeit von Dietrich et al. zufolge, stützt sich die Änderung der Dichte der mit Alkohol gesättigten wässrigen Phase ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, mit $n > 5$) auf die Änderung der vierten bzw. fünften Nachkommastelle [34]. Aufgrund

eines von Dietrich et al. abweichenden experimentellen Aufbaus, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zwingend davon auszugehen, dass die Dichteänderung der gesättigten wässrigen Phase die richtungsgebende Triebkraft der beobachteten Grenzflächenkonvektion darstellt. Hinzu kommt, dass die vier DNAPL/Wasser Systeme (Bromalkanole, Chloroform, PCE) völlig voneinander abweichende Strömungsrichtungen zeigen. Obgleich die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendeten DNAPLs die Eigenschaft der signifikant hohen Dichte gemein haben, ist den Systemen sowohl eine Auf- und Abwärtsbewegung, als auch keinerlei grenzflächennahe Strömung zu entnehmen.

Es lässt sich damit festhalten, dass der Änderung der Dichte der Wasser-NAPL Mischung kein richtungsweisender Einfluss auf die konvektive Strömung zugesprochen werden kann und daher in diesem Kontext zu vernachlässigen ist. Vielmehr gilt es die verbleibenden charakteristischen Stoffeigenschaften der DNAPLs miteinzubeziehen. Dabei fällt auf, dass Chloroform sich durch seinen sehr hohen Dampfdruck auszeichnet ($p_{\text{Chloroform}}=213 \text{ hPa}$), wohingegen PCE einen nahezu identischen Wert verglichen zum Dampfdruck des UPWs aufweist ($p_{\text{PCE}}=19,4 \text{ hPa}$, $p_{\text{UPW}}=23,4 \text{ hPa}$). Auf diesen Zusammenhang der Dampfdrücke der beteiligten Phasen und der Ausbildung bzw. Richtung der Grenzflächenkonvektion soll in Kapitel 5.4 näher eingegangen werden.

5.3.3 Einfluss der Löslichkeit der nichtwässrigen Phase

Die Ergebnisse zur Variation der Löslichkeit der NAPL haben gezeigt, dass sich die Wasserlöslichkeit der NAPL erheblich auf die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion auswirkt. Da bei der Wahl der NAPLs darauf geachtet wurde, dass diese durchwegs identische Werte für die Dichte, die Oberflächenspannung und den Dampfdruck aufweisen und sich lediglich in ihrer Löslichkeit und ihrem Diffusionskoeffizienten unterscheiden, kann das erzielte Ergebnis explizit auf diese beiden Parameter zurückgeführt werden. Die Annäherung der Daten an eine einphasige Exponentialfunktion, welche das zeitliche Abklingen der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion beschreibt, ermöglicht die Bestimmung der Zeitkonstante τ des jeweiligen Experiments. Diese entspricht dem Exponentialkoeffizienten der zugrundeliegenden Funktionsgleichung (Gleichung 4.1). Die zugehörigen Zeitkonstanten der Ansätze mit 1-Heptanol, 1-Octanol und 1-Nonanol sind in Tabelle 5.3 gezeigt.

Tabelle 5.3: Vergleich der Parameter der einphasigen Fitfunktionen der Versuchsreihe zur Variation der Löslichkeit der NAPL und spezifische Stoffparameter

| | $v_0, \mu\text{m/s}$ | $\tau, 1/\text{h}$ | $v_\infty, \mu\text{m/s}$ | L, mol/L | D, m^2/s |
|------------|----------------------|--------------------|---------------------------|----------|--------------------------|
| 1-Heptanol | 1640 ± 332 | $0,26 \pm 0,068$ | $345 \pm 68,8$ | 0,0146 | $0,718 \cdot 10^{-9}$ |
| 1-Octanol | 1740 ± 332 | $0,21 \pm 0,039$ | $295 \pm 29,7$ | 0,0038 | $0,625 \cdot 10^{-9}$ |
| 1-Nonanol | 1260 ± 368 | $0,17 \pm 0,038$ | $149 \pm 19,7$ | 0,0010 | $0,667 \cdot 10^{-9}$ |

Während das Langzeitexperiment mit 1-Octanol an eine zweiphasige Exponentialfunktion angeglichen wurde, zeigt das einstündige Experiment mit 1-Octanol gute Übereinstimmung mit einer einphasigen Exponentialfunktion (vgl. Tabelle 5.4). Ein Vergleich der Zeitkonstanten zeigt, dass τ_1 des einstündigen Experiments τ_1 des 99-stündigen Experiments entspricht. Des Weiteren weist v_∞ des einstündigen Experiments einen nahezu identischen Wert zu v_{0_2} des Langzeitexperiments auf. Dies unterstreicht die Zulässigkeit des einphasigen Fits im Rahmen dieser Versuchsreihe. Die nachfolgende Bewertung der Ergebnisse bezieht sich demnach ausschließlich auf die erste Stunde des Experiments.

5.3 Solutale Konvektion

Tabelle 5.4: Vergleich der Parameter der zweiphasigen Fitfunktion des Langzeitexperiments mit den Parametern der einphasigen Fitfunktion des Standardsystems

| | $v_{01}, \mu\text{m/s}$ | $\tau_1, 1/\text{h}$ | $v_{02}, \mu\text{m/s}$ | $\tau_2, 1/\text{h}$ | $v_{\infty}, \mu\text{m/s}$ |
|-----------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 10–60min | 1740±332 | 0,21±0,039 | - | - | 295±29,7 |
| 10min–99h | 1600±216 | 0,23±0,024 | 260±12,0 | 15±1,2 | 27,3±1,52 |

Aus den in Tabelle 5.3 gelisteten Werten der Anfangs- und Endgeschwindigkeiten, sowie der zugehörigen Zeitkonstanten geht deutlich hervor, dass das System mit 1-Heptanol neben der höchsten Löslichkeit L und den höchsten Diffusionskoeffizienten D , auch die höchste Endgeschwindigkeit v_{∞} zeigt. Entsprechender Trend ist auch den Zeitkonstanten τ zu entnehmen. In Anbetracht der zugrundeliegenden Fitfunktion (Gleichung 4.1) deutet eine höhere Zeitkonstante auf eine geringere Abnahme der Geschwindigkeit mit der Zeit hin. Entsprechend fällt die Geschwindigkeit des 1-Heptanol Systems weniger steil ab, als die des Systems mit dem weniger löslichen 1-Nonanol. Dies ist auf ein Zusammenspiel der besseren Löslichkeit, des größeren Diffusionskoeffizienten, sowie der durchwegs höheren Geschwindigkeit der Konvektion im 1-Heptanol System zurückzuführen. Die wenn auch geringe, jedoch nicht zu vernachlässigende Wasserlöslichkeit der NAPL bedingt der in Abbildung 5.8 getroffenen Annahme entsprechend eine Strömungsbewegung innerhalb der organischen Phase in Richtung der Grenzfläche, welche infolge von Scherkräften entlang der Grenzfläche eine Strömungsbewegung in der wässrigen Phase induziert. Neben einer besseren Wasserlöslichkeit, welche einen höheren Stoffübergang und damit stärkere, grenzflächennahe Scherkräfte erwarten lässt, bedingt ein höherer Diffusionskoeffizient einen schnelleren Transport der gelösten NAPL innerhalb der wässrigen Phase. Die hohe Konvektionsgeschwindigkeit verstärkt diesen Effekt und führt zu einer stärkeren Durchmischung. Dementsprechend liegt im Falle des 1-Heptanol Systems an der Grenzfläche ein deutlich größerer Konzentrationsgradient und damit Potentialgradient vor. Nachfolgende Abbildung soll diesen Zusammenhang in Anlehnung an die eingangs vorgestellte Zweifilmtheorie (Kapitel 2.2.4) veranschaulichen. Der Fokus liegt dabei auf 1-Heptanol und 1-Nonanol. 1-Octanol ist den Ergebnissen zufolge zwischen die beiden Extreme einzuordnen.

5.3 Solutale Konvektion

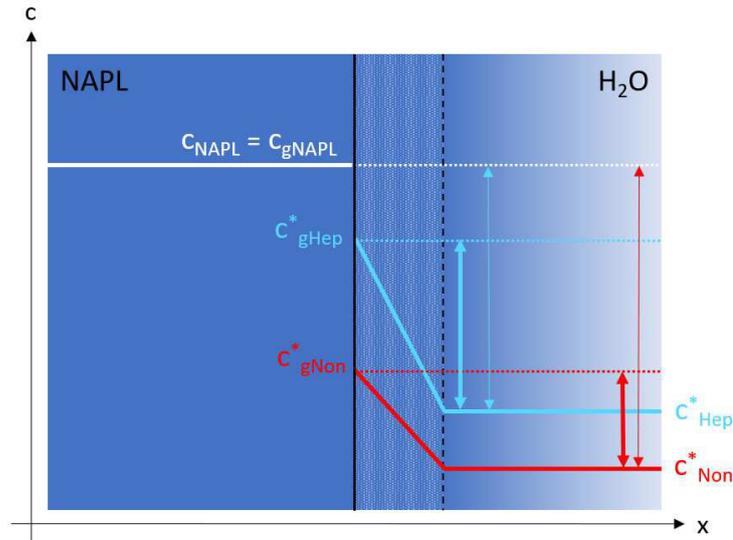


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten im grenzflächennahen Bereich der Systeme 1-Heptanol/Wasser (blau) und 1-Nonanol/Wasser (rot)

Abbildung 5.10 zeigt eine schematische Darstellung des grenzflächennahen Bereichs zwischen der NAPL (1-Heptanol: blau, 1-Nonanol: rot) und Wasser. Der schraffierte Bereich stellt die Phasengrenzschicht innerhalb der wässrigen Phase dar, die schwarze, durchgezogene, vertikale Linie illustriert die Grenzfläche selbst. Da die NAPL im Falle der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente als eine unerschöpfliche Quelle verstanden werden kann und es infolge des Stoffübergangs in die wässrige Phase zu keiner Konzentrationsänderung innerhalb der NAPL kommt, kann die Phasengrenzschicht der NAPL hier vernachlässigt werden. c_{gHep}^* steht für die Konzentration des 1-Heptanols an der Grenzfläche, c_{Hep}^* für dessen Konzentration in der wässrigen Phase. Die Bezeichnungen für 1-Nonanol erfolgen analog dazu. Zugrundeliegender Literatur zufolge, wird der Stofftransport in der Phasengrenzschicht von molekularer Diffusion dominiert, während innerhalb der Volumenphase der konvektive Stofftransport überwiegt [3, 114]. Entsprechend ist die Konzentration des 1-Heptanols im grenzflächennahen Bereich, aufgrund der besseren Löslichkeit deutlich höher, als die des 1-Nonanols. Des Weiteren sorgt der größere Diffusionskoeffizient für eine bessere Verteilung der gelösten NAPL und führt damit zu einem steileren Gefälle der Konzentration in der Phasengrenzschicht. Der Zusammenhang zwischen diffusivem Stofftransport und Konzentrationsgefälle lässt sich über das erste Fick'sche Gesetz herstellen. Dieses besagt, dass die pro Zeiteinheit transportierte Stoffmenge proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$ ist. Der Konzentrationsgradient stellt somit die Triebkraft des Stoffstroms dar. Das 1-Nonanol System hingegen weist aufgrund der geringeren Löslichkeit der NAPL eine niedrigere Grenzflächenkonzentration auf. Der niedrigere Diffusionskoeffizient hat analog zum 1-Heptanol System eine geringere Verteilung bzw. Transport innerhalb der wässrigen Phase und damit einen flacheren Konzentrationsgradienten zur Folge. Dass die Konzentration des 1-Nonanols c_{Non}^* in der wässrigen Phase niedriger ist als die des 1-Heptanols c_{Hep}^* ist auf die langsame-

5.3 Solutale Konvektion

re Konvektionsgeschwindigkeit im 1-Nonanol System zurückzuführen, was eine geringere Durchmischung und aufgrund der geringeren Löslichkeit, einen niedrigeren Stoffübergang zur Folge hat. Aus Abbildung 5.10 geht zudem hervor, dass der Konzentrationsunterschied (Abbildung 5.10: dünne Pfeile) zwischen c_{NAPL} und c_{Hep}^* bzw. c_{Non}^* im 1-Heptanol System deutlich geringer ist, als im 1-Nonanol System. Da jedoch nicht der Konzentrationsunterschied, sondern vielmehr der Konzentrationsgradient entlang der Grenzfläche die Triebkraft des Stofftransports darstellt, fällt dieser nicht weiter ins Gewicht. Diese Annahme des größeren Konzentrations-, bzw. Potentialgradienten im 1-Heptanol System lässt sich durch Heranziehen der Parameter der Fitfunktionen in Tabelle 5.3 untermauern. So verweisen die berechneten Zeitkonstanten des 1-Heptanol und 1-Nonanol Systems deutlich darauf hin, dass die Konvektionsgeschwindigkeit im Falle des 1-Heptanols deutlich schwächer abnimmt und weniger steil abfällt. Dieses Ergebnis lässt sich mit vorangegangener Darstellung der Potentialunterschiede der beiden Systeme erklären. Der größere Konzentrationsgradient im 1-Heptanol System bedingt demnach eine schwächere Abnahme der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion und damit eine höhere Zeitkonstante τ , sowie eine höhere Endgeschwindigkeit v_{∞} .

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 ist der Zusammenhang zwischen der im Rahmen dieser Versuchsreihe errechneten Zeitkonstanten τ und der Löslichkeiten L , sowie der Diffusionskoeffizienten D der jeweilig verwendeten NAPL dargestellt. Tabelle 5.5 zeigt die zugehörigen Parameter der linearen Fitfunktion.

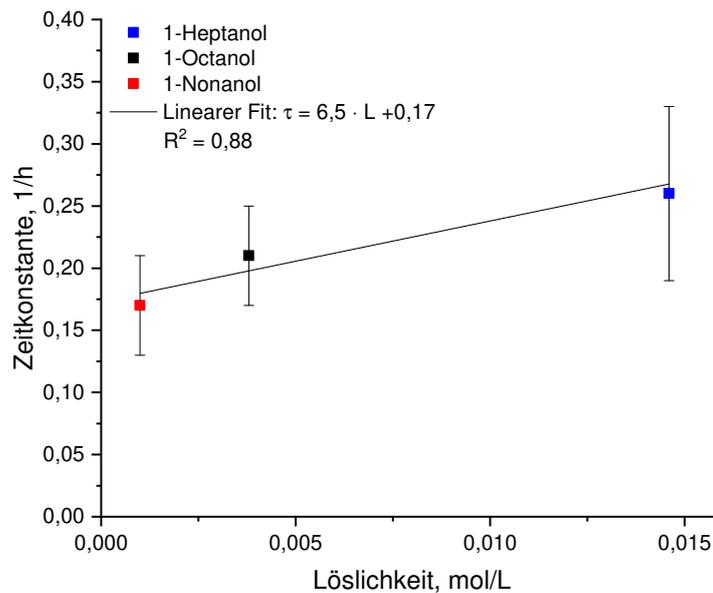


Abbildung 5.11: Auftragung der Zeitkonstanten der Systeme 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser in Abhängigkeit der Löslichkeit der entsprechenden NAPL

5.3 Solute Konvektion

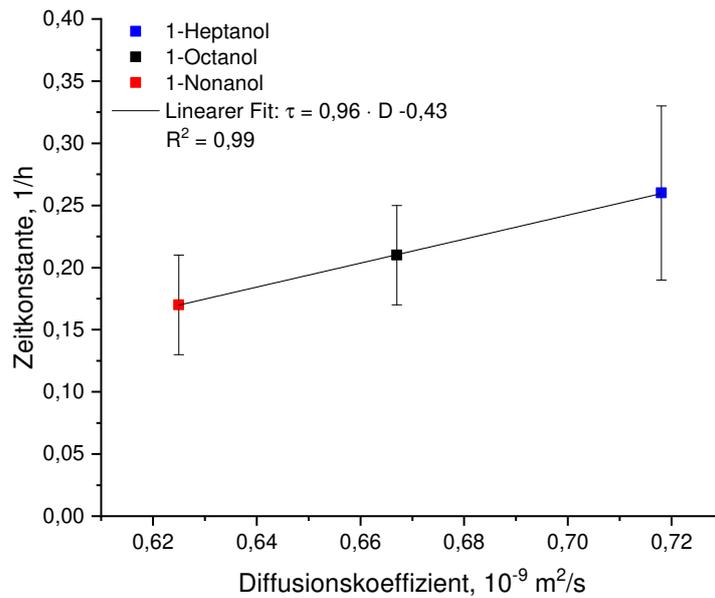


Abbildung 5.12: Auftragung der Zeitkonstanten der Systeme 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der entsprechenden NAPL

Tabelle 5.5: Vergleich der Parameter der linearen Fitfunktion der Auftragung der Zeitkonstanten der Systeme 1-Heptanol/Wasser, 1-Octanol/Wasser und 1-Nonanol/Wasser gegen die Löslichkeit und die Diffusionskoeffizienten der jeweiligen NAPLs

| | Steigung | Ordinatenabschnitt |
|---|-------------------|--------------------|
| Zeitkonstante vs. Löslichkeit | $6,5 \pm 2,4$ | $0,17 \pm 0,014$ |
| Zeitkonstante vs. Diffusionskoeffizient | $0,96 \pm 0,0096$ | $0,43 \pm 0,0060$ |

Der Auftragung der Zeitkonstanten der drei NAPL/Wasser Systeme gegen deren Löslichkeit bzw. Diffusionskoeffizienten ist ein linearer Zusammenhang zu entnehmen, was erneut den starken Einfluss der Wasserlöslichkeit, des diffusiven Stofftransports innerhalb der Phasengrenzschicht und damit den Einfluss des Konzentrationsgradienten unterstreicht.

Es kann festgehalten werden, dass anhand der im Rahmen dieser Versuchsreihe generierten Daten ein Trend zu erkennen ist, der der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion eine starke Abhängigkeit von der Löslichkeit und dem Diffusionskoeffizienten der NAPL zuspricht. Den experimentellen Ergebnissen ist demnach zu entnehmen, dass das System letztendlich den Ausgleich des Konzentrations- und damit Potentialgradienten und damit die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands in Form der Sättigung der Phasen anstrebt.

5.3.4 Einfluss der Sättigung der Phasen

Um die Reichweite des Einflusses des Lösungsprozesses abschätzen zu können, wurde ein weiteres Experiment im PTFE-Mikrochip mit abgesättigten Flüssigphasen (1-Octanol und Wasser) durchgeführt. Wie der Vergleich des gesättigten und ungesättigten Systems zeigt (Abbildung 5.13), ist dem gesättigten 1-Octanol/Wasser System trotz der 24-stündigen Absättigung im Überkopfschüttler eine gerichtete Strömungsbewegung zu entnehmen. Vergleicht man die Geschwindigkeit der Strömungsbewegung im gesättigten System mit den bislang diskutierten Ergebnissen, so fällt auf, dass diese Geschwindigkeit der Geschwindigkeit des Langzeitexperiments nach 99 h gleicht, was in nachfolgender Abbildung verdeutlicht werden soll:

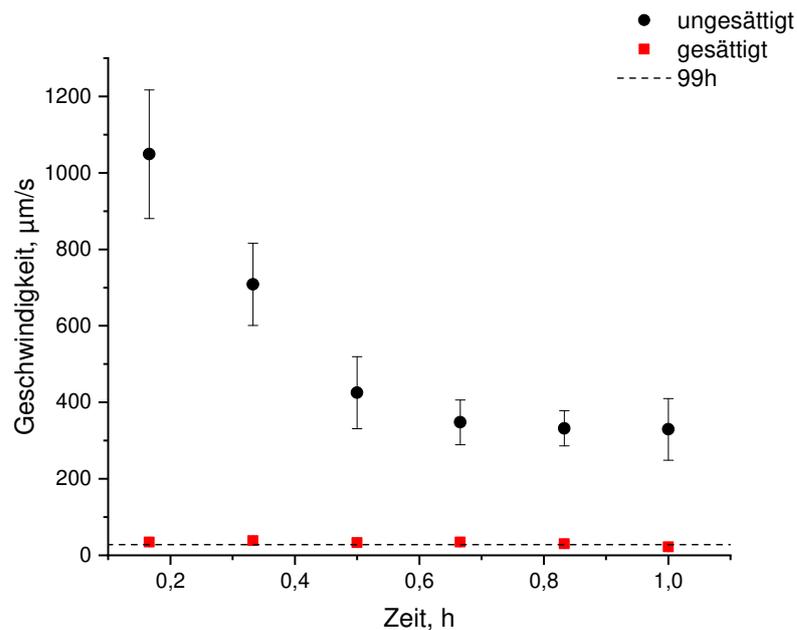


Abbildung 5.13: Vergleich des zeitlichen Geschwindigkeitsverlaufs des ungesättigten und gesättigten 1-Octanol/Wasser Systems. Die gestrichelte Linie zeigt die Geschwindigkeit nach 99 h im zu Beginn ungesättigten System.

Zudem gilt es hier erneut die Ergebnisse der Versuchsreihe mit tensidhaltiger wässriger Phase aufzugreifen. Die Absättigung der wässrigen und nichtwässrigen Phase hat dem Tensideinsatz entsprechend eine Änderung der Oberflächenspannung der wässrigen Phase zufolge. Die Ergebnisse der tensiometrischen Messung bestätigen dies (Tabelle 4.2). Die Änderung der Oberflächenspannung infolge der Absättigung der Phasen geht mit einer Änderung der Geometrie der wässrigen Phase und damit mit einer Änderung der Benetzung des Wasserreservoirs einher. Vorangegangene Ergebnisse zu den Versuchsreihen im PTFE- und PMMA-Modell bestätigen den Einfluss der Tropfengeometrie auf die Geschwindigkeit der Konvektion (Kapitel 5.3.1): durch Ausbleiben der Scherkräfte entlang der Grenzfläche kann eine deutliche Minderung der Konvektionsgeschwindigkeit verzeichnet werden. Hinzu kommt, dass die Sättigung der Phasen eine vollständige Benetzung der Wassero-

berfläche mit grenzflächenaktiven NAPL-Molekülen zur Folge hat, wodurch der eingangs beschriebene Effekt des gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten ausbleibt und nicht zur beobachteten Rollzellenkonvektion im gesättigten System beiträgt. Es lässt sich festhalten, dass trotz der Eliminierung des Wirkmechanismus des Lösungsprozesses, sowie des Einflusses des Grenzflächenspannungsgradienten eine gerichtete Strömungsbewegung entlang der Grenzfläche detektiert wurde, welche jene Geschwindigkeit des Standardsystems nach 99 h zeigt. Die Übereinstimmung der Geschwindigkeit des gesättigten Systems und der der Langzeitphase des anfänglich ungesättigten Systems lässt die Annahme zu, dass im Laufe des Langzeitexperiments eine Sättigung der wässrigen Phase eintritt. Die Sättigung der Flüssigphasen geht zudem mit dem Ausgleich sämtlicher Gradienten physikalisch-chemischer Stoffparameter einher. Dies lässt den Schluss zu, dass die im Rahmen der Anfangsphase beobachtete Konvektion, welche sich durch ihre extrem hohe Geschwindigkeit, sowie die exponentielle Abnahme der Geschwindigkeit über die Zeit auszeichnet, den das System dominierenden Mechanismen der grenzflächenspannungsgetriebenen und lösungsgetriebenen Strömung unterliegt, welche allerdings nicht den limitierenden Faktor der beobachteten Konvektionsbewegung darstellen. Dies wirft die Frage nach der Energiequelle der andauernden, langlebigen Rollzelle entlang der Grenzfläche auf.

Um diese verbleibende Triebkraft der Konvektion zu definieren, welche die Aufrechterhaltung der Strömungsbewegung bis zu 100 h Laufzeit bedingt, gilt es die Systeme zu betrachten, im Rahmen derer keinerlei Konvektionsbewegung verzeichnet werden konnte. An dieser Stelle ist erneut auf die Systeme n-Octan/Wasser und PCE/Wasser zu verweisen, in denen Abbildung 4.23 und 4.32 zufolge keine Grenzflächenkonvektion verzeichnet werden konnte. Diese NAPLs zeichnen sich jedoch nicht nur durch deren im Vergleich zu 1-Octanol mangelnde Grenzflächenaktivität aus, sondern weisen darüber hinaus deutlich höhere Dampfdrücke verglichen zu Wasser auf. Diesen Zusammenhang gilt es im Folgenden im Hinblick auf die Charakterisierung des langlebigen, den Gesamtprozess dominierenden Mechanismus, miteinzubeziehen.

5.4 Thermische Konvektion

Wie eingangs aufgezeigt wurde, wird die Verdunstungsrate einer Flüssigkeit durch den für diese Flüssigkeit charakteristischen Dampfdruck gesteuert. Ist die über einer Flüssigphase befindliche Gasphase bei gegebener Temperatur nicht mit Dampf gesättigt, so verdunstet die Flüssigphase so lang, bis sich zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat [4]. Die für die Phasenumwandlung flüssig-gasförmig nötige Energie bezieht das System aus der Umgebung oder der eigenen Volumenphase. Aufgrund des hohen Dampfdrucks der wässrigen Phase ($p = 23,4 \text{ hPa}$) verdunstet diese schneller als beispielsweise 1-Octanol ($p = 0,03 \text{ hPa}$). Infolge der Verdunstung kommt es demnach zur Abkühlung der Wasseroberfläche, welche als Verdunstungskälte bekannt ist (Kapitel 2.2.3) [22, 43, 50, 61, 123]. Da die NAPL im 1-Octanol/Wasser System eine deutlich geringere Verdunstung zeigt und entsprechend keiner signifikanten Temperaturänderung unterliegt, ist anzunehmen, dass sich ein gerichteter Temperaturgradient entlang der NAPL/Wasser Oberfläche ausbildet. Die IR-Aufnahmen bestätigen, dass es infolge der Verdunstung der wässrigen Phase im PTFE-Mikrochip zu Temperaturänderungen entlang der Oberfläche kommt.

5.4 Thermische Konvektion

Es ist bekannt, dass Temperaturgradienten zu grenzflächennahen Instabilitäten führen und damit konvektive Ausgleichsströmungen hervorrufen [14, 111]. So resultieren Temperaturdifferenzen innerhalb einer Volumenphase in Dichteunterschieden, welche zum Absinken dichter und Aufsteigen weniger dichter Fluidelemente führen können [18]. Das Auftreten einer natürlichen Konvektion infolge eines Temperaturgradienten innerhalb einer Phase ist als thermische Rayleigh-Bénard-Konvektion bekannt [21], welche sich durch charakteristische und selbstorganisierte Strukturen in Form einer Rollzelle auszeichnet. Des Weiteren handelt es sich bei der Grenzflächenspannung um einen temperaturabhängigen Stoffparameter, der eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur zeigt (Gleichung 2.4), wobei die Temperaturänderung indirekt proportional zur resultierenden Änderung der Grenzflächenspannung ist. Treten entlang einer Phasengrenze lokale Instabilitäten aufgrund von Temperaturänderungen infolge von Verdunstung auf, so kann dies zu longitudinalen Änderungen der Grenzflächenspannung führen. Die daraus resultierende Ausgleichsströmung erfolgt von Bereichen höherer Temperatur und damit niedriger Oberflächenspannung zu Bereichen niedriger Temperatur und höherer Oberflächenspannung und wird als Marangoni-Konvektion bezeichnet [85, 125]. Aufgrund des höheren Dampfdrucks und damit stärkeren Verdunstung der wässrigen Phase im 1-Octanol/Wasser System ist davon auszugehen, dass es infolge eines Temperaturgradienten zwischen den beiden Phasen zu einer konvektiven Ausgleichsströmung kommt, welche den vorliegenden Instabilitäten in Dichte und Grenzflächenspannung entgegenwirkt. Dies soll in Abbildung 5.14 veranschaulicht werden.

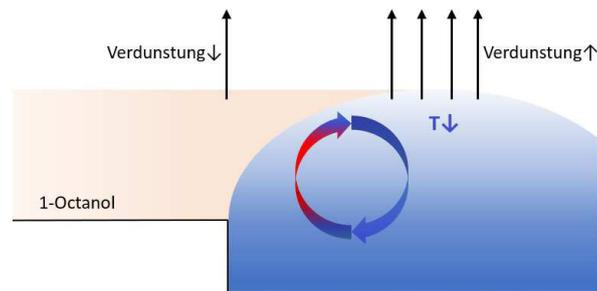


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im 1-Octanol/Wasser Standardsystem infolge der Verdunstung der Flüssigphasen

Im Allgemeinen handelt es sich bei der Verdunstung um einen endothermen Prozess entlang eines Konzentrationsgradienten, der die Sättigung einer Gasphase, die sich über einer Flüssigphase befindet, zur Folge hat. Der Druck, der sich dabei in der Gasphase einstellt wird Sättigungsdampfdruck genannt [4]. Da die Erhöhung des Volumens der Gasphase einen höheren Potentialgradienten ($\Delta\mu = \mu_l - \mu_g$) innerhalb des Systems zur Folge hat [128], nimmt das Volumen der überstehenden Luftphase entscheidenden Einfluss auf die Verdunstung einer Flüssigphase und damit den Zeitpunkt der Sättigung der Gasphase. Diesen Zusammenhang galt es im Rahmen der Versuchsreihe unter Variation des Luftanteils im System näher zu analysieren (Kapitel 4.6). Das offene System kann im Rahmen dieser Arbeit nicht näher beleuchtet werden, da die wässrige Phase bereits verdunstet ist, bevor die Grenzflächenkonvektion eine für die manuelle Trajektorienanalyse kompatible

5.4 Thermische Konvektion

Geschwindigkeit zeigt. Den Ergebnissen in Abbildung 4.35 ist zu entnehmen, dass es infolge der Vergrößerung des Luftvolumens im geschlossenen 3-Phasen System unter Beibehaltung der Volumina der wässrigen und nichtwässrigen Phase zu einer dem prozentualen Luftanteil entsprechenden Erhöhung der Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion kommt. Die prozentuale Erhöhung des Luftanteils ist dabei direkt proportional zur Erhöhung der Konvektionsgeschwindigkeit. Bezieht man die auf Basis des exponentiellen Fits berechneten Zeitkonstanten mit ein, so wird ersichtlich, dass diese mit steigendem Luftanteil im System zunehmen, was auf eine langsamere Abnahme der Geschwindigkeit und damit eine langsamere Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts schließen lässt. Dies lässt den Rückschluss zu, dass durch Erhöhung des Luftanteils im System der Potentialgradient zwischen der wässrigen Phase und der ungesättigten Gasphase steigt, was in einer höheren Konvektionsgeschwindigkeit resultiert.

Betrachtet man im Kontext des Einflusses des Dampfdrucks dagegen das PCE/Wasser System, in welchem die beiden Flüssigphasen nahezu identische Dampfdrücke vorweisen (Tabelle 3.3), so ist davon auszugehen, dass aufgrund ähnlicher Verdunstungsraten kein Temperaturgradient entlang der Oberfläche vorliegt und daher keine konvektive Strömung ausgelöst wird. Diese Annahme lässt sich unter Einbezug der Ergebnisse des Chloroform/Wasser Systems stützen. Der Dampfdruck des Chloroforms übersteigt den des Wassers um ein Mehrfaches, was auf eine deutlich stärkere Verdunstung des Chloroforms (NAPL) schließen lässt. Entsprechend kühlt die Oberfläche des Chloroforms infolge der Verdunstung stärker ab und es entsteht ein dem 1-Octanol/Wasser System entgegengesetzter Temperaturgradient entlang der Fluidoberfläche. Dementsprechend wird eine konvektive Ausgleichsströmung induziert, welche eine Abwärtsbewegung entlang der Grenzfläche verzeichnen lässt. Diese These befindet sich im Einklang mit den im Rahmen dieser Arbeit generierten experimentellen Ergebnissen (Abbildung 4.30 und 4.32) und soll in Abbildung 5.15 und 5.16 illustriert werden.

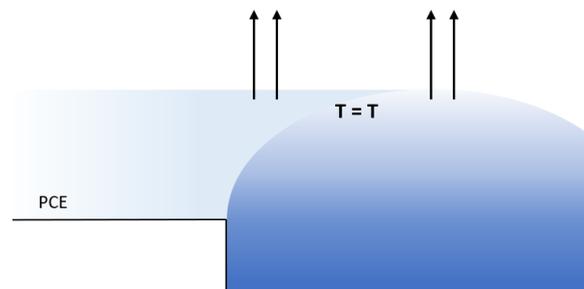


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im PCE/Wasser System infolge der Verdunstung der Flüssigphasen

5.4 Thermische Konvektion

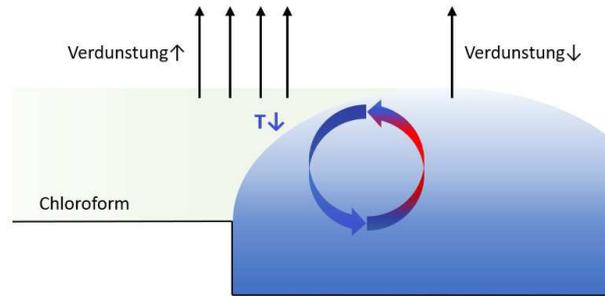


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im Chloroform/Wasser System infolge der Verdunstung der Flüssigphasen

Um den Einfluss eines grenzflächennahen Temperaturgradienten weiter zu bekräftigen, gilt es diesen durch Einsatz einer Heizfolie extrinsisch zu induzieren. Hierfür wird das PCE/Wasser System gewählt, welches obigen Erkenntnissen zufolge aufgrund identischer Dampfdrücke und Verdunstung keinerlei thermische Konvektion zeigt. Den Ergebnissen unter Einsatz der Heizfolie ist jedoch eine klar ersichtliche Strömungsbewegung entlang der PCE/Wasser Grenzfläche zu entnehmen (Abbildung 4.43). Durch Aufheizen der NAPL bildet sich ein Temperaturgradient aus, welcher zu den in Abbildung 5.17 dargestellten Instabilitäten und Ausgleichsströmungen in Form einer entlang der Grenzfläche aufsteigenden Rollzelle führt.

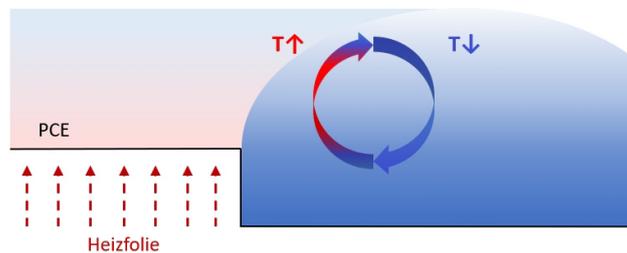


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im PCE/Wasser System durch Einsatz einer Heizfolie unterhalb des NAPL-Reservoirs

Diese thermische Konvektion sollte mithilfe weiterer Experimente allein auf die Dampfdrücke und damit die Verdunstungsraten der beteiligten Flüssigphasen im betrachteten System zurückgeführt werden können. Durch Einsatz des Mikromodells, welches das Beheizen des gesamten Systems erlaubt, kann der Dampfdruck aller beteiligten Fluide erhöht und ein signifikanter Unterschied in den Dampfdrücken der NAPL (PCE) und der wässrigen Phase generiert werden. Den Erwartungen entsprechend ist den Ergebnissen daraufhin eine klar ersichtliche Strömungsbewegung entlang der PCE/Wasser Grenzfläche zu entnehmen. Durch Erwärmen des gesamten Systems übersteigt der Dampfdruck des Wassers den des PCEs, was wiederum unterschiedliche Verdunstungsraten zur Folge hat und mit einem daraus resultierenden Temperaturgradienten entlang der Fluidoberfläche einhergeht. Die

5.4 Thermische Konvektion

temperaturabhängigen Dampfdrücke der beteiligten Phasen sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 5.6: Dampfdrücke der wässrigen Phase (UPW) und NAPL (PCE) in Abhängigkeit der Temperatur [54]

| Fluid | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| UPW | 23,4 hPa | 42,2 hPa | 73,7 hPa | 123 hPa |
| PCE | 19,4 hPa | 32,5 hPa | 52,5 hPa | 82,4 hPa |

Den Einfluss der Verdunstung gilt es nun auch im Hinblick auf die ausgesprochen lange Laufzeit der beobachteten Grenzflächenkonvektion von bis zu 100 h miteinzubeziehen und deren Einfluss auf die Aufrechterhaltung der konvektiven Strömung im 1-Octanol/Wasser System zu klären. Da, wie die Ergebnisse des Langzeitexperiments zeigen, nach 48 h keine signifikante Änderung der Konvektionsgeschwindigkeit mehr zu verzeichnen ist und dennoch eine gerichtete Strömung beobachtet wird, galt es die Luftdurchlässigkeit des mit einem Objektträger abgedeckten Mikromodells zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Fixieren des Objektträgers auf dem Modell mit einer Klebefolie deutlich niedrigere Geschwindigkeiten verzeichnet werden. Trotz des größeren Luftanteils im System (30%) aufgrund der Dicke der Klebefolie wurden bereits nach 10 min signifikant niedrigere Geschwindigkeiten verzeichnet. Auch die Ergebnisse der lasermikroskopischen Visualisierung der Topologie der PTFE-Modelloberfläche weisen darauf hin, dass der Objektträger, wenn auch nur wenige Mikrometer Spielraum hat und nicht vollständig abzuschließen scheint (Abbildung 4.2). Diese Ergebnisse verdeutlichen erneut den starken Einfluss der Verdunstung und der daraus resultierenden Instabilitäten entlang der Phasengrenze.

Um das komplexe Zusammenspiel des anfänglichen Grenzflächenspannungsgradienten, des Konzentrationsgradienten, sowie des Temperaturgradienten weiter experimentell zu unterstreichen, galt es ein Modell zu entwickeln, welches die Benetzung der Wasseroberfläche und den daraus resultierenden, gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten (Abbildung 5.4), die Generierung eines Tripelpunktes, welcher für den Einfluss des Lösungsprozesses und den damit einhergehenden Scherkräften entlang der Grenzfläche von zentraler Bedeutung ist (Abbildung 5.8), sowie die Ausbildung eines Temperaturgradienten infolge unterschiedlicher Verdunstungsraten der beteiligten Phasen (Abbildung 5.14), unterbindet und damit alle im Rahmen dieser Arbeit als treibende Kräfte postulierten Einflüsse eliminiert. Das hierfür verwendete Modell, welches die Generierung eines fixierten NAPL Tropfens unterhalb der Oberfläche der wässrigen Phase erlaubt, ist Abbildung 3.14 zu entnehmen. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 4.38 dargestellt und zeigen, dass keine konvektive Strömungsbewegung beobachtet werden kann. Aufgrund der freien, nicht abgedeckten Oberfläche kann die wässrige Phase zwar verdunsten und somit eine Änderung der Temperatur der Wasseroberfläche hervorrufen, es kommt allerdings infolge der Fixierung des 1-Octanol Tropfens unterhalb der Wasseroberfläche nicht zur Ausbildung eines Temperaturgradienten entlang der Phasengrenze. Auch die gerichtete Benetzung der Oberfläche der wässrigen Phase und damit die anfängliche, sprunghafte Änderung deren Oberflächenspannung ist unterbunden. Zwischen dem NAPL Tropfen und der Volumenphase des UPWs liegt zwar ein Konzentrationsgradient vor, dieser bedingt jedoch keinerlei Scherkräfte entlang der Grenzfläche, welche im Rahmen der Versuchsreihen zum Lösungsprozess als treibende Kraft deklariert wurden. Steigt der 1-Octanol Tropfen hingegen in-

folge der kontinuierlichen Zugabe von 1-Octanol auf und liegt in Form einer Linse auf der Wasseroberfläche vor, so konnte Abbildung 4.39 entsprechend eine konvektive, aufströmende Partikelbewegung verzeichnet werden. Durch Aufsteigen des 1-Octanol Tropfens kann es zur Benetzung der Wasseroberfläche, zur Ausbildung eines Tripelpunktes, sowie eines Temperaturgradienten infolge inhomogener Verdunstungsraten entlang der Oberfläche kommen. Diese Beobachtung unterstreicht erneut den Einfluss der im Rahmen des Konzeptmodells postulierten Triebkräfte der beobachteten Grenzflächenkonvektion.

Ähnliches gilt für das abgeschlossene 2-Phasen System im PMMA-Modell (Abbildung 3.13). Aufgrund des gebohrten Kanalsystems ist die Verdunstung der Flüssigphasen hier vollständig unterdrückt und die Ausbildung eines Temperaturgradienten unterbunden. Des Weiteren ist die Ausbildung eines Tripelpunktes und der damit verbundenen Scherkräfte infolge des Lösungsprozesses aufgrund der sphärischen Kanalgeometrie und des Luftausschlusses nicht möglich. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Ergebnisse und experimentell bestätigten Hypothesen, ist davon auszugehen, dass keine der drei genannten Triebkräfte vollständig ausgebildet werden kann und somit keine konvektive Strömung entlang der 1-Octanol/Wasser Grenzfläche zu beobachten ist.

Abschließend gilt es noch darzulegen, ob es sich bei der infolge des Temperaturgradienten auftretenden Konvektion um eine thermische Rayleigh-Bénard- oder aber eine thermische Marangonikonvektion handelt. Es ist bereits aus zahlreichen publizierten Forschungsergebnissen bekannt, dass die beiden Effekte nebeneinander vorliegen können [22, 76, 77, 102, 103, 129, 138]. So postulieren Villers et al., dass sowohl die Kraft der Oberflächenspannung, als auch die Schwerkraft in einem System, welches einen horizontalen Temperaturgradienten vorweist, konvektive Rollzellen induzieren, welche sich überlagern können. In einem wässrigen System, in dem $-(\partial\sigma/\partial T)$ gilt, wirken die beiden Kräfte in dieselbe Richtung [138]. Es ist bekannt, dass dabei die Tiefe der Flüssigkeitsschicht die Stärke des jeweiligen Einflusses bestimmt [30, 138, 139]. Aus den Definitionen der zugehörigen dimensionslosen Kennzahlen (Gleichung 2.34 und 2.35) wird ersichtlich, dass die Rayleigh-Zahl proportional zu L^3 ist, während die Marangoni-Zahl linear von der Schichthöhe L der Flüssigkeit abhängt [80]. Dieser Zusammenhang verdeutlicht, dass das Einsetzen der Konvektion bei dünnen Schichten dem Marangoni Effekt zugeschrieben werden kann, während in dickeren Flüssigkeitsschichten der Effekt der Auftriebskraft weniger dichter Volumenelemente den Gesamtprozess dominiert [22, 30, 129, 139]. Den experimentellen und numerischen Forschungsergebnissen von Chai et al. zufolge, lässt sich der Einfluss des Oberflächenspannungseffekts auf eine Schichtdicke von etwa 1 mm eingrenzen, während in Flüssigkeitsschichten von 1,5–2 mm Dicke bereits die Auftriebskraft infolge einer instabilen Dichteschichtung innerhalb der Volumenphase den dominierenden Mechanismus darstellt [22]. Die Höhe der wässrigen Phase des im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systems ist infolge der Tiefe des Wasserreservoirs auf eine maximale Schichtdicke von 2 mm begrenzt. Die beobachtete Rollzelle wäre damit den Erkenntnissen von Chai et al. zufolge dichtegetrieben. Dies ist jedoch auf experimentellem Wege im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter zu differenzieren.

Es lässt sich festhalten, dass die Verdunstung neben dem initialen, gerichteten Grenzflächenspannungsgradienten, sowie dem Lösungsprozess, erheblichen Einfluss auf die beobachtete Grenzflächenkonvektion nimmt. Sobald der Konzentrationsgradient zwischen der wässrigen und nichtwässrigen Phase infolge der Sättigung ausgeglichen ist, stellt diese die treibende Kraft der Aufrechterhaltung der Strömungsbewegung dar. Da es sich bei der Verdunstung im betrachteten System um einen langfristig gesehen linearen Prozess handelt,

5.4 *Thermische Konvektion*

ist der Geschwindigkeit in den Spätstadien keine exponentielle Abnahme zu entnehmen. Dies unterstreicht erneut die Annahme des Zusammenspiels der den Gesamtprozess dominierenden Wirkmechanismen, welche in Form der Datenanpassung an eine zweiphasige Exponentialfunktion in Abbildung 5.2 getroffen wurde. Demzufolge liegen dem im Rahmen dieser Arbeit betrachteten mikrofluidischen System drei Mechanismen zugrunde, welche sich zu Beginn überlagern, jedoch aufgrund ihrer charakteristischen Geschwindigkeitsraten von unterschiedlicher Kinetik zeugen.

6 Schlussbemerkung und Ausblick

Konvektionsströmungen an fluiden Phasengrenzen stellen die Grundlage technisch relevanter Verfahren der Stofftrennung wie beispielsweise der Flüssig/flüssig-Extraktion dar und finden in der Umwelttechnik im Bereich der Altlastensanierung gezielt Einsatz. Tritt die grenzflächennahe Konvektion infolge lokaler Inhomogenitäten der Grenzflächenspannung auf, so spricht man vom Marangoni Effekt. Die Marangonikonvektion beschreibt dabei die konvektive Ausgleichsströmung in Form einer quasi-stationären Rollzelle von Bereichen niedriger Grenzflächenspannung zu Bereichen hoher Grenzflächenspannung. Neben der gezielten Induktion des Marangoni Effekts durch die Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen, kann dieser auch infolge spontaner, lokaler Instabilitäten entlang einer Phasengrenze auftreten.

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Konzeptionierung mikrofluidischer Systeme zur quantitativen Parametrisierung einer konvektiven Rollzelle an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche, welche über einen Zeitraum von 99 h beobachtet wurde. Die quantitative Auswertung der Versuchsreihen erfolgte durch Visualisierung der Grenzflächenströmung. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden mithilfe eines manuellen particle-tracking Verfahrens ermittelt. Die Anpassung der experimentellen Daten des Langzeitversuchs von bis zu 99 h Laufzeit an eine einphasige Exponentialfunktion 1. Ordnung ließ darauf schließen, dass der Gesamtprozess nicht mit nur einer kinetischen Rate erklärt werden kann, sondern vielmehr verschiedene Mechanismen herangezogen werden müssen, um die Dynamik des Grenzflächenprozesses zu dekodieren. Um diese Hypothese des Zusammenspiels mehrerer Triebkräfte zu stützen, wurden umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt, im Zuge derer die Dynamik des Gesamtprozesses, sowie das theoretische Fundament der Konvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche dargelegt werden konnte. Durch gezielte Auswahl verschiedener nichtwässriger Phasen, die sich lediglich in einzelnen Stoffparametern unterschieden, gelang es, den Einfluss einzelner physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften, sowie spezifischer Mikromodellcharakteristika zu analysieren und zu quantifizieren. Die Fluidodynamik des betrachteten 3-Phasen Systems 1-Octanol/Wasser/Luft kann auf Basis der experimentellen Daten dem Zusammenspiel dreier Mechanismen unterschiedlicher Kinetik zugesprochen werden: (1) eine kurzlebige grenzflächenspannungsgetriebene Strömung, (2) eine mittellebige lösungsgetriebene Strömung und (3) eine langlebige verdunstungsgetriebene Strömung. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.1 zusammengefasst. Der jeweilige Mechanismus ist in den einzelnen Abbildungen rot dargestellt.

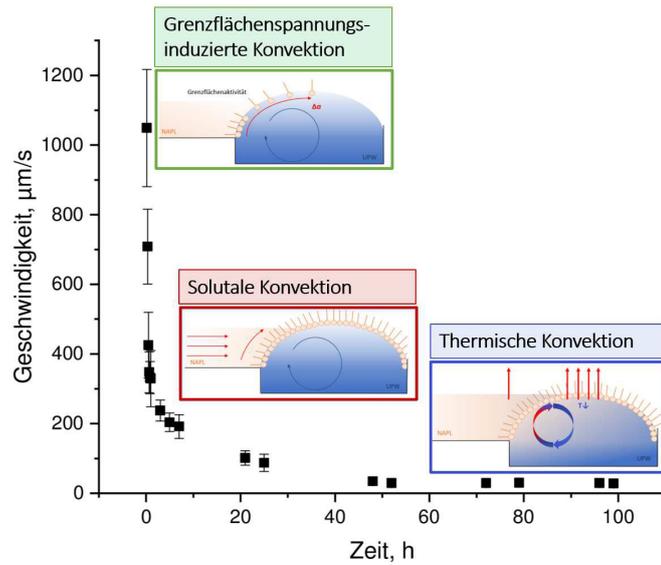


Abbildung 6.1: Zusammenfassung der dominierenden Triebkräfte des im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten 3-Phasen Systems 1-Octanol/Wasser/Luft anhand des zeitlichen Verlaufs der Geschwindigkeit der Rollzellenkonvektion im Zeitrahmen von 99 h

Infolge des anfänglichen Kontakts des 1-Octanols und des Wassers kommt es aufgrund eines lokalen Grenzflächenspannungsgradienten zu einer Marangonikonvektion, welche hohe Geschwindigkeiten aufweist, jedoch infolge des schnellen Ausgleichs des Grenzflächenspannungsgradienten rapide abnimmt. Die zeitabhängige Kontaktwinkelmessung der wässrigen Phase untermauert die Annahme eines anfänglich grenzflächenspannungsgetriebenen Prozesses. Sobald die NAPL in Kontakt mit der wässrigen Phase tritt, wurde eine sprunghafte Änderung des Kontaktwinkels der wässrigen Phase verzeichnet, der sich in den darauffolgenden 60 min nicht signifikant änderte. Auf Basis dieser Versuchsreihe kann davon ausgegangen werden, dass sich nach erstem Kontakt der beiden Phasen ein gerichteter Grenzflächenspannungsgradient entlang der Oberfläche der wässrigen Phase ausbildet, welcher jedoch rasch abnimmt und nicht ausreicht, um die konvektive Strömung bis zu 99 h aufrechtzuerhalten. Hinzu kommt, dass die Variation der Grenzflächenaktivität der NAPL die These einer initialen grenzflächenspannungsgetriebenen Konvektion in den frühen Stadien des Experiments bestätigt. Darüber hinaus kann dem Lösungsprozess eine mittellebige, die Konvektion aufrechterhaltende Triebkraft zugesprochen werden, die einer Exponentialfunktion 1. Ordnung entsprechend mit der Zeit abnimmt, bis die vollständige Sättigung der beteiligten Phasen erreicht ist. Infolge des andauernden Lösungsprozesses der NAPL in der wässrigen Phase treten entlang der Grenzfläche Scherkräfte auf, welche auf die wässrige Phase übertragen werden und in der beobachteten Aufwärtsströmung resultieren. Die Variation der Wasserlöslichkeit und des Diffusionskoeffizienten der NAPL zeigt, dass die Geschwindigkeit der Grenzflächenkonvektion mit zunehmender Löslichkeit und steigendem Diffusionskoeffizienten ebenfalls zunimmt. Die Ergebnisse des Experiments mit vollständig gesättigten Phasen unterstreichen den Einfluss und die Tragweite des Lösungsprozesses der NAPL als zusätzliche Energiequelle der Rollzelle. Des Weiteren deutete die

anhaltende, gerichtete Strömung im abgesättigten System auf eine zusätzliche Triebkraft hin, die die Geschwindigkeit der Konvektion auch nach Abklingen des Lösungsprozesses aufrechterhält. Die Verdunstung der wässrigen Phase bedingt letztendlich die langlebige Konvektion, welche nur mehr geringe Geschwindigkeiten aufweist. Die experimentellen Ergebnisse des abgedichteten Mikromodells stützen diese Hypothese und zeigen, dass die unterschiedlich starke Verdunstung der beteiligten Phasen thermophoretische Strömungen in den Spätstadien des Experiments bedingt. Da die Konvektionsgeschwindigkeit nicht auf Null sinkt, sondern vielmehr einen konstanten Wert innerhalb der letzten 50 h des Langzeitexperiments zeigt, kann die Verdunstung der wässrigen Phase als langlebige Triebkraft des Gesamtprozesses postuliert werden.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass es im Rahmen dieser Dissertation gelang, die Dynamik der konvektiven Rollzelle an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche durch quantitative Parametrisierung im Zuge umfangreicher Versuchsreihen zu dekodieren und deren zugrunde liegende Triebkräfte experimentell aufzuzeigen. Es wurden systematische, experimentelle Untersuchungen in mikrofluidischen Systemen durchgeführt, mithilfe derer eine reproduzierbare fluide Grenzfläche generiert, der Einfluss zahlreicher Stoffparameter untersucht und das Zusammenspiel dieser Einflüsse charakterisiert wurde. Auf Basis der in dieser Dissertation generierten Daten sollte die am Lehrstuhl für Hydromechanik der Technischen Universität München entwickelte numerische Simulation des Marangoni Effekts an Grenzflächen zu nichtwässrigen Phasen validiert und um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dekodierten Triebkräfte der Rollzellenkonvektion an einer 1-Octanol/Wasser Grenzfläche erweitert werden. Durch abschließende Verknüpfung der numerischen und experimentellen Studie kann nun ein finales, numerisches Modell erstellt werden, das die Vorhersage der Strömungsgeschwindigkeit einer konvektiven Rollzelle an Grenzflächen zu nichtwässrigen Phasen als Funktion der Stoffeigenschaften der beteiligten Fluide ermöglicht.

Zukünftige experimentelle Studien könnten sich darüber hinaus der weiteren Analyse der langlebigen, thermischen Konvektion widmen. Durch Einsatz entsprechender IR-Wärmebildsysteme wäre es von Interesse, Temperaturgradienten entlang der Oberfläche der Fluide im Laufe der mikrofluidischen Experimente zu visualisieren und deren zeitliche Entwicklung näher zu charakterisieren. Um eine Aussage treffen zu können, ob es sich bei der thermischen Konvektion im 1-Octanol/Wasser/Luft System um eine Rayleigh-Bénard- oder aber eine Marangonikonvektion handelt, könnten mikrofluidische Modelle mit unterschiedlich tiefen Wasserreservoirs zum Einsatz kommen, die zur weiteren Dekodierung der beiden Mechanismen im betrachteten 3-Phasen System beitragen.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit eigenständig verfasst und keine anderen als die hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

.....

Literaturverzeichnis

- [1] ANDREW, M. ; PRPICH, M. ; BISWAS, E. ; CHEN, P.: Adsorption Kinetics of Aqueous n-Alcohols: A New Kinetic Equation for Surfactant Transfer. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 7, S. 2522–2528
- [2] ANGSTER, A.: *Färberei- und textilchemische Untersuchungen*. 10. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983
- [3] ARENDT, B.: *Wechselwirkung von Stofftransportmechanismen an ruhenden und bewegten Tropfen*. Cuvillier, 2008
- [4] ATKINS, P.W. ; PAULA, J. de ; BÄR, M. ; SCHLEITZER, A. ; HEINISCH, C.: *Physikalische Chemie*. John Wiley & Sons, Inc., 2006 (Bd. 1)
- [5] BAEHR, H.D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [6] BAUMANN, T. ; WERTH, C.J.: Visualization and Modeling of Polystyrol Colloid Transport in a Silicon Micromodel. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), S. 434–443. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2004.0434>. – DOI 10.2136/vzj2004.0434
- [7] BAUMANN, Thomas ; NIESSNER, Reinhard: Micromodel study on repartitioning phenomena of a strongly hydrophobic fluorophore at a colloid/1-octanol interface. In: *Water Resources Research* 42 (2006), Nr. 12, S. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1029/2006WR004893>. – DOI 10.1029/2006WR004893
- [8] BAUMANN, Thomas ; PETSCH, Rainer ; NIESSNER, Reinhard: Direct 3-D Measurement of the Flow Velocity in Porous Media Using Magnetic Resonance Tomography. In: *Environmental Science & Technology* 34 (2000), Nr. 19, S. 4242–4248. <http://dx.doi.org/10.1021/es991124i>. – DOI 10.1021/es991124i
- [9] BAUMANN, Thomas ; TOOPS, Laura ; NIESSNER, Reinhard: Colloid dispersion on the pore scale. In: *Water Research* 44 (2010), Nr. 4, S. 1246–1254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.035>. – DOI 10.1016/j.watres.2009.11.035
- [10] BAUMANN, Thomas ; WERTH, Charles J.: Visualization of colloid transport through heterogeneous porous media using magnetic resonance imaging. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (2005), Nr. 1, S. 2–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.052>. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2004.11.052
- [11] BAYRAKTAR, Tuba ; PIDUGU, Srikanth B.: Characterization of liquid flows in microfluidic systems. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006), Nr. 5, S. 815–824. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.11.007>. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.11.007

- [12] BERG, John C. ; MORIG, Carl R.: Density effects in interfacial convection. In: *Chemical Engineering Science* 24 (1969), Nr. 6, S. 937 – 946. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(69\)87002-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(69)87002-8). – DOI 10.1016/0009-2509(69)87002-8
- [13] BERG, S.: Marangoni-driven spreading along liquid-liquid interfaces. In: *Physics of Fluids* 21 (2009), Nr. 3, S. 032105
- [14] BÖHLE, M. ; OERTEL, H. ; EHRHARD, P. ; ETLING, D. ; MÜLLER, U. ; RIEDEL, U. ; SREENIVASAN, K.R.: *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre: Grundlagen und Phänomene*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013
- [15] BRÜCKNER, Rolf: Mechanismen und Systematik der Elementarvorgänge der Grenzflächenkonvektion. In: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 222 (1968), Nr. 1, S. 39–50. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01507365>. – DOI 10.1007/BF01507365
- [16] BUDRONI, M. A. ; THOMAS, C. ; DE WIT, A.: Chemical control of dissolution-driven convection in partially miscible systems: nonlinear simulations and experiments. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017), S. 7936–7946. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP08434F>. – DOI 10.1039/C6CP08434F
- [17] BUTT, H.J. ; GRAF, K. ; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*. John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [18] BÖCKH, P. von: *Wärmeübertragung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [19] CACHILE, M ; SCHNEEMILCH, M ; HAMRAOUI, A ; CAZABAT, A.M: Films driven by surface tension gradients. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 96 (2002), Nr. 1, S. 59 – 74. [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00075-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00075-6). – DOI 10.1016/S0001-8686(01)00075-6
- [20] CAN, S.Z. ; MAGO, D.D. ; ESENTURK, O. ; WALKER, R.A.: Balancing Hydrophobic and Hydrophilic Forces at the Water/Vapor Interface: Surface Structure of Soluble Alcohol Monolayers. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 25, S. 8739–8748
- [21] CERBINO, Roberto ; VAILATI, Alberto ; GIGLIO, Marzio: Soret driven convection in a colloidal solution heated from above at very large solutal Rayleigh number. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 055301. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.66.055301>. – DOI 10.1103/PhysRevE.66.055301
- [22] CHAI, A.-T. ; ZHANG, N.: Experimental study of Marangoni-Benard convection in a liquid layer induced by evaporation. In: *Experimental Heat Transfer* 11 (1998), Nr. 3, S. 187–205
- [23] CHAO, Huan-Ping ; CHIANG HSIEH, Lin-Han ; NGUYEN TRAN, Hai: Increase in volatilization of organic compounds using air sparging through addition in alcohol in a soil-water system. In: *Journal of Hazardous Materials* 344 (2018), S. 942 – 949. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.053>. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2017.11.053

- [24] CHATTERJEE, Nirmalya ; FLURY, Markus: Effect of Particle Shape on Capillary Forces Acting on Particles at the Air–Water Interface. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 25, S. 7903–7911
- [25] CHEREMISINOFF, N.P.: *Industrial Solvents Handbook*. 2. Marcel Dekker, Inc., 2003
- [26] CHRISTEN, D.S.: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 2010
- [27] CRANK, J. ; CRANK, E.P.J.: *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, 1979 (Oxford science publications)
- [28] CUSSLER, E.C.: *Diffusion - mass transfer in fluid systems*. University Printing House, Cambridge, United Kingdom, 2009
- [29] DANCKWERTS, P.V.: Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 43 (1951), Nr. 6, S. 1460–1467. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50498a055>. – DOI 10.1021/ie50498a055
- [30] DE SAEDELEER, C. ; GARCIMARTIN, A. ; CHAVEPEYER, G. ; PLATTEN, J. K. ; LEBON, G.: The instability of a liquid layer heated from the side when the upper surface is open to air. In: *Physics of Fluids* 8 (1996), Nr. 3, S. 670–676. <http://dx.doi.org/10.1063/1.868852>. – DOI 10.1063/1.868852
- [31] DE WIT, A.: Chemo-hydrodynamic patterns in porous media. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 374 (2016), Nr. 2078. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0419>. – DOI 10.1098/rsta.2015.0419
- [32] DEMOND, A.H. ; LINDNER, A.S.: Estimation of interfacial tension between organic liquids and water. In: *Environmental Science and Technology* 27 (1993), S. 2318–2331. <http://dx.doi.org/10.1021/es00048a004>. – DOI 10.1021/es00048a004
- [33] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [34] DIETRICH, Erik ; WILDEMAN, Sander ; VISSER, Claas W. ; HOFHUIS, Kevin ; KOOIJ, E. S. ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; LOHSE, Detlef: Role of natural convection in the dissolution of sessile droplets. In: *Journal of Fluid Mechanics* 794 (2016), S. 45–67. <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2016.158>. – DOI 10.1017/jfm.2016.158
- [35] DOMININGHAUS, H. ; EYERER, P. ; ELSNER, P. ; HIRTH, T.: *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. 7th. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- [36] DONAHUE, D.J. ; BARTELL, F.E.: The boundary tension at water-organic liquid interfaces. In: *Journal of Physical Chemistry* 56 (1952), S. 480–484
- [37] DUKHIN, S.S. ; KRETZSCHMAR, G. ; MILLER, R.: *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application*. Elsevier Science, 1995 (Studies in Interface Science)
- [38] DUNÉR, Gunnar ; GAROFF, Stephen ; PRZYBYCIEN, Todd M. ; TILTON, Robert D.: Transient Marangoni transport of colloidal particles at the liquid/liquid interface caused by surfactant convective-diffusion under radial flow. In: *Journal of Colloid*

- and Interface Science* 462 (2016), S. 75 – 87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.042>. – DOI 10.1016/j.jcis.2015.09.042
- [39] DUNÉR, Gunnar ; KIM, Michelle ; TILTON, Robert D. ; GAROFF, Stephen ; PRZYBYCIEN, Todd M.: Effect of polyelectrolyte–surfactant complexation on Marangoni transport at a liquid–liquid interface. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 467 (2016), S. 105 – 114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.011>. – DOI 10.1016/j.jcis.2016.01.011
- [40] DWARAKANATH, V. ; KOSTARELOS, K. ; POPE, G. A. ; SHOTTS, D. ; WADE, W.H.: Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 38 (1999), Nr. 4, S. 465 – 488. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00006-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00006-6). – DOI 10.1016/S0169-7722(99)00006-6
- [41] DÖRFLER, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [42] ERAL, H.B. ; MANNETJE, D.J.C.M. ; OH, J.M.: Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. In: *Colloid & polymer science* (2013)
- [43] FANTON, X. ; CAZABAT, A. M.: Spreading and Instabilities Induced by a Solutal Marangoni Effect. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 9, S. 2554–2561. <http://dx.doi.org/10.1021/la971292t>. – DOI 10.1021/la971292t
- [44] FARAJZADEH, R. ; BARATI, A ; DELIL, H.A. ; BRUINING, J. ; ZITHA, P.L.J.: Mass Transfer of CO₂ Into Water and Surfactant Solutions. In: *Petroleum Science and Technology* 25 (2007), Nr. 12, S. 1493–1511. <http://dx.doi.org/10.1080/10916460701429498>. – DOI 10.1080/10916460701429498
- [45] FATH, Anja ; HORN, Tobias ; GAMBARYAN-ROISMAN, Tatiana ; STEPHAN, Peter ; BOTHE, Dieter: Numerical and experimental analysis of short-scale Marangoni convection on heated structured surfaces. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 86 (2015), S. 764 – 779. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.03.034>. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.03.034
- [46] FERRELL, R. T.: Diffusion Coefficients of Nitrogen and Oxygen in Water. In: *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967), S. 111–115. <http://dx.doi.org/10.1021/je60032a036>. – DOI 10.1021/je60032a036
- [47] FICK, Adolf: Ueber Diffusion. In: *Annalen der Physik* 170 (1855), Nr. 1, S. 59–86. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18551700105>. – DOI 10.1002/andp.18551700105
- [48] FIGURA, L.O.: *Lebensmittelp Physik: Physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [49] FISCHER, Benjamin J.: Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 1, S. 60–67. <http://dx.doi.org/10.1021/la015518a>. – DOI 10.1021/la015518a

- [50] FLACK, K. A. ; SAYLOR, J. R. ; SMITH, G. B.: Near-surface turbulence for evaporative convection at an air/water interface. In: *Physics of Fluids* 13 (2001), Nr. 11, S. 3338–3345. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1410126>. – DOI 10.1063/1.1410126
- [51] FLURY, Markus ; ARAMRAK, Surachet: Role of air-water interfaces in colloid transport in porous media: A review. In: *Water Resources Research* 53 (2017), Nr. 7, S. 5247–5275
- [52] FREIRE-MOSCHOVITIS, Fabian A.: *Charakterisierung grenzflächennaher Konvektionsströmungen in mikrofluidischen Systemen*, Technische Universität München, Bachelorarbeit, 2018
- [53] GERLACH, Bruno: Experimentelle Untersuchungen über die Diffusion von Flüssigkeiten. In: *Annalen der Physik* 402 (1931), Nr. 4, S. 437–459. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19314020403>. – DOI 10.1002/andp.19314020403
- [54] GESTIS: *Stoffdatenbank*. September 2018
- [55] GLAAB, Sabine: Fluorpolymer als Kopplungspartner. In: *Nachrichten aus der Chemie* 53 (2005), Nr. 2, S. 135–135. <http://dx.doi.org/10.1002/nadc.20050530213>. – DOI 10.1002/nadc.20050530213
- [56] GLAUBITZ, Christina: *Untersuchung von Lösungsprozessen an fluiden Grenzflächen in mikrofluidischen Systemen*, Technische Universität München, Bachelorarbeit, 2017
- [57] GOVINDARAJAN, Dhivakar ; DESHPANDE, Abhijit P. ; RAGHUNATHAN, Ravikrishna: Enhanced mobility of non aqueous phase liquid (NAPL) during drying of wet sand. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 209 (2018), S. 1 – 13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.12.005>. – DOI 10.1016/j.jconhyd.2017.12.005
- [58] GROOTHUIS, H. ; ZUIDERWEG, F.J.: Influence of mass transfer on coalescence drops. In: *Chem. Eng. Sci.* 12 (1960), S. 288–289
- [59] GUYON, E. ; HULIN, J.P. ; PETIT, L.: *Hydrodynamik*. Vieweg + Teubner Verlag, 2013
- [60] HEERMANN, P.: *Färberei- und textilchemische Untersuchungen: Anleitung zur chemischen und koloristischen Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeugnisse der Textilveredelungsindustrie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013
- [61] HEGSETH, J.J. ; RASHIDNIA, N. ; CHAI, A.: Natural convection in droplet evaporation. In: *Physical Review E* 54 (1996), Nr. 2, S. 1640–1644
- [62] HIGBIE, R.: The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. In: *Trans. AIChE* 31 (1935), S. 365–389
- [63] HÖLLING, M.: *Asymptotische Analyse von turbulenten Strömungen bei hohen Rayleigh-Zahlen*. Cuvillier Verlag, 2006

- [64] ISRAELACHVILI, J.N.: Intermolecular and surface forces. In: *Elsevier Inc.* (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-375182-9.10025-9>. – DOI 10.1016/B978-0-12-375182-9.10025-9
- [65] JASPER, J.J. ; KERR, E.R. ; GREGORICH, F.: The Orthobaric Surface Tensions and Thermodynamic Properties of the Liquid Surfaces of the n-Alkanes, C_5 to C_{28} . In: *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953), Nr. 21, S. 5252–5254
- [66] JAVADI, A. ; KARBASCHI, M. ; BASTANI, D. ; FERRI, J.K. ; KOVALCHUK, V.I. ; KOVALCHUK, N.M. ; JAVADI, K. ; MILLER, R.: Marangoni instabilities for convective mobile interfaces during drop exchange: Experimental study and CFD simulation. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 441 (2014), S. 846 – 854. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.032>. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2012.10.032
- [67] JEROMIN, L.: Einstieg in die Verfahrenstechnik: Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik. In: *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 34 (1986), Nr. 10, S. 994–995. <http://dx.doi.org/10.1002/nadc.19860341011>. – DOI 10.1002/nadc.19860341011
- [68] JOHNSON, Donald D. ; KANG, Barry ; VIGORITA, John L. ; AMRAM, Alec ; SPAIN, Eileen M.: Marangoni Flow of Ag Nanoparticles from the Fluid–Fluid Interface. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008), Nr. 39, S. 9318–9323. <http://dx.doi.org/10.1021/jp802273j>. – DOI 10.1021/jp802273j
- [69] KHOSRAVI, M. ; BAHRAMIAN, A. ; EMADI, M. ; ROSTAMI, B. ; ROAYAIE, E.: Effect of Marangoni flow on recovery of bypassed oil during CO_2 injection. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 114 (2014), S. 91–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2014.01.006>. – DOI 10.1016/j.petrol.2014.01.006
- [70] KINOSHITA, K. ; ISHIKAWA, H. ; SHINODA, K.: Solubility of alcohols in water determined by the surface tension measurements. In: *Bulletin of Chemical Society of Japan* 31 (1958), S. 1081–1082
- [71] KOVALCHUK, N.M. ; KOVALCHUK, V.I. ; VOLLHARDT, D.: Auto-oscillations of surface tension: experiments with octanol and hexanol and numerical simulation of the system dynamics. In: *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* 198 (2002), S. 223–230
- [72] KOVALCHUK, N.M. ; VOLLHARDT, D.: Oscillation of Interfacial Tension Produced by Transfer of Nonionic Surfactant through the Liquid/Liquid Interface. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 24, S. 9016–9022
- [73] KOVALCHUK, N.M. ; VOLLHARDT, D.: Marangoni instability and spontaneous nonlinear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 120 (2006), Nr. 1, S. 1 – 31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2006.01.001>. – DOI 10.1016/j.cis.2006.01.001
- [74] KROEPELIN, H. ; NEUMANN, H.J.: Über die Entstehung von Grenzflächeneruptionen bei dem Stoffaustausch an Tropfen. In: *Naturwissenschaften* 43 (1956), Nr. 15, S. 347–348. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00755155>. – DOI 10.1007/BF00755155

- [75] KURZWEIL, P. ; FRENZEL, B. ; GEBHARD, F.: *Physik Formelsammlung: Für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Vieweg+Teubner Verlag, 2007
- [76] KÖLLNER, Thomas ; BOECK, Thomas ; SCHUMACHER, Jörg: Thermal Rayleigh-Marangoni convection in a three-layer liquid-metal-battery model. In: *Physical Review* 95 (2017), S. 053114
- [77] KÖLLNER, Thomas ; SCHWARZENBERGER, Karin ; ECKERT, Kerstin ; BOECK, Thomas: The eruptive regime of mass-transfer-driven Rayleigh-Marangoni convection. In: *J. Fluid Mech.* 791 (2016), S. R4–1–R4–12
- [78] LAM, A.C. ; SCHECHTER, R.S. ; WADE, W.H.: Mobilization of Residual Oil Under Equilibrium and Nonequilibrium Conditions. In: *Society of Petroleum Engineers* (1983). <http://dx.doi.org/10.2118/10198-PA>. – DOI 10.2118/10198-PA
- [79] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics)*. Butterworth-Heinemann, 1987
- [80] LAPPA, M.: *Thermal convection: patterns, evolution and stability*. John Wiley & Sons, 2009
- [81] LAURIEN, E. ; OERTEL, H.: *Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit*. Vieweg + Teubner Verlag, 2011
- [82] LAUTH, G.J. ; KOWALCZYK, J.: *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015
- [83] LIDE, D.R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 53. 84. CRC Press, 2003
- [84] LINDE, H. ; SCHWARZENBERGER, K. ; ECKERT, K.: *Pattern Formation Emerging from Stationary Solutal Marangoni Instability: A Roadmap Through the Underlying Hierarchic Structures*, In: *Without Bounds - A Scientific Canvas of Nonlinearity and Complex Dynamics, Understanding Complex Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013
- [85] LINDE, Hartmut: Time-dependent behaviour and regularity of dissipative structures of interfacial dynamic instabilities. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 77 (1984), S. 181–188. <http://dx.doi.org/10.1039/DC9847700181>. – DOI 10.1039/DC9847700181
- [86] LOHRENGEL, B.: *Einführung in die thermischen Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*. Oldenburg, 2007
- [87] LOODTS, B. V. und K. V. und Knaepen ; RONGY, L. ; DE WIT, A.: Enhanced steady-state dissolution flux in reactive convective dissolution. In: *PCCP (Physical chemistry chemical physics)* 19 (2017), Nr. 28, S. 18565–18579
- [88] LOODTS, V. ; KNAEPEN, B. ; RONGY, L. ; DE WIT, A.: Enhanced steady-state dissolution flux in reactive convective dissolution. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017), S. 18565–18579. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP01372H>. – DOI 10.1039/C7CP01372H

- [89] LOODTS, V. ; TREVELYAN, P. M. J. ; RONGY, L. ; DE WIT, A.: Density profiles around $A + B \rightarrow C$ reaction-diffusion fronts in partially miscible systems: A general classification. In: *Phys. Rev. E* 94 (2016), S. 043115. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.94.043115>. – DOI 10.1103/PhysRevE.94.043115
- [90] LU, Hsin-Hsen ; YANG, Yu-Min ; MAA, Jer-Ru: Effect of Artificially Provoked Marangoni Convection at a Gas/Liquid Interface on Absorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), Nr. 6, S. 1921–1928. <http://dx.doi.org/10.1021/ie950565h>. – DOI 10.1021/ie950565h
- [91] LU, Hsin-Hsen ; YANG, Yu-Min ; MAA, Jer-Ru: Effect of Artificially Provoked Marangoni Convection at a Gas/Liquid Interface on Absorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), Nr. 6, S. 1921–1928. <http://dx.doi.org/10.1021/ie950565h>. – DOI 10.1021/ie950565h
- [92] LYFORD, P.A. ; SHALLCROSS, D.C. ; PRATT, H.R.C. ; GRIESER, F.: The marangoni effect and enhanced oil recovery Part 2. Interfacial tension and drop instability. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 76 (1998), Nr. 2, S. 175–182. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450760203>. – DOI 10.1002/cjce.5450760203
- [93] MARANGONI, C.: Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. In: *Analen der Physik* 291 (1871), Nr. 7, S. 337–354
- [94] MAYINGER, F.: *Strömung und Wärmeübergang in Gas-Flüssigkeits-Gemischen*. Springer-Verlag Wien, 2013
- [95] MEISTER, E.: *Grundpraktikum Physikalische Chemie: Theorie und Experimente*. vdf, 2006
- [96] METZ, Christian: *Gasblasenbildung und Sorption von organischen SERS-aktiven Substanzen an mikro- und nanostrukturierten Oberflächen*, Technische Universität München, Diss., 2016
- [97] MILLER, C.A. ; NEOGI, P.: *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects, Second Edition*. CRC Press, 2007 (Surfactant Science)
- [98] MILTON, J.R. ; KUNJAPPU, J.T.: *Surfactants And Interfacial Phenomena*. 3. John Wiley & Sons, Inc., 2004
- [99] MOKBEL, Marcel ; SCHWARZENBERGER, Karin ; ECKERT, Kerstin ; ALAND, Sebastian: The influence of interface curvature on solutal Marangoni convection in the Hele-Shaw cell. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 115 (2017), S. 1064–1073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.002>. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.002
- [100] MOLLET, H. ; GRUBENMANN, A.: *Formulierungstechnik*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000
- [101] MORTIMER, U.M.C.E.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Thieme Verlag, 2010
- [102] NIELD, D.A.: Surface Tension and Buoyancy Effects in Cellular Convection. In: *J. Fluid Mech.* 19 (1964), S. 341–352

- [103] PANTALONI, J. ; BAILLEUX, R. ; SALAN, J. ; VELARDE, M.G.: Rayleigh-Benard-Marangoni Instability: New Experimental Results. In: *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 4 (1979), S. 201
- [104] PASHLEY, Richard ; KARAMAN, Marilyn: *Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, 2005
- [105] PENNELL, K.D. ; MINQUAN, J. ; ABRIOLA, L.M. ; POPE, G.A.: Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 16 (1994), S. 35–53
- [106] POINTNER, H. ; KÖGL, B. ; MOSER, F.: *Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag Wien, 2013
- [107] PRATT, W.K.: *Digital Image Processing*. John Wiley & Sons, New York, NY, 1991
- [108] RAPAKA, Saikiran ; CHEN, Shiyi ; PAWAR, Rajesh J. ; STAUFFER, Philip H. ; ZHANG, Dongxiao: Non-modal growth of perturbations in density-driven convection in porous media. In: *Journal of Fluid Mechanics* 609 (2008), S. 285–303. <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112008002607>. – DOI 10.1017/S0022112008002607
- [109] ROTH, Carl: *Herstellerinformation*. September 2018
- [110] ROUSSELET, J. ; SALOME, L. ; AJDARI, A. ; PROSTT, J.: Directional motion of brownian particles induced by a periodic asymmetric potential. In: *Nature* 370 (1994), S. 446–447
- [111] SAYLOR, J.R. ; SMITH, G.B. ; FLACK, K.A.: The effect of a surfactant monolayer on the temperature field of a water surface undergoing evaporation. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000), Nr. 17, S. 3073 – 3086. [http://dx.doi.org/10.1016/S0017-9310\(99\)00356-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0017-9310(99)00356-7). – DOI 10.1016/S0017-9310(99)00356-7
- [112] SCHMITT, M. ; STARK, H.: Marangoni flow at droplet interfaces: Three-dimensional solution and applications. In: *Physics of Fluids* 28 (2016), Nr. 1, S. 012106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4939212>. – DOI 10.1063/1.4939212
- [113] SCHWARZENBERGER, Katrin ; KÖLLNER, Thomas ; LINDE, Hartmut ; BOECK, Thomas ; ODENBACH, Stefan ; ECKERT, Kerstin: Pattern formation and mass transfer under stationary solutal Marangoni instability. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 206 (2014), S. 344 – 371. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.003>. – DOI 10.1016/j.cis.2013.10.003
- [114] SCHWISTER, K. ; LEVEN, V.: *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch*. Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 2012
- [115] SEEMANN, Ralf ; FLEURY, Jean-Baptiste ; MAASS, Corinna C.: Self-propelled droplets. In: *Eur. Phys. J. Special Topics* 225 (2016), S. 2227–2240
- [116] SEITH., W.: *Diffusion in Metallen*. Bd. Band 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1955

- [117] SHERWOOD, T. ; WIE, J.: Interfacial phenomena in liquid extraction. In: *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957), S. 1030–1034
- [118] SHEVTSOVA, V. M. ; NEPOMNYASHCHY, A. A. ; LEGROS, J. C.: Thermocapillary-buoyancy convection in a shallow cavity heated from the side. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 066308. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.67.066308>. – DOI 10.1103/PhysRevE.67.066308
- [119] SIGMA-ALDRICH: *Herstellerinformation*. September 2018
- [120] SIGWART, K. ; NASSENSTEIN, H.: Vorgänge an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen. In: *Naturwissenschaften* 42 (1955), Jan, Nr. 16, S. 458–459. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00634070>. – DOI 10.1007/BF00634070
- [121] SINGH, P. ; JOSEPH, D.D.: Fluid dynamics of floating particles. In: *Journal of fluid mechanics* 530 (2005), S. 31–80
- [122] SMITH, K.A.: On convective instability induced by surface-tension gradients. In: *Journal of Fluid Mechanics* 24 (1966), Nr. 2, S. 401–414. <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112066000727>. – DOI 10.1017/S0022112066000727
- [123] SPANGENBERG, W. G. ; ROWLAND, W. R.: Convective Circulation in Water Induced by Evaporative Cooling. In: *The Physics of Fluids* 4 (1961), Nr. 6, S. 743–750. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1706392>. – DOI 10.1063/1.1706392
- [124] STANNERS, C.D. ; DU, Q. ; CHIN, R.P. ; CREMER, P. ; SOMORJAI, G.A. ; SHEN, Y.R.: Polar ordering at the liquid-vapor interface of n-alcohols (C1-C8). In: *Chemical physics letters* 232 (1995), Nr. 4, S. 407–413
- [125] STERNLING, C.V. ; SCRIVEN, L.E.: Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect. In: *AIChE Journal* 5 (1959), Nr. 4, S. 514–523. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690050421>. – DOI 10.1002/aic.690050421
- [126] STILL, Tim ; YUNKER, Peter J. ; YODH, Arjun G.: Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops. In: *Langmuir* 28 (2012), Nr. 11, S. 4984–4988. <http://dx.doi.org/10.1021/la204928m>. – DOI 10.1021/la204928m
- [127] STRAUB, J. ; WEINZIERL, A. ; ZELL, M.: Thermokapillare Grenzflächenkonvektion an Gasblasen in einem Temperaturgradientenfeld. In: *Wärme - und Stoffübertragung* 25 (1990), Nr. 5, S. 281–288. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01780740>. – DOI 10.1007/BF01780740
- [128] STRUNK, C.: *Moderne Thermodynamik: Von Einfachen Systemen zu Nanostrukturen*. De Gruyter Berlin München, 2014
- [129] SUN, Z. F. ; YU, K. T. ; WANG, S. Y. ; MIAO, Y. Z.: Absorption and Desorption of Carbon Dioxide into and from Organic Solvents: Effects of Rayleigh and Marangoni Instability. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), Nr. 7, S. 1905–1913. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010707+>. – DOI 10.1021/ie010707+

- [130] TAM, Daniel ; ARMIN, Volkmar von ; MCKINLEY, G.H. ; HOSOI, A.E.: Marangoni convection in droplets on superhydrophobic surfaces. In: *Journal of Fluid Mechanics* 624 (2009), S. 101–123. <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112008005053>. – DOI 10.1017/S0022112008005053
- [131] THOMSON, James A.: On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 10 (1855), Nr. 67, S. 330–333. <http://dx.doi.org/10.1080/14786445508641982>. – DOI 10.1080/14786445508641982
- [132] THUTUPALLI, Shashi ; SEEMANN, Ralf ; HERMINGHAUS, Stephan: Swarming behavior of simple model squirmers. In: *New Journal of Physics* 13 (2011), Nr. 7, S. 073021
- [133] TSUJII, K.: *Surface Activity: Principles, Phenomena, and Applications*. Academic Press, 1998 (Series in polymers, interfaces, and biomaterials)
- [134] *United States Environmental Protection Agency: Predictive Models and Tools for Assessing Chemicals under the Toxic Substances Control Act (TSCA)*. September 2018
- [135] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, ChemistryDashboard: *Stoffdatenbank*. Oktober 2018
- [136] VELARDE, M.G. ; ZEYTOURIAN, R.K.: *Interfacial Phenomena and the Marangoni Effect*. Springer-Verlag Wien, 2003 (CISM International Centre for Mechanical Sciences). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7091-2550-2>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7091-2550-2>
- [137] VERSTEEG, G.F.: Solubility and Diffusivity of Acid Gases (ceCO_2 , N_2O) in Aqueous Alkanolamine Solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988), S. 29–34
- [138] VILLERS, D. ; PLATTEN, J. K.: Coupled buoyancy and Marangoni convection in acetone: experiments and comparison with numerical simulations. In: *Journal of Fluid Mechanics* 234 (1992), S. 487–510. <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112092000880>. – DOI 10.1017/S0022112092000880
- [139] VILLERS, D. ; PLATTEN, J.K.: Separation of Marangoni convection from gravitational convection in earth experiments. In: *PhysicoChemical Hydrodynamics* 8 (1987), Nr. 2, S. 173–183
- [140] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2004
- [141] WEGENER, M. ; PASCHEDAG, A.R. ; KRAUME, M.: Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), Nr. 11, S. 2673–2677. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.005>. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.005

- [142] WERTH, Charles J. ; ZHANG, Changyong ; BRUSSEAU, Mark ; OOSTROM, Mart ; BAUMANN, Thomas: A review of non-invasive imaging methods and applications in contaminant hydrogeology research. In: *J. Contam. Hydrol.* 113 (2010), Nr. 1-4, S. 1–24
- [143] WOLF, K.L.: *Physik und Chemie der Grenzflächen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1959. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-49701-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-49701-8>
- [144] XU, Xuefeng ; LUO, Jianbin: Marangoni flow in an evaporating water droplet. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 12, S. 124102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2789402>. – DOI 10.1063/1.2789402
- [145] YE, C.W. ; LI, J.: Density, viscosity and surface tension of n-octanol-phosphoric acid solutions in a temperature range 293.15–333.15 K. In: *Russian Journal of Physical Chemistry* 86 (2012), S. 1515–1521
- [146] ZHOU, Meifang ; RHUE, R. D.: Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization. In: *Environmental Science & Technology* 34 (2000), Nr. 10, S. 1985–1990. <http://dx.doi.org/10.1021/es9811546>. – DOI 10.1021/es9811546