

Einfluss der Mikrofluidik beim Membranemulgieren

Differentielle Betrachtung mittels numerischer Simulation und Experiment

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Ingenieur Fabian Krause

Gutachter: Professor Dr.-Ing. habil. Udo Fritsching

Professor Dr.-Ing. Hans J. Rath

Tag der mündlichen Prüfung: 19. März 2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bremen im Fachgebiet Verfahrenstechnik des Fachbereiches Produktionstechnik und wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs 1375 „Nichtmetallische poröse Strukturen für physikalisch-chemische Funktionen – PoreNet“ gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor habil. Dr.-Ing. Udo Fritsching, da er mich zu Neuem inspirierte, das Beste forderte und Freiheit im Denken und Handeln gewährte.

Herrn Professor Dr.-Ing. Hans J. Rath danke ich für die Übernahme des Koreferats. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern am Institut für die kollegiale Zusammenarbeit und den nicht nur fachlichen Austausch. Insbesondere danke ich Sven Schüttenberg, für die Hilfe bei jedem Simulationsproblem und Norbert Riefler für Hilfestellungen in Matlab. Den Kollegiaten des Graduierten Kollegs danke ich für die gute Zusammenarbeit, die anregenden Diskussionen und kritischen Stellungnahmen zu meiner Arbeit. Für die tatkräftige Mitwirkung bei den experimentellen Arbeiten danke ich den studentischen Mitarbeitern und insbesondere Christoph Herbrich.

Für den fachlich und persönlich sehr wertvollen Aufenthalt an der Universität Campinas, Brasilien danke ich Professor Milton Mori. Für die Unterstützung vor Ort danke ich insbesondere Dr. Rodrigo Decker und Jaci Carlos Schramm-Bastos.

Zuletzt aber besonders herzlich bedanke ich mich bei meinen Eltern und bei Yvonne, die mir in all der Zeit Ausgleich und Antrieb gegeben hat.

Düsseldorf im Mai 2012

Fabian Krause

Inhalt

Nomenklatur.....	VII
1 Einleitung	1
2 Theorie und Stand des Wissens.....	5
2.1 Emulsionen.....	5
2.1.1 Mehrphasensystem	5
2.1.2 Emulsionsherstellung	8
2.1.3 Mikrostrukturierte Systeme.....	10
2.1.4 Kräfte am Tropfen.....	16
2.1.5 Stabilisierung.....	21
2.1.6 Anwendung von Emulsionen	25
2.2 Membranen.....	25
2.3 Modellierung des Membranemulgierens.....	30
2.3.1 Volume of Fluid Model.....	36
2.3.2 Dimensionslose Kennzahlen	41
2.4 Topologieänderungen.....	43
3 Numerisches Modell und Experiment.....	47
3.1 Numerische Modellierung.....	47
3.1.1 Auswahl des numerischen Verfahrens	47
3.1.2 Querstrom-Emulgieren.....	49
3.1.3 Premix-Emulgieren	51
3.1.4 Koaleszenzmodelle.....	55
3.2 Experimente	59
3.2.1 Versuchsaufbauten	59
3.2.2 Material	62
3.2.3 Durchführung der Emulgier-Experimente	65
3.2.4 Messtechnik.....	65
4 Ergebnisse und Diskussion.....	69
4.1 Berechnung des Querstrom-Emulgierens.....	69
4.1.1 Verlauf der Tropfenbildung an einer einzelnen Pore	69
4.1.2 Anströmung	73
4.1.3 Porendurchmesser	77
4.1.4 Benetzungseigenschaft der Membran	78
4.1.5 Öffnungsgeometrie.....	79

4.1.6	Vordruck.....	80
4.1.7	Übergang zum Jetting.....	84
4.1.8	Porenabstand	85
4.1.9	Ergebnisse und Diskussion Querstrom-Emulgieren	87
4.2	Berechnung des Emulgierens aus einer Voremulsion.....	88
4.2.1	Tropfeneintritt in die Membran.....	88
4.2.2	Strömung im Porensystem, Tropfen in Kapillarströmung	90
4.2.3	Verengungen	93
4.2.4	Verzweigungen.....	95
4.2.5	Tropfenbildung bei paralleler Strömung	99
4.2.6	Austritt.....	101
4.2.7	Ergebnisse Diskussion und Fazit Premix-Emulgieren	101
4.3	Koaleszenzmodellierung	102
4.3.1	Tropfen an Kapillarspitzen.....	103
4.3.2	Tropfen an nahen Poren	106
4.4	Experimentelle Untersuchungen zum Membranemulgieren.....	109
4.4.1	Ergebnisse Voremulsion (Premix)	109
4.4.2	Porengröße	110
4.4.3	Anströmung	114
4.4.4	Druck.....	114
4.4.5	Emulgator	116
4.4.6	Zusammensetzung Voremulsion	118
4.4.7	Mehrfachemulgieren	119
4.4.8	Langzeitstabilität	119
4.4.9	Ergebnisse Querstrom-Membranemulgieren	120
4.4.10	Fazit.....	121
5	Schlussfolgerungen	122
5.1	Vergleich von Simulation und Experimenten	123
5.2	Membran- und Prozessgestaltung	123
5.3	Einfluss der Prozessparameter	125
6	Zusammenfassung.....	127
7	Literatur	129

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	m^2
c	Konzentration	-
c_w	Strömungsbeiwert	-
d	Durchmesser	m
E_v	Energiedichte	J/m^3
E_A	Energie der Adhäsion	J
F	Kraft	N
G	freie gibbssche Enthalpie	J
h	Tropfenabstand	m
l	Länge	m
m	Masse	kg
m_T	Verteilungsbreite	-
p	Druck	Pa
Q	Summenverteilung	-
q_3	Volumendichteverteilung	1/m
r	Radius	m
S_m	Massen-Quelle/Senke	kg/s
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
V	Volumen	m^3
v	Geschwindigkeit	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s

Griechische Formelzeichen

α	Phasenanteil	-
ε	Porosität	-
μ	Viskosität	$kg\ s / m^2$
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Grenzflächenspannung	N/m
τ	Kontaktwinkel	°
ω	Frequenz	1/s

Konstanten

N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
g	Erdbeschleunigung	$9,81 \text{ m/s}^2$

Indizes

ab	zum Ablösezeitpunkt
an	Anströmung
c	Kontinuierliche Phase
crit	kritisch
d	disperse Phase
em	Emulgator
max	maximaler Wert
min	minimaler Wert
ges	gesamt
H	Tropfenhals
I	Impuls
in	einströmend
M	Masse
O	Oberflächenspannung
P	Pore
S	Schwerkraft
T	Trägheit
Tr	Tropfen
*	dimensionslos

Dimensionslose Kennzahlen

Ca	Kapillarzahl	=	$\frac{We}{Re} = \frac{\mu v}{\sigma}$
Co	Courant Zahl	=	$ u \frac{\Delta t}{\Delta x}$
Re	Reynoldszahl	=	$\frac{v \rho d}{\mu}$
We	Weberzahl	=	$\frac{\rho v^2 d}{\sigma}$

Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamic
CMC	Critical Mizelle Conentration
FEM	Finite Elemente Methode
HLB	Hydro-Liquid-Balance
MPA	Amtlichen Materialprüfungsanstalt der Freien Hansestadt Bremen
O/W	Öl in Wasser
PLIC	Piecewise Linear Interface Construction
PISO	Pressure-Implicit with Splitting of Operators
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Raster Elektronen Mikroskop
SLIC	Simple Line Interface Construction
SPG	Shirasu Porous Glas
VOF	Volume of Fluid
W/O	Wasser in Öl
W/O/W	Wasser in Öl in Wasser

1 Einleitung

Emulsionen sind fein verteilte Mischungen zweier oder mehrerer ineinander nicht löslicher Flüssigkeiten (Schuchmann et al. 2004). Viele technische Verfahren verwenden Emulsionen als Vorstufe oder Endprodukt, z. B. bei der Emulsionspolymerisation, im Straßenbau (Bitumen), in der Metallbearbeitung (Bohröle) und bei der Textilausrüstung. Zudem lassen sich Wirkstoffe in Kosmetika und Pharmazeutika in Emulsionsform gut verteilen und verabreichen. Dem Endverbraucher sind Emulsionen besonders in der Kosmetik und als Nahrungsmittel bekannt. Die Größenverteilung der emulgierten Tropfen bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften einer Emulsion, was zu unterschiedlichen Anwendungseigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung führen kann.

Membranverfahren sind eine besonders schonende Emulgiermethode, bei der neue Grenzflächen bei der Durchströmung und der Ablösung an den porösen Strukturen gebildet werden. Die Porengröße und -struktur bestimmt vorrangig die Größe der entstehenden Emulsionstropfen. Besonders bei kleinen Poren bzw. kleinen Porenabständen können gebildete Tropfen bereits am Porenaustritt koaleszieren, was durch ein geeignetes Benetzungsverhalten der Membranoberfläche und den gezielten Einsatz von Emulgatoren vermieden werden muss. Weitere Einflussparameter auf das Emulsionsergebnis sind die Viskositäten der Medien, die Grenzflächenspannung und die lokalen Strömungsgeschwindigkeiten der Phasen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Durchströmung durch und die Ablösung an porösen Strukturen für ein repräsentatives Emulgationsstoffsystem (Öl in Wasser) mittels differentieller numerischer Berechnung analysiert. Der Emulsionsvorgang zweier Flüssigkeiten vom Poreneintritt über die Verzweigungen innerhalb eines porösen Körpers bis zum Austritt aus der Membran wird hierfür modelliert und simuliert.

Die Lage und Form der flüssig-flüssig Grenzflächen wird im verwendeten Volume of Fluid Modell bestimmt und rekonstruiert. Dabei werden Oberflächenspannungen und Benetzungseigenschaften der Fluide berücksichtigt. Weiterhin werden neue Modellansätze abgeleitet, um das Koaleszenzverhalten bei der Annäherung von Tropfen bei der Emulgierung realistisch wiederzugeben.

Der Vergleich von numerischer Simulation mit Experimenten und Literaturdaten liefert Aussagen über die Phänomenologie des ablaufenden Dispergierprozesses sowie über geeignete Membranstrukturen und Prozessparameter. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf dem Einfluss der Mikrofluidik. Die fluiddynamischen Prozessparameter, wie z. B. die Anströmgeschwindigkeit der Membran, die Porengröße und der Druck am Poreneinlass wird für Öl in Wasser (O/W) Emulsionen untersucht. Die Hydrodynamik wird von den äußeren, integralen Randbedingungen, Druck und Anströmung und durch die Struktur der porösen Membran bestimmt. Untersucht wird, welche Bereiche und welche Einflussfaktoren von besonderer Bedeutung für den Emulgiervorgang sind und welche sich invariant verhalten. So werden Vorgaben für eine zielorientierte Prozessgestaltung abgeleitet.

Motivation

Schwerpunkt bisheriger Forschungen zum Membranemulgieren ist die integrale Betrachtung der Emulgierergebnisse für bestimmte Stoffsysteme, Membranen und experimentelle Randbedingungen. Zur allgemeinen Beschreibung der Mikrofluidik in und an Porensystemen existieren zwar theoretische Überlegungen, detaillierte differentielle Betrachtungen sind nicht bekannt.

Eine weitverbreitete Variante des Membranemulgierens ist das direkte Emulgieren mit Queranströmung an der Membranoberfläche. In dieser Arbeit soll zudem das Premix-Emulgieren dargestellt werden. Die beiden Emulgiermethoden, Premix und Querstrom werden einander gegenübergestellt. Dabei werden nicht nur die möglichen Emulgierergebnisse, sondern primär die unterschiedlichen Mechanismen der Tropfenbildung verglichen.

Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, detaillierte Einblicke in die mikrofluidische Phänomenologie des Membranemulgierens zu generieren. Dazu werden die verschiedenen Mechanismen der Tropfenbildung an Mikrostrukturen geklärt. Die Analyse basiert auf der differentiellen numerischen Simulation der fluiddynamischen Vorgänge in der porösen Struktur unter Berücksichtigung der auftretenden Stoff- und Prozessparameter in Verbindung mit

Experimenten zur Validierung der numerischen Ergebnisse. Die Ergebnisse der Analyse ermöglichen es, gezielt bei der Gestaltung eines Emulgierprozesses und bei der Auswahl und Fertigung der verwendeten Membran vorzugehen.

Die Arbeit ist darauf fokussiert, den Einfluss einzelner Prozessparameter und Randbedingungen auf den Membranemulgierprozess und die Qualität der resultierenden Emulsion aufzuzeigen und auf Grenzen der Beeinflussbarkeit zu überprüfen. Für die quantitative Bestimmung und Evaluation des Verfahrens stellt das entwickelte Simulationsmodell ein Werkzeug zur Verfügung, um individuelle Prozesskonfigurationen untersuchen zu können. Simulationen ermöglichen detaillierte Einblicke in den Vorgang der Tropfenbildung und Aussagen über die Einflüsse der lokalen Fluidodynamik, der Stoffwerte (z. B. Grenzflächenspannung) und der Strukturparameter auf den Emulgierprozess. Dadurch können verschiedene Prozess- und Strukturbedingungen gezielt eingestellt und ihr Einfluss auf das Emulgiererergebnis untersucht und bewertet werden.

2 Theorie und Stand des Wissens

In diesem Kapitel wird auf den Stand des Wissens zu emulgierten Mehrphasensystemen, zur Herstellung und zur Charakterisierung von Emulsionen und zum Verfahren des Membranemulgierens eingegangen.

2.1 Emulsionen

Eine Emulsion besteht immer aus einer kontinuierlichen und mindestens einer dispersen Phase. Emulsionssysteme bestehen z. B. aus einer Ölphase (hydrophob) und einer wässrigen Phase (hydrophil). Da diese Fluide nur sehr begrenzt ineinander löslich sind, liegen sie natürlicherweise als separate geschichtete Phasen vor (bei vorhandenem Dichteunterschied). Emulgieren ist ein Verfahren, um die eine Phase in der anderen zu dispergieren, d. h. fein zu verteilen.

Die Oberflächenspannung zwischen den Phasen lässt sphärische Tropfen der dispergierten Phase entstehen, damit die Oberflächenenergie und die freie Gibbsche Energie minimiert werden. Eine weitere Verringerung der freien Energie tritt ein, wenn Tropfen zu größeren Tropfen zusammenfließen (koaleszieren).

2.1.1 Mehrphasensystem

Emulsionen sind Flüssig/Flüssig-Mehrphasen-Systeme die, wegen der geringen Löslichkeit der Phasen ineinander, eine explizite Phasengrenze (Fläche) ausbilden. An der Phasengrenze unterscheiden sich die Wechselwirkungskräfte der Moleküle zu den gleichartigen Molekülen innerhalb der Phase und den andersartigen Molekülen in der jeweils anderen Phase. Diese Wechselwirkung ist als Grenzflächenspannung erkennbar. Beim Emulgieren ist zudem die Interaktion der fluiden Phasen mit dem Feststoffsystem (Düsen- oder Membranstruktur) von Bedeutung. Diese Wechselwirkung der drei Phasen wird als Benetzbarkeit bezeichnet. Beim Membranemulgieren ist das Verhältnis von interner (Phasengrenze) und externer (Wandinteraktion) Grenzfläche zum Volumen besonders groß. Daher wird dieser Prozess maßgeblich von den Grenzflächeninteraktionen bestimmt.

Phasengrenze

An einer Phasengrenze ändern sich die physikalischen Größen sprunghaft. In Emulsionen sind die relevanten Stoffwerte die Dichte und die Viskosität der Phasen. An gekrümmten Grenzflächen ändert sich zusätzlich der Druck. Der Druckunterschied an der Phasengrenzfläche ist umgekehrt proportional zum Krümmungsradius, wobei die Grenzflächenspannung der Proportionalitätsfaktor ist (Laplace-Druck). Die Temperatur ändert sich an der Phasengrenze stetig.

Grenzflächenspannung

In einer Emulsion ist der Einfluss der Grenzfläche zwischen den Phasen von großer Bedeutung. Daher erweitert sich die Gleichung für die freie Gibbsche Enthalpie (Wedler 2007):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp \quad (1)$$

zu:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} dA. \quad (2)$$

Die Änderung der freien Enthalpie durch die Änderung der Größe der Oberfläche bei konstantem Druck und konstanter Temperatur bildet die Oberflächenspannung σ . Der zusätzliche Term hat die Dimension einer Kraft pro Fläche (Spannung). Da ein System immer zur minimalen freien Enthalpie strebt, ist ein Mehrphasensystem bestrebt, die Grenzfläche zu verkleinern. Dies führt für Emulsionen zu folgenden Aussagen:

- Um eine Emulsion zu erzeugen, ist mindestens ein Energieeintrag nötig, welcher der Vergrößerung der Oberfläche (im Produkt mit der Grenzflächenspannung) entspricht.

- Ein frei dispergiertes Fluidvolumen, (ohne Wirkung äußere Kräfte) strebt zu einer sphärischen Form, da diese Form das energetisch optimale Verhältnis von Oberfläche zu Volumen darstellt.
- Kommen Fluidvolumina (Tropfen) der gleichen Phase in Kontakt, verringern sie ihre Oberflächenenergie, indem sie koaleszieren. (Wenn sie nicht weitere Kräfte z. B. bedingt durch elektrische Felder, sterische Behinderung oder grenzflächenaktive Substanzen daran hindern.)

Ein wesentlicher Effekt in einem Emulsionssystem ist, dass der Dampfdruck von Tropfen umgekehrt proportional mit dem Radius zunimmt, wodurch kleine Tropfen einen höheren Dampfdruck als große Tropfen aufweisen. Dies ist der verantwortliche Mechanismus für die Ostwald-Reifung, bei der die großen Tropfen in einer Emulsion auf Kosten der kleinen Tropfen wachsen.

Klassifikation

Emulsionssysteme werden bezogen auf die Tropfengröße der dispersen Phase eingeteilt in Mikroemulsionen und Makroemulsionen. Die Tropfengrößen in einer thermodynamisch stabilen Mikroemulsion sind deutlich kleiner als 1 μm . Mikroemulsionen werden mittels Abscheidungsprozessen, Phasenumwandlung oder durch Flockung bzw. Fällung erzeugt. Mikroemulsionen werden als Kolloidsysteme bezeichnet und können z. B. mit der Kolloid- oder DLVO-Theorie beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Makroemulsionen untersucht, die aus der Zerteilung (Dispergierung) einer kontinuierlichen Phase erzeugt werden. Die Tropfengröße einer Makroemulsion ist oberhalb 0,1 μm .

Öl/Wasser Emulsionen werden nach den Stoffsystemen der dispersen und kontinuierlichen Phase als Öl in Wasser O/W oder Wasser in Öl W/O-System unterschieden. Multiple Emulsionen sind z. B. Öltropfen in Wasser, in denen noch kleinere Wassertropfen dispergiert sind (W/O/W) oder umgekehrt (O/W/O).

2.1.2 Emulsionsherstellung

Die Herstellung einer Emulsion besteht im Wesentlichen aus folgenden Prozessschritten:

1. Voremulgieren: Zusammenbringen der kontinuierlichen und dispersen Phase sowie der Emulgierhilfsstoffe zu einer Rohemulsion.
2. Feinemulgieren: Gezieltes Zerteilen der dispersen Phase bis zur gewünschten Größenklasse durch Einbringen mechanischer Energie.
3. Stabilisieren der gebildeten Tropfen gegen erneute Koaleszenz durch Adsorption von Emulgatormolekülen an die neu gebildete Grenzfläche.

Für die Durchführung dieser Prozessschritte wurden zahlreiche Methoden entwickelt, welche die Vielfalt der Anwendungen und Stoffsysteme widerspiegeln. Einen guten Überblick über die entwickelten Prozesse zur Emulsionserzeugung geben Becher (1977) und Schramm (2005).

Besonderes Interesse bei der Emulsionsherstellung gilt dem Aufbruch von Tropfen der Voremulsion zu kleineren Tropfen. In den üblichen Emulgierapparaten erfolgt der Tropfenaufbruch in Strömungen. Zu diesem fundamentalen Prozessschritt existieren daher viele wissenschaftlichen Arbeiten, die sich häufig aus der Anwendung der klassischen Emulgierapparate ableiten.

Emulgierapparate

Die gebräuchlichsten Emulgierapparate sind in Bild 1 dargestellt. In der Regel wird bei der Emulgierung zunächst eine Vormischung erzeugt, die in einem weiteren Schritt im Emulgierapparat zunehmend zerkleinert wird. Teilweise liegen die Vorprodukte auch schon als Grobemulsion vor, die nur weiter verfeinert werden soll (z. B. Milch).

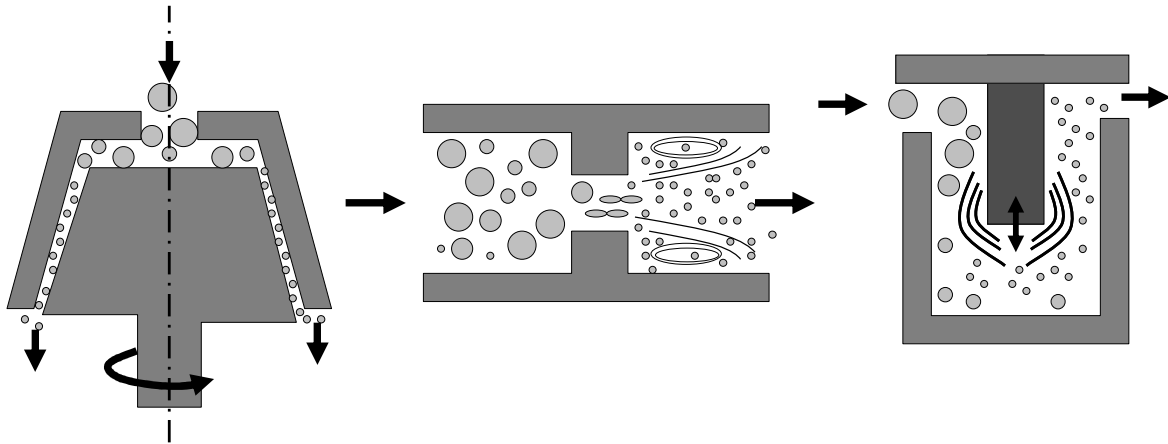


Bild 1: Emulgierapparate, Rotor-Stator-, Blende- und Ultraschall-System

Blendensysteme

Bei der Emulgierung in Blendensystemen wird die Voremulsion mit hohem Druck (mehrere hundert bar) durch eine kleine Öffnung (wenige 100 μm) gedrückt und auf der Rückseite der Blende entspannt. Durch die entstehenden turbulenten Scherströmungen werden die Tropfen im Nachlauf zerteilt (Kolb 2001). Abwandlungen des Blendensystems sind Strahldispersatoren, bei denen zwei oder mehr Strahlen der dispersen Phase aufeinandertreffen und so zerteilt werden. Durch ihre einfache Bauform und den Betrieb ohne bewegliche Teile sind Blendenemulgierapparate wirtschaftlich einzusetzen und leicht zu reinigen. Nachteilig bei diesem Gerätetyp ist die auftretende Kavitation und der damit verbundene Verschleiß.

Rotor-Stator-Systeme

Die zweite große Gruppe innerhalb der Emulgierapparate stellen die Rotor-Stator-Systeme dar. Der entscheidende Zerteilungsmechanismus ist hier die Dehnströmung in einem engen Spalt zwischen dem rotierenden und dem stehenden Teil (Stang 1998). Die Rotor-Stator-Systeme sind oft mit einem sich verengenden Spalt ausgeführt. Zusätzlich können Zacken oder Kanten angebracht sein (Zahnkranzdispersierer) um komplexe Wirbel in die Strömung einzubringen. Bei hochviskosen Fluiden treten auch komplexe laminare Strömungen auf (Kaufmann 2002). Auch mehrstufige Aufbauten bei diesen Systemen werden realisiert, ein Beispiel sind Kolloidmühlen. Nachteile sind bei Rotor-Stator-Systemen die beweglichen Teile und der hohe Reinigungsaufwand der engen Spalten.

Ultraschall-Dispergatoren

Ultraschall-Dispergatoren koppeln Ultraschallimpulse in ein Bad oder in eine Strömung ein. Die dadurch erzeugten turbulenten Fluktuationströmungen und Druckverteilungen zerteilen die Tropfen. Da die Intensität der Ultraschallwellen mit Abstand zum Schallgeber schnell abnimmt, ist ihre Reichweite gering und die Flüssigkeit muss entsprechend in die Nähe der Ultraschallquelle gebracht werden. Zudem haben die Ultraschallerzeuger einen hohen apparativen und damit investitionsträchtigen Aufwand (Behrend 2002).

Der Prozessverlauf nach der erfolgten Tropfenzerteilung ist für die vorgestellten Apparate vergleichbar. Hierbei laufen zwei Prozesse parallel ab. Die Tropfen können zu größeren Tropfen koaleszieren und die Grenzfläche der Tropfen wird durch Emulgatoren stabilisiert. Das führt je nach verwendeten Prozessparametern zu einer Tropfengrößenverteilung mit einem Maximum bei wenigen μm aber häufig einer Verteilungsbreite über mehrere Größenordnungen.

Ein zweiter Effekt ist, dass der größte Teil der eingebrachten Energie im Fluid ungenutzt verloren geht. Diese Energie bewirkt die Bewegung der kontinuierlichen Phase oder Tropfenverformungen ohne Aufbruch und wird letztendlich über die Viskosität dissipiert. Dies bedeutet, dass ein Vielfaches an Energie eingebracht wird, als es für die Erzeugung der neuen Oberfläche der endgültigen Tropfengröße nötig wäre. Die dissipierte Energie bewirkt z. B. Scherströmungen und Temperaturerhöhungen und kann negativ auf das Produkt einwirken.

Die Optimierung von Emulgierapparaten und Prozessen geht in die Richtung a) den Energieeintrag in Richtung der theoretisch notwendigen Energie zu minimieren und b) die Breite der entstehenden Tropfenverteilung in Richtung einer monodispersen Verteilung zu verkleinern. Diesen Zielen ist man durch die Entwicklung einer neuen Klasse von Emulgierapparaten entscheidend näher gekommen.

2.1.3 Mikrostrukturierte Systeme

Mikrostrukturierte Systeme sind entweder regelmäßig strukturierte Systeme, die mit gezielten Formen und Abmessungen hergestellt werden oder unstrukturierte regellose Membransysteme, bei denen die Porengeometrie (Größe, Form) Verteilungen unterliegt.

Die mikrostrukturierten Systeme unterscheiden sich gegenüber den üblichen Emulgiersystemen durch den bedeutenden Einfluss der Art und der Struktur des Feststoffes auf das Emulgierergebnis. Bei den klassischen Emulgatorsystemen ist der Festkörper nicht unmittelbar am Emulgiervorgang beteiligt. Die Zerteilung erfolgt durch Wechselwirkung aus Strömung der umgebenden Phase und formerhaltenden Kräften aus der Oberflächenspannung. Die Tropfen werden verformt und gedehnt, bis es zur Zerteilung kommt. Die Tropfenbildung an Mikrostrukturen dagegen erfolgt direkt an der Struktur. Es handelt sich um einen dreiphasigen Prozess, bei dem die Wechselwirkungen mit der Wand (Struktur) zwingend berücksichtigt werden müssen. Entscheidender Faktor hierbei ist das Verhältnis der Oberflächenenergien, die deutlich wird in Form der Benetzbarkeit der Oberfläche für die verschiedenen Phasen. Die Tropfenbildung erfolgt als Wechselwirkung von a) formerhaltenden Kräften, b) der Hydrodynamik und c) der Oberflächenkräfte. Zudem wirkt die Struktur auf die Hydrodynamik zurück. Ein Einfluss der Hydrodynamik auf die Struktur wird hier ausgeschlossen (starre Struktur).

Grundlagen und detaillierte Untersuchungen zum Membranemulgieren

Unter dem Oberbegriff Membranemulgieren oder Emulgieren an Mikrostrukturen wurden eine Vielzahl an Methoden und Anwendungen entwickelt. Einen Überblick zum Stand der Technik des Membranemulgierens sowie verschiedener Anwendungen geben Lambrich (2004), Charcosset et al. (2004) oder Joscelyne und Trägårdh (2000). Generell werden das Premix-Emulgieren, das Querstrom-Emulgieren und das Mikrostruktur-Emulgieren (Bild 2) unterschieden. Neben diesen Prozessen werden hier einige Sonderformen, Anwendungen und Untersuchungsergebnisse vorgestellt.

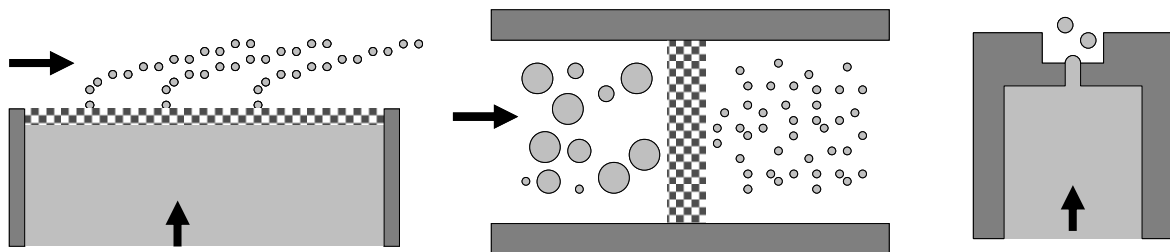


Bild 2: Querstrom-, Premix- und Mikrostruktur-Emulgieren

Anwendungen

Anwendungen für das Membranemulgieren finden sich hauptsächlich in der Herstellung von Lebensmittelemlusionen (Kato et al. 1996, Eisner 2007, Lambrich und Vladisavljevic 2004, Feigl et al. 2007, Gijsbertsen-Abrahamse et al. 2004, Kobayashi et al. 2005). Giorno, et al. (2008) zeigen die Anwendung des Membranemulgierens in der Biokatalyse. Pharmazeutische Anwendungen werden von Vladisavljevic et al. (2006) beschrieben. Ha (2000) nutzt das Verfahren zum Erzeugen von Toner-Partikeln. Für Modelluntersuchungen kommen meist Emulsionen aus Pflanzenölen in Wasser zum Einsatz (Egidi et al. 2008, Feigl et al. 2007, Mueller-Fischer et al. 2008, Cramer et al. 2004, Abrahamse et al. 2002, Zwan et al. 2008, Hao et al. 2008, Schröder 1999, Lepercq-Bost et al. 2008).

Querstrom-Membranemulgieren

Apparate zum Querstrom-Membranemulgieren gibt es in verschiedenen Bauarten. Die einfachste Bauform sind überströmte flache Membranen (Gijsbertsen-Abrahamse et al. 2004, Schröder 1999, Schröder et al. 1998). Bei diesen Verfahren wird die zu dispergierende Phase durch eine poröse Membran gedrückt. Auf der gegenüberliegenden Seite wird die Membran mit der kontinuierlichen Phase (mit Emulgator) überströmt. Die zu dispergierende Phase, die die Poren der Membran durchströmt, wird von der Querströmung als Tropfen abgelöst. Die erreichbaren Tropfengrößen sind dabei meist linear proportional zur Porengröße und liegen im Bereich vom zwei- bis zum zehnfachen des Porendurchmessers. Als weitere wichtige Parameter für die Tropfengrößenverteilung werden die Querstromgeschwindigkeit, die Benetzbarkeit der Membran und der Transmembran-Druck angegeben (Gijsbertsen-Abrahamse et al. 2004).

Membranröhren (Joscelyne und Trägårdh 2000) erlauben es, hohe Membranflächen auf kleinen Bauraum unterzubringen. Dabei wird in der Regel die zu dispergierende Phase über die Außenseite zugeführt, während auf der Innenseite der Membran die kontinuierliche Phase strömt. Dadurch kann über den Membrumfang eine gleichmäßige Anströmung erreicht werden. Durch den Druckabfall über die Rohrlänge variiert der Druck zwischen den Membranseiten und somit auch die Strömung durch die Membran.

Besonders bei Anwendungen in der Lebensmittelindustrie ist es notwendig, die Membranelemente gründlich reinigen zu können. Statt starrer Strukturen verwendet Zwan

et al. (2008) Schüttungen aus losen Glaskugeln, was die Reinigung der verunreinigten Membran wesentlich erleichtert.

Eisner (2007) stellt ein System mit rotierenden Membranen im Zylinderspalt vor. Dabei ist die zur Tropfenablösung notwendige Scherströmung nur bestimmt durch die Rotationsgeschwindigkeit der Membran und unabhängig vom Flux der kontinuierlichen Phase. Dadurch können Scherrate und Phasenanteil der kontinuierlichen Phase unabhängig voneinander gewählt werden. Eine Erhöhung der Drehzahl verringert die Tropfengröße. Dieser Aufbau erzeugt nur eine geringe Temperaturerhöhung im Fluid. Sobald Taylor-Wirbel im Zylinderspalt auftreten, verringert sich die Tropfengröße deutlich. Dieser Aufbau ermöglicht zudem eine gleichmäßige Anströmung über die gesamte Membranfläche bei konstanten Druckverhältnissen.

Hoppe und Melin (2007) beschreiben ein Emulgierverfahren mit Hohlfasermembranen. Die zu dispergierende Phase strömt im Inneren der Hohlfaser. Die kontinuierliche Phase strömt durch die Membranwände und führt damit zur Tropfenbildung in der Faser. Die erreichbare Tropfengröße ist im Bereich von 300 bis 2000 μm .

Cramer et al. (2004) untersuchten die Tropfenbildung an Kapillarspitzen mit paralleler Strömung und Jetaufbruch im Kanal. Der Umschlagpunkt zwischen der Tropfenbildung an der Kapillarspitze (dripping) und dem Aufbruch des Flüssigkeitsstrahls (jetting) wurde als wichtiger Prozessparameter identifiziert.

Premix-Emulgieren

Beim Premix-Emulgieren durchströmt nicht eine einzelne Phase, sondern eine Voremulsion die Mikrostruktur. Die Tropfen brechen innerhalb der Struktur auf und werden stabilisiert. Das Ergebnis ist eine homogene Tropfengrößenverteilung (Vladislavjević et al. 2004). Mit diesem Verfahren erreichen die Autoren, im Gegensatz zum Querstrom-Emulgieren, Tropfengrößen kleiner als der Porendurchmesser. Als Grund dafür nennen sie die höheren Scherspannungen und die Kollision der Tropfen untereinander und mit der Wand. Die Tropfengröße sinkt bei erneutem Durchlauf der Membran, bis sie nach 3 bis 5 Durchgängen ein Minimum erreicht. Die Tropfengröße sinkt zudem mit steigendem Transmembran-Druck (gegensätzlich zum Querstrom-

Membranemulgieren), weil damit die für die Tropfenzerteilung verantwortlichen Scherspannungen innerhalb der Poren zunehmen. Wesentlich höhere Durchsatzraten im Vergleich zum Querstrom-Emulgieren sind möglich.

Suzuki et al. (1996) erreichen mit dem Premix-Emulgieren scharfe monomodale Tropfengrößenverteilungen und einen hohen Dispersphasen-Flux. Die erzeugten Emulsionen sind zudem sehr stabil. Die Tropfen sind dabei in etwa doppelt so groß wie die Poren. Ein erhöhter Druck oder Volumenstrom verkleinert die Tropfen. Weiterhin finden die Autoren einen starken Einfluss der Benetzbarkeit auf das Emulgierergebnis. Wenn die Membranoberfläche mit der dispersen Phase benetzbar ist, steigt die Tropfengröße und die Verteilung wird breiter.

Tropfenformung an Mikrostrukturen

Bei der Emulgierung an Mikrostrukturen bilden sich die Tropfen an speziell gefertigten Strukturen, sodass sich sehr monomodale Tropfen bilden können.

Zwan et al. (2008) untersuchen das Membranemulgieren an Mikrostrukturen mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen. Dabei benennen sie folgende Punkte als relevant für den Tropfenaufbruch innerhalb der Mikrostrukturen:

- Aufbruch durch lokale Scherspannungen
- Aufbruch durch sterische Behinderungen (durch andere Tropfen oder Wände)
- Aufbruch durch Effekte der Oberflächenspannung (Rayleigh- und Laplace-Instabilitäten)

Welcher Aufbruchmechanismus vorherrscht, ist abhängig von den lokalen Geschwindigkeiten. Innerhalb der Mikrostrukturen werden die lokalen Geschwindigkeiten stark durch die Tropfen beeinflusst, indem die Tropfen einzelne Kanäle blockieren.

Van der Graaf et al. (2005) untersuchen die Tropfenformung (Hexadekan in Wasser-Ethanol-Lösung) an Mikrokanal-T-Kreuzungen (Öffnungsgröße 24 μm). Die Tropfen ($d = 10 \dots 60 \mu\text{m}$) werden kleiner mit Zugabe von Emulgator (SDS und Tween 20 oberhalb 1 %) oder Ethanol (ab 49 %) und mit abnehmendem Volumenstrom der dispersen Phase oder zunehmendem Volumenstrom der kontinuierlichen Phase.

Vladislavljević et al. (2008) erzeugten sehr gleichmäßige Tropfen ($d = 25 \dots 30 \mu\text{m}$) an asymmetrischen Mikrokanälen ($d = 10 \mu\text{m}$) und untersuchen den Einfluss des Öls (Sojabohnenöl, MCT und Tetradekan) und des Emulgators (Tween 20 und SDS). Mit steigender Viskosität des Öls sinkt die Tropfenbildungsrate und die Anzahl aktiver Poren nimmt zu. Die Tropfengröße sinkt mit zunehmender Emulgatorkonzentration. Oberhalb der CMC-Konzentration ist die Tropfengröße unabhängig von der Konzentration.

Zhu und Barrow (2005) verwenden Mikrostrukturen ($d = 2 \mu\text{m}$) und lassen diese zusätzlich vibrieren ($0 \dots 100 \text{ Hz}$). Dabei führen nur Frequenzen bis zu 5 Hz zu kleineren Tropfen ($d = 108 \mu\text{m}$ gegenüber $d = 112 \mu\text{m}$ bei 0 Hz). Bei höheren Frequenzen steigt die Tropfengröße ($d = 120 \mu\text{m}$ bei 100 Hz).

Hsiung et al. (2006), verwenden bewegliche Wände um Tropfen in gezielter Größe ($d = 10 \dots 120 \mu\text{m}$) herzustellen. Dazu werden in einem Mikrokanal ($100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) zunächst lange Mikrotropfen erzeugt. Diese werden durch einen Impuls aus den beweglichen Seitenwänden gezielt zerteilt. Gemeinsam haben diese Verfahren, dass sie reproduzierbare kleine Tropfen erzeugen. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in den geringen Durchsätzen, die sich mit den gefertigten Strukturen erreichen lassen.

Energieeinsatz

Alle Membranverfahren haben gegenüber herkömmlichen Emulgierverfahren gemein, dass sie eine höhere Energieeffizienz aufweisen und somit schonender auf das Produkt wirken. Schröder (1999) hat hierfür die erreichbare Tropfengröße gegen den nötigen Energieeintrag aufgetragen (Bild 3). Es ist zu erkennen, dass die Membranverfahren um mehrere Größenordnungen kleinere Energieeinträge für die gleiche Tropfengröße benötigen.

In den klassischen Systemen wird ein großer Teil der eingebrachten Energie ungenutzt dissipiert. Nur ein Bruchteil der Energie ($\ll 1 \%$) dient der Neubildung der Grenzfläche. Dieser hohe Energieeintrag hat zur Folge, dass die überschüssige Energie oft aufwendig abgeführt werden muss, da sie sonst zur Erwärmung und damit zur Schädigung des Produktes führen kann. Viele Systeme für Lebensmittel, Pharmazie und Kosmetik reagieren empfindlich auf erhöhte Energieeinträge und können dadurch leicht irreversibel geschädigt werden (Lambrich 2004).

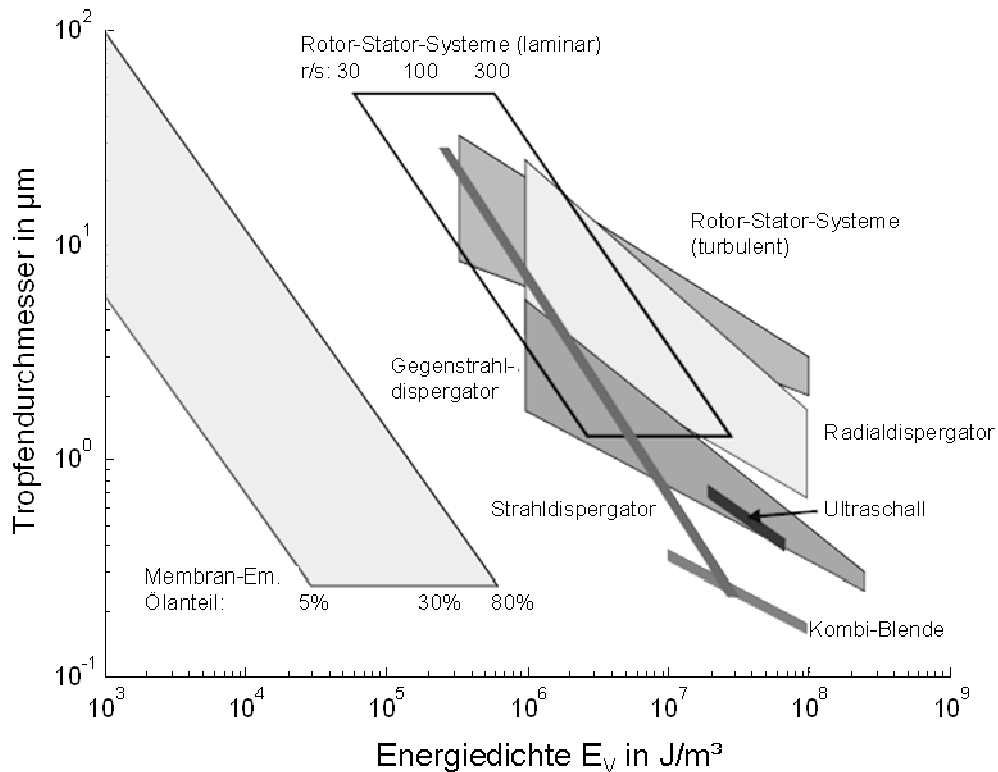


Bild 3: Energieeintrag verschiedener Emulgier-Apparate (Schröder 1999)

Die herstellbaren Tropfengrößen und deren enge Verteilungen sind ein Fortschritt der Membranverfahren gegenüber vielen klassischen Emulgier-Verfahren. Über die detaillierten Mechanismen der Tropfenentstehung bei der Membranemulgierung ist allerdings wenig bekannt. Die bisherigen Arbeiten beschränken sich meist auf die Vorstellung einzelner Apparate und Verfahren und geben experimentelle Korrelationen zwischen einzelnen Prozessparametern an. Einblicke in die Phänomenologie der Tropfenbildung beim Membranemulgieren können die gezielte Entwicklung des Verfahrens und Anpassung an neue Systeme voranbringen.

2.1.4 Kräfte am Tropfen

Zunächst sollen hier die theoretischen Mechanismen der Tropfenablösung an einer Einzelpore dargestellt werden. Dabei wird von einem konstanten Druck am Poreneinlass ausgegangen. Damit ein Tropfen entsteht, muss zunächst der kritische Tropfenradius

überwunden werden. Von einer zunächst ebenen Phasengrenze am Porenauslass ausgehend, ist der Tropfenradius unendlich (Bild 4 a).

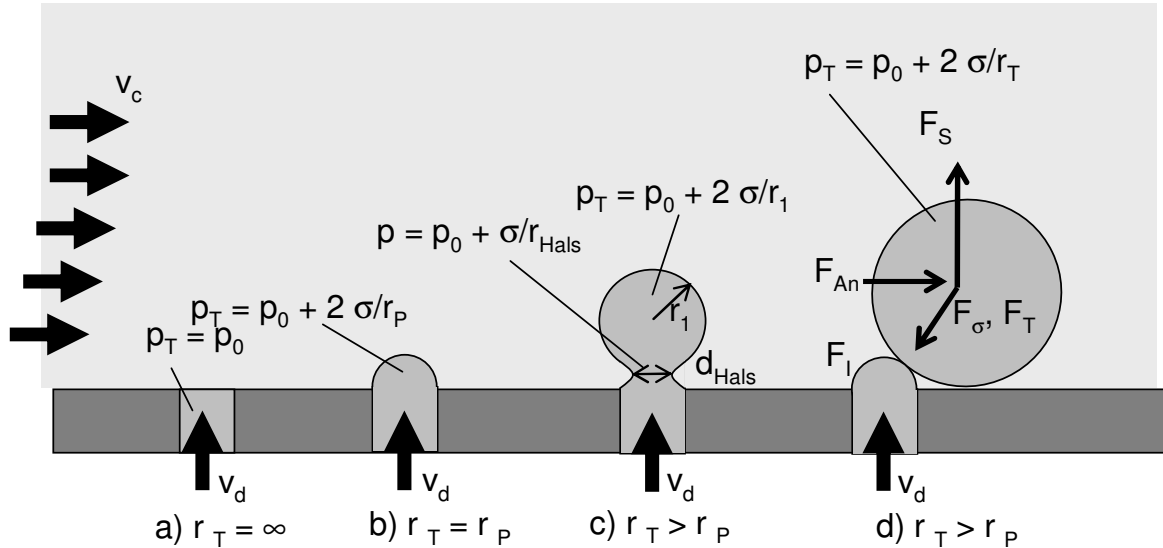


Bild 4: Drücke und Kräfte bei der Tropfenentstehung und Ablösung beim Querstrom-Membranemulgieren, a) Tropfenradius unendlich, b) Tropfen- gleich Porenradius, c) Tropfenradius größer Porenradius d) abgelöster Tropfen

Mit steigendem Druck von der Dispersseite stellt sich eine Krümmung entsprechend dem Young-Laplace-Gesetz ein. Der Maximaldruck ist erreicht, wenn sich über der Pore eine Halbkugel mit dem Radius gleich dem Porenradius wölbt (4 b). An diesem Punkt nimmt der Druck sowohl bei weiterer Volumenzunahme als auch bei Volumenabnahme ab. Wenn der Druck am Poreneinlass größer als der Laplace-Druck am Porenauslass ist, entsteht ein Volumenstrom in den Tropfen und das Volumen und damit der Tropfenradius nehmen zu.

Die Größe des Volumenstroms bestimmt sich aus der Druckdifferenz von Poreneinlass (Randbedingung) und Porenauslass (Laplace-Druck des Tropfens). Diese Druckdifferenz steht zur Überwindung des Druckverlustes in den Poren zur Verfügung. Die Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Volumenstrom ist dabei proportional zur Druckdifferenz (Gesetz von Hagen-Poiseuille).

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4}{8 \mu l} \Delta p \quad (3)$$

$$v = \frac{r^2}{8 \mu l} \Delta p \quad (4)$$

Mit zunehmendem Tropfenradius und damit sinkendem Laplace-Druck nimmt die Strömungsgeschwindigkeit zu. Damit wächst der Tropfen mit zunehmender Größe schneller, wobei die Geschwindigkeit gegen einen Grenzwert läuft, bei dem der Druckverlust nur für den Strömungswiderstand aufgebraucht wird. Einem unendlichen Wachstum stehen die ablösenden Kräfte entgegen. Solange der Tropfen mit der Pore verbunden ist, ergibt sich der einströmende Volumenstrom aus einem Gleichgewicht von Strömungsdruckverlust in der Pore und dem Druck im Inneren des Tropfens, durch die Oberflächenspannung. Die Ablösung des Tropfens ergibt sich aus einem Gleichgewicht von ablösenden und haltenden Kräften. Die Oberflächenspannung ist die entscheidende Haltekraft und die Queranströmung die entscheidende Ablösekraft. Die anderen Kräfte bedingt durch Gravitation und Impuls des einströmenden Fluids sind vernachlässigbar. Ohne Anströmung würde sich bei Vernachlässigung der Schwerkraft und damit der Auftriebskräfte ein beliebig großer Tropfen bilden.

Mit zunehmendem Radius sinkt der Laplace-Druck im Tropfen und damit die Oberflächenspannungskraft, die die entscheidende Haltekraft ist. Mit zunehmendem Radius wird der Tropfen anfällig gegenüber ablösenden Kräften und kann sich durch Auftrieb oder Anströmung von der Pore wegbewegen. Dabei bleibt der Tropfen zunächst mit einem Hals mit der Pore verbunden. Innerhalb bzw. an der Oberfläche des Halses ist ebenfalls der Laplace-Druck wirksam. Ist ein sich ablösender Tropfen mit einem zylinderförmigen Hals mit der Pore verbunden, verschwindet ein Krümmungsradius. Der verbleibende Krümmungsradius ist dann der Radius des Halses. Der Druck am Porenauslass wird also zu:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_{Hals}} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ für } r_2 \rightarrow 0 : p = \frac{\sigma}{r_{Hals}} \quad (5)$$

Durch die Oberflächenspannung wird der Hals versuchen sich zu verjüngen, sodass der Druck am Porenauslass ansteigt. Wenn der Tropfen abreißt, nimmt er eine sphärische

Gestalt an oder wird entsprechend der Anströmung verformt. Am Porenauslass bildet der verbleibende Rest des Halses die Keimstelle für den nächsten Tropfen.

Anströmung

Die Anströmung wirkt auf die Querschnittsfläche des Tropfens mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase.

$$F_{An} = \frac{1}{2} c_w \rho_{ci} v_{c,m}^2 \pi r_T^2 \quad (6)$$

Trägheit

Einer Änderung der Geschwindigkeit entgegen steht die Trägheitskraft:

$$F_{Tr} = m_T \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{4}{3} \pi r_T^3 \rho_d \frac{\partial v}{\partial t} \quad (7)$$

Oberflächenspannung

Die Haltekräfte ergeben sich aus der Oberflächenspannung am geringsten Durchmesser (Porenquerschnitt oder minimaler Halsdurchmesser):

$$F_o = 2 \pi r \sigma \quad (8)$$

Schwerkraft

Die beim Blasendispersieren bestimmenden Auftriebskräfte sind hier vernachlässigbar. Die Gründe sind a) der geringe Dichteunterschied zwischen disperser und kontinuierlicher Phase und b) der geringe Auftrieb durch Tropfengrößen im Bereich weniger μm .

$$F_s = \Delta \rho V g = |\rho_c - \rho_d| \frac{4}{3} r_T^3 g \quad (9)$$

Impuls

Der Impuls der einströmenden Flüssigkeit wird als gering angesehen. Bei sehr hohen Einströmgeschwindigkeiten kann sich allerdings ein Strahl ausbilden, der im Weiteren durch Instabilitäten in Tropfen zerfällt (Rayleigh-Zerfall). Dieses Verhalten lässt sich besonders bei paralleler Umströmung einer einzelnen Kapillare beobachten.

$$F_I = v_{in}^2 \rho_d r_P^2 \pi \quad (10)$$

Für ein Rechenbeispiel zum Quantifizieren der Kräfte wird folgender für das Membranemulgieren typischer Fall angenommen:

- Porendurchmesser $d_p = 1 \mu\text{m}$
- Anströmung $v_{an} = 0,1 \text{ m/s}$
- Dichte disperse Phase $\rho_d = 700 \text{ kg/m}^3$
- Dichte kontinuierliche Phase $\rho_c = 1000 \text{ kg/m}^3$
- Grenzflächenspannung $\sigma = 0,03 \text{ N/m}$
- Reibungsbeiwert $c_w = 1,7$ (für wandnahe Kugel nach Graaf et al. (2006))
- Viskosität der dispersen Phase $\mu_d = 0,001 \text{ Pa s}$
- Beschleunigung $dv/dt = 9,81 \text{ m/s}$
- Membrandicke 1 mm

Damit ergibt sich für die Kräfte beim Ablösen eines Einzeltropfens in einer Querströmung das Diagramm in Bild 5. Die Oberflächenspannungskraft ist bei einem Halsdurchmesser gleich dem Porendurchmesser ($F_{O,100}$), bei einer Einschnürung des Tropfenhalses um 50 % ($F_{O,50}$) und bei einem verbleibenden Halsdurchmesser von 5 % des Porendurchmessers ($F_{O,5}$) gezeigt.

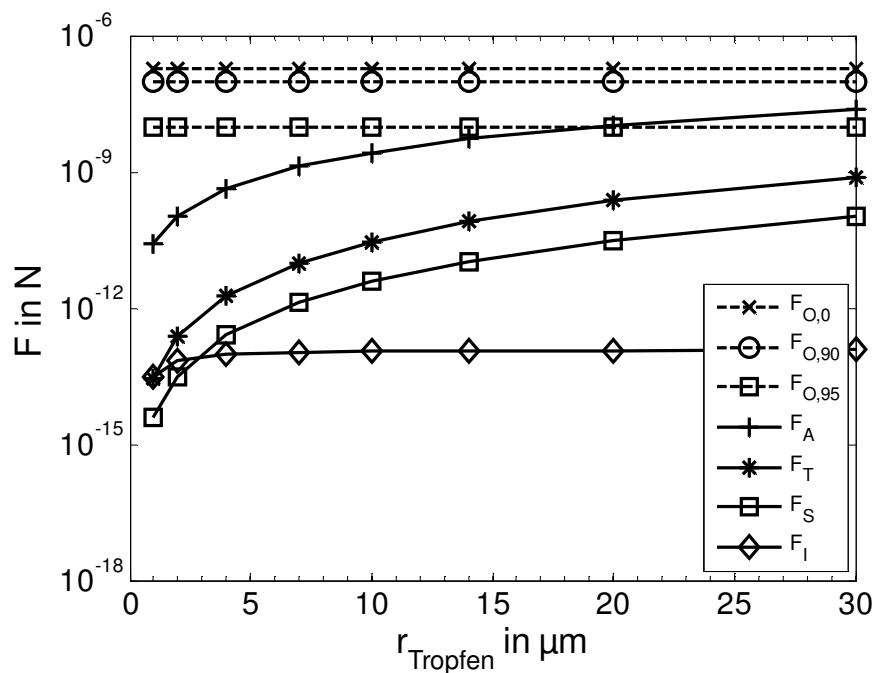


Bild 5: Vergleich der Kräfte beim Ablösen eines Einzeltropfens in Querströmung

Die Oberflächenspannung und die Anströmungskräfte sind die dominierenden Kräfte. Ohne eine Halseinschürung würden die Tropfen sehr groß, bevor sie ablösen. Da die Kräftebilanz im quasistationären Zustand die Halsbildung nicht abbilden kann, ist auch hiermit keine Aussage über die sich bildende Tropfengröße möglich.

2.1.5 Stabilisierung

Die Stabilisierung der Phasengrenze ist ein entscheidender Schritt in der Emulsionsherstellung. Ohne Stabilisierung würden kollidierende Tropfen ohne Widerstand zusammenfließen und so die eingebrachte Arbeit zunichte machen. Die Stabilisierung von Emulsionen erfolgt mit grenzflächenaktiven Substanzen. Diese stabilisieren die Tropfen mit verschiedenen Mechanismen. Die Stabilisierung ist zudem ein dynamischer Prozess, da ständig neue Grenzfläche geschaffen wird. Durch Diffusion und Adsorption gelangen die Emulgatormoleküle an die neu geschaffene Grenzfläche und wirken so der Koaleszenz entgegen. Bild 6 (nach Schuchmann und Danner, 2004) soll die Dynamik zwischen Tropfenaufbruch, Stabilisierung und Koaleszenz verdeutlichen.

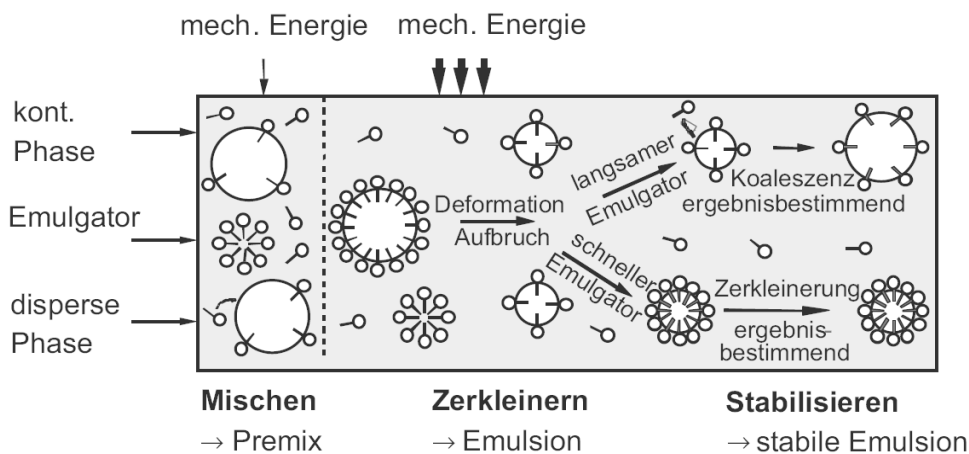


Bild 6: Dynamik zwischen Tropfenaufbruch, Stabilisierung und Koaleszenz, aus (Schuchmann und Danner 2004)

Emulgatoren

Emulgatoren sind grenzflächenaktive Substanzen mit amphiphilem Molekülaufbau. Das Molekül besteht aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. In einer Grenzschicht zwischen Wasser und Öl ordnen sich die Teile entsprechend ihrer Polarität an

der Grenzfläche an. Bild 7 zeigt stark vereinfacht den Aufbau und die Anordnung eines Emulgatormoleküls in der Grenzfläche.

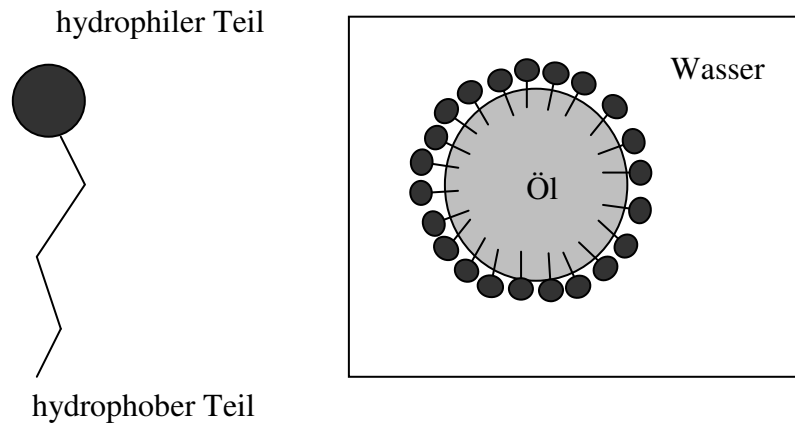


Bild 7: Aufbau eines Emulgatormoleküls und Anordnung in der Grenzfläche

Die Adsorption des Emulgators an der Grenzfläche verhindert auf unterschiedliche Weise die Koaleszenz der stabilisierten Tropfen (Vader 1964).

- Die Moleküle bilden sterische oder elektrostatische Barrieren und erschweren so die Tropfenannäherung.
- Der Emulgator bindet kontinuierliche Phase an der Grenzfläche, wodurch die Verjüngung des Films zwischen sich annähernden Tropfen unterhalb einer bestimmten Dicke verhindert wird.
- Die adsorbierten Emulgatormoleküle erhöhen den viskosen Widerstand an der Grenzfläche. Dadurch ist der Film zwischen zwei Tropfen weniger empfindlich gegenüber kurzfristigen Störungen.

Die Emulgatoren helfen zudem beim Tropfenaufbruch, indem sie die Grenzflächenspannung senken. Dadurch vereinfachen sie die Tropfenbildung, weil sie die notwendige Energie absenken.

Brechen stabilisierte Tropfen auf, sind die Emulgatormoleküle ungleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Der dadurch bestehende Gradient in der Oberflächenspannung bewirkt die Marangonikonvektion (Schubert 2005). Die Marangonikonvektion bewegt

Emulgatormoleküle an die Aufbruchsstelle um den Gradienten auszugleichen und zieht dabei zusätzlich kontinuierliche Phase zwischen die Tropfen. Der Film zwischen den Tropfen wird dicker und sie bewegen sich auseinander. Der Marangonieffekt sorgt zusätzlich dafür, dass auf der Grenzfläche befindliche Emulgatormoleküle gleichmäßig verteilt werden.

Die Emulgatoren sind nur bis zu einem bestimmten Grenzwert in der kontinuierlichen Phase löslich. Oberhalb dieser Löslichkeit (CMC-Punkt) bilden sich Mizellen, Strukturen aus Emulgatormolekülen. Lagern sich die Emulgatormoleküle an einer neu geschaffenen Grenzfläche an, verarmt die Phase zunächst an Emulgatoren, bis diese wieder durch den Aufbruch von Mizellen ausgeglichen wird. Die Mizellen stellen einen Vorrat an Emulgatormolekülen dar. Messen lassen sich die CMC-Konzentrationen durch die Veränderung der Oberflächenspannung. Mit zunehmender Emulgatorkonzentration verringert sich die Oberflächenspannung und erreicht bei der CMC-Konzentration einen Grenzwert (siehe Bild 8).

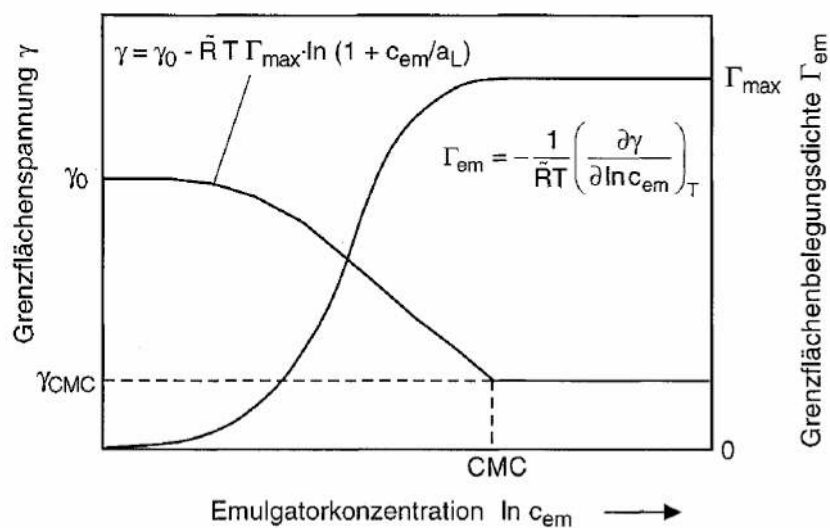


Bild 8: Grenzflächenspannung und Grenzflächenbelegungsichte in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration (Schröder 1999)

Die Belegung neu geschaffener Grenzfläche mit Emulgator erfolgt in drei Schritten:

1. Demzellierung
2. Transport zur Grenzfläche (diffusiv oder konvektiv)
3. Anlagerung

Die genauen Zeitkonstanten der Emulgatorbelegung lassen sich nicht direkt bestimmen. Stang (1998) untersucht die dynamische Emulgatorbelegung über die Änderung der Grenzflächenspannung. Die gefundenen Zeiten hängen dabei stark von der verwendeten Emulgatorkonzentration ab. Für den verwendeten Emulgator LEO-10 ergaben sich Zeitkonstanten für die vollständige Belegung von 2 bis 2000 Sekunden. Verunreinigungen im Öl, wie sie in Pflanzenölen natürlicherweise vorkommen, können die Zeit zusätzlich verzehnfachen. Allerdings ist für eine Stabilisierung keine vollständige Belegung notwendig. Ab welcher Belegungsdichte ein Tropfen stabilisiert ist, kann bisher nicht sicher festgestellt werden.

HLB-Wert

Der Hydro-Liquid-Balance (HLB) Wert wurde von Griffin (1949) zur Auswahl und Bewertung von Emulsionen eingeführt. Dieser Wert beschreibt das Verhältnis der hydrophilen Gruppe am Aufbau des Emulgatormoleküls. Der HLB-Wert berechnet sich aus der Molmasse der hydrophilen Gruppe und der gesamten Molmasse des Emulgators (normiert auf einen Wert zwischen 0 und 20) nach folgender Formel:

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{M_{\text{hydro}}}{M_{\text{ges}}} \right) \quad (11)$$

Das Gleichgewicht zwischen hydrophilem und lipophilem Verhalten des Emulgators liegt bei einem HLB-Wert von 6. Nach der Regel von Bancroft (1913) bildet die den Emulgator leichter lösende Phase die kontinuierliche Phase der Emulsion. Emulgatoren mit einem HLB-Wert < 6 lösen sich leichter in Öl und bilden bevorzugt Wasser-in-Öl-Emulsionen; Emulgatoren mit einem HLB-Wert > 6 lösen sich in Wasser und bilden Öl-in-Wasser-Emulsionen.

Stabilisatoren

Stabilisatoren dienen dazu, die Emulsionen in ihrem dispersen Zustand zu stabilisieren. Dies geschieht meist durch Erhöhen der Viskosität in der kontinuierlichen Phase. Dadurch wird die Beweglichkeit der Emulsionstropfen verringert und damit die Koaleszenz gehemmt. In Emulsionen für Lebensmittel, Kosmetika und Pharmazeutika spielt auch die mikrobiologische Stabilisierung eine bedeutende Rolle.

2.1.6 Anwendung von Emulsionen

Emulsionen werden in vielen Bereichen der Industrie, Kosmetik und in Lebensmitteln angewendet. In der industriellen Verwendung sind besonders Bohr- und Kühlschmierstoffe als Emulsionen bekannt. Hierbei wird versucht, die guten Kühleigenschaften des Wassers mit der Schmierwirkung des Öls zu kombinieren. Wichtig ist dabei, dass die Emulsion auch bei der Förderung und Lagerung erhalten bleibt.

In der Chemie und Verfahrenstechnik sind Emulsionen wichtige Prozesszwischenstufen. Besonders die große Grenzfläche zwischen den Phasen wird genutzt, um gezielte Reaktionen ablaufen zu lassen (Huang 2009).

Bei der Rohstoffgewinnung treten Emulsionen auf, die getrennt werden müssen, um den Rohstoff zu gewinnen. Beispiele sind die Erdölförderung (Öl in Wasser) und Mischungen aus flüssigem Metall und Schlacke bei der Metallgewinnung.

In der Medizin finden sich Emulsionen als End- oder Zwischenprodukt für Pharmazeutika aber auch als Nanoemulsionen zur intravenösen Ernährung. Hierbei ist die definierte Tropfengrößenverteilung entscheidend für eine gleichmäßige Wirkstoffabgabe (Barkmann 2009).

Kosmetik wie Cremes, Salben und Lotion oder Lebensmittel wie Milch, Eiscreme, Joghurt, Dressings oder Crème fraîche sind aus dem Alltag bekannte Emulsionen. In Nahrungsmitteln haben die Emulsionseigenschaften einen großen Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften, die Konsistenz und die Produktstabilität (Hinrichs 1991).

Die Anwendung neuer Emulsionsmethoden hat zum Ziel gleiche Gebrauchseigenschaften mit einer anderen Zusammensetzung zu erhalten, beispielsweise Joghurt mit geringem Fettanteil aber gleichem Geschmack.

2.2 Membranen

Als Membranen werden hier poröse Strukturen bezeichnet, in oder an denen die Tropfenbildung beim Emulgieren erfolgt. Die innere Oberfläche einer Membran ist groß im

Verhältnis zu den äußeren Abmaßen. Membranen sind nicht zwangsläufig flach, sondern können auch gebogen oder als Hohlzylinder ausgebildet sein.

Vladisavljevic et al. (2004) beschreiben das Emulgieren mit Glasmembranen. Kandori, Kishi et al. (1991) arbeiten mit Shirasu Porous Glas (SPG) Membranen. Keramikmembranen aus Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid setzt z. B. Schröder (1999) ein. Suzuki et al. (1998) verwendeten PTFE-Membranen.

Bei der Auswahl einer geeigneten Membran für das Emulgieren sind neben den geometrischen Abmessungen auch die physikalische und chemische Beständigkeit sowie die Wirtschaftlichkeit zu beachten. Diese sind nicht beliebig unabhängig wählbar. Das gewählte Material beispielsweise bestimmt sowohl die Benetzbarkeit als auch die mechanische Stabilität. Die mechanische Stabilität wird zudem von der Struktur beeinflusst, welche wiederum Auswirkungen auf die Durchströmung hat. Außerdem sind die Verträglichkeit des Materials mit den zu verwendenden Fluiden und die begrenzten Möglichkeiten der Fertigung zu berücksichtigen.

Porosität

Die Porosität ε einer Membran ist definiert als der Anteil des Hohlraumvolumens am gesamten Volumen:

$$\varepsilon = V_{\text{hohl}} / V_{\text{ges}} \quad (12)$$

Die Gesamtporosität der Membran hat Einfluss auf die Durchströmbarkeit und damit auf den Druckverlust. Dies ist ein entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Porenform und Membranstruktur

Die innere Struktur einer Membran kann je nach Herstellungsart sehr unterschiedlich in der Form der Poren und der Art ihrer Verzweigungen sein. So kann die Struktur kapillar (lang gestreckte Röhren) oder schwammartig (untereinander verbundene Zellen mit dünnen Stegen) sein. Weiterhin sind Schüttungen von unterschiedlichen Ursprungspartikeln in verschiedenen Sinterzuständen möglich. Die Porenform bezeichnet zum einen die Form des Öffnungsquerschnitts (rund, eckig, oval, lang gestreckt), als auch deren Topologie (scharfkantig, kraterförmig, konisch, ...). Voraussetzung für eine Durchströmung einer

Membran ist, dass die Porenräume koagulieren. Zudem ist von Interesse für das Membranemulgieren, ob eine direkte Durchströmung möglich ist oder eine hohe Tortuosität vorliegt. Die Tortuosität beschreibt das Verhältnis von direktem geometrischem Abstand zwischen Einlass und Auslass zur tatsächlich zurückzulegenden Strecke. Eine hohe Tortuosität bedeutet somit, dass der Weg eines Fluidelements bei der Durchströmung einer Membran stark verwunden und damit verlängert ist.

Material

Das Membranmaterial bestimmt weitere Kennwerte einer Membran wie die mechanische Stabilität und die Benetzbarkeit. Zudem ist die Auswahl des Materials abhängig von der gewählten Produktionsmethode der Membran und nicht zuletzt ein wirtschaftlicher Faktor bei der Auslegung des Prozesses. Zudem muss eine mögliche Wechselwirkung mit den zu verwendenden Fluiden berücksichtigt werden.

Benetzbarkeit

Aufgrund der Benetzbarkeit stellt sich beim Dreiphasenkontakt Struktur-Wasser-Öl an der Kontaktlinie ein Kontaktwinkel τ ein. Ist $\tau < 90^\circ$ spricht man von benetzend und bei $\tau > 90^\circ$ von nicht benetzend. Bild 9 zeigt verschiedene Benetzungswinkel.

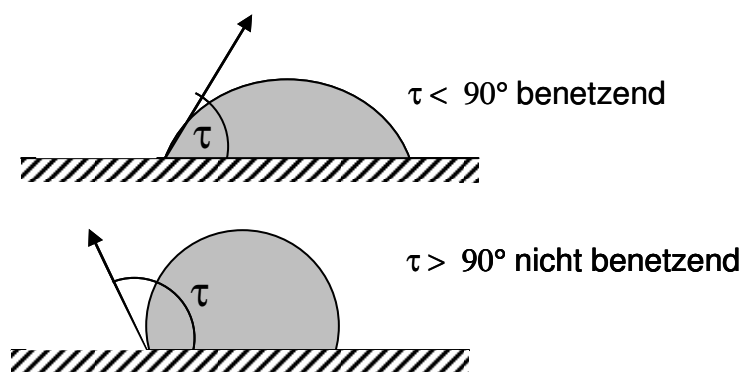


Bild 9: Benetzungswinkel eines Tropfens auf einer Oberfläche

Für Öl-Wasserphasen besteht in der Regel die Benetzbarkeit für eine Phase, sodass bei Benetzbarkeit mit Wasser von hydrophil oder lipophob und umgekehrt von hydrophob und

lipophil gesprochen wird. Nicht nur die Richtung (benetzend, nichtbenetzend), sondern auch die Größe des Kontaktwinkels ist für das Emulgierergebnis bedeutend.

Die Benetzbarkeit bzw. der sich einstellende Benetzungswinkel ist eine Funktion des Dreiphasenkontaktes. Dieser ist abhängig von den Oberflächenenergien und den Wechselwirkungen der Phasen. Die Benetzbarkeit wird nicht allein durch das Material, sondern auch durch die Struktur (scharfkantige Poren, Rauheit) bestimmt. Da auch Festkörper eine Oberflächenspannung besitzen, führen kleine Krümmungsradien zu hohen Oberflächenenergien, die für entsprechende Effekte verantwortlich sind. Schröder (1999) gibt an, dass der Benetzungswinkel $\tau_{\text{porös}}$ einer Membran folgendermaßen von der Porosität ε und dem Benetzungswinkel des Feststoffes τ_{solid} abhängt:

$$\tau_{\text{porös}} = (1 - \varepsilon) \tau_{\text{solid}} \quad (13)$$

Bei gegebenem Material lässt sich die Oberflächenbenetzbarkeit zudem durch eine Funktionalisierung beeinflussen. Dies kann beispielsweise durch eine Beschichtung oder eine Ionisierung der Oberfläche erreicht werden. Zudem verringern Emulgatoren den Randwinkel. Schröder (1999) findet für Öl in Wasser mit Emulgator auf Keramiken und Glas Randwinkel unter 5 Grad, die mit der von ihm verwendeten Messapparatur nicht mehr auflösbar waren, das bedeutet eine sehr gute Benetzbarkeit für Wasser.

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften müssen gewährleisten, dass die Membran mit der gewählten Struktur (hoch- oder niedrig-porös, offen- oder geschlossen-porig) und Geometrie (Dicke, Fläche) den notwendigen Prozessbeanspruchungen bedingt durch den Druckunterschied und die An-, Durch- und Überströmung standhält.

Geometrie

Die Geometrie und die innere Struktur der Membran hat wesentlich über deren Dicke Einfluss auf den Strömungsdruckverlust. Generell werden zwei Grundgeometrien eingesetzt, Hohlzylinder- und Flachmembranen. Während die Flachmembranen einen

einfachen Aufbau und eine leichte Reinigung erlauben, bieten die Hohlzylindermembranen die Möglichkeit viel Oberfläche in einem kompakten Aufbau unterzubringen.

Porengröße und Größenverteilung

Die Porengröße hat beim Membranemulgieren einen direkten Einfluss auf die erzeugbare Tropfengröße. Die Größenverteilung der Poren bedingt damit auch die Größenverteilung der Tropfen in der Emulsion.

Die zu bestimmende Größe „Porendurchmesser“ hängt je nach verwendeter Messmethode von unterschiedlichen Parametern ab. Die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der Porengröße werden im Folgenden vorgestellt. An Abbildungen mit Raster-Elektronen-Mikroskop REM oder Lichtmikroskop können die Porendurchmesser direkt detektiert werden. Hierbei besteht das Problem, an unrunder Poren einen Äquivalenzdurchmesser zu bestimmen. Unklar ist bei einzelnen Abbildungen stets, wie repräsentativ die Querschnittsgrößen sind, da ihre Verteilung in der Tiefe nur abgeschätzt werden kann. Bei der Annahme von sphärischen Poren wird die tatsächliche Porengröße stets unterschätzt, solange die Pore nicht genau mittig geschnitten wird.

Bei der Quecksilberporosimetrie wird die Porengröße über den Zusammenhang von Kapillardruck und Porenradius bei der Infiltration der porösen Struktur mit Quecksilber bestimmt. Dazu wird angenommen, dass das Quecksilber für die Struktur vollständig unbenetzend ist und die Poren kreisrund sind. Die gefundene Porengrößenverteilung beschreibt jedoch nicht die tatsächliche Größe der Porenräume, sondern die Größe der Öffnungen zu den Porenräumen. Zudem können nur Porenräume bestimmt werden, die offen sind.

Tomografische Methoden können Aufschluss über die gesamte dreidimensionale Struktur einer Membran geben. Hier besteht das Problem, dass die Porengrößenverteilung einerseits vom gewählten Schwellenwert in der Auswertung abhängt. Andererseits können auch bei richtiger Auflösung der Poren keine eindeutigen Aussagen über die Offenheit der Struktur gemacht werden, da die Porenzwischenwände oft unterhalb der Auflösungsgrenze liegen.

Die Übernahme von Strukturen aus Tomografiedaten in die numerische Strömungssimulation ist daher mit Vorsicht zu tätigen. Dabei ist z. B. die Herstellungsmethode der Struktur von Bedeutung. Bei Partikelschüttungen kann sicher von offenen Porenräumen ausgegangen werden, was bei gesinterten Strukturen nicht immer und bei geschäumten Methoden oft gar nicht zutrifft.

Porengrößen können auch über den Strömungs-Druckverlust oder die Kapillarwirkung bestimmt werden. Dabei werden nur offene Poren berücksichtigt. Zugrunde liegen bei der Durchströmungsmethode theoretische Ansätze, wie von Darcy und Forchheimer (Summ 2001), die von einer gleichmäßigen Struktur (z. B. gleich große, parallele Kapillaren) ausgehen. Je stärker die reale Struktur von diesem Modell abweicht, desto ungenauer werden die Ergebnisse.

2.3 Modellierung des Membranemulgierens

Ziel bisheriger Untersuchungen zum Membranemulgieren war die Ableitung und Vorhersage für den Einfluss der Prozessparameter auf das Emulgierergebnis. Dafür kommen neben der statistischen Auswertung von Versuchsreihen auch Berechnungsmethoden von einfachen integralen Kräftebilanzen bis hin zu komplexen numerischen Simulationen zum Einsatz.

Kräftebilanzen

De Luca et al. (2008) beschreiben die Tropfenablösung unter Queranströmung mithilfe algebraischer Kräftegleichgewichte (torque- and force-based models). Dabei wird entweder ein Drehmoment um den unteren Tropfenauflagepunkt gebildet (torque-based model) oder ein Gleichgewicht zwischen Rückzugs- und Vorschubwinkel der Tropfenbenetzung gebildet (force-based models). Die Tropfenablösung erfolgt, wenn der Tropfen aufgrund des Ungleichgewichtes der Kräfte von der Pore abhebt. Eine Halsbildung wird nicht berücksichtigt.

Die Berechnungen mit dem Modell können die Experimente von Vladislavjevic und Schubert (2002), Katoh et al. (1996) und Kobayashi et al. (2005) nur unzureichend abbilden. Als Gründe werden angegeben:

- Unzulängliche Ausgangsdaten, beispielsweise über dynamische Emulgatorbelegung.
- Die realen Poren sind nicht, wie im Modell, kreisrund.
- Bei den Experimenten wird oft eine Halsbildung beobachtet, die mit diesem Modell nicht abgebildet werden kann.

Van der Graaf et al. (2005) beschreiben ein Modell, das ebenfalls die Tropfengröße aus dem Kräftegleichgewicht bestimmt. Das Modell berücksichtigt zusätzlich die Zeit, in der der Tropfen mit einem Hals mit der Pore verbunden ist und weiter anwachsen kann. Durch Anpassen des Modells an experimentelle Ergebnisse wird die Zeit, in der der Hals besteht, empirisch für eine Geometrie und ein Stoffsystem bestimmt.

Wandschubspannung und Grenzflächenspannung sind wichtige Parameter beim Membranemulgieren. Die Kapillarzahl Ca beschreibt das Verhältnis dieser Größen.

$$Ca = \frac{\eta v}{\sigma} \quad (14)$$

mit:

η : dynamische Viskosität der Flüssigkeit in Pa•s

σ : Oberflächenspannung in N/m

v : charakteristische Geschwindigkeit in m/s

Lepercq-Bost, et al. (2008) verwenden die Kapillarzahl zur Vorhersage der Tropfengröße beim Membranemulgieren von Sojabohnenöl in Wasser. Je höher die Kapillarzahl, desto kleiner die gebildeten Tropfen. Der Tropfendurchmesser verkleinert sich mit zunehmender Kapillarzahl im Bereich von 0,11 bis 0,25 am stärksten und erreicht ab $Ca = 0,5$ ein Plateau. Diese Ergebnisse waren unabhängig vom verwendeten Emulgator (SDS und Tween 80) oder von der Porengröße ($d = 0,2 \dots 0,8 \mu\text{m}$).

Finite Elemente Methoden (FEM)

Rayner et al. (2004) benutzen ein Simulationsprogramm zur Berechnung der minimalen freien Gibbsschen Energie (Surface Evolver), um die Tropfenbildung beim Membranemulgieren zu beschreiben. Das Programm ermöglicht es, die Tropfenform beim Wachstum zu verfolgen und so Instabilitäten zu identifizieren, die zur Ablösung des Tropfens führen. Das Programm berücksichtigt dabei die Porengeometrie, die Grenzflächenspannung und den Kontaktwinkel. Die Berechnungen gelten nur für quasistatische Bedingungen, bei denen die oben beschriebenen Kräftegleichgewichte nicht angewendet werden können.

Lattice-Boltzmann-Methode (LB)

Eine stark vereinfachte Teilchendynamik (Klassen von Teilchen) wird durch Lösung der Boltzmann-Gleichung auf einem raumdiskretisierenden Gitter berechnet (He und Luo 1997). Diese Methode ist universell einsetzbar und bietet besondere Vorteile wenn die Längenskala in der Größenordnung der freien Weglänge ist. Für deutlich größere Längenskalen geht die Boltzmann-Gleichung in die Navier-Stokes-Gleichungen über.

Lattice-Boltzmann-Simulation für die Tropfenbildung an einer Mikrokanal-T-Kreuzung von Graaf et al. (2006) zeigen gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Die entstehenden Tropfengrößen korrelieren mit der Kapillarzahl und den Volumenströmen im System. Zwan et al. (2008) beschreiben die Tropfenbildung an einer gestuften Mikrostruktur ebenfalls mit Lattice-Boltzmann-Methoden. Die Tropfenbildung wird wegen der endlichen Dicke der Grenzfläche in der Simulation mit kleineren Tropfendurchmessern wiedergegeben. Die Abhängigkeit von der Dispersphasenströmung wird gut wiedergegeben. Anhand der Simulationen sind die internen Drücke und Geschwindigkeitsverhältnisse während der Tropfenbildung erkennbar. Bei den Lattice-Boltzmann-Simulationen ergibt sich die Oberflächenspannung direkt aus der Wechselwirkung der unterschiedlichen chemischen Potentiale der Phasen. Allerdings wird die Grenzfläche nicht scharf abgebildet, sondern über mehrere Zellen verschmiert.

Navier-Stokes-Gleichung (NSG)

Die Navier-Stokes-Gleichung für die Impulserhaltung und die Kontinuumsgleichungen beschreiben die Strömungsmechanik in einem System (Oertel und Laurien 2003). Bei

Vernachlässigung von thermischen Effekten muss die Energieerhaltungsgleichung nicht gelöst werden (Laurien 2009).

Kontinuität:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho) + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (15)$$

Impulserhaltung:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p - \nabla [\mu (\vec{v} + \vec{v}^T)] + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (16)$$

Die Gültigkeit für die Navier-Stokes-Gleichungen ist für newtownische Fluide gegeben, wenn die Kontinuumsannahme gültig ist, d. h. die charakteristische Länge deutlich größer als die freie Weglänge ist. Bei Strukturgrößen im Mikrometerbereich und Flüssigkeiten bei Normaldruck kann dies angenommen werden. Die Navier-Stokes-Gleichungen werden bevorzugt auf finiten Volumen berechnet. Dazu existieren eine Reihe proprietärer (Fluent, CFX, Flow3D, ...) und offener Simulations-Codes (OpenFOAM, FreeCFD, ...)

Die Transportvorgänge von mehrphasigen Fluiden in Strukturen im Mikrometerbereich werden maßgeblich durch die Interaktion der drei Phasen 1) kontinuierliche Phase, 2) disperse Phase und 3) Struktur (Wand) bestimmt. Aufgrund der minimierten Strukturen wird die Fluid-Wand-Interaktion bedeutend im Verhältnis zur Strömung und Reibung im Fluid. Für die Bestimmung des Strömungs- und Benetzungsverhaltens ist daher die Analyse der Dreiphasengrenze von besonderem Interesse.

Zur numerischen Simulation mehrphasiger disperser Strömungen mit finiten Volumen stehen verschiedene Methoden zur Auswahl, die sich in der Auflösung der Tropfen, dem numerischen Aufwand und den erforderlichen empirischen Faktoren unterscheiden.

Gemittelte Methode

Für gemittelte Methoden werden die Tropfen nicht aufgelöst, sondern als ein zweites Kontinuum behandelt (Euler-Euler, Zwei-Fluid Modelle oder Mixture-Modelle). Hier wird bei Emulsionen von monodispersen sphärischen Tropfen (Mori 2007) oder diskreten Verteilungen (Chen 2005) mit vorgegebenem Durchmesser ausgegangen. Die beiden

Fluide werden als ein gemittelt Fluid behandelt oder über empirische Modellterme gekoppelt. Modellterme über das transiente Verhalten der Zweiphasenströmungen innerhalb von porösen Systemen liegen nicht vor.

Lokale Phänomene wie z. B. Tropfendehformationen oder Koaleszenzeffekte können nur über empirische Terme berücksichtigt werden. Dies ist ein Nachteil dieser Modelle, denn diese Einflüsse sind nicht a priori bekannt und sollen durch die Berechnung bestimmt werden. Hövekamp (2002) berechnet die Tropfendehformation und Tropfenaufbruch mittels der „Boundary-Integral-Method“ (BIM). Dabei werden die Bewegung, die Längung und die Scherkräfte auf ein Partikel entlang einer Bahn auf zuvor berechneten Stromlinien bestimmt. Aus der Summe der angreifenden Kräfte wird die Tropfendehformation bestimmt. Eine Rückwirkung der Tropfen auf die Strömung wird dabei nicht berücksichtigt.

Particle-Tracking Methode

Die Tropfen werden bei Particle-Tracking-Methoden zu Punkten reduziert (Euler-Lagrange-Verfahren). Diese punktförmigen Tropfen werden auf der Basis des zuvor für die Flüssigphase berechneten Strömungsfeldes transportiert, ohne eine Rückwirkung auf die Flüssigphase zu haben (Fluent 2009). Dabei können unterschiedliche Tropfenformen (sphärisch, ellipsoid oder kappenförmig) berücksichtigt werden. Hierbei bleiben ebenfalls lokale Phänomene an der Phasengrenze unberücksichtigt, weshalb die Methode zum Modellieren des Membranemulgierens ungeeignet ist.

Interface-Tracking

Die Interface-Tracking-Methoden lösen die Tropfen bzw. die Grenzfläche direkt auf und betrachten und verfolgen auch dessen Verformung und Bewegung (Ferziger 2008). Dabei unterscheidet man, ob die Phasengrenzfläche (Front-Capturing, Front-Tracking) oder das Phasenvolumen (Volume-Tracking z. B. Volume of Fluid, VOF -Methode) verfolgt wird. Durch die hohe notwendige Auflösung (der Tropfendurchmesser wird mit mehreren Zellen aufgelöst) ist die Anwendbarkeit mit der derzeitigen Rechenleistung auf wenige Tropfen begrenzt. Die Sprungbedingungen an der Phasengrenzfläche berücksichtigen den Einfluss der Oberflächenspannung. Für die Simulationen mit diesen Methoden sind keine empirischen Gleichungen notwendig. Die Bewegung der Tropfen und die Interaktion mit

dem umgebenden Fluid als auch mit festen Wänden (Porensystem) werden direkt berechnet.

Surface-Tracking

Bei den Methoden zur Verfolgung der Oberfläche (Surface-Tracking) wird die Grenzfläche explizit bestimmt (Ferziger 2008). Das Rechengitter folgt der Kontur der Tropfengrenzflächen, wodurch diese besser als z. B. bei der VOF-Methode abgebildet wird. Bei dieser Methode kann ein scharfer Übergang von Dichte und Viskosität zwischen beiden Phasen gewährleistet werden. Jedoch ist durch diese Art der Beschreibung der Grenzfläche eine Koaleszenz zwischen zwei Tropfen ausgeschlossen. Außerdem erfordert die ständige Neuvernetzung eine hohe Rechenleistung.

Davis et al. (2009) beschreiben die Bewegung eines Tropfens durch eine poröse Struktur mit Surface-Tracking-Methoden. Die Strömung wird mit geringen Reynoldszahlen angenommen, sodass die viskosen Kräfte dominieren. Ein Tropfen, der durch eine poröse Struktur strömt, verformt sich bei hohen Kapillarzahlen strömungsgünstig aber bleibt bei kleinen Kapillarzahlen in der Struktur stecken. Bei einer dispersen Strömung durch eine poröse Struktur ist die disperse Phase schneller, bei hohen Kapillarzahlen aber langsamer als das umgebende Fluid bei niedrigen Kapillarzahlen. Die Surface-Tracking-Methode erfordert eine Neuvernetzung, wenn es zu starken Tropfenverformungen oder Tropfenabruch kommt (Cristini und Tan 2004).

Level-Set

Level-Set-Methoden erlauben es, eine scharfe Grenzfläche auf einem ortsfesten Gitter zu beschreiben. Diese Methode erlaubt auch, dass Tropfen koaleszieren. Allerdings ist diese Methode nicht massenkonservativ, es besteht die Gefahr, dass Masse unphysikalisch verloren geht (Völker 2005). Anwendungen von Level-Set-Methoden für das Membranemulgieren sind nicht bekannt.

Volume of Fluid (VOF)

Bei der Volume of Fluid Methode wird der Volumenanteil der dispersen Phasen in einem ortsfesten Gitter bestimmt. Die Phasengrenze wird nicht explizit bestimmt, lässt sich aber aus dem Volumenanteil rekonstruieren (Hirt und Nichols 1981). Das Verfahren wird unten

näher erläutert. Der große Vorteil der VOF-Methode besteht darin, dass auch die Entstehung von Tropfen aus einem Kontinuum (Querstrom-Emulgieren) oder der Zerfall und die Koaleszenz von Tropfen berechnet werden können. Diese Methode ist massenkonservativ, aber die Grenzfläche kann verschmieren. Daher müssen geeignete Rekonstruktionsalgorithmen verwendet werden. Eine Annäherung von Tropfen gleicher Phasen führt unmittelbar zur Koaleszenz. Um das zu unterbinden, wurden in der vorliegenden Arbeit Erweiterungen der VOF-Methode vorgenommen, die in 2.3.1 beschrieben werden.

Tropfenformung und Interaktion unter Queranströmung untersuchen Abrahamse et al. (2001), mit dem Volume of Fluid Modell. Für einen Porendurchmesser von 5 μm erhalten sie Tropfen von 33 μm Durchmesser bei einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 m/s. Aus den Ergebnissen leiten sie eine maximale Porosität von 1,5 Prozent ab, um Koaleszenz zu vermeiden.

Kelder et al. (2007) simuliert die Tropfenablösung an bewegten Membranen. Dazu verwenden sie ein transientes 3D Continuum-Surface-Modell. Die Ergebnisse zeigen, dass für kleine Frequenzen aber hohe Auslenkungsamplituden die kleinsten Tropfen erreicht werden.

Molekulardynamische Methode (MD)

Der Ansatz mit der höchsten räumlichen Auflösung zur Berechnung interagierender Tropfen ist die molekulardynamische Methode. Dabei wird die Bewegung einzelner Moleküle in den Tropfen berechnet. Hasse et al. (2009) konnten so den Aufprall zweier Tropfen im Nanometerbereich berechnen. Für ingenieurstechnische Betrachtungen hat diese Rechenmethode einen zu hohen rechnerischen Aufwand.

2.3.1 Volume of Fluid Model

Das Volume of Fluid Modell (VOF) wurde von Hirt und Nichols (1981) entwickelt. Damit lässt sich die Interaktion zweier nicht mischbarer, fluider Phasen berechnen. Das numerische Modell beschreibt die mehrphasige Strömung mithilfe der Navier-Stokes-Gleichungen für die Erhaltung von Masse und Impuls. Das verwendete VOF-Modell benutzt eine Erhaltungsgleichung für Masse und Impuls mit den Stoffwerten der lokalen

Phasenanteile (Ansys 2009). Die Diskretisierung der Transportgleichungen für Masse, Impuls und Spezies erfolgt in finiten Volumenen.

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m) = S_m \quad (17)$$

Impulserhaltung:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{v}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) = -\nabla p \nabla [\mu_m (\vec{v}_m + \vec{v}_m^T)] + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k \vec{v}_{dr,k} \vec{v}_{dr,k}) \quad (18)$$

Die Bilanzgleichungen für Masse und Impuls werden, wie im einphasigen Fall, für beide Phasen gemeinsam gelöst. Die Erhaltungsgleichungen verwenden gemittelte Größen für Dichte, Geschwindigkeit und Viskosität. Die Mittelung erfolgt durch Aufsummieren der Produkte aus den Größen für die Reinstoffe mit dem entsprechenden Phasenanteil. Am Beispiel der Dichte ρ :

$$\rho_m = \sum \alpha_i \cdot \rho_i \quad (19)$$

Die Grenzfläche wird nicht explizit bestimmt. Stattdessen wird eine zusätzliche Funktion für den Phasenanteil α eingeführt. Jede Rechenzelle nimmt danach einen der folgenden Zustände ein:

- $\alpha = 0$ die Zelle enthält nur die kontinuierliche Phase.
- $\alpha = 1$ die Zelle enthält nur die disperse Phase.
- $0 < \alpha < 1$ die Zelle enthält beide Phasen und damit eine Grenzfläche.

Für den inkompressiblen Fall ohne Quellterme und Phasenwechsel ergibt sich folgende Erhaltungsgleichung für den Phasenanteil α_n :

$$\frac{\partial \alpha_n}{\partial t} + \nabla (\alpha_n \vec{u}) = 0 \quad (20)$$

Diese Gleichung wird für jeden, außer dem ersten Phasenanteil gelöst. Der Phasenanteil der ersten Phase ist so groß, dass die Summe aller Phasenanteile eins ergibt. Für q Phasen berechnet sich der erste Phasenanteil nach folgender Formel:

$$\alpha_1 = 1 - \sum_{n=2}^q \alpha_n \quad (21)$$

Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, dass der Phasenanteil α in der gleichen Weise gespeichert wird wie alle anderen Variablen und daher kein zusätzliches Gitter und keine zusätzliche Speichermatrix nötig sind. Die Bilanzgleichung zur Berechnung der zeitlichen Änderung über die Konvektion kann mit üblichen Methoden (Gauss, Upwind, ...) bestimmt werden. In den Zellen mit Grenzflächen ist der Phasenanteil nicht (wie andere bilanzierte Größen) homogen in der Zelle verteilt. Für eine Bilanzierung der Advektionsströme über die Zellgrenzen muss also die Lage der Grenzfläche bekannt sein.

Bestimmung der Phasengrenze

Eine Grenzfläche befindet sich in den Zellen, in denen α Werte zwischen 0 und 1 einnimmt, wie Bild 10 zeigt.

Die Normale der Grenzfläche liegt in der Richtung des steilsten Gradienten von α . Zusammen mit dem Phasenanteil lässt sich so die Lage der Grenzfläche in der Zelle rekonstruieren.

In der einfachen Methode "Simple Line Interface Construction" (SLIC) oder „Donor-Acceptor“ Methode, wie von Hirt und Nichols (1981) beschrieben, liegt die rekonstruierte Phasengrenzfläche jeweils parallel zum Rechengitter (vgl. Bild 11 Mitte). Die Lage wird durch den Volumenanteil α festgelegt. "Piecewise Linear Interface Construction" (PLIC) Methoden nach Puckett und Saltzman (1992, vgl. Bild 11 unten) erlauben eine stufenlose Anpassung des Gradienten. Durch die fein aufgelöste Grenzfläche wird die numerische Diffusion minimiert. Bei dieser Methode wird von einer linearen Steigung innerhalb einer Zelle ausgegangen.

0,15	0,02	0	0	0	0
1	0,76	0,29	0	0	0
1	1	0,87	0,14	0	0
1	1	1	0,38	0	0
1	1	1	0,56	0	0
1	1	0,98	0,16	0	0

Bild 10: Zellenbelegung des Rechengitters für einen Tropfen ($\alpha = 1$) in fluidier Umgebung ($\alpha = 0$) nach der VOF-Methode und Rekonstruktion der Phasengrenze nach der PLIC-Methode

Der erste Schritt in der Berechnung ist die Bestimmung der Lage der Grenzfläche in allen teilweise gefüllten Zellen mithilfe der Information über den Volumenanteil und dessen Ableitung in den Zellen. Der zweite Schritt ist die Berechnung der Advektion von Fluid durch jede Fläche mithilfe der berechneten linearen Grenzflächen und Information über die Verteilung der Normal- und Tangentialgeschwindigkeiten auf den Flächen. Der dritte Schritt ist die Berechnung des Volumenanteils in jeder Zelle durch Ausgleichen der Volumenströme aus dem vorherigen Schritt.

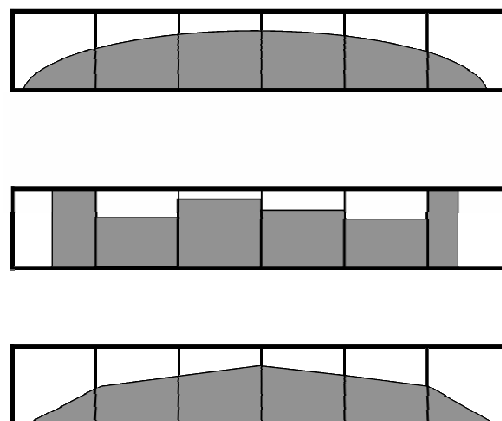


Bild 11: Vergleich zwischen realer (oben) und nach SLIC (Mitte) und PLIC (unten) rekonstruierten Phasengrenzflächen (Koebe 2004)

Grenzflächenspannung

Die Erhaltungsgleichung wird gelöst mit einem druckbasierten, impliziten, Druck-Geschwindigkeit gekoppelten PISO Algorithmus. Ist eine Grenzfläche innerhalb einer Zelle, wird die Geo-Rekonstruktionsmethode verwendet. Diese Methode verwendet abschnittsweise lineare Annahmen zur Rekonstruktion der Grenzfläche. Die Oberflächenspannung wird berücksichtigt über einen Quellterm in der Impulsgleichung. Die Oberflächenspannungskraft als der Druckunterschied über die gekrümmte Grenzfläche ergibt sich nach Laplace und Young (1805) aus der Grenzflächenspannung und den orthogonal zueinander liegenden Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 .

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (22)$$

In Berechnungen mit dem VOF-Modell sind die Hauptkrümmungsradien nicht bekannt und müssen über eine Ableitung des Gradienten der Phasenanteile hergeleitet werden. Dazu wird das CSF (Continuum Surface Force Modell) verwendet. Durch die Bildung der Ableitung, die in Wirklichkeit ein Differenzenverfahren über mehrere Zellen darstellt, wird die Grenzflächenkrümmung verschmiert (Brackbill, Kothe und Zemach 1992).

Numerische Abbildung mehrphasiger Modelle

Die Beschreibung mehrphasiger numerischer Modelle erfolgt über mehrere Ebenen (Domains). Die Domains sind wiederum in einzelne sog. Threads unterteilt, welche die verschiedenen Berechnungsgebiete widerspiegeln. Der wichtigste Thread ist das Fluid-Volumen, in dem die hauptsächlichen Berechnungen stattfinden. Dieses kann wiederum in mehrere Threads unterteilt sein. Des Weiteren bestehen Threads z. B. für die Ein- und Auslässe, Wände etc. (siehe Bild 12). Die Domains sind folgendermaßen aufgebaut:

- eine Super-Domain,
- eine primäre Phasen Domain,
- je eine sekundäre Phasen Domain pro disperser Phase,
- je eine Interaktionsdomain pro disperser Phase.

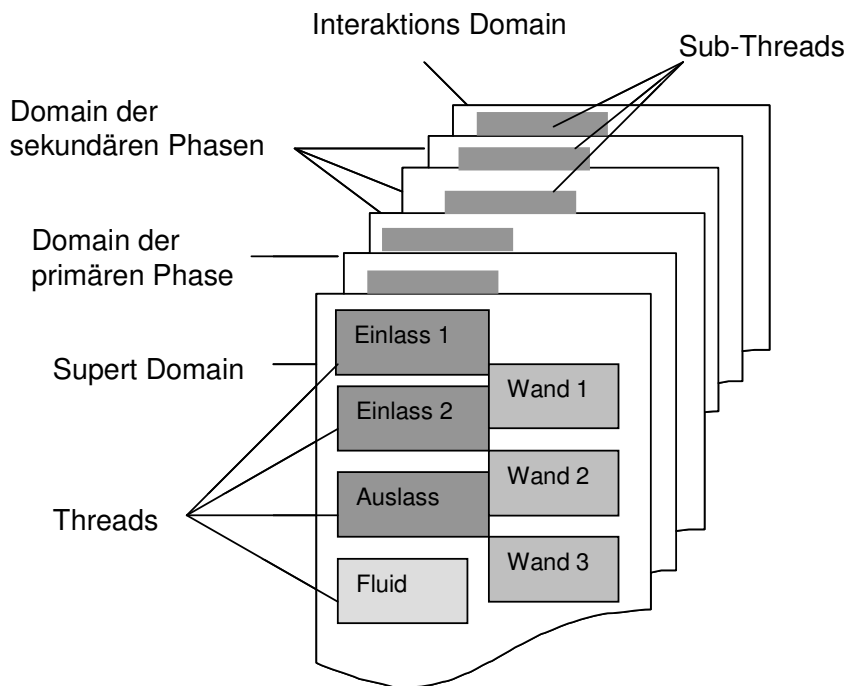


Bild 12: Datenstruktur in einer numerischen Mehrphasen-Simulation (Ansys 2009)

Die Threads finden sich auf allen Domains wieder. Auf der Superdomain befinden sich alle Daten, die unabhängig von der Phase sind, beispielsweise die Geometriedaten. An Zustandsgrößen finden sich hier der Druck und die Geschwindigkeit. In den Subdomains befinden sich die phasenspezifischen Daten, insbesondere der Phasenanteil. Auf den Interaktions-Domains wird die Interaktion der einzelnen Phasen berücksichtigt, wie beispielsweise die Grenzflächenspannung.

2.3.2 Dimensionslose Kennzahlen

Die erzielten Ergebnisse in verfahrenstechnischer Betrachtung werden anhand dimensionsloser Kennzahlen eingeordnet. Dazu werden hier zunächst die relevanten Größen analysiert und daraus ein Satz dimensionsloser Kennzahlen zur vollständigen Beschreibung abgeleitet. Folgender Kennzahlensatz beschreibt die Vorgänge beim Membranemulgieren: Für den Fluidzerfall ist die Weberzahl We die charakteristische Größe. Die Weberzahl der Dispersphase We_d beschreibt das Verhältnis der Ausströmungskräfte zur Grenzflächenkraft:

$$\text{We}_d = \frac{\rho_d v_{\text{rel}}^2 d_p}{\sigma} \quad (23)$$

Die Weberzahl der Kontinuumsphase We_c beschreibt das Verhältnis der Anströmungskräfte zur Grenzflächenkraft:

$$\text{We}_c = \frac{\rho_c v_{\text{rel}}^2 d_p}{\sigma} \quad (24)$$

Reynoldszahlen Re für Kontinuums- und Dispersphase setzen Trägheit zu Reibung ins Verhältnis.

$$\text{Re}_d = \frac{v_D \rho_D d_p}{\mu_D} \quad (25)$$

$$\text{Re}_c = \frac{v_C \rho_C d_p}{\mu_C} \quad (26)$$

Die Kapillarzahl Ca ist das Verhältnis von Weberzahl zu Reynoldszahl und beschreibt das Verhältnis von Reibung zu Grenzflächenkraft für die Dispersphase. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Pore ändert sich mit dem Gegendruck am Porenaustritt (siehe Gl. 4 und 5 in Kap. 2.1.4). Daher wird hier mit der Geschwindigkeit bei maximalem Gegendruck gerechnet, den Laplace-Druck eines halbkugelförmigen Tropfen auf der Porenöffnung. Somit ist die Kapillarzahl auch als Kombination aus geometrischen Randbedingungen und Verhältnis von Laplace- und Betriebsdruck darstellbar.

$$\text{Ca}_d = \frac{\text{We}_d}{\text{Re}_d} = \frac{\mu_d v_d}{\sigma} = \frac{1}{16} \frac{d_p}{l_p} \frac{p_p - p_\sigma}{p_\sigma} \quad (27)$$

Ein dimensionsloser Geometrieparameter ist das Verhältnis von Porenlänge zu Porendurchmesser:

$$L^* = \frac{L_p}{d_p} \quad (28)$$

Die Stoffwerte werden über das Verhältnis der Dichten bzw. Viskositäten von disperser und kontinuierlicher Phase dimensionslos gemacht:

$$\rho^* = \frac{\rho_d}{\rho_c} \quad (29)$$

$$\mu^* = \frac{\mu_d}{\mu_c} \quad (30)$$

Das Emulgierergebnis wird mit dem dimensionslosen Tropfendurchmesser d^* beschrieben:

$$d^* = \frac{d_T}{d_p} \quad (31)$$

Dadurch ergeben sich sieben dimensionslose Kennzahlen, die die maßgeblichen Einflussparameter beschreiben.

2.4 Topologieänderungen

Das Aufbrechen von Tropfen oder das Zusammenfließen von Tropfen (Koaleszenz) stellt eine Änderung der Grenzflächentopologie dar. Diese Interaktion von Grenzflächen muss bei der numerischen Modellierung extra berücksichtigt werden. Ein Beispiel ist die Tropfen-Tropfen-Interaktion. Dabei kann es zur a) Anhaftung, b) Abstoßung oder c) Koaleszenz kommen (siehe Bild 13).

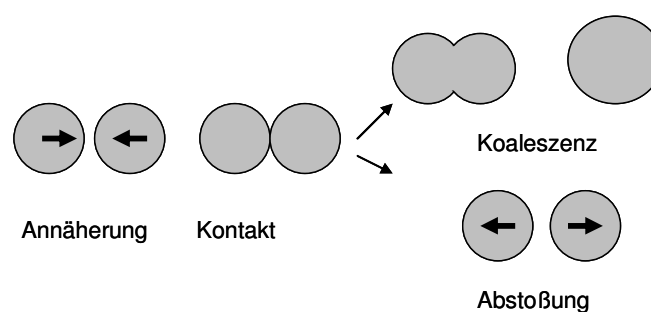


Bild 13: Mögliche Interaktion zweier Tropfen: Annäherung, Kontakt und Koaleszenz oder Abstoßung

Die entscheidenden Einflussparameter auf das Verhalten beim Tropfenkontakt sind die Viskositäten der dispersen und der kontinuierlichen Phase, die Grenzfläche zwischen den Tropfen und der Impuls der Tropfen. Die wirkenden Kräfte lassen sich unterscheiden

zwischen weitreichenden und kurz reichenden Kräften. Die weitreichenden Kräfte sind die Strömung und Oberflächenspannung (hervorgerufen durch die Form der Grenzfläche). Die Kräfte auf und in der Grenzfläche, hervorgerufen durch die Moleküle an der Grenzfläche (sterische Hinderung) oder durch Ladungsverschiebungen (Stern-Schicht) haben sehr kurze Reichweiten. Diese Kräfte wirken reziprok zum Abstand der Grenzflächen, sodass sie bei Annäherung zweier Tropfen stark ansteigen und im Falle einer ausreichenden Stabilisierung den Kontakt verhindern.

In Bild 14 sind schematisch die Verhältnisse von abstoßendem und zusammenbringendem Druck für ein stabilisiertes System aufgetragen. Der Abstand der Tropfen stellt sich ein, indem beide Drücke im Gleichgewicht sind. Die Arbeit, die nötig ist, um die Tropfen in diese Position zu bringen, ist das Integral des zusammenbringenden Drucks vom Gleichgewichtsabstand bis unendlich. Diese Arbeit ist die freie Energie der Interaktion, die durch die umliegende Strömung aufgebracht werden muss.

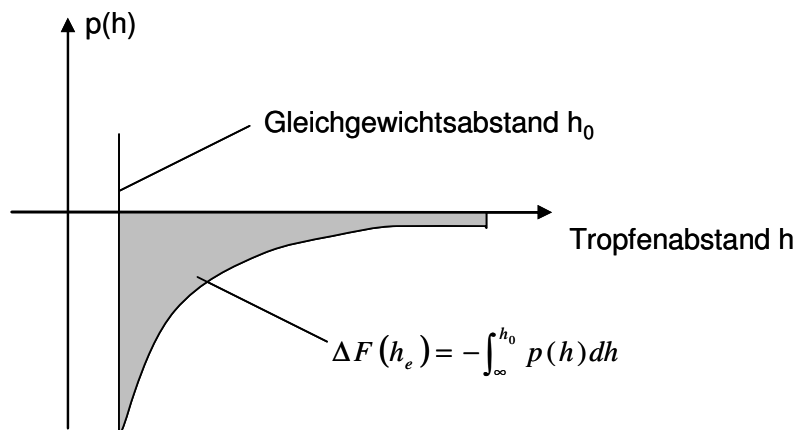


Bild 14: Kräftegleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden Kräften zwischen zwei Tropfen (Bibette et al. 1999)

Einen Sonderfall bilden adhäsive Emulsionen, die ohne äußere Kräfte im Kontakt verharren, ohne notwendigerweise zu koaleszieren. Dabei ist die Energie der Adhäsion E_A genau so groß wie die abstoßenden Kräfte.

$$E_A = -\Delta F(h_e) \quad (32)$$

Mit geometrischen Überlegungen und dem Gesetz von Laplace lässt sich E_A aus dem Kontaktwinkel τ bestimmen. Bild 15 zeigt die Wirkung der Grenzflächenspannung und den Kontaktwinkel. Genau an der Grenzfläche liegt kein Kontaktwinkel vor, da sich die Krümmung stetig ändert.

$$E_A = 2\sigma (1 - \cos(\tau)) \quad (33)$$

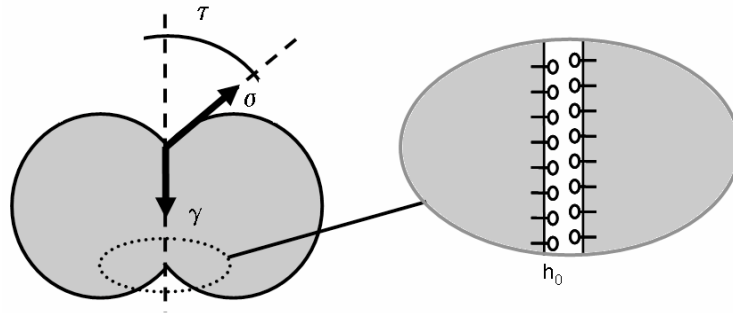


Bild 15: Adhäsive Tropfen (Bibette et al. 1999)

Die totale Energie u setzt sich zusammen aus der Energie der Adhäsion und die Energie, die zur Verformung der Tropfen nötig ist. Dies ergibt:

$$u = - \frac{\pi R_0^2 E_A^2}{2\sigma} \left(1 + \frac{E_A}{4\sigma} \right). \quad (34)$$

Koaleszenz

Die Tropfenkoaleszenz in Emulsionen ist ein dynamischer Vorgang. Dazu müssen sich mindestens zwei Tropfen soweit aneinander annäher, dass sie fast in Kontakt kommen. Bei weiterer Annäherung kommt es aber normalerweise nicht direkt zur Koaleszenz, sondern zunächst zu einer Deformation (abplatteln) der Tropfen. Zwischen den Tropfen hält sich ein dünner Flüssigkeitsfilm, der bei zunehmender Annäherung dünner wird (drainage). Dieser Film wird durch grenzflächenaktive Substanzen stabilisiert. Bei Öl-in-Wasser-Emulsionen beispielsweise halten die hydrophilen Enden der Emulgatormoleküle das Wasser zwischen den Öltropfen. Mit zunehmender Dauer wird der Film dünner und instabiler. Die Koaleszenz ist das Reißen des dünnen Flüssigkeitsfilms, der die zwei Tropfen trennt, sodass sie zu einem Tropfen verschmelzen.

Verschiedene Autoren berichten von Filmdicken von 10 nm (Duineveld 1997) bis über 100 nm (Witelski und Bernoff 2000). Damit die physikalischen Effekte im Film numerisch beschrieben werden können, ist eine Auflösung von ca. 10 Zellen notwendig, was einer Auflösung im Bereich weniger Nanometer entspricht. Da in diesem Bereich die Kontinuumsannahme nicht mehr gültig ist, müsste hier mit molekulardynamischen Methoden gerechnet werden, deren Anwendung im benötigten Maßstab zurzeit nicht sinnvoll möglich ist. Koebe (2004) präsentiert Berechnungen mit einem VOF-Modell für die Wechselwirkung aufsteigender Gasblasen. Koaleszenzvorgänge werden richtig wiedergeben, wenn sie unmittelbar eintreten. Abstoßung (bouncing) oder verzögerte Koaleszenz der Blasen kann nicht modelliert werden. Für Front-Tracking Algorithmen stellt sich die Situation genau umgekehrt da. Abstoßung kann leicht reproduziert werden, während Koaleszenz eines manuellen Eingriffes in das Oberflächengitter bedarf, um die Änderung der Topologie zu ermöglichen (Esmaeeli und Tryggvason 2004).

Je nach verwendetem numerischem Modell tritt eines der möglichen Szenarien unmittelbar ein, ohne die reale Physik zu berücksichtigen. Daher wurde hier ein Modell abgeleitet, das die makroskopischen Vorgänge bei der Interaktion von Phasengrenzen mit verlässlichen Einschränkungen abbildet, aber handhabbar ist und sich in einen bestehenden CFD-Code mit VOF-Modell einbinden lässt.

Danner (2001) untersuchte die Tropfenkollisionen in Emulsionen experimentell und versuchte dabei den zeitlichen Verlauf zu quantifizieren. Dies gelang für stabilisierte Emulsionen mit recht hoher zeitlicher Auflösung. Numerische Untersuchungen zur Tropfeninteraktion beim Membranemulgieren sind nicht bekannt.

3 Numerisches Modell und Experiment

3.1 Numerische Modellierung

3.1.1 Auswahl des numerischen Verfahrens

Die in dieser Arbeit betrachteten mikrofluidischen Flüssig-Flüssig-Systeme werden mathematisch auf kontinuumsmechanischer Ebene modelliert. Die Bilanzierung erfolgt über extensive Größen, die sich massenadditiv verhalten. In dem betrachteten Volumenelement muss eine hinreichend große Anzahl von Molekülen enthalten sein, sodass die makroskopischen Größen durch örtlich stückweise stetige Funktionen beschreibbar sind. Innerhalb jeder Phase sind alle betrachteten physikalischen Größen stetig. An der Phasengrenze springt mindestens eine dieser Größen, z. B. die Dichte. Die Phasengrenze wird für die Modellierung als unendlich dünne, massenlose Übergangsschicht angenommen und für die mathematische Betrachtung als stückweise glatte Fläche betrachtet.

Bei der Bewegung von Tropfen in Porensystemen kann es zu starken dynamischen Verformungen der Phasengrenzfläche kommen. Treffen zwei Tropfen aufeinander, so können sie zu einem einzelnen Tropfen verschmelzen, d. h. koaleszieren. Übersteigt dagegen die Tropfendeformation einen kritischen Wert, kann ein Tropfen in mehrere kleinere Tropfen zerfallen.

Das numerische Verfahren muss daher insbesondere die in ihrer Lage, Form und Topologie veränderliche Phasengrenze wiedergeben können. Diese Anforderung wird von Interface-Tracking Methoden erfüllt. Mit den lagrangeschen Methoden, d. h. einem mitbewegten, der Kontur angepassten Gitter (Front-Capturing) lassen sich direkt nur einzelne Tropfen simulieren. Daher wird auf die eulerschen Methoden mit fixiertem Gitter, in dem sich die Phasengrenze bewegt, zurückgegriffen. Da starke und dynamische Oberflächen-deformationen und Koaleszenzen Gegenstand der Untersuchungen sein sollen, ist die Volume of Fluid Methode hierfür sehr geeignet. Vorversuche haben zudem gezeigt, dass für die zu untersuchende Wechselwirkung der Tropfen zwingend eine transiente, dreidimensionale Analyse notwendig ist. Eine zweidimensionale Betrachtung würde einen

Krümmungsradius vernachlässigen und damit die auftretenden Grenzflächenspannungen unterschätzen.

Abschätzung der Längenskalen

Die zu behandelnden Längenskalen liegen im Bereich der Porengröße. Da ein Porenquerschnitt im Mittel mit mindestens zehn Zellen aufgelöst werden soll, ergibt das bei Porendurchmessern von 1 μm minimale Zellkantenlängen von 100 nm. Daraus ergeben sich Zellvolumina von 10^{-21} m^3 . Diese beinhalten für Wasser ca. 10^{-18} kg , das entspricht $1/18 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$ also etwa $1/3 \cdot 10^8$ Teilchen, womit die Kontinuums-Theorie angewendet werden kann.

- Molzahl Wasser: 18g/mol, Dichte (bei 20 °C): $998,203 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Avogadro-Konstante $N_A = 6,022\ 141\ 79\ (30) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Der Kontaktfilm zwischen zwei sich annähernden Tropfen kann mit dem hier verwendeten CFD-Verfahren jedoch noch nicht aufgelöst werden.

Abschätzung der Zeitskalen

Die relevante Zeitskala bei der Bildung und Wechselwirkung von Tropfen bestimmt sich aus dem Verhältnis von charakteristischer Länge (Gitterweite) zu Geschwindigkeit. Dieses Verhältnis wird mit der Courantzahl Co beschrieben (Courant et al. 1928):

$$Co = |u| \frac{\Delta t}{\Delta x}. \quad (35)$$

Hier ist Δt der Zeitschritt, $|u|$ ist der Betrag der Geschwindigkeit durch die Zelle und Δx ist die Zellabmessung in Richtung der Geschwindigkeit. Masse oder eine Grenzfläche können nicht weiter als eine Zelle pro Zeitschritt transportiert werden, da nur die Ströme zwischen benachbarten Zellen berücksichtigt werden, somit muss $Co < 1$ sein, angestrebt wird $Co < 0,5$. Das ergibt bei Zellgrößen von 100 nm und Geschwindigkeit von 0,5 m/s Zeitschritte von $100 \text{ ns} = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Der Zeitschritt muss so gewählt werden, dass die größte auftretende Courant Zahl einen vorgegebenen Wert (meist 0,5) nicht überschreitet.

3.1.2 Querstrom-Emulgieren

Die Tropfenentstehung unter Queranströmung an einzelnen Poren für das Querstrom-Emulgieren wird zunächst an verschiedenen Geometrien untersucht. Neben der Geometrie lassen sich folgende Randbedingungen variieren: Anströmgeschwindigkeit, Druck am Poreneinlass, Benetzungseigenschaft der Wandflächen (Kontaktwinkel) sowie die relevanten Stoffwerte Viskosität und Dichte der Fluide. Die folgende Tabelle zeigt die in der Regel verwendeten Stoffwerte und den Bereich der untersuchten Parameter. Die verwendeten Stoffwerte in Tabelle 1 wurden aus Abrahamse et al. (2001) übernommen.

Tabelle 1: Stoffwerte und Kennzahlen nach Abrahamse et al. (2001)

	kontinuierlich	dispers
	Wasser	Öl
Dichte ρ	1000 kg/m ³	773 kg/m ³
Viskosität μ	0,001 Pa s	0,003 Pa s
Oberflächenspannung σ	0,03 N/m	
Benetzungswinkel	0 ... 180°	
Druck am Poreneinlass	0 ... 200 kPa	
Anströmgeschwindigkeit	0 ... 2 m/s	
Porendurchmesser	2 ... 10 μ m	
Porenlänge		
Porenöffnungswinkel	-45° ... +45°	
Re	0 ... 20	
We	0 ... 4/3	
Ca	0 ... 2	

Porenreihe im Strömungskanal

Die im ersten Ansatz verwendete Geometrie ist ein rechteckiger Kanal mit einer zylindrischen Pore an der Unterseite. (Bild 16). Die Geometrie ähnelt der bei Abrahamse (2001), wodurch die Simulationsergebnisse direkt verglichen werden können.

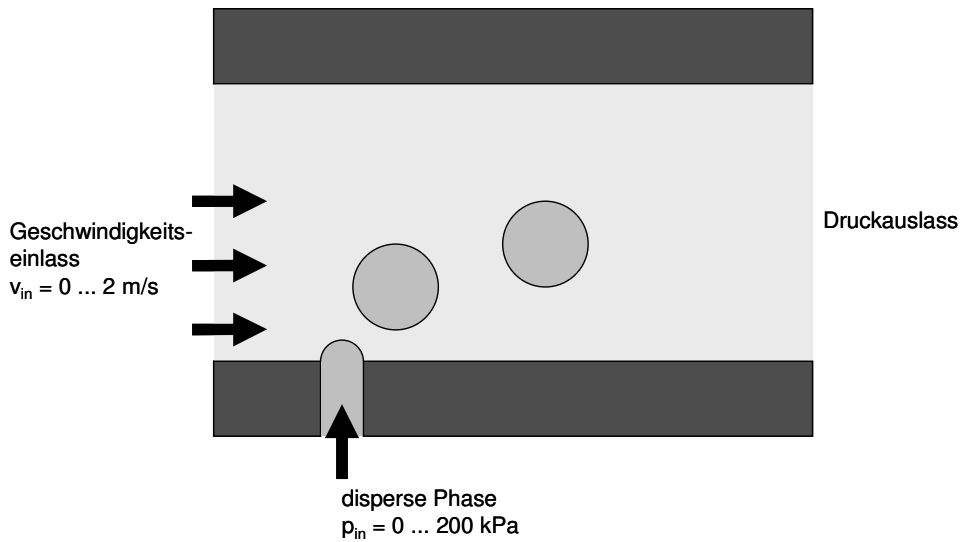


Bild 16: Randbedingungen für das Querstrom-Membranemulgieren

Am Einlass der Pore liegt ein konstanter Druck an. Der Porenauslass endet im Strömungskanal. Dieser wird quer zur Pore mit einer konstanten Geschwindigkeit durchströmt. Am Auslass des Kanals besteht eine Druck-Randbedingung. Die Porengröße lässt sich durch Skalierung des gesamten Modells variieren. Es wurden Porendurchmesser d_p von 2; 5 und 10 μm untersucht.

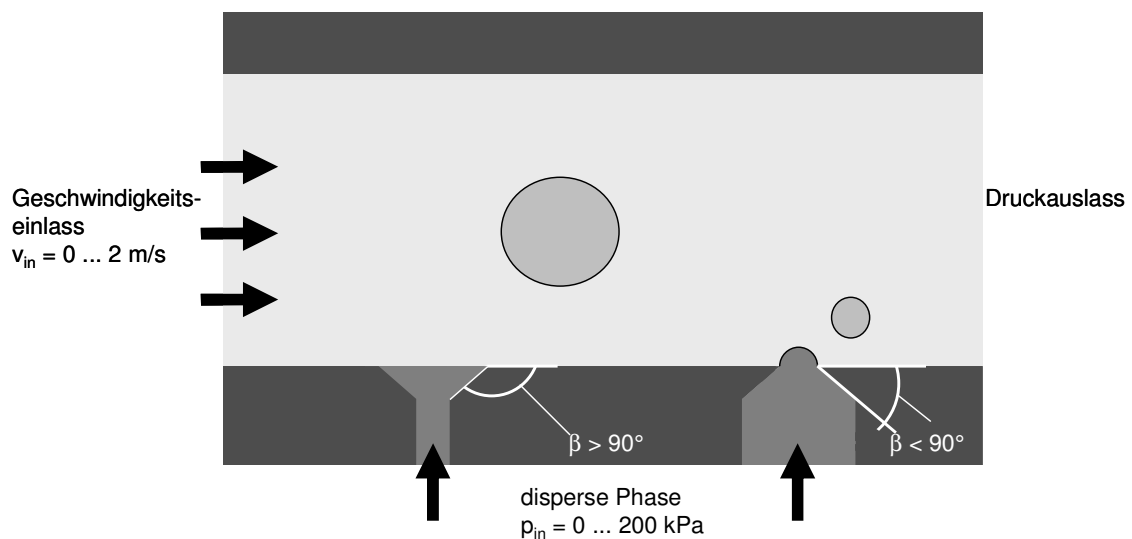


Bild 17: Konische Poren

Konische Zylinderporen

In den vorhergehenden Untersuchungen endet die Pore im rechten Winkel zur Unterseite des Kanals. Der Auslasswinkel der Poren wurde so variiert, dass es eine Erweiterung oder Verengung vor der Pore gibt (Bild 17).

3.1.3 Premix-Emulgieren

Die Literatur (Vladislavljević et al. 2004) und die eigenen Experimente (siehe Kapitel 4.3) zeigen, dass das Membranemulgieren aus einer Voremulsion deutliche Unterschiede zum direkten Querstrom-Emulgieren aufweist. Beim Querstrom-Emulgieren entstehen die Tropfen am Membranauslass, beim Premix-Emulgieren dagegen maßgeblich auch innerhalb der Struktur. Die Tropfenbildung ist hier also nicht direkt beobachtbar. Es stellt sich die Frage, wann und wie die Zerkleinerung der großen Tropfen der Voremulsion erfolgt. Die Porenstruktur wurde hierfür in repräsentative und charakteristische Einzelelemente aufgeteilt (Poreneintritt, Kanalströmung, Verengung und Verzweigung) und separat numerisch simuliert.

Poreneintritt, Verengung und Erweiterung

Der erste Schritt des Premix-Membranemulgierens ist der Eintritt des Tropfens in das Porensystem. Ein Tropfen, der in eine nicht benetzende Kapillare eintritt, die kleiner als der Tropfendurchmesser ist, muss einen kritischen Druck überwinden. Dieser Druck, um entgegen der Oberflächenspannung die halbe Kugeloberfläche mit dem Radius r auszubilden, entspricht nach der Gleichung von Laplace und Young: $p = \sigma/2r$, mit der Oberflächenspannung σ und dem Radius r .

Ein Modell mit einem Kanaldurchmesser von $14\ \mu\text{m}$ verengt sich in drei Poren mit je $5\ \mu\text{m}$ Durchmesser (Bild 18). Nach einer Strecke von $5\ \mu\text{m}$ münden die Poren wieder in einen Kanal mit $14\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Das Stoffsystem in Tabelle 2 wird verwendet. Ein einzelner oder mehrere Tropfen werden zu Beginn im linken Kanalbereich initialisiert. Von der linken Seite strömt die kontinuierliche Phase mit vorgegebenem Druck ein ($0 \dots 20\ \text{kPa}$). Am rechten Rand besteht ein Druckauslass ($0\ \text{Pa}$ Gegendruck). Die übrigen Ränder sind feste Wände mit einem Benetzungswinkel von 180° für die disperse Phase.

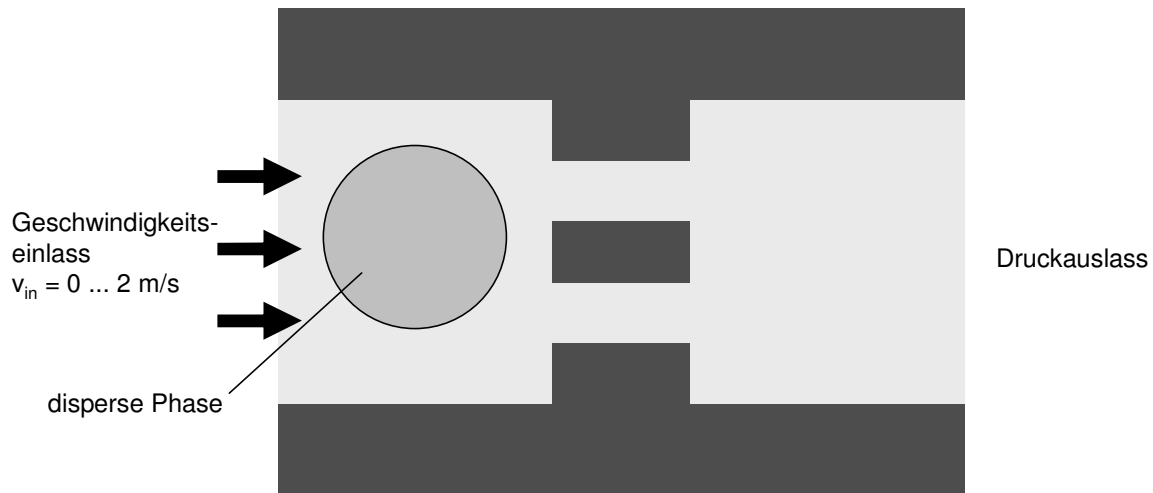


Bild 18: Modell für den Tropfeneintritt

Tabelle 2: Stoffsystem für Tropfeneintritt

	kontinuierlich	dispers	
	Wasser	Öl	
Dichte ρ	1000	773	kg/m ³
Viskosität μ	0,001	0,003	Pa s
Geschwindigkeit v	0 ... 0,01		m/s
Oberflächenspannung σ	0,03		N/m
We	0 ... 13,3 10^{-6}	0 ... 10,3 10^{-3}	
Re	0 ... 0,04	0 ... 0,01	
Ca	0 ... 0,33 10^{-3}	0 ... 0,001	

Kanalströmung

Das Verhalten von Tropfen in Kanälen ist bestimmt durch die Größe der Tropfen im Verhältnis zur Kanalgröße und das Verhältnis von Wandschubspannung zu Oberflächenspannung ausgedrückt durch die Kapillarzahl Ca . Es wurde Tropfen untersucht mit Sauter-Durchmessern kleiner, gleich und größer dem Kanaldurchmesser. Tropfen mit Durchmessern größer als der Kanalquerschnitt werden somit gelängt. Diese Tropfen bilden in der Strömung, je nach Geschwindigkeit und Kapillarzahl eine kreisrunde Form oder die charakteristische Form der Taylor-Tropfen aus (Taylor 1964). Das numerische Modell für die Kanalströmung besteht in einem axialsymmetrischen Kanal mit Geschwindigkeitseinlass und Druckauslass als Randbedingung. Die Tropfen werden zum Startzeitpunkt mit einem definierten Abstand initialisiert (Bild 19).

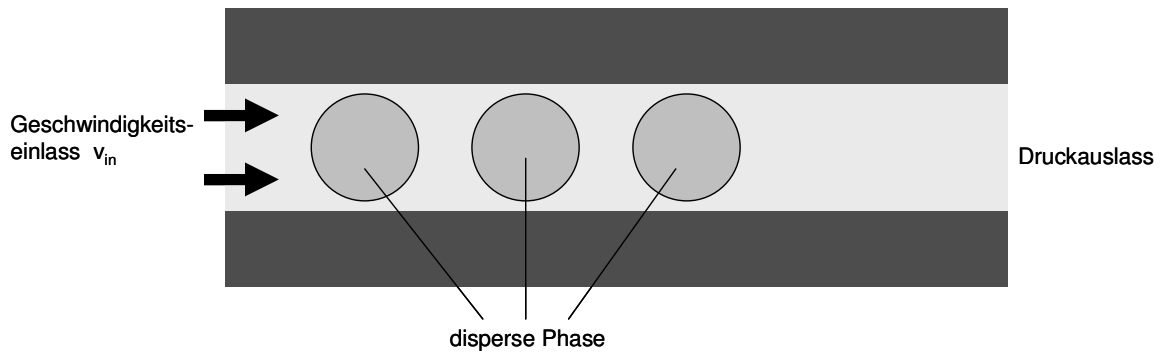


Bild 19: Tropfen in einer Kanalströmung

Verzweigungen

Für das Verhalten von Tropfen, die auf Verzweigungen treffen, sind verschiedene Auswirkungen denkbar. Sie können vor der Verzweigung stehen bleiben, in einen der Zweige eintreten oder sich auf beide Zweige aufteilen. Hier wird untersucht, unter welchen Bedingungen (Durchmesserverhältnis, Druck, Geschwindigkeit) welches Ergebnis eintritt. Das Modell entspricht einer Verzweigung in Y-Form (Bild 20).

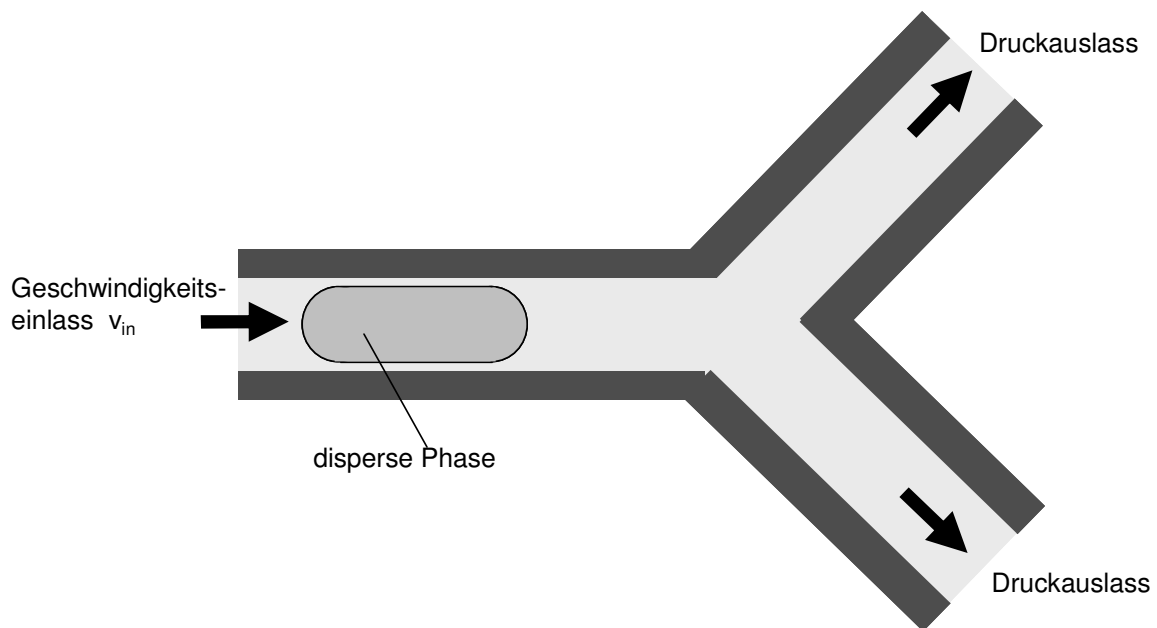


Bild 20: Tropfen in einer Verzweigung (Kanalradius $r = 10 \mu\text{m}$)

Die Randbedingungen werden dargestellt als ein Geschwindigkeitseinlass und zwei Druckauslässe. Die Wände sind starr und nicht benetzend für die disperse Phase. Ein Tropfen der dispersen Phase wird vor Beginn der Berechnung kurz hinter dem Einlass initial vorgegeben.

Tropfenablösung unter paralleler Anströmung

Tritt ein Strahl bestehend aus disperser Phase aus einer Pore aus und wird anschließend durch die Umströmung mit kontinuierlicher Phase zerteilt entspricht dies einer Tropfenbildung unter paralleler Anströmung. Eine Konfiguration zur Ablösung von Tropfen unter Queranströmung untersuchten Cramer et al. (2004) experimentell. Dieser Aufbau wurde hier in einem numerischen Modell nachgebildet. Ein Kanal ($d = 2,5 \text{ mm}$) wird mit der kontinuierlichen Phase durchströmt. In einer koaxialen Kapillare ($d_a = 0,3 \text{ mm}$, $d_i = 0,1 \text{ mm}$) strömt das zu dispergierende Fluid (Bild 21).

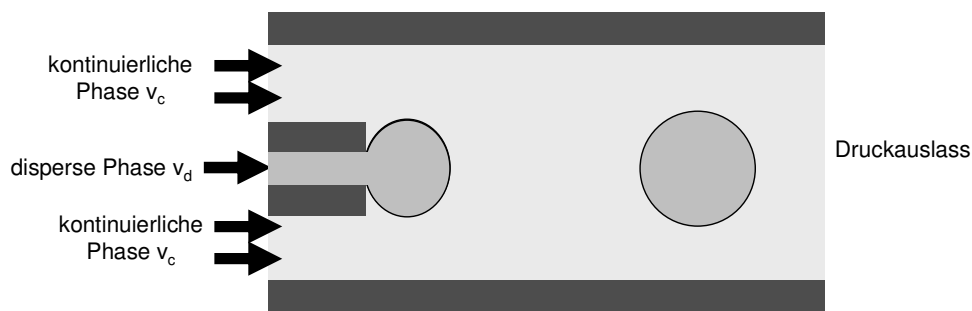


Bild 21: Tropfenablösung unter paralleler Anströmung

Tabelle 3: Stoffsystem der Parallelanströmung von Cramer et al. (2004)

	dispers	kontinuierlich	
	Wasser/Carrageenam	Öl	
Dichte ρ	1000	916	kg/m^3
Viskosität μ	0,037	0,049	Pa s
Geschwindigkeit v	0 ... 0,053	0 ... 0,5	m/s
Oberflächenspannung σ	0,02833		N/m
We	0,0297	0,808	
Re	0,43	0,93	
Ca	0,07	0,868	

Die Strömungsgeschwindigkeiten der einzelnen Phasen können wie variiert werden. Das numerische Model nutzt dabei die Axialsymmetrie. Nach dem Kapillarauslass wird eine Strömungsstrecke von 20 mm modelliert. Der Ausgang des Rechengebietes stellt eine Druckrandbedingung dar. Die im Experiment von Cramer et al. (2004) verwendeten Stoffwerte werden übernommen und sind in Tabelle 3 gezeigt.

3.1.4 Koaleszenzmodelle

Zur vollständigen Beschreibung eines Emulgierprozesses ist eine Modellierung der Koaleszenzvorgänge von Tropfen notwendig. Es werden hierfür Simulationsmodelle entwickelt, die in der Lage sind, die Interaktion von Grenzflächen detailliert zu beschreiben. Dabei werden Effekte wie Dispergierung, Phasentrennung und Koaleszenz berücksichtigt. Dazu werden für alle Teilbereiche Modelle erstellt und diese mit dem vorhandenen Berechnungscode gekoppelt. Das Modell markiert und verfolgt die einzelnen Grenzflächen und kann so deren Interaktion bestimmen.

Die Modellierung von Koaleszenzvorgängen erfolgt auf der fluiddynamischen Ebene. Die bestimmenden Parameter sind hier die Fluideigenschaften wie die Oberflächenspannung, die Tropfengröße und -form sowie die hydrodynamischen Stoßparameter. Die elektrochemischen Kräfte mit kurzen Reichweiten werden nur modellhaft berücksichtigt (Krause und Fritsching, 2010, Krause, Li und Fritsching, 2011).

Vollständig ungehemmte Koaleszenz

Die vollständig ungehemmte Koaleszenz tritt näherungsweise beim Kontakt von unstabilisierten Flüssigkeiten in einem Gas auf. Hierbei führt ein Kontakt der Tropfen zur sofortigen Verschmelzung. In der Modellierung tritt eine ungehemmte Koaleszenz bei der Verwendung eines Standard-VOF-Modells zwangsläufig auf (Bild 22). Treffen zwei gleichartige Phasengrenzen (z. B. zweier Tropfen) in einer Zelle zusammen, können diese nicht mehr unterschieden werden und die Grenzfläche zwischen den Tropfen verschwindet.



Bild 22: Ungehemmte Koaleszenz am Porenauslass mit dem Standard-VOF-Modell

Bei der verwendeten Standard-Geo-Rekonstruktions-Methode richtet sich die Lage der Grenzfläche nach dem Gradienten des Phasenanteils. Daher kann zwischen zwei Zellen, in denen die gleichen Phasen vorliegen, keine Grenzfläche gebildet werden.

Vollständig gehemmte Koaleszenz

Die vollständig gehemmte Koaleszenz tritt für stabilisierte Tropfen ein, wenn diese beim Kontakt ihre Phasengrenzen beibehalten. Diese lässt sich in der numerischen Modellierung durch verschiedene (numerische) Phasen für die einzelnen Tropfen abbilden. Durch die Behandlung als einzelne numerische Phasen kann es nicht mehr zur Koaleszenz zwischen den Tropfen kommen (Koaleszenzhemmung).

Dynamisches Verhalten oder variables Koaleszenzverhalten

Das Verhalten realer Emulsionen liegt zwischen den beiden oben genannten Extremen. Je nach Stabilisierungszustand, Kontaktzeit und Kontaktfläche ändert sich die Wahrscheinlichkeit für Koaleszenz oder Stabilität. Daher sollte ein Modell beide Möglichkeiten bieten und nach physikalisch begründeten Kriterien entscheiden. Dies ist mit dem hier vorgestellten Koaleszenzmodell möglich.

Die Koaleszenz von Tropfen in Emulsionen ist ein Effekt, der sich über mehrere Längen- und Zeitskalen erstreckt. Die Koaleszenz hängt ab von der Interaktion der Tropfen und der umgebenden Fluidodynamik im Millimeterbereich bis hin zur molekularen Wechselwirkung der Emulgatormoleküle auf der Nanometerskala. Die Zeitskalen beinhaltet die Stabilität über Wochen und Monate bis zu dem spontanen Filmzusammenbruch zwischen den Tropfen innerhalb von Mikrosekunden.

Modell für verzögerte Koaleszenz

Für die Erweiterung des VOF-Modells wird zuerst das Verhalten zweier Tropfen untersucht (binäre Kollision). Dabei ist sowohl Kontakt mit anschließender Koaleszenz oder das Abgleiten bzw. Abstoßen der Tropfen möglich. Das Verhalten richtet sich nach dem Impuls, der Kontaktzeit und der Kontaktfläche. Die einzelnen Berechnungsschritte zeigt Bild 23. Das Modell kann auf eine beliebige Anzahl von Phasen erweitert werden. In diesem Fall werden einzelne numerische Phasen q_{n+1} (nicht zwingenderweise mit gleichen physikalischen Eigenschaften) für n Tropfen und die kontinuierliche Phase verwendet.

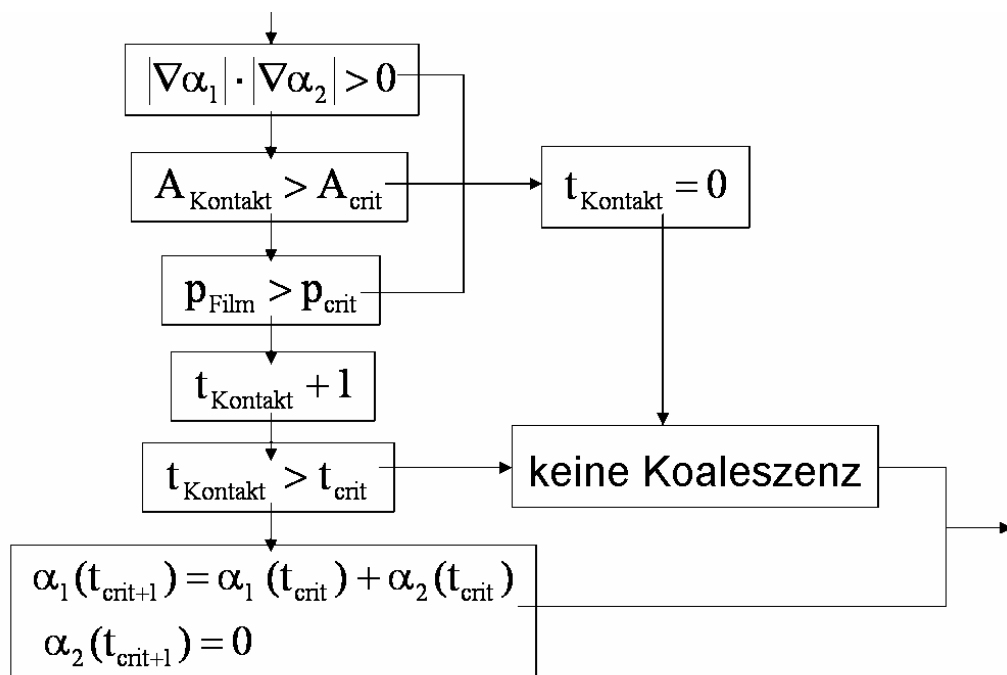


Bild 23: Berechnungsschleife für das verzögerte Koaleszenzmodell

Die einzelnen numerischen Phasen können im VOF-Modell nicht koaleszieren. Die Phasen werden, wie in Bild 24 gezeigt, jeweils mit unterschiedlichen Markerfunktionen beschrieben (z. B. α_0 für die kontinuierliche Phase, α_1 für Tropfen 1, α_2 für Tropfen 2 und α_n für Tropfen n). Dabei existiert für jede disperse Phase i eine eigene Markerfunktion α_i .

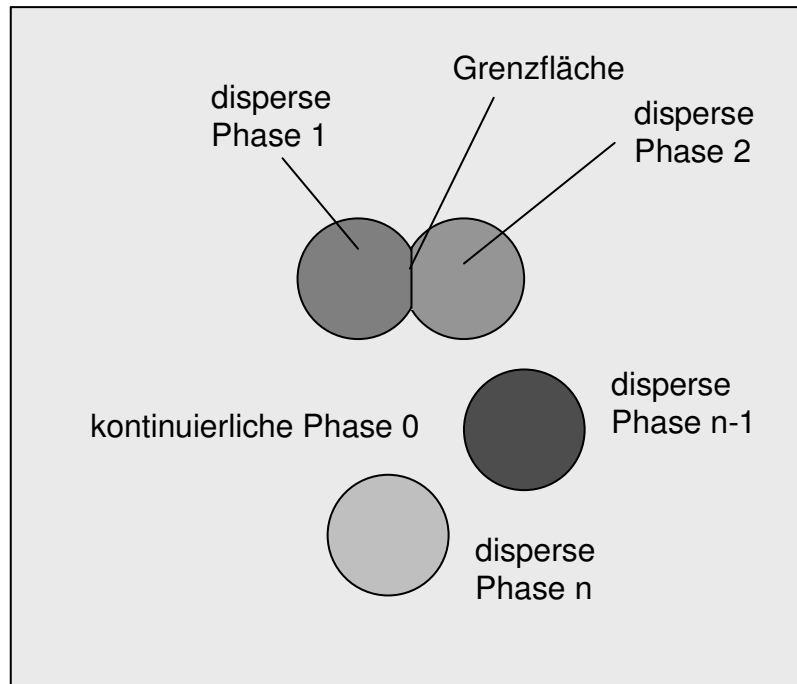


Bild 24: Multikomponenten Mehrphasen-Modell für Tropfen in einer Emulsion

Für einen binären Kontakt werden die Gradienten der Phasenanteile α_{q1} und α_{q2} berechnet. Der Kontakt der Phasen wird angenommen, wenn das Produkt der Beträge der Phasenanteilsgradienten größer null ist.

$$|\text{grad}(\alpha_{q1})| * |\text{grad}(\alpha_{q2})| > 0 \quad (36)$$

Breitet der Kontakt sich über eine definierte Fläche aus und wird ein kritischer Kontaktdruck überschritten, wird die Kontaktzeit initialisiert. Die Dicke des Kontaktfilms liegt unterhalb der Gitterauflösung und wird nicht explizit berechnet aber die Drainage des Films wird beschrieben über die Randbedingungen, insbesondere über die Normal- und Tangentialspannungen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, eine variable Oberflächenspannung zu berücksichtigen. Für den Fall, dass der Kontakt abbricht, bevor es zur Koaleszenz kam (Abstoßung oder Abgleiten), wird der Zähler für die Kontaktzeit zurückgesetzt. Andernfalls wird nach der definierten Kontaktzeit die Koaleszenz ermöglicht. Dazu wird mit folgender Gleichung die Phase des Tropfens 2 auf die Phase des Tropfens 1 gesetzt, wodurch die Grenzfläche zwischen den Tropfen verschwindet und die Tropfen sich vereinigen.

$$\alpha_{q1}(t_{\text{coalesce}}) = \alpha_{q1} + \alpha_{q2}; \quad (37)$$

$$\alpha_{q2, \text{new}} \Rightarrow 0 \quad (38)$$

Die Funktionsfähigkeit des Modells für die verzögerte Koaleszenz wird demonstriert durch die numerische Reproduktion des binären Tropfenkollisionsexperiments von Danner (2002). Hierbei wurden zwei Tropfen an Kapillaren erzeugt und durch horizontale Bewegung gezielt in Kontakt gebracht (siehe Bild 25).

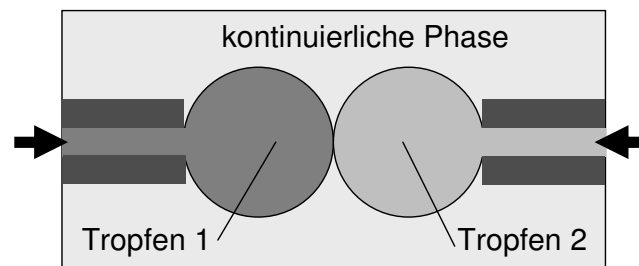


Bild 25: Tropfenkontaktexperiment (Danner 2001)

3.2 Experimente

3.2.1 Versuchsaufbauten

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten für verschiedene Typen von Membranen eingesetzt. Zusätzlich werden unterschiedliche Konfigurationen für die Erzeugung der Anströmung am Membranauslass verwendet.

Eingeschmolzene Membran

Bild 26 zeigt den Versuchsaufbau für das Emulgieren mit einer Membran. Das Kernmodul dieses Emulgiersystems bildet ein Glaskolben (Durchmesser 25 mm, Länge 150 mm) an dessen Ende eine Borosilikat-Glasmembran eingeschmolzen ist. Im Kolben wird die zu dispergierende Flüssigkeit als separate Phase oder als Premix vorgelegt. Am Kopf des Zylinders wird Druckluft zugeführt. Die Druckluftzufuhr wird über ein Regelventil mit Druckanzeige eingestellt. Unter dem Kolben mit der Membran befindet sich ein Behälter mit der kontinuierlichen Phase. Ein Magnetrührer sorgt für die notwendige Anströmung der Membran mit kontinuierlicher Phase (Krause und Fritsching, 2008, 2009).

Da die Membran in den Glaszylinder eingeschmolzen ist, kann bei diesem System auf Dichtungen verzichtet werden. Damit ist sichergestellt, dass die disperse Phase nur durch die Membran in die kontinuierliche Phase gelangen kann.

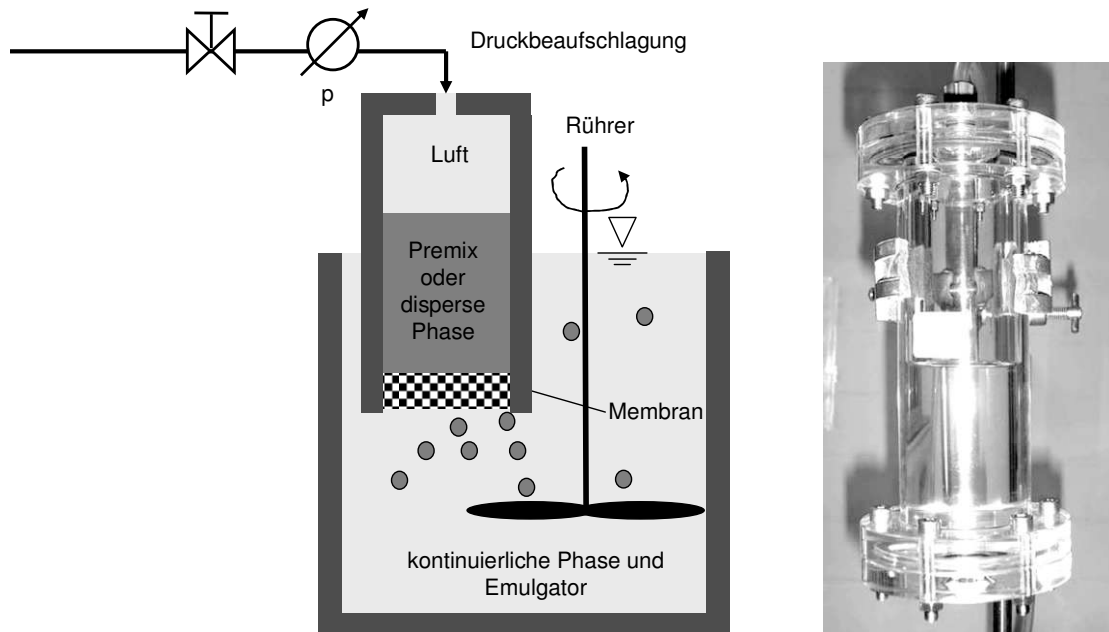


Bild 26: Versuchsaufbau Membranemulgieren

Zylinder mit eingespannter Membran

Für Experimente mit Mikrosieben und Keramikmembranen wurde ein weiterer Emulgierapparat entwickelt. Dieser besteht aus einem Plexiglaszylinder, an dessen Unterseite die Membran mithilfe eines Bodenflansches eingespannt werden kann. Im Deckelflansch ist ein Anschluss für die Druckluft. Die Flansche und die Membran werden mit O-Ringen gegeneinander gedichtet.

Der Vorteil des Systems besteht in der Möglichkeit, die Membranen einfach austauschen zu können und so die Membranparameter zu variieren. Druckregelung und Anströmung mit kontinuierlicher Phase erfolgen wie im ersten Versuchsaufbau.

Plattenrührer

Für eine definierte Anströmung des Membran-Ausströmbereiches wird eine Rührplatte eingesetzt (Bild 27). Über die Drehzahl ω und die Exzentrizität r der Rührplatte lässt sich eine Queranströmung $v = r \cdot \omega$ einstellen. Wird die Kreisbewegung vernachlässigt, stellt sich

näherungsweise eine Couette-Strömung ein. Dabei ist die Kraft auf die Membran proportional zur Geschwindigkeit durch den Abstand. Der Proportionalitätsfaktor ist die dynamische Viskosität η der kontinuierlichen Phase. Da nur mit geringen Dispersphasenanteilen gearbeitet wird, wird deren Einfluss auf die Viskosität vernachlässigt. Für Wasser ergibt sich mit $\mu = 10^{-3} \text{ kg / (ms)}$, $r = 0,07 \text{ m}$, $\omega = 300 \text{ 1/s}$, $d = 0,01 \text{ m}$:

$$F = \frac{\mu v}{d} = \frac{\mu \omega r}{d} = 2,1 \text{ N} \quad (39)$$

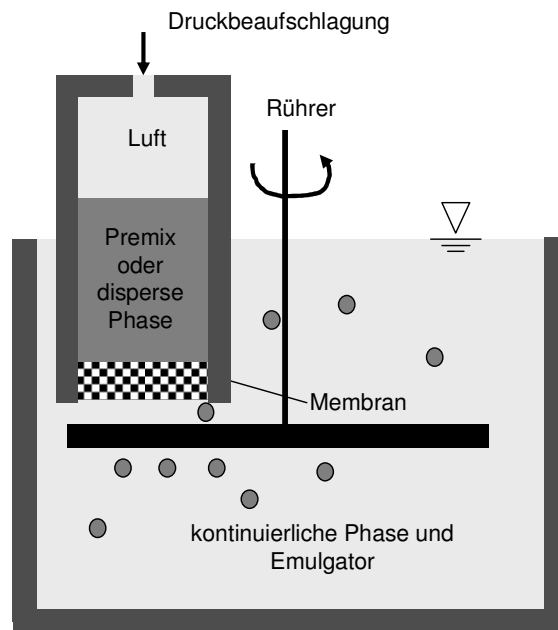


Bild 27: Versuchsaufbau Emulgieren mit Plattenrührer

Strömungskanal

Ein Strömungskanal wird genutzt, der es ermöglicht, eine gezielte und gerichtete Strömung am Membranauslass einzustellen. Dazu wird der oben beschriebene Bodenflansch durch eine Kanalgeometrie ersetzt. Die Anschlüsse des Kanals werden mit einer Pumpe verbunden. Bei konstantem Volumenstrom ergibt sich eine definierte mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Kanal. Der Kanal wurde an die Pumpe des Dispergiergerätes angeschlossen, um eine direkte Messung der erzeugten Emulsionstropfen mittels Beugungsspektrometer zu erlauben (Bild 28).

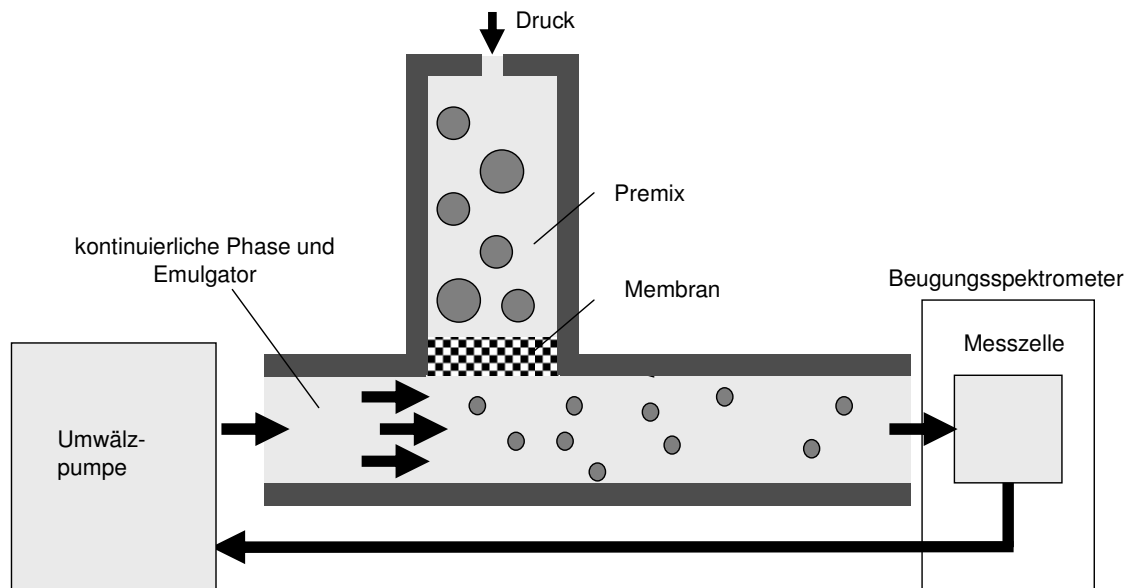


Bild 28: Versuchsaufbau zum direkten Messen einer erzeugten Emulsion

3.2.2 Material

Stoffsysteme

Als kontinuierliche Phase wird destilliertes Wasser mit unterschiedlichen Beimengungen von Emulgator verwendet. Die disperse Phase ist handelsübliches Rapsöl, wie es auch von Schröder (1999) oder Vladisavljevic und Schubert (2002) verwendet wurde. Die Oberflächenspannung von Rapsöl wurde mit einem Tensiometer bestimmt und ergab $\sigma = 32,90 \text{ mN/m}$ mit einer Standardabweichung von $0,0076 \text{ mN/m}$.

Emulgatoren

Für die Herstellung einer Öl-in-Wasser-Emulsion wird nach Schubert (2005) ein HLB-Wert zwischen 8 und 18 benötigt. Ausgewählt wurde der Emulgator Polysorbat 80 (auch Tween 80), mit einem HLB-Wert von 15, wie er u. a. von Stang (1998) verwendet wurde. Dieser Emulgator ist unter der Bezeichnung E433 zur Verwendung in der Lebensmittelindustrie freigegeben. Weiterhin wurden die Emulgatoren Polysorbat 60 (HLB 14,9) und Polysorbat 20 (HLB 16,7) verwendet. Die Daten der verwendeten Emulgatoren zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Stoffwerte der verwendeten Emulgatoren nach Informationen des Herstellers (Sigma-Aldrick)

	Polysorbat 20	Polysorbat 60	Polysorbat 80
	Tween 20	Tween 60	Tween 80
CAS Nummer	9005-64-5	9005-67-8	9005-65-6
Trockenmasse	1228		1310
CMC (mMol)	0,06	0,028	0,012
HLB	16,7	14,9	15
Kristallisationstemp.(°C)	76		65

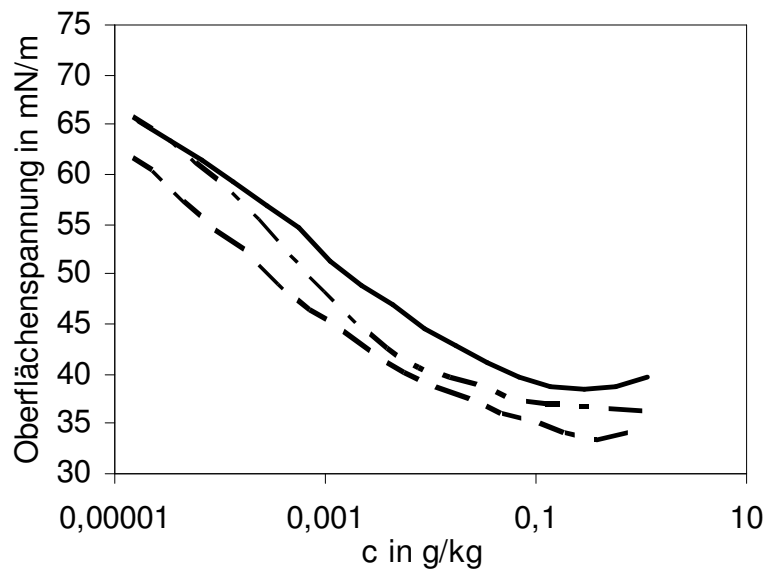


Bild 29: Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Oberflächenspannung von Wasser

Mittels Tensiometer wurde der Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Oberflächenspannung von Wasser gemessen. Das Diagramm in Bild 29 zeigt den Zusammenhang für die drei verwendeten Emulgatoren. Erkennbar ist, dass der CMC-Punkt bei allen Emulgatoren unterhalb einer Konzentration von 1 g Emulgator pro kg Wasser liegt.

Borosilikatglasmembranen

Die verwendeten Membranen bestehen aus gesintertem Borosilikatglas-Granulat (Duran-Glas). Diese Membranen haben eine offene Porosität von 58 bis 60 Prozent. Es wurden Fritten mit der Porengrößenklasse P3, P4 und P5 verwendet. Das entspricht einer mittleren Porengröße (d_{50}) von 1,3; 13 und 28 μm (siehe Tabelle 5 und Bild 30).

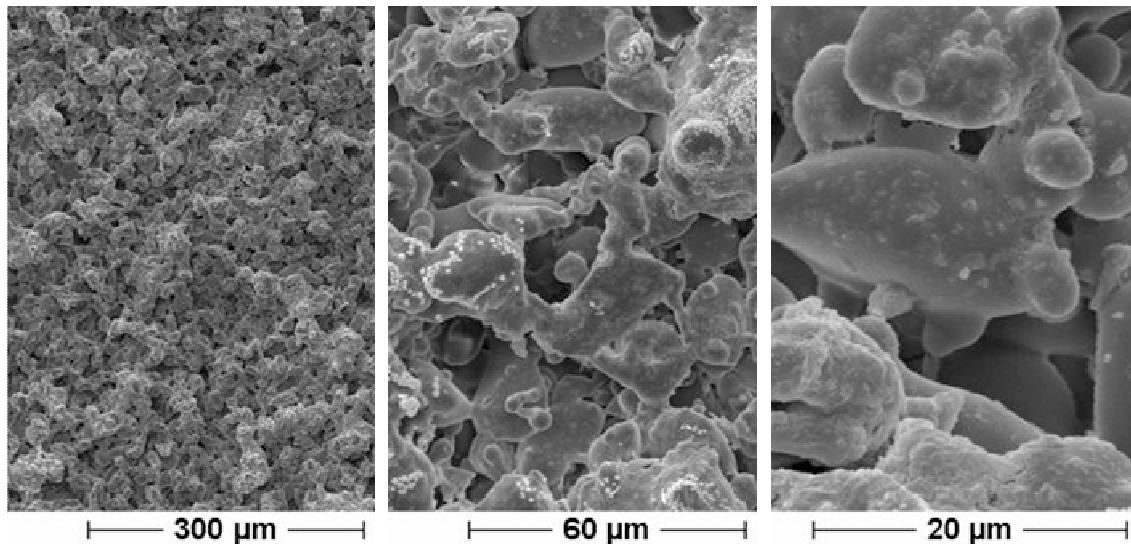


Bild 30: REM-Aufnahme der Glasfritte P4 (10-16 μm) bei Vergrößerungsfaktor 100, 500 und 1500

Tabelle 5: Bezeichnung und charakteristische Porendurchmesser der verwendeten Membranen

Bezeichnung	Bezeichnung nach ISO 4793	d_{10} in μm	d_{50} in μm	d_{90} in μm
P3	P40	16	28	40
P4	P16	10	13	16
P5	P1,6	1,0	1,3	1,6

Die angegebenen Porengrößen sind, nach ISO 4793, die Durchmesser unterhalb deren 10 % aller Porengrößen liegen ($d_{10,3}$) und unterhalb deren 90 % aller Porengrößen liegen ($d_{90,3}$). Die mittleren Porengrößen der verwendeten Membranen liegen im arithmetischen Mittel zwischen den jeweiligen $d_{10,3}$ und $d_{90,3}$. Die charakteristischen Porengrößen $d_{10,3}$, $d_{50,3}$ und $d_{90,3}$ sind in Tabelle 5 dargestellt.

3.2.3 Durchführung der Emulgier-Experimente

Premix-Emulgieren

Beim Premix-Emulgieren wird anstelle des Öls eine Voremulsion in den Vorlagebehälter gefüllt. Diese besteht aus Wasser, Öl und Emulgator in veränderlichen Anteilen (Tabelle 6). Zunächst wird der Emulgator bei hoher Drehzahl (400 U/min) verrührt, bis er sich vollständig gelöst hat. Nach dem Zufügen von Öl wird nur langsam gerührt (80 U/min) damit eine grobe Emulsion entsteht.

Tabelle 6: Zusammensetzungen der Voremulsion

Emulgatorgehalt [%]	0,1	0,25	0,5	1	2
Wasser + Emulgator [%]	90	80	50	20	10
Öl [%]	10	20	50	80	90

Querstrom-Emulgieren

Für das Querstrom-Emulgieren werden der Vorlagebehälter mit Öl und der Auffangbehälter mit einer definierten Mischung aus Wasser und Emulgator gefüllt. Das Öl wird durch den angelegten Druck durch die Membran gepresst und an der Unterseite durch die strömende kontinuierliche Phase abgelöst. Die Strömung wird durch den Rührer oder durch den Strömungskanal aufgebracht. Nach Abschluss des Emulgiervorganges wird die Emulsion abgefüllt. Die Tropfengrößenverteilung der Emulsion wird mit einem automatisierten Lichtstreuemesssystem (Beugungsspektrometer; Malvern Mastersizer 2000) bestimmt, entweder direkt in-line (Strömungskanal) oder off-line (Rührer, siehe Kap. 3.2.4). Zusätzlich werden die Ergebnisse am Lichtmikroskop überprüft.

3.2.4 Messtechnik

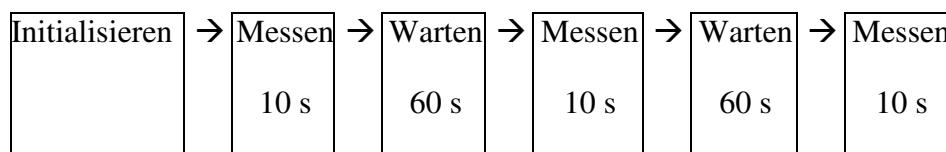
Tropfengrößenmessung

Zur Bestimmung der Größenverteilung der erzeugten Emulsionstropfen kommt die Messung mittels Lichtstreuung zum Einsatz. Die Beugungsspektrometrie ermöglicht die einfache und rückwirkungsfreie Bestimmung der Tropfendurchmesser in der Emulsion. Die

Durchmesser werden dabei aus den Streumustern eines gebeugten monochromatischen, kohärenten Laserstrahls berechnet. Für die Emulsionstropfen kann eine sphärische Form angenommen werden ($We < 1$), es wird die Volumenverteilung bestimmt. Der zu Vergleichszwecken bestimmte repräsentative Durchmesser ist der Sauter-Durchmesser $d_{3,2}$. Bei der Volumenverteilung ist zu beachten, dass die großen Messwerte wesentlich stärker ins Gewicht fallen, da das Volumen in der dritten Potenz mit dem Durchmesser steigt. Ein Tropfen mit doppeltem Durchmesser wird demnach mit einem achtfachen Volumen gewichtet. Zudem werden die Kennwerte $d_{10,3}$, $d_{50,3}$, und $d_{90,3}$ ausgewertet. Der Median-Durchmesser $d_{50,3}$ gibt den Durchmesser an, über und unter dem je 50 Prozent der Verteilung liegen. Die Breite der Verteilung ist neben der mittleren Größe ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung von Emulsionen. Die Breite der Größenverteilung wird mit dem Streuparameter m aus den $d_{10,3}$, $d_{50,3}$ und $d_{90,3}$ berechnet:

$$m = \frac{d_{90,3} - d_{10,3}}{d_{50,3}} \quad (40)$$

Das verwendete Messsystem für die Bestimmung der Tropfengröße ist ein Malvern Mastersizer 2000 mit integrierter Dispergiereinrichtung. Der Messbereich liegt zwischen 0,2 und 2000 μm . Durch diesen Aufbau ist eine reproduzierbare Messung sichergestellt, wie auch Vergleiche mit lichtmikroskopischen Aufnahmen bestätigen. Mehrfachstreuung lässt sich ausschließen, solange die Konzentration der Emulsion so gering ist, dass die maximale erlaubte Abschattung nicht überschritten wird. Die meisten der hergestellten Emulsionen müssen daher für die Messung verdünnt werden, indem zusätzlich kontinuierlich Phase zugegeben wird. Die verwendeten Verdünnungen waren 1:1000 bis 1:50 (ein bis zwanzig Milliliter Emulsion in einem Liter Wasser). Die Reproduzierbarkeit wurde durch mehrfache Messungen sichergestellt. Dabei wurde folgender Messzyklus angewandt:



Zwischen den einzelnen Messungen war für die meisten Tropfengrößen keine Abweichung zwischen den Messungen festzustellen. Nur für sehr große Tropfen ($d > 500 \mu\text{m}$) konnte eine Veränderung der Tropfengröße festgestellt werden. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die Strömung in der Dispergiereinheit und dem Messsystem, die zu einer weiteren Tropfenzerkleinerung führen kann.

Mikroskop

Die Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an den Emulsionen wurden zusätzlich unter dem Lichtmikroskop qualitativ geprüft. In den Bildern, wie in Bild 31, wurden einzelne Tropfen vermessen und überprüft, ob sich Mono- bzw. Polydispersität erkennen lässt.

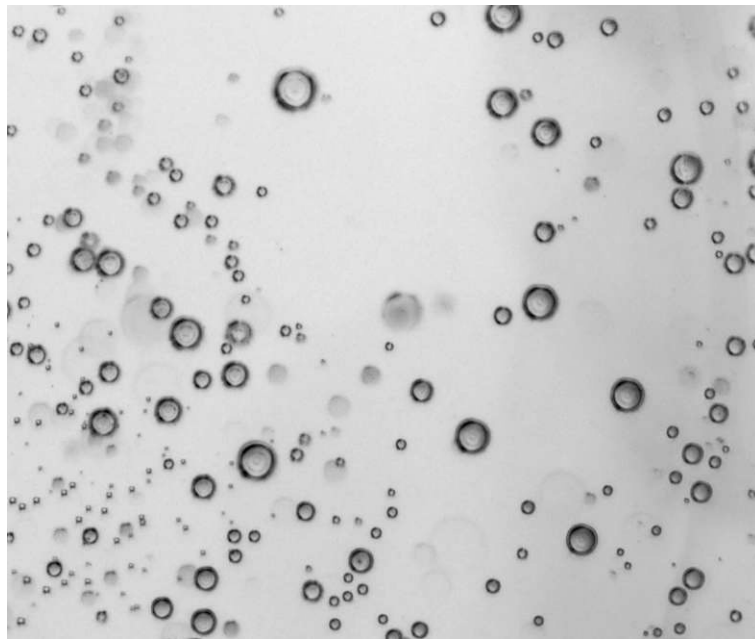


Bild 31: Mikroskopaufnahme von Öl in Wasser Emulsion hergestellt mit Membran P4 (10 % Öl, 2 % Emulgator Tween 80 im Wasser)

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden die Membranstrukturen untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.2 gezeigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Membranemulgieren einer Voremulsion (Premix) unter Queranströmung wird untersucht. Die verwendeten Ansätze, die relevanten Parameter und die Ergebnisse werden hier vorgestellt und diskutiert.

4.1 Berechnung des Querstrom-Emulgierens

Die Tropfenbildung beim Querstrom-Emulgieren wird mit den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen numerischen Modellen untersucht. Dabei werden folgende Einflussfaktoren variiert: Richtung und Geschwindigkeit der Anströmung, Durchmesser, Form und Abstand der Poren, der Druck am Poreneinlass sowie die Benetzungseigenschaft der Membranoberfläche. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Einflussfaktoren auf das Emulgierergebnis zu bestimmen und die Grenzen der Anwendbarkeit aufzuzeigen.

4.1.1 Verlauf der Tropfenbildung an einer einzelnen Pore

Die nachfolgenden Berechnungen erfolgen an einer einzelnen Pore wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben mit vorgegebenem Druck am Poreneinlass. Im Kanal, mit konstanter Queranströmung, wird durch eine Pore mit konstantem Druck die zu dispergierende Phase eingebracht. Der Druck am Auslass des Kanals und die Stoffwerte sind zeitlich konstant. Zur Auswertung wurde der Verlauf von Druck und Volumenstrom am Porenauslass über die Zeit aufgezeichnet und die Phasengrenze in der Querschnittsfläche (Bild 32).

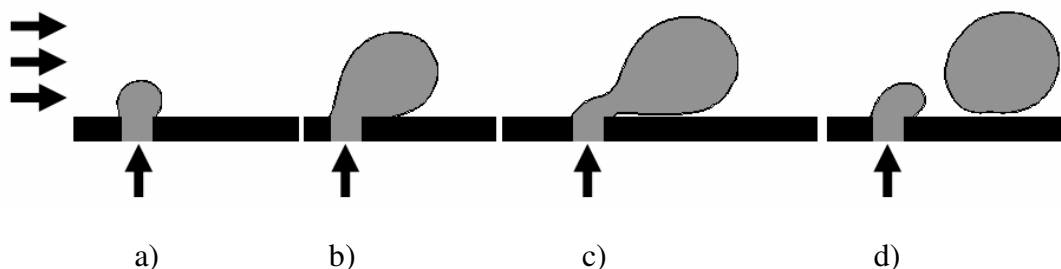


Bild 32: Phasengrenze während der Tropfenablösung

Aus dem Vergleich der Daten lässt sich der Verlauf der Tropfenbildung an einer einzelnen Pore bei konstantem Vordruck beschreiben. Die in Bild 32 gezeigte Tropfenbildung lässt sich in 4 Phasen unterteilen:

Initial-Phase (a): Zu Beginn des Fluidaustritts aus der Pore entspricht der Blasenradius dem Porenradius. Ist der zugehörige Laplace-Druck kleiner als der Druck am Poreneinlass, verbleibt die Druckdifferenz zur Überwindung des Strömungswiderstandes.

Wachstumsphase (a bis b): Bei einem Kanal mit gegebenem Druckunterschied zwischen Ein- und Auslass ergibt sich nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille mit den Stoffwerten und geometrischen Randbedingungen, eine Geschwindigkeit bzw. ein Volumenstrom. Bei der Pore besteht der Druckunterschied zwischen dem Vordruck am Membraneintritt und dem Innendruck der Blase (Laplace-Druck), solange der Tropfen mit der Pore verbunden ist. Mit zunehmendem Tropfenradius verringert sich der Laplace-Druck umgekehrt proportional zum Tropfenradius und der Volumenstrom nimmt zu.

Einschnürung (b bis c): Bei beginnender Einschnürung steigt der Druck am Porenauslass an und der Volumenstrom nimmt ab. Im Druckverlauf ist dies an einem lokalen Minimum erkennbar. Mit beginnender Einschnürung weichen der Tropfeninnendruck und der Druck am Porenauslass voneinander ab.

Ablösung (c): Überwiegen die ablösenden Kräfte am Tropfen gegenüber den Haltekräften, schnürt sich der Hals ein und der Tropfen löst sich von der Pore. Hat der Druck ein lokales Maximum überschritten, ist der Tropfen abgelöst und ein neuer Tropfen wird gebildet. Aus der Integration des Volumenstroms über die Tropfenbildungszeit (Zeit zwischen zwei lokalen Druck-Maxima) lässt sich die Tropfengröße bestimmen. Der Rest des Halses verbleibt an der Pore und dient als Keim für den nächsten Tropfen, der ebenso anwächst (d).

Die Diagramme in Bild 33 und 34 zeigen den dazugehörigen zeitlichen Verlauf von Druck bzw. Volumenstrom. Die Größen sind dabei auf den Ablösezeitpunkt $t^* = t/t_{ab} = 1$ normiert, bspw. $p^* = p(t^*)/p(t^* = 1)$, so dass bei der Ablösung $t^* = 1$, $p^* = 1$ und $\dot{V}^* = 1$.

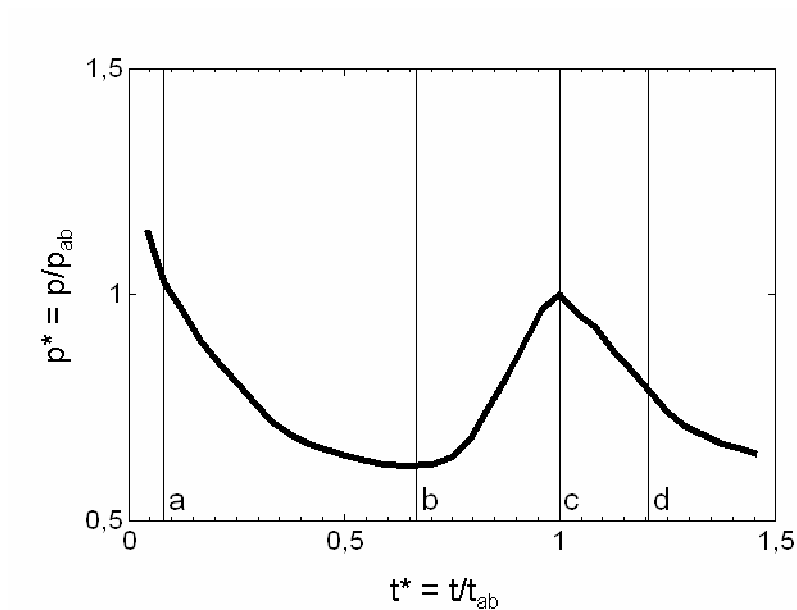


Bild 33: Normierter Druck ($p^* = p/p_{ab}$) am Porenauslass über $t^* = t/t_{ab}$

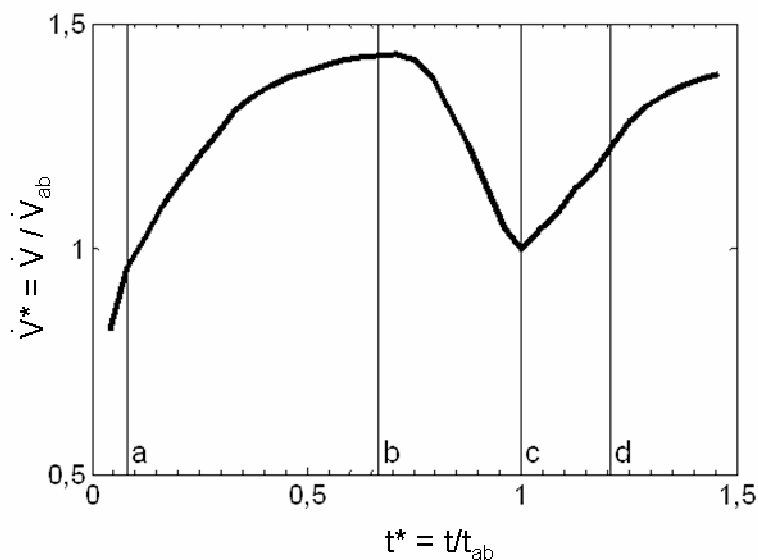


Bild 34: Normierter Volumenstrom $V^* = \dot{V}/\dot{V}_{ab}$ am Porenauslass über die normierte Tropfenbildungszeit $t^* = t/t_{ab}$

Die oben beschriebene Tropfenbildung erfolgt in dieser Art für alle untersuchten Randbedingungen. Die charakteristischen Merkmale sind dabei die Tropfenbildungsdauer

und die entstehende Tropfengröße. In den Diagrammen (Bild 35) lässt sich der periodische Verlauf der Tropfenbildung erkennen. Zudem besteht ein direkter gegenläufiger Zusammenhang zwischen Druck und Volumenstrom. Die Größe des Volumenstroms bestimmt sich aus der Druckdifferenz vom Poreneinlass (Randbedingung) zu Porenauslass (Laplace-Druck des Tropfens). Diese Druckdifferenz steht zur Überwindung des Druckverlustes in den Poren zur Verfügung. Die Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Volumenstrom ist dabei proportional zur Druckdifferenz.

Der konstante Druck am Poreneinlass teilt sich in den Strömungsdruckverlust über die Pore und den Laplace-Druck in der Blase bzw. im Hals (siehe Bild 35).

$$p_{\text{gesamt}} = p_{\text{Strömung}} + p_{\text{Laplace}} \quad (41)$$

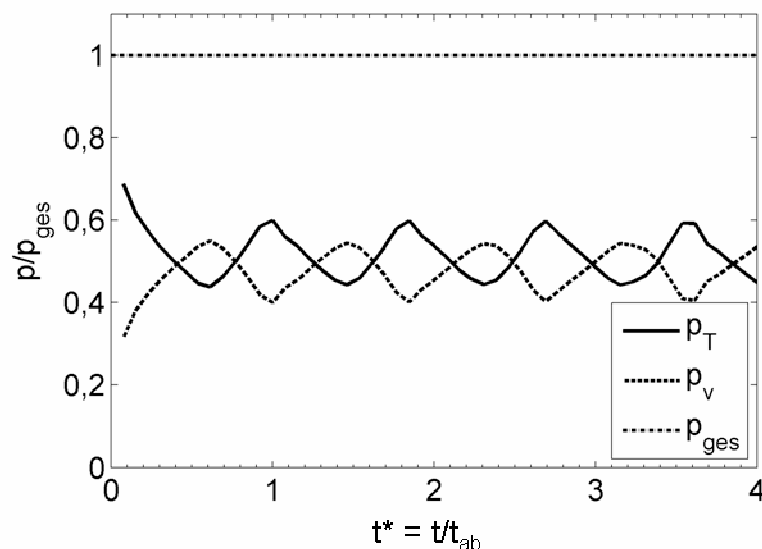


Bild 35: Druck am Porenauslass p_T , Druckverlust durch Volumenstrom p_v und Gesamtdruck p_{ges}

Insgesamt lassen sich aus den Daten folgende Werte ableiten: 1) Bildungszeit und Bildungsrate bzw. Bildungsfrequenz der Tropfen, 2) Größe bzw. Volumen der Tropfen, 3) mittlerer Druckverlust und 4) Volumenstrom pro Pore. Mit diesen Werten lässt sich der Prozess charakterisieren und die Einflüsse einzelner Prozessparameter quantifizieren. Im folgenden Bild (36) ist beispielhaft die verkürzte Tropfenbildungszeit bei variiertem Anströmungsgeschwindigkeit bei sonst gleichen Bedingungen erkennbar.

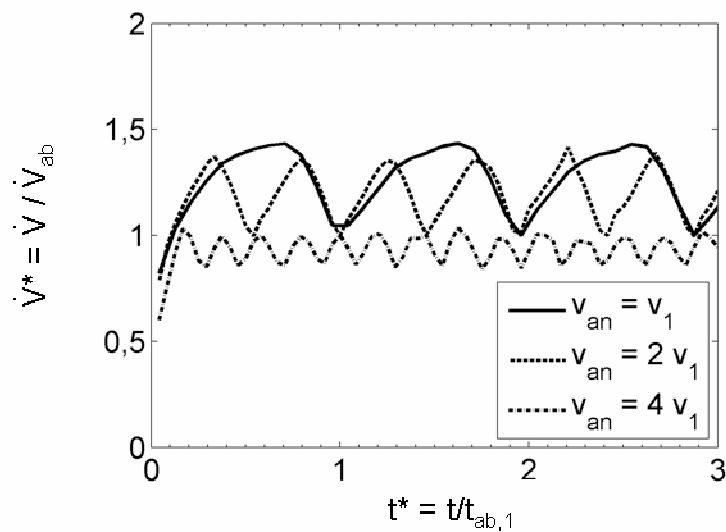


Bild 36: normierter Volumenstrom bei Variation der Anströmung ($p_{\text{ein}} = 100 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pore}} = 2 \text{ }\mu\text{m}$)

Der gesamte Durchsatz entspricht dem Integral des Volumenstromes und lässt sich als Fläche unter der Kurve vergleichen. Wie in Bild 36 zu erkennen, sinkt der Volumenstrom mit steigender Anströmgeschwindigkeit. Zusammen mit der kürzeren Tropfenbildungszeit ergeben sich somit kleinere Tropfen. Der Durchsatz pro Pore sinkt mit steigender Anströmgeschwindigkeit.

4.1.2 Anströmung

Beim Membranemulgieren werden Tropfen durch die Queranströmung am Auslass der Membran abgelöst. Die Tropfenablösung ergibt sich aus dem Gleichgewicht von ablösenden und zurückhaltenden Kräften. Dieses Verhalten wurde für eine einzelne Porenöffnung bei verschiedenen Anströmungen berechnet. Das Bild 37 zeigt den Einfluss der Anströmung, ausgedrückt als Weberzahl der kontinuierlichen Phase We_c , auf die relative Tropfengröße $d^* = d_{\text{Tropfen}}/d_{\text{Pore}}$. Mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit verringert sich der Durchmesser der entstehenden Tropfen.

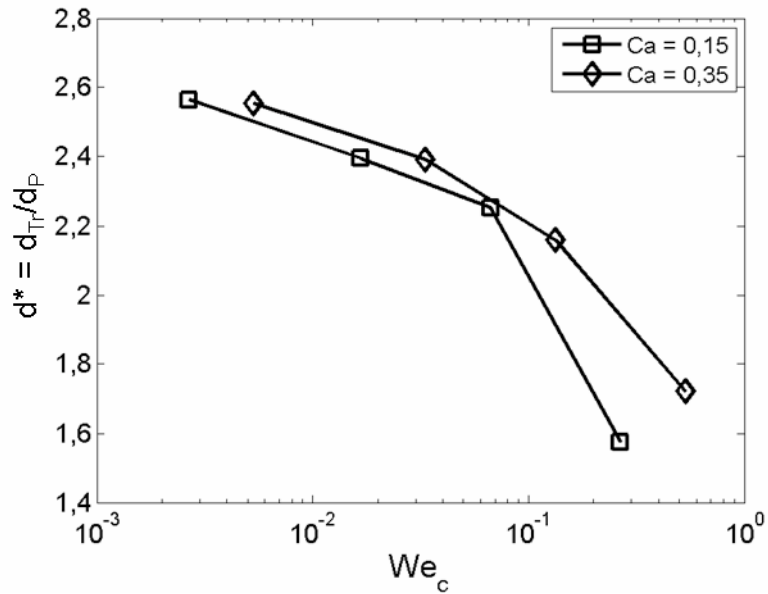


Bild 37: Einfluss der Anströmung auf die relative Tropfengröße $d^* = d_{Tropfen}/d_{Pore}$

Deutlicher wird der Einfluss der Anströmung auf die Tropfenbildung, wenn die dimensionslose Tropfengröße $d^* = d_{Tropfen}/d_{Pore}$ zur Anströmung (ausgedrückt als Verhältnis von Reynoldszahl der kontinuierlichen Phase Re_c zu Kapillarzahl Ca) aufgetragen wird (Bild 38).

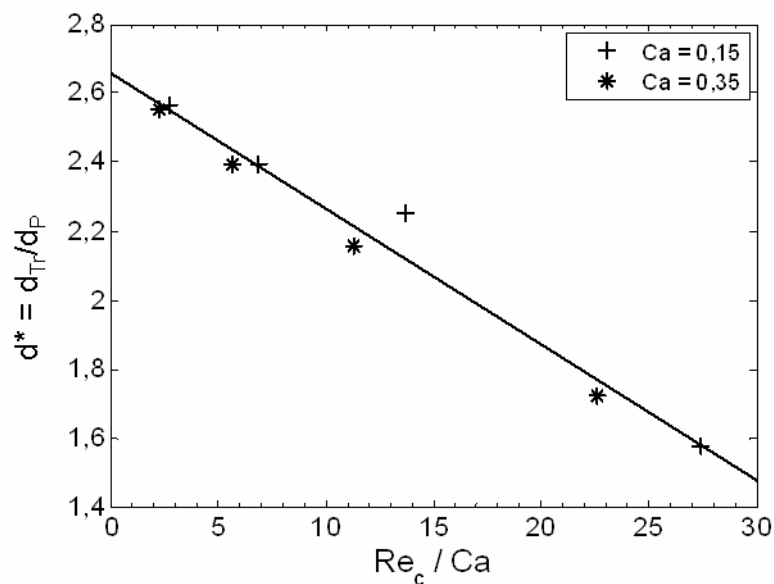


Bild 38: Linearer Zusammenhang von dimensionsloser Tropfengröße $d^* = d_{Tropfen}/d_{Pore}$ und Re_c/Ca

In der dimensionslosen Darstellung ist zu erkennen, dass der normierte Tropfendurchmesser d^* eine Funktion von der Reynoldszahl Re_c und der Kapillarzahl Ca ist. Der Quotient aus Reynoldszahl zu Kapillarzahl ergibt den linearen Zusammenhang:

$$\frac{Re}{Ca} = m \cdot d^* + b \quad (42)$$

Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate liefert $m = -0,0393$ und $b = 2,66$ mit einer Standardabweichung von 0,16.

Mittlere Austrittsgeschwindigkeit

Die mittlere Austrittsgeschwindigkeit berechnet sich aus dem mittleren Volumenstrom bezogen auf die Porenquerschnittsfläche. Der Einfluss der Anströmung auf die mittlere Austrittsgeschwindigkeit ist gering (Bild 39). Der leichte Abfall ergibt sich aus der erhöhten Tropfenbildungsrate mit steigender Geschwindigkeit.

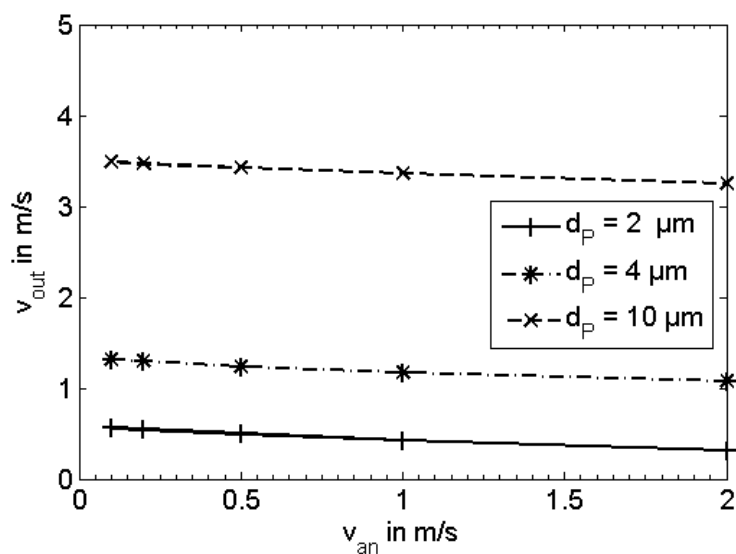


Bild 39: Einfluss der Anströmung auf die mittlere Ausströmgeschwindigkeit bei 2 μm , 4 μm und 10 μm Porendurchmesser bei 100 kPa Vordruck

Frequenz der Tropfenablösung

Einen deutlichen Einfluss hat die Anströmgeschwindigkeit auf die Tropfenbildungsrate, wie in Bild 40 erkennbar. Mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit lösen die Tropfen schneller ab.

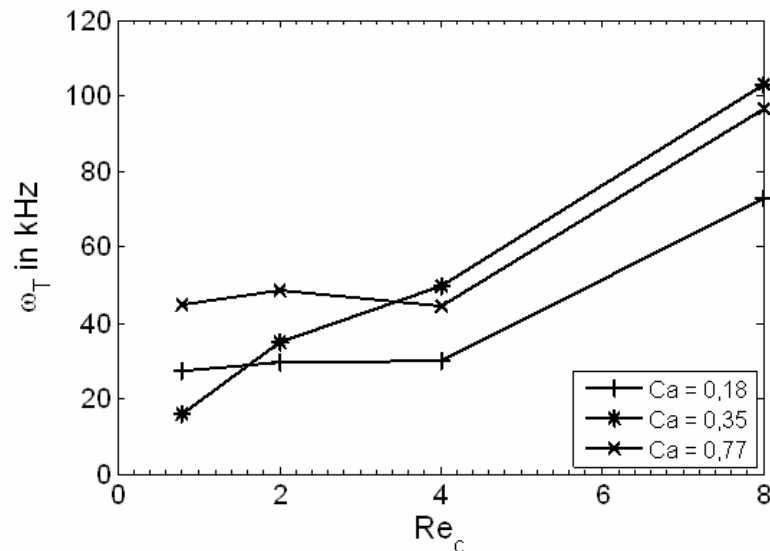


Bild 40: Einfluss der Anströmung auf die Tropfenbildungsrate bei 2 μm , 4 μm und 10 μm Porendurchmesser bei 100 kPa Vordruck

Strahlzerfall

Bei hohen Anströmgeschwindigkeiten findet keine Tropfenbildung an der Pore statt (Bild 41). Die disperse Phase wird in der Strömung der kontinuierlichen Phase mitgeführt, ohne dass sie sich von der Pore löst. Eine Ablösung erfolgt erst durch den Zerfall des Flüssigkeitsfadens weiter in der Strömung. Dieses als jetting oder Strahlzerfall bezeichnete Verhalten lässt sich auch bei paralleler Anströmung beobachten. Bestimmend für die Tropfenentstehung ist hier das Verhältnis der viskosen Kräfte und der Grenzflächenkräfte, die Porenstruktur spielt eine untergeordnete Rolle. Das Verhältnis von Schubspannung und Grenzflächenspannung wird in der Kapillanzahl Ca ausgedrückt. Dieser Zerfallsmechanismus wird genauer in Abschnitt 4.2.5 beschrieben.

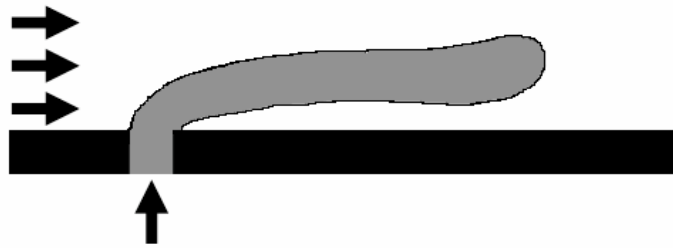


Bild 41: Keine Tropfenablösung (jetting) bei $We_c = 8,33$; $Re_c = 50$; $Ca = 6,2$

4.1.3 Porendurchmesser

Der entstehende Tropfendurchmesser in der Emulsion variiert mit dem Porendurchmesser. Das Verhältnis von Porendurchmesser zu Tropfendurchmesser ist bei unterschiedlichen Porenradien nahezu konstant und variiert mit der Anströmgeschwindigkeit im Bereich von 1,5 bis 2,5 (Bild 42). Die Tropfengröße ist nahezu unabhängig vom Porendurchmesser. Nur bei sehr langsamer Anströmung und großen Porenradien bilden sich größere Tropfen ($d = 5 \mu\text{m}$, $v_{an} = 0,1 \text{ m/s}$).

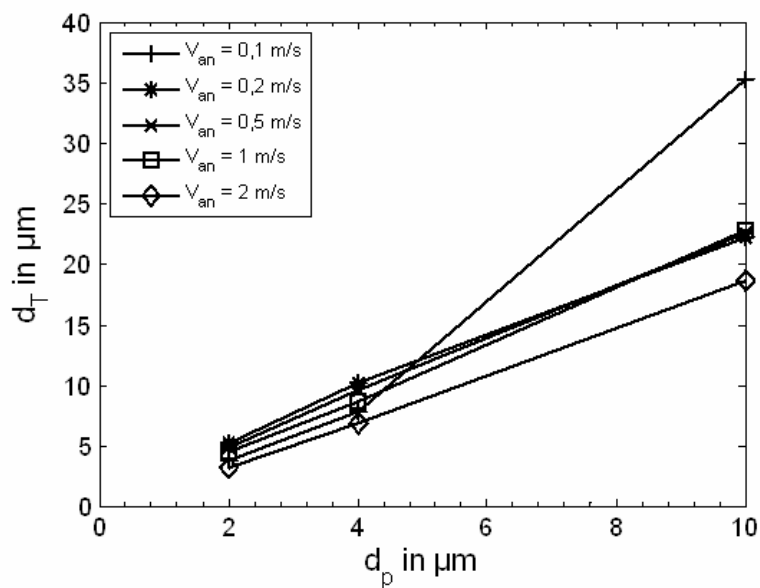


Bild 42: Einfluss des Porendurchmessers auf die Tropfengröße bei $p_{ein} = 100 \text{ kPa}$ bei veränderlicher Anströmgeschwindigkeit

4.1.4 Benetzungseigenschaft der Membran

Die Benetzungseigenschaft der Membran verändert das Verhältnis der ablösenden Kräfte zu den haltenden Kräften. Mit abnehmendem Benetzungswinkel breitet sich der Tropfen weiter aus und eine Halsbildung wird unwahrscheinlicher (Bild 43).

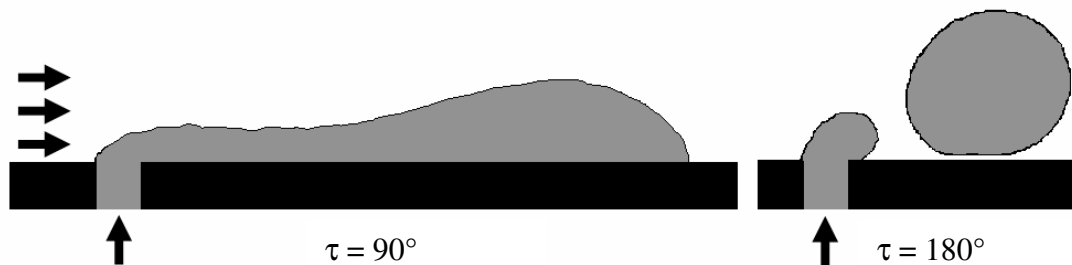


Bild 43: Phasengrenzen für Benetzungswinkel τ von 90° und 180°

Ab 90 Grad Benetzungswinkel wird die Oberfläche benetzt, ohne dass sich ein Tropfen ausbildet. Der Benetzungswinkel wurde von 90 bis 180 Grad variiert. Die entstehenden Tropfengrößen sind beispielhaft in Bild 44 dargestellt.

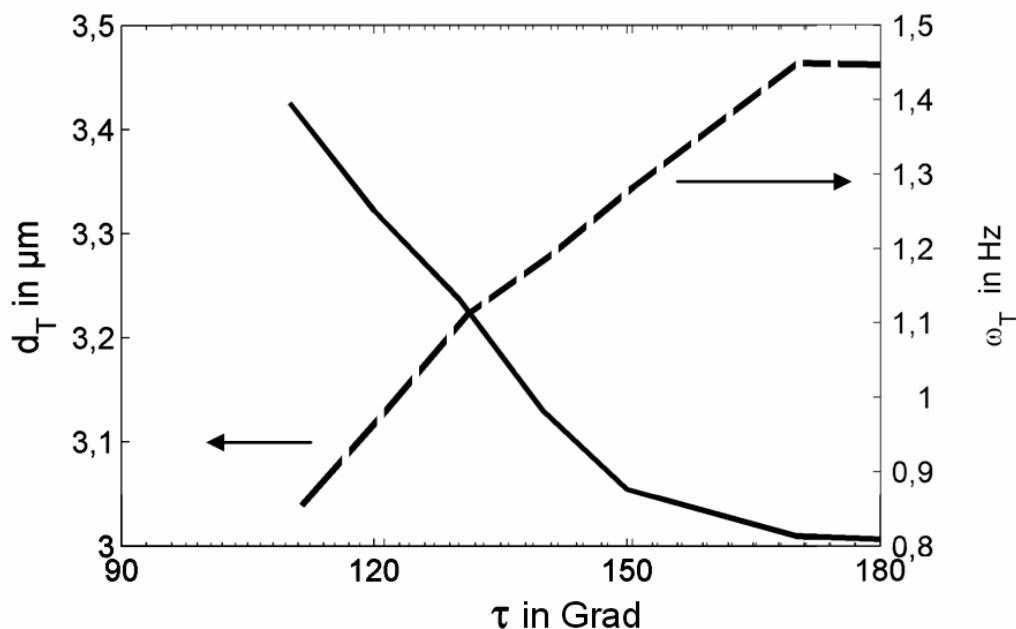


Bild 44: Tropfendurchmesser und Tropfenbildungsfrequenz in Abhängigkeit des Benetzungswinkels τ

Die entstehende Tropfengröße steigt mit abnehmendem Benetzungswinkel zunächst nur leicht an (ca. 10 % Zunahme des Tropfendurchmessers bei 120° Benetzungswinkel). Bei einem Benetzungswinkel von kleiner oder gleich 90 Grad werden keine Tropfen mehr abgelöst, denn die disperse Phase breitet sich auf der Membranoberfläche aus. Einen deutlichen Einfluss hat der Benetzungswinkel auch auf die Tropfenbildungsrate (Bild 44). Mit zunehmendem Benetzungswinkel verlangsamt sich die Tropfenbildung, bis sie bei $\tau = 90^\circ$ ganz aufhört. Zusätzlich spielt die Geometrie des Porenrandes eine entscheidende Rolle. Ist der Porenrand scharfkantig, wächst der Tropfen auch für Benetzungswinkel bis 90° nicht über die Kante hinaus. Öffnen sich die Poren dagegen sanft in die Oberfläche hinein, fehlt eine solche Begrenzung und der Tropfen wächst leichter in die Breite, ohne einen Hals auszubilden.

4.1.5 Öffnungsgeometrie

Eine Variation des Öffnungswinkels führt zu unterschiedlichen Tropfenablösungen, wie Bild 45 zeigt. Beachtet man nur den obersten Porenquerschnitt, so hat der Öffnungswinkel bei konischen Zylinderporen keinen Einfluss auf die Tropfengröße. Allerdings ändert sich mit dem Porenöffnungswinkel der Strömungsdruckverlust in der Pore. Dies hat einen deutlichen Einfluss auf die Tropfenbildungsrate bei gegebenem Vordruck. Für verschiedene Porenformen bei sonst gleichen Bedingungen wurden folgende Tropfengrößen bestimmt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von der Porengeometrie

	d_{drop} in μm	$d_{\text{drop}}/d_{\text{Pore,unten}}$	$d_{\text{drop}}/d_{\text{Pore,oben}}$	Frequenz der Tropfenbildung in s^{-1}
Kreiszyylinder	47,0	3,85	3,85	3703
Konus, verjüngend	74,2	3,71	3,71	8500
Konus erweiternd	69,8	3,49	3,49	2000

Die realen Porenstrukturen (siehe REM-Aufnahmen) weichen von den numerisch untersuchten vereinfachten Grundgeometrien ab. Sowohl die Form der Querschnittsfläche als auch die Öffnungsgeometrie ist uneinheitlich. Daher ist die Übertragbarkeit zunächst infrage zu stellen. Nachfolgende Untersuchungen müssen klären, wie beliebige Geometrien zu Kreisgeometrien mit gleichen Eigenschaften umgerechnet werden können.

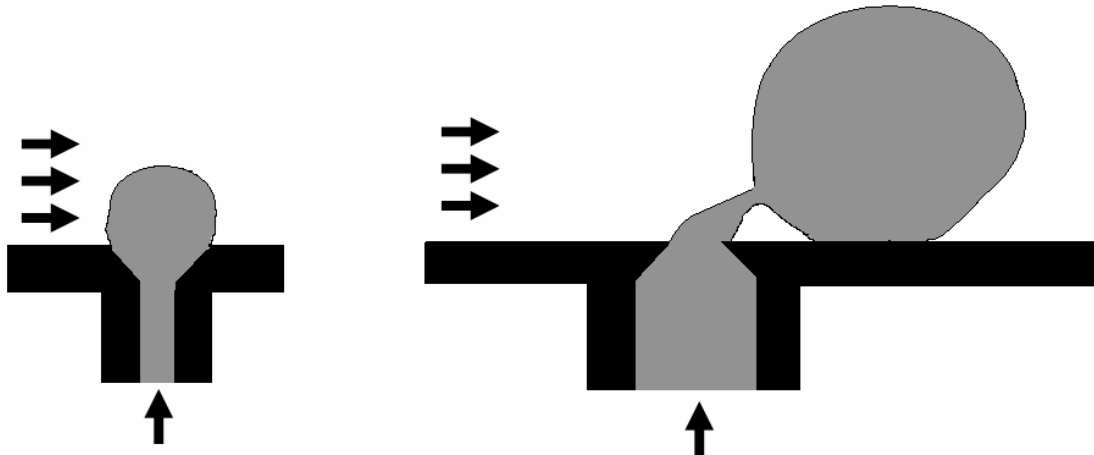


Bild 45: Tropfenbildung an unterschiedlichen Öffnungsgeometrien

4.1.6 Vordruck

Der Druck am Poreneinlass bestimmt zunächst, ob überhaupt Tropfen gebildet werden. Tropfen können sich nur ausbilden, wenn der Druck am Porenauslass den Laplace-Druck für den jeweiligen Porenradius übersteigt. Der darüber hinausgehende Druck bestimmt den Dispersphasenstrom (Bild 46) nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (siehe Gleichung 1). Die relative Tropfengröße (Bild 47) ändert sich kaum mit dem Druck, weil die ablösenden Kräfte von der Querströmung dominiert werden. Für die Kraft aus der Querströmung ist besonders der Tropfendurchmesser entscheidend und daher lösen sich die Tropfen bei gleicher Anströmung bei gleichen Durchmessern ab. Der Impuls des einströmenden Fluids ist in der Regel vernachlässigbar. Da der Volumenstrom bei gleich bleibenden Tropfendurchmessern steigt, steigt damit die Frequenz der Tropfenbildung (siehe Bild 48).

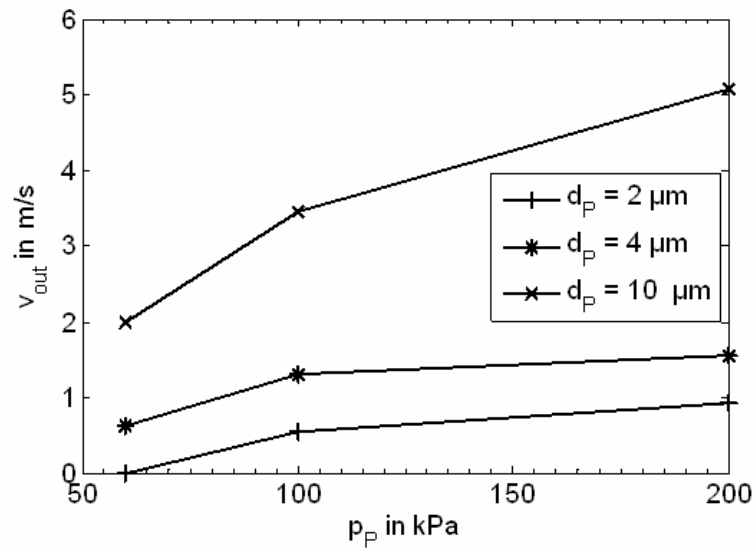


Bild 46: Einfluss des Drucks auf den Dispersphasenstrom v_{out} für $d_{Pore} = 2; 4$ und $10 \mu m$, $v_{an} = 0,2 \text{ m/s}$

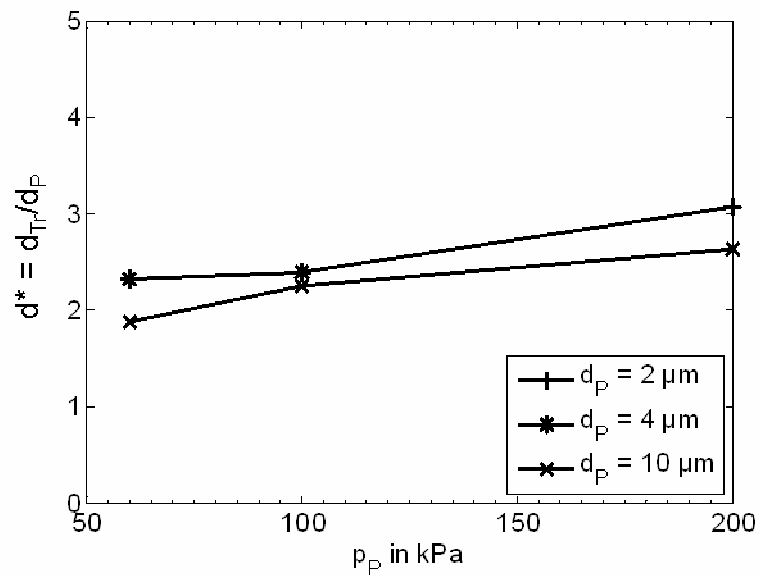


Bild 47: Einfluss des Drucks auf die bezogene Tropfengröße $d^* = d_{Tropfen}/d_{Pore}$

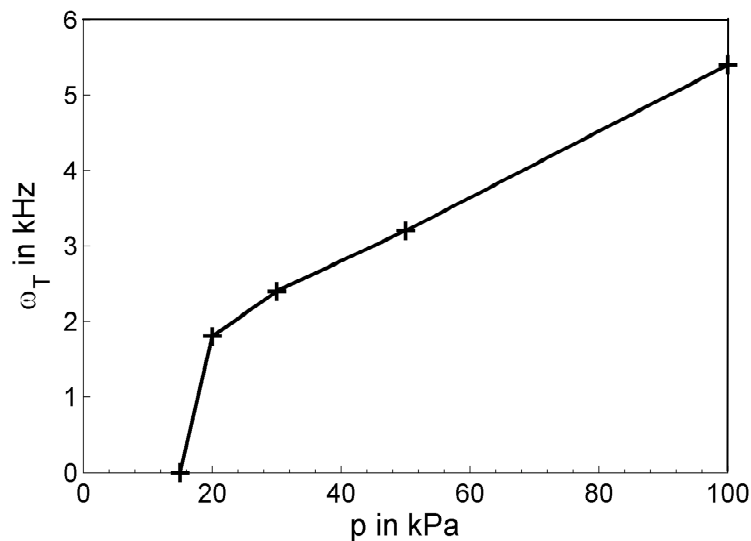


Bild 48: Einfluss des Drucks auf die Tropfenbildungsrate für $d_p = 2 \mu\text{m}$, $v_{an} = 0,2 \text{ m/s}$

Kritischer Druck zur Tropfenbildung (minimaler Druck)

Nach dem Ansatz von Laplace und Young ist ein minimaler Druck notwendig, damit sich Tropfen an den Poren bilden können. Dieser Druck entspricht dem Kapillardruck und errechnet sich zu: $0,5 \sigma/r$ für runde Poren mit dem Radius r , bzw. $\sigma/(r_1 + r_2)$ für beliebige Poren, mit den Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 für den entstehenden Tropfen.

Übergang zum Strahldispersieren (maximaler Druck)

Mit zunehmendem Druck bildet sich vor der Tropfenablösung ein längerer Hals aus, der in einen Flüssigkeitsstrahl übergeht. Ab einem bestimmten Druck wird die Austrittsgeschwindigkeit so hoch, dass der Tropfen nicht mehr von der Pore ablöst, sondern ein Strahl aus der Pore austritt (Bild 49). Dieser beugt sich in die Anströmung und zerfällt durch Instabilitätsbedingungen (Rayleigh-Zerfall). In der untersuchten Konfiguration beginnt die Strahlbildung (jetting) bei einem bezogenen Druck $p/p_\sigma = 25$ bzw. einer Kapillarzahl von $Ca_d = 1,5$.

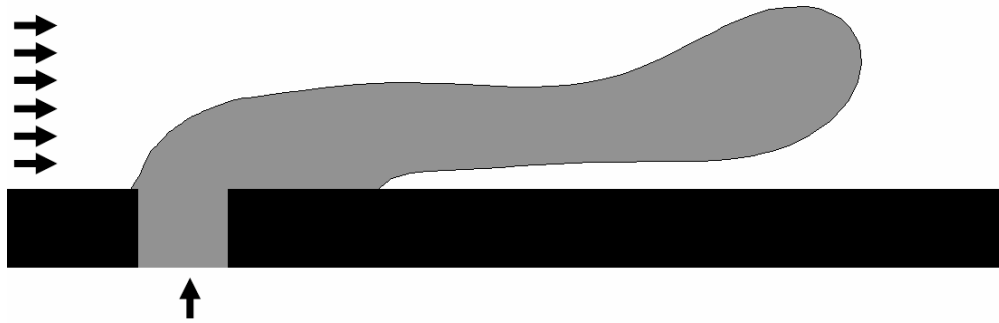


Bild 49: Disperse Phase tritt als Strahl aus ($We_c = 8,3$ $Ca_d = 7,75$)

Druckverlust im Porensystem der Membran

Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, ist der Druckverlust im System eine entscheidende Prozessgröße. In diesen Berechnungen wurde nur mit sehr kurzen Porenabschnitten gerechnet. Der Druckverlust für eine einphasige Durchströmung in realen porösen Strukturen lässt sich über Ansätze wie beispielsweise nach Darcy-Forchheimer beschreiben (Summ 2001). Für die eigentliche Tropfenbildung ist dieser Druckverlust nicht notwendig. Optimal für den direkten Emulgierprozess ist eine möglichst dünne Schicht mit kleinen Poren. Aus Stabilitätsgründen kann zusätzlich eine großporige Trägerschicht vor den kleinsten Poren eingesetzt werden (Sandwich-Strukturen). Für das Emulgiererergebnis bedeutend sind beim direkten Querstrom-Emulgieren allein die Porenauslässe.

Der Druckverlust in der Struktur ist proportional zur Durchströmungsgeschwindigkeit. Zur Erhöhung des Durchsatzes muss der Druck angehoben werden. Der mögliche Betriebsdruck ist durch die mechanische Stabilität der Struktur begrenzt. Muss die Struktur aus Stabilitätsgründen dicker werden, steigt der Druckverlust. Die Durchströmung ist somit nur in gewissen Grenzen frei einstellbar. Die untere Grenze des Betriebsdrucks ist bei quasistatischer Tropfenbildung der Laplace-Druck für den minimalen Porendurchmesser. Die obere Grenze des einstellbaren Druckes ist der Druck beim Übergang zum Strahldispersieren (hier $p_{max} = 25 p_{Laplace}$). Weitere limitierende Faktoren sind die mechanische Stabilität der Struktur und der maximal erzeugbare Gegendruck.

4.1.7 Übergang zum Jetting

Der Mechanismus der Tropfenbildung ändert sich bei steigendem Dispersphasenstrom (erhöhter Druck am Poreneinlass) vom „dripping“ (Ablösung einzelner Tropfen) zum „jetting“ (Strahlzerfall). Dabei verändert sich der Zerfallsmechanismus von der statischen Tropfenablösung im Gleichgewicht zum dynamischen Zerfall. Dieses Verhalten ist analog zu der von Rübiger und Schlüter (2002) beschriebenen Tropfenbildung an statischen Dispergierorganen. Sie finden einen Übergang von der Einzeltropfenbildung zum Strahlzerfall bei einer Weber Zahl $We = 2$. Der dynamische Zerfall wird bestimmt durch den Rayleigh-Zerfall, durch Aufschwingen grenzflächenspannungsinduzierter Druckschwankungen (Rayleigh 1879).

Löst sich ein Tropfen von der Pore ab (dripping), bleibt ein Fragment zurück, der als Keim für die folgende Tropfenbildung dient. Bei kleinen Weberzahlen ($We < 0,5$) bleibt der Ort der Tropfenbildung und damit die Länge des Tropfenhalses konstant. Mit steigender Anströmgeschwindigkeit bleibt ein zunehmend längerer Hals stehen, sodass sich die Tropfenbildung von der Porenöffnung weg verlagert. Beispielhaft ist in Bild 50 die Länge des Halses bei der Ablösung über die Anzahl der Tropfenbildungen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich bei einer Anströmung mit $We_{an} = 0,533$ der Ort der Tropfenbildung mit jedem Zyklus weiter von der Porenöffnung entfernt.

Bei langsamer Anströmung bleibt ein nahezu sphärischer Hals zurück, während bei hohen Anströmgeschwindigkeiten der Tropfen von einem zylindrischen Hals abgetrennt wird. Jetting liegt damit vor, wenn der zurückbleibende Hals deutlich zylinderförmig ausgebildet ist also $L_{Hals} \gg d_{Hals}$. In dem in Bild 50 dargestellten Ergebnissen ist (bei $We = 0,53$) ein Übergang zum Jetting erkennbar. Cramer et al. (2004) fanden ebenfalls $We = 0,5$ als kritischen Übergangswert. Eine weitergehende Beschreibung des Übergangs der Moden dripping – jetting findet sich in Kapitel 4.2.5.

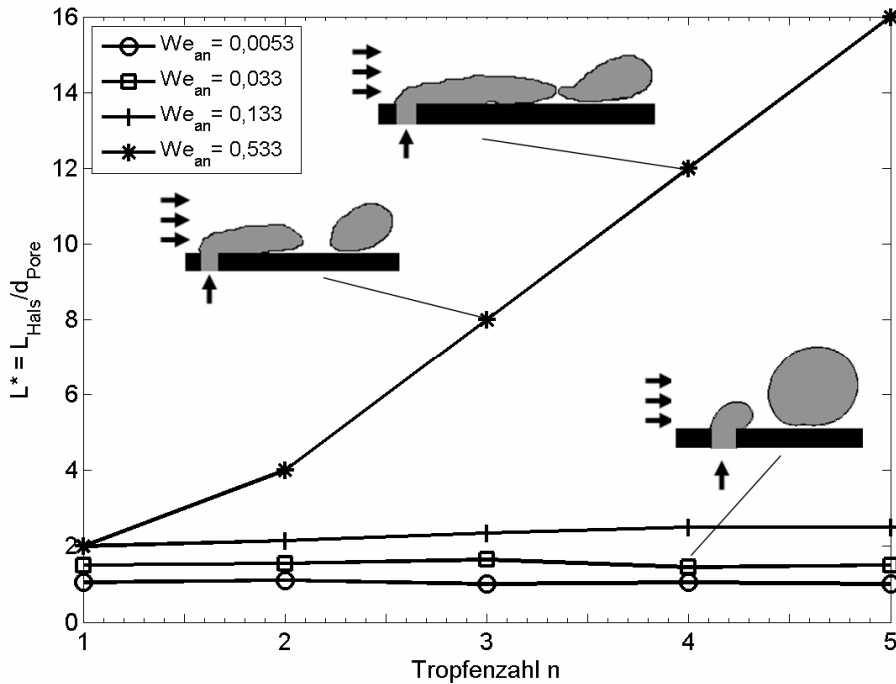


Bild 50: Dripping bei $We_{an} \leq 0,133$ und Jetting bei $We_{an} = 0,53$

4.1.8 Porenabstand

Der Porenabstand bestimmt, ob Koaleszenz eintritt oder die Tropfen einzeln ablösen. Für die Berechnung des kritischen Porenabstandes für die Koaleszenz werden Berechnungsmodelle nach Kapitel 3.1.2 verwendet. Dabei wird das Verhältnis von Porenabstand l zu Porendurchmesser d im Bereich $10 < l/d < 20$ variiert. Die weiteren Randbedingungen entsprechen den vorhergehenden Untersuchungen. Die Ergebnisse (Bild 51) zeigen: dass bei Porenabständen $l \geq 20 d_{\text{Pore}}$ die Tropfen einzeln ablösen. Bei $l = 10 d_{\text{Pore}}$ kommt es zur Koaleszenz, bevor die Tropfen ablösen. Eine dynamische Stabilisierung der Phasengrenze wurde hierbei nicht berücksichtigt.

Der optimale Porenabstand ist abhängig von der Länge des ablösenden Tropfens in Richtung der folgenden Pore, der Umströmung und der Stabilisierung. Wie die Ergebnisse zur Tropfenbildung an einer Einzelpore gezeigt haben, variiert die Tropfenform stark mit dem Vordruck (Kapitel 4.1.7) und der Anströmgeschwindigkeit (4.1.2).

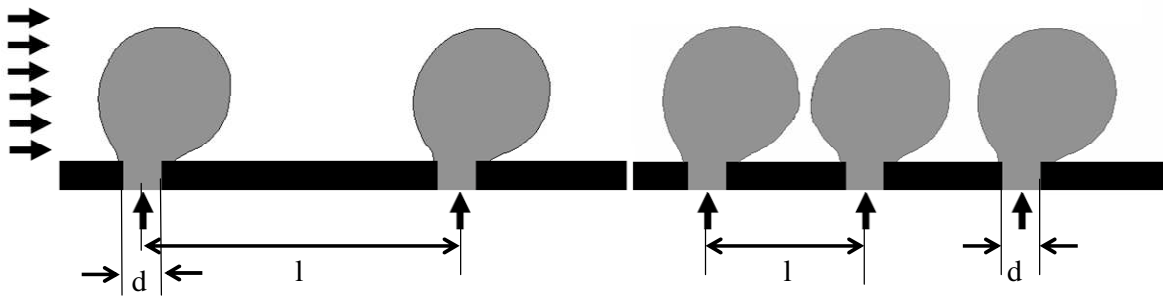


Bild 51: Variation des Porenabstandes, a) $l/d = 20$, b) $l/d = 10$

Für eine Abschätzung des notwendigen Porenabstandes, um Koaleszenz zu vermeiden, wurde angenommen, dass der Tropfen unmittelbar stabilisiert ist, wenn er sich von der Pore gelöst hat. Die Tropfenlänge bei der Ablösung wurde für verschiedene Anströmgeschwindigkeiten und Vordrücke bestimmt.

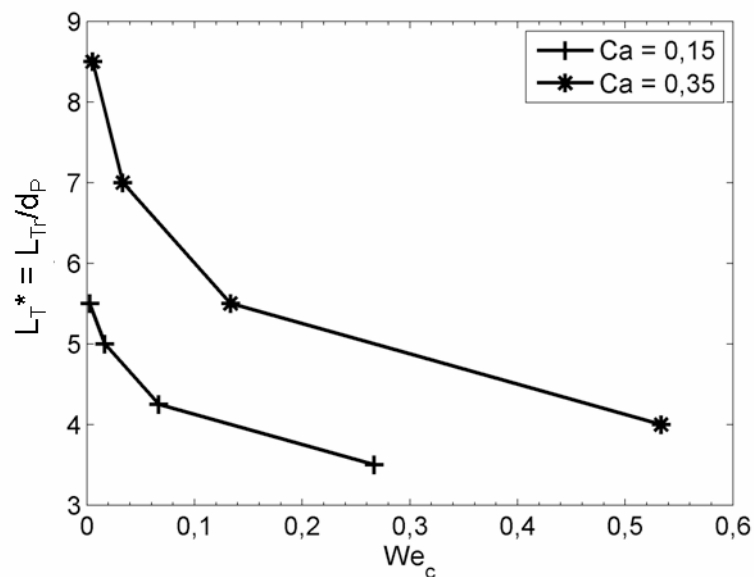


Bild 52: Relative Tropfenlänge $L^* = L_{Tropfen}/d_{Pore}$ in Abhängigkeit der Weberzahl der kontinuierlichen Phase We_c

Das Bild 52 zeigt, wie die Tropfenlänge (die Ausdehnung in Anströmungsrichtung) und damit der notwendige Porenabstand mit steigender Anströmung am Poreneinlass kleiner werden. Der notwendige Porenabstand ist größer als die zu erwartende Tropfenlänge.

4.1.9 Ergebnisse und Diskussion Querstrom-Emulgieren

Die Tropfengröße beim Membranemulgieren unter Queranströmung wird maßgeblich von der Kapillarzahl und der Weberzahl der kontinuierlichen Phase bestimmt. Trägt man die Ergebnisse der untersuchten Ca-We-Kombination doppellogarithmisch auf, ergibt sich das Diagramm in Bild 53. Es ist zu erkennen, dass nur innerhalb eines bestimmten Bereiches die Tropfenbildung möglich ist. Bei geringen Drücken am Poreneinlass (kleine Kapillarzahl) entsteht kein Volumenstrom am Porenauslass und somit keine Tropfenbildung. Bei sehr kleinen Anströmungen der kontinuierlichen Phase (kleine Weberzahlen) löst der Tropfen nicht ab. Bei einer Kombination hoher Anströmung und hohem Druck strömt die disperse Phase als Strahl aus der Pore und zerfällt erst später in Tropfen (jetting).

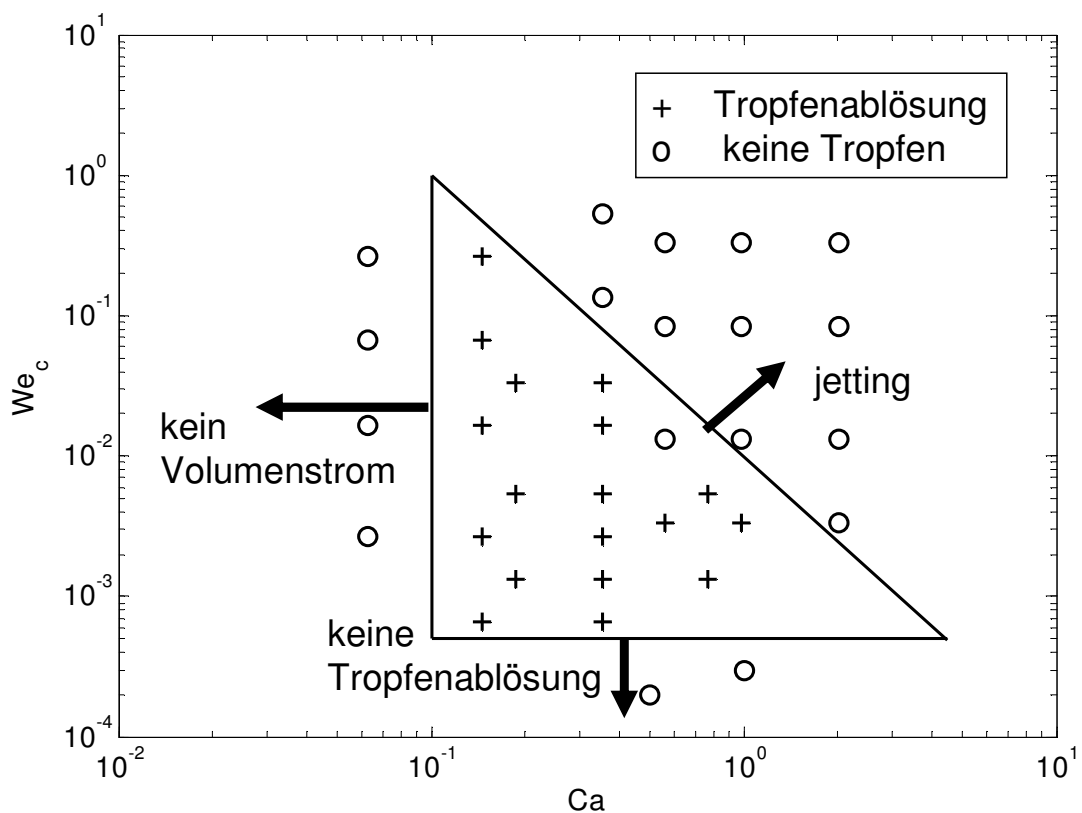


Bild 53: Grenzen beim Querstrom-Membranemulgieren, abhängig von der Kapillarzahl Ca und der Weberzahl der kontinuierlichen Phase We_c

Die Tropfengröße nimmt mit steigender Kapillarzahl und sinkender Weberzahl zu, sodass sich die größten Tropfen im Bereich der unteren rechten Ecke des Betriebsbereiches finden. Mit steigender Weberzahl steigt die Tropfenbildungsfrequenz, sodass die höchste Tropfenbildungsfrequenz in der oberen Spitze des Tropfenbildungs-Dreiecks zu finden ist.

Die in Bild 53 eingezeichneten Grenzen der Tropfenablösung ergeben sich näherungsweise aus folgenden Relationen:

$$\text{Minimaler Volumenstrom: } Ca = 0.1 \quad (43)$$

$$\text{Grenze zum Jetting: } Ca^2 We = 0,01 \quad (44)$$

$$\text{Grenze der Tropfenbildung: } We = 5 \cdot 10^{-4} \quad (45)$$

4.2 Berechnung des Emulgierens aus einer Voremulsion

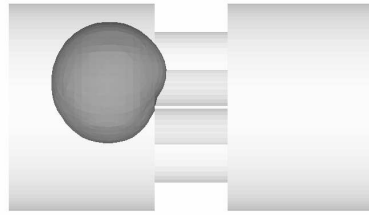
Die Tropfenbildung beim Emulgieren aus einer Voremulsion (Premix-Emulgieren) wird mit numerischen Modellen untersucht. Dabei können folgende Zerteilungsmechanismen detailliert betrachtet: der Eintritt der Voremulsion in die Membran, Strömung im Kanal, Strömungen an Verengungen und Verzweigungen.

4.2.1 Tropfeneintritt in die Membran

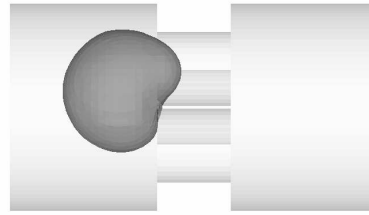
Der erste Schritt des Premix-Membranemulgierens ist der Eintritt eines voremulgierten Tropfens in das Porensystem. Das unter 3.1.2 beschriebene Modell wird verwendet.

Die zugrunde liegende Modellvariation geht von Eintritt eines voremulgierten Öltropfens mit einem Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ in die Membran aus. Die Porenstruktur der Membran wird mit drei zylindrischen Poren $d_{\text{pore}} = 5 \mu\text{m}$ im Abstand $l = 1 \mu\text{m}$ dargestellt.

Mit einem Porendurchmesser von $5 \mu\text{m}$ und einer Oberflächenspannung von 30 mN/m ergibt sich ein minimaler Druck von $p_{\text{min}} = 12 \text{ kPa}$ für den Tropfeneintritt. Unterhalb dieses Drucks dringt der Tropfen nicht in die Pore ein (Bild 54). Lediglich der Tropfenmeniskus verformt sich entsprechend des anliegenden Druckes.



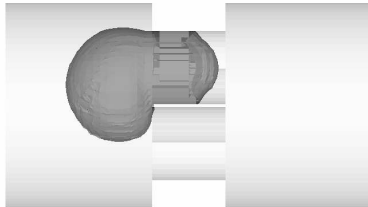
$p = 5 \text{ kPa}$



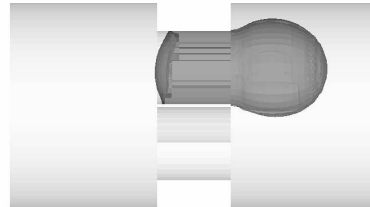
$p = 11 \text{ kPa}$

Bild 54: Rückhalt eines voremulgierten Tropfens (Premix) bei $p < p_{\min}$

Bei einem Druck oberhalb des minimalen Drucks verformt sich der Tropfenmeniskus so weit, dass der Tropfen durch die Pore tritt (Bild 55). Die Ergebnisse der Simulation in Vergleich zur Theorie sind in Bild 56 gezeigt.



$p = 12 \text{ kPa}$



$p = 14 \text{ kPa}$

Bild 55: Tropfendurchtritt bei $p > p_{\min}$

Der zum Poreneintritt notwendige Druck, der in der Strömung aufgebracht werden muss, entspricht dem Laplace-Druck für die entsprechenden Krümmungsradien der Tropfen. Andernfalls tritt ein Sieb-Effekt ein, die großen Tropfen bleiben vor der Membran zurück und nur kleinere voremulgierte Tropfen treten durch die Membran. Da das kontinuierliche Fluid in diesen Berechnungen (ebenso wie im realen Prozess) die Struktur besser benetzt als die disperse Phase, fließt es schneller ein. Dadurch reichert sich die disperse Phase vor der Membran an und der lokale Phasenanteil ist hier höher als der Durchschnittswert in der gesamten Emulsion.

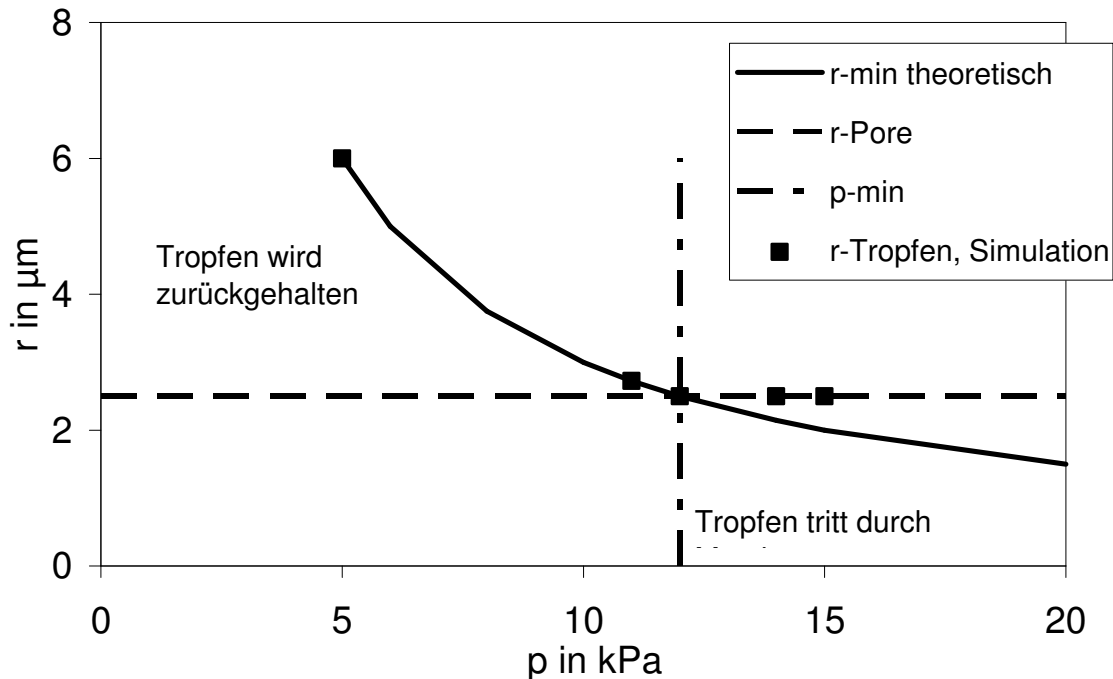


Bild 56: Meniskusradius in Abhängigkeit des Vordrucks am Poreneinlass

Für nicht kreisrunde Poren ist die Summe der Krümmungsradien entscheidend, da sich der Laplace-Druck aus den beiden Hauptkrümmungsradien zusammensetzt. Ist die Porenöffnung sehr schmal (Spaltpore), so muss der Tropfen zunächst nur in einer Ebene gekrümmt werden. Der Radius in der schmalen Ebene entspricht der halben Spaltbreite.

4.2.2 Strömung im Porensystem, Tropfen in Kapillarströmung

Bei der Strömung von Tropfen und Blasen in Mikrokanälen ergibt sich entsprechend dem Verhältnis aus verformenden Kräften (Wandschubspannung) und formerhaltenden Kräften (Oberflächenspannung) eine charakteristische Form (Taylor 1964). Özkan et al. (2007) beschreiben die Modellierung eines Blasenstrangs im Mikrokanal (Länge 1 mm, Durchmesser 0,2 mm). Die verwendeten Modellfluide sind in Tabelle 8 gezeigt: Öl (kontinuierliche Phase) und Luft (disperse Phase). Für die Luft wurde eine zehnfach erhöhte Dichte angenommen, um die numerische Stabilität zu verbessern. Im Vergleich zu Simulationen werden die entstehende Blasenform und die Druckverteilung untersucht.

Tabelle 8: Stoffsystem von Özkan et al. (2007)

	dispers	kontinuierlich	
	Luft	Öl	
Dichte ρ	11,7	957	kg/m ³
Viskosität μ	$1,85 \times 10^{-5}$	0,048	Pa s
Oberflächenspannung σ	0,02218		N/m
Durchmesser d	0,2		mm
Geschwindigkeit v	0,1		m/s
We	0,863		
Re	0,399		
Ca	2,164		

Die Ergebnisse der Berechnungen, für die Entstehung Taylor-Tropfen (Bild 57) stehen für die Tropfenform in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Literatur. Die endgültige Tropfenform zeigt die gleichen Verhältnisse von Durchmesser zu Tropfenlängen (Bild 58) und auch der berechnete Druckverlust liegt mit 23 Pa zumindest in der gleichen Größenordnung wie die Werte von Özkan et al. (17,9 bis 21,5 Pa).

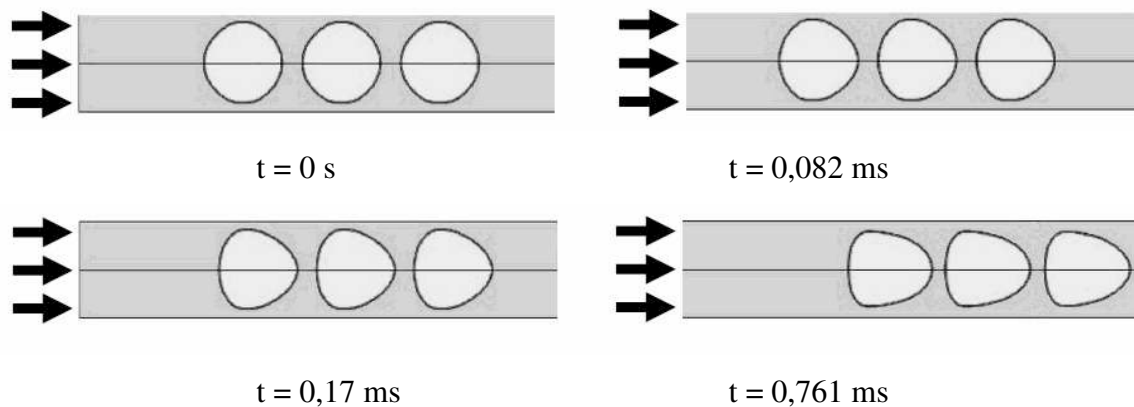


Bild 57: Ausbildung der Tropfenform

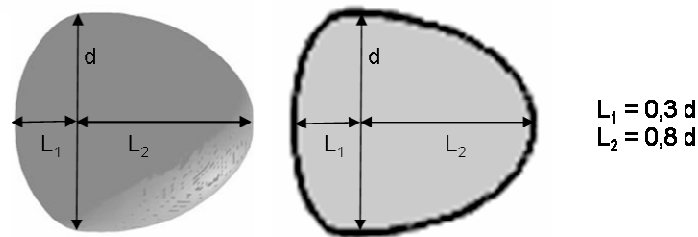


Bild 58: Vergleich der berechneten Tropfenform (links) mit Ergebnissen von Özkan et al. (2007, rechter Tropfen)

Die Strömung in einem Porensystem im Mikrometerbereich unterscheidet sich zu einer üblichen Kanalströmung in erster Linie durch den zunehmenden Wandeinfluss und die damit einhergehende Dämpfung von Quervermischungen. Die Reynoldszahlen sind in den Anwendungen zum Membranemulgieren stets klein ($Re < 3$).

Ist der Kanalquerschnitt kleiner als der Durchmesser des unverformten Tropfens, wird der Tropfen gestreckt. Ist die Struktur benetzend zur kontinuierlichen Phase (wie es für das Membranemulgieren notwendig ist), hat die disperse Phase keinen direkten Wandkontakt. Durch die geringen Reynoldszahlen werden Störungen stark gedämpft, sodass Tropfen in Mikrokanälen sehr stark gestreckt werden können, ohne in einzelne Fragmente zu zerfallen. Besteht nur ein dünner Film an kontinuierlicher Phase zwischen Tropfen und Wand, stabilisiert dies den Tropfen zusätzlich. Für eine Tropfenzerteilung müsste zunächst die kontinuierliche Phase am Tropfen vorbeiströmen, um den Tropfen zerteilen zu können.

Tritt der gestreckte Tropfen aus dem Kanal heraus, ist eine Tropfenzerteilung möglich. Das in Bild 59 gezeigte zylindrische Fluidelement ist zu Beginn $40 \mu\text{m}$ lang bei einem Durchmesser von $2 \mu\text{m}$. Es zerfällt in drei etwa gleich große Tropfen mit ca. $6 \mu\text{m}$ Durchmesser. Beim Zerfall besteht eine Konkurrenz zwischen den formhaltenden Trägheitskräften und den umformenden Oberflächenspannungskräften. Eine sehr langsame Strömung würde der energetisch günstigeren Form folgen (Vernachlässigung der Trägheit) und beim Austritt eine sphärische Gestalt annehmen. Ist der Impuls ausreichend, kann der gestreckte Tropfen zerfallen. Bestimmend ist dabei das Verhältnis von Durchmesser d zu Länge l des gestreckten Tropfens. In den Untersuchungen ergibt sich ein Zerfall ab einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser $l/d > 10$.

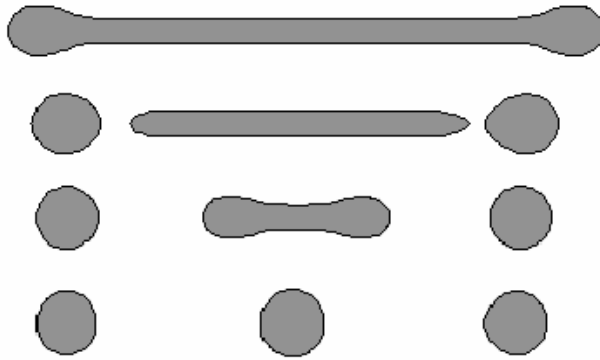


Bild 59: Zerfall eines gestreckten Tropfens (Länge $d = 40 \mu\text{m}$, Durchmesser $d_0 = 2 \mu\text{m}$) in drei Tropfen mit $d \approx 6 \mu\text{m}$

4.2.3 Verengungen

Zerteilung an parallelen Verengungen

Das Tropfenverhalten an parallelen Verengungen wird mit der in Bild 21 gezeigten Geometrie untersucht. Hierbei werden drei parallele Zylinderporen $d_p = 5 \mu\text{m}$ in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet. Der Abstand der Porenmittelpunkte beträgt $l = 11 \mu\text{m}$. Trifft ein Tropfen mit ausreichender Geschwindigkeit auf die verengende Porenstruktur, zerteilt er sich (Bild 60 a bis c).

Die Anströmgeschwindigkeit muss so groß sein, dass der Laplace-Druck überschritten wird. Für die Ausbildung von, wie hier gezeigt, drei Tropfen muss entsprechend der dreifache Laplace-Druck überwunden werden. Wie in Bild 60 gezeigt, kann es passieren, dass der Tropfen direkt nach einer Verengung wieder zusammenfließt und die vorherige Form wieder annimmt (Bild 60 d bis f). Daher ist eine dynamische Stabilisierung bedeutsam. Für das Premix-Emulgieren wird angenommen, dass der Emulgator in ausreichender Menge zur Verfügung steht und ausreichend schnell an neu erzeugten Grenzflächen adsorbiert.

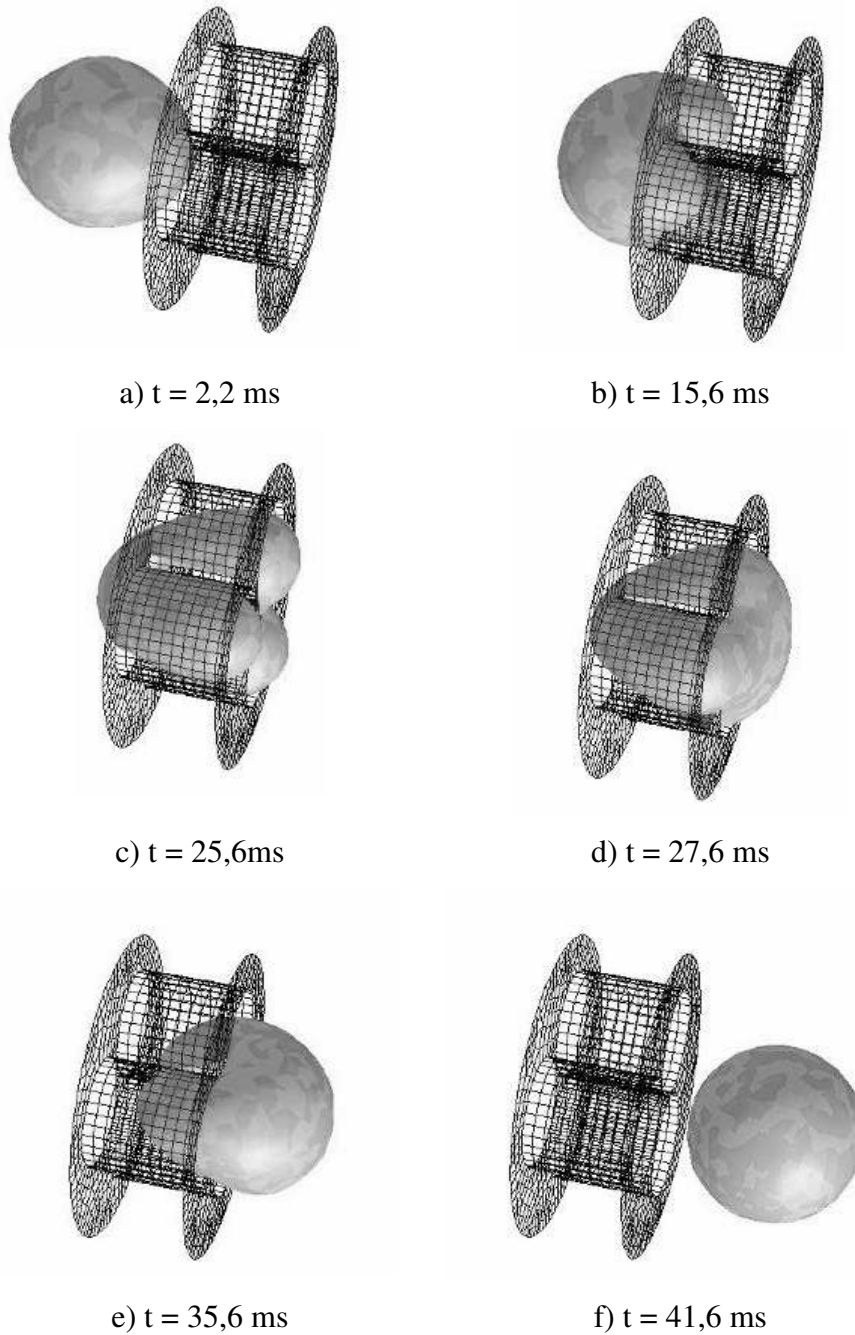


Bild 60: Zerteilung und Wiedervereinigung an einer dreifachen Verengung bei $p_{\text{ein}} > 3 p_{\text{Laplace}}$

Eine Verengung alleine erzeugt nur bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten einen Tropfenzerfall. In einer quasistatischen Betrachtung folgt die Form stets den Möglichkeiten zwischen geometrischen Randbedingungen und minimaler Oberflächenspannung. Bestehen allerdings mehrere möglichst gleichartige Verengungen kommt es bei ausreichender kinetischer Energie zu einer Zerteilung. Um ein anschließendes Zusammenfließen zu verhindern, muss die Geometrie so gestaltet sein, dass die Zeit bis zum erneuten Kontakt

für eine Stabilisierung ausreicht. Das Verhalten an Verengungen zeigt, dass das Premix-Membranemulgieren ein dynamischer Prozess ist, der allein mit quasistatischen Gleichgewichtsbetrachtungen nicht erklärt werden kann.

4.2.4 Verzweigungen

Ein Tropfen an einer Verzweigung (hier: Y-Verzweigung) kann sich auf drei Arten verhalten: Er durchströmt eine der Verzweigungen, er teilt sich und durchströmt beide Verzweigungen oder er verharrt vor der Verzweigung und nur das kontinuierliche Fluid strömt weiter. Auch hier wird das Verhalten maßgeblich vom Laplace-Druck bestimmt. Ist der Druck kleiner als der für die Verformung notwendige Laplace-Druck (und damit nicht ausreichend den Tropfen zu verformen) bleibt dieser vor der Verzweigung stehen (Bild 61). In diesem Fall tritt ein Trenneffekt ein, die disperse Phase wird abgetrennt und nur die kontinuierliche Phase strömt weiter.

Steigt der Druck oberhalb des für die Verformung nötigen Laplace-Druckes, wird der Tropfen in einen der Kanäle gefördert. Der notwendige Druck hängt von den Kanaldurchmessern und dem Gegendruck ab. Der Gegendruck entsteht durch den Druck am Auslass und dem Strömungsdruckverlust an stromaufwärts liegenden Hindernissen. Übersteigt der Druck vor dem Tropfen den zweifachen Laplace-Druck (für die Formung von zwei Tropfen), kann es zur Zerteilung an der Verzweigung kommen.

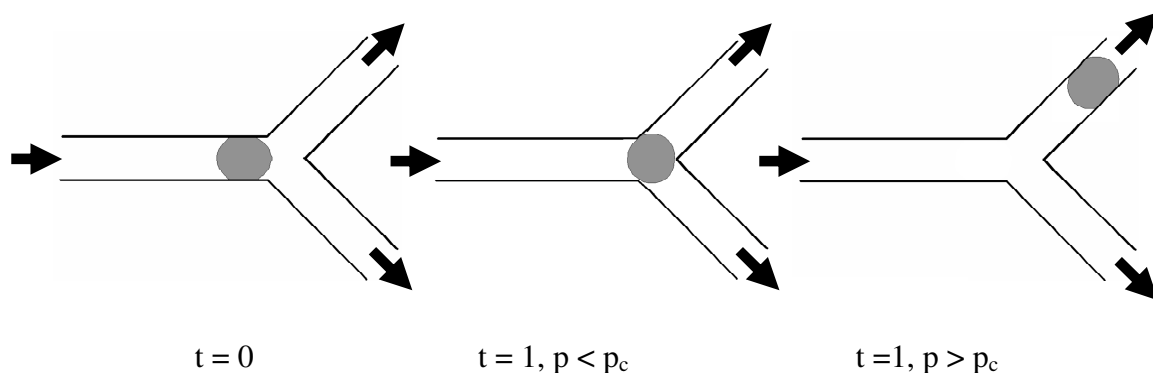


Bild 61: Tropfenverhalten abhängig vom Druck am Einlass

Die Bilder 62 a bis c zeigen das Verhalten eines Tropfens in einer Verzweigung mit unterschiedlichen Druckrandbedingungen am Auslass. In der ersten Bilderserie (a) ist der Druck an beiden Auslässen gleich (1 Pa). Hier kommt es zu einer gleichmäßigen Zerteilung des Tropfens. Bei gesteigertem Gegendruck in einem der Kanäle (a = 20 Pa, b = 1 Pa) wird

der Tropfen ungleichmäßig geteilt (Bild 62 b). In der Verzweigung mit dem höheren Gegendruck entsteht ein kleinerer Tropfen. Mit weiter steigendem Druck ($a = 40 \text{ Pa}$, $b = 1 \text{ Pa}$, Bild 62 c) dringt die disperse Phase zunächst ebenfalls in beide Kanäle ein. Im weiteren Verlauf wird die disperse Phase aus dem Kanal mit höherem Druck herausgezogen und der Tropfen bewegt sich ungeteilt in die Abzweigung mit dem niedrigeren Gegendruck.

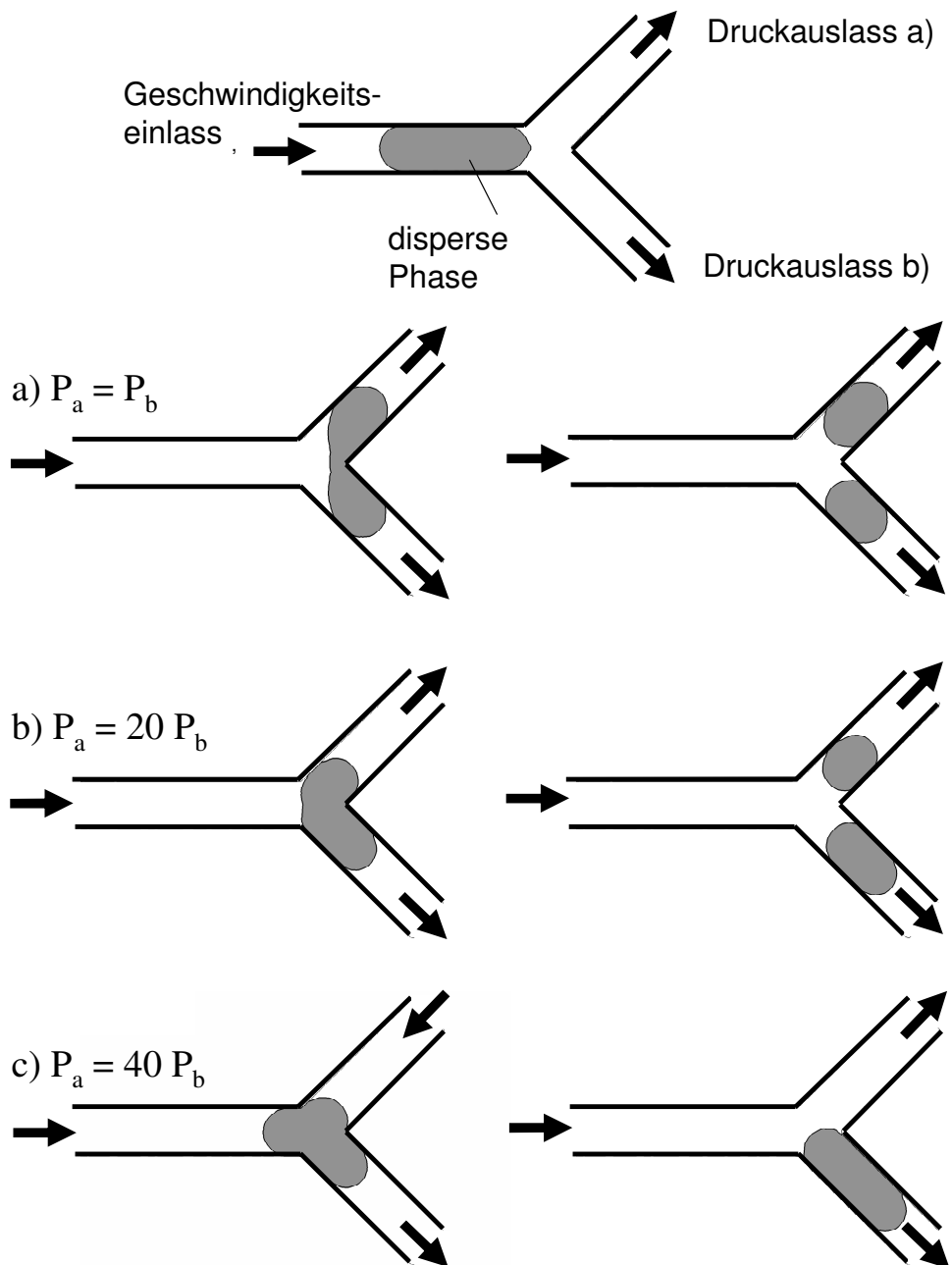


Bild 62: Tropfenaufbruch an Verzweigungen abhängig vom Auslassdruckverhältnis

Dieses Verhalten ist unabhängig vom Winkel der Abzweigung. Untersuchungen an T-förmigen Verzweigungen lieferten die gleichen Ergebnisse (Bild 63). Es ergeben sich die gleichen Tropfenteilungen, bei zwei Abzweigungen mit je 90° Umlenkung und bei einer Umlenkung um 90° und einer graden Abzweigung. Hauptentscheidend ist das Druckverhältnis in den Verzweigungsarmen.

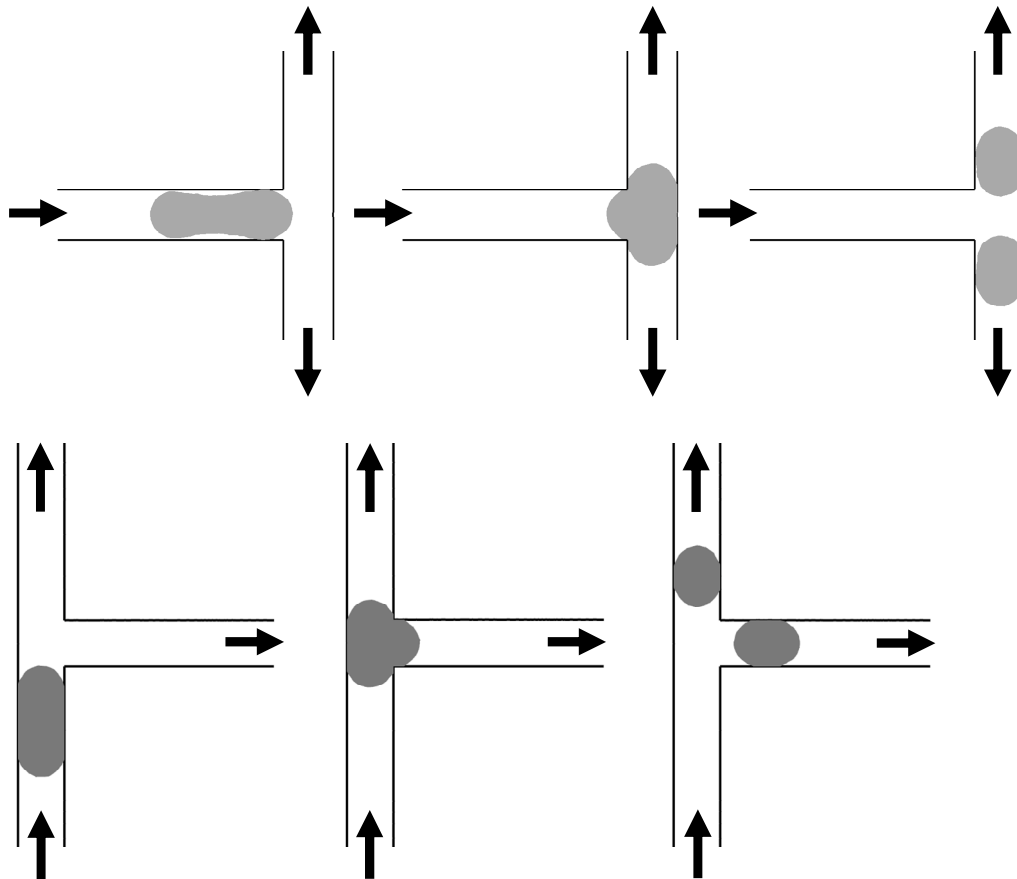


Bild 63: Tropfenaufbruch an T-Verzweigungen

Für lang gezogene Tropfen stellt die Verzweigung eine Störung dar. Auch wenn der lange Tropfen nur in einen Kanal fließt, kann er sich dabei zerteilen. Dazu kann aus dem anderen Kanal kontinuierliche Phase gezogen werden. Ist die Viskosität der dispersen Phase höher als die der kontinuierlichen Phase, erhöht sich der Gegendruck in dem bereits durchströmten Kanal. Dadurch wird eine Durchströmung des anderen Kanals wahrscheinlicher. Bei umgekehrtem Viskositätsverhältnis (beispielsweise Gasblasen in Flüssigkeit) wird ein erstmals durchströmter Kanal nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille günstiger für die weitere Durchströmung, weil hier die Gesamtviskosität und damit der Druckabfall geringer ist.

Bei ausreichendem Vordruck und passender Form der Verzweigung und entsprechender Strömung kann es zu Zerteilungen der voremulgierten Tropfen in der Struktur kommen. In der Regel hat einer der Verzweigungsarme einen niedrigeren Strömungswiderstand, womit dieser für den Transport des Tropfens energetisch günstiger ist. Sind die Verzweigungen größer als der Tropfen, wird dieser nicht geteilt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, Verzweigungen sind wichtig für die Zerteilung der Tropfen im Premix. Der vorwiegende Zerteilungsmechanismus ist die Zerteilung gelängter Tropfen. Die Verzweigungen begünstigen die Zerteilung, da kontinuierliche Phase eingezogen werden kann. Weiterhin ist zu beachten, dass ausreichend Zeit für eine Stabilisierung durch die Emulgatorbelegung zur Verfügung steht oder eine geometrische Trennung durch die Strömung der entstandenen Tropfen erfolgt. Andernfalls kann eine Rekoaleszenz der Fragmente erfolgen, wie sich an einer Blende mit mehreren Öffnungen zeigt.

In komplexen porösen Systemen sind die Verzweigungen nicht symmetrisch aufgebaut. In einer unsymmetrischen Konfiguration bietet ein Verzweigungsarm den geringeren Strömungswiderstand und wird daher voranging durchströmt. Durch weiter stromabwärts liegende Bedingungen kann sich dieses Verhalten allerdings wieder ändern.

Bedingung für Tropfenaufbruch an Verzweigungen

Damit ein Tropfen in einer Verzweigung aufbricht, statt ohne Zerteilung einen der Arme zu durchströmen, muss die Energie des Tropfens ausreichen, die Neubildung der Oberfläche zu ermöglichen. Dies bedeutet den zweifachen Laplace-Druck, der benötigt würde, um einen der Zweige zu durchströmen. Zusätzlich muss die kinetische Energie ausreichen, damit der Tropfen zerteilt und transportiert wird und nicht an der Verzweigung verharret. Wird vereinfachend die gleiche Viskosität für die disperse und die kontinuierliche Phase angenommen, ergibt sich folgende Bedingung für die Zerteilung des Tropfens an einer Verzweigung:

$$p_{\text{gesamt}} > p_{\text{Reibungsdruckverlust}} + 2 p_{\text{Laplace}} \quad (46)$$

Ist der Gesamtdruck höher als der aufzubringende Laplace-Druck und der Reibungsdruckverlust, kann der Tropfen an der Verzweigung geteilt werden.

4.2.5 Tropfenbildung bei paralleler Strömung

Die Tropfenbildung bei paralleler Anströmung entspricht dem Fall, wenn die disperse Phase durch eine Pore tritt und parallel von kontinuierlicher Phase umströmt wird. Der experimentelle Aufbau von Cramer et al. (2004) wird wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben numerisch modelliert und simuliert. In den Berechnungen wird das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten von kontinuierlicher und disperser Phase variiert und die entstehenden Tropfendurchmesser aufgezeichnet. Wie bei Cramer beschrieben, sind zwei verschiedene Zerfallsmechanismen erkennbar. Ist die kontinuierliche Phase wesentlich langsamer als die disperse Phase ($v_{\text{conti}} \ll v_{\text{disp}}$), bildet sich der Tropfen direkt am Auslass der Kapillare. Die Tropfengröße wird maßgeblich bestimmt von der Relativgeschwindigkeit, weitere Einflussfaktoren sind das Viskositätsverhältnis und die Grenzflächenspannung. Dieser Zerfallsmechanismus wird als Abtropfen oder „dripping mode“ bezeichnet.

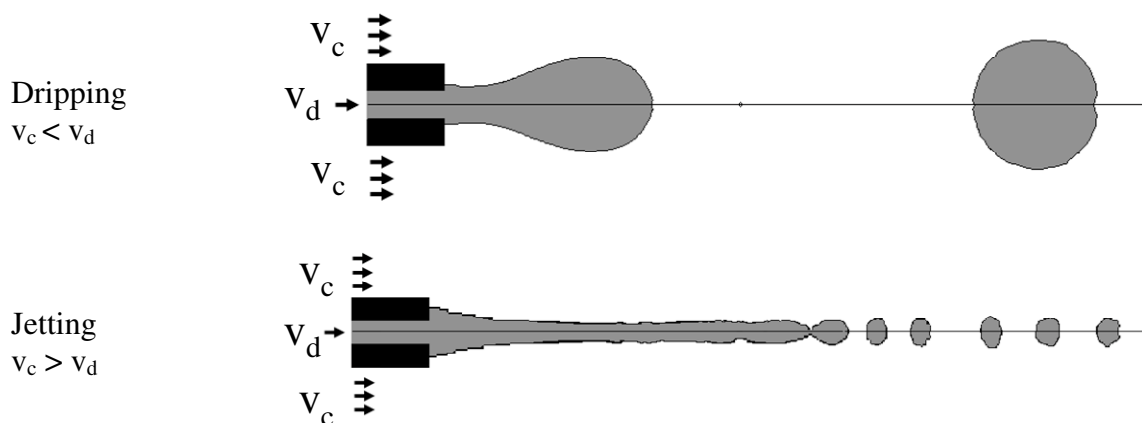


Bild 64: Ergebnisse einer parallelen Tropfenanströmung

Für geringe relative Geschwindigkeiten ($v_{\text{conti}} \approx v_{\text{disp}}$) oder höhere Geschwindigkeiten der dispersen Phase ($v_{\text{conti}} > v_{\text{disp}}$) bildet sich ein Flüssigkeitsstrahl aus. Durch Instabilitäten zerfällt der Strahl in Tropfen wie von Rayleigh (1879) beschrieben. Auf der Grenzfläche des Strahls bildet sich eine charakteristische Wellenform aus (abhängig von Grenzflächenspannung und Viskosität). Die Wellenbildung wird angeregt durch zufällige Störungen oder Vibrationen. Diese Störungen als Krümmungen der Grenzfläche bilden mit der Grenzflächenspannung Druckschwankungen. Werden diese Druckschwankungen nicht durch die Viskosität weggedämpft, verstärkt sich die Wellenamplitude, bis der Strahl in gleichmäßige Tropfen zerfällt. Dieser als Strahlzerfall oder „jetting“ bezeichnete

Zerfallsmechanismus wird maßgeblich durch die Oberflächenspannung und die auftretende Scherspannung bestimmt. Die beiden Ablösemechanismen sind für zwei Relativgeschwindigkeitsverhältnisse beispielhaft in Bild 64 dargestellt, die zugehörigen Stoffwerte zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9: Prozessparameter der Simulationen in Bild 63

	Dripping	Jetting
v_d [m/s]	0,53	0,53
v_c [m/s]	0,05	0,5
d_T [mm]	1	0,16
d_T/d_p	5	0,8
We	0,0297	0,808
Re	0,43	0,93
Ca	0,07	0,868

Die berechneten Tropfendurchmesser bei verschiedenen Verhältnissen der Strömungsgeschwindigkeiten der kontinuierlichen und der dispersen Phase werden in Bild 65 mit experimentellen Ergebnissen aus der Veröffentlichung von Cramer et al. (2004) verglichen.

Der Vergleich von Messwerten und Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung. Auch der Umschlag zwischen den „jetting“ und „dripping“ Moden wird wiedergegeben. Nur für sehr langsame Parallelgeschwindigkeiten unterschätzen die Modelldaten die Tropfengröße der Experimente. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Störungen durch numerische Ungenauigkeiten und Gittereffekte verursacht werden. Die Abweichung blieb allerdings auch bei einer Gitterverfeinerung bestehen.

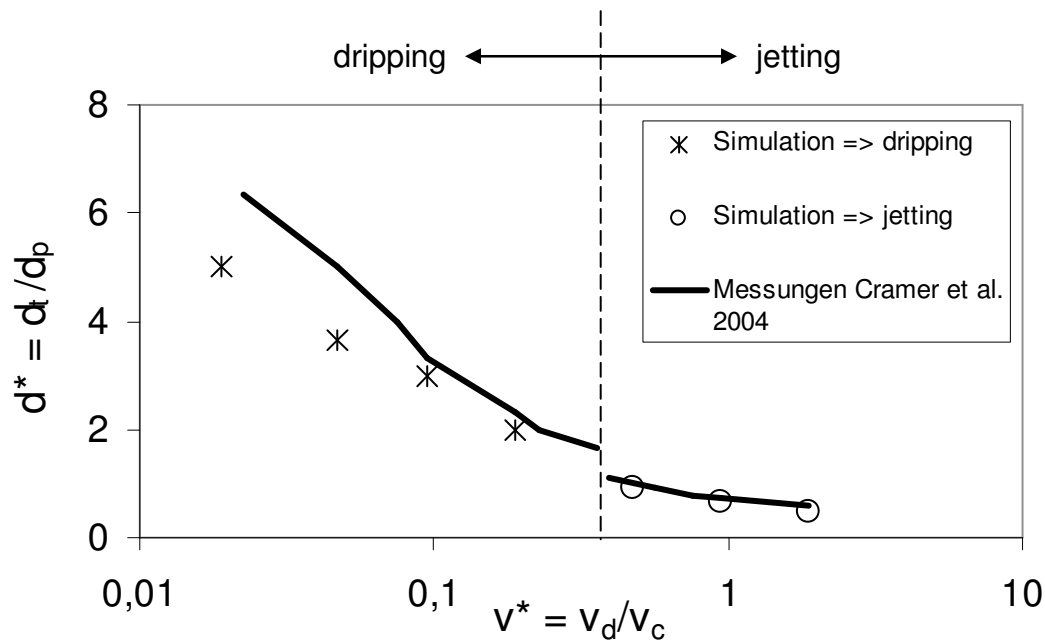


Bild 65: Bezogene Tropfengröße $d^* = d_T/d_p$ über die Anströmverhältnisse $v^* = v_d/v_c$ in Vergleich mit Cramer et al. (2004)

4.2.6 Austritt

Beim Austritt aus der Membran erweitern sich die gelängten Tropfen wieder zu einer sphärischen Form. Bei hohen Beladungen und dichten Porenauslässen kann es zu Tropfenkontakt und Koaleszenz kommen. Allerdings wird erwartet, dass die Tropfen schon während der Durchströmung stabilisiert wurden, da während der Durchströmung Emulgator in der umgebenden kontinuierlichen Phase vorhanden ist. Damit ist beim Premix-Emulgieren der Austritt aus der Membran für die Tropfengrößenverteilung nicht von Bedeutung. So ist die Tropfenbildung auch unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit am Membranauslass. Dies lies sich auch in den Experimenten zeigen.

4.2.7 Ergebnisse Diskussion und Fazit Premix-Emulgieren

Auf dem Weg durch eine komplexe poröse Struktur durchquert ein Premix-Tropfen eine Vielzahl an Poren und Durchlässen. Das Emulgierergebnis ist homogener, da es nicht allein von der Auslasspore (wie beim Querstrom-Emulgieren) abhängt, sondern von allen passierten Poren beeinflusst wird. Bei einer ausreichenden Membrandicke kann

angenommen werden, dass jeder Tropfen in etwa die gleichen Bedingungen auf dem Weg durch die Membran erfährt, auch wenn die einzelnen Parameter (z. B. Porengröße) einer gewissen Verteilung bzw. Streuung unterliegen. Ist beispielsweise der mittlere Porendurchmesser (Median) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, so sind 50 Prozent der Poren größer als $5 \mu\text{m}$. Mit zunehmender Anzahl an passierten Poren sinkt auch die Wahrscheinlichkeit, dass nur große Poren passiert werden, exponentiell:

$$\text{Wahrscheinlichkeit das alle } n \text{ Poren größer als } d_{50}: 0,5^n. \quad (47)$$

Werden auf dem Weg 10 Poren passiert, sinkt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass alle Poren größer als $5 \mu\text{m}$ sind, auf $0,5^{10} = 9,77 \cdot 10^{-4}$ also unterhalb eines Promilles.

Die Untersuchungen zeigen, dass einzelne Mechanismen nicht singulär wirksam sind, sondern dass die effektivste Zerkleinerung durch eine Kombination mehrere Effekte entsteht. Die wichtigsten Effekte sind dabei die Streckung der Tropfen, der Zerfall an Verzweigungen und die rasche Stabilisierung. Weiterhin bleibt festzuhalten, dass das Premix-Emulgieren ein dynamischer Prozess ist und sich nicht über quasistatische Kräftegleichgewichte erklären lässt. Allein die dynamischen Kräfte erlauben eine Zerteilung der Tropfen. Da die Tropfen in der Größenordnung der Porenöffnung und die Geschwindigkeiten gering sind, ist dieses Modell nicht mit dem Emulgieren an Hochdruckblenden zu vergleichen. Bei der Hochdruckemulgierung an Blenden oder Düsen ist der Blendendurchmesser wesentlich größer als die resultierenden Tropfen und die Durchströmung ist im Allgemeinen turbulent. Der Tropfenzerfall erfolgt dabei in den Dehnströmungen und im turbulenten Nachlauf durch Interaktion der Tropfen mit Wirbeln (Kolb 2001).

4.3 Koaleszenzmodellierung

4.3.1 Tropfen an Kapillarspitzen

Als Modell für eine binäre Tropfeninteraktion mit gehemmter Koaleszenz wird das in 3.1.4 beschriebene Modell in Anlehnungen an die Untersuchungen von Danner (2001) numerisch modelliert und simuliert. Bild 66 zeigt die anfängliche Verteilung der Phasenanteile für die kontinuierliche und die beiden dispersen Phasen. Hierbei bedeutet grau, dass der Phasenanteil $\alpha_i = 1$ ist und weiß einen Phasenanteil von $\alpha_i = 0$.

Bei erstmaligem Kontakt der Grenzflächen wird die Variable „Kontaktzeit“ initialisiert. Deren Wert wird solange sukzessive erhöht, bis der Kontakt abbricht oder die kritische Kontaktzeit erreicht ist. Dadurch kommt es bei kurzzeitigem Kontakt (beispielsweise Abgleiten) nicht zur Koaleszenz.

Die Bilder in der Sequenz 67 zeigen ein numerisches Ergebnis für gehemmte Koaleszenz. An zwei gegenüberliegenden Kapillaren werden Tropfen erzeugt (a). Für die Berechnung werden die beiden Tropfen zu unterschiedlichen numerischen Phasen mit den identischen physikalischen Eigenschaften. Die kontinuierliche Phase ist hier nicht dargestellt.

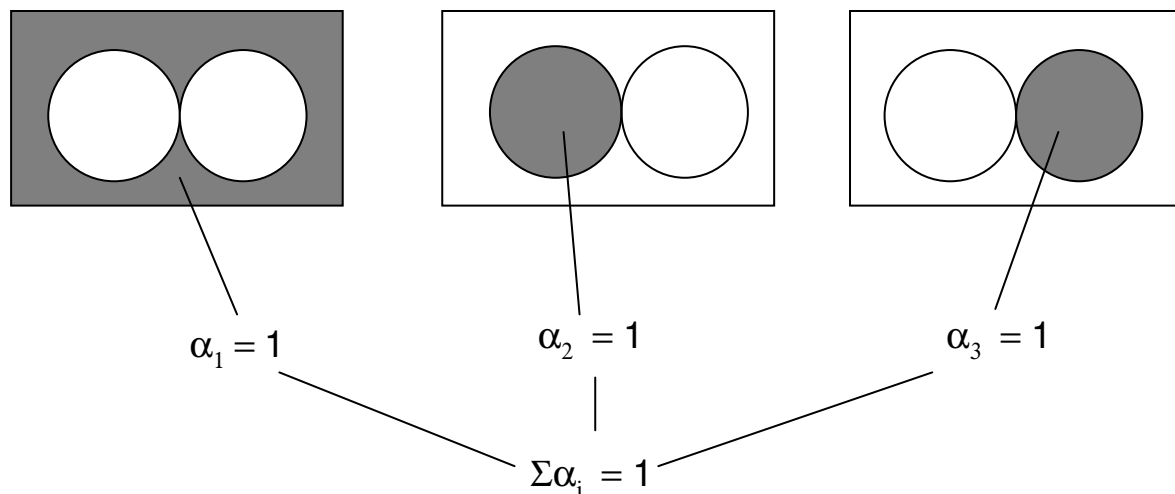


Bild 66: Phasenanteile

Die Oberflächenspannung und die Benetzung halten die Tropfen an der Kapillarspitze. Durch die Kapillare strömt disperse Phase nach, sodass die Tropfen anwachsen, bis sie sich in der Mitte berühren. Die Tropfen platten sich ab und bilden eine Kontaktfläche aus (b). An der Kontaktfläche bilden die Tropfen einen Benetzungswinkel entsprechend der Oberflächenspannungen (c). Nach einer bestimmten (hier zunächst willkürlich festgelegten) Kontaktzeit t^* koaleszieren die Tropfen (d). Dazu wird im Modell der Phasenanteil der zweiten dispersen Phase (dunkel) zu dem der ersten dispersen Phase (hell) hinzuaddiert und dann der für die zweite disperse Phase zu null gesetzt. Der Kontaktwinkel verschwindet und es bildet sich eine durchgängige Form (e) entsprechend der Oberflächenspannung und der haltenden Kapillaren. Die Experimente von Danner (2001) in Bild 67 zeigen ein entsprechendes Verhalten.

Bei einer Berechnung dieses Vorgangs mit dem herkömmlichen VOF-Modell würden die Tropfen zum Zeitpunkt des ersten Kontaktes bereits koaleszieren. Eine Berechnung mit einem Front-Tracking-Modell oder einem Mehrphasenmodell würde zu keiner Koaleszenz führen.

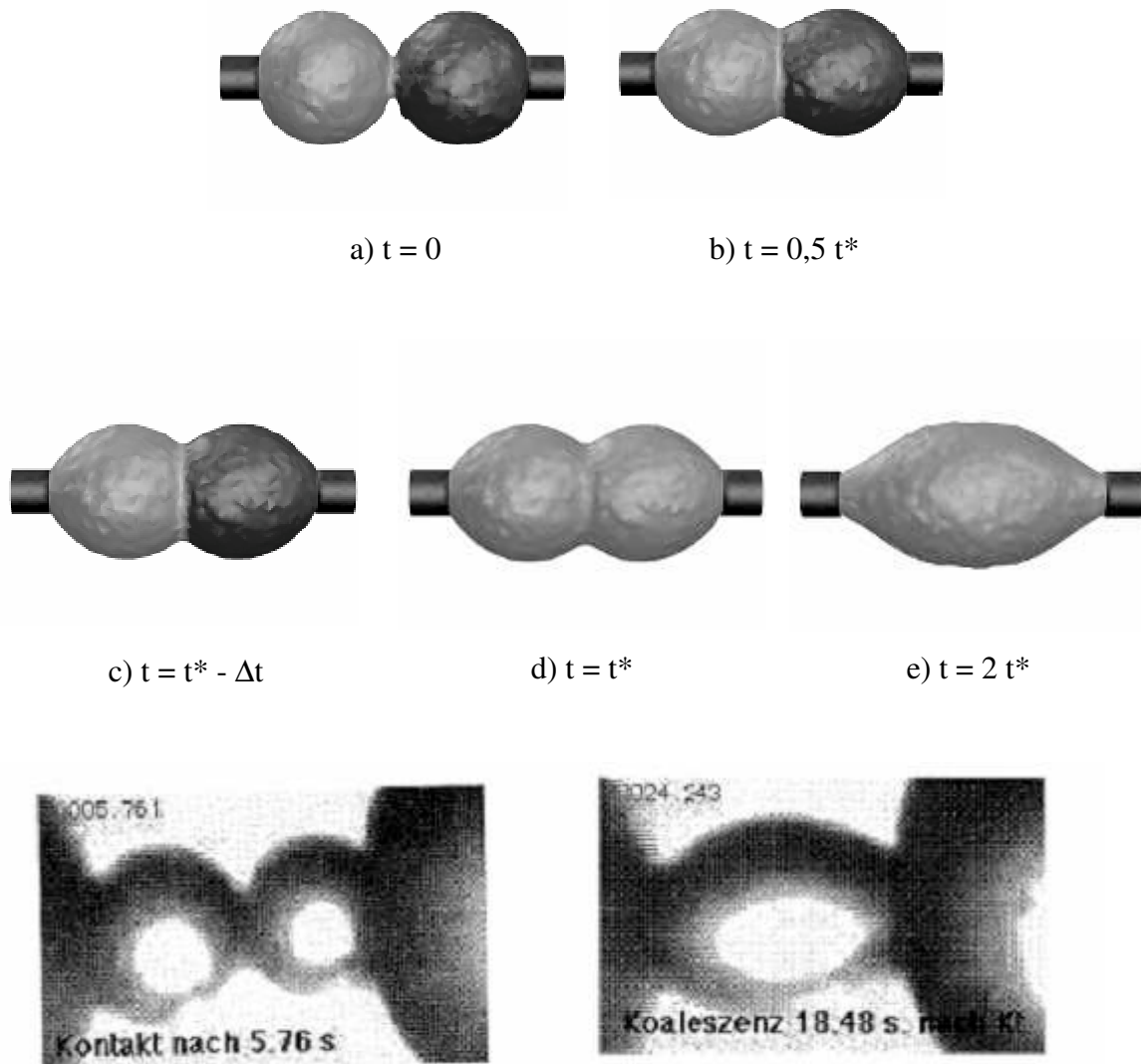


Bild 67: Koaleszenz zweier Tropfen an Kapillarspitzen, CFD-Berechnungen und experimentelle Ergebnisse nach Danner (2001)

Das entwickelte Modell führt nach einer definierten Kontaktzeit zur Koaleszenz. Der Kontakt wird über folgende Faktoren festgestellt:

- Aufeinanderstehen der Grenzflächengradienten der dispersen Phase,
- ausreichende Kontaktfläche,
- Druck in der Kontaktzone oberhalb eines kritischen Druckes.

Durch diese Abfragen wird verhindert, dass kurzzeitige Kontakte oder ein nahes Vorbeigleiten von Tropfen zur Koaleszenz führt.

4.3.2 Tropfen an nahen Poren

Beim Membranemulgieren spielt das Tropfenverhalten und die Tropfenkoaleszenz an nahe gelegenen Poren eine besondere Rolle. In der Sequenz (Bild 68) wurde das herkömmliche VOF Model angewandt, dieses repräsentiert ein völlig unstabiliertes System. Die Tropfen koaleszieren augenblicklich, sobald ein Kontakt besteht. Ein einzelner großer Tropfen wird geformt. Dieser Tropfen wird an den Poren geteilt und rekoalesziert wiederum direkt am Porenauslass.

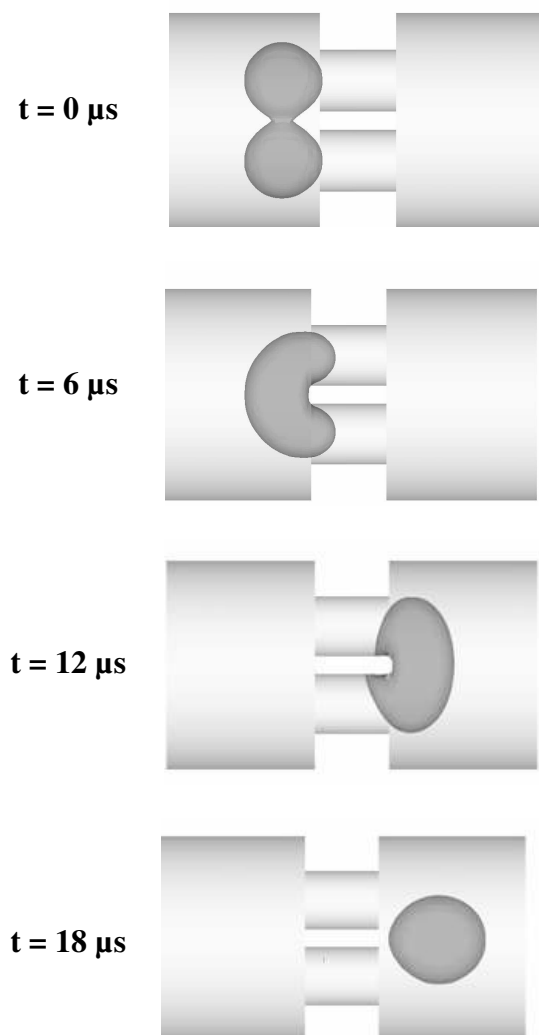


Bild 68: Unstabiliertes System mit sofortiger Koaleszenz

In der Sequenz in Bild 69 wird ein vollständiges stabilisiertes System berechnet. Die im Modell erforderliche Kontaktzeit für das Eintreten von Koaleszenz t_{crit} wird auf einen sehr

großen Wert gesetzt (größer als die Durchströmungsdauer der Tropfen). Beim Kontakt der Phasengrenzflächen kann keine Koaleszenz eintreten. Die Tropfen kommen vor der Verengung in Kontakt koaleszieren aber nicht. An den Poren werden die Tropfen durch die Hydrodynamik voneinander getrennt und kommen nach dem Porenauslass erneut in Kontakt, koaleszieren aber auch hier nicht.

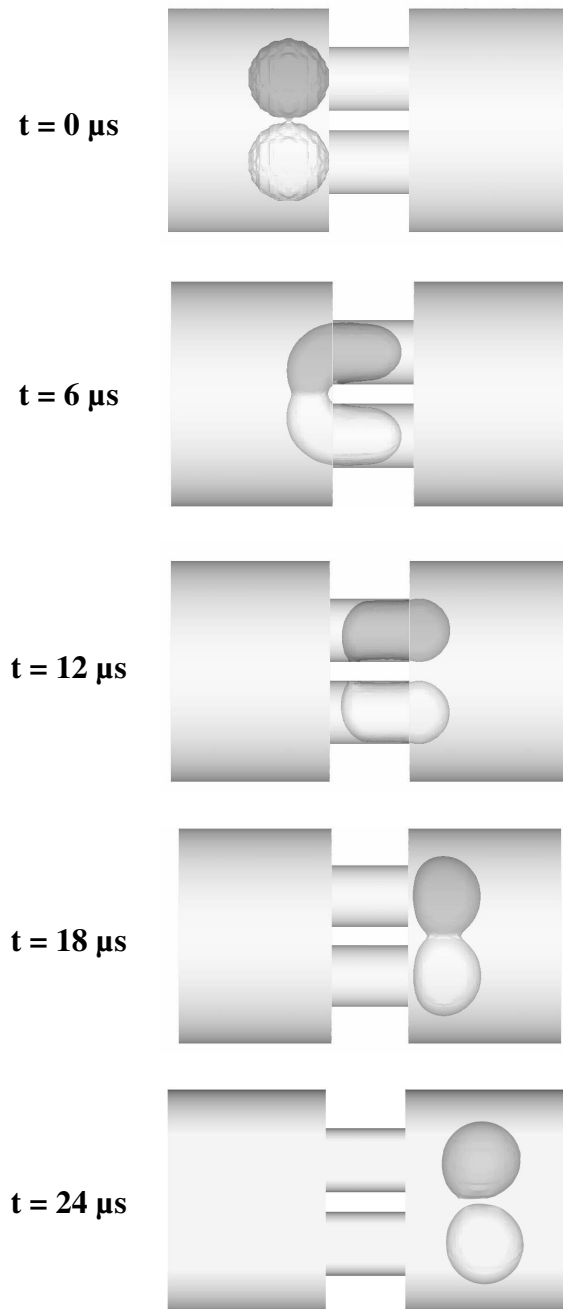


Bild 69: Stabilisiertes System, keine Koaleszenz

Die Sequenz in Bild 70 zeigt einen verzögerten Koaleszenzvorgang, wie sie in realen Systemen am ehesten auftritt. Vor den Poren kommen die Tropfen in Kontakt. Die Kontaktzeit und die Kontaktfläche reichen jedoch nicht aus, damit es zur Koaleszenz kommt. Daher trennen sich die Tropfen an den Poren ohne vorherige Koaleszenz. Beim erneuten Kontakt der Tropfen nach den Poren reichen die Kontaktzeit und die Kontaktfläche aus, sodass es zur verzögerten Koaleszenz der Tropfen kommt.

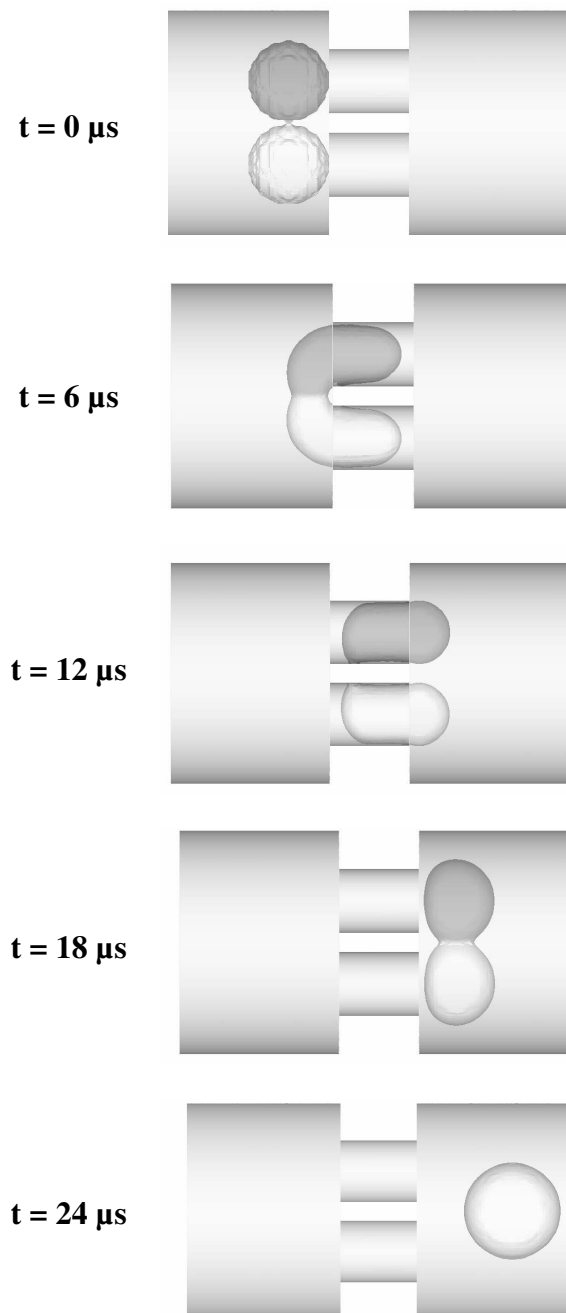


Bild 70: Teilstabilisiertes System mit verzögerter Koaleszenz

4.4 Experimentelle Untersuchungen zum Membranemulgieren

Ziel der Experimente ist es, grundlegende Einflussparameter des Membranemulgierens im Vergleich mit den Simulationsergebnissen zu bestimmen. Dazu werden Experimente zum Querstrom- und zum Premix-Membranemulgieren durchgeführt.

4.4.1 Ergebnisse Voremulsion (Premix)

Der erste Schritt für das Premix-Emulgieren ist das Herstellen der Voremulsion. Dabei muss sichergestellt werden, dass sich die Tropfengrößenverteilungen vor und nach dem Emulgieren deutlich unterscheiden, da sonst die Einflüsse nicht erkennbar wären.

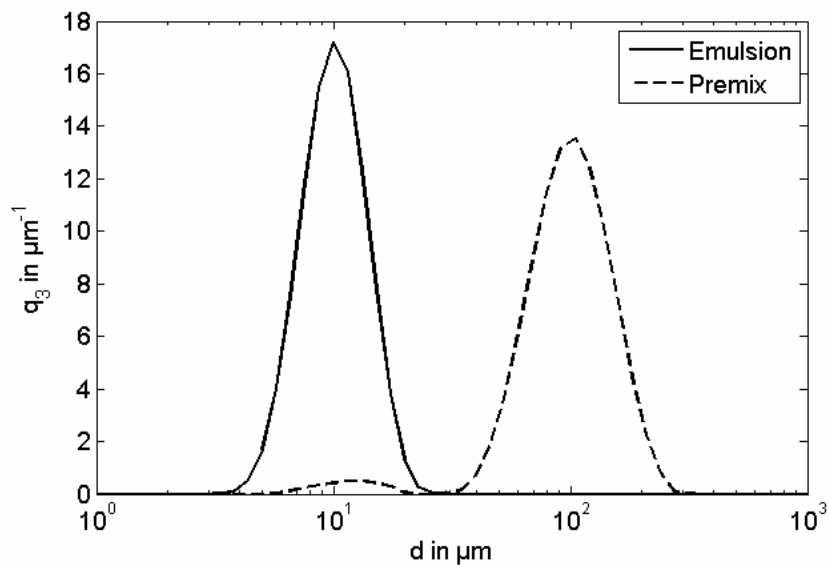


Bild 71: Volumetrische Dichteverteilung der Partikelgröße von Premix und Emulsion

Die Bilder 71 und 72 zeigen eine typische Tropfengrößenverteilung der Voremulsion und das Ergebnis nach dem Membranemulgieren im Vergleich in Form der Dichte- und Summenverteilungen. Die mittleren Tropfengrößen unterscheiden sich um eine Zehnerpotenz und damit deutlich.

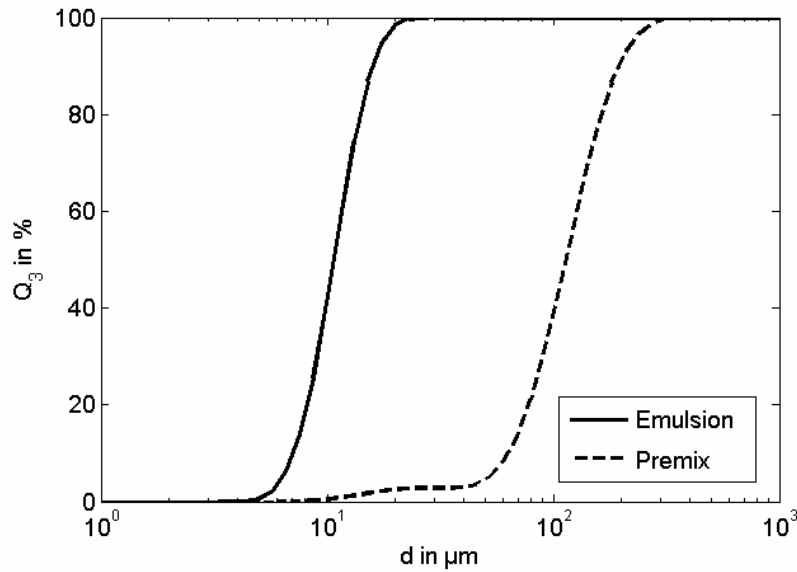


Bild 72: Summenverteilung der Partikelgröße von Premix und Emulsion

4.4.2 Porengröße

Der hier zunächst zu variierende Parameter ist die Porengröße. Hierfür haben andere Autoren wie z. B. Lepercq-Bost et al. (2008) und Suzuki et al. (1996) deutliche Einflüsse zeigen können. Die Porengröße der verwendeten Membranen unterliegt einer Verteilung, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, daher wird hier ein mittlerer Porendurchmesser zur Bestimmung verwendet. In der ersten Versuchsreihe wurden O/W-Emulsionen mit Glasmembranen der Porosität P3, P4 und P5 hergestellt. Die weiteren Prozessparameter (wie Emulgatorkonzentration der Emulsion, Drehzahl des Rührers) sowie der Dispersphasenanteil der Voremulsion wurden konstant gehalten (Tabelle 10).

Tabelle 10: Prozessparameter:

Dispersphasenanteil der Voremulsion	50 %
Emulgatorkonzentration	1 vol% PS80
Vordruck	400 und 500 kPa
Drehzahl des Rührers	750 U/min
Porengröße	P3, P4, P5

Bild 73 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Tropfengröße von der Porengröße für alle ausgewerteten Versuche. Dabei sind die Medianwerte der gemessenen Verteilungen $d_{50,3}$ über den Medianwerten der Porengrößenverteilung der Membran aufgetragen, entsprechend die Werte für $d_{10,3}$ und $d_{90,3}$. Die Werte für $d_{90,3}$ streuen am stärksten, während die d_{10} Werte am dichtesten zusammenliegen. Daraus lässt sich erkennen, dass die variierten Einflussparameter am ehesten die Breite der Verteilung verändern, während der minimale Durchmesser relativ fix bleibt.

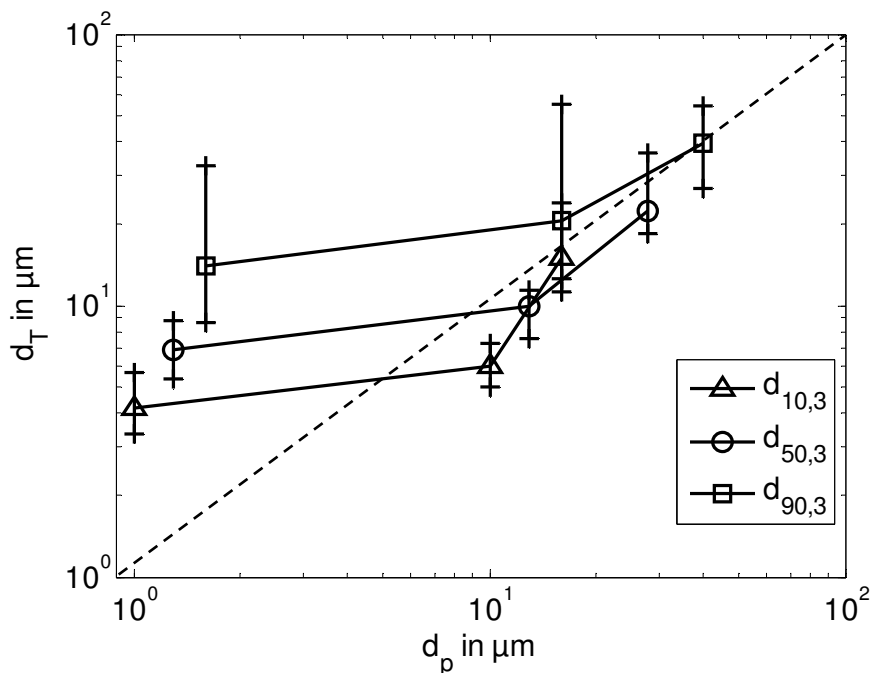


Bild 73: Tropfengröße in Abhängigkeit von der Porengröße

Bild 74 zeigt die Tropfengröße $d_{3,2}$ (Sauterdurchmesser) in Abhängigkeit von der mittleren Porengröße. Das Verhältnis von Porengröße zu Tropfengröße ist nicht gleichmäßig, wie auch in Bild 75 zu sehen.

Das nichtlineare Verhalten des Verhältnisses von Tropfendurchmesser zu Porendurchmesser deutet auf unterschiedliche Tropfenbildungsmechanismen hin. Bei der höchsten Porengröße (P3) liegt der Tropfendurchmesser etwas oberhalb der minimalen Porengröße. Dies deutet auf folgenden Mechanismus: Die Tropfengröße wird von der kleinsten Porengröße bestimmt. Dabei deformieren sich die Tropfen leicht, sodass die mittlere Tropfengröße wenig oberhalb der minimalen Porengröße liegt. Es ist keine starke Deformation nötig, da die Poren relativ groß sind.

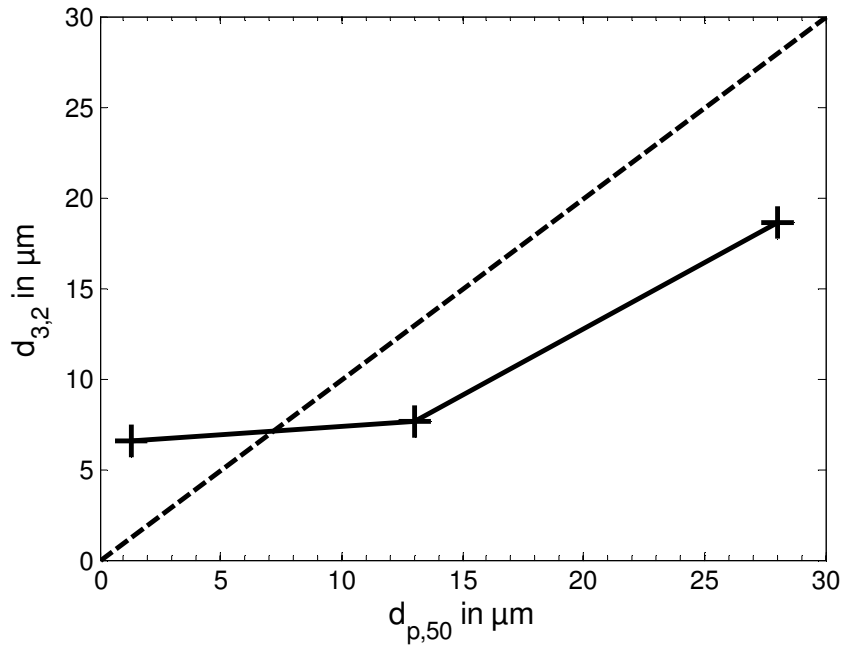


Bild 74: Abhängigkeit des Sauter-Durchmessers $d_{3,2}$ von der mittleren Porengröße $d_{p,50}$ bei 5 bar Druck und 50 % Dispersphasenanteil

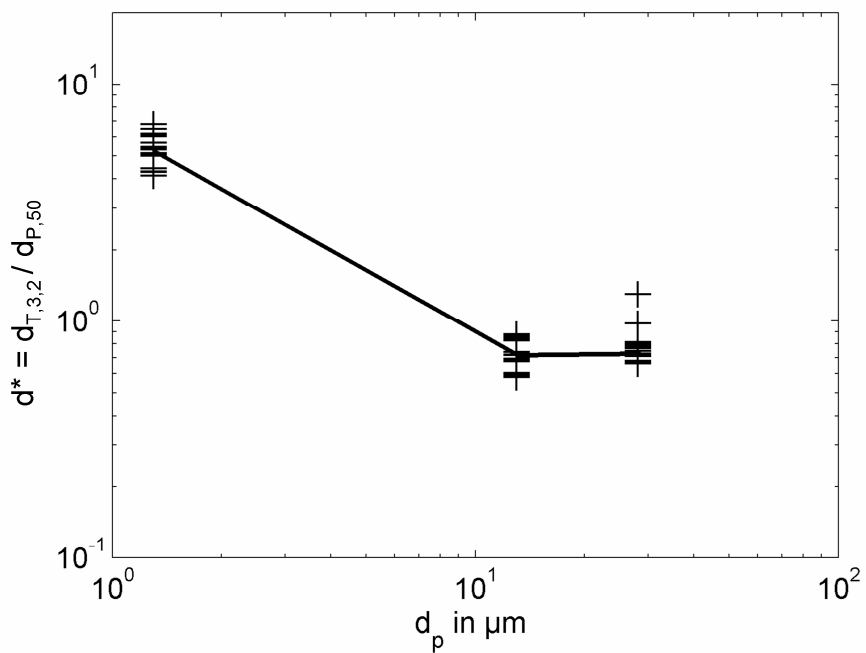


Bild 75: Abhängigkeit des dimensionslosen Tropfendurchmessers von der mittleren Porengröße bei 5 bar Druck und 50 % Dispersphasenanteil

Das Emulgieren mit Membranen der Porenklasse P4 liefert einen mittleren Tropfenradius $d_{50,3}$ unterhalb des minimalen Porenradius. Das bedeutet, die Tropfengröße wird nicht

allein vom minimalen Porendurchmesser bestimmt, zusätzlich wird der Einfluss der Porenform deutlich. Wie in den REM-Aufnahmen der Struktur (Kapitel 3.2.2) zu sehen, sind die Poren nicht kreisrund, sondern stark deformiert. Der Tropfen muss, um den Poren zu folgen, stark deformiert werden, was zu zusätzlicher Zerteilung führen kann. Die Hydrodynamik der Durchströmung bestimmt somit zusätzlich die Zerteilung.

Für die kleinsten Porengrößenklasse P5 liefern die Experimente Tropfengrößen oberhalb der maximalen Porengröße. Das bedeutet, die Tropfen müssen stark deformiert werden, allerdings hier ohne dass es zur Zerteilung kommt (siehe Kapitel 4.2.3). Erklären lässt sich dieses Verhalten über den gestiegenen Einfluss der Oberflächenspannungskraft im Verhältnis zu den zerteilenden Kräften. Die Oberflächenspannungskraft ist proportional zu $1/r$ und steigt dadurch mit kleiner werdendem Radius exponentiell an. Zusätzlich kann hier Koaleszenz aufgetreten sein. Durch die kleinen Strukturen ist die Zeit bis zum nächsten Zusammentreffen der neu gebildeten Tropfen kurz. Möglicherweise reicht diese Zeit nicht zur vollständigen Stabilisierung der Tropfen aus.

Vladislavljovic et al. (2002) zeigen beim Emulgieren mit dem gleichen Stoffsystem und SPG-Membranen, dass der Sauter-Durchmesser im Mittel dem 3,2 bis 3,5-fachen der mittleren Porengröße der Membran entspricht. Der gemessene Sauter-Durchmesser aus den eigenen Experimenten ist im Vergleich zu den Ergebnissen von Vladislavljovic geringer. Der Grund für das kleinere Verhältnis von Sauter-Durchmesser zu Porendurchmesser im Vergleich zum Querstrom-Membranemulgieren kann folgendermaßen erklärt werden: Beim Premix-Verfahren entstehen die Tropfen ab dem Membraneintritt und nicht erst am Austritt. Dadurch werden die Tropfen während des Transports durch die Membran zerteilt und können mit Emulgatormolekülen stabilisiert werden. Die dispersen Tropfen neigen bei sehr geringen Porendurchmessern dazu am Auslass der Membran zu koaleszieren. Dadurch könnten die relativ hohen Werte des Sauter-Durchmessers im Bereich der Porengrößen von 1 bis 16 μm (P4 und P 5) zu erklären sein.

Die Kurve für 4 bar Druck (Bild 76) weist einen ähnlich flachen Anstieg auf wie die Kurve bei 5 bar. Die Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung sind im Durchschnitt etwas größer als bei einem Druck von 5 bar. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt die Druckabhängigkeit des Sauter-Durchmessers. Bei der Anwendung des Premix-Verfahrens

bewirkt ein höherer Druck einen größeren Flux. Nach den Untersuchungen von Vladislavjevic und Schubert (2002) führt ein Anstieg des Fluxes zu einem geringeren Sauter-Durchmesser.

4.4.3 Anströmung

Die Anströmung der Membranunterseite (Porenauslass) wurde sowohl hinsichtlich der Art (Magnetrührer, Rührerblatt, Rührscheibe Strömungskanal) als auch in der Geschwindigkeit ($v = 0 \dots 1 \text{ m/s}$) variiert. Für das Premix-Emulgieren ist hierbei kein Einfluss der Anströmgeschwindigkeit erkennbar. Selbst Versuche ganz ohne Anströmung liefern gleichmäßige Tropfengrößenverteilungen. Im Premix-Verfahren ist das Emulgierergebnis demnach maßgeblich unabhängig von der Anströmung. Der Grund dafür ist, dass die Tropfenzerteilung allein in der Membran erfolgt und nicht am Auslass.

4.4.4 Druck

Die Abhängigkeit der Tropfengrößenverteilung vom Differenzdruck ist im variierten Bereich gering (Bild 76). Die zugehörigen Dichteverteilungen zeigen die Bilder 77 und 78. Die Ergebnisse der Experimente decken sich mit den Berechnungen und der Theorie, die für eine Druckerhöhung hauptsächlich eine Erhöhung der Bildungsfrequenz, nicht aber der Tropfengröße vorhersagen.

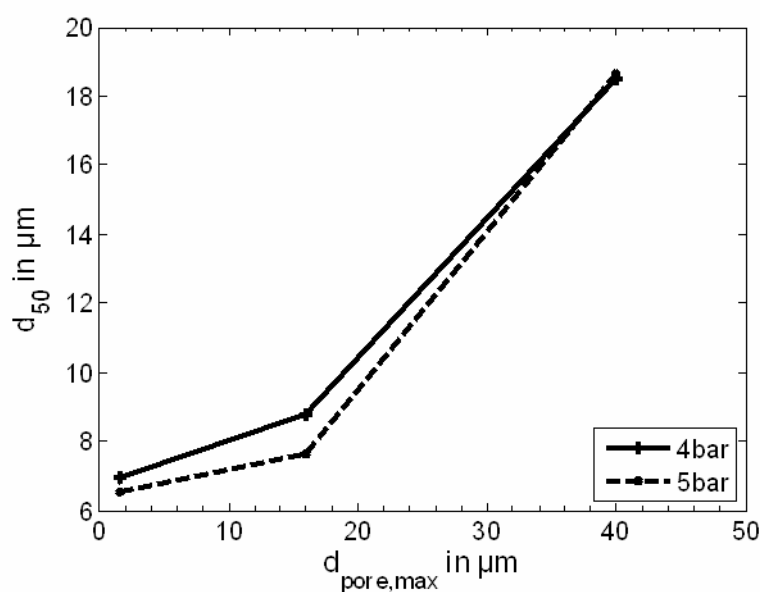


Bild 76: Abhängigkeit des $d_{50,3}$ von der Porengröße bei 4 und 5 bar Vordruck

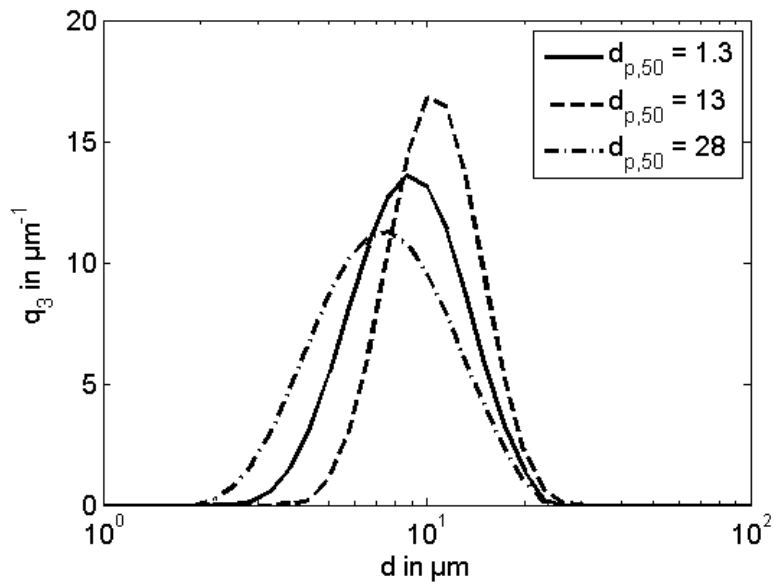


Bild 77: Volumendichteverteilungen in Abhängigkeit von der Porengröße bei 4 bar

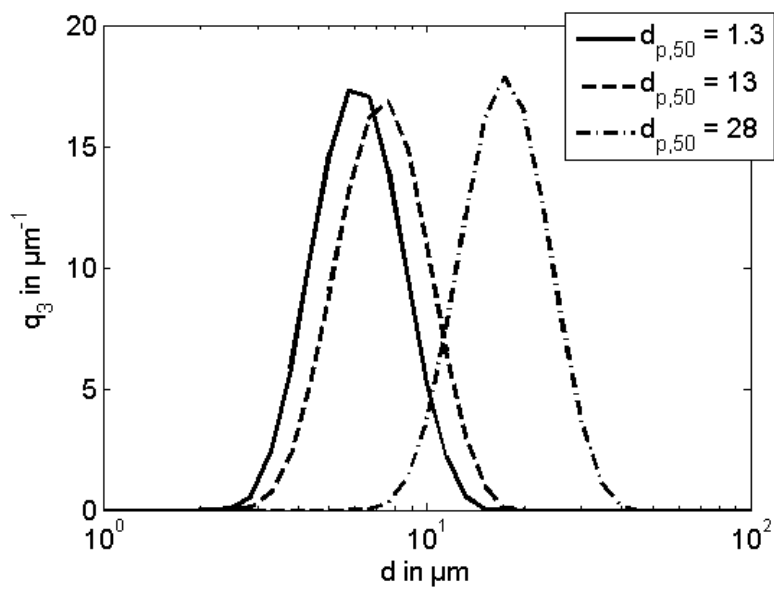


Bild 78: Volumendichteverteilungen in Abhängigkeit von der Porengröße bei 5 bar

In der Tabelle 11 werden die erzielten Tropfengrößen dieser Messreihe dargestellt. Für die einzelnen Tropfengrößenverteilungen der verschiedenen Membranen wurden die folgenden mittleren Sauter-Durchmesser $d_{3,2}$ bestimmt:

Tabelle 11: Tropfengrößenverteilungen beim Premix-Emulgieren

Membran	p = 400 kPa	p = 500 kPa
P3, 16 - 40µm	20,65 µm	19,40 µm
P4, 10 - 16 µm	9,97 µm	8,27 µm
P5, 1 - 1,6 µm	6,74 µm	6,50 µm

4.4.5 Emulgator

Die Konzentration und die Art des Emulgators werden variiert. Bild 79 zeigt den Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Tropfengrößenverteilung. Für Emulgatorkonzentration $c > 0,5$ Vol% zeigt sich nahezu kein Einfluss. Für die Konzentration von 0,25 Vol % ist erkennbar, dass die mittlere Verteilung geringfügig höher ist und besonders der $d_{10,3}$ erkennbar größer ist, während der $d_{90,3}$ in etwa gleich bleibt. Der Einfluss des Emulgatortyps auf das Emulgierergebnis ist in Bild 80 gezeigt. Die verschiedenen Emulgatoren unterscheiden sich in der erreichten Größenverteilung.

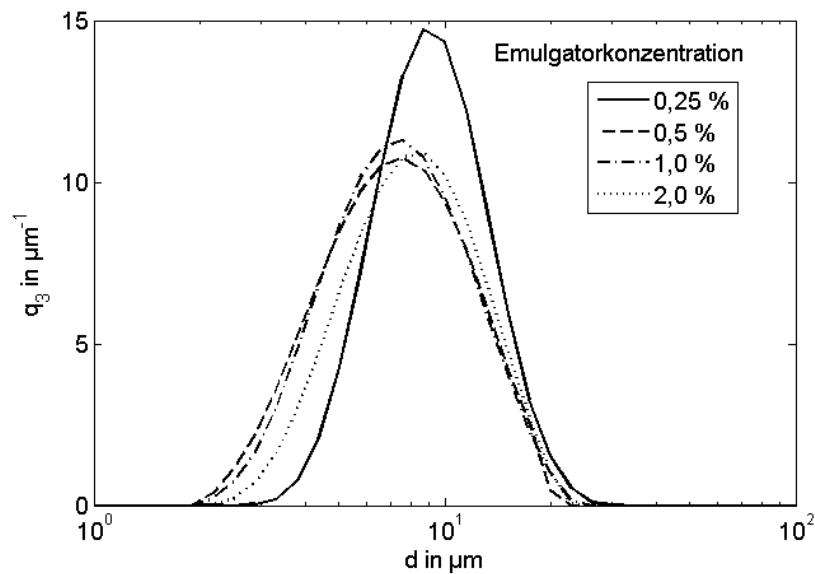


Bild 79: Einfluss der Emulgatorkonzentration für Tween 80 auf das Emulgierergebnis

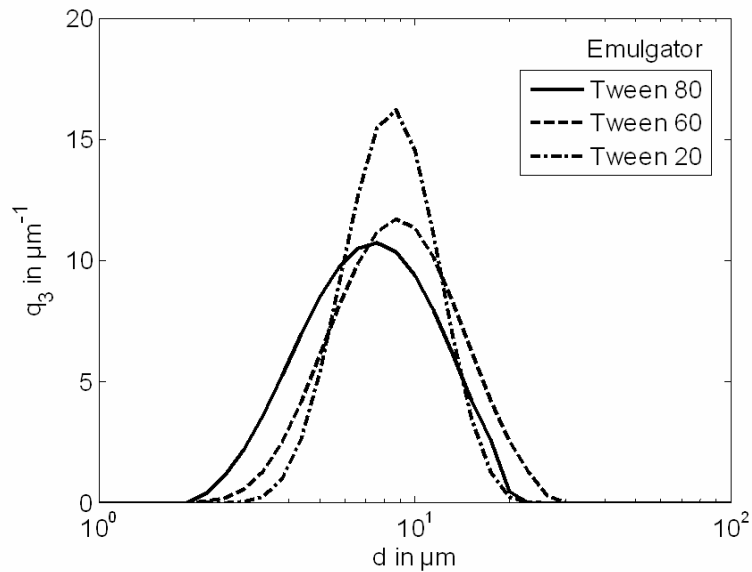


Bild 80: Einfluss des Emulgatortyps auf das Emulgierergebnis

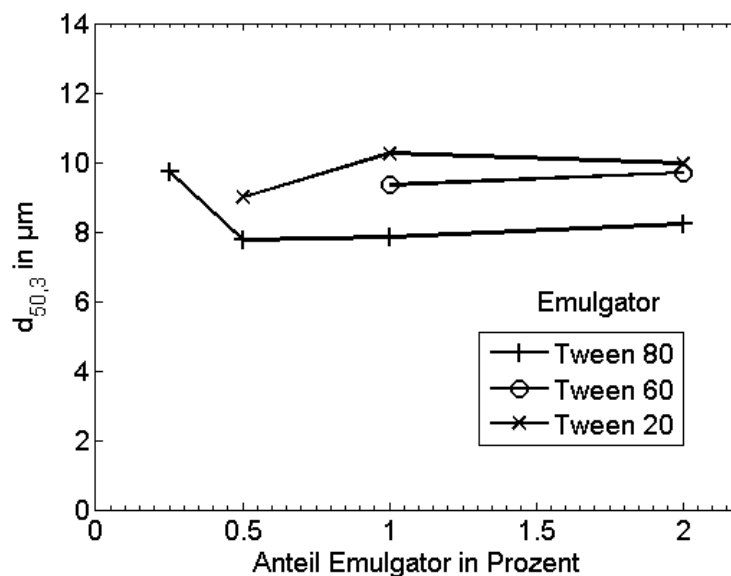


Bild 81: Einfluss von Emulgatorkonzentration und -typ auf die mittlere Tropfengröße

Den Einfluss von Emulgatorkonzentration und Emulgatortyp auf den mittleren Durchmesser zeigt Bild 81. Das System erreicht bei 0,5 % Emulgatorkonzentration eine Sättigung, ab der eine weitere Anreicherung mit Emulgator keinen Einfluss auf die Tropfengröße hat. Da die Konzentration selbst bei 0,25 % weit über dem CMC-Wert liegt (CMC: $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Wasser bei 25°C entspricht $1,7 \cdot 10^{-3}$ Vol-%, siehe Kapitel 3.2.2),

scheint hier eine Geschwindigkeitslimitierung erkennbar zu werden. Es steht noch ausreichend Emulgator zur Verfügung, um die Tropfen zu stabilisieren, allerdings gelangt der Emulgator besonders bei den kleinsten Tropfen nicht schnell genug an die Oberfläche um diese vor der Rekoaleszenz zu stabilisieren.

4.4.6 Zusammensetzung Voremulsion

Die Zusammensetzung der Voremulsion hat kaum Einfluss auf das Ergebnis, wie Bild 82 zeigt. Erst bei sehr hohen Konzentrationen an disperser Phase zeigt sich ein Einfluss. Dies bedeutet den Übergang zum direkten Emulgieren. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Vladislavljevic und Schubert (2002), die ebenfalls keinen Einfluss der Dispersphasenkonzentration auf das Emulgierergebnis feststellen konnten.

Der Grund für den geringen Einfluss der Zusammensetzung der Voremulsion auf das Emulgierergebnis ist darin begründet, dass sich die disperse Phase vor der Membran anreichert und dadurch kaum Unterschiede für die Durchströmung der Membran bestehen. Weiterhin erfolgt die Zerteilung in kleinere Tropfen unabhängig von der Gesamtzahl der Tropfen, solange ausreichend disperse Phase und Emulgator zur Verfügung stehen. In welchem Abstand der nächste Tropfen folgt, hat keinen Einfluss auf den Zerfallsprozess.

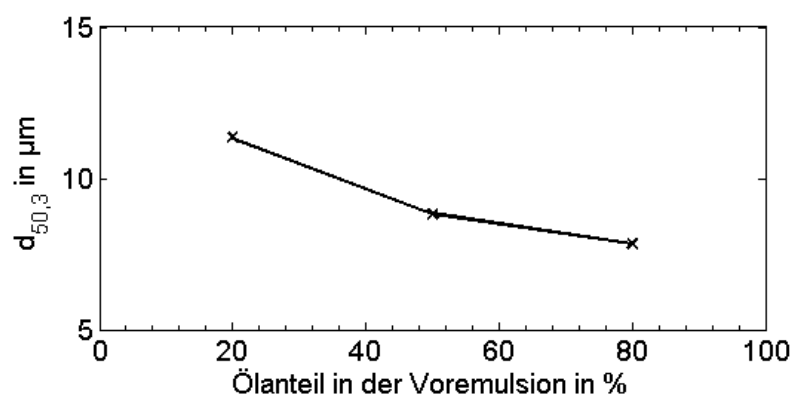


Bild 82: Einfluss des Ölanteils auf die Tropfengröße $d_{50,3}$

4.4.7 Mehrfachemulgieren

Ein mehrfacher Durchlauf durch die Membran ergibt keine wesentliche Veränderung in der Tropfengrößenverteilung, bereits beim ersten Durchgang wird die maximal erreichbare Homogenität und Zerteilung erreicht, während bei Vladisavljević et al. (2004), sich die Tropfengröße deutlich mit der Anzahl der Durchgänge ändert. Grund für das unterschiedliche Verhalten ist die wesentlich geringere Membrandicke bei Vladisavljević, da Membranröhren mit Wandstärken von 0,8 mm verwendet wurden, im Gegensatz zu Membrandicken von 4 mm in den hier beschriebenen Versuchen. Die Dicke der Membran entspricht der fünffachen Dicke von Vladisavljević et al. (2004), die nach fünfmaligem Durchgang keine weitere Verfeinerung feststellen konnten. Aus den Größenverhältnissen ($d_{\text{Membran}} = 4 \text{ mm}$ $d_{\text{p,max}} = 40 \text{ }\mu\text{m}$) lässt sich ableiten, dass bei einem Verhältnis von Porengröße zu Membrandicke $d_{\text{Membran}} / d_{\text{p,max}} > 100$ maximale Homogenität erreicht wird.

4.4.8 Langzeitstabilität

Die erzeugten Emulsionen zeigen eine hohe Stabilität über mehrere Wochen, ohne dass die Größenverteilung sich wesentlich ändert (Bild 83).

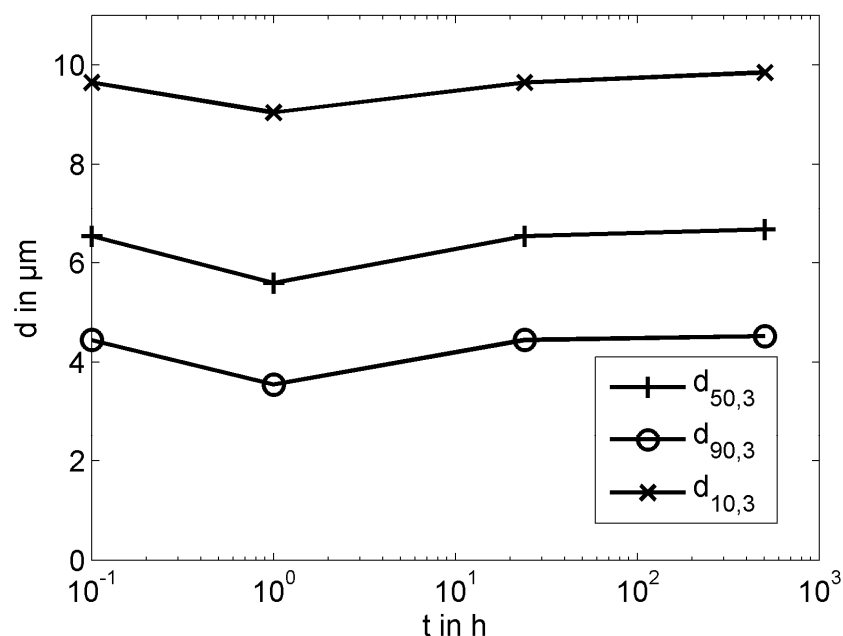


Bild 83: Zeitliche Änderung des mittleren Tropfendurchmessers

Erst nach längeren Standzeiten rahmen die Emulsionen auf, d. h. die Öltropfen sammeln sich im oberen Bereich. Dies führt aber nicht zur Koaleszenz, sondern lässt sich durch leichtes Schütteln aufheben, diese Instabilität ist also reversibel. Das Ergebnis entspricht dem von Suzuki et al. (1996), die nach 21 Tagen ein Aufrahmen, aber keine Änderung in der Tropfengrößenverteilung feststellen konnten.

4.4.9 Ergebnisse Querstrom-Membranemulgieren

Für die Experimente beim Querstromemulgieren wurden die Porengröße, die Emulgatorkonzentration und die Anströmung variiert. Die Anströmung wurde sowohl in ihrer Art (Magnetrührer, Rührerblatt, Rührscheibe Strömungskanal) als auch der Geschwindigkeit ($v = 0 \dots 1 \text{ m/s}$) variiert. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Emulgierprozess von Koaleszenzeffekten am Membranausgang überlagert wird. Selbst bei hoher Anströmung ließen sich nur Tropfengrößenverteilungen erreichen, die wesentlich größer als die Porendurchmesser waren.

Der Vergleich der erreichbaren Tropfengröße aus dem Querstrom-Emulgieren mit der durch Rühren hergestellten Voremulsion zeigt, dass die Tropfengrößenverteilungen gut durch die eingebrachte Scherströmung erzeugt werden konnten. Ein Einfluss der Membranstruktur (soweit überhaupt vorhanden) ist nicht erkennbar. Daraus folgt, dass die verwendete Membran für das Querstrom-Emulgieren ungeeignet ist. Daher werden zur vergleichenden Diskussion der Simulationsergebnisse Literaturdaten herangezogen.

Vladislavljevic und Schubert (2002), haben in ihren Versuchen einen Druck verwendet, der nur knapp oberhalb des Laplace-Drucks für die Porengröße lag. Bei diesem geringen Druck sind nur ein Teil der möglichen Poren am Tropfenbildungsprozess beteiligt und die Koaleszenzwahrscheinlichkeit wird verringert. Der Laplace-Druck für die hier verwendeten Membranen ist als p_L in Tabelle 12 angegeben. Bei Versuchen mit Vordruck in der Größenordnung des Laplace-Drucks (0,01 ... 0.5 bar) lässt sich im verwendeten Versuchsaufbau keine Förderung von Fluid durch die Membran feststellen. Selbst nach langen Versuchsdauern bei diesen niedrigen Drücken war keine Tropfenbildung erkennbar.

Tabelle 12: Laplace-Drücke für $\sigma = 0.03 \text{ N/m}$

Membran	d_{\min} in μm	d_{\max} in μm	$p_{L,\min}$ in bar	$p_{L,\max}$ in bar
P3	16	40	0,01875	0,0075
P4	10	16	0,03	0,01875
P5	1	1,6	0,3	0,1875

4.4.10 Fazit

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse zeigt, dass der verwendete Aufbau für das Membranemulgieren mit Premix gut geeignet ist, für das Querstrom-Emulgieren trifft das nicht zu. Hier gibt es Probleme, die Anströmung so direkt anzubringen, dass die Ablösung gewährleistet ist, bevor Koaleszenz eintreten kann, bzw. den Druck so gering einzustellen, dass nur wenige Poren aktiv sind und so der Tropfenabstand groß genug ist.

5 Schlussfolgerungen

Aus den Ergebnissen der vorangegangenen experimentellen und numerischen Untersuchungen werden Gestaltungs- und Prozessparameter für das Membranemulgieren abgeleitet und miteinander in Beziehung gestellt.

5.1 Vergleich von Simulation und Experimenten

In den Simulationen konnte das Verhalten und die Bildung einzelner Tropfen beim Membranemulgieren reproduzierbar nachgebildet werden. Daraus ergeben sich für konstante Randbedingungen diskrete Tropfendurchmesser. In den Experimenten wurde eine Emulsion aus einer Vielzahl an Tropfen untersucht, das Ergebnis unterliegt einer Größenverteilung. Durch die unregelmäßige Struktur der verwendeten Membran sind die Porengrößen, die Porenform und damit die Strömungs- und Ablösebedingungen an jeder Stelle unterschiedlich. Für einzelne Parameter lässt sich die Simulation an experimentellen Daten aus eigenen Versuchen und Literaturdaten validieren. Die Übereinstimmungen zeigen, dass die numerische Simulation mit dem Volume of Fluid Ansatz (VOF) verlässliche Ergebnisse liefert.

Die numerische Nachbildung poröser Strukturen bedingt immer eine Vereinfachung der realen Verhältnisse. Beispiele sind unregelmäßige Porenstrukturen, die variablen Benetzungswinkel oder zeitlich veränderliche Oberflächenspannungen. Generell können mit Vereinfachungen auch die realen Situationen gut abgebildet werden. Besondere Probleme bilden Ablösungen aufgrund von Instabilitäten. In der Numerik entstehen Instabilitäten beispielsweise durch Rundungsfehler oder unzureichende Gitterauflösungen.

5.2 Membran- und Prozessgestaltung

Eine Optimierung des Membranemulgierens bzw. der Prozessbedingungen auf einen bestimmten Zweck erfordert eine bestimmte Gestaltung der Membranstruktur. So lässt sich der Prozess in Richtung maximaler Homogenität der Tropfengröße, auf minimale Tropfengrößen oder auf minimalen Druckverlust optimieren.

Optimierung für Homogenität

Für eine hohe Homogenität (enge Tropfengrößenverteilung) müssen beim Querstrom-Membranemulgieren die Porengröße und die Anströmbedingungen möglichst überall konstant sein. Für eine hohe Homogenität beim Premix-Membranemulgieren ist eine Größenverteilung zulässig, wenn die Membran ausreichend dick ist. Dann werden alle Tropfen ähnlich kleine Poren passieren müssen und den gleichen Strömungsbedingungen ausgesetzt sein. Alternativ kann für dünne Membranen die Homogenität durch mehrmaliges Durchströmen gesteigert werden. Die Versuche und Literaturdaten lassen den Rückschluss zu, dass eine Membrandicke, die das Hundertfache der Porengröße beträgt, für die Homogenität ausreicht. Weitere Dickensteigerungen oder ein wiederholter Durchlauf steigert die Homogenität nicht weiter.

Kleine Tropfen

Die minimal erreichbare Tropfengröße ist in erster Linie durch die Größe der Poren bzw. Kanäle bestimmt. Weitere Faktoren sind ein möglichst hoher Kontaktwinkel (schlechte Benetzung der Membranoberfläche) und scharfkantige Poren, um eine gute Ablösung zu gewährleisten. Beim Querstromemulgieren ist zudem die Anströmgeschwindigkeit bedeutend. Ein erhöhter Vordruck verringert die Tropfengröße beim Premix-Emulgieren kaum. Beim Querstromemulgieren wirkt sich ein erhöhter Druck sogar negativ aus, wenn durch eine erhöhte Aktivierung von Poren die Koaleszenzwahrscheinlichkeit steigt.

Geringer Druckverlust, hoher Durchsatz

Die Betriebskosten beim Membranemulgieren werden durch zwei gegenläufige Faktoren bestimmt, den Durchsatz und den Druckverlust. Der Druckverlust lässt sich durch eine möglichst geringe Membrandicke und möglichst große Poren erreichen. Dem entgegen steht die Homogenität, das Ziel kleiner Tropfen und die mechanische Stabilität der Membran. Die mechanische Stabilität kann beispielsweise durch eine großporige Stützschiicht verbessert werden, ohne den Druckverlust wesentlich zu erhöhen.

Der Durchsatz beim Querstrom-Membranemulgieren lässt sich nur in geringen Grenzen variieren, wenn die zu erreichende Größenverteilung vorgegeben ist. Beim Premix-

Emulgieren lässt sich der Durchsatz durch Erhöhen des Druckes steigern. Die erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten erhöhen allerdings auch den Druckverlust.

Prozesse für das Premix-Emulgieren lassen sich durch Vergrößern der Membranfläche aufskalieren. Die einfachste und üblichste Art einen Modellversuch für das Querstrom-Emulgieren auf industriellen Maßstab auszuweiten ist das Up-Numbering, also das Erweitern um eine Anzahl gleichartiger Aufbauten (Parallelschaltung). Eine Vergrößerung der Membranfläche ist meist nicht so einfach, da sich dadurch die Strömungsbedingungen an der Oberfläche ändern. Werden durchströmte Hohlzylindermembranen verwendet, lassen diese sich auch nicht beliebig verlängern, da im Inneren der Röhren der Druck über die Länge stark abfällt. In realen Anwendungen wird nicht nur auf einen Parameter optimiert. Das vorgestellte Modell bietet daher eine gute Möglichkeit die Kombination verschiedener Parameter vorab zu testen und so das Ergebnis abzuschätzen.

5.3 Einfluss der Prozessparameter

Druck

Der Druck beim Querstrom-Membranemulgieren lässt sich nur in engen Grenzen variieren. Die untere Grenze stellt der Laplace-Druck dar, der nötig ist, um Tropfen mit dem Porendurchmesser zu bilden. Zusätzlich muss der Druckwiderstand im Porensystem überwunden werden. Die Obergrenze stellt der Übergang zum Strahldispersieren dar, bei dem die Tropfen nicht mehr an den Poren, sondern durch Strahlzerfall entstehen. Über den Druck lässt sich innerhalb dieser Grenzen der Volumenstrom bzw. die Tropfenbildungsrate regulieren.

Für das Premix-Emulgieren ist der Druck entscheidend für den Transport der Tropfen. Der Druck muss nach Abzug des Strömungsdruckverlustes ausreichen, um die kleinsten Poren zu passieren (Laplace-Druck). Bei zu geringem Druck sammelt sich die disperse Phase vor der Membran ohne diese zu passieren bzw. bleibt im Membransystem stecken. Mit einer weiteren Druckerhöhung kann der Durchsatz gesteigert werden. Bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten reicht die Zeit für den Tropfenzerfall nicht aus, die Tropfen werden gelängt, zerfallen aber nicht in den Expansionszonen, da die Verweilzeit hier nicht ausreicht um die Instabilität auf der Oberfläche zu erzeugen.

Anströmung

Beim Premix-Emulgieren ist das Ergebnis von der Anströmung unabhängig, wohingegen beim Querstromemulgieren die Anströmung der entscheidende Parameter für die Tropfenbildung ist. Ohne Anströmung würden die Tropfen wachsen, bis sie durch die Schwerkraft oder Instabilitäten abgelöst werden. Bei kleinen Porendurchmessern und geringen Dichtedifferenzen beträgt die Ablösegröße durch die Schwerkraft ein Vielfaches der Porengröße. Daher kann es leicht zur Koaleszenz von Tropfen an nahe gelegenen Poren kommen. Die Obergrenze der Anströmgeschwindigkeit ist erreicht, wenn die Tropfengröße in der Größenordnung der Poren ist. Kleinere Tropfen lassen sich nicht erreichen, da sich zunächst ein Hals ausbilden muss, damit die Tropfen definiert ablösen. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird das zu dispergierende Fluid in der Scherströmung zerteilt. Hierbei ist nicht mehr die Membranstruktur entscheidend.

Zusammensetzung der Voremulsion

Die Zusammensetzung der Voremulsion hat in weiten Grenzen keinen Einfluss auf das Emulgierergebnis. Da sich die disperse Phase unvermeidlich am Membraneintritt anreichert, kann der Dispersphasenanteil bis zu 80 % betragen, ohne dass die Tropfengröße am Auslass sich ändert. Für die Tropfenseparation innerhalb der Struktur sind nur geringe Mengen der kontinuierlichen Phase nötig. Eine minimale Dispersphasenkonzentration besteht nicht, da die Tropfen unabhängig voneinander gebildet werden.

Emulgator

Für die Emulgatorkonzentration hat sich in den Experimenten ein notwendiges Minimum von 0,5 Vol-% herausgestellt. Oberhalb dieser Konzentration lässt sich keine weitere Tropfenverfeinerung feststellen. Unterhalb dieser Konzentration waren größerer Tropfengrößenverteilungen erkennbar. Da diese Konzentration ebenfalls weit oberhalb des CMC-Werts liegt ist zu vermuten, dass hier eine Zeitabhängigkeit sichtbar wird. Der Emulgator steht weiterhin in ausreichenden Mengen zur Verfügung. Allerdings sind die mittleren Diffusionswege und die damit verbundene Dauer bis zur Absorption an der Grenzfläche und deren Stabilisierung länger.

6 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss der Mikrofluidik beim Membranemulgieren mit den Methoden der numerischen Strömungssimulation zu bestimmen. Umfangreiche numerische Simulationsrechnungen mit einem breiten Parameterfeld für Druck, Anströmgeschwindigkeit und Porendurchmesser ermöglichen es, allgemeine dimensionslose Kennzahlbereiche für das erfolgreiche Membranemulgieren anzugeben. Die relevanten dimensionslosen Kennzahlen Kapillarzahl Ca und Weberzahl We werden in den numerischen Untersuchungen über mehrere Zehnerpotenzen variiert. Dadurch können sowohl die Einflüsse der variierten Parameter als auch die Grenzen der Strömungsbeeinflussung umfassend dargestellt werden.

Für das Direkt-Emulgieren unter Queranströmung sind die entscheidenden Parameter:

- Größe, Form und Anordnung der Porenauslässe,
- Vordruck der dispersen Phase,
- Anströmung der kontinuierlichen Phase.

Ebenfalls bedeutsam sind das Benetzungsverhalten der Oberfläche und der Druck am Porenauslass. Die Porenstruktur kann möglichst dünn sein, um den Druckverlust gering zu halten. Bei festgelegten Geometrie- und Stoffdaten lassen sich die Tropfengröße, die Tropfenbildungsfrequenz und der Volumenstrom der dispersen Phase durch die Anströmung und den Vordruck steuern.

Die Grenzen der Beeinflussung beim Querstromemulgieren sind im Wesentlichen:

- Übergang zum Jetting bei starker Anströmung und hohem Vordruck,
- Tropfenwachstum ohne Ablösung durch zu geringe Anströmung,
- Versiegen des Dispersphasenstroms durch geringen Vordruck bei zu starker Anströmung,
- Koaleszenz an naheliegenden Poren durch Kontakt vor vollständiger Stabilisierung.

Mit den hier untersuchten Einflussfaktoren und Begrenzungen ist eine erste Abschätzung der erreichbaren Tropfengröße für viele technische Anwendungen möglich. Mit dem entwickelten Modell steht zudem ein Werkzeug zur Verfügung, um individuelle

Parameterstudien einzelner Einflussgrößen beim Membran-Emulgieren ohne großen apparativen Aufwand vorab durchzuführen.

Für das Premix-Emulgieren konnten aus den detaillierten numerischen Strömungssimulationen erstmals allgemeine Aussagen zu den wirkenden Zerteilungsmechanismen im Inneren einer Membran abgeleitet werden. Für das Emulgieren aus einer Voremulsion sind die entscheidenden Tropfenbildungsmechanismen das Längen und Zerteilen durch eine Scherströmung und der Aufbruch bedingt durch die Oberflächenspannung. Der wichtigste Einflussparameter ist der Porendurchmesser und das Benetzungsverhalten der Struktur. Für die Homogenität ist eine bestimmte Membrandicke entscheidend. Die Durchströmungsgeschwindigkeit und die Anströmung am Porenauslass sowie die Zusammensetzung der Voremulsion haben kaum Einfluss auf das Emulgierergebnis. Da die Tropfenformung in der Struktur erfolgt, ist eine bestimmte Membrandicke nötig, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Die notwendige Membrandicke für eine homogene Tropfenverteilung ist neben der Porengröße besonders von der Größenverteilung der Poren abhängig.

Bei der numerischen Beschreibung von Dispergier- und Koaleszenz-Prozessen tritt stets das Problem auf, die eintretende topologische Änderung der Phasengrenze zu berücksichtigen. Mit dem hier entwickelten Modell ist es möglich, die in realen Prozessen auftretende verzögerte Koaleszenz mit vorher bestimmten Parametern physikalisch plausibel und numerisch richtig wiederzugeben.

Eine Erweiterung der Anwendung des entwickelten Koaleszenzmodells für Vieltropfensysteme z.B. in Emulsionen, aber auch in anderen Dispersphasenprozessen ist möglich und konnte hier aufgezeigt werden. Die hier abgeleiteten Modelle bilden eine Basis für zukünftige Simulationsrechnungen komplexer verfahrenstechnischer Prozesse mit dispersen mehrphasigen Strömungszuständen.

7 Literatur

Abrahamse, A. J.; Padt, A. van der; Boom, R. M.; Heij, W. B. C. de: Fluid Mechanics and Transport Phenomena - Process Fundamentals of Membrane Emulsification: Simulation with CFD. AIChE journal, Vol. 47 (2001), No. 6, S. 1285.

Abrahamse, A. J.; van Lierop, R.; van der Sman, R. G. M.; van der Padt, A.; Boom, R. M.: Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification. Journal of Membrane Science, Vol. 204 (2002), No. 1-2, S. 125.

Ansys Inc.: Fluent 12 User Guide, Canonsburg Ansys Inc., 2009.

Bancroft, W. D.: The Theory of emulsification, V.J. Phys. Chem., Vol. 17 (1913) S.501.

Barkmann, C.: Herstellung von Polymerdispersionen mit Injektionstechniken, Dissertation, Universität Hamburg, 2009.

Becher, P.: Emulsions: Theory and practice, Huntington, Krieger, 1977.

Behrend, O.: Mechanisches Emulgieren mit Ultraschall, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.

Bibette, J.; Leal Calderon, F.; Poulin, P.: Emulsions: basic principles. Reports on Progress in Physics, Vol. 62 (1999), No.6, S. 969.

Brackbill, J. U.; Kothe, D. B.; Zemach, C.: A continuum method for modelling surface tension. Journal of Computational Physics, Vol. 100 (1992), No. 2, S. 335.

Charcosset, C.; Limayem, I.; Fessi, H.: The membrane emulsification process - a review. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol. 79 (2004), No. 3, S. 209.

Courant, R.; Friedrichs, K.; Lewy, H.: Über die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik. Mathematische Annalen, Vol. 100 (1928), No. 1, S.32.

Cramer, C.; Fischer, P.; Windhab, E. J.: Drop formation in a co-flowing ambient fluid. Chemical Engineering Science, Vol. 59 (2004), No. 15.

Cristini, V.; Tan, Y.-C.: Theory and numerical simulation of droplet dynamics in complex flows-a review. Lab on a Chip, Vol. 4 (2004), No. 4, S. 257.

Danner, T.: Tropfenkoaleszenz in Emulsionen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2001.

Davis, R. H.; Zinchenko, A. Z.: Motion of deformable drops through granular media and other confined geometries. *Journal of colloid and interface science* Vol. 334 (2009), No. 2, S. 113.

De Luca, G.; Di Maio, F. P.; Di Renzo, A.; Drioli, E.: Droplet detachment in cross-flow membrane emulsification: Comparison among torque- and force-based models. *Euromembrane 2006, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 47 (2008), No. 7, S. 1150.

Duineveld, P. C.: Bouncing and Coalescence of Bubble Pairs Rising at High Reynolds Number in Pure Water or Aqueous Surfactant Solutions. *Applied Scientific Research*, Vol. 58 (1997), No. 1, S. 409.

Egidi, E.; Gasparini, G.; Holdich, R. G.; Vladisavljević, G. T.; Kosvintsev, S. R.: Membrane emulsification using membranes of regular pore spacing: Droplet size and uniformity in the presence of surface shear. *Journal of Membrane Science*, Vol. 323 (2008), No. 2, S. 414.

Eisner, V.: *Emulsion Processing with a Rotating Membrane (ROME)*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2007.

Esmaeeli, A.; Tryggvason, G.: Computations of film boiling. Part I: numerical method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 47 (2004), No. 25, S. 5451.

Feigl, K.; Megias-Alguacil, D.; Fischer, P.; Windhab, E. J.: Simulation and experiments of droplet deformation and orientation in simple shear flow with surfactants. *Chemical Engineering Science*, Vol. 62 (2007), No. 12, S. 3242.

Gijsbertsen-Abrahamse, A. J.; van der Padt, A.; Boom, R. M.: Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. *Journal of Membrane Science*, Vol. 230 (2004), No. 1-2, S. 149.

Gijsbertsen-Abrahamse, A. J.; van der Padt, A.; Boom, R. M.: Influence of membrane morphology on pore activation in membrane emulsification. *Journal of Membrane Science*, Vol. 217, (2003), No. 1-2, S. 141.

Giorno, L.; Piacentini, E.; Mazzei, R.; Drioli, E.: Membrane emulsification as a novel method to distribute phase-transfer biocatalysts at the oil/water interface in bioorganic reactions. A special Issue on Membrane Reactors & Bioreactors. *Journal of Membrane Science*, Vol. 317 (2008), No. 1-2, S. 19.

Graaf, S. van der; Nisisako, T.; Schroen, C. G. P. H.; Sman, R. G. M. van der; Boom, R. M.: Lattice Boltzmann Simulations of Droplet Formation in a T-Shaped Microchannel. *Langmuir*, Vol. 22, (2006), No. 9, S. 4144.

Graaf, S. van der; Steegmans, M. L. J.; Sman, R. G. M. van der; Schroën, C. G. P. H.; Boom, R. M.: Droplet formation in a T-shaped microchannel junction: A model system for membrane emulsification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 266 (2005), No. 1-3, S. 106.

Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, Vol. 1 (1949), S. 311.

Hao, D.-X.; Gong, F.-L.; Hu, G.-H.; Zhao, Y.-J.; Lian, G.-P.; Ma, G.-H.; Su, Z.: Controlling Factors on Droplets Uniformity in Membrane Emulsification: Experiment and Modeling Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47 (2008), No. 17, S. 6418.

Hasse, H.; Vrabec, J.; Bungartz, H. J.: Von der Simulation zum Höchstleistungsrechnen: Chancen für die chemische Industrie. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 81 (2009), No. 8, S. 1066.

He, X.; Luo, L.-S.: Theory of the lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Phys. Rev. E*, Vol. 56 (1997), No. 6, S. 6811.

Hinrichs, J.: Die mechanische Stabilität von Fettkugeln mit kristallinem Fettanteil im Strömungsfeld verfahrenstechnische Einflussgrößen und technologische Veränderungen, Dissertation, Technische Universität München, 1994.

Hirt, C. W.; Nichols, B. D.: Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics*, Vol. 39 (1981), No. 1, S. 201.

Hoppe, J.; Melin, T.: A new technology for producing mono-disperse macroemulsions. *Journal of Membrane Science*, Vol. 303 (2007), No. 1-2, S. 100.

Hövekamp T. B.: Experimental and Numerical Investigation of Porous Media Flow with regard to the Emulsion Process, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2002.

Huang, L.: Paraffin water phase change emulsion for cold storage and distribution applications, Dissertation, Universität Bochum, 2009.

Joscelyne, S. M.; Trägårdh, G.: Membrane emulsification — a literature review. *Journal of Membrane Science*, Vol. 169, (2000), No. 1, S. 107.

Kandori, K.; Kishi, K.; Ishikawa, T.: Formation mechanisms of monodispersed W/O emulsions by SPG filter emulsification method. *Colloids and Surfaces*, Vol. 61 (1991), S. 269.

Katoh, R.; Asano, Y.; Furuya, A.; Sotoyama, K.; Tomita, M.: Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system: Seventh international symposium on synthetic membranes in science and industry. *Journal of Membrane Science*, Vol. 113 (1996), No. 1, S. 131.

Kaufmann, S. F. M.: Experimentelle und numerische Untersuchungen von Tropfendispergiervorgängen in komplexen laminaren Strömungsfeldern, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2002.

Kelder, J. D. H.; Janssen, J. J. M.; Boom, R. M.: Membrane emulsification with vibrating membranes: A numerical study. *Journal of Membrane Science*, Vol. 304, (2007), No. 1-2, S. 50.

Kobayashi, I.; Lou, X.; Mukataka, S.; Nakajima, M.: Preparation of monodisperse water-in-oil-in-water emulsions using microfluidization and straight-through microchannel emulsification. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 82 (2005), No. 1, S. 65.

Koebe, M.: Numerische Simulation aufsteigender Blasen mit und ohne Stoffaustausch mittels der volume of fluid (VOF) Methode, Dissertation, Universität Paderborn, 2004.

Kolb, G. E.: Zur Emulsionsherstellung in Blendensystemen, Dissertation, Universität Bremen, 2001.

Krause, F. ; Li, X.; Fritsching, U. : Simulation of Droplet-Formation and -Interaction in Emulsification Processes. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, Vol. 5 (2011), No 3, S. 406-415.

Modelling drop interactions with topological changes in liquid-liquid dispersions, 7th International Conference on Multiphase Flow ICMF 2010, Tampa, FL USA, May 30 – June 4, 2010.

Krause, F.; Fritsching, U.: Numerische Modellierung und Simulation des Membranemulgierens, *Chem.-Ing.Tech.* 81 (2009) 8, S. 1082-1083.

Krause, F.; Fritsching, U.: Use of micro structured membranes for emulsification, Proc. VII Annual Meeting of the Brazilian Materials Research Society, Guarujá, Sao Paulo, Brazil, 28.9.-2.10.2008.

Lambrich, U.; Vladislavljevic, G. T.: Emulgieren mit mikrostrukturierten Systemen. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 76 (2004), No. 4, S. 376.

Laurien, E.: Numerische Strömungsmechanik; Grundgleichungen und Modelle, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.

Lepercq-Bost, É.; Giorgi, M.-L.; Isambert, A.; Arnaud, C.: Use of the capillary number for the prediction of droplet size in membrane emulsification. Journal of Membrane Science, Vol. 314 (2008), No. 1-2, S. 76.

Mueller-Fischer, N.; Tobler, P.; Dressler, M.; Fischer, P.; Windhab, E.: Single bubble deformation and breakup in simple shear flow. Experiments in Fluids, Vol. 45 (2008), No. 5, S. 917.

Oertel, H.; Laurien, E.: Numerische Strömungsmechanik, Vieweg, Braunschweig 2003.

Özkan, F.; Wörner, M.; Wenka, A.; Soyhan, H. S.: Critical evaluation of CFD codes for interfacial simulation of bubble-train flow in a narrow channel. International Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol. 55 (2007), No. 6, S. 537.

Puckett, E. G.; Saltzman, J. S.: A 3D adaptive mesh refinement algorithm for multimaterial gas dynamics. Physica D: Nonlinear Phenomena, Vol. 60 (1992), No. 1-4, S. 84.

Räbiger, N.; Schlüter, M.: Bildung und Bewegung von Tropfen und Blasen. VDI-Wärmeatlas, Springer, Berlin u.a. 2002.

Rayleigh, Lord: On the Capillary Phenomena of Jets. Proceedings of the Royal Society of London, Vol. 29 (1879), No. 196-199, S. 71.

Rayner, M.; Trägårdh, G.; Trägårdh, C.; Dejmek, P.: Using the Surface Evolver to model droplet formation processes in membrane emulsification. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 279, (2004), No. 1, S. 175.

Schramm, L. L.: Emulsions, foams, and suspensions : fundamentals and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

Schröder, V.: Herstellen von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit mikroporösen Membranen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999.

Schröder, V.; Behrend, O.; Schubert, H.: Effect of Dynamic Interfacial Tension on the Emulsification Process Using Microporous, Ceramic Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 202 (1998), No. 2, S. 334.

Schubert, H.: *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, Behr, Hamburg, 2005.

Schuchmann, H.; Danner, T.: Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 76 (2004), No. 4, S. 364.

Stang, M.: *Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen beim mechanischen Emulgieren*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1998.

Summ, G.: Lösbarkeit und Diskretisierung der gemischten Formulierung für Darcy-Forchheimer-Fluss in porösen Medien, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2001.

Hsiung, S.; Chen, C. T.; Lee, G. B.: Micro-droplet formation utilizing microfluidic flow focusing and controllable moving-wall chopping techniques. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 16 (2006), No. 11, S. 2403.

Suzuki, K.; Fujiki, I.; Hagura, Y.: Preparation of Corn Oil/Water and Water/Corn Oil Emulsions Using PTFE Membranes. *Food Science and Technology International*, Tokyo, Vol. 4 (1998), No. 2, S. 164.

Suzuki, K.; Shuto, I.; Hagura, Y.: Characteristics of the Membrane Emulsification Method Combined with Preliminary Emulsification for Preparing Corn Oil-in-Water Emulsions. *Food Science and Technology International*, Tokyo, Vol. 2 (1996), No. 1, S. 43.

Taylor, T. D.; Acrivos, A.: On the deformation and drag of a falling viscous drop at low Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 18 (1964), S. 466.

Ubbink, O.; Issa, R. I.: A Method for Capturing Sharp Fluid Interfaces on Arbitrary Meshes. *Journal of Computational Physics*, Vol. 153 (1999), No. 1, S. 26.

Vader, F.: Die Stabilität von Emulsionen und Schäumen. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, Vol. 66 (1964), No. 1, S. 47.

Vladislavljevic, G. T.; Schubert, H.: Preparation and analysis of oil-in-water emulsions with a narrow droplet size distribution using Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. *Desalination*, Vol. 144 (2002), No. 1-3, S. 167.

Vladislavljević, G.T.; Shimizu, M.; Nakashima, T.: Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: Influence of mean pore size, interfacial tension and continuous phase viscosity. *Journal of Membrane Science*, Vol. 284 (2006), No. 1-2, S. 373.

Vladislavljević, G. T.; Shimizu, M.; Nakashima, T.: Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification. *Journal of Membrane Science*, Vol. 244 (2004), No. 1-2, S. 97.

Vladislavljevic, G. T.; Tesch, S.; Schubert, H.: Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibers: influence of some operating parameters on droplet size distribution. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 41 (2002), No. 3, S. 231.

Völker, F.: Verfolgung fluiddynamischer Diskontinuitäten mittels Level-Set-Funktion, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2005.

Wan, L. S. C.; Lee, P. F. S.: CMC of polysorbates. *Journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 63 (1974), No. 1, S. 136-137.

Wedler, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

Witelski, T. P.; Bernoff, A. J.: Dynamics of three-dimensional thin film rupture. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, Vol. 147 (2000), No. 1-2, S. 155.

Young, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 95 (1805), S. 65.

Zhu, J.; Barrow, D.: Analysis of droplet size during crossflow membrane emulsification using stationary and vibrating micromachined silicon nitride membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 261 (2005), No. 1-2, S. 136.

Zwan, E. A. van der; Schroën, C. G. P. H.; Boom, R. M.: Premix membrane emulsification by using a packed layer of glass beads. *AIChE Journal*, Vol. 54 (2008), No. 8, S. 2190.