



**Visualisierung und Quantifizierung von  
Makro- und Mikromischen in einem Flüssig/Flüssig-System**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Andreas Lehwald

geb. am 28. April 1978 in Neindorf

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl  
(Vorsitz)

Prof. Dr.-Ing. habil. Dominique Thévenin  
(Gutachter)

Prof. Dr.-Ing. Birgit Glasmacher  
(Gutachter)

Prof. Dr.-Ing. Frank Beyrau  
(Gutachter)

eingereicht am 05. Oktober 2018

Promotionskolloquium am 08. April 2019



## **Schriftliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, 05. Oktober 2018

Andreas Lehwald

## **Erklärung zur strafrechtlichen Verurteilung**

Ich erkläre hiermit, nicht wegen einer Straftat verurteilt worden zu sein, die Wissenschaftsbezug hat.

Magdeburg, 05. Oktober 2018

Andreas Lehwald

## Kurzfassung

Im Fokus dieser Arbeit liegt die Entwicklung und Erprobung einer neuartigen Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makromischen und Mikromischen in einem Flüssig/Flüssig-System mit relativ kostengünstigen Einsatzstoffen für v. a. großskalige Anlagen. Es wird das Homogenisieren von zwei ineinander löslichen Flüssigkeiten mit chemischer Reaktion untersucht.

Die Anwendung der Methode wird dabei vorrangig unter laminaren Strömungsbedingungen und mit einem Mischapparat analog einem statischen Mischer vom Typ SMX durchgeführt. Wie bei großskaligen Anwendungen üblicherweise angestrebt, wird als Modellfluid Wasser verwendet.

Die Untersuchung erfolgt primär mittig in der vertikalen Ebene und mit einem planaren laser-optischen Messsystem, um die Strömung nicht zu beeinflussen und eine hohe örtliche und zeitliche Auflösung zu realisieren. Verwendet wird dazu die Two-Tracer Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz (2T-PLIF).

Damit werden die Konzentration des fluoreszierenden, pH-Wert-unabhängigen Tracers Pyridin 2 sowie gleichzeitig eine Neutralisationsreaktion durch den fluoreszierenden, pH-Wert-abhängigen Tracer Uranin visualisiert.

Das Konzentrationsfeld des Pyridin 2 charakterisiert dabei das Makromischen, das aus der Fluoreszenzintensität des pH-Indikators Uranin ermittelte pH-Wert-Feld das Makro- und das Mikromischen. Nach Normalisierung dieser Felder wird daraus der Deviationsgrad  $\Delta$  als Indikator für das Mikromischen selbst bestimmt.

Zudem werden aus den Konzentrationsfeldern der Segregationsindex zur Bestimmung der Mischgüte und die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zur Charakterisierung des Vermischungszustandes der reaktiven Strömung berechnet und mithilfe einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) charakteristische Frequenzen der durch den Mischer induzierten Strömungsstrukturen ermittelt.

Ferner werden simultan Messungen mit Particle Image Velocimetry (PIV) zur Charakterisierung der Geschwindigkeitsfelder der Strömung realisiert und mittels Proper Orthogonal Decomposition (POD) Zusammenhänge zwischen Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld untersucht.

Zur Erprobung der Methode und um die Nutzung dieser einem breiten Spektrum von technischen Anwendungen ermöglichen zu können, werden zusätzlich weitergehende Untersuchungen für realtypische Konfigurationen mit mehreren in Reihe geschalteten,

jeweils um 90° gedrehten Mischerelementen sowie turbulentes Freistrahlmischen durchgeführt. Außerdem werden Messungen in der horizontalen Mittelebene realisiert.

Die neuartige Methode zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen in einem Flüssig/Flüssig-System ist im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und erfolgreich erprobt worden. Dass die Methode funktioniert, wird anhand der Messergebnisse vor allem in Form von Konzentrations- und pH-Wert-Feldern, Deviationsgrad zur Beschreibung des Mikromischens sowie zu deren Analyse durch Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, Segregationsindex und charakteristische Frequenzen aufgezeigt. Zudem werden die Grenzen der Methode bzw. die Grenzen der verwendeten Konfiguration der Messtechnik aufgezeigt und hinsichtlich ihrer Messunsicherheit abgeschätzt.

Die entwickelte Methode leistet einen Beitrag für die experimentelle Untersuchung und Charakterisierung von Makromischen und Mikromischen in einem Flüssig/Flüssig-System für v. a. großskalige Anlagen.

## Abstract

This dissertation examines the development and testing of a novel method for visualizing and quantifying macro-mixing and micro-mixing in a liquid-liquid system with relatively inexpensive feedstock, especially for large experimental facilities. The homogenization of two miscible liquids with a chemical reaction is analyzed.

The method is primarily applied under laminar flow conditions for a mixer comparable to a static SMX mixer. As is usually desired in large applications, water is taken as the preferred model fluid.

A planar laser-optical measuring system is used in a way that the flow is unaffected and the local and temporal resolution is high. Two-tracer planar laser-induced fluorescence (2T-PLIF) is applied. This technique simultaneously visualizes the macro-mixing through the pH-independent tracer Pyridine 2 and micro-mixing via the concentration evolution of the fluorescent pH-dependent tracer Uranine during a neutralization reaction.

The pH concentration field ascertained from the fluorescence intensity of the pH indicator Uranine contains merged information about macro-mixing and micro-mixing, but, once the fields have been normalized, the degree of deviation  $\Delta$  can be determined as an indicator for micro-mixing itself.

In addition, the segregation index that determines mixing performance is calculated from the concentration fields and the probability density function (PDF) that characterizes the blending of the reactive flow and characteristic frequencies of the flow structures induced by the mixer are ascertained using a fast Fourier transformation (FFT).

Further measurements are done with particle image velocimetry (PIV) to characterize the flow's velocity fields while correlations between concentration and velocity field are investigated by a proper orthogonal decomposition analysis (POD).

Additional tests of typical configurations (several consecutively switched mixer elements rotated by 90° and turbulent open jet mixing) are conducted and measurements are taken in the horizontal measuring plane to test the method and facilitate its use in a wide range of industrial applications.

The novel method for characterizing macro-mixing and micro-mixing in a liquid-liquid system was developed and successfully tested as part of this dissertation. Readings,

primarily in the form of concentration fields, degree of deviation for the specification of micro-mixing and for the analysis of its probability density function, the segregation index and characteristic frequencies demonstrated that the method functions. The limits of the method and the limits of the instrumentation employed are also discussed with regard to the accuracy of the measurements.

The developed method constitutes a contribution to experimental testing that visualizes and quantifies macro-mixing and micro-mixing in liquid-liquid systems, especially for large plants.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung und Ziele der Arbeit .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Forschung für die experimentelle Untersuchung von Makro- und Mikromischen .....</b>	<b>4</b>
2.1 Klassifizierung des Mischens .....	4
2.1.1 Mischaufgaben .....	4
2.1.2 Mischapparate .....	4
2.1.3 Mischprozesse .....	10
2.2 Methoden zur Untersuchung von Makro- und Mikromischen .....	16
2.2.1 Untersuchung von Makromischen .....	16
2.2.2 Untersuchung von Mikromischen .....	19
2.3 Charakterisierung der Mischgüte .....	30
2.3.1 Mischgüte Makromischen .....	30
2.3.2 Mischgüte Mikromischen .....	32
2.3.3 Mischzeit und Mischlänge .....	33
2.4 Messverfahren zur Ermittlung von Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldern einer Strömung .....	33
2.4.1 Particle Image Velocimetry .....	34
2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz .....	35
<b>3. Entwicklung einer neuartigen Methode zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen für großskalige Anlagen .....</b>	<b>41</b>
3.1 Ermittlung der Reaktion zur Charakterisierung des Mikromischens .....	41
3.2 Bestimmung des reaktiven Tracers .....	42
3.3 Anforderungen an ein Zwei-Tracer-System .....	43
3.4 Ermittlung von messtechnischen Randbedingungen aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften des reaktiven Tracers .....	45
3.4.1 pH-Sensitivität und Temperaturabhängigkeit .....	45
3.4.2 Absorptionsspektrum .....	46
3.4.3 Konzentration und pH-Wert .....	47
3.5 Bestimmung des inerten Tracers .....	49
3.5.1 Anforderungen an einen inerten Tracer .....	49
3.5.2 Untersuchung von Fluoreszenzemissionen ausgewählter Tracer .....	51
3.5.3 pH-Sensitivität Pyridin 2 .....	54

---

3.6	Randbedingungen der entwickelte Methode .....	55
3.7	Zusammenfassung der Methode 2T-LIF .....	56
<b>4.</b>	<b>Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung .....</b>	<b>58</b>
4.1	Aufbau des Versuchsstandes .....	58
4.2	Eingesetzte Messtechnik .....	62
4.3	Strömungsbedingungen .....	64
4.4	Ermittlung von Tracer-Konzentrationen für die Messbedingungen .....	65
4.4.1	Untersuchung des Zwei-Tracer-Systems .....	65
4.4.2	Untersuchung des Drei-Tracer-Systems .....	68
4.4.3	Zusammenfassung: Tracer-Konzentrationen für die Messbedingungen ..	73
4.5	Kalibrierung.....	74
4.5.1	Geometrische Kalibrierung .....	74
4.5.2	Konzentrationskalibrierung .....	75
4.6	Versuchsdurchführung .....	79
4.7	Bildauswertung zur Bestimmung der Konzentrations-, pH- und Geschwin- digkeitsfelder.....	80
4.7.1	Normalisierte Konzentrationsfelder.....	82
4.7.2	Deviationsgrad.....	83
4.7.3	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.....	84
4.7.4	Segregationsindex und -koeffizient.....	86
4.7.5	Charakteristische Frequenz.....	88
<b>5.</b>	<b>Messunsicherheit .....</b>	<b>90</b>
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen.....</b>	<b>106</b>
6.1	2T-PLIF: Laminare Strömung, 1 Mischerelement, vertikale Messebene....	106
6.1.1	Konzentrations- und pH-Wert-Felder.....	107
6.1.2	Molare und normalisierte Konzentration .....	111
6.1.3	Deviationsgrad.....	112
6.1.4	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.....	114
6.1.5	Segregationsindex.....	116
6.1.6	Charakteristische Frequenz.....	118
6.2	2T-PLIF in Kombination mit PIV: Laminare Strömung, 1 Mischerelement, vertikale Messebene .....	119
6.2.1	Konzentrations-, pH-Wert- und Strömungsfelder.....	120

---

---

6.2.2	Normalisierte Konzentration .....	124
6.2.3	Deviationsgrad.....	125
6.2.4	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.....	126
6.2.5	Segregationsindex.....	127
6.2.6	Charakteristische Frequenz.....	129
6.2.7	Weitere Analysen von Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld .....	130
<b>7.</b>	<b>Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen in komplexeren Konfigurationen.....</b>	<b>136</b>
7.1	2T-PLIF: Laminare Strömung, bis zu 3 Mischerelemente, vertikale Messebene .....	136
7.1.1	Konzentrations- und pH-Wert-Felder.....	137
7.1.2	Deviationsgrad.....	142
7.1.3	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.....	143
7.1.4	Segregationsindex.....	144
7.1.5	Charakteristische Frequenz.....	146
7.2	2T-PLIF: Laminare Strömung, 1 Mischerelement, horizontale Messebene	148
7.2.1	Konzentrations- und pH-Wert-Felder.....	149
7.2.2	Segregationsindex.....	156
7.2.3	Charakteristische Frequenz.....	159
7.3	2T-PLIF: Laminare und turbulente Strömung, kein Mischerelement, vertikale Messebene.....	160
7.3.1	Konzentrations- und pH-Wert-Felder.....	162
7.3.2	Deviationsgrad.....	166
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>168</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>174</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Statische Mischer vom Typ SMX™ (links, Mitte) u. statisches Mischer- element der Fa. Sulzer (rechts) (Quellen: links, Mitte: Pust et al. [9] ©, rechts: www.sulzer.com, Sulzer Ltd ©). .....	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Ablaufs von Makromischen u. Mikro- mischen. ....	11
Abbildung 3: Chemische Struktur von Uranin (C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ). ....	43
Abbildung 4: Absorptionsspektrum von Fluorescein im pH-Wert-Bereich pH 6...9 u. Emission als Funktion der Wellenlänge (Quelle: [75]).....	46
Abbildung 5: Absorptionsspektrum von Fluorescein im Temperaturbereich 14...52 °C (Quelle: [75]).....	46
Abbildung 6: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin als Funktion vom pH- Wert für die untersuchten Konzentrationen von 0,5 mg/l u. 1,0 mg/l sowie aus Literaturangaben [74, 107]; [88]. ....	48
Abbildung 7: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert im Bereich pH 4...8 sowie von Pyridin 2, Rhodamin B, Rhodamin 101 u. Rhodamin 6G bei pH 8 als Funktion der Wellenlänge [88].....	52
Abbildung 8: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 als Funktion vom pH-Wert im Bereich pH 5...8 (durchgezogene Linie) u. die daraus resultierende mittlere Fluoreszenzintensität (gestrichelte Linie) [88]...	54
Abbildung 9: Chemische Struktur von Pyridin 2 (C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> ). ....	55
Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes mit drei Kameras (2 x PLIF, 1 x PIV), vertikale Messebene [118]. ....	59
Abbildung 11: Konfiguration der Tracerzugabe sowie pH-Wert u. Konzentration der Tracer in Haupt- (2) u. Additivstrom (1).....	60
Abbildung 12: Untersuchtes Mischererelement: a) Draufsicht (horizontale Ebene), b) Seitenansicht (vertikale Ebene) [88]. ....	62
Abbildung 13: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin (c = 1 mg/l) als Funktion vom pH-Wert u. der PIV-Tracer-Konzentration. ....	72
Abbildung 14: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 (mit Uranin, c = 1 mg/l) als Funktion der Pyridin 2- u. der PIV-Tracer-Konzentration. .....	72

---

Abbildung 15: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) als Funktion vom pH-Wert [88].	78
Abbildung 16: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 (mit Uranin: $c = 1 \text{ mg/l}$ ) als Funktion der Konzentration [88].	78
Abbildung 17: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.	86
Abbildung 18: Ermittlung der Spaltenvarianzen zur Segregationsindexberechnung.	87
Abbildung 19: Ermittlung der Bildinformationen zur Durchführung der FFT.	89
Abbildung 20: Normalisierte Fluoreszenzintensität Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) als Funktion der Pyridin 2-Konzentration bei pH 8.	100
Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Versuchstandes mit zwei Kameras (2 x PLIF), vertikale Messebene [88].	107
Abbildung 22: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. pH-Wert-Felder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit $t = 0 \text{ s}$ (oben), $t = 0,133 \text{ s}$ (Mitte) u. $t = 0,266 \text{ s}$ (unten) [88].	108
Abbildung 23: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. pH-Wert-Felder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement, jeweils erstes Bild einer Periode sich wiederholender Strukturen zur Zeit $t = 0,133 \text{ s}$ (oben), $t = 3,067 \text{ s}$ (Mitte) u. $t = 8,933 \text{ s}$ (unten).	110
Abbildung 24: Molare Konzentration von Pyridin 2 (links) u. der $\text{H}^+$ -Ionen (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit $t = 0,133 \text{ s}$ .	112
Abbildung 25: Normalisierte Konzentration von Pyridin 2 (links) u. der $\text{H}^+$ -Ionen (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit $t = 0,133 \text{ s}$ .	112
Abbildung 26: Deviationsgrad $\Delta$ direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit $t = 0,133 \text{ s}$ (links) u. $t = 3,067 \text{ s}$ (rechts).	113
Abbildung 27: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zur Zeit $t = 0 \text{ s}$ (oben links), $t = 0,133 \text{ s}$ (oben rechts) u. $t = 3,067 \text{ s}$ (unten links) sowie die zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (unten rechts) direkt hinter dem Mischerelement.	115
Abbildung 28: Segregationsindex Makromischen (links) sowie Makro- u. Mikromischen (rechts) direkt hinter dem Mischerelement.	116
Abbildung 29: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. der pH-Wert-Felder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement.	118

Abbildung 30: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links), pH-Wert-Felder (Mitte) u. Geschwindigkeitsfelder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit $t = 0$ s, $t = 0,2$ s, $t = 0,4$ s, $t = 0,6$ s u. $t = 0,8$ s (v. o. n. u.).....	121
Abbildung 31: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links), pH-Wert-Felder (Mitte) u. Geschwindigkeitsfelder (rechts) 100 mm hinter dem Mischerelement zur Zeit $t = 0$ s, $t = 0,2$ s, $t = 0,4$ s, $t = 0,6$ s u. $t = 0,8$ s (v. o. n. u.).....	123
Abbildung 32: Normalisierte Konzentrationsfelder des Pyridin 2 (oben) u. der $H^+$ -Ionen (unten) direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement zur Zeit $t = 0$ s.....	125
Abbildung 33: Deviationsgrad $\Delta$ direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement zur Zeit $t = 0$ s.....	126
Abbildung 34: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement [118]. ....	127
Abbildung 35: Segregationsindex Makromischen (oben) sowie Makro- u. Mikromischen (unten) [118] direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement. ....	128
Abbildung 36: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Geschwindigkeitsfelder, Pyridin 2-Konzentrationsfelder (Makromischen) u. $\Delta$ (Mikromischen), direkt hinter (links) [118] u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement.....	130
Abbildung 37: Geschwindigkeitsfeld u. normalisiertes Pyridin 2-Konzentrationsfeld (Makromischen) [118]. ....	131
Abbildung 38: Wirbelstärke u. normalisiertes Pyridin 2-Konzentrationsfeld (Makromischen). ....	132
Abbildung 39: Wirbelstärke u. Deviationsgrad $\Delta$ (Mikromischen).....	132
Abbildung 40: POD-Mode 0 (oben), Mode 1 (Mitte), Mode 2 (unten) für die horizontale Geschwindigkeitskomponente (links) u. für den Deviationsgrad $\Delta$ (rechts) [118].....	134
Abbildung 41: Ergebnisse der FFT-Analyse von Zeitkoeffizienten für die Modi 1, 2 u. 3 des Geschwindigkeitsfeldes [118].....	135
Abbildung 42: Pyridin 2-Konzentrationsfelder als Bilderserie (21 Bilder) direkt hinter dem Mischer bei der Verwendung vom 1 Mischerelement. ....	138

---

Abbildung 43: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder u. pH-Wert-Felder direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1, 2 u. 3 Mischerelementen (v. o. n. u.).....	140
Abbildung 44: Deviationsgrad $\Delta$ direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1 u. 2 Mischerelementen.....	143
Abbildung 45: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1 u. 2 Mischerelementen.....	144
Abbildung 46: Segregationsindex Makromischen sowie Makro- u. Mikromischen direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1 u. 2 Mischerelementen. ....	145
Abbildung 47: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. der pH-Wert-Felder (rechts) bei der Verwendung von 1 (oben) u. 2 (unten) Mischerelementen. ....	147
Abbildung 48: Schematischer Aufbau des Versuchstandes mit zwei Kameras (2 x PLIF), horizontale Messebene. ....	149
Abbildung 49: Pyridin 2-Konzentrationsfelder als Bilderserie (18 Bilder) 50 mm hinter dem Mischerelement, horizontale Messebene.....	151
Abbildung 50: Pyridin 2-Konzentrationsfelder hinter dem Mischerelement in horizontaler (links) u. vertikaler (rechts) Messebene.....	152
Abbildung 51: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (oben) u. pH-Wert-Felder (unten) 50 mm (links), 120 mm (Mitte links), 210 mm (Mitte rechts) u. 260 mm (rechts) hinter dem Mischerelement, horizontale Messebene. ....	154
Abbildung 52: Segregationsindex (schwarze Line) u. durchschnittlicher Mittelwert der Konzentration (rote gestrichelte Linie) von Makromischen (oben) sowie Makro- u. Mikromischen (unten) 50 mm (links), 120 mm (Mitte links), 210 mm (Mitte rechts) u. 260 mm (rechts) hinter dem Mischerelement, horizontale Messebene.....	158
Abbildung 53: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. der pH-Wert-Felder (rechts), horizontale Messebene.....	159

---

- 
- Abbildung 54: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder u. pH-Wert-Felder des turbulenten Strahlmischens (oben) sowie des laminaren Freistrahls (unten) direkt hinter (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) dem Auslass des Injektors..... 164
- Abbildung 55: Deviationsgrad  $\Delta$  des turbulenten Strahlmischens direkt hinter (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) dem Auslass des Injektors. .... 167
- Abbildung 56: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. .... 173

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Mischaufgaben in Abhängigkeit der zu mischenden Komponenten [1].	4
Tabelle 2:	Auszug von Arbeiten zu Konzentrationsmessungen unter Verwendung einer Neutralisationsreaktion. ....	27
Tabelle 3:	Farbstoffe u. Konzentrationen für spektroskopische Untersuchungen. ....	51
Tabelle 4:	Einstellungen für die verwendeten Kameras.....	64
Tabelle 5:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) u. Standardabweichung $s$ in Abhängigkeit vom pH-Wert. ....	67
Tabelle 6:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ Pyridin 2 (mit Uranin, $c = 1 \text{ mg/l}$ ) u. Standardabweichung $s$ in Abhängigkeit der Konzentration bei pH 8...67	67
Tabelle 7:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ von Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert, ohne Beimischung von PIV-Tracern. ....	70
Tabelle 8:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ von Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert, mit Beimischung von PIV-Tracern ( $c = 25 \text{ mg/l}$ ).....	70
Tabelle 9:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ von Pyridin 2 in Abhängigkeit der Konzentration, ohne Beimischung von PIV-Tracern. ....	71
Tabelle 10:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ von Pyridin 2 in Abhängigkeit der Konzentration, mit Beimischung von PIV-Tracern ( $c = 25 \text{ mg/l}$ ).....	71
Tabelle 11:	Übersicht Tracerkonzentration u. pH-Wert in Haupt- u. Additivstrom..	73
Tabelle 12:	Molare Konzentrationen von Pyridin 2 u. der $\text{H}^+$ -Ionen im Haupt- u. Additivstrom. ....	83
Tabelle 13:	Definition Anfangs- u. Endzustand des Mischens. ....	84
Tabelle 14:	Abweichung des pH-Wertes, bestimmt aus der Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ des Uranins ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) u. der Standardabweichung $s$ in Abhängigkeit vom pH-Wert. ....	96
Tabelle 15:	Abweichung der Konzentration, bestimmt aus der Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ des Pyridin 2 (mit Uranin, $c = 1 \text{ mg/l}$ ) u. der Standardabweichung $s$ in Abhängigkeit der Konzentration bei pH 8...96	96
Tabelle 16:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ Pyridin 2 ( $c = 1,5 \text{ mg/l}$ ) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei konstanter Uranin-Konzentration ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ).....	99
Tabelle 17:	Fluoreszenzintensität $I_{avg}$ Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) in Abhängigkeit der Pyridin 2-Konzentration bei pH 8.....	100

Tabelle 18:	Farbstoff-, konzentrations- u. pH-Wert-abhängige Messunsicherheiten. .....	104
Tabelle 19:	Weitere mit der entwickelten Methode untersuchte Anwendungsfälle. .....	136

## Nomenklatur

### Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
$A$	$\text{m}^2$	Fläche
$AM$	$\text{m Pixel}^{-1}$	Abbildungsmaßstab
$B$	$\text{m}$	Breite
$C$	$\text{g l}^{-1}, \text{mol l}^{-1}$	Konzentration
$\bar{c}$	-	normalisierte Konzentration
$D$	$\text{m}$	Durchmesser
$D_F$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$d_{50}$	$\text{m}$	mittlerer Partikeldurchmesser
$d_h$	$\text{m}$	hydraulischer Durchmesser
$f$	$\text{Hz}$	Frequenz
$I$	$\text{W m}^{-2}$	Intensität der detektierten Fluoreszenzemission
$I_0$	$\text{W m}^{-2}$	Intensität der eingestrahlten Strahlung
$I_A$	$\text{W m}^{-2}$	Intensität der absorbierten Strahlung
$I_F$	$\text{W m}^{-2}$	Intensität der Fluoreszenzemission
$I_s$	-	Segregationsindex
$I_T$	$\text{W m}^{-2}$	Intensität der transmittierten Strahlung
$i, j$		Laufvariable, Lfd. Nummer
$K_L, K_T$	-	mischerspezifische Kenngrößen
$K_s$	-	Segregationskoeffizient
$k$	-	Anzahl der Kanäle bzw. Stege des Mischerelements
$L$	$\text{m}$	Länge
$l$	$\text{m}$	optische Weglänge des emittierten Lichts
$l_{mix}$	$\text{m}$	Mischlänge
$M_Q$	-	Mischqualität
$M_{Py2}$	$\text{g mol}^{-1}$	molare Masse von Pyridin 2
$m, K$	-	Proportionalitätsfaktor
$N_a$	-	Anzahl der Schichten am Anfang
$N_s$	-	Anzahl der gebildeten Schichten
$n$	-	Anzahl

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$o$	-	Beiwert
$P$	W	Leistung
$\Delta p$	Pa	Druckdifferenz, -verlust
pH	-	pH-Wert
$s$	W m <sup>-2</sup>	Standardabweichung der Fluoreszenzintensität
$T$	K	Temperatur
$t$	s	Zeit
$\Delta t$	s	Zeitdifferenz
$t_{mix}$	s	Mischzeit
$U$	m	Umfang
$u$	m s <sup>-1</sup>	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
$\dot{V}$	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	Volumenstrom
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$w$	m s <sup>-1</sup>	Konvektionsgeschwindigkeit
$x, y, z, r$	m	Ortskoordinate
$\Delta x$	m	Wegdifferenz
$\Delta$	-	Deviationsgrad
$\varepsilon$	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>	Energiedissipation
$\varepsilon$	m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	molarer Extinktionskoeffizient
$\varepsilon'$	m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	molarer Absorptionskoeffizient
$\varepsilon_p$	-	Leervolumenanteil
$\varepsilon_{tol}$	-	Toleranzwert ( $\varepsilon_{tol} = 2.2204e-016$ )
$\phi$	-	Quanteneffizienz
$\eta$	Pa s	dynamische Viskosität
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\lambda_B$	m	Batchelor-Längenskala
$\lambda_K$	m	Kolmogorov-Länge
$\mu$	g l <sup>-1</sup> , mol l <sup>-1</sup>	Erwartungswert der Konzentration
$\nu$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	kinematische Viskosität
$\rho$	kg m <sup>-3</sup>	Dichte
$\sigma^2$	g <sup>2</sup> l <sup>-2</sup> , mol <sup>2</sup> l <sup>-2</sup>	Varianz der Konzentration
$\omega$	s <sup>-1</sup>	Wirbelstärke

**Indizes**

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>
<i>0</i>	Anfangszustand
<i>1</i>	1. Wert, 1. Farbstoff, 1. Fluid, etc.;
<i>2</i>	2. Wert, 2. Farbstoff, 2. Fluid, etc.;
<i>A</i>	Absorption
<i>avg</i>	Mittelwert
<i>avg_cPy2=1.5</i>	Mittelwert Pyridin 2, mit verwendeter Konzentration <i>c</i>
<i>avg_pH8</i>	Mittelwert Uranin, mit verwendetem pH-Wert
<i>F</i>	Fluoreszenz
<i>i</i>	Laufvariable, Lfd. Nummer
<i>min</i>	Minimum, minimal
<i>makro</i>	Makromischen
<i>max</i>	Maximum, maximal
<i>mikro</i>	Mikromischen
<i>mix</i>	Mischen
<i>pH 8</i>	verwendeter pH-Wert
<i>PIV</i>	verwendete PIV-Tracer
<i>Py2</i>	Pyridin 2
<i>Py2=1.5</i>	Pyridin 2, mit verwendeter Konzentration <i>c</i>
<i>react</i>	reagierend
<i>T</i>	Transmission
<i>Ura</i>	Uranin

**Dimensionslose Kennzahlen**

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>
<i>Ne</i>	$Ne = \frac{K_L}{Re} + K_T$ Newton-Zahl für laminare Strömung
<i>Re</i>	$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu}$ Reynolds-Zahl
<i>Sc</i>	$Sc = \frac{\nu}{D_F}$ Schmidt-Zahl

---

**Abkürzungen**

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>
2T-PLIF	Two-Tracer Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz
BP	Bandpass-Filter
CFD	Computational Fluid Dynamics,
FFT	Fast-Fourier-Transformation
IA	Interrogation Area, Abfragefläche
IR	infrarot
Konz, conc	Konzentration, concentration
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
LIF	Laser-Induzierte Fluoreszenz
LP	Langpass-Filter
PIV	Particle Image Velocimetry
PLIF	Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz
PDF	Probability Density Function,
POD	Proper Orthogonal Decomposition
Py2	Pyridin 2
SVD	Singular Value Decomposition (Singularwertzerlegung)
Ura	Uranin
UV	ultraviolett

## 1. Einführung und Ziele der Arbeit

Mischen ist eine der wichtigsten und häufigsten verfahrenstechnischen Grundoperationen [1, 2] und wird gewissermaßen ubiquitär eingesetzt. Im Allgemeinen versteht man unter Mischen bzw. Vermischen das Verteilen von verschiedenen Masseteilchen in einem vorgegebenen Volumen. Die Teilchen können sich dabei in Konzentration, Temperatur, Dichte, Viskosität, Größe, Form, Farbe, etc. unterscheiden. Mischen ist damit das Gegenteil von Trennen [1].

Ziel des Mischens ist die Vergleichmäßigung der Komponenten, z. B. zum Erhöhen der Produktqualität. Dafür müssen Platzwechselforgänge stattfinden, um den oder die lokal vorliegenden Gradienten von z. B. Konzentration, Temperatur, etc. der Komponenten auszugleichen. Bei vielen Prozessen laufen gleichzeitig noch Stoff- und/oder Wärmetransportvorgänge ab, wie z. B. chemische Reaktionen. Das Verteilen der Teilchen dient der Erhöhung des chemischen bzw. biologischen Umsatzes und/oder der Beschleunigung der Wärmeübertragung und des Stoffübergangs.

*Mischen geschieht also makroskopisch durch Konvektion und molekular infolge Diffusion [1].*

Mischvorgänge finden in einer Vielzahl von wichtigen industriellen Einsatzgebieten Anwendung, v. a. in der Prozessindustrie, so z. B. in der chemischen, pharmazeutischen oder auch Lebensmittelindustrie. Hierbei handelt es sich nicht selten um Mischvorgänge von Stoffen mit hohen Viskositäten, die daher oft im *laminaren Strömungsbereich* ablaufen.

Beispiel für diverse dynamische Viskositäten  $\eta$  [Pa s] sind [1]:

$$\eta_{\text{Wasser}} \approx 10^{-3}, \quad \eta_{\text{Glycerin}} \approx 1,5, \quad \eta_{\text{Sirup}} \approx 10 \dots 10^2, \quad \eta_{\text{Polymerschmelze}} \approx 10^2 \dots 10^6, \quad \eta_{\text{Glas}} \approx 10^{21}$$

Je nach Mischaufgabe und Phasensystem wird prinzipiell zwischen Homogenisieren, Emulgieren, Dispergieren und Suspendieren unterschieden. Außerdem finden zum Mischen verschiedene Apparate Anwendung. Neben den vielfach untersuchten Rührkesseln werden insbesondere für hochviskose Fluide und laminare Mischvorgänge oft *statische Mischer* verwendet (vgl. Kapitel 2.1 Klassifizierung des Mischens).

Mischvorgänge können aufgrund ihrer Komplexität oftmals nicht hinreichend durch numerische oder theoretische Modelle beschrieben bzw. vorhergesagt werden und

müssen demnach experimentell untersucht werden, um ein besseres Verständnis dieser Vorgänge zu erlangen und so dazu beizutragen, Modelle verbessern zu können.

Demzufolge ist die experimentelle Charakterisierung von Mischvorgängen eine wichtige Aufgabe.

Ein experimentelles Verfahren zur Visualisierung und Quantifizierung des Mischens, welches insbesondere auch für reale bzw. großskalige Anlagen verwendet werden kann, ist daher sinnvoll, um realitätsnahe Mischorgane und Mischvorgänge untersuchen und charakterisieren zu können, sowie Skalierungsproblematiken zu umgehen und eine Übertragbarkeit von Ergebnissen zu gewährleisten.

*Die Entwicklung und Anwendung einer geeigneten experimentellen Methode, um das Mischen für eine großskalige Testanlage vor allem im laminaren Strömungsbereich visualisieren und quantitativ beschreiben zu können, ist eine interessante und herausfordernde Aufgabe und der Hauptgegenstand dieser Arbeit.*

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Homogenisierung von zwei ineinander löslichen Flüssigkeiten. Wie bei allen Mischprozessen erfolgt hierbei der Ausgleich der Konzentrationsgradienten zwischen den Komponenten durch Konvektion auf makroskopischer Ebene, im Allgemeinen bezeichnet als *Makromischen*, und durch Diffusion auf molekularer Ebene, allgemein als *Mikromischen* bezeichnet.

Zur experimentellen Charakterisierung des Mischvorgangs ist es daher von Interesse, das Makromischen und das Mikromischen simultan und differenziert, zeitlich und örtlich hoch aufgelöst sowie nicht-invasiv visualisieren und quantifizieren zu können.

Für die Visualisierung des Mischens werden typischerweise bestimmte Farbstoffe bzw. -systeme verwendet. Bekannte Farbstoffsysteme bzw. Methoden sind allerdings nicht hinreichend für eine reale bzw. großskalige Anwendung, da sie entweder nur eine globale Untersuchung zulassen, das Makro- und Mikromischen nicht ausreichend differenzieren können oder aufgrund der eingesetzten Farbstoffe nur in geringem Maße bzw. nur unter sehr großem finanziellem Aufwand für lokale, großskalige Anlagen zur Verfügung stehen und daher wirtschaftlich eher uninteressant sind.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher eine neue, alternative Methode entwickelt und erprobt werden.

Bei einem experimentellen Verfahren für großskalige Anlagen sollte aus ökonomischen Gründen insbesondere die prinzip- bzw. untersuchungsbedingt nicht wiederverwendbaren Verbrauchsmittel wie z. B. Tracer, Lösungsmittel, Zuschlagstoffe preislich moderat zu erwerben sein, da diese normalerweise in der zur Anlagengröße proportionalen Größenordnung Verwendung finden.

Zudem sollten diese möglichst ökologisch unbedenklich sein, was bei großskaligen Anlagen ein wichtiger und zu beachtender Aspekt ist.

Dafür muss ein geeignetes Farbstoffsystem Anwendung finden, welches den Anforderungen genügen muss.

Ergänzend dazu ist es angebracht, gleichzeitig auch das Strömungsfeld zu erfassen und zu visualisieren. Zusammenhänge zwischen Konzentrations- und Strömungsfeld sind üblicherweise für das Verständnis der Mischvorgänge hilfreich.

Zudem ist es von Interesse, Mischvorgängen für realtypische Konfigurationen und Anwendungen, wie z. B. mehrere in Reihe geschaltete und jeweils um  $90^\circ$  gedrehte Mischerelemente sowie Mischen in turbulenten Systemen charakterisieren zu können.

Daher sollen die Methode und das zu verwendende Farbstoffsystem generell für laminares sowie turbulentes Mischen geeignet sein. Zum einen, um die Funktionalität und die Grenzen des Systems aufzuzeigen, zum anderen, um die Möglichkeiten der experimentellen Anwendungen zu erweitern und so die Nutzung der Methode einem breiten Spektrum von technischen Anwendungen ermöglichen zu können, da turbulente Strömungen einer Vielzahl von praktischen Anwendungen des Mischens zugrunde liegen.

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung für die experimentelle Untersuchung von Makro- und Mikromischen

### 2.1 Klassifizierung des Mischens

Die Einteilung des Mischens kann nach verschiedenen Kriterien erfolgen. Unterteilungen werden beispielsweise anhand der Mischaufgabe, des verwendeten Mischapparats, d. h. nach der zyklischen bzw. kontinuierlichen Durchführung des Mischens oder auch nach der Energiequelle für die Mischaufgabe vorgenommen.

#### 2.1.1 Mischaufgaben

In Abhängigkeit vom Aggregatzustand und der Stoffpaarung der zu mischenden Komponenten wird zwischen unterschiedlichen Mischaufgaben unterschieden. In Tabelle 1 sind nach Kraume [1] exemplarisch Mischaufgaben für verschiedene Stoffpaarungen für ein Zwei-Phasen-System zusammengestellt. Homogenisieren kennzeichnet dabei das Mischen von zwei ineinander löslichen Flüssigkeiten oder Gasen.

Tabelle 1: Mischaufgaben in Abhängigkeit der zu mischenden Komponenten [1].

Stoffpaarung		Gas	Flüssigkeit	Feststoffpartikel
Gas		Homogenisieren	Zerstäuben	Zerstäuben, Verwirbeln
Flüssigkeit	löslich	Begasen, Dispergieren	Homogenisieren	Suspendieren, Aufwirbeln
	nicht löslich		Emulgieren	
Feststoffpartikel		Pneumatisches Mischen, Fluidisieren	Befeuchten, Coaten	Feststoffmischen, Pudern

#### 2.1.2 Mischapparate

Zum Mischen werden verschiedene Mischapparate für die unterschiedlichen Mischaufgaben eingesetzt. Hier wird zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Mischern unterschieden. Diskontinuierliche Mischer sind beispielsweise Schlaufenreaktoren oder Trogknetter. Rührkessel, zumeist mit Propellerrührer betrieben, können diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Zu den kontinuierlichen

Mischern zählen Schneckenbandmischer, Extruder, Gegenstrahlmischer und auch statische Mischer.

Eine Differenzierung in aktive und passive Mischer ist ebenfalls möglich. Beispiele für aktive Mischer sind Ultraschallwellen, Vibrationen durch aufsteigende Blasen und pulsierender Einstrom. Passive Mischer entziehen die benötigte Energie zum Mischen den einströmenden Ausgangsstoffen.

Ferner wird eine Unterscheidung in dynamische und statische Mischer vorgenommen. Dynamische Mischer haben bewegte Mischorgane. Die Zufuhr der Mischenergie erfolgt von außen. Mischer ohne bewegliche Komponenten werden als statische Mischer bezeichnet. Sie haben feststehende Einbauten wie Stege oder Lamellen und die Strömungsenergie der Fluide wird zum Mischen genutzt.

Vorteile dieser Apparate sind insbesondere der relativ geringe Energiebedarf aus der kinetischen Energie der Strömung, die kompakte Bauweise als geschlossenes System, der an sich wartungsfreie Betrieb sowie die verhältnismäßig günstige Anschaffung und Unterhaltung. Zudem sind sie für hochviskose Medien geeignet.

Nachteil der Apparate ist, dass normalerweise keine Beeinflussung des Mischens von außen möglich ist. Im Gegensatz dazu ist z. B. bei einem Rührer die Drehzahl oft variabel einstellbar.

### **Statische Mischer**

Statische Mischer sind Apparate, die ohne äußeren Antrieb und nur durch Strömungseffekte Operationen an Fluiden (Mischen) durchführen [1]. Zumeist sind sie als Rohre oder Kanäle mit entsprechenden Einbauten zum Mischen ausgeführt. Im direkten Vergleich zu dynamischen Mischern wie z. B. Rührern ist ihr Kammervolumen in der Regel klein und ihr Leistungsbedarf sehr gering. Es sind geschlossene, wartungs- und verschleißarme Systeme. Voraussetzung für ihre korrekte Funktion sind ausreichender Zulaufdruck und kontinuierlicher Betrieb, also eine zeitlich konstante Dosierung der zu mischenden Komponenten.

Statische Mischer werden daher zum kontinuierlichen Mischen vor allem im laminaren Strömungsbereich, also zum mechanischen Aufteilen und Umlagern der Strömung, verwendet. Zwar wird aufgrund der sehr ausgeprägten Quervermischung meist eine turbulente Strömung zum Mischen angestrebt, jedoch besitzen viele zu mischende Stoffe eine sehr hohe Viskosität, so dass sie laminar vermischt werden müssen. Hierzu zählen insbesondere chemische Produkte aus der Polymer- und Farbstoff-

industrie. Bei turbulenter Vermischung wäre der Leistungseintrag unwirtschaftlich hoch bzw. die Dissipation würde die Produkte thermisch negativ beeinflussen und bspw. degenerieren.

Am Markt ist eine Vielzahl verschiedener Ausführungen von statischen Mixern in Abhängigkeit von den Einsatzbedingungen vorhanden. Einen Überblick dazu geben Thakur et al. [3] und Ghanem et al. [4].

Exemplarisch zu erwähnen sind hier der Vortex-Mischer, der Wendel-Mischer (auch als Kenics-Mischer bekannt) und der SMX-Mischer.

Der Vortex-Mischer wird ausschließlich für turbulente Strömung eingesetzt. Eine Kombination aus Leiteffekten, Wirbelablösungen und Turbulenzen wird zum Vermischen genutzt.

Wendel- und SMX-Mischer werden vor allem im laminaren Bereich verwendet.

Der Wendel-Mischer ist eine der ältesten Mischerbauformen und besteht aus wechselnden links- und rechtsgängigen Wendeln mit einem Verdrillungswinkel von  $180^\circ$ . Wendelmischer werden auch für das Mischen unterschiedlich viskoser Medien verwendet.

Der SMX-Mischer ist besonders geeignet, um Komponenten mit stark unterschiedlichen Viskositäten zu vermischen [1]. Außerdem zeichnet er sich, ebenso wie der Wendelmischer, durch einen geringen Druckverlust aus. Im Vergleich zum Wendelmischer benötigt der SMX-Mischer allerdings nur ca.  $1/3$  der Länge für eine ähnliche Vermischung. Die SMX-Mischerbauform bietet eine gute Performance [5], ist daher in der Industrie sehr stark verbreitet [1, 6], wird weitläufig eingesetzt und auch weiterentwickelt, vor allem hinsichtlich Druckverlust optimiert [7, 8]. Dieser Mischertyp wird im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert.

#### - **Statische Mischer vom Typ SMX**

Ein SMX-Mischer-Element besteht aus quaderförmigen, schrägen, ineinandergreifenden, sich kreuzenden Stegen, deren Hauptachsen einmal senkrecht und einmal unter einem bestimmten Winkel schräg, oft  $45^\circ$ , zur Rohrachse stehen. Abbildung 1 zeigt exemplarisch statische Mischer vom Typ SMX sowie ein statisches Mischerelement der Fa. Sulzer.

Mischer vom Typ SMX werden insbesondere in der Chemie- und Lebensmittelindustrie zumeist zum Homogenisieren und Dispergieren von v. a. hochviskosen

Fluiden, z. B. zum Beseitigen von Farbschlieren in der Farbindustrie und beim Fließpressen und Spritzgießen von thermoplastischen Polymeren, zum Eliminieren von Temperaturunterschieden in der Kunststoffindustrie oder auch zum Homogenisieren von Pasten und Schmelzen eingesetzt.

Die schräge Stegumströmung sorgt für die laminare Mischung. Der Stoffstrom wird aufgeteilt und eine Sekundärströmung schiebt sich zwischen die Teilströme. Bei senkrechter Steganströmung würden die Teilströme hinter dem Steg bei laminarer Strömung wieder unverändert zusammen treffen.

Je Stegebene wird bei korrekter Dosierung der zu mischenden Komponenten eine neue Hauptschicht gebildet. Eine ausgeprägte Quervermischung, geringe axiale Rückmischung sowie schonende Produktbehandlung sind Merkmale dieses Mischertyps.

In der Praxis werden typischerweise mehrere Mischerelemente hintereinander, jeweils um 90° gedreht zu einem Mischer geschaltet. Dadurch werden die gebildeten Schichten laufend geschnitten und die Schichtenbildung wird wiederholt. Die Anzahl der verwendeten Elemente ist dabei abhängig von der Mischaufgabe [6]. Aufgrund der Mischergeometrie läuft der Mischvorgang hierbei nach einem geometrischen Muster ab, das elementweise relativ gut in einer Ebene zu untersuchen ist. Nur die Quervermischung ist nicht planar zu untersuchen (dreidimensionale Effekte).



Abbildung 1: Statische Mischer vom Typ SMX™ (links, Mitte) u. statisches Mischerelement der Fa. Sulzer (rechts) (Quellen: links, Mitte: Pust et al. [9] ©, rechts: www.sulzer.com, Sulzer Ltd ©).

Für statische Mischer wird in der Literatur [1] ein theoretischer Potenzansatz angegeben, mit dem die Anzahl der gebildeten Schichten  $N_s$  beim laminaren Mischen idealisiert beschrieben werden kann (Gleichung 2-1).

$$N_s = N_a \cdot k^n$$

2-1

Dabei ist  $N_a$  die Anzahl der Schichten am Anfang,  $k$  die Anzahl der Kanäle bzw. Stege des verwendeten Mischerelements und  $n$  die Anzahl der Mischerelemente. Dadurch lässt sich bei der Verwendung mehrerer Mischerelemente die Schichtenanzahl und somit die Vermischung um ein Vielfaches steigern.

In der Literatur [1] wird allerdings auch auf die Abhängigkeit von Randbedingungen wie z. B. Zulaufbedingungen, Viskosität der Fluide und Mengenverhältnis der Fluidströme hingewiesen.

Als wichtige dimensionslose Kenngröße wird die Reynolds-Zahl angegeben. Die Reynolds-Zahl in einem Rohr ist allgemein als Quotient des Produkts der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $u$  mit dem hydraulischen Durchmesser  $d_h$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  des Fluides definiert (Gleichung 2-2).

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d_h}{\nu}$$

2-2

Bei der Verwendung von statischen Mixern wird der hydraulische Durchmesser häufig nicht wie allgemein üblich für ein Leerrohr entsprechend Gleichung 2-3 als Faktor 4 mal Quotient aus benetzter Fläche  $A$  und benetztem Umfang  $U$  – somit bei voller Durchströmung gleich dem Rohr- bzw. Kanaldurchmesser  $D$  – sondern mittels Gleichung 2-4 berechnet. Dabei sind  $\varepsilon_p$  der Leervolumenanteil,  $V$  das Volumen des Mixers und  $A$  die benetzte Oberfläche.

$$d_h = 4 \cdot \frac{A}{U} = D$$

(Leerrohr)

2-3

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon_p \cdot V}{A} \approx 0,2 \dots 0,5 \cdot D$$

(statische Mischer)

2-4

Der Leervolumenanteil  $\varepsilon_p$  für statische Mischer liegt üblicherweise bei  $> 90 \%$ , woraus hydraulische Durchmesser der Größenordnung  $0,2 \dots 0,5 D$  resultieren [1]. Bezogen

auf das Leerrohr ergeben sich somit Reynolds-Zahlen, die bis zu Faktor 5 größer sind als die Reynolds-Zahlen bezogen auf den statischen Mischer.

Daher werden auch für die zuvor angeführten Anwendungsbereiche dieser Mischgeräte oft sehr kleine Reynolds-Zahlen genannt, bezogen auf den Mischer bis hinunter zur Größenordnung  $Re < 10$  [10]. Weiterhin ist in der Literatur [1] der Hinweis zu finden, dass durch die Einbauten der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung bereits bei  $Re = 200$  bezogen auf den Mischer einsetzt. Bezogen auf das Leerrohr ergibt sich maximal der fünffache Wert,  $Re = 1000$ .

Die im Rahmen dieser Arbeit genannten Reynolds-Zahlen werden auf das Leerrohr bezogen.

Der Druckverlust  $\Delta p$  über den statischen Mischer ist die entscheidende Größe für die aufzubringende Leistung  $P$  der Pumpe und damit neben der Mischgüte ein entscheidender Faktor für die Verwendung eines bestimmten Mischertyps. Allgemein gilt folgender Zusammenhang:

$$P = \Delta p \cdot \dot{V} \quad 2-5$$

Der Druckverlust ist sehr stark von den Fluideigenschaften und der geometrischen Gestaltung des Mixers abhängig. Die geometrischen Daten werden üblicherweise zweckmäßig in der Newton-Zahl  $Ne$  zusammengefasst.

Für newtonsche Fluide errechnet sich  $\Delta p$  nach folgender Gleichung:

$$\Delta p = Ne \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho \cdot u^2 \quad 2-6$$

Dabei sind  $u$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit,  $\rho$  die Fluidichte,  $D$  der Durchmesser und  $L$  die Länge des Mixers. Für laminare Strömung berechnet sich  $Ne$  mittels Gleichung 2-7 [1].

$$Ne = \frac{K_L}{Re} + K_T \quad 2-7$$

Die Reynolds-Zahl ist dabei bezogen auf das Leerrohr zu bestimmen,  $K_L$  und  $K_T$  sind mischerspezifische Kenngrößen, die empirisch aus Versuchen ermittelt wurden und entsprechenden Tabellen zu entnehmen sind [1].

Die Mischgüte eines Mischapparates ist von besonderem Interesse (vgl. Kapitel 2.3 Charakterisierung der Mischgüte). Praktisch interessiert daher meist die Länge des notwendigen Mischers, die unter den jeweiligen, spezifischen Mischbedingungen, also z. B. Volumenströme, Viskositäten und geometrische Parameter der Anlage, zu einer gewünschten Homogenisierung führt. Beim Mischen hochviskoser Komponenten, somit zumeist laminarer Strömung, und Mischverhältnissen der Ströme nahe 1:1 beträgt die Mischerlänge in Abhängigkeit vom Mischertyp üblicherweise  $10 \dots 30 \cdot D$  [1].

Für das Mischen im laminaren Strömungsbereich wird im Rahmen dieser Arbeit ein Versuchsobjekt ähnlich der vielfach in der Praxis eingesetzten statischen Mischerbauform vom Typ SMX verwendet, welche durch einen geringen Druckverlust gekennzeichnet ist. Beachtet werden muss, dass der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung bezogen auf das Leerrohr schon ab  $Re = 1000$  erfolgen kann [1, 6, 10]. Demzufolge ist für die laminare Strömung eine entsprechende geringe Reynolds-Zahl mittels entsprechendem Vordruck einzustellen.

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wird bei großskaligen Testanlagen Wasser als Modellfluid in Betracht gezogen. Um im Rahmen der Untersuchungen bei Verwendung von Wasser anstatt eines hochviskosen Fluides Ähnlichkeit beizubehalten und laminare Bedingungen aufrecht zu erhalten, müssen ebenso kleine Reynolds-Zahlen verwendet werden, was unter realen Versuchsbedingungen relativ geringe Strömungsgeschwindigkeiten zur Folge hat.

### **2.1.3 Mischprozesse**

Mischprozesse werden typischerweise anhand der betrachteten Längenskala, z. B. Makro- und Mikromischen oder auch Mesomischen, sowie anhand der Bewegungsvorgänge, z. B. diffusives, turbulentes und laminares Mischen, unterschieden.

## Makromischen

Bei Mischprozessen liegen im Allgemeinen die zu mischenden Komponenten bzw. Edukte zunächst auf makroskopischer Längenskala getrennt vor (vgl. Abbildung 2, links).

Makromischen ist definiert als Mischen auf großen Skalen, z. B. bezogen auf die durchströmte Fläche eines Kanals oder auf die Größe des verwendeten Mischorgans. Die Verteilung von einzelnen Teilvolumina einer bestimmten Konzentration erfolgt durch konvektiven Transport bis zu einem Minimum.

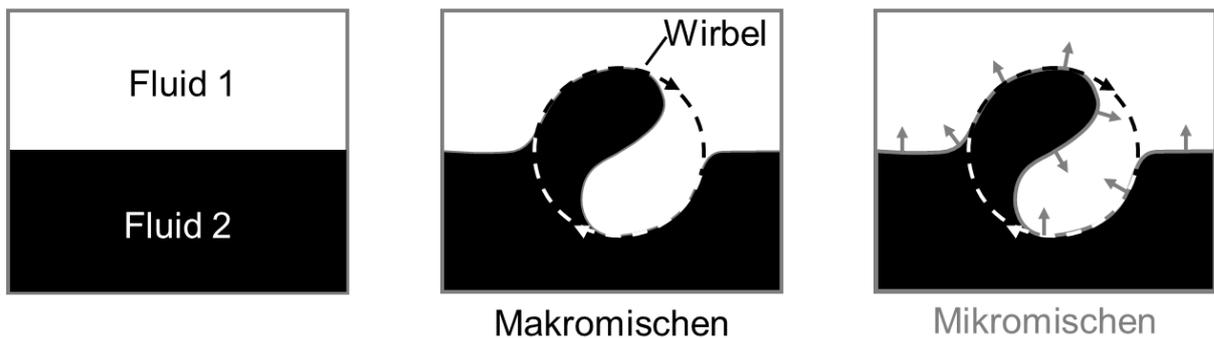


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Ablaufs von Makromischen u. Mikromischen.

Beim Makromischen (vgl. Abbildung 2, Mitte) erfolgt der Transport des Materials durch große Wirbel (distributives Mischen) sowie durch Bildung feinerer Strukturen aufgrund von Wirbelkaskaden (dispersives Mischen).

Im Fall laminarer Strömung findet die makroskopische Vermischung durch laminares Falten statt, welches in der Regel durch entsprechende Einbauten z. B. mittels statischer Mischer bewirkt wird. Dabei werden die Teilvolumina aufgrund viskoser Reibung deformiert und dann viskositätsabhängig durch molekularen oder turbulenten Impulsaustausch verkleinert, wodurch sich die Kontaktflächen zwischen den zu mischenden Fluiden vergrößern [11-13].

Die Mischung erfolgt dabei nicht auf molekularer Ebene, aber großskalig sind die Fluidelemente z. B. im Fall der Homogenisierung durch Trägheitskräfte und Konvektion gut gemischt [14]. Das Makromischen bestimmt z. B. die mittlere Konzentration einer Strömung oder auch die mittlere Verweilzeitverteilung [15].

Einige Forschergruppen verwenden zusätzlich – differenziert von Makro- und Mikromischen – insbesondere im Zusammenhang mit turbulentem Mischen sowie

CFD-Berechnungen, den Begriff Mesomischen, einen grobskaligen turbulenten Austausch, der von turbulenten Fluktuationen bestimmt wird [16-21]. Ghanem et al. [4] liefern hierfür einen Überblick. Da diese Fluktuationen, also Geschwindigkeitsschwankungen der Wirbel, durch Trägheit und Konvektion beeinflusst sind, kann aus Autorensicht, unter Beachtung der experimentellen Charakterisierung von Makro- und Mikromischen, das Mesomischen gemeinsam mit dem Makromischen klassifiziert werden. Das betrifft auch das gegenseitige Einschließen von Gebieten unterschiedlicher Zusammensetzungen, was auch Engulfment genannt wird [4, 22-24]. Dabei kommt es strömungsbedingt zum gegenseitigen Einschluss von Reaktionspartnern und durch weitere Deformation und Dehnungseffekte zum Mischen bis hinunter zu kleinen Skalen.

Mesomischen wird daher im Rahmen dieser Arbeit begrifflich nicht weiter diskutiert.

### **Mikromischen**

Mikromischen ist definiert als Mischen auf kleinen Skalen [25]. Hierbei ist die typische charakteristische Größenordnung definiert: Mischen unterhalb der Kolmogorov-Länge beschreibt Mikromischen [18]. Die Kolmogorov-Länge (vgl. Gleichung 2-10) stellt die Abmessungen der kleinsten Wirbel dar, ein weiterer Wirbelzerfall wird von der Viskosität verhindert. Weiterhin wird das Mikromischen über charakteristische Zeitskalen und geeignete dimensionslose Parameter beschrieben [18, 26, 27].

Das Mikromischen findet in Flüssigkeiten durch molekulare Diffusion und laminare Deformation der Schichten unterhalb der Kolmogorov-Länge statt (vgl. Abbildung 2, rechts: die Pfeile verdeutlichen das Mikromischen). Mikromischen ist demnach auch das Mischen der Spezies auf molekularer Ebene. Es bestimmt den molekularen Mischprozess und damit auch eine eventuelle chemische Reaktion. Das Mikromischen ist somit der entscheidende Mechanismus mit direktem Einfluss auf die chemische Reaktion, da durch das Mikromischen die Reaktanten in direkten Kontakt kommen [27]. Im laminaren Strömungsbereich ist Mischen oft vorwiegend durch Diffusion beeinflusst, somit durch Mikromischen [28].

An dieser Stelle wird ergänzend erwähnt, dass für die meisten Mischvorgänge Makromischen die Voraussetzung für Mikromischen ist, da durch Makromischen die Komponenten bzw. Reaktanten erst zusammen geführt werden, bevor sie in direkten Kontakt kommen können. Makromischen kann somit für viele Anwendungen (auch Verbrennung oder biologische Reaktionen) der limitierende Faktor sein.

Einfach ausgedrückt beschreibt Mikromischen das Mischen bis „hinunter“ zur molekularen Ebene und Makromischen das Mischen bis „herauf“ zur Größe der Mischapparatur [14].

Zum weiteren Verständnis des Mischens werden im Folgenden zudem diffusives, turbulentes und laminares Mischen beschrieben.

### **Diffusives Mischen**

Durch die Wärmebewegung der Moleküle sowie in strömenden Medien auch durch konvektive Bewegungsvorgänge, z. B. aufgrund eines Druck-, Dichte-, Temperatur- oder Konzentrationsgefälles, finden Platzwechselfvorgänge statt, insbesondere bei starken Gradienten.

Dabei wird die Vermischung auf molekularer Ebene durch die ungeordnete Bewegung der Teilchen erzielt, weshalb stets eine statistische Homogenität erreichbar ist. Insbesondere der stoffabhängige Diffusionskoeffizient  $D_F$  bestimmt hierbei das Mischen, die Änderung der Konzentration  $c$  über die Zeit  $t$  in Abhängigkeit vom Ort  $x$  und der Konvektionsgeschwindigkeit  $w$  (vgl. Gleichung 2-8 für einen eindimensionalen Fall).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}(w \cdot c) \quad 2-8$$

Unter normalen Umgebungsbedingungen (ca. 20 °C und 1 bar Luftdruck) liegen die Diffusionskoeffizienten von Gasen in der Größenordnung 0,1...1 cm<sup>2</sup>/s, die von Flüssigkeiten bei 10<sup>-8</sup>...10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s und für Festkörper, bei denen Diffusion überhaupt eine Rolle spielt, bei 10<sup>-20</sup>...10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s [1, 29].

Gleichung 2-9 beschreibt den Zusammenhang zwischen Zeit  $t$ , Diffusionskoeffizient  $D_F$  und mittlerer Verschiebung  $\Delta x$  durch Diffusion [30].

$$\Delta x^2 = 2 \cdot D_F \cdot t \quad 2-9$$

Somit lässt sich die Zeit  $t$  ermitteln, die Moleküle zum Zurücklegen des Abstandes  $\Delta x$ , z. B.  $\Delta x = 1 \text{ cm}$ , benötigen [1, 29]:

- Gasmoleküle ( $D_F \approx 0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ):  $t = 1 \text{ s}$
- Flüssigkeitsmoleküle ( $D_F \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ):  $t = 5,8 \text{ Tage}$
- Feststoffmoleküle ( $D_F \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ):  $t = 1,6 \text{ Jahre}$ .

Es wird deutlich, dass bei flüssigen, hochviskosen Medien mit einem Diffusionskoeffizienten  $D_F \approx 10^{-6}$  keine wirtschaftliche Vermischung allein durch Diffusion erreicht werden kann und dass Diffusion ohne Makrovermischung nur einen vernachlässigbaren Beitrag liefert [1]. Demzufolge ist auch das Ziel des Makromischens die Erzeugung von Gradienten auf möglichst kleinen Größenskalen bzw. die Reduktion der jeweiligen Längenskalen der auftretenden Gradienten, obwohl makroskopisch betrachtet das letztendliche Ziel die möglichst weitgehende Verminderung dieser Gradienten ist. Deutlich wird an dieser Stelle auch, dass viele Mischprozesse durch diesen dem diffusiven Mischen vorgeschalteten Teilschritt Makromischen kontrolliert werden. Die Diffusion bewirkt aber am Ende eines Mischprozesses, also nach z. T. annähernd vollständiger Makromischung, eine vollständige Mikromischung (Homogenisierung) [1].

### **Turbulentes Mischen**

Generell sind turbulente Strömungen örtlich instationäre, dreidimensionale Wirbelströmungen, die unregelmäßig verlaufen. Große Wirbel hoher Energie geben dabei Energie an kleinere Wirbel ab, und so fort. Der Energietransport erfolgt in verschiedene Richtungen. Mit kleineren Wirbelabmessungen steigen die Zähigkeitskräfte, bis die mechanische Energie in Wärme dissipiert. Längsvermischung erfolgt durch die turbulente konvektive Strömung, Quervermischung durch die turbulenten Schwankungen. Somit wird eine gute Vermischung erzielt [1].

Die Erhaltung der Turbulenz erfordert eine permanente Energiezufuhr, bei Mischapparaten z. B. in Form von Rührleistung. Dabei spielt die Kolmogorov-Länge  $\lambda_K$  als Längenmaß für die innere Turbulenz auf dem Mikromaßstab eine wichtige Rolle, welche für homogene isotrope Turbulenz über die stoffabhängige kinematische Viskosität  $\nu$  und die massenspezifische Energiedissipation  $\varepsilon$  definiert wird (Gleichung 2-10).

$$\lambda_K = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad 2-10$$

Örtliche Schwankungen der Konzentration treten insbesondere beim Ablauf chemischer Reaktionen auf noch kleineren Skalen auf. Charakteristisch dafür ist die Batchelor-Längenskala  $\lambda_B$ , bei der zudem noch der stoffabhängige Diffusionskoeffizient  $D_F$  bestimmend ist.

Wie in Gleichung 2-11 dargestellt, ist  $\lambda_B$  der Quotient aus Kolmogorov-Länge  $\lambda_K$  und der Wurzel der Schmidt-Zahl  $Sc$ .

$$\lambda_B = \left( \frac{\nu \cdot D_F^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} = \frac{\lambda_K}{\sqrt{Sc}} \quad 2-11$$

Die Schmidt-Zahl  $Sc$  (Gleichung 2-12) gibt das Verhältnis von viskosem Impulstransport im Strömungsfeld und diffusivem Stofftransport im Konzentrationsfeld (zwei molekulare Transportgrößen) an. Die kinematische Viskosität  $\nu$  eines Fluides wird zum Diffusionskoeffizienten  $D_F$  eines darin enthaltenen (chemischen) Stoffs ins Verhältnis gesetzt. Die Schmidt-Zahl  $Sc$  beschreibt somit das Verhältnis der Viskosität des Fluides zur Diffusion des Stoffs. Für Flüssigkeiten beträgt  $Sc \approx 1000$  (Impulstransport ist ausgeprägter als der diffusive Stofftransport).

$$Sc = \frac{\nu}{D_F} \quad 2-12$$

Daher ist die Batchelor-Skala viel kleiner als die Kolmogorov-Skala (Gleichung 2-11): diffusive Mischvorgänge finden auf einer räumlichen Ebene statt, auf der Turbulenz keine Rolle mehr spielt.

### Laminares Mischen

Der auch Ausstreichen genannte Vorgang des reinen laminaren Mischens lässt nur eine Längsvermischung und somit keine vollständige Vermischung zu.

Bei einer reinen laminaren Strömung ist Mischung durch turbulente Schwankungen nicht möglich, es findet keine freie Quervermischung statt, da sich die Stromlinien

nicht kreuzen und so keine Verschiebung der Komponenten senkrecht zu den Stromlinien erreicht werden kann.

Für eine vollständige Vermischung müssen also durch eine zusätzliche Quervermischung Platzwechselfvorgänge realisiert werden, oder ganz allgemein durch Scheren, Dehnen, Kneten, Ausnutzen von Rück- und Wendelströmungen sowie durch mechanisches Aufteilen, Ausbreiten und Umlagern.

Die laminare Mischung hochviskoser Fluide erfolgt darum auch unter Verwendung von Mischapparaten, wie z. B. statischer Mischer, oder Kalandrierung zur Kunststofffolienherstellung, die eine Oberflächenvergrößerung durch fortgesetztes Ausbreiten, Teilen, Zusammenfügen und erneutes Ausbreiten des Produktstroms bis genügend feine Schichten erreicht sind, durchführen [1].

## **2.2 Methoden zur Untersuchung von Makro- und Mikromischen**

Zur Untersuchung und Charakterisierung von Mischvorgängen werden experimentelle und numerische Methoden eingesetzt. Xu et al. [31] untersuchen z. B. einen statischen Mischer vom Typ Kenics zur Herstellung von Werkstoffen für lösungsmittelfreie Laminiervorgänge mittels der CFD-Software Ansys Fluent. Üblicherweise werden die Ergebnisse experimenteller Arbeiten zur Validierung der Ergebnisse von CFD-Simulationen verwendet [32].

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der experimentellen Untersuchung. Experimentelle Untersuchungsmethoden werden daher nachfolgend näher betrachtet.

### **2.2.1 Untersuchung von Makromischen**

Messverfahren zur Untersuchung und Charakterisierung des Mischens auf makroskopischer Ebene (Makromischen) werden im Folgenden aufgezeigt. Ziel dabei ist eine Quantifizierung der Homogenität, z. B. mittels Konzentrationsbestimmung.

#### **Kolorimetrie und Photometrie**

In der Literatur [33, 34] sind Methoden namens Kolorimetrie und Photometrie genannt, welche die Konzentrationsbestimmung einer lichtabsorbierenden Substanz mit unbekannter Konzentration, zumeist vorliegend in flüssiger Phase, durch eine

Vergleichsmessung mit einer Referenzprobe ermöglichen. Die Referenzprobe kann dabei eine Lösung des gleichen Stoffs oder eines künstlichen Standards mit bekannter Konzentration sein. Die unbekannte Konzentration wird durch Veränderung der Konzentration oder Schichtdicke der Referenzprobe, bis die gleiche Farbintensität mit der Lösung unbekannter Konzentration vorliegt, ermittelt.

Die Kolorimetrie ist eine visuell vergleichende Methode. Bei der Photometrie wird die Farbintensität der Lösung unbekannter Konzentration aus der Lichtabsorption dieser Lösung mittels Extinktionsmessung (Messung der Intensitätsabschwächung), bestimmt, wozu für direkte Proportionalität zwischen Extinktion und Konzentration sowie Extinktion und Schichtdicke monochromatisches Licht erforderlich ist (Bouguer-Lambert-Beer'sches-Gesetz [34]). Als Quelle wird anwendungsspezifisch Licht vom ultravioletten (UV) Bereich über das sichtbare Licht bis in den infraroten (IR) Bereich verwendet.

Diese einfachen Methoden ermöglichen die Bestimmung der globalen Konzentration einer homogenisierten Mischung, üblicherweise einer Probe in einer Küvette, und eine Aussage über die Mischzeit. Allerdings ist die quantitative Ermittlung lokal unterschiedlicher Konzentrationen in einer Strömung mit diesen Methoden nicht umsetzbar.

### **Sondenmethoden**

Messmethoden mittels Sonden sind relativ einfache Methoden, um den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsschwankung lokal, an einem Ort, oder mit mehreren Sonden an verschiedenen Orten simultan, anzuzeigen. Messgröße ist hierbei meist die elektrolytische Leitfähigkeit, also die Anzahl frei beweglicher Ionen. Es wird z. B. eine Salzlösung mit Wasser gemischt und die sich daraufhin ändernde elektrolytische Leitfähigkeit gemessen. Ergänzend ist zu erwähnen, dass bei Sonden auch die Temperatur oder die Lichtextinktion mögliche indirekte Messgrößen für die Konzentration sind [35]. Die so ermittelte Mischzeit als Maß für die Mischgüte ist allerdings stark orts-, tracer- und sondenabhängig [1]. Zudem beeinflusst die Sonde die Strömung. Somit ist die quantitative Ermittlung lokal unterschiedlicher Konzentrationen in einer Strömung auch mit Sondenmethoden nicht möglich.

### **Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz**

Aktuell sind diverse Beispiele zu finden, in denen Mischvorgänge mittels Planarer Laser-Induzierter Fluoreszenz (PLIF) als übliche Technik charakterisiert werden (vgl. Kapitel 2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz).

Vorteile der nicht-invasiven und somit nicht den Prozess beeinflussenden, planaren Methode sind die hohe zeitliche und räumliche Auflösung sowie die effektive Unterdrückung von störendem Laser-Streulicht oder Mie-Streuung aufgrund der Rotverschiebung der Fluoreszenzemission. Verwendet werden in der Regel inerte Fluoreszenzfarbstoffe, deren Konzentration durch Mischen verdünnt wird. Die PLIF-Technik kommt vielfach bei Messungen von Konzentrations- oder Temperaturfeldern zum Einsatz.

Wadley und Dawson [36] z. B. untersuchen mittels PLIF verschiedene statische Mischer. Als Fluoreszenzfarbstoff wird Rhodamin WT verwendet. Sie messen die Konzentrationsfelder mittels PLIF, um die Mischgüte zu ermitteln. Dazu berechnen sie als charakteristischen Parameter den Variationskoeffizienten der Konzentration (vgl. Kapitel 2.3 Charakterisierung der Mischgüte). Außerdem zeigen sie anschaulich die Abhängigkeit der Mischgüte von der Reynolds-Zahl.

Pust et al. [9] ermitteln die Konzentrationsfelder eines statischen SMX-Mischers mittels PLIF und quantifizieren die Konzentrationsprofile über den Strömungsweg. Als Tracer kommt hier Rhodamin 6G zum Einsatz.

Soltys und Crimaldi [37] verwenden zur Untersuchung des Mischens zwischen zwei parallelen Jets simultan zwei unabhängig betriebene PLIF-Systeme und quantifizieren gleichzeitig zwei Skalarfelder. Verwendet werden dabei die beiden Farbstoffe Uranin und Oxazin 725, zwei verschiedene Laser, ein Argon-Ionen- und ein Krypton-Ionen-Laser, sowie zwei Kameras.

Einige Forschergruppen kombinieren die PLIF-Messtechnik mit der Particle Image Velocimetry (PIV). Neben dem Konzentrationsfeld untersuchen sie damit die Strömungsstrukturen und ermitteln dazu simultan das entsprechende Geschwindigkeitsfeld, um die Strömung besser zu charakterisieren und Zusammenhänge zw. Konzentrations- und Strömungsfeld aufzuzeigen [38-42].

Ramsey et al. [43] untersuchen das Mischen und das Strömungsfeld hochviskoser Fluide in einem Rührer. Sie verwenden Rhodamin 6G als Farbstoff. Hoffmann et al.

[44] untersuchen mittels Rhodamin B sowie Rhodamin-B-beschichteter Nanopartikel einen T-förmigen Mikro-Mischer.

Untersuchungen zum Makromischen eines statischen Mixers sind z. B. in den Arbeiten von Leschka et al. [45-47] zu finden. Mittels PLIF- und PIV-Messtechnik wurden Konzentrations- sowie Geschwindigkeitsfelder ermittelt.

Diese Untersuchungen mittels PLIF erlauben die Analyse der Konzentrationsfelder und in Kombination mit PIV, zudem der Geschwindigkeitsfelder und der Strömungsstruktur. Sie liefern essentielle Ergebnisse zur Charakterisierung des Mixers hinsichtlich Konzentrations- und Geschwindigkeitsverteilung auf makroskopischer Ebene.

Die vielfach erprobte PLIF-Messtechnik, auch in Kombination mit der PIV-Messtechnik, wird im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden. Zur besseren Charakterisierung des Mixers sind zusätzlich ergänzende Informationen über das Mikromischen erforderlich.

## **2.2.2 Untersuchung von Mikromischen**

Im Folgenden werden Messverfahren zur Untersuchung und Charakterisierung des Mixers auf molekularen Skalen (Mikromischen) aufgezeigt. Dabei werden im Wesentlichen Eigenschaftsänderungen von Stoffen aufgrund physikalischer oder chemischer Beeinflussung, z. B. durch eine chemische Reaktion, bzw. direkt chemisch reagierender Tracer zur Charakterisierung genutzt.

### **Berechnung mittels Diffusionskoeffizienten**

Lavertu et al. [48] nutzen die Laser-Induzierte Fluoreszenz (LIF) zur punktuellen Untersuchung eines turbulenten Strahls mit einem Durchmessers bis 8 mm bei verschiedenen Reynolds-Zahlen. Sie verwenden Uranin und Sulforhodamin 101 sowie einen Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda = 514,5$  nm, um mittels hochempfindlicher Photo-Multiplier-Röhren die unterschiedliche Diffusion zwischen den zwei Farbstoffen, die sogenannte normalisierte Konzentrationsdifferenz, punktuell zu messen.

Für kombinierte hochauflösende PLIF- und PIV-Messungen verwenden Bouremel und Ducci [49] Rhodamin 6G als Farbstoff zur Untersuchung von Wirbelstrukturen in einem Reaktor und nutzen dessen Diffusionskoeffizienten, um die Diffusionsvorgänge und somit auch das Mikromischen zu beschreiben. Diese Untersuchungen wurden nicht für großskalige Anwendungen, sondern für kleine Anwendungen im Zentimeter-Bereich durchgeführt, sind an besondere Randbedingungen geknüpft und daher nicht für die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit geeignet.

## **Chemische Reaktionen**

### **- Farbumschlagmethoden**

Bei der Farbumschlagmethode wird der Farbumschlag chemischer Indikatoren genutzt. Den zwei zu mischenden Lösungen, die miteinander z. B. eine mikrovermischte Neutralisationsreaktion eingehen, wird ein chemischer Indikator zugegeben, der bei einem kritischen pH-Wert seine Farbe oder Fluoreszenzwellenlänge sprunghaft ändert [35]. Verwendet wird z. B. der Triphenylmethanfarbstoff Phenolrot, der im pH-Wert-Bereich pH 6,5...pH 8,5 von gelb nach rot umschlägt. Somit ist es möglich, lokale Mischzonen und die isolierten, ungemischten Zonen optisch zu visualisieren und die Mischzeit zu ermitteln. Die Aussagen über die Mikromischung sind hierbei jedoch eher von binärer Natur (0 oder 1, ja oder nein) und für die hiesige Anwendung nicht geeignet.

### **- Entfärbemethoden**

Bei dieser Methode werden umsatzproportional entfärbte Reaktionen angewandt. Die eine zu mischende Flüssigkeit ist z. B. mit Jod gefärbt und die zweite Flüssigkeit ist mit der stöchiometrisch gleichen Menge Natriumthiosulfat versetzt. Während der Vermischung wird das Jod durch Reaktion mit Natriumthiosulfat entfärbt. Hierbei findet eine allmähliche Entfärbung bezogen auf ein sichtbares Volumenelement statt. Auch somit ist es möglich, lokale Mischzonen und die isolierten, ungemischten Zonen optisch zu visualisieren und die Mischzeit zu ermitteln [35]. Aussagen über die qualitative Mikromischung sind somit möglich. Für quantitative planare Messungen kommt die Methode nicht in Frage.

## - **Fluoreszenzreaktionen**

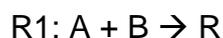
Zur quantitativen Untersuchung von Reaktionsprodukten werden die fluoreszierenden bzw. spektroskopischen Eigenschaften bestimmter Chemikalien genutzt.

Über die Verwendung dafür möglicher chemischer Reaktionen geben Ottino [50], Fournier et al. [51] sowie Cheng et al. [52] einen Überblick. In diesem Zusammenhang wird auch auf die limitierte Anzahl der vorhandenen Möglichkeiten an chemischen Reaktionen hingewiesen.

Es gilt in Abhängigkeit vom Experiment zu beachten, welche Randbedingungen bzgl. der Verwendung einer Reaktion einzuhalten sind. So sollte eine zu verwendende Reaktion ein einfaches Reaktionsschema mit geringer Anzahl beteiligter Spezies sowie eine hinreichende Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aufweisen. Außerdem sollte die Analyse der Reaktionsprodukte einfach, die Reaktionskinetik bekannt und schneller als die Mischrate der langsameren konvektiven Vermischung (Makromischen) sein. Die verwendeten Chemikalien sollten dem Experiment folgenden Randbedingungen genügen und z. B. ökologisch unbedenklich sein.

### o **Konkurrierende konsekutive chemische Reaktion**

Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung einer konkurrierenden konsekutiven chemischen Reaktion. Die zwei zu mischenden Fluide enthalten jeweils einen Reaktanten A bzw. B. Diese Edukte reagieren spontan zu dem Reaktionsprodukt R (Reaktion R1). In einer zweiten, langsameren Reaktion (R2) reagiert R mit einem der Reaktanten, (B), zu einem zweiten Reaktionsprodukt S.



Das Reaktionsprodukt S kann allerdings nur entstehen, wenn sich die Reaktanten A und B langsam vermischen und somit A und B nicht schon vollständig zu R reagiert sind. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte R/S beschreibt somit das Verhältnis von Mikromischzeit zur bekannten Reaktionszeit der zweiten Reaktion (R2).

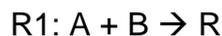
Insbesondere Bourne, Baldyga und Co-Autoren untersuchten diese Reaktion zur Charakterisierung der Vermischung in Reaktoren, Rührbehältern, etc. [53-58].

Taylor et al. [19] nutzen diese Reaktion zur Charakterisierung der Vermischung in statischen Mischern vom Typ Kenics, bestehend aus jeweils zwölf Mischerelementen

der Durchmesser  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  Zoll, respektive 3,1 mm, 6,4 mm und 12,7 mm. Zum Einsatz kommen dafür z. B. 1-Naphthol-6-Sulfonsäure (A) und Phenyl Diazoniumion (B) [53] oder 1,3,5-Trimethoxybenzol (A) und Brom (B) [54] oder auch 1-Naphthol (A) und diazotierte Sulfanilsäure (B) [55], bei dessen Reaktion ein Isomer entsteht.

- **Konkurrierende parallele chemische Reaktion**

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer konkurrierenden parallelen chemischen Reaktion. Die zwei zu mischenden Fluide enthalten jeweils einen Reaktanten, A bzw. C. Ein weiterer Reaktant B wird limitiert der Mischung zugegeben. Die Edukte A und B reagieren bei idealer Mikromischung spontan zu dem Reaktionsprodukt R (Reaktion R1). In einer zweiten, schnellen aber nicht spontanen Reaktion (Reaktion R2) reagiert Reaktant C mit dem Reaktanten B zu einem zweiten Reaktionsprodukt S.



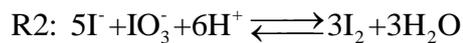
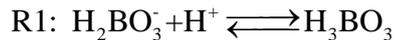
Das geschieht jedoch nur in Bereichen unvollständiger Vermischung, also in Bereichen, wo die Reaktanten A und C nicht homogen vermischt sind. Zu erwähnen ist hierfür nachfolgende Reaktion, die sogenannte zweite Bourne-Reaktion [59].



Auch hierbei beschreibt das Verhältnis der Reaktionsprodukte R/S das Verhältnis der Mikromischzeit zu der bekannten Reaktionszeit der schnellen Reaktion [60, 61]. Dieses Reaktionssystem studierten insbesondere Villermaux, Falk, Fournier, Detrez und Guichardon [61-65].

Meyer et al. [60] nutzen dieses Reaktionssystem zur Charakterisierung eines Reaktors, einmal ausgeführt als Leerrohr und anschließend mit statischen Mischerelementen vom Typ SMX mit einem Durchmesser von 38 mm versehen, und erhalten somit eine um den Faktor 10 bessere Mischzeit. Die messtechnische Ermittlung der Konzentration des verwendeten Bariumsulfats erfolgt dabei mittels Spektrometrie bei einer Wellenlänge von 650 nm.

Fournier und Falk [51, 64] verwenden als erste Reaktion (R1) eine instantan ablaufende Neutralisationsreaktion mit Borsäure und als zweite Reaktion (R2) die sogenannte Dushman Reaktion: eine sehr schnell ablaufende Oxidation, bei der Iodid (Jodsatz) und Iodat miteinander reagieren. Dieses System mit vermischungsabhängiger Produktbildung wird üblicherweise als Villermaux-Dushman-Reaktion oder Iodid-Iodat-Methode (Gleichung 2-13) bezeichnet.



2-13

Heutzutage findet diese System u. a. Anwendung bei der Charakterisierung von Spinning-Disk-Reaktoren (SDR) [66, 67] und sogenannten Large-double-blade (LDB) Rührern [68]. Ansonsten wird diese Methode zur Ermittlung der Mikromischzeit vor allem in Rührbehältern verwendet, z. B. bei Kölbl et al. [69] und Pinot et al. [70]. Fang und Lee [71] nutzen eine konkurrierende parallele chemische Reaktion zur Ermittlung der Mikromischung in einem statischen Mischer vom Typ Kenics. Sie verwenden relativ kleinskalige Geometrien, kleine Mischererelemente der Größenordnung 8 mm.

Bei Verwendung der konkurrierenden konsekutiven sowie der konkurrierenden parallelen chemischen Reaktionen erfolgt die Analyse der Reaktionsprodukte in der Regel mittels Spektrophotometrie. Eine räumliche Analyse ist somit nicht möglich. Die Absorptionsmaxima der Produkte liegen dabei zumeist im ultravioletten Bereich um ca. 300 nm, oft bei 286 nm.

Einen soliden Überblick zu den Reaktionsschemen und die verwendeten Reaktanten A, B und C geben Fournier et al. [51].

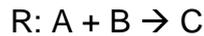
Neben den erwähnten Chemikalien, wie z. B. Brom und Borsäure, kommen auch Benzene, Chloressigsäuremethylester, Ethyl-Chloressigsäure, Bariumsulfat, Methanol und andere toxische Chemikalien zur Anwendung.

*Allgemein kann daraus geschlussfolgert werden, dass die Anwendung dieser chemischen Reaktionen, v. a. bezüglich Handhabung, Analyse und Entsorgung aufgrund der genannten Toxizität der Edukte, ziemlich komplex, aufwendig und somit*

für großskalige Anwendungen schwer umsetzbar ist. Sie werden daher für die hier behandelte Konfiguration nicht weiter in Betracht gezogen.

- **Einzelne chemische Reaktion mit einem Farbstoff**

Die beiden zu mischenden Fluide enthalten jeweils einen Reaktanten A bzw. B, die zu C reagieren.



Die indirekte quantitative Visualisierung einer oder mehrerer Komponenten, der Edukte bzw. des Produkts, ist dann ein Maß für das Mikromischen.

Hierbei werden insbesondere Neutralisationsreaktionen verwendet. Eine Neutralisationsreaktion ist eine Säure-Base-Reaktion. Es reagieren dabei Hydroniumionen  $H^+$  bzw. protonierte Wasserstoffmoleküle  $H_3O^+$  und negativ geladene Hydroxid-Ionen  $OH^-$  zu neutralen Wassermolekülen (Gleichung 2-14) [72].

Eine Neutralisationsreaktion ist eine exotherme Reaktion. Die freigesetzte Wärmeenergie ist allerdings stark konzentrationsabhängig.



Die Reaktion wird dabei mit einem pH-Wert-abhängigen Tracer visualisiert.

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration und ein Maß für die saure oder alkalische Reaktion einer wässrigen Lösung. Praktisch wird der pH-Wert über die Konzentration der Wasserstoffionen berechnet [72] (Gleichung 2-15).

$$pH = -\log_{10} c_{H^+} \qquad 2-15$$

Viele Forschergruppen nutzen als pH-Wert-abhängigen Tracer Fluorescein ( $C_{20}H_{12}O_5$ ) oder das Natriumsalz dieses Farbstoffs, Uranin ( $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ), welches in der Literatur oft auch als Fluorescein bezeichnet wird. Diese beiden Farbstoffe haben die Eigenschaft, nur in Bereichen  $\geq pH\ 4$  zu fluoreszieren. Die Fluoreszenz wird scheinbar in Bereichen  $pH_{min} < pH\ 4$  „ausgeschaltet“ bzw. der Farbstoff entfärbt.

Seine maximale, dann aber konstante Fluoreszenzintensität emittiert der Farbstoff über einem Schwellenwert, der im Bereich  $\text{pH}_{\text{max}} > \text{pH } 7 \dots \text{pH } 8$  liegt.

Untersuchungsabhängig variieren diese Werte etwas in der Literatur [73-75]. Das verdeutlicht, wie wichtig die vorherige Untersuchung des Farbstoffs in Abhängigkeit der Rand- und Messbedingungen ist. In den Bereichen zwischen  $\text{pH}_{\text{min}}$  und  $\text{pH}_{\text{max}}$  ist die Fluoreszenzintensität des Uranins stark abhängig vom pH-Wert.

Der Farbstoff wird meist nur einem der Reaktanten, also entweder der Säure oder der Base, zugegeben. Prinzipiell sind so zwei Visualisierungsmöglichkeiten gegeben [74]:

- 1) Fluid 1 enthält eine Säure und den Farbstoff Uranin und wird mit einer Base, Fluid 2, vermischt.
- 2) Fluid 1 enthält eine Base und den Farbstoff Uranin und wird mit einer Säure, Fluid 2 vermischt.

In 1) wird durch die Säure-Base-Reaktion der pH-Wert von Fluid 1 basisch und die Fluoreszenz des Farbstoffs wird „eingeschaltet“. Die Konzentration des entstandenen Reaktionsprodukts kann so gemessen werden. Das Reaktionsprodukt ist hierbei definiert als molekular vermisches Fluid mit einem lokalem pH-Wert über dem Schwellenwert.

In 2) wird durch die Reaktion der pH-Wert von Fluid 1 sauer und der Farbstoff wird „ausgeschaltet“. Der verbleibende basische Reaktant kann so ermittelt werden.

Makino et al. [76] z. B. nutzen die zweite Möglichkeit. Sie verwenden den Farbstoff zur qualitativen Visualisierung des Mischens in Rührbehältern. Im Rührbehälter befindet sich eine alkalische Lösung mit dem Farbstoff Uranin. Zugemischt wird eine Säure, die in den Mischregionen die Fluoreszenz des Farbstoffs „ausschaltet“. Die isolierten, ungemischten Zonen bleiben so sichtbar.

Viele Forschergruppen verwenden die Möglichkeit 1), z. B. Koochesfahani, Dimotakis und Walker [73, 74].

Unter Voraussetzung der Verwendung einer starken bzw. gepufferten Base, so dass der Schwellenwert für die Fluoreszenzemission bei  $\text{pH}_{\text{max}}$  nach der Säure-Base-Reaktion als Nachweis für das vollständige Mikromischen überschritten ist, ist die Fluoreszenzintensität dann proportional der Konzentration des Reaktionsprodukts.

Die lokale Produktkonzentration  $c$  wird über die gemessene lokale Intensität der Fluoreszenzemission  $I$  berechnet:

$$\frac{I}{I_{max}} = \frac{c}{c_{max}} \qquad 2-16$$

$I_{max}$  ist hierbei die maximale, konstante Fluoreszenzintensität (ab  $\text{pH}_{max}$ ) bei maximal verwendeter Farbstoffkonzentration  $c_{max}$ .

Anzumerken ist, dass hierbei der konvektive Transport sowie vor allem auch die Verdünnung des Farbstoffs auf makroskopischer Ebene nicht berücksichtigt werden.

Weitere Forschergruppen, wie z. B. Komori et al. [77], untersuchen eine turbulente Strömung und geben den Farbstoff Uranin in gleicher Konzentration beiden zu mischenden Fluiden zu, also dem sauren Fluid (Essigsäure) und dem alkalischen Fluid (Ammoniumhydroxid). Über die pH-Wert-abhängige Kalibrierkurve ermitteln sie die Reaktionsausbreitung durch Ermittlung der Konzentration der Säure ( $\text{H}^+$ -Ionen).

Somit ist auch die Ermittlung der pH-Wert-Verteilung möglich. Bellerose und Rogers [78] ermitteln so die pH-Wert-Verteilung in einem turbulenten Freistrah.

Lipp et al. [79] verwenden die bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Eisenhydroxid entstehenden Hydroxylradikale (OH-Radikale) bzw. deren zerstörende Wirkung auf den Farbstoff Rhodamin WT. Sie messen damit die Reaktionsausbreitung über den pOH-Wert (Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen). Liu et al. [80] sowie Hu et al. [81] nutzen diese Reaktion mit dem Farbstoff Rhodamin B und nennen die Visualisierung mittels PLIF „reactive-PLIF“.

Tabelle 2 zeigt beispielhaft einen Auszug von Arbeiten, bei denen eine Säure-Base-Reaktion, respektive Neutralisationsreaktion, zur Ermittlung der Produkt- bzw. der Reaktanten-Konzentration verwendet wurde. Als Farbstoff wird zumeist Uranin verwendet. Dabei kommt die LIF- bzw. PLIF-Messtechnik – z. T. auch in Kombination mit Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) oder PIV zur Geschwindigkeitsermittlung – zum Einsatz. Verwendet wird zumeist ein Argon-Laser mit 488 nm Wellenlänge bzw. für die Kombination von PLIF- und PIV-Messungen ein gepulster, frequenzgedoppelter Nd:YAG-Laser mit 532 nm Wellenlänge.

Tabelle 2: Auszug von Arbeiten zu Konzentrationsmessungen unter Verwendung einer Neutralisationsreaktion.

Säure	Base	Farbstoff	Messgröße	Quelle
Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Natriumhydroxid (NaOH)	Uranin (in Säure)	Konzentration vom Reaktionsprodukt	Koochesfahani und Dimotakis 1986 [73]
Zitronensäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	Natriumhydroxid (NaOH)	Uranin (in Säure)	Konzentration vom Reaktionsprodukt	Walker 1987 [74]
Essigsäure (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	Natriumhydroxid (NaOH)	Uranin (in Säure und Base)	Konzentration der Säure	Komori et al. 1993 [77]
Salzsäure (HCl)	Natriumhydroxid (NaOH)	Fluorescein (in Säure und Base)	Konzentration der Säure (H <sup>+</sup> -Ionen, pH-Wert)	Bellerose und Rogers 1994 [78]
Salzsäure (HCl)	Natriumhydroxid (NaOH)	Uranin (in Säure)	Konzentration vom Reaktionsprodukt	Hoffmann et al. 2006 [44]
Wasserstoffperoxid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Eisenhydroxid (Fe(OH) <sub>2</sub> )	Rhodamin WT (in Säure und Base)	Konzentration der OH <sup>-</sup> -Ionen	Lipp et al. 2009 [79]

All diesen Untersuchungen ist jedoch gemein, dass das Mikromischen gemeinsam mit dem Makromischen quantifiziert wird.

*Bei der Verwendung einer Säure-Base-Reaktion mit gleicher Konzentration des Farbstoffs in beiden zu mischenden Fluiden, also in der alkalischen und der sauren Phase, ist das indirekt ermittelte Mischergebnis, die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen bzw. der pH-Wert, ein Resultat von Makro- und Mikromischen zusammen.*

Zudem ist insbesondere bei einer langsamen laminaren Vermischung sowie auch bei großen Verhältnissen von zu mischenden Fluiden (Fluid 1/Fluid 2) zu beachten, dass Gebiete ohne detektierte Reaktion entweder schon vollkommen mikroskopisch vermischt sind (die Säure ist bereits vollständig abreagiert) oder aber auch makroskopisch noch völlig unvermischt sind.

*Demzufolge ist ein prinzipieller Nachteil bei der Verwendung eines einzelnen chemisch reagierenden Tracers, dass Makro- und Mikromischen nicht voneinander zu trennen sind. Von daher ist es zwingend erforderlich, zusätzlich zu dem reaktiven Tracer simultan das Makromischen allein – analog der unter Kapitel 2.2.1 mittels PLIF beschriebenen Methode mit einem inerten Tracer – zu quantifizieren, um aus beiden Messungen eine Aussage über die reine Mikromischung treffen zu können.*

○ **Chemische Reaktion mit zwei fluoreszierenden Farbstoffen**

Buchmann und Mewes [82] sowie Kling und Mewes [83, 84] verwenden simultan einen inerten und einen reagierenden Farbstoff und quantifizieren das Mischen mittels PLIF.

Sie injizieren ein Farbstoffgemisch in einen mit höherviskoser Celluloselösung gefüllten Rührbehälter. Beide Farbstoffe werden während der Vermischung konvektiv makrovermischt und in ihrer lokalen Konzentration verringert, also verdünnt. Der reaktive Farbstoff wird zudem noch durch die Reaktion (Mikromischen) in seiner lokalen Konzentration vermindert und es entsteht ein Reaktionsprodukt.

Als reagierender Farbstoff wird Fluo-4 verwendet. Fluo-4 ist ein Calcium-Indikator und fluoresziert im Wesentlichen nur, sofern er an Calcium-Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) gebunden ist. Eine hinreichende  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Rührbehälter wird daher vor dem Beginn des Experiments eingestellt. Als inerte Farbstoff wird carboxy-SNARF verwendet, da dieser nicht mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen reagiert. Zu beachten ist dabei ein konstanter pH-Wert in dem System, da carboxy-SNARF pH-sensitiv ist. Bei einem pH-Wert von circa pH 8 sind die beiden Farbstoffe mit der gleichen Wellenlänge anregbar. Als Lichtquelle dient ein Nd:YAG-Laser in Verbindung mit einem optisch-parametrischen Oszillator. Die Wellenlänge beträgt  $\lambda = 495 \text{ nm}$ . Die erhaltenen Fluoreszenzemissionen der beiden Farbstoffe sind hinreichend verschoben und so mittels optischer Filter zu separieren. Faes und Glasmacher [85, 86] kombinieren diese Methode mit PIV-Messungen.

Die Verwendung dieser Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen im Rahmen der hier behandelten Anwendungen wäre möglich, sie hat jedoch zwei entscheidende Defizite.

Erstens ist die Anregungswellenlänge mit  $\lambda = 495 \text{ nm}$  unüblich und somit erhöhter technischer Aufwand zu betreiben.

Zweitens, und das ist wesentlich, sind die verwendeten Farbstoffe sehr preisintensiv. Insbesondere für großskalige experimentelle Anwendungen ist der Einsatz von Fluo-4 und speziell carboxy-SNARF unverhältnismäßig preisintensiv, da sie vor allem für die Medizintechnik entwickelt und in dieser auch vor allem in kleinen Masseneinheiten ( $\mu\text{g}$ ,  $\text{mg}$ ) verwendet werden [87]. Der Farbstoff carboxy-SNARF liegt im Preisbereich von ungefähr  $470 \text{ €/mg}^1$ , Fluo-4 bei annähernd  $280 \text{ €/}500 \mu\text{g}^1$ . Hochgerechnet beträgt demnach der Preis für 1 g carboxy-SNARF circa 470.000 €, für 1 g Fluo-4 circa 560.000 €. Selbst bei der Annahme einer Rabattierung durch den Hersteller von

ca. 90 % wären die Farbstoffe für ingenieurtechnische, experimentelle Anwendungen im großskaligen Bereich schlichtweg zu teuer. Zum Vergleich: z. B. 1 g Rhodamin 6G, ein typischer Fluoreszenzfarbstoff, kostet ungefähr 75 €<sup>1</sup>.

Daher musste eine Alternativmethode entwickelt werden (vgl. Lehwald et al. [88]), was im nachfolgenden Kapitel 3 detailliert beschrieben wird.

(<sup>1</sup> Quelle: Fa. Molecular Probes Inc. / Fa. Invitrogen Life Technologies, <https://www.fishersci.de/de/de/home.html>).

Aus den genannten Gründen werden das von Buchmann und Mewes [82] sowie Kling und Mewes [83, 84] verwendete Farbstoffsystem Fluo-4, Ca<sup>2+</sup> und carboxy-SNARF für diese Arbeit nicht in Betracht gezogen.

Zhdanov et al. [89] verwenden später simultan einen inerten und einen reagierenden Farbstoff und nutzen PLIF mit einem Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm, um in einem turbulentem Regime (coaxial jet mixer) das Mischen mittels Säure-Base-Reaktion zu untersuchen. Als reaktiver Farbstoff kommt Uranin und als inerte Farbstoff Rhodamin B zum Einsatz. Sie injizieren coaxial einen sauren, mit den beiden Farbstoffen versetzten Strahl (jet) in einen langsamer fließenden basischen Strom (coflow) ohne Farbstoff. Mit dem Strömungsweg verändern sich daher aufgrund der Vermischung der beiden Ströme die Konzentration der beiden Farbstoffe und der pH-Wert.

Zur Detektion der Fluoreszenz werden zwei Kameras und entsprechende optische Filter (Rhodamin B: LP 630, Uranin: BP 540/10 und LP 532) verwendet. Mittels Säure-Base-Titration – die Base wird in die Säure-Farbstoff-Lösung titriert – wurden die Kalibrierkurven von Uranin, Rhodamin B sowie von dem Uranin-Rhodamin B-Farbstoffgemisch bei den jeweiligen Wellenlängen 540 nm und 630 nm für differente pH-Werte ermittelt.

Auch eine Verwendung dieser Methode zur Charakterisierung der Mischvorgänge eines statischen Mixers wäre denkbar. Sie hat den Vorteil, gebräuchliche und somit preislich moderate Farbstoffe zu verwenden. Der Einsatz in großskaligen Anwendungen wäre daher gegeben.

Nachteilig ist, dass beim Mischen der beiden Ströme die zu ermittelnde Fluoreszenzintensität des reaktiven Farbstoffs als Maß für das Mikromischen vom lokalen pH-Wert (dem Fortschreiten der Reaktion als Indikator für das Mikromischen) und aufgrund der Verdünnung von der Konzentration (Konzentrationsverringering

über den Strömungsweg als Indikator für das Makromischen) abhängig ist. Eine Differenzierung und somit anschauliche Ermittlung des pH-Wertes wird bei dieser von Zhdanov et al. [89] verwendeten Methode als nicht eindeutig betrachtet.

Weiterhin ist die relativ hohe verwendete Konzentration des Farbstoffs Rhodamin B von 7,4 mg/l aufgrund der relativ geringen Intensität der Fluoreszenzemission im Bereich ab 630 nm zu nennen. Angemerkt sei zudem, dass bei der Verwendung von Rhodamin B die Temperaturabhängigkeit seiner Fluoreszenz zu beachten ist [75] (vgl. Kapitel 3.5.1).

### **2.3 Charakterisierung der Mischgüte**

Die Beurteilung des Mischvorgangs erfolgt allgemein über die Mischgüte sowie auch über die Bestimmung der Mischzeit und Mischlänge.

Eine vollständige Mischung ist theoretisch dann erreicht, wenn die Mischaufgabe, z. B. Homogenisieren, vollständig durchgeführt wurde. Praktisch ermittelt man dafür zumeist lokal die Konzentration der zu mischenden Komponente(n) bzw. ihre Schwankung über die Zeit und definiert einen Schwellenwert, zumeist 95 % Homogenisierung bzw. 5 % Segregation [1], bei dem das Mischen als beendet gilt.

#### **2.3.1 Mischgüte Makromischen**

Zur Charakterisierung der Mischgüte ist allgemein die Abweichung zur Homogenität in einem Gemisch am Ort  $x$  und zur Zeit  $t$  die entscheidende Größe. Dabei kann allerdings die relative Abweichung zur Homogenität in einem Gemisch unterschiedlich definiert werden [35, 90, 91].

Zum Beispiel wird mitunter die Mischgüte mit dem sogenannten Variationskoeffizienten der Konzentration, die Standardabweichung dividiert durch den Mittelwert der Konzentration, was einer normalisierten Standardabweichung entspricht, angegeben [9, 36]. Generell gilt dann ein Variationskoeffizient mit einem Wert von 0,05 als gut vermischt. Ein Wert von 0,01 gilt als sehr gut vermischt [1, 92].

### Segregationsindex und -koeffizient

Durchgesetzt hat sich zur Beurteilung der Mischgüte jedoch der Segregationsindex  $I_s$  nach Danckwerts [93], v. a. für laminare Strömungsbedingungen. Dieser ist definiert als die normalisierte Varianz der Konzentration (Gleichung 2-17). Als Ausgangsgröße wird dabei zumeist die molare Konzentration des zu mischenden Stoffs verwendet.

$$I_s = \frac{\sigma^2}{\sigma_{max}^2} \quad 2-17$$

Die Varianz  $\sigma^2$  (Gleichung 2-18) wird dabei über eine Auswertefläche  $A$  aus der Konzentration  $c$  an dem Ort  $x$ ,  $c(x)$  und dem Erwartungswert  $\mu$  (Gleichung 2-19) berechnet.  $\sigma_{max}^2$  ist die Varianz zu Beginn des Mischvorgangs und wird aus den Konzentrationswerten am Anfangszustand der Strömung bestimmt.

$$\sigma^2 = \frac{1}{A} \int_A [c(x) - \mu]^2 \cdot dA \quad 2-18$$

$$\mu = \frac{1}{A} \int_A c(x) \cdot dA \quad 2-19$$

In der Literatur [44, 90] wird teilweise auch aus dem Segregationsindex die Mischqualität  $M_Q$  nach Gleichung 2-20 berechnet.

$$M_Q = 1 - \sqrt{I_s} \quad 2-20$$

Die für eine homogene Mischung üblicherweise zulässige Segregation von 5 % entspricht dann einer Mischqualität  $M_Q$  von 78 %.

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse im laminaren Strömungsbereich wird der Segregationsindex  $I_s$  zur Beschreibung der Mischgüte verwendet.

Erwähnt sei zusätzlich der Segregationskoeffizient  $K_s$ . Dieser wird angewendet, um turbulente Mischvorgänge hinsichtlich ihrer Mischgüte zu beschreiben und bestimmt sich entsprechend Gleichung 2-21.

$$K_s = \frac{\sigma^2}{\mu^2} \quad 2-21$$

### 2.3.2 Mischgüte Mikromischen

Analog zu dem o. g. Segregationsindex für die Makromischung wurde der lokale Deviationsgrad (Gleichung 2-22) als quantifizierte Größe für das Maß der Mikrovermischung definiert [83, 94].

Kling et al. [83, 94] verwenden dabei ein Farbstoffsystem mit einem inerten Farbstoff (Index „1“) und einem reaktiven Farbstoff (Index „2“). Der lokale Deviationsgrad  $\Delta$  beschreibt dabei den Anteil des noch nicht umgesetzten reagierenden Farbstoffs, also das Verhältnis der Konzentration des bereits abreagierten Farbstoffs zur Ausgangskonzentration dieses Farbstoffs.  $\Delta = 1$  bedeutet ein unvermisches Fluid,  $\Delta = 0$  ein vollständig mikrovermisches Fluid.

$$\Delta(\vec{x}, t) = 1 - \frac{c_{2,react.}(\vec{x}, t)}{c_2(\vec{x}, t)} \quad 2-22$$

Die Konzentration  $c_2(\vec{x}, t)$  wird über die ermittelte Konzentration  $c_1(\vec{x}, t)$  des inerten Farbstoffs und das Anfangskonzentrationsverhältnis des reagierenden zum inerten Farbstoff berechnet.

$$c_2(\vec{x}, t) = c_1(\vec{x}, t) \cdot \frac{c_{2,0}}{c_{1,0}} \quad 2-23$$

Somit ist mit dem Deviationsgrad  $\Delta$  lokal der Fortschritt der chemischen Reaktion, damit der reinen Mikromischung zu quantifizieren.

Die Definition des Deviationsgrades  $\Delta$  (Gleichung 2-22) wird im Rahmen dieser Arbeit in modifizierter Form angewandt (vgl. Kapitel 4.7.2 Deviationsgrad).

### 2.3.3 Mischzeit und Mischlänge

Die Mischgüte eines Mischapparates kann auch hinsichtlich seiner Mischlänge und seiner Mischzeit beurteilt werden. Die Mischlänge  $l_{mix}$  wird dabei definiert als der Abstand zwischen dem Mischeraustritt und der ersten Position, nach dem der vorgegebene Schwellenwert der Segregation, in der Regel die genannten 5 %, nicht mehr überschritten wird. Aus diesem Weg und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $u$  kann dann direkt die charakteristische Mischzeit  $t_{mix}$  abgeleitet werden (Gleichung 2-24).

$$t_{mix} = \frac{l_{mix}}{u} \qquad 2-24$$

### 2.4 Messverfahren zur Ermittlung von Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldern einer Strömung

Zur Ermittlung von Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeldern in Strömungen eignen sich insbesondere laser-optische Ganzfeldmessmethoden. Der Vorteil dieser Messmethoden gegenüber konventionellen Methoden, wie z. B. Sonden, ist die berührungslose Messung. Die Strömung wird durch die Messmethode selbst nicht beeinflusst. Weiterhin haben 2D-Feldmessmethoden den Vorteil, dass die Strömungsgrößen im Gegensatz zu anderen laser-optischen Methoden, wie z. B. Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) oder auch Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA), nicht nur punktuell erfasst werden, sondern zeitgleich ein ganzes Strömungsfeld. Zudem wird durch die Verwendung planarer Messmethoden eine hohe örtliche Auflösung sowie eine relativ hohe zeitliche Auflösung erreicht.

Zur Ermittlung von Geschwindigkeitsfeldern wird hier die Particle Image Velocimetry (PIV) und zur Ermittlung von Konzentrationsfeldern die Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz (PLIF) verwendet.

### 2.4.1 Particle Image Velocimetry

Die Particle Image Velocimetry (PIV) ist eine laser-optische Messmethode zur Ermittlung von Geschwindigkeitsfeldern einer Strömung. Diese Methode ist nicht-invasiv, planar und besitzt eine hohe örtliche Auflösung.

Die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  ist eine abgeleitete physikalische Größe und kann nicht direkt gemessen werden. Sie ist der Quotient aus Weg- und Zeitunterschied (Gleichung 2-25).

$$u(x, t) = \frac{\Delta x}{\Delta t} \qquad 2-25$$

Zur Ermittlung der Wegdifferenz  $\Delta x$  werden geeignete Tracer der Strömung zugegeben, welche dieser idealerweise schlupffrei folgen. Diese Tracer streuen das Laserlicht, welches planar mit einem Laserlichtschnitt unter Verwendung eines im Pulsbetrieb arbeitenden Lasers und mittels Lichtschnittoptik bereitgestellt wird. Sie werden so innerhalb der Messebene visualisiert und mittels einer geeigneten Kamera aufgenommen. Zwei Bilder des Strömungszustandes werden so innerhalb einer kurzen Zeitdifferenz  $\Delta t$  aufgenommen.

Die Auswertung der Bilder erfolgt mit geeigneter Rechentechnik. Die Bilder werden in sogenannte Interrogation Areas (IA), Abfrageflächen z. B. der Größe 32 x 32 Pixel, aufgeteilt. Dann wird jede IA von Bild 1 mit der gleichen IA von Bild 2 mittels Kreuzkorrelation miteinander korreliert und die wahrscheinlichste Verschiebung der Tracer zueinander, somit die Bewegungsrichtung dieser und der Wegunterschied  $\Delta s$  pro IA ermittelt. Aus der bekannten Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen Bild 1 und Bild 2 sowie dem errechneten Wegunterschied  $\Delta x$  resultiert nach Gleichung 2-25 ein lokaler Verschiebungsvektor pro IA [95], der eine aus der Gesamtzahl der Lichtsignale der Partikel gemittelte Größe ist. Nach mehrfachen Wiederholungen der Aufnahme dieser Doppelbilder werden verschiedene Validierungen mit den aus den wiederholten Aufnahmen errechneten Verschiebungsvektoren durchgeführt. Damit wird geprüft, ob die ermittelten Vektoren in Bezug auf Betrag, Richtung und Richtungssinn gegenüber den Nachbarvektoren gültig sind. Etwaige invalide Vektoren werden ausgeschlossen.

Die sich daran anschließende statistische Auswertung liefert den Geschwindigkeitsvektor für den Mittelpunkt der jeweiligen IA.

### 2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz

Die Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz (PLIF) ist eine laser-optische Messmethode zur Ermittlung von Konzentrations- oder auch Temperaturfeldern. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Messung von Konzentrationsfeldern.

Wie bereits erwähnt, ist die Methode nicht-invasiv und planar. Die örtliche Auflösung ist im Allgemeinen hoch und von der verwendeten Abbildungsoptik sowie den geometrischen Randbedingungen des Untersuchungsgegenstandes abhängig. Prinzipiell erlaubt PLIF die Detektion kleinster Strukturen [94]. Die resultierende räumliche Auflösung ist bei Verwendung der gleichen Kamerahardware deutlich größer als bei PIV, da bei PLIF gewöhnlich ein Messwert pixelweise und nicht entsprechend der Größe einer bestimmten Interrogation Area (IA) ausgewertet wird.

Die zeitliche Auflösung hängt von der eingesetzten Hardware, insbesondere Laser und Kamera, ab. Der optische Aufbau gleicht dem der PIV, mit dem Unterschied, dass sich üblicherweise im Fluid ein gelöster Fluoreszenzfarbstoff als Tracer befindet. Ein für Konzentrationsmessungen mittels Laser-Induzierter Fluoreszenz geeigneter Farbstoff (vgl. folgenden Abschnitt Fluoreszenzfarbstoffe) wird einem Fluid zugegeben, welches z. B. mit einem anderen Fluid vermischt werden soll. Mit einem geeigneten, im Pulsbetrieb arbeitenden Laser und mittels Lichtschnittoptik wird planar ein Laserlichtschnitt in der Messebene bereitgestellt und im Farbstoff Fluoreszenz (vgl. nachfolgenden Abschnitt Fluoreszenz) induziert und die Intensität der Fluoreszenzemission  $I$  wird dann mit einer geeigneten Kamera aufgenommen.

Die quantitative Auswertung der aufgenommenen Bilder erfordert eine Kalibrierung. Dafür wird die Konzentration  $c$  des Farbstoffs üblicherweise als Funktion seiner detektierten Intensität der Fluoreszenzemission  $I$  ermittelt und auf die aufgenommenen Bilder angewandt [96].

Zum weiteren Verständnis der Funktion der Messtechnik PLIF werden die Themen Fluoreszenz sowie der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels und des

pH-Wertes sowie Fluoreszenzfarbstoffe nachfolgend näher erläutert. Außerdem wird auf methodische Unterschiede bzw. unterschiedliche PLIF-Techniken hingewiesen.

### Fluoreszenz

Allgemein ist Fluoreszenz die spontane Emission von Licht durch ein angeregtes Atom bzw. Molekül. Absorbiert also ein Atom oder ein Molekül elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge durch z. B. einen Laserstrahl, die seinem Absorptionsbereich entspricht, so werden die Elektronen auf der äußeren Schale in einen Zustand höherer Energie versetzt. Die Moleküle wechseln von einem Energieniveau des Grundzustandes in ein Energieniveau des ersten oder zweiten angeregten jedoch instabilen Zustandes. Aus dem Energieüberschuss resultieren Molekülwechselwirkungen in Form von Molekülschwingungen und -zusammenstößen unter Abgabe von Energie. Eine Möglichkeit des Energieabbaus ist die strahlungslose Abregung in Form von Wärme. Dieser strahlungslose Energieaustausch wird Fluoreszenzlöschung oder Quenching genannt.

Die übrige Energie wird dann in Form von elektromagnetischer Strahlung als Fluoreszenzlicht, verbunden mit einer Verschiebung der Wellenlänge in den Rotbereich, abgegeben. Die Fluoreszenzlebensdauer liegt dabei im Bereich von  $10^{-9}$ ... $10^{-6}$  s. Die Rotverschiebung, auch als Stokes Shift bezeichnet, resultiert aus der energetischen Betrachtung: die emittierte Strahlung kann maximal der Energie der absorbierten Strahlung entsprechen, aufgrund der Verluste durch Molekülschwingungen, Quenching, etc. ist sie allerdings von geringerer Energie als die absorbierte Strahlung.

Die messtechnisch interessante Größe ist die Intensität der Fluoreszenzemission  $I_F$ . Die Fluoreszenzintensität  $I_F$  ist proportional der absorbierten Strahlung  $I_A$  [97]. Proportionalitätsfaktor ist dabei die Quanteneffizienz  $\phi$ . Diese ist farbstoffabhängig, beschreibt das Verhältnis der Lichtintensitäten von emittiertem zu absorbiertem Licht und kann Werte zwischen 0 für den gänzlichen strahlungslosen und 1 für den vollständigen fluoreszierenden Energieaustausch annehmen [94]. Die absorbierte Strahlung ist die Differenz von eingestrahelter und transmittierter Strahlung,  $I_0 - I_T$ . Somit ergibt sich:

$$I_F = \phi \cdot I_A = \phi \cdot (I_0 - I_T)$$

2-26

Das Beer-Lambert'sche-Gesetz, in deutschsprachiger Literatur auch Lambert-Beer'sche-Gesetz genannt, beschreibt das Verhältnis der Intensitäten von transmittierter Strahlung  $I_T$  zu eingestrahelter Strahlung  $I_0$  (Gleichung 2-27).  $\varepsilon$  ist hierbei der molare Extinktionskoeffizient und entspricht ca. dem 2,3-fachen Wert des molaren Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon'$ . Der molare Extinktionskoeffizient ist hauptsächlich von der Wellenlänge des anregenden Lichts abhängig und beschreibt die Fähigkeit des Farbstoffs, Photonen zu absorbieren. Die optische Weglänge  $l$  des emittierten Lichts beschreibt den Strahlungsweg bzw. die Schichtdicke des durchstrahlten Mediums und  $c$  ist die Farbstoffkonzentration [97, 98].

$$\frac{I_T}{I_0} = \exp(-\varepsilon \cdot l \cdot c) \quad 2-27$$

Aus den Gleichungen 2-26 und 2-27 ergibt sich:

$$I_F = \phi \cdot I_0 \cdot [1 - \exp(-\varepsilon \cdot l \cdot c)] \quad 2-28$$

Die Intensität der Fluoreszenzemission  $I_F$  ist direkt proportional zur Quanteneffizienz  $\phi$  und der Intensität der eingestrahelten Strahlung  $I_0$ , also zur Beleuchtungsstärke und somit auch quasi zur Laserleistung.

Die exponentielle Abhängigkeit der Intensität der Fluoreszenzemission  $I_F$  vom molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ , der optischen Weglänge  $l$  und der Farbstoffkonzentration  $c$  wird bei kleinen Werten des Produkts  $\varepsilon \cdot l \cdot c$  üblicherweise vernachlässigt und Gleichung 2-28 entsprechend linearisiert verwendet (s. Gleichung 2-29).

$$I_F = I_0 \cdot \phi \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c \quad 2-29$$

Die Quanteneffizienz  $\phi$  und der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  sowie die optische Weglänge  $l$  können als konstant angenommen werden. Ebenso die eingestrahelte Strahlung  $I_0$ . Voraussetzung ist dabei eine konstante Strahlungsintensität  $I_0$  und somit keine signifikante Schwankung der Laserlichtintensität.

Dementsprechend hat theoretisch nur die Konzentration  $c$  einen linearen Einfluss auf die detektierte Intensität der Fluoreszenzemission  $I$ , wodurch idealerweise bestenfalls eine Zwei-Punkt-Kalibrierung für die Auswertung hinreichend wäre.

Praktisch ist der lineare Zusammenhang jedoch oft nur bedingt gegeben. Beachtet werden sollte, dass die verschiedenen Konzentrationen eines Farbstoffs die eingestrahlte Strahlung aufgrund Absorption durch das Medium und zudem in Abhängigkeit vom Strahlungsweg different abschwächen können. Resultat ist dann kein strenger linearer Zusammenhang. Daher sollte möglichst immer eine polypunktuelle Konzentrationskalibrierung durchgeführt werden.

Praktisch wird außerdem die Fluoreszenzintensität  $I_F$  verlustbehaftet und somit als verminderte Fluoreszenzintensität  $I$  detektiert. Auftretende Verluste der Fluoreszenzintensität  $I_F$  ergeben sich z. B. durch einen etwaigen Beobachtungswinkel des Detektors bzw. der Kamera, da nur die emittierte Strahlung senkrecht zum Laserlichtschnitt ermittelt wird sowie weiterhin durch den auch wellenlängenabhängigen Transmissionsgrad der dem Detektor vorgeschalteten optische Komponenten, wie Spiegel, Linsen und Filter.

Das verdeutlicht, wie wichtig eine optisch und geometrisch konstante Messanordnung ist, um Fehlerquellen bei der Fluoreszenzmessung zu minimieren.

Diese Konstanz der optisch-geometrischen Randbedingungen ist sowohl auf die der Messung vorgeschaltete Konzentrationskalibrierung als auch auf die Messungen selbst sorgfältig anzuwenden.

### **Einfluss Lösungsmittel, Temperatur und pH-Wert auf die Fluoreszenz**

Die Fluoreszenzemission eines Farbstoffs ist zudem insbesondere vom Lösungsmittel (Polarität, Dämpfungseffekte, Wechselwirkungen mit Farbstoff, Viskosität) sowie seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z. B. Temperatur und pH-Wert, abhängig [99]. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Fluoreszenzfarbstoffe im Lösungsmittel unter Messbedingungen zu untersuchen.

Das Lösungsmittel beeinflusst aufgrund seiner Polarität das Absorptions- und das Emissionsspektrum eines Farbstoffs sowie auch die Quanteneffizienz. Die Temperatur beeinflusst ebenfalls die Quanteneffizienz [97]. Darum empfiehlt es sich, während der Messungen eine konstante Temperatur zu beachten und einzuhalten.

Der pH-Wert beeinflusst reversibel das Quenching. Dieser reversible Einfluss kann demnach bei manchen fluoreszierenden Tracern genutzt werden, um pH-Wert-Änderungen zu detektieren.

### **Fluoreszenzfarbstoffe**

Fluoreszenzfarbstoffe sind im Allgemeinen organische Moleküle mit aromatischen Ringstrukturen, welche Elektronen besitzen, die leicht durch Photonen angeregt werden können. Diese Farbstoffe zeigen charakteristische Absorptionsspektren, absorbieren Licht nur innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereiches und emittieren Fluoreszenz auch nur innerhalb bestimmter Emissionsspektren. Das emittierte Fluoreszenzlicht liegt energiebedingt in einem höheren Wellenlängenbereich. Für den optischen Aufbau sowie die Auswahl der zu verwendenden Filter ist es wichtig, diese Spektren zu kennen.

Auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe wird in Kapitel 3 eingegangen.

### **PLIF-Techniken**

Unterschieden wird PLIF in Abhängigkeit von der Anzahl der zu ermittelnden Fluoreszenzsignale bzw. der eingesetzten Farbstoffe.

Die Aufteilung erfolgt oft in One-Color-PLIF (Ein-Farben-PLIF) und Two-Color-PLIF (Zwei-Farben-PLIF).

One-Color-PLIF ist allgemein die Messung der Fluoreszenzintensität eines (Farb-)Stoffs in seinem Emissionsspektrum, angeregt durch einen Laser. Ein-Farben-PLIF wird auch allgemein mit LIF bzw. bei planarer Anwendung mit PLIF bezeichnet.

Zwei-Farben-PLIF kann differenziert betrachtet werden und wird in der Literatur nicht einheitlich benannt bzw. nicht streng unterschieden.

Zum einen kann die Intensität der Fluoreszenzemission eines Farbstoffs in zwei unterschiedlichen Bereichen seines Emissionsspektrums ermittelt werden; im ersten Bereich ist die Fluoreszenzemission von bestimmten physikalischen Größen wie z. B. Temperatur oder pH-Wert unabhängig, im zweiten Bereich besteht eine signifikante Abhängigkeit. Angewandt wird diese Technik vor allem im Rahmen von Temperaturfeldmessungen [100].

Zum anderen können in einem System die Fluoreszenzintensitäten von zwei unterschiedlichen Farbstoffen, meist angeregt durch einen Laser, simultan in zwei

differenten Emissionsspektren ermittelt werden. Dafür werden zwei Kameras oder eine Kamera mit Doppelbildoptik mit entsprechenden optischen Filtern eingesetzt. Auch hier nutzt man die meist verschiedenen Eigenschaften der Farbstoffe hinsichtlich ihrer physikalischen Parameter zur Detektion.

Diese Methode wird auch – eindeutig verständlich – Two-Tracer-Planare-Laser-Induzierte Fluoreszenz (2T-PLIF) genannt. Allerdings wird diese Vorgehensweise oft ebenfalls mit der Begrifflichkeit Zwei-Farben-Laser-Induzierte Fluoreszenz bezeichnet, so z. B. von Kling et al [83, 84] und Zhdanov et al. [89], die angeregt durch einen Laser simultan zwei unterschiedliche Farbstoffe detektieren.

### **3. Entwicklung einer neuartigen Methode zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen für großskalige Anlagen**

Die Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen steht im Vordergrund dieser Arbeit. Dieses muss simultan, differenziert, zeitlich und örtlich hoch aufgelöst sowie nicht-invasiv detektiert werden können.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen sollen zudem für großskalige Anlagen preislich moderate Einsatzstoffe, wie z. B. Farbstoffe, Lösungsmittel und Zuschlagstoffe, unter normalen bzw. Laborbedingungen (ca. 20 °C und 1 bar Luftdruck) zum Einsatz kommen, die zudem unproblematisch in der Handhabung, möglichst ökologisch unbedenklich und einfach zu entsorgen sind.

Da Zusammenhänge zwischen Konzentrations- und Strömungsfeld für das Verständnis der Mischvorgänge üblicherweise hilfreich sind, ist es von Interesse, ergänzend das instantane Strömungsfeld simultan zu erfassen und zu quantifizieren.

#### **3.1 Ermittlung der Reaktion zur Charakterisierung des Mikromischens**

Für die Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen kann bevorzugt nur eine chemische Reaktion „als Modell“ verwendet werden.

Als vielfach erprobte und relativ simple Reaktion eignet sich generell eine Säure-Base-Reaktion als Indikator zum Detektieren des Mikromischens. Vorteilhaft ist das einfache Reaktionsschema einer Säure-Base-Reaktion mit einer schnellen Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der kurzen Lebensdauer des  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions im Bereich  $10^{-13}$  s. Die Forderung einer schnellen Reaktion ist somit erfüllt. Der diffusive Stofftransport auf mikroskopischer Ebene erfolgt quasi ohne Zeitverzug, zudem ist eine Säure-Base-Reaktion reversibel und kostengünstig.

Fox [15] schreibt dazu: *“The canonical example is a non-premixed acid-base reaction for which the reaction rate is essentially infinite. As a result of the infinitely fast reaction, a fluid element can contain either acid or base, but not both. Due to the chemical reactions, the local fluid-element concentrations will therefore be different depending on their stoichiometric excess of acid or base. Micromixing will then determine the rate at which acid and base are transferred between fluid elements, and thus will determine the mean rate of the chemical reaction”*.

In Anlehnung an die in der Literatur [44, 73, 74, 77, 78] für eine Säure-Base-Reaktion verwendeten Säuren und Basen werden oft Salzsäure (HCl) und üblicherweise Natriumhydroxid (NaOH) zur indirekten Quantifizierung des Mikromischens gewählt (vgl. Kapitel 2.2.2, Abschnitt Einzelne chemische Reaktion mit einem Farbstoff). Beide chemischen Komponenten sind vielfach erprobt, preisgünstig zu erwerben und der Umgang mit ihnen bei Beachtung einfacher Sicherheitsmaßnahmen sowie die Herstellung entsprechender wässriger Lösungen mit einem bestimmten pH-Wert simpel. Der reaktive Farbstoff wird dabei in identischer Konzentration der sauren und der basischen Lösung zugegeben, um so den Einfluss der Verdünnung auszuschließen. Der pH-Wert wird mittels eines fluoreszierenden Tracers erfasst. Ermittelt wird dabei mit der PLIF-Technik die Intensität der Fluoreszenzemission als Maß des pH-Wertes, somit die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen.

Aus den genannten Gründen wird eine Säure-Base-Reaktion unter Verwendung von Salzsäure (HCl) und Natriumhydroxid (NaOH) zur Charakterisierung des Mikromischens im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden.

### **3.2 Bestimmung des reaktiven Tracers**

Wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt, verwenden diverse Forschergruppen den Fluoreszenzfarbstoff Fluorescein bzw. dessen Natriumsalz, genannt Uranin, insbesondere unter Anwendung einer Säure-Base-Reaktion zur indirekten Charakterisierung des Mikromischens [48, 73-77].

Der aromatische Farbstoff Fluorescein wurde 1887 von A. Baeyer [101] entdeckt, bereits um 1900 vielfach untersucht [102] und als sehr gut wasserlöslich, stark fluoreszierend und weitgehend ökologisch unbedenklich [103] beschrieben. Verwendung findet zumeist das Natriumsalz dieses Fluoreszenzfarbstoffs: Uranin. Abbildung 3 zeigt die chemische Struktur von Uranin (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Deutlich zu erkennen sind die aromatischen Ringe und die Ansatzpunkte für die Protonierungs-Reaktionen (Anlagerung von H<sup>+</sup>) an den O<sup>-</sup>-Atomen im Rahmen der Säure-Base-Reaktion. Dadurch treten unterschiedliche Dissoziationszustände in Abhängigkeit vom pH-Wert auf [104], die eine starke Fluoreszenzänderung durch die

maßgebliche Beeinflussung der Fluoreszenzeigenschaften wie der Quantenausbeute hervorrufen, womit auch die pH-Sensitivität zu begründen ist [105].

Daher wird Uranin als pH-Wert-abhängiger Tracer zur indirekten Quantifizierung des Mikromischens als äußerst geeignet angesehen und im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden.

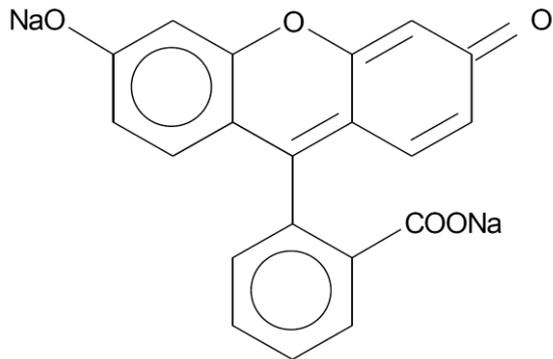


Abbildung 3: Chemische Struktur von Uranin ( $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ).

### 3.3 Anforderungen an ein Zwei-Tracer-System

Wie in Kapitel 2.2.2 (Abschnitt Einzelne chemische Reaktion mit einem Farbstoff) erläutert, kommt für die simultane Charakterisierung von Makromischen und Mikromischen unter Verwendung einer chemischen Reaktion nur ein Zwei-Farbstoff-System in Frage, da mittels eines einzelnen chemisch reagierenden Tracers das Makro- und Mikromischen nicht voneinander zu trennen sind.

Die Tracer, respektive Farbstoffe, müssen dafür vor allem geeignete spektroskopische Eigenschaften aufweisen: Nur ein Farbstoff darf durch die chemische Beeinflussung seine signifikante Fluoreszenzeigenschaft, die Intensität der Fluoreszenzemission, ändern. Der zweite Farbstoff muss Fluoreszenzeigenschaften unabhängig von der chemischen Reaktion aufweisen, d. h. inert sein und somit den makroskopischen Vermischungsgrad anzeigen.

Zudem müssen die Farbstoffe in hinreichend unterschiedlichen Wellenlängenbereichen Fluoreszenz emittieren, um eindeutig die jeweilige Fluoreszenzemission dem entsprechenden Farbstoff zuzuordnen und beide Signale mittels entsprechender

Filter und Kameras optisch separieren zu können. Hier ist es wünschenswert, spektrale Konflikte auszuschließen. Die Emissionsspektren der Farbstoffe sollten die Absorptionsspektren nicht überlappen, um Selbstabsorption bzw. Reabsorption möglichst zu vermeiden.

Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet, insbesondere bei großskaligen Testanlagen und dem daraus resultierenden hohen Verbrauch des Lösungsmittels. Demzufolge müssen beide Farbstoffe gelöst als Gemisch verwendet werden können, wasserlöslich und untereinander nicht reaktiv sein.

Viele Absorptions- und Emissionsspektren für Fluoreszenzfarbstoffe werden in der Literatur und auf Datenblättern für in Alkohole, meist in Ethanol, gelöste Farbstoffe angegeben. Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist mit abweichenden Fluoreszenzspektren der eingesetzten Farbstoffe zu rechnen. Daher sind für die in Wasser gelösten Farbstoffe experimentelle spektroskopische Untersuchungen erforderlich.

Weiterhin sollten beide Farbstoffe durch einen Laser angeregt werden, der vorzugsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich arbeitet und am Lehrstuhl vorhanden ist.

Voraussetzung für die Verwendung eines Lasers ist, dass beide Farbstoffe überlappende Absorptionsspektren besitzen. Dann sind allerdings zumeist zuvor genannte überlappende Emissionsspektren nicht zu vermeiden. Hier muss dann sichergestellt werden, dass der emissionsüberlappende Teil des einen Farbstoffs vernachlässigbar für den anderen ist [75].

Außerdem müssen die eingesetzten Farbstoffe folgende Voraussetzungen erfüllen, um das Farbstoffsystem auch in großskaligen Anlagen einsetzen zu können:

- unproblematische Handhabung
- moderater Anschaffungspreis
- ökologische Unbedenklichkeit und leichte Entsorgbarkeit.

### **3.4 Ermittlung von messtechnischen Randbedingungen aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften des reaktiven Tracers**

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Tracers bestimmen aufgrund seiner daraus resultierenden Fluoreszenzemission die messtechnischen Randbedingungen, wie z. B. Absorptionswellenlänge, Freiheitsgrade bei Temperatur- und pH-Sensitivität sowie zu verwendende Konzentration.

Als reaktiver Tracer wird im Rahmen dieser Arbeit Uranin (Fa. Acros Organics-Fisher Scientific, fluorescein disodium salt,  $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ) verwendet.

Im folgenden Kapitel werden die ermittelten quantitativen Eigenschaften des Tracers Uranin aufgezeigt.

#### **3.4.1 pH-Sensitivität und Temperaturabhängigkeit**

Coppeta und Rogers [75] untersuchen kritisch neun Farbstoffe bzgl. ihrer Absorptions- und Emissionsspektren sowie auf pH-Wert- und Temperaturabhängigkeit.

Sie untersuchen auch den Farbstoff Uranin gelöst in Wasser bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 488$  nm.

Abbildung 4 zeigt die pH-Abhängigkeit des Absorptionsspektrums im Bereich pH 6...pH 9 sowie die relative Emission bei pH 11,5 [75]. Das Emissionsmaximum liegt bei circa 520 nm. Der größte Absorptionssprung liegt im Bereich pH 6...pH 7, was auch den Aussagen anderer Forschergruppen entspricht [73, 74, 78, 106, 107].

Weiterhin zeigen Coppeta und Rogers [75] die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums bei pH 10 auf (s. Abbildung 5). Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzemission geben die Autoren mit -0,16 % pro Grad Celsius an. Dieser Gradient ist zwar relativ moderat, unterstreicht allerdings die Notwendigkeit der Einhaltung einer konstanten Temperatur während der Durchführung der Experimente.

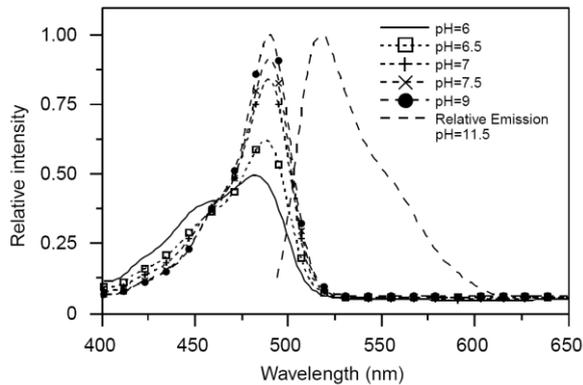


Abbildung 4: Absorptionsspektrum von Fluorescein im pH-Wert-Bereich pH 6...9 u. Emission als Funktion der Wellenlänge (Quelle: [75]).

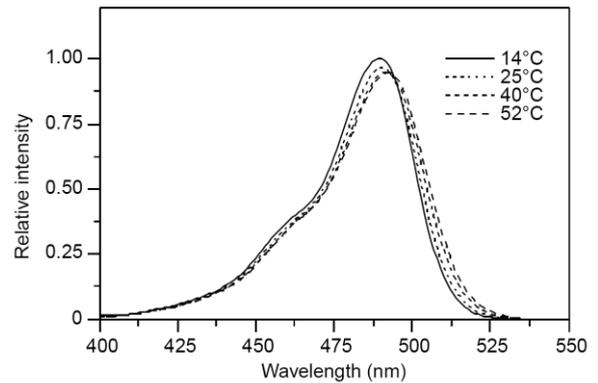


Abbildung 5: Absorptionsspektrum von Fluorescein im Temperaturbereich 14...52 °C (Quelle: [75]).

### 3.4.2 Absorptionsspektrum

Entsprechend Abbildung 4 und Abbildung 5 hat Uranin sein Absorptionsmaximum mit ca. 490 nm im blauen Bereich. Die Fluoreszenzemission liegt dann in etwa im Bereich von 520 nm. Somit ist ein Argon-Laser mit der Wellenlänge  $\lambda = 488$  nm gut zur Anregung des Farbstoffs geeignet. Allerdings sind diese Laser nicht gepulst verfügbar, sodass zusätzlich ein Shutter oder ein ähnliches Equipment verwendet werden muss, um den Laserstrahl zu pulsen. Pulsbetrieb ist allerdings für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der Arbeit eine notwendige Bedingung (vgl. Kapitel 2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz).

Absorption muss jedoch nicht ausschließlich im Absorptionsmaximum erfolgen. Eigene Versuche haben gezeigt, dass auch ein gepulster Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm zur Anregung geeignet ist. Der Vorteil des gepulsten Lasers ist zudem, dass simultane PIV-Messungen möglich sind.

Aus diesem Grund wird bevorzugt ein gepulster Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Beachtet werden muss dann allerdings aufgrund der Abweichung vom Absorptionsmaximum des Uranins, dass eine höhere Farbstoffkonzentration gewählt wird, um ausreichende Intensitäten der Fluoreszenzemission bei gleicher Laserleistung bzw. Beleuchtungsstärke zu erhalten [14]. Zudem ist eine Verschiebung der Emission in den Bereich um ca. 550 nm zu erwarten.

### 3.4.3 Konzentration und pH-Wert

In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben bzgl. der quantitativen Fluoreszenzeigenschaften von Uranin gelöst in Wasser, insbesondere die Intensität der Fluoreszenzemission bezogen auf bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften, wie dem pH-Wert. Diese Unterschiede sind mit einem nicht zu vernachlässigenden Einfluss der konkreten experimentellen Konfiguration zu begründen. Dazu zählen vor allem die eingesetzte Konzentration des Farbstoffs, aber auch der Einfluss der optischen Randbedingungen sowie auch die eingesetzte Laserlichtenergie und -frequenz (vgl. Kapitel 2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz, Abschnitt Fluoreszenz) und die Durchführung und Genauigkeit der Ermittlung des pH-Wertes der Lösung.

Das bedeutet, dass bestimmte experimentelle Untersuchungen, z. B. zum Zwecke der durchzuführenden Konzentrationskalibrierung, analog den experimentellen Bedingungen (vgl. Kapitel 4.5 Kalibrierung und Kapitel 2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz, Abschnitt Fluoreszenz) durchgeführt werden müssen, um Fehler, induziert durch Veränderung der Betriebsbedingungen, auszuschließen.

Um die pH-Wert-abhängige Intensität der Fluoreszenzemission des Uranins als Funktion der Konzentration zu testen, wurden Untersuchungen durchgeführt.

Kleine Küvetten wurden mit einer Uranin-Wasser-Lösung der Konzentration 0,5 mg/l bzw. 1,0 mg/l bei verschiedenen pH-Werten gefüllt. Der pH-Wert wurde mittels Salzsäure bzw. Natriumhydroxid eingestellt. Die Ermittlung des pH-Wertes erfolgte dabei mit einem pH-Meter der Fa. WTW vom Typ pH 330i. Der Farbstoff wurde mit einem frequenzgedoppelten Nd:YAG-Laser der Fa. NewWave mit  $\lambda = 532$  nm und der Energie 100 mJ/Puls zum Fluoreszieren angeregt und die Fluoreszenzintensität gefiltert zwischen 545 nm und 555 nm (BP 550/10) mit einer intensivierten CCD-Kamera der Fa. LaVision vom Typ NanoStar aufgenommen.

Es wurden jeweils 300 Fluoreszenzbilder aufgenommen, die anschließend arithmetisch gemittelt und bezogen auf die maximale Fluoreszenzintensität  $I/I_{max}$  in dem Fall erhalten bei pH 8,8 normalisiert wurden.

Die Ergebnisse der normalisierten Fluoreszenzintensität  $I/I_{max}$  als Funktion vom pH-Wert im Bereich pH 3...pH 10 für die Uranin-Konzentrationen von 0,5 mg/l und 1,0 mg/l, verglichen mit Daten aus der Literatur [74, 107], zeigt Abbildung 6 (vgl. Lehwald et al. [88]). Die Kurven sind qualitativ vergleichbar. In den Bereichen

$< \text{pH } 4$  und  $> \text{pH } 8$  ist die Intensität der Fluoreszenzemission eine in etwa konstante Größe. Im Bereich circa  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  ist die Fluoreszenzintensität entsprechend der relativ großen Steigung der Kurven eine Funktion vom pH-Wert.

Quantitativ sind die Ergebnisse in Abhängigkeit der Konzentration des Farbstoffs bzw. der experimentellen Bedingungen verschieden. Das bestätigt die Notwendigkeit der Kalibrierung entsprechend der experimentellen Bedingungen.

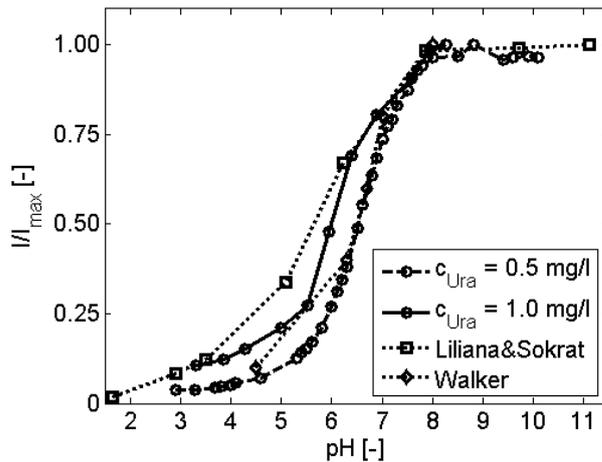


Abbildung 6: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin als Funktion vom pH-Wert für die untersuchten Konzentrationen von 0,5 mg/l u. 1,0 mg/l sowie aus Literaturangaben [74, 107]; [88].

Aus den ermittelten Ergebnissen folgt für die durchzuführenden experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit der Arbeitsbereich für den Farbstoff Uranin:  $4 \leq \text{pH} \leq 8$ .

### Zusammenfassung der messtechnischen Randbedingungen aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften des reaktiven Tracers

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des reaktiven Tracers Uranins geben die Randbedingungen für die Methode wie folgt vor:

- Anregungswellenlänge: 532 nm (Nd:YAG-Laser, gepulst)
- pH-Reaktionsbereich: ca.  $4 \leq \text{pH} \leq 8$
- Uranin-Konzentration: ca. 0,5...1,0 mg/l
- (Signifikante) Temperaturschwankungen sind unzulässig, die Fluidtemperatur ist auf einem konstanten Niveau zu halten.

### 3.5 Bestimmung des inerten Tracers

Für die Korrelation von Makromischen und Mikromischen ist ein zweiter inerter Farbstoff erforderlich, der das Mischen auf großskaliger Ebene visualisiert und quantifiziert.

Als reaktiver Tracer wird Uranin verwendet werden, sodass ein in Kombination mit diesem geeigneter inerter Tracer zu ermitteln ist.

#### 3.5.1 Anforderungen an einen inerten Tracer

Die Fluoreszenzemission des inerten Tracers muss hinreichend und vorzugsweise nicht überlappend von der Emission des reaktiven Tracers Uranin abweichen, um beide Signale trennen zu können. Außerdem muss der inerte Farbstoff bei der gleichen Wellenlänge wie der reaktive Farbstoff mit 532 nm angeregt werden können. Darüber hinaus darf dieser Farbstoff nicht durch die Neutralisationsreaktion beeinflusst werden und zumindest im pH-Wert-Bereich  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  eine von den lokalen Reaktionsbedingungen unabhängige Intensität der Fluoreszenzemission aufweisen (vgl. Kapitel 3.3 Anforderungen an ein Zwei-Tracer-System).

Bei der Verwendung eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm bietet sich die Untersuchung der so genannten Rot-Strahler auf Eignung als inerter Farbstoff an. Das sind Farbstoffe, die mit grünem Licht, z. B. mit  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , angeregt in den gelb/roten Bereich hinein und damit also größer 550 nm Fluoreszenz emittieren.

Dazu gehören unter anderem die Rhodamin-Farbstoffe, wie z. B.:

- Rhodamin B,
- Rhodamin 101,
- Rhodamin 6G,
- Rhodamin WT,
- Sulforhodamin G Extra, oder auch
- LDS 698, auch als Pyridin 1 bezeichnet und
- LDS 722, auch Pyridin 2 genannt [75].

Es wird angenommen, dass insbesondere diese umfangreiche Gruppe der Rhodamin-Farbstoffe für die hiesige Anwendung als inerter Tracer günstige Fluoreszenzeigenschaften aufweist.

Eine Vielzahl von Fluoreszenzfarbstoffen ist am Markt erhältlich. Die Rhodamin-Farbstoffe z. B. werden häufig für LIF verwendet. Sie sind üblicherweise auch in Wasser löslich und zeigen hohe Quantenausbeuten von nahezu 100 % [108] und werden daher näher betrachtet.

Da insbesondere Rhodamin-Farbstoffe starke Anwendung in der LIF finden, wurden sie vielfach untersucht (siehe u. a. [75, 107-112]). Anzumerken ist allerdings, dass lt. Literatur die notwendige pH-Unabhängigkeit bei manchen Rhodamin-Farbstoffen erst ab pH 6, z. B. bei Rhodamin WT [107], gegeben ist und dass die Fluoreszenzintensität relativ stark temperaturabhängig ist. Rhodamin B z. B. ist im Bereich  $3 < \text{pH} < 11$  unabhängig vom pH-Wert [97], die Temperaturabhängigkeit beträgt allerdings -1,54 % pro Grad Celsius [75].

Eine praktische pH-Unabhängigkeit im Bereich pH 2...pH 10 geben Liliana und Sokrat [107] für Sulforhodamin G Extra an. Der Farbstoff hat jedoch den Nachteil, dass gerade im Temperaturbereich um 20 °C, also bei normalen Umgebungsbedingungen, bei denen auch im Rahmen dieser Arbeit Messungen angestrebt werden, seine Fluoreszenzintensität sehr stark temperaturabhängig ist. Die Fluoreszenzintensität bei 25 °C beträgt im Vergleich zu 15 °C 150 %.

Mit diesem Gradienten ist Sulforhodamin G Extra keinesfalls zur Verwendung als inerter Tracer geeignet, auch wenn die Einhaltung einer konstanten Temperatur der Strömung weitgehend gewährleistet werden kann.

Eine genauere Untersuchung von ggf. als inerte Tracer geeigneten Farbstoffen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit für:

- Rhodamin B,
- Rhodamin 101,
- Rhodamin 6G,
- Pyridin 1 und
- Pyridin 2.

### 3.5.2 Untersuchung von Fluoreszenzemissionen ausgewählter Tracer

Auf Verwendung als inerte Tracer werden die Farbstoffe Rhodamin B, Rhodamin 101, Rhodamin 6G (Fa. Acros Organics-Fisher Scientific) sowie Pyridin 1 und Pyridin 2 (Fa. Exciton, Dayton, Ohio) hinsichtlich ihrer Fluoreszenzemission durch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen geprüft.

Auch der reaktive Tracer Uranin wird pH-Wert-abhängig bzgl. seiner Fluoreszenzemission untersucht.

Die Emissionsspektren der o. g. Farbstoffe werden mit einem Spektrographen der Fa. Acton Research vom Typ SpectraPro 2300i (Brennweite = 300 mm, Öffnungsverhältnis = 300/4, Gittergröße = 68 x 68 mm mit 600 Linien/mm) kombiniert mit einer intensivierten CCD-Kamera (Fa. LaVision, Typ NanoStar) ermittelt.

Für die spektroskopische Untersuchung werden geeignete Farbstoff-Wasser-Lösungen hergestellt, in Küvetten gefüllt und diese mit einem Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und der Energie von 100 mJ/Puls zum Fluoreszieren angeregt.

Dabei wird festgestellt, dass die Farbstoffe Pyridin 1 und Pyridin 2 eine schwere Löslichkeit in Wasser aufweisen. Coppeta und Rogers [75] beschreiben Pyridin 2 sogar als wasserunlöslich. Bei der Verwendung von Wasser mit einer Temperatur von näherungsweise 50 °C konnte jedoch im Rahmen der Untersuchungen eine sehr gute Wasserlöslichkeit festgestellt werden, welche beim Abkühlen der Lösung auch erhalten bleibt.

Tabelle 3 zeigt die untersuchten Farbstoffe sowie die verwendeten -konzentrationen.

Tabelle 3: Farbstoffe u. Konzentrationen für spektroskopische Untersuchungen.

Farbstoff	Konzentration
Uranin (pH 4...pH 8)	1,0 mg/l
Rhodamin B	0,1 mg/l
Rhodamin 101	0,1 mg/l
Rhodamin 6G	0,1 mg/l
Pyridin 1	1,5 mg/l
Pyridin 2	1,5 mg/l

Wider Erwarten emittiert Pyridin 1 bei den Untersuchungen keine messbare Fluoreszenzintensität.

Die normalisierten Fluoreszenzintensitäten der ermittelten -emissionen der Farbstoffe sind als Funktion der Wellenlänge in Abbildung 7 (vgl. Lehwald et al. [88]) dargestellt.

Für die durchzuführenden messtechnischen Untersuchungen müssen notwendige Bedingungen erfüllt werden, um die beiden Signale des reaktiven und inerten Tracers getrennt voneinander detektieren zu können.

Die Fluoreszenzdetektion des reaktiven Farbstoffs Uranin muss oberhalb und in genügendem Abstand zu der Anregungswellenlänge der Laserlichts von 532 nm liegen und trotzdem einen möglichst großen Emissionsbereich abdecken.

Der inerte Farbstoff sollte in diesem Bereich keine bzw. wenn nur eine vernachlässigbare Fluoreszenzemission aufweisen. Außerdem muss der inerte Farbstoff im Bereich höherer Wellenlängen Fluoreszenz emittieren, in dem dann aber die Fluoreszenzemission des Uranins keine bzw. wenn nur sehr kleine Werte annehmen und somit vernachlässigbar sein sollte.

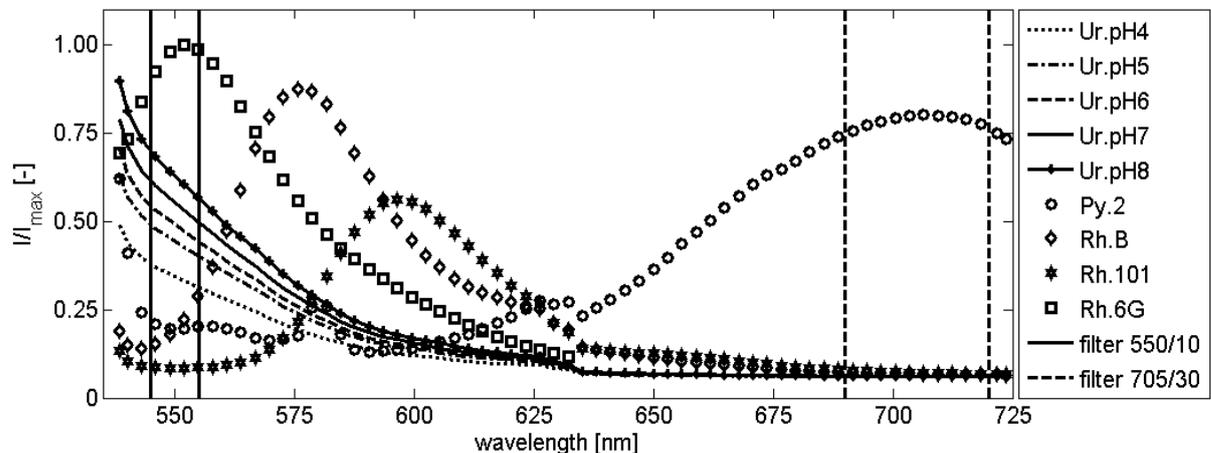


Abbildung 7: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert im Bereich pH 4...8 sowie von Pyridin 2, Rhodamin B, Rhodamin 101 u. Rhodamin 6G bei pH 8 als Funktion der Wellenlänge [88].

Anhand der in Abbildung 7 dargestellten Ergebnisse wird ersichtlich, dass die Fluoreszenzemission des Uranins annähernd linear mit steigender Wellenlänge abfällt. Die Intensität der Fluoreszenzemission ist dabei abhängig vom pH-Wert.

Der Arbeitsbereich des reaktiven Tracers wird auf 545...555 nm festgelegt (vertikale Linien zeigen diesen Bereich). An der unteren Grenze von 545 nm liegt die relative Fluoreszenzintensität der Uranin-Lösung mit dem pH-Wert pH 5 bei annähernd 50 %, was ein hinreichendes Signal-Rausch-Verhältnis vermuten lässt. Die Grenze von 555 nm wird gewählt, um einen hinreichenden Abstand zur Emission des inerten Tracers zu gewährleisten.

Ein entsprechender Bandpassfilter (BP 550/10) mit starker Flankensteilheit und hohem Transmissionsgrad wird für die experimentellen Messungen verwendet.

Zu erkennen ist weiterhin, dass die Rhodamin-Farbstoffe, insbesondere das Rhodamin 6G, in dem Bereich Fluoreszenz emittieren, in dem auch das Uranin Fluoreszenz emittiert und diese auch detektiert werden soll. Rhodamin B und Rhodamin 101 emittieren Fluoreszenz in nicht genügendem Abstand dazu.

Allein das Pyridin 2 fluoresziert in hinreichendem Abstand zum Uranin und kann mit einem geeigneten Bandpassfilter (BP 705/30, vertikale gestrichelte Linien, Bereich 690...720 nm) optisch vom Fluoreszenzsignal des Uranins getrennt werden.

Kritisch anzumerken ist, dass in dem betrachteten Wellenlängenbereich 545...555 nm (Bereich Fluoreszenzsignal des Uranins) das Fluoreszenzsignal des Pyridin 2 nicht gänzlich Null ist, sondern in dem lt. Kapitel 3.4.3 festgelegten Arbeitsbereich von pH 5...pH 8 ungefähr 32 %...46 % der Fluoreszenzintensität des Uranins beträgt (damit je nach pH-Wert der Uranin-Wasser-Lösung: pH 5: 46 %, pH 6: 40 %, pH 7: 37 %, pH 8: 32 %).

Weiterhin ist festzustellen, dass das Fluoreszenzsignal des Uranins pH-Wert-unabhängig im Wellenlängenbereich 690...720 nm ungefähr moderate 8 % der Fluoreszenzintensität des Pyridin 2 beträgt.

Eine Aussage über eine etwaige Beeinflussung der Farbstoffe untereinander und auf ihre Fluoreszenzemission während der Messungen lässt sich an dieser Stelle noch nicht treffen und kann zudem durch die Bildauswertung, z. B. durch Normalisierung mittels Division durch das Hintergrundbild, relativiert werden (vgl. Kapitel 5. Messunsicherheit).

### 3.5.3 pH-Sensitivität Pyridin 2

In der Literatur konnten keine signifikanten Hinweise über das Fluoreszenzverhalten von Pyridin 2 gelöst in Wasser gefunden werden. Wie zuvor erwähnt, beschreiben Coppeta und Rogers [75] den Farbstoff als wasserunlöslich.

Pyridin 2 wird auch bezeichnet als 4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethyl-pyridinium-perchlorate und ist für den Einsatz in Farbstoff-Lasern [113] sowie für biochemische und medizinische Anwendungen [114-116], z. B. für die Fluoreszenzmikroskopie [117], bekannt und wird dann in Ethanol gelöst verwendet.

Das Emissionsspektrum von Pyridin 2 gelöst in Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm wurde im vorherigen Kapitel aufgezeigt.

Der Farbstoff wurde mit einer Konzentration von 1,5 mg/l weiterhin bzgl. seiner pH-Sensitivität getestet. Eine pH-Sensitivität von Pyridin 2 im pH-Wert-Bereich  $< \text{pH } 5$  konnte festgestellt werden.

Im Bereich  $\text{pH } 5 \dots \text{pH } 8$  hängt die Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 kaum merklich vom pH-Wert ab (s. Abbildung 8 und vgl. Lehwald et al. [88]). Die maximale Abweichung bei  $\text{pH } 5$  liegt bei moderaten  $-5\%$  und die Standardabweichung der gemittelten normalisierten Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 im Bereich  $\text{pH } 5 \dots \text{pH } 8$  liegt unterhalb  $2\%$ .

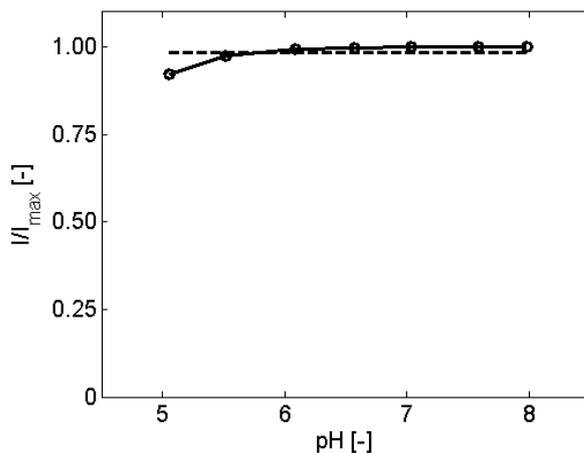


Abbildung 8: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 als Funktion vom pH-Wert im Bereich  $\text{pH } 5 \dots 8$  (durchgezogene Linie) u. die daraus resultierende mittlere Fluoreszenzintensität (gestrichelte Linie) [88].

Die niedrige pH-Abhängigkeit in diesem Arbeitsbereich kann durch die chemische Struktur von Pyridin 2 ( $C_{19}H_{23}N_2ClO_4$ ) erläutert werden (vgl. Abbildung 9).

Deutlich sind die aromatischen Ringe zu erkennen. Die Protonierung des tertiären Amins des Pyridin 2 – und damit die Beeinflussung der Elektronenwolke des Farbstoffmoleküls – erfolgt erst bei sehr niedrigen pH-Werten so vollständig, dass ein messbarer Einfluss auf die detektierte Wellenlänge nachweisbar ist. Aus diesem Grund ist ab annähernd pH 5 die Intensität der emittierten Wellenlänge konstant<sup>2</sup>.

(<sup>2</sup> Quelle: Dr. rer. nat. Busse, S., 2009, Chemisches Institut, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg).

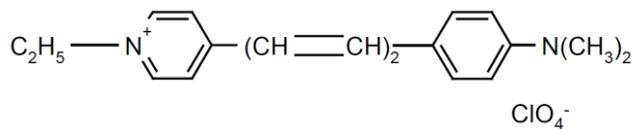


Abbildung 9: Chemische Struktur von Pyridin 2 ( $C_{19}H_{23}N_2ClO_4$ ).

Die Unabhängigkeit von Pyridin 2 vom pH-Wert ist damit für den Bereich pH 5...pH 8 aufgezeigt. Bei pH-Werten kleiner pH 5 besteht offensichtlich eine geringe Abhängigkeit vom pH-Wert.

Aufgrund der Resultate dieser Untersuchung der pH-Sensitivität sowie der Ergebnisse der zuvor aufgezeigten spektroskopischen Untersuchungen wird festgelegt, dass Pyridin 2 als inerte Tracer für das Makromischen für die experimentelle Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden kann.

Allerdings wird der pH-Reaktionsbereich von ca.  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  (vgl. Kapitel 3.4.3) aufgrund der pH-Sensitivität von Pyridin 2  $< \text{pH} 5$  entsprechend angepasst:

- zu verwendender pH-Reaktionsbereich: ca.  $5 \leq \text{pH} \leq 8$

Das für die experimentellen Untersuchungen gewählte Farbstoffsystem ist letztendlich die Kombination von Uranin als reaktiver und Pyridin 2 als inerte Tracer.

### 3.6 Randbedingungen der entwickelte Methode

Die entsprechend der vorherigen Kapitel in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tracer Uranin und Pyridin 2 ermittelten Randbedingungen

bestimmen den „Arbeitsbereich“ für die entwickelte Methode. Dafür ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Anregungswellenlänge: 532 nm (Nd:YAG-Laser, gepulst)
- pH-Reaktionsbereich: ca.  $5 \leq \text{pH} \leq 8$
- Uranin-Konzentration: ca. 0,5...1,0 mg/l
- Pyridin 2-Konzentration: 1,5 mg/l
- (Signifikante) Temperaturschwankungen sind unzulässig, die Fluidtemperatur ist auf einem konstanten Niveau zu halten.

Die genannten Konzentrationen sind Richtwerte und müssen im Rahmen dieser Arbeit getestet und versuchsstandspezifisch ermittelt werden.

### **3.7 Zusammenfassung der Methode 2T-LIF**

Zusammengefasst kann die entwickelte Vorgehensweise folgenderweise dargestellt werden:

Zwei unterschiedlich große Volumenströme werden unter zumeist laminaren Bedingungen vermischt, ein saurer Additivstrom wird dabei in den vielfach größeren basischen Hauptstrom injiziert.

Als Hauptstrom kommt Wasser, versetzt mit Natriumhydroxid, mit dem pH-Wert pH 8 (obere Grenze), in dem nur der Tracer Uranin in geeigneter Konzentration gelöst ist, zum Einsatz.

Als Additivstrom wird Wasser, versetzt mit Salzsäure, mit dem pH-Wert pH 5 (untere Grenze), in dem beide Tracer gelöst sind, verwendet. Uranin wird hierbei in gleicher Konzentration wie im Hauptstrom eingesetzt, um Verdünnungseffekte auszuschließen. Eine geeignete Konzentration für Pyridin 2 ist noch zu bestimmen.

Mittels einem Nd:YAG-Laser und entsprechender optischer Technik, d. h. geeignetem Laserarm und Lichtschnittoptik, werden die beiden Tracer planar zum Fluoreszieren angeregt und ihre Fluoreszenzemissionen gleichzeitig als zweidimensionale Bilder mit geeigneter Hardware detektiert (intensivierte CCD-Kameras, entsprechende optische Filter, vgl. Kapitel 4.2), ausgewertet (entsprechende Rechentechnik und Bildauswertung, vgl. Kapitel 4.7) und somit das Makromischen und Mikromischen visualisiert und quantifiziert.

Während der Vermischung der beiden Volumenströme wird die im Additivstrom konstante Pyridin 2-Konzentration „verdünnt“ bzw. im Fall besten Mischens vollständig homogenisiert. Die konzentrationsabhängige Fluoreszenzintensität dieses Tracers charakterisiert so das Makromischen.

Gleichzeitig wird durch die makroskopische Vermischung Reaktionsfläche zur Verfügung gestellt, sodass aufgrund der eingesetzten Säure-Base-Reaktion eine Änderung des lokalen pH-Wertes der (teil-)vermischten Ströme stattfindet. Der saure Additivstrom wird mittels Hauptstrom (pH 8) neutral bis basisch. Der lokal differente pH-Wert beeinflusst somit die Fluoreszenzintensität des konzentrationskonstanten Uranins und die nur pH-Wert-abhängige Fluoreszenzintensität dieses Tracers charakterisiert so gleichzeitig das Makro- und Mikromischen.

Aus den beiden simultanen ermittelten Ergebnissen der Pyridin 2-Konzentration (Makromischen) und des pH-Wertes (Makro- und Mikromischen) kann somit ein Ergebnis für das Mikromischen (s. Kapitel 4.7.2 Deviationsgrad) ermittelt werden.

Eine für die experimentellen Messbedingungen am Versuchsstand geeignete Konzentration der jeweiligen Farbstoffe wird im Rahmen dieser Arbeit getestet und validiert. Die experimentellen Messbedingungen sind insbesondere durch den Aufbau des Versuchsstandes, die Parameter der eingesetzten Messtechnik und durch die Strömungsbedingungen charakterisiert. Daher wird die Ermittlung geeigneter Tracer-Konzentrationen für die experimentellen Messbedingungen am Versuchsstand unter Kapitel 4.4 beschrieben.

## 4. Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung

In diesem Kapitel werden der wesentliche Aufbau sowie die Funktionen des Versuchsstandes unter Verwendung der eingesetzten Messtechnik beschrieben. Der Versuchsstand bietet prinzipiell die Möglichkeit, die PLIF-Messtechnik und die PIV-Messtechnik sowie die 2T-PLIF allein (vgl. Lehwald et al. [88]) und kombiniert mit PIV (vgl. Lehwald et al. [118]) zu verwenden, um zusätzlich zur simultanen Ermittlung der Konzentrations- und der pH-Wert-Felder den Zusammenhang dieser mit den entsprechenden Geschwindigkeitsfeldern zu erhalten. Somit können Makromischen und Mikromischen sowie der Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld analysiert werden.

Außerdem werden in diesem Kapitel die Strömungsbedingungen erörtert sowie die für die experimentellen Messbedingungen am Versuchsstand geeignete Konzentration der jeweiligen Farbstoffe ermittelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen dienen dem Nachweis der Qualifizierung der entwickelten Messmethode. Daher wird in diesem Kapitel insbesondere auf die essentielle Kalibrierung, die Versuchsdurchführung sowie die Auswertung der Messungen detailliert eingegangen.

### 4.1 Aufbau des Versuchsstandes

Der Versuchsstand (s. Abbildung 10) besteht im Wesentlichen aus einem Wasserreservoir, einer Pumpe, einem hochgelagerten Vorratsbehälter, dem transparenten Versuchskanal, also der Messstrecke, worin auch das Versuchsobjekt implementiert ist, einem Druckbehälter, über den das zuzumischende Fluid (Additivstrom, Fluid 1, s. Abbildung 11) injiziert wird, und einem Nd:YAG-Laser mit Laserarm und Lichtschnittoptik, der zur Fluoreszenzanregung der eingesetzten Farbstoffe und als planare Lichtquelle für die PIV-Messungen dient.

Zum Detektieren der Fluoreszenz werden zwei Kameras und zur Ermittlung der Strömungsfelder eine Kamera verwendet, jeweils ausgestattet mit Objektiv und entsprechenden geeigneten optischen Filtern. Der Laser und die Kameras sind mit entsprechender Rechentechnik zur Steuerung der Bildaufnahme, zur Datenverarbeitung und -auswertung sowie mit Einrichtungen zur Überwachung und Regelung der Strömung verbunden. Die Implementierung der Versuchsobjekte, d. h. des bzw.

die statischen Mischerelemente (s. Abbildung 12) erfolgt von oben. Der Kanal besitzt dafür einen austauschbaren, transparenten Kanaldeckel.

Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zeigt in Abbildung 10.

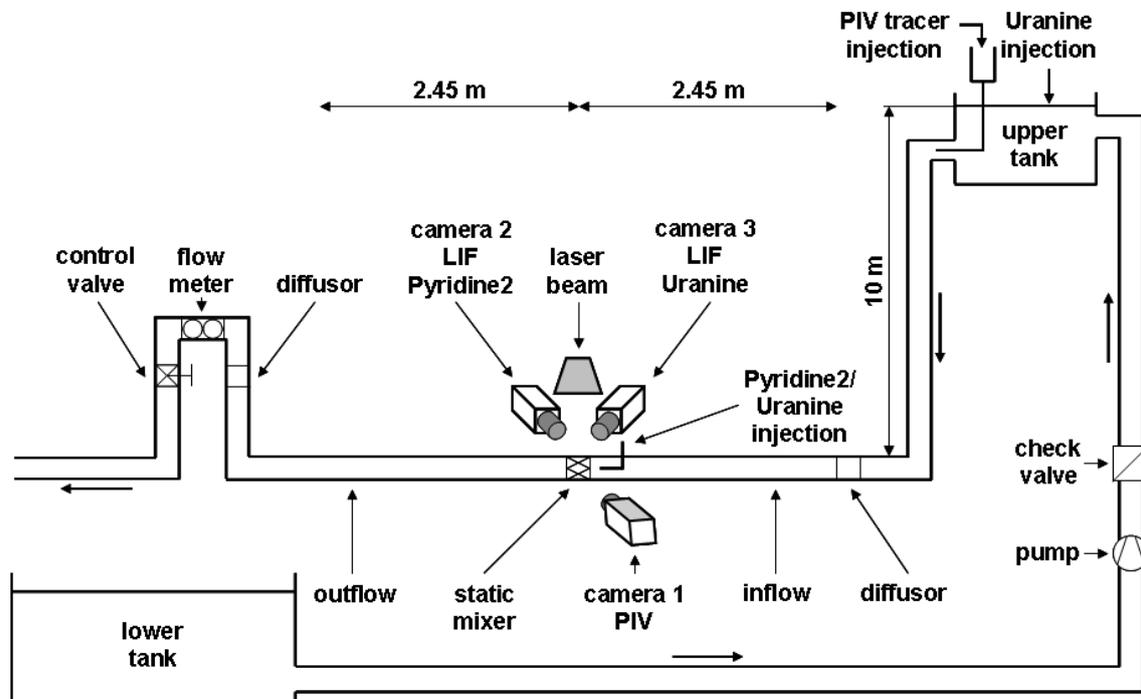


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Versuchstandes mit drei Kameras (2 x PLIF, 1 x PIV), vertikale Messebene [118].

Unter dem Versuchstand befindet sich das Wasserreservoir mit einem Fassungsvermögen von näherungsweise  $100 \text{ m}^3$ . Daraus wird Wasser mit der Pumpe zu dem Vorratsbehälter mit dem Volumen von ca.  $2,1 \text{ m}^3$ , der  $10 \text{ m}$  über dem Versuchskanal liegt, gefördert.

Um kontrollierte, laminare Strömungsverhältnisse am statischen Mischer zu garantieren, gelangt dieser Hauptstrom dann schwerkraftgetrieben aus dem Vorratsbehälter über ein Fallrohr zur Messstrecke. Eine Pumpe wird nicht verwendet, da diese Schwankungen verursachen würde und das Messergebnis beeinflussen könnte. Der statische Überdruck in der Messstrecke beträgt ca.  $0,98 \text{ bar}$ .

Zur simultanen Durchführung von 2T-LIF- und PIV-Messungen ist außerdem eine Vorrichtung zur Injektion von PIV-Tracern in den Hauptstrom (Fluid 2) hinzugefügt (s. Abbildung 11). Als PIV-Tracer werden sphärische Hohlglaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  verwendet. Diese werden nur dem Hauptstrom

zugegeben, um eine Verstopfung des den Additivstrom regelnden Präzisions-Nadelventils und eine Kontamination des Vorratsbehälters mit PIV-Tracern auszuschließen. Nach dem Fallrohr folgt ein Diffusor, der zur Änderung des kreisförmigen Rohr- in einen quadratischen Kanal-Strömungsquerschnitt verwendet wird. Der Kanal besteht aufgrund der notwendigen optischen Zugänglichkeit aus Acrylglas und hat einen lichten Querschnitt von  $91 \times 91 \text{ mm}^2$ . Die quadratische Form der Messstrecke wurde gewählt, um die Qualität der optischen Messungen zu erhöhen, die durch Brechung, Laserstrahldivergenz und Bildverzerrungen an gekrümmten Oberflächen verfälscht wäre. Nach dem Diffusor führt eine 2,45 m lange Einlaufstrecke den Hauptstrom (Fluid 2) in den statischen Mischer. Zentral in der Kanalmitte und 39 mm vor dem Mischerelement befindet sich der Auslass des Injektors für den Additivstrom (Fluid 1). Die axiale Injektorlänge beträgt 113 mm, der Injektorquerschnitt  $13 \times 13 \text{ mm}^2$  und das Querschnittsverhältnis Injektor zu Kanal 1:49. Das Fluid 1 befindet sich in einem Druckbehälter mit einem Fassungsvermögen von ca. 15 l. Es wird mit einem geeigneten Überdruck, um am Injektorauslass eine dem Hauptstrom gleiche Strömungsgeschwindigkeit zu realisieren, injiziert.

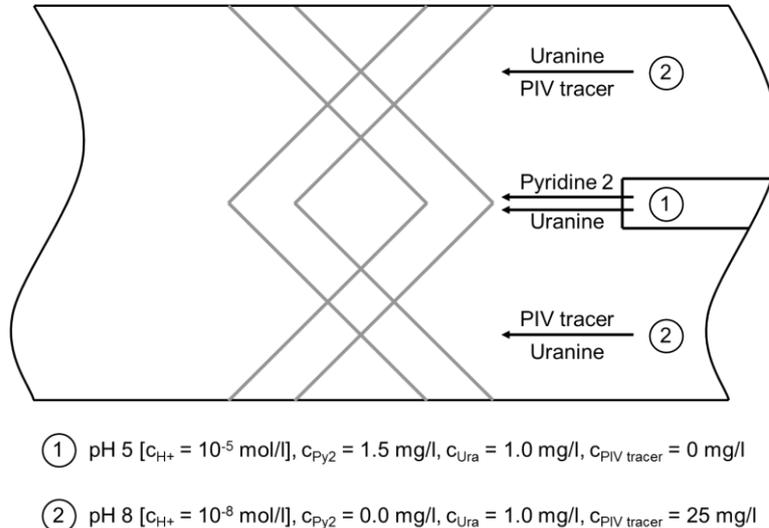


Abbildung 11: Konfiguration der Tracerzugabe sowie pH-Wert u. Konzentration der Tracer in Haupt- (2) u. Additivstrom (1).

Die prinzipielle Konfiguration der Tracerzugabe, d. h. die Konzentrationen der Farbstoffe und PIV-Tracer sowie die pH-Wert-Einstellung in die Haupt- und Additivstrom, ist in Abbildung 11 dargestellt.

Der saure Additivstrom (Fluid 1) durchläuft vor dem Zuführen zum basischen Hauptstrom (Fluid 2) ein Konditioniergerät der Fa. Haake, einen Thermostaten vom Typ Phoenix 2 P1-C25P, um eine etwaige Temperaturdifferenz zwischen den beiden Strömungen auf maximal 0,5 K zu begrenzen. Damit werden temperaturbedingte Dichteunterschiede zwischen den Strömen und so Vermischung ohne Mischer wegen Auf- bzw. Abtrieb der Additivströmung weitgehend vermieden. Die Temperatur des Hauptstroms liegt aufgrund des großen Wasserreservoirs im Keller der Versuchshalle bei praktisch konstanten 17 °C.

Das Mischerelement selbst ist wie der Kanal aus Acrylglas gefertigt. Es ist rechteckig und besteht aus sieben V-förmigen Lamellen mit einem Querschnitt von 13 x 11 mm<sup>2</sup>, wie in Abbildung 12 dargestellt. Vier Lamellen sind gegen die Strömungsrichtung eingesetzt. Zwischen diesen liegen drei weitere Lamellen in Richtung der Strömung (positive  $x$ -Koordinate). Der Winkel zwischen der unteren bzw. oberen Kanalwand und den Lamellen beträgt 45°. Die Gesamtgröße des Mischerelements beträgt 60 x 91 x 91 mm<sup>3</sup>.

Die Geometrie des verwendeten Mischerelements basiert auf einem Mischer der nicht mehr am Markt existenten Fa. Pittaluga, der ähnlich wie der SMX-Mischer der Fa. Sulzer (vgl. Kapitel 2.1.2, Abbildung 1, S. 7) gebaut ist.

Im Rahmen einer Messkampagne dieser Arbeit werden auch mehrere Mischerelemente verwendet. Diese werden dann in Reihe geschaltet und jeweils um 90° gedreht in den Kanal eingesetzt. Der Versuchsstand bietet die Möglichkeit, als Versuchsobjekt bis zu vier Elemente des Strömungsmischers aufzunehmen. Dafür wird der Aufbau des Versuchsstandes insbesondere hinsichtlich der Anzahl und der Anordnung der verwendeten Kameras jeweils messkampagnenspezifisch angepasst. Die planaren Messungen erfolgen vorrangig in der vertikalen Mittelebene ( $x$ - $z$ -Ebene). Untersuchungen in der horizontalen Mittelebene ( $x$ - $y$ -Ebene) sind auch möglich und werden im Rahmen einer Messkampagne dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt (s. Kapitel 7.2).

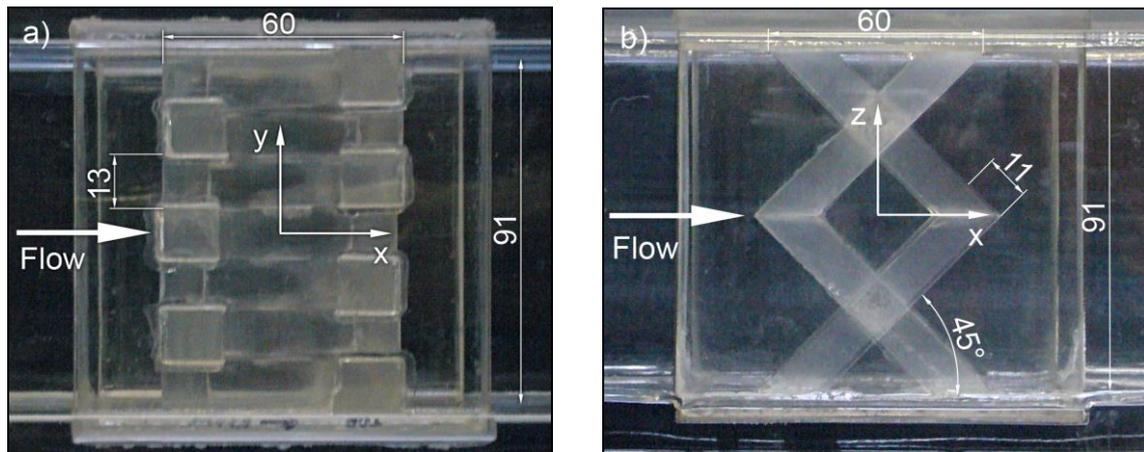


Abbildung 12: Untersuchtetes Mischerelement: a) Draufsicht (horizontale Ebene), b) Seitenansicht (vertikale Ebene) [88].

Die Auslaufstrecke hinter dem Strömungsmischer entspricht der Länge der Einlaufstrecke. Ein Durchflussmesser ist am Ende der Messstrecke installiert, wo auch der erforderliche Volumenstrom mit einem Präzisionsregelventil einzustellen ist. Von dort gelangt die mit Farbstoffen versetzte Flüssigkeit zu einem Abfluss, so dass das Wasserreservoir nicht mit bereits verwendeten Farbstoffen bzw. Tracern kontaminiert wird.

## 4.2 Eingesetzte Messtechnik

Als Lichtquelle wird ein frequenzdoppelter Nd:YAG-Laser der Fa. NewWave mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , einer eingestellten Energie von maximal  $100 \text{ mJ/Puls}$ , um den Acrylglas-Kanal nicht zu beschädigen, und einer maximalen Frequenz von  $15 \text{ Hz}$  verwendet. Daran angeschlossen ist ein Energie-Meter der Fa. LaVision vom Typ VZ-Energy-Monitor zur Messung der Schwankungen der Laserlichtenergie. Die Energie des Lasers variiert marginal von Puls zu Puls, somit die Laserleistung, welche proportional der zu gemessenen Fluoreszenzemission ist (vgl. Kapitel 2.4.2, Abschnitt Fluoreszenz). Das so detektierte Signal der Laserlichtenergie wird anschließend zur Laserlicht-Energiekorrektur verwendet und in den Bildern die Intensität der Fluoreszenzemissionen berichtigt.

Der Laserstrahl wird über einen Lichtführungsarm zu einer Lichtschnittoptik geführt und zu einem ca.  $0,5 \text{ mm}$  dicken Lichtschnitt aufgeweitet. Dieser Laserlichtschnitt

wird auf die zu untersuchende Messebene des Kanals ausgerichtet und regt dort die Farbstoffe in der Strömung zum Fluoreszieren bzw. die PIV-Tracer zum Streuen des Laserlichtes an.

In Abhängigkeit von der messkampagnenspezifischen Kamerakonfiguration sind in einem bestimmten Winkel zur Flächennormalen zur Aufnahme des Fluoreszenzsignals zwei separate Kameras angebracht. Verwendet werden intensivierete CCD-Kameras vom Typ NanoStar der Fa. LaVision. Die Bildverstärkung hat den Vorteil, dass auch eine geringe Fluoreszenzintensität detektiert werden kann, verbunden mit dem Nachteil eines stärkeren Rauschens der Kamera. Die 12-bit-Kameras besitzen Öffnungszeiten im Nanosekundenbereich, eine Auflösung von 1280 x 1024 Pixel und sind jeweils mit einem Objektiv der Fa. Nikon vom Typ AF Micro Nikkor 60mm/2.8D sowie einem geeigneten optischen Filter bestückt. Aus der Auflösung von 12 bit resultieren maximal  $2^{12} = 4096$  Intensitätsniveaus (counts) pro Bild. Die optimalen Werte für eine Auswertung von Ergebnissen liegen im Bereich 100...4000 counts, weil zum einen die Kamera ein Rauschen von ca. 50 counts aufweist und somit auch bei einer Null-Konzentration Intensitätsniveaus ermittelt werden und zum anderen ein Übersteuern möglichst vermieden werden soll.

Für die durchzuführenden Messungen werden mindestens 2500 counts für die maximalen Fluoreszenzintensitäten angestrebt.

Ein Bandpassfilter vom Typ BP 550/10 (Halbwertsbreite = 10 nm) der Fa. Laser-Components wird verwendet, um das Uranin-Fluoreszenzsignal zu detektieren, ein weiterer Bandpassfilter (Fa. LOT Oriel, Typ BP 705/30, Halbwertsbreite = 30 nm), um das Pyridin 2 Fluoreszenzsignal zu separieren.

In dem in Abbildung 10 (vgl. Kapitel 4.1, S. 59) dargestellten Fall erfassen die intensivierten CCD-Kameras die Strömung hinsichtlich Konzentration und pH-Wert in einem Winkel von  $75^\circ$  zu der Messebene im Kanal von einer Seite aus.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die für die experimentellen Untersuchungen üblicherweise verwendeten Kameraeinstellungen zum Detektieren der Fluoreszenz. Delay entspricht dabei der Auslösungsverzögerung, um das zu dem Laser geringfügig verzögert emittierte Fluoreszenzmaximum zu detektieren, Gate bezeichnet die Öffnungszeit, somit die Belichtungszeit, und Gain die Verstärkung des Bildsensors.

Tabelle 4: Einstellungen für die verwendeten Kameras.

	<b>Kamera 2</b> <b>PLIF (Pyridin 2)</b>	<b>Kamera 3</b> <b>PLIF (Uranin)</b>
<b>Delay [ns]</b>	24	20
<b>Gate [ns]</b>	10	20
<b>Gain [-]</b>	25...30	80

Die für die optionalen PIV-Messungen eingesetzte Kamera wird flächennormal zur Messebene positioniert. Die Kamera ist vom Typ ImagerIntense und ebenso von der Fa. LaVision. Diese 12 bit Kamera besitzt Öffnungszeiten größer 500 ns und hat mit 1376 x 1040 Pixel eine ähnliche Auflösung wie die intensivierten CCD-Kameras für PLIF-Messungen. Außerdem ist die Kamera mit dem gleichem Objektiv (Fa. Nikon, Typ AF Micro Nikkor 60mm/2.8D) und mit einem geeignetem Bandpassfilter (BP 532/10) ausgestattet.

Damit der Messort variiert werden kann, sind die Lichtschnittoptik und die Kameras an einer dreiaxigen Traversiervorrichtung befestigt, die in der vertikalen und der horizontalen Ebene (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 12, S. 62) verfahren werden kann.

Die aufgenommenen PLIF-Bilder der Fluoreszenzemissionen von Pyridin 2 und Uranin sowie etwaige PIV-Bilder werden an einen Messrechner mit entsprechender Hard- und Software weitergeleitet. Zur Aufnahme, Verarbeitung und Auswertung wird die Software DaVis (Version 7.2) der Fa. LaVision verwendet.

### 4.3 Strömungsbedingungen

Wie einleitend unter Kapitel 2, Abschnitt Statische Mischer, erläutert, besteht für die Verwendung des Modellfluides Wasser die Notwendigkeit der Einhaltung kleiner Reynolds-Zahlen im laminaren Bereich mit  $Re < 1000$  bezogen auf das Leerrohr.

Zur Durchführung der Messungen wird für stabile, laminare Strömungszustände ein Gesamtvolumenstrom von mindestens 175 l/h ermittelt.

Für die Versuchsdurchführungen werden mit ca. 5% Sicherheitszuschlag 185 l/h festgelegt. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit errechnet sich als Quotient aus Volumenstrom und durchströmter Kanalfläche zu 6,2 mm/s, der hydraulische Durchmesser eines Kanals mit quadratischem Querschnitt entspricht der Seitenlänge

mit 91 mm. Die kinematische Viskosität für Wasser ergibt sich unter Messbedingungen (Temperatur  $\approx 17\text{ °C}$ , Überdruck  $\approx 0,98\text{ bar}$ ) zu  $1,004 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ . Nach Gleichung 2-2 (vgl. Kapitel 2.1.2, S. 8) wird die Reynolds-Zahl mit  $Re = 562$  bestimmt. Der Additivstrom wird in den Hauptstrom injiziert. Aus dem Querschnittsverhältnis Injektor Additivstrom zu Kanal von 1:49 ergeben sich aus dem Volumenstrom von 185 l/h für den Additivstrom 3,78 l/h. Dieser Volumenstrom korrespondiert mit der ermittelten Reynolds-Zahl sowie der mittleren Geschwindigkeit und wird über einen entsprechenden Vordruck des Druckbehälters eingestellt. Messungen zur Validierung der Geschwindigkeit von Additiv- und Hauptstrom wurden mittels Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) im Vorfeld durchgeführt.

#### **4.4 Ermittlung von Tracer-Konzentrationen für die Messbedingungen**

Für die lokalen experimentellen Messbedingungen am Versuchstand sind geeignete Tracer-Konzentrationen für das Zwei-Tracer-System (zwei Farbstoffe: Konzentrations- und pH-Wert-Felder) sowie für das Drei-Tracer-System (zwei Farbstoffe in Kombination mit PIV-Tracern: Konzentrations-, pH-Wert-Felder und Geschwindigkeitsfelder) experimentell zu ermitteln.

##### **4.4.1 Untersuchung des Zwei-Tracer-Systems**

Eine Säure-Base-Reaktion beeinflusst die Intensität der Fluoreszenzemission von Uranin. Diese soll nur als pH-Wert-abhängige Größe, somit auch als ein Maß für das Mikromischen, erfasst werden. Die Uranin-Konzentration muss demzufolge in beiden zu mischenden Fluiden, im Haupt- und im Additivstrom, gleich sein. Der pH-Wert muss in einem Fluid eine untere Grenze, in dem anderen Fluid eine obere Grenze annehmen. Pyridin 2 hingegen soll pH-Wert-unabhängig bei der Vermischung „verdünnt“, im besten Fall vollständig homogenisiert werden und darf sich demzufolge nur in einem Fluid befinden, um so das Makromischen zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Injektion eines sauren Additivstroms mit einem pH-Wert pH 5 in einen basische Hauptstrom mit einem pH-Wert von pH 8 angewendet. Es ist davon auszugehen, dass in diesem pH-Wert-Bereich zur Einstellung der genannten pH-Werte geringe Konzentrationen von Säure bzw. Base zu verwenden

sind. Aufgrund dessen, sowie der hohen Wärmekapazität des Wassers, kann eine signifikante Temperaturerhöhung der zu mischenden Ströme bei der exotherm verlaufenden Säure-Base-Reaktion ausgeschlossen werden. Somit kann auch eine Beeinflussung der Fluoreszenzemission der verwendeten Tracer und der Strömung durch Dichteunterschiede aufgrund einer Temperaturerhöhung ausgeschlossen werden.

Entsprechend aller messtechnischen Bedingungen wurden direkt in der Messstrecke (vgl. Kapitel 4.1 Aufbau des Versuchstandes) mit einem geeigneten Kalibriergefäß (vgl. Kapitel 4.5.2 Konzentrationskalibrierung) Testmessungen durchgeführt, um einen den geometrischen und optischen Bedingungen des Versuchstandes genügenden Konzentrationsbereich der Farbstoffe zu identifizieren.

Zum einen muss sichergestellt werden, dass Uranin mit einer hinreichenden Konzentration bei den angegebenen Hardwarebedingungen, wie Kanaldimensionen, Kameraauflösung von 12 bit, die auf maximal 100 mJ/Plus begrenzte Laserenergie auch bei kleinen pH-Werten noch detektiert werden kann und dass diese Signale nicht im Bereich des Kamerarauschens liegen.

Zum anderen müssen beide Farbstoffe, Uranin und Pyridin 2, bei entsprechender maximaler Konzentration (Pyridin 2) bzw. maximalem pH-Wert (pH 8, Uranin) Signale annähernd gleicher Stärke der Fluoreszenzintensität zeigen sowie die gesamte Kanaltiefe entlang angeregt durch das Laserlicht relativ gleichmäßig fluoreszieren und auch nicht übersteuern.

Eine Konzentration von 1 mg/l für Uranin und ein Konzentrationsbereich von 0...1,5 mg/l für Pyridin 2 wurden schließlich bei der Verwendung von Leitungswasser für die Durchführung der Experimente unter den vorliegenden, lokalen und geometrischen Messbedingungen als optimal identifiziert. Die Fluoreszenzintensitäten der beiden Farbstoffe zeigen die nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 5 zeigt die Fluoreszenzintensität von Uranin bei der Konzentration von 1 mg/l für pH-Werte zwischen pH 3,3...pH 8,3. Tabelle 6 zeigt die Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 für Konzentrationen im Bereich 0...1,5 mg/l bei einer konstanten Uranin-Konzentration von 1 mg/l und einem pH-Wert von pH 8.

Die angegebenen Fluoreszenzintensitäten  $I_{avg}$  sind Mittelwerte, die jeweils unter Messbedingungen aus 500 Einzelbildern bestimmt wurden. Zusätzlich sind sowohl die Standardabweichungen absolut und relativ sowie bezogen auf den jeweiligen Nominalwert von pH 8 bzw. 1,5 mg/l ( $s/I_{avg\_pH8}$  bzw.  $s/I_{avg\_CPy2=1.5}$ ) als auch die normalisierte Intensität bezogen auf diesen Nominalwert ( $I_{avg}/I_{avg\_pH8}$  bzw.  $I_{avg}/I_{avg\_CPy2=1.5}$ ) angegeben.

Tabelle 5: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  Uranin ( $c = 1$  mg/l) u. Standardabweichung  $s$  in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH-Wert [-]	$I_{avg}$ [counts]	$s$ [counts]	$s$ [%]	$s / I_{avg\_pH8}$ [%]	$I_{avg} / I_{avg\_pH8}$ [-]
3,3	299	36	12	1,3	0,11
3,9	351	39	11	1,4	0,15
4,3	425	44	10	1,6	0,20
5,0	596	54	9	2,0	0,22
5,5	796	64	8	2,3	0,29
5,9	1344	92	7	3,3	0,50
6,4	2011	105	5	3,8	0,73
6,9	2261	124	6	4,5	0,82
7,6	2551	118	5	4,3	0,92
8,0	2759	122	4	4,4	1,00
8,3	2816	224	8	8,1	1,02

Tabelle 6: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  Pyridin 2 (mit Uranin,  $c = 1$  mg/l) u. Standardabweichung  $s$  in Abhängigkeit der Konzentration bei pH 8.

Konzentration Pyridin 2 [mg/l]	$I_{avg}$ [counts]	$s$ [counts]	$s$ [%]	$s / I_{avg\_CPy2=1.5}$ [%]	$I_{avg} / I_{avg\_CPy2=1.5}$ [-]
0,00	106	3	3	0,1	0,04
0,25	734	46	6	1,7	0,25
0,50	1281	90	7	3,4	0,43
0,75	1745	129	7	4,9	0,58
1,00	2210	204	9	7,7	0,74
1,25	2653	229	9	8,6	0,89
1,50	2997	257	9	9,7	1,00

Zu erkennen ist anhand der Daten, dass die maximalen Intensitätsniveaus für Uranin bei einem pH-Wert von pH 8 mit annähernd 2800 counts in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Intensitätsniveaus für Pyridin 2 bei der Konzentration von 1,5 mg/l mit circa 3000 counts. Das ist für die Kameraauflösung von 12 bit mit maximal 4096 counts ein guter Wert für den oberen Messbereich und bestätigt die verwendeten Farbstoffkonzentrationen.

Weiterhin ist festzustellen, dass für das Uranin-Signal bei pH 5,0 mit ca. 600 counts die ungefähr sechsfache Anzahl von Intensitätsniveaus detektiert werden, als bei Pyridin 2 mit einer Konzentration von 0 mg/l (ca. 100 counts), was zu einem großen Teil auch dem Rauschen der verwendeten Kamera (ca. 50 counts, vgl. Kapitel 4.2 Eingesetzte Messtechnik) zugeschrieben werden kann.

Ersichtlich ist auch, dass die Schwankung der Messwerte, gekennzeichnet durch die Standardabweichung  $s$ , für das Uranin-Signal im Messbereich pH 5...pH 8 in der Größenordnung ca. 4 %...9 % liegt und für Pyridin 2 im Messbereich 0...1,5 mg/l mit ca. 3 %...9 % eine ähnliche Größenordnung aufweist. In dieser Schwankung der Messwerte ist auch das zuvor erwähnte Rauschen der verwendeten Kamera enthalten.

Außerdem ist erkennbar, dass die Standardabweichung bezogen auf den jeweiligen Nominalwert für die kleinen pH- und Konzentrationswerte sehr geringe Zahlenwerte und zudem die normalisierte Intensität für eine durchzuführende Auswertung hinreichend große Abstände zwischen den einzelnen Werten aufweist.

Diese Messungen wurden mehrfach wiederholt und die Reproduzierbarkeit bestätigt. Anhand der ermittelten Messwerte können die entsprechenden Kalibrierfunktionen für die Farbstoffe bestimmt und zur Quantifizierung der Messdaten verwendet werden. Eingegangen wird darauf näher im Kapitel 4.5.2 Konzentrationskalibrierung.

#### **4.4.2 Untersuchung des Drei-Tracer-Systems**

Für die Durchführung der PIV-Messungen wurden sphärische Hohlglaskugeln der Fa. Topas vom Typ 110 P8 CP00 verwendet. Diese haben mit  $d_{50} = 10,2 \mu\text{m}$  ungefähr den 20-fachen Durchmesser der verwendeten Laser-Wellenlänge von 532 nm.

Eine Konzentration an PIV-Tracern von 25 mg/l wurde bei Testmessungen als hinreichend für die Durchführung und Auswertung von PIV-Messungen ermittelt.

Die PIV-Tracer haben in Kombination mit dem Zwei-Farbstoff-System jedoch die Eigenschaft, die Fluoreszenz der Farbstoffe Uranin und Pyridin 2 zu beeinflussen. Das wurde im Rahmen von Testmessungen festgestellt. Hierfür verantwortlich ist die Mie-Streuung an den Partikeln, die abhängig vom Farbstoff, zu einer Beeinflussung der Fluoreszenz führt.

Es erfolgt eine Verstärkung der Fluoreszenzemission bei dem Farbstoff Uranin und eine Abschwächung der Fluoreszenzemission bei dem Farbstoff Pyridin 2, was durch Absorptionseffekte begründet werden kann. Dadurch werden die Ergebnisse der simultan durchgeführten PLIF-Messungen beeinflusst. Law und Wang [38] zeigen auch, dass bei der Kombination der Messmethoden PLIF und PIV die Ergebnisse der PLIF-Messungen durch PIV-Tracer beeinflusst werden können. Den Einfluss der PIV-Tracer beschreiben sie als das Laserlicht dämpfend sowie auch mit einem lokalem Anstieg der Fluoreszenz.

Tabelle 7 zeigt in Abhängigkeit vom pH-Wert die Fluoreszenzemission von Uranin sowie die auf pH 8 normalisierten Werte, ohne Beimischung und somit ohne Einfluss der PIV-Tracer. Diese entsprechen der Größenordnung der in Tabelle 5 aufgezeigten Werte der Fluoreszenzintensität von Uranin einer vorherigen Messung.

Tabelle 8 zeigt diese Werte unter Verwendung der PIV-Tracer mit der Konzentration von 25 mg/l und Abbildung 13 zeigt den grafischen Verlauf der normalisierten Werte. Zu erkennen ist insbesondere bei kleinen pH-Werten eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzemission von Uranin durch die Anwesenheit der PIV-Tracer, bei pH 5 mit ca. +48 % fast eine Verdopplung, wohingegen die Abweichung im Bereich pH 8 nur bei +2 % liegt.

Dieser Umstand muss bei der Konzentrationskalibrierung des Farbstoffs und Verwendung der Kalibrierfunktion beachtet werden. Für die Ermittlung der lokalen pH-Werte wird dann bei den Messungen, die PIV inkludieren (vgl. Kapitel 6.2), eine Kalibrierfunktion mit Einfluss der PIV-Tracer verwendet.

Die bei pH 8 erreichte Fluoreszenzintensität mit Intensitätsniveaus der Größenordnung 2800 counts wird sowohl ohne als auch mit PIV-Tracern erreicht. Eine Anpassung der Uranin-Konzentration abweichend von 1 mg/l wird daher nicht in Betracht gezogen.

Tabelle 7: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  von Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert, ohne Beimischung von PIV-Tracern.

pH-Wert [-]	$I_{avg}$ [counts]	$I_{avg} / I_{avg\_pH8}$ [-]
3,8	315	0,11
4,1	395	0,14
4,5	499	0,18
5,0	691	0,25
5,6	897	0,32
6,1	1710	0,62
6,5	2244	0,81
7,1	2576	0,93
7,6	2635	0,95
8,1	2770	1,00
8,8	2799	1,01

Tabelle 8: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  von Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert, mit Beimischung von PIV-Tracern ( $c = 25 \text{ mg/l}$ ).

pH-Wert [-]	$I_{avg}$ [counts]	$I_{avg} / I_{avg\_pH8}$ [-]	Abweichung <sup>3</sup> $I_{avg}$ (zu $I_{avg}$ ohne PIV-Tracer) [%]
3,9	974	0,35	+66
4,1	1044	0,38	+62
4,7	1198	0,43	+51
5,0	1318	0,47	+48
5,5	1645	0,59	+48
6,0	2202	0,79	+29
6,5	2557	0,92	+12
6,9	2683	0,97	+9
7,6	2758	0,99	+5
8,0	2780	1,00	+2
8,4	2787	1,00	≈0

(<sup>3</sup> Da die pH-Werte für die diversen experimentellen Untersuchungen nicht immer identisch eingestellt werden konnten und daher in Tabelle 7 und Tabelle 8 nicht immer übereinstimmen, bezieht sich die angegebene Abweichung auf Werte für die Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  von Uranin ohne Beimischung von PIV-Tracern, die für die pH-Werte entsprechend Tabelle 8 errechnet wurden.)

Für den Farbstoff Pyridin 2 zeigt sich durch die Anwesenheit der PIV-Tracer ein im Vergleich zum Uranin gegenteiliges Verhalten mit einem nicht so gravierenden Einfluss. Tabelle 9 zeigt in Abhängigkeit von der Konzentration die Intensität der Fluoreszenzemission des Pyridin 2 und die normalisierten Werte, ohne Beimischung und somit ohne Einfluss der PIV-Tracer, Tabelle 10 mit Einfluss der PIV-Tracer. Abbildung 14 zeigt den Kurvenverlauf der normalisierten Werte  $I_{avg}/I_{avg\_CPy2=0}$ , also bezogen auf den Wert der Fluoreszenzintensität bei der Konzentration 0 mg/l. Ersichtlich ist, dass bei Anwesenheit der PIV-Tracer mit steigender Konzentrationen von Pyridin 2 die Fluoreszenzintensität des Farbstoffs abnimmt. Eine Abschwächung des Fluoreszenzsignals der Größenordnung -13 % ist zu verzeichnen.

Tabelle 9: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  von Pyridin 2 in Abhängigkeit der Konzentration, ohne Beimischung von PIV-Tracern.

Konzentration Pyridin 2 [mg/l]	$I_{avg}$ [counts]	$I_{avg} / I_{avg\_CPy2=0}$ [-]
0,00	112	1,00
0,28	840	7,50
0,56	1470	13,12
0,84	2067	18,45
1,13	2451	21,88
1,41	2882	25,73
1,50	2930	26,16

Tabelle 10: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  von Pyridin 2 in Abhängigkeit der Konzentration, mit Beimischung von PIV-Tracern ( $c = 25$  mg/l).

Konzentration Pyridin 2 [mg/l]	$I_{avg}$ [counts]	$I_{avg} / I_{avg\_CPy2=0}$ [-]	Abweichung <sup>3</sup> $I_{avg}$ (zu $I_{avg}$ ohne PIV-Tracer) [%]
0,00	119	1,00	+6,2
0,28	728	6,11	-13,4
0,56	1270	10,67	-13,6
0,84	1681	14,12	-18,7
1,13	2124	17,84	-13,4
1,41	2507	21,07	-13,0
1,50	2615	21,98	-10,7

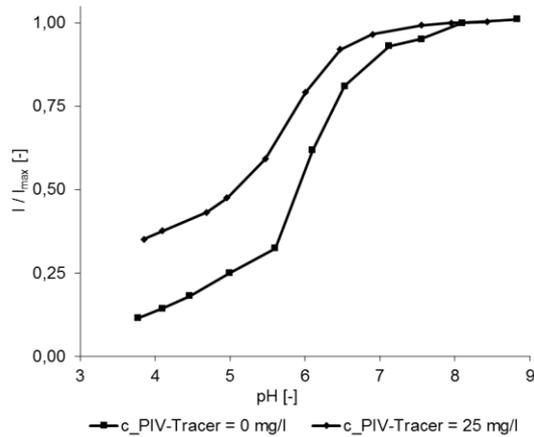


Abbildung 13: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin ( $c = 1$  mg/l) als Funktion vom pH-Wert u. der PIV-Tracer-Konzentration.

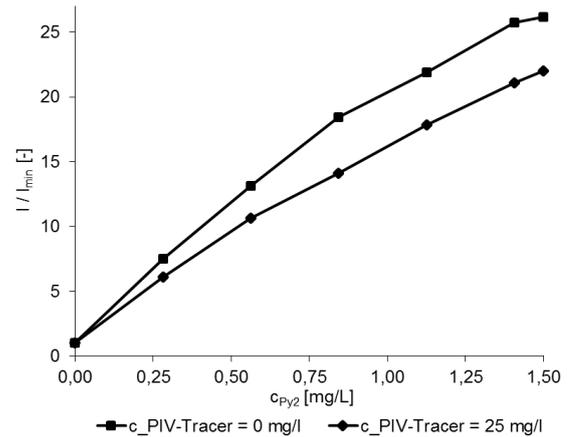


Abbildung 14: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 (mit Uranin,  $c = 1$  mg/l) als Funktion der Pyridin 2- u. der PIV-Tracer-Konzentration.

Ein Einfluss der PIV-Tracer ist somit insbesondere auf große Pyridin 2-Konzentrationen, wie im Additivstrom (Uranin und Pyridin 2, pH 5) vorhanden, gegeben.

Da die PIV-Tracer nur dem Hauptstrom (Uranin, pH 8) und nicht dem Additivstrom zugegeben werden (vgl. Kapitel 4.1), wird die Kalibrierfunktion ohne Einfluss der PIV-Tracer für die Ermittlung der lokalen Pyridin 2-Konzentrationen verwendet.

Bei Verwendung der Kalibrierfunktion mit Einfluss der PIV-Tracer wird ansonsten ein z. B. mittels Hauptstrom um gerade 7 % verdünnter Additivstrom, also mit einer Pyridin 2-Konzentration von ca. 1,4 mg/l und annähernd ohne Einfluss von PIV-Tracern aus dem Hauptstrom, fälschlicherweise mit einer ca. 13 % höheren Intensität mit ca. 1,59 mg/l detektiert.

Hingegen wird mittels Kalibrierfunktion ohne Einfluss der PIV-Tracer ein bspw. um 66 % verdünnter Additivstrom, also mit einer Pyridin 2-Konzentration von ca. 0,5 mg/l und sicherlich durch die PIV-Tracer im Hauptstrom beeinflusst, zwar vermindert aber immerhin mit ca. 0,44 mg/l noch nahezu korrekt ermittelt.

Bei simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen wird der Einfluss der PIV-Tracer des Hauptstroms bei Vermischung mit dem Additivstrom und Verwendung einer Kalibrierfunktion ohne Einfluss der PIV-Tracer für sehr kleine als auch für hohe Pyridin 2-Konzentrationen als nicht relevant eingeschätzt. Für vermischungsbedingt entstehende geringere Pyridin 2-Konzentrationen wird der Einfluss der PIV-Tracer als nicht bedeutend bewertet.

Die bei Anwesenheit von PIV-Tracern und Maximalkonzentration erreichte Fluoreszenzintensität mit Intensitätsniveaus der Größenordnung 2600 counts anstatt 2900 counts wird zudem als hinreichend für die Durchführung von Messungen angesehen. Eine Anpassung der maximalen Pyridin 2-Konzentration abweichend von 1,5 mg/l wird nicht in Betracht gezogen.

Diese Messungen wurden mehrfach wiederholt, um das Ergebnis zu validieren. Um den Einfluss der PIV-Tracer auf die Fluoreszenzemission der verwendeten Farbstoffe so gering wie möglich zu halten, wurde für die vorliegende Messkonfiguration die Konzentration von 25 mg/l an PIV-Tracern als Obergrenze festgelegt. Die Folge ist, dass die Auswertung der PIV-Doppelbilder für Interrogation Areas (IA) kleiner als 32 x 32 Pixel nicht mehr möglich und somit die Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes limitiert ist.

#### 4.4.3 Zusammenfassung: Tracer-Konzentrationen für die Messbedingungen

Tabelle 11 gibt einen Überblick über die für die experimentellen 2T-PLIF-Untersuchungen einzustellenden Farbstoffkonzentrationen und den pH-Wert im Haupt- und im injizierten Additivstrom sowie die PIV-Tracer-Konzentration bei mit PIV kombinierten Messungen.

Tabelle 11: Übersicht Tracerkonzentration u. pH-Wert in Haupt- u. Additivstrom.

	Hauptstrom (Fluid 2)	Additivstrom (Fluid 1)
<b>Konzentration Uranin</b>	1,0 mg/l	1,0 mg/l
<b>Konzentration Pyridin 2</b>	-	1,5 mg/l
<b>Chemische Komponente</b>	NaOH	HCl
<b>pH-Wert</b>	pH 8 (basisch)	pH 5 (sauer)
<b>Konzentration PIV-Tracer (2T-LIF u. PIV-Messung)</b>	25 mg/l	-

## 4.5 Kalibrierung

Vor der Versuchsdurchführung muss für die 2T-PLIF-Messmethode eine Konzentrationskalibrierung durchgeführt werden, um die messtechnisch ermittelten Fluoreszenzsignale einer Konzentration und einem pH-Wert zuweisen zu können.

Zusätzlich ist eine geometrische Kalibrierung notwendig, um die bis zu drei Kamerabilder zu überlappen und einem Messort exakt zuzuweisen.

Die Durchführung dieser Kalibrierungen erfordert eine hohe Sorgfalt und ist von essentieller Bedeutung für den Erfolg der Messung und die Qualität der Ergebnisse. Für jede veränderte Hardwareanordnung muss eine erneute Konzentrationskalibrierung und eine geometrische Kalibrierung durchgeführt werden. Daher sind diese vor jeder Messkampagne durchzuführen.

### 4.5.1 Geometrische Kalibrierung

Die geometrische Kalibrierung des Messsystems ist erforderlich, um die mittels einer oder mehrerer Kameras aufgenommenen Bilder demselben realen Messort mit seinen Koordinaten relativ zu einer Referenzposition zuzuordnen und um Aussagen über den Abbildungsmaßstab, also die geometrische Auflösung der Bilder, zu treffen und zurückzurechnen.

Insbesondere bei einer winkligen bzw. rotatorischen Ausrichtung der Kameras ist das von besonderem Interesse, da sich dann optische Probleme aufgrund von Verschiebung und Verdrehung des Bildes ergeben.

Die Durchführung der geometrischen Kalibrierung erfolgt mit einer geeigneten Kalibrierplatte und der Software DaVis. Die Kalibrierplatte enthält Markierungen in zwei Ebenen. Abstand und Größe dieser Markierungen sind bekannt.

Zur Durchführung der geometrischen Kalibrierung wird die Kalibrierplatte in die Messebene eingefügt. Die Kalibrierung erfolgt quasi unter Messbedingungen, d. h. der Kanal ist mit Wasser gefüllt, zudem sind die Kameras mit Objektiven und entsprechenden Filtern bestückt, um den Messbedingungen im Kanal bzgl. aller optischen Gegebenheiten und auch Brechung und Verzerrung zu entsprechen.

Nach Scharfstellung der Bilder erfolgt die Aufnahme von Bildern der Kalibrierplatte im Kanal unter Messbedingungen, mit allen verwendeten Kameras. Daraus berechnet

die Software aus den Markierungen auf der Platte die jeweiligen kameraspezifischen Bildkorrekturfaktoren, in denen eine etwaige Bildverzerrung, z. B. durch Brechung oder Schrägstellung der Kamera, sowie eine etwaige Drehung dieser beinhaltet ist. Außerdem werden der Abbildungsmaßstab  $AM$  sowie ein Fehlerwert für die Beurteilung der Güte der Kalibrierung bestimmt. Dieser Fehlerwert sollte dabei weit kleiner als ein Pixel sein, d. h. die geometrische Kalibrierung wurde auf mindestens ein Pixel genau durchgeführt, was einer Größenordnung von ca.  $100\ \mu\text{m}$  entspricht.

Die berechneten Korrekturwerte der durchgeführten Kalibrierung werden gespeichert und im Rahmen einer Messkampagne zur Bildbearbeitung angewendet. Die daraus resultierenden Aufnahmen werden anschließend entsprechend des gemeinsamen Überlappungsbereiches der Kameras zugeschnitten, was in der Regel kleinere Bilder als die volle geometrische Auflösung der Kameras zur Folge hat.

In Abhängigkeit der Konfiguration und Anordnung der Messtechnik führt die geometrische Kalibrierung zu Abbildungsmaßstäben der Größenordnung  $100\dots 110\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$  und rechnerischen Abweichungen der Größenordnung  $0,4\dots 0,7$  Pixel bei einem effektiven Messfeld von ca.  $141 \times 113\ \text{mm}^2$ . Dies bedeutet eine maximale geometrische Unsicherheit von  $0,7 \times 110\ \mu\text{m} \approx 80\ \mu\text{m}$ . Im Vergleich zum Kanalquerschnitt von  $91 \times 91\ \text{mm}^2$  ist dies eine relative geometrische Fehlergröße von weniger als  $0,1\ \%$ .

Für die im Rahmen der Arbeit durchzuführenden mathematischen Bild-zu-Bild-Operationen muss geometrische Eindeutigkeit angestrebt werden. Um Fehler zu minimieren, wird für jede Messung die geometrische Kalibrierung neu durchgeführt.

#### **4.5.2 Konzentrationskalibrierung**

Die Intensität der Fluoreszenzemission ist unter Messbedingungen für den Tracer Pyridin 2 als Funktion der Konzentration und für den Tracer Uranin als Funktion vom pH-Wert bei konstanter Uranin-Konzentration zu bestimmen.

Um Anmischfehler bereits bei der Herstellung der Farbstofflösung möglichst zu vermeiden bzw. diese klein und auch konstant zu halten, werden die Farbstoffe, als Grundlage für die Messung und für die Konzentrationskalibrierung, zuvor in höheren Konzentrationen (Pyridin 2  $c_{Py2} = 75\ \text{mg/l}$  und Uranin  $c_{Ura} = 50\ \text{mg/l}$ ) in Wasser gelöst.

Von diesen Lösungen werden dann die für die Konzentrationskalibrierung und für die Messung benötigten Konzentrationen abgemischt.

Für die Durchführung der Konzentrationskalibrierung von Uranin wurden daraus gewöhnlich zehn Farbstoff-pH-Wert-Lösungen im Bereich pH 4...pH 8,5 mit einer Konzentration von 1 mg/l Uranin vorbereitet. Die Messungen des pH-Wertes wurden mit einem pH-Meter (Fa. WTW, Typ pH 330) durchgeführt. Dieses wurde zuvor mit zwei Standard-Pufferlösungen bei pH  $4,01 \pm 0,02$  und  $7,00 \pm 0,02$  kalibriert. Die Messgenauigkeit dieses Geräts liegt lt. Hersteller bei 0,1 pH.

Im Rahmen der Konzentrationskalibrierung für simultane 2T-PLIF und PIV-Messungen wurden den zur Ermittlung der Kalibrierfunktion verwendeten Uranin-pH-Lösungen zusätzlich noch PIV-Tracer der Konzentration 25 mg/l dazugegeben, da eine PIV-Tracer-abhängige Kalibrierfunktion zur Ermittlung des pH-Wertes aus dem Fluoreszenzsignal des Uranins ermittelt werden muss (vgl. Kapitel 4.4.2).

Für die Durchführung der Konzentrationskalibrierung mit Pyridin 2 wurden sieben Lösungen mit Konzentrationen im Bereich 0...1,5 mg/l, jeweils zusätzlich versetzt mit einer Konzentration von 1 mg/l Uranin, hergestellt. Die Temperatur der Lösungen liegt bei 17 °C.

Die Kalibrierung erfolgt am Messort. Dafür wird ein spezielles, quaderförmiges Kalibriergefäß verwendet. Es besitzt ein Fassungsvermögen von ungefähr 350 ml, hat zwei offene Seiten und passt exakt in den Versuchskanal. Die obere offene Seite wird zum Befüllen des Gefäßes verwendet. Die vordere offene Seite ermöglicht, dass die für die Kalibrierung verwendete Lösung direkt an der Kanalwand anliegt und somit identische optische Bedingungen wie bei späteren experimentellen Strömungsmessungen aufweist. Für z. B. den ersten Messabschnitt wird das Kalibriergefäß direkt in den Kanal hinter dem Strömungsmischer eingefügt.

Die verschiedenen Konzentrationen der entsprechenden Farbstoff-pH-Wert-Lösungen werden sequentiell in den Kalibrierbehälter gefüllt und unter Messbedingungen zum Fluoreszieren angeregt. Mit den Kameras werden dann jeweils 500 Bilder aufgenommen und anschließend ausgewertet.

Die Auswertung bzw. Nachbearbeitung beinhaltet eine Laserlicht-Energiekorrektur, die arithmetische Mittelung der jeweils 500 Einzelbilder sowie die Division durch das jeweilige Hintergrundbild, welches dem arithmetischen Mittel der zuvor genannten

500 Einzelbilder bei pH 8 bzw. der Konzentration 1,5 mg/l entspricht. Zudem erfolgt das Extrahieren eines Rechteckquerschnittes in der Bildmitte ohne etwaige Randreflektionen. Das führt zu homogenen, gemittelten, normalisierten Intensitätswerten. Das Hintergrundbild muss den Strömungszustand unter Messbedingungen ohne Mischung am Messort abbilden. Das entspricht dem Grundzustand des Hauptstroms mit der konstanten Uranin-Konzentration von 1 mg/l bei dem pH-Wert 8 und ohne Pyridin 2 (0 mg/l), und ist im Fall von simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen zusätzlich mit PIV-Tracern der Konzentration 25 mg/l versetzt.

Die Division durch das Hintergrundbild ist erforderlich, um die Bilder, die während der Konzentrationskalibrierung oder Messung aufgenommen werden, zu normalisieren. Diese Normalisierung gleicht Inhomogenitäten in der Beleuchtung mittels Laserlichtschnitt aus, begründet durch die Gauß'sche Intensitätsverteilung des Laserlichts und durch die Lambert-Beer'sche Intensitätsabschwächung durch Absorption innerhalb der Lösung und somit auch in der Fluoreszenz.

Der Einfluss sonstiger Störungen im optischen Pfad, die Reflexion, Brechung, Beugung oder Abschattung begründen, z. B. Bauteile oder etwaige Beschädigungen wie z. B. Kratzer können dabei ebenfalls minimiert werden.

Diese Prozedur wird auf alle für die Konzentrationskalibrierung erforderlichen Farbstofflösungen angewendet und systematisch durchgeführt, d. h. für die zehn pH-Wert-differenten Lösungen gleicher Uranin-Konzentration (gewöhnlich im Bereich pH 4,5...pH 8,5 in der Schrittweite 0,5 pH) und für die sieben Lösungen bestehend aus konstanter Uranin-Konzentration und differenten Pyridin 2-Konzentrationen (typischerweise im Bereich 0...1,5 mg/l in der Schrittweite 0,28 mg/l) bei den pH-Wert 8.

Anhand der daraus ermittelten normalisierten Fluoreszenzintensitätsbilder werden die Kalibrierfunktionen zur Berechnung des pH-Wertes und der Konzentration aus den normalisierten Fluoreszenzintensitäten der Farbstoffe Uranin und Pyridin 2 bestimmt. Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen ein Beispiel von Kalibrierfunktionen als normalisierte Intensitäten der Fluoreszenzemissionen der Tracer Uranin und Pyridin 2 als Funktion vom pH-Wert bzw. von der Konzentration. Das Fluoreszenzsignal des Uranins ist bezogen auf das Signal bei pH 8, das Signal des Pyridin 2 ist bezogen auf 1,5 mg/l (vgl. Lehwald et al. [88]).

Abbildung 15 zeigt deutlich den bereits bekannten qualitativen Verlauf der Fluoreszenzemission des Uranins als Funktion vom pH-Wert (vgl. Kapitel 3.4.3, Abbildung 6, S. 48). Ein sehr starker Anstieg der Kurve ist insbesondere zwischen pH 5,5 und pH 7 zu erkennen.

Die Kurve des normalisierten Fluoreszenzsignals des Pyridin 2 als Funktion der Konzentration zeigt Abbildung 16, sie ist annähernd linear (vgl. Kapitel 2.4.2 Planare Laser-Induzierte Fluoreszenz, Abschnitt Fluoreszenz).

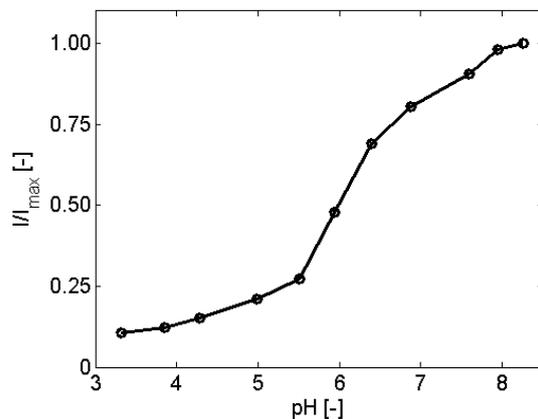


Abbildung 15: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) als Funktion vom pH-Wert [88].

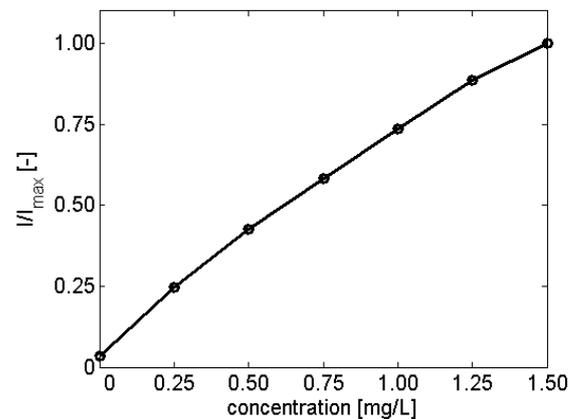


Abbildung 16: Normalisierte Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 (mit Uranin:  $c = 1 \text{ mg/l}$ ) als Funktion der Konzentration [88].

Aus den Werten wird dann jeweils eine Regressionsfunktion ermittelt, um den pH-Wert aus dem Fluoreszenzsignal des Uranins (Gleichung 4-1) und die Konzentration aus dem Fluoreszenzsignal des Pyridin 2 (Gleichung 4-2) zu berechnen und damit indirekt das Makro- und Mikromischen zu quantifizieren.

$$\begin{aligned} \text{pH} = & -94,7 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right)^6 + 336 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right)^5 - 503 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right)^4 + 420,5 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right)^3 \\ & - 205,9 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 + 55,9 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right) - 0,7 \end{aligned} \quad 4-1$$

$$\text{conc.} = 0,46 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 + 1,07 \cdot \left(\frac{I}{I_{max}}\right) - 0,04 \quad 4-2$$

Für jede Versuchsbedingung wird eine Konzentrationskalibrierung neu durchgeführt.

## 4.6 Versuchsdurchführung

Der Hauptstrom wird vorbereitet, d. h. der Vorratsbehälter wird bis zu einem festgelegten Füllstand mit Wasser gefüllt. Das Volumen beträgt dann 2100 l. Die Uraninkonzentration von 1 mg/l wird durch Zugabe der Masse von 2,1 g Uranin eingestellt, der pH-Wert ermittelt und mit Natriumhydroxid entsprechend der Vorgabe von pH 8 eingestellt.

Dementsprechend wird auch der Druckbehälter mit der vorbereiteten Additivstrom-Lösung bestehend aus Wasser, Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) und Pyridin 2 ( $c = 1,5 \text{ mg/l}$ ) mit einem eingestellten pH-Wert von pH 5 befüllt. Der Druckbehälter-Vordruck von 2,4 bar wird eingestellt, wodurch ein Injizieren des Additivstroms mit gleicher Geschwindigkeit analog des Hauptstroms ermöglicht wird.

Bei der Durchführung von simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen wird zusätzlich an dem Vorratsbehälter die Zugabe der PIV-Tracer gestartet.

Verwendet wird Leitungswasser als Modellflüssigkeit. Die Analogie zu realen Einsatzbedingungen statischer Mischer unter Berücksichtigung typischer Reynolds-Zahl der gleichen Größenordnung und damit unter Ähnlichkeitsbedingungen einer sehr niedrigen mittleren Strömungsgeschwindigkeit besteht. Über die Reynolds-Zahl von 562 und dem Verhältnis von Additivstrom zu Hauptstrom von 1:49 wurden die einzustellenden Volumenströme entsprechend Kapitel 4.3 mit 185 l/h für den Hauptstrom und 3,78 l/h für den Additivstrom ermittelt sowie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 6,2 mm/s errechnet.

Nach dem Bereitstellen der zu mischenden Fluide werden der Kanal sowie der Injektor luftblasenfrei gespült, um während der bevorstehenden Messkampagne keinen optisch negativen Einfluss durch Luftblasen zu erhalten. Anschließend wird der Volumenstrom des Hauptstroms mit dem Präzisionsventil eingestellt und mit einem Durchflussmesser kontrolliert. Weiterhin werden der Laser und die Kameras in Betrieb genommen. Bei der Realisierung von PIV-Aufnahmen wird der verwendete Nd:YAG-Laser im Doppelpulsmodus betrieben.

Nachdem der Hauptstrom mit der Uraninkonzentration von 1 mg/l und bei gleichzeitigen PIV-Messungen zusätzlich mit der PIV-Tracer-Konzentration von 25 mg/l den Messort erreicht hat, werden vor der Durchführung der experimentellen Untersuchung an den entsprechenden Messorten (z. B. vor dem Mischerelement am

Injektor sowie an Messorten hinter dem Mischerelement) jeweils 500 Hintergrundbilder des Hauptstroms ( $c_{Ura} = 1 \text{ mg/l}$ ,  $c_{Py2} = 0 \text{ mg/l}$ , bei kombinierter Verwendung mit PIV zusätzlich:  $c_{PIV} = 25 \text{ mg/l}$ ) aufgenommen.

Die Hintergrundbilder werden im Rahmen der Auswertung jeweils arithmetisch gemittelt. Diese entsprechen dem Grundzustand des Hauptstroms und dienen der sich anschließenden Normalisierung der Messwertbilder. Bilder auf Höhe des Mischerelements werden nicht aufgenommen, da diese aufgrund starker Reflexion quantitativ nicht ausgewertet werden können.

Daraufhin erfolgt die Konditionierung des Additivstroms. Die Temperatur des Additivstroms wird analog der Temperatur des Hauptstroms mit dem Konditioniergerät eingeregelt, um Temperatureinflüssen vorzubeugen. Zudem wird die Geschwindigkeit des Additivstroms über einen zuvor ermittelten Vordruck des Druckbehälters eingestellt.

Nach der Konditionierung des Additivstroms wird mit der Messung begonnen. An jedem Messort – analog den Messorten der Hintergrundbilder – werden mindestens 500 (vgl. Lehwald et al. [88, 118]) Doppel-Bilder des Fluoreszenzsignals von Pyridin 2 und des Fluoreszenzsignals von Uranin sowie bei kombinierter PIV-Messung auch PIV-Doppelbilder aufgenommen. Die beiden PLIF Bilder werden mit dem ersten PIV Bild aufgenommen. Die Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen den PIV Bildern beträgt 20 ms.

Die Aufnahmefrequenz ist von der Anzahl der involvierten Kameras abhängig. Bei der Verwendung von zwei PLIF-Kameras beträgt die Aufnahmefrequenz 7,5 Hz. Im Fall der Kombination mit der PIV-Messung verringert sich diese systembedingt durch die Erweiterung der Kameraanzahl auf 5 Hz. Die Aufnahmefrequenz ist limitiert durch die Übergabe der Bildinformation von den Kameras zum Rechner.

#### **4.7 Bildauswertung zur Bestimmung der Konzentrations-, pH- und Geschwindigkeitsfelder**

Die aufgenommenen PLIF-Bilder werden mit der Software DaVis nachbearbeitet und ausgewertet. Die geometrische Kalibrierung wird auf alle Bilder angewandt. Etwaige Verzerrungen und Abbildungsfehler werden so korrigiert. Außerdem erfolgt eine Koordinatenanpassung der Bilder.

Die aufgenommenen Hintergrundbilder werden arithmetisch gemittelt. Die weitere Auswertung erfolgt einschließlich der Laserlicht-Energiekorrektur und der Division durch das Hintergrundbild des jeweiligen Messortes zur Normalisierung und Korrektur von Reflexion, Brechung und Beugung. Anschließend werden die normalisierten Bilder über die Kalibrierfunktionen entsprechend ihrem Fluoreszenzsignal in Konzentrations- und pH-Wert Felder umgerechnet. Weiterhin erfolgt ein Zuschneiden der Bilder auf den Auswertebereich.

Hinzu kommt im Fall durchgeführter simultaner PIV-Messungen die Auswertung der PIV-Bilder, die ebenfalls mit der Software DaVis erfolgt. Das Pre-Processing umfasst dabei die Korrektur der Bildverzerrungen durch die Anwendung der geometrischen Kalibrierung, die Invertierung der Bilder sowie die Normalisierung der Partikelintensitätswerte. Die PIV-Bilder werden mit einer adaptiven Kreuzkorrelation mit einer Größe der Interrogation Area (IA) von 128 x 128 Pixel bis zu 32 x 32 Pixel mit einer Überlappung von 50 % ausgewertet. Die Vektorauflösung beträgt ca. 32 Vektoren/cm<sup>2</sup> (vgl. Kapitel 6.2). Das Post-Processing beinhaltet eine Peak-Validation bei einem verwendeten Peak-Verhältnis von 1,1 sowie einen Median-Filter. Um zusätzlich Fehlvektoren auszuschließen, werden isolierte Gruppen mit weniger als 5 Vektoren entfernt und, sofern mindestens zwei Nachbarvektoren vorhanden sind, Leerstellen durch Interpolation aufgefüllt. Zur Reduktion des Rauschens wird noch eine 3 x 3 Glättung der Daten (Smoothing) angewendet.

Im Ergebnis steht eine zeitliche Bilderserie von Konzentrations- und pH-Wert-Feldern sowie bei simultan durchgeführter PIV-Messung zudem eine zeitliche Bilderserie von Geschwindigkeitsfeldern der untersuchten Strömung zur Verfügung (vgl. Kapitel 6.1 und 6.2, respektive Abbildung 22, S. 108 und Abbildung 30, S. 121).

### **Weitere Auswertung der Konzentrations-, pH- und Geschwindigkeitsfelder**

Das Makromischen wird über das Pyridin 2-Konzentrationsfeld visualisiert. Das pH-Wert-Feld beschreibt auch Mischen auf molekularer Ebene, somit Mikromischen, schließt allerdings makroskopische Mischvorgänge mit ein. Als Konsequenz muss der „Unterschied“ zwischen den beiden Signalen verwendet werden, um das Mikromischen allein beschreiben zu können. Dazu ist die weitere Auswertung der Konzentrations- und pH-Wert-Felder erforderlich, um zu Größen zu gelangen, welche die Mischung quantitativ beschreiben.

### 4.7.1 Normalisierte Konzentrationsfelder

Zur Auswertung der Pyridin 2-Konzentrations- und der pH-Wert-Felder werden aus den Bildern zuerst die molaren Konzentrationen sowie daran anschließend die normalisierten Konzentrationen berechnet.

Benötigt wird die molare Konzentration zur Kalkulation des Segregationsindex zur Beurteilung der Mischgüte.

Die normalisierten Konzentrationen werden zur Berechnung des Deviationsgrades  $\Delta$  zur Beurteilung des Mikromischens genutzt.

Für die Berechnungen wird die Software MATLAB (Version 7.0) der Fa. Mathworks verwendet. MATLAB bietet nennenswerte Vorteile, was interaktives Arbeiten, graphische Darstellungsmöglichkeiten und eingebaute Funktionen insbesondere hinsichtlich der Matrizenbearbeitung betrifft.

Die Berechnung der molaren Konzentration für Pyridin 2 erfolgt nach Gleichung 4-3 über die ermittelte lokale Konzentration dieses Tracers und über die molare Masse des Farbstoffs  $M_{Py2} = 378,68 \text{ g/mol}$  (vgl. exemplarisch Kapitel 6.1, Abbildung 24, links, S. 112).

$$c_{Py2}(\vec{x}, t) = \frac{1}{M_{Py2}} \cdot c_{Py2} \quad 4-3$$

Die molare Konzentration der  $H^+$ -Ionen (vgl. beispielsweise Kapitel 6.1 Abbildung 24, rechts, S. 112) wird über die logarithmische Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet (Gleichung 4-4).

$$c_{H^+}(\vec{x}, t) = 10^{-\text{pH}(\vec{x}, t)} \quad 4-4$$

Die jeweilige normalisierte Konzentration (vgl. exemplarisch Kapitel 6.1 Abbildung 25, S. 112 und Kapitel 6.2 Abbildung 32, S. 125) wird dann über die molare Konzentration des Pyridin 2 bzw. der  $H^+$ -Ionen mittels Gleichung 4-5 bestimmt.

$$\bar{c}(\vec{x}, t) = \frac{c(\vec{x}, t) - c_2}{c_1 - c_2} \quad 4-5$$

Dabei kennzeichnet der Index „1“ den Grundzustand der molaren Konzentration des Pyridin 2 bzw. der  $H^+$ -Ionen im Additivstrom (Fluid 1) und der Index „2“ die molare Konzentration im Hauptstrom (Fluid 2; s. Tabelle 12).

Tabelle 12: Molare Konzentrationen von Pyridin 2 u. der  $H^+$ -Ionen im Haupt- u. Additivstrom.

	Hauptstrom (Fluid 2)	Additivstrom (Fluid 1)
molare Konzentration $c_{Py2}(\bar{x}, t)$	0 mol/l	$3,96 \cdot 10^{-6}$ mol/l
molare Konzentration $c_{H^+}(\bar{x}, t)$	$10^{-8.0}$ mol/l	$10^{-5.0}$ mol/l

Die Normalisierung der Konzentrationen ergibt dann jeweils Werte zwischen 0 und 1, wobei 0 den Grundzustand vom Hauptstrom (Fluid 2) und 1 den Grundzustand vom Additivstrom (Fluid 1) kennzeichnet (vgl. bspw. Kapitel 6.1, Abbildung 25, S. 112).

#### 4.7.2 Deviationsgrad

In Analogie zu dem von Kling und Mewes [83] verwendeten lokalen Deviationsgrad (vgl. Kapitel 2.3.2, Gleichung 2-22, S. 32) wird für den vorliegenden Fall der Deviationsgrad  $\Delta$  in modifizierter Form nach Gleichung 4-6 zur Beschreibung des Mikromischens verwendet.

Zu verwenden sind dabei die normalisierten Konzentrationen von Pyridin 2  $\bar{c}_{Py2}(\bar{x}, t)$  und der  $H^+$ -Ionen  $\bar{c}_{H^+}(\bar{x}, t)$ . Die Differenz der beiden Größen ist ein Indikator für den Umsatzgrad der Säure-Base-Reaktion und somit für das Mikromischen. Diese Differenz wird auf die normalisierte Konzentration des Pyridin 2 bezogen und von 1 subtrahiert (vgl. Lehwald et al. [88]).

Der so definierte Deviationsgrad  $\Delta$  stellt für das Mikromischen eine Art von Fortschrittsvariable dar und beschreibt somit die Güte des Mikromischens.

Ergibt sich  $\Delta$  zu 0, ist das Mikromischen abgeschlossen, die Reaktion der  $H^+$ -Ionen ist beendet ( $\bar{c}_{H^+}(\bar{x}, t) = 0$ ), sie haben die kleinste mögliche Konzentration von  $10^{-8}$  mol/l, also pH 8, erreicht.

Ist der Deviationsgrad  $\Delta = 1$ , ist noch kein Mikromischen erfolgt, beide normalisierten Konzentrationen sind identisch, was auch den Grundzuständen Fluid 1 (Additivstrom) oder Fluid 2 (Hauptstrom) entspricht.

Der Wert  $\varepsilon_{tol}$  ist dabei ein sehr kleiner, computerspezifischer Toleranzwert ( $\varepsilon_{tol} = 2.2204e-016$ ), um bei der Berechnung Division durch Null auszuschließen.

$$\Delta(\bar{x}, t) = 1 - \frac{\bar{c}_{Py2}(\bar{x}, t) - \bar{c}_{H^+}(\bar{x}, t)}{\bar{c}_{Py2}(\bar{x}, t) + \varepsilon_{tol}} \quad 4-6$$

Der so kalkulierte Deviationsgrad  $\Delta$  ist ein direkter Indikator für das Mikromischen (vgl. bspw. Kapitel 6.1, Abbildung 26, S. 113 und Kapitel 6.2, Abbildung 33, S. 126).

### 4.7.3 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Um Makromischen und Mikromischen besser beschreiben und verstehen zu können, wird die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für jeden Zeitschritt der vollständigen Bilderserien berechnet. Die lokale dimensionslose normalisierte Konzentration von Pyridin 2 wird als Indikator für Makromischen (vgl. Kapitel 4.7.1) über den dimensionslosen Deviationsgrad  $\Delta$  als Indikator für Mikromischen (vgl. Kapitel 4.7.2) aufgetragen, also Makromischen über Mikromischen, und die Häufigkeiten entsprechender Paarungen bzw. Übereinstimmungen gezählt. Aus dem Flächenverhältnis Injektor zu Kanal von 1:49 ergibt sich ein Minimum für die vollständig vermischte normalisierte Pyridin 2-Konzentration von  $1/49 \triangleq 0,02$ .

Unter Verwendung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion kann der Mischvorgang visuell quantitativ analysiert werden. Die Diskretisierung erfolgt in dem Intervall  $[0 \dots 1]$  dabei in jeweils 30 gleich große Teile. Drei bestimmte Kombinationen definieren den Anfangs- bzw. den Endzustand des Mischens (s. Tabelle 13).

Tabelle 13: Definition Anfangs- u. Endzustand des Mischens.

$\Delta \rightarrow 1$	$\bar{c}_{Py2} \rightarrow 1$	① Entspricht dem injizierten Additivstrom (Fluid 1)	Anfangszustand
$\Delta \rightarrow 1$	$\bar{c}_{Py2} \rightarrow 0$	② Entspricht dem Hauptstrom (Fluid 2)	Anfangszustand
$\Delta \rightarrow 0$	$\bar{c}_{Py2} \rightarrow 0,02$	(M) Das Mischen ist abgeschlossen	Endzustand

Der Anfangszustand des Mischens ist dadurch charakterisiert, dass kein Mikromischen und kein Makromischen vorliegen und wird durch zwei Zustände definiert:

- 1) Zustand Additivstrom: kein Mikromischen ( $\Delta = 1$ ) und kein Makromischen (maximale normalisierte Konzentration  $\bar{c}_{Py2} = 1$ ), gekennzeichnet mit (1) sowie
- 2) Zustand Hauptstrom: kein Mikromischen ( $\Delta = 1$ ) und kein Makromischen (minimale normalisierte Konzentration  $\bar{c}_{Py2} = 0$ ), gekennzeichnet mit (2).

Kleine  $\Delta$ -Werte und kleine Werte für die normalisierte Konzentration von Pyridin 2 ( $\bar{c}_{Py2} \neq 0$ ) beschreiben das Fortschreiten des (vollständigen) Makro- und Mikromischens (s. Pfeile in Abbildung 17):

Im Endzustand des Mischens, gekennzeichnet mit (M), liegt dann vollständiges Mischen vor: Mikromischen,  $\Delta = 0$ , und Makromischen,  $\bar{c}_{Py2} = 0,02$ , sind erreicht.

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ist damit ein quantitatives Instrument, um den Vermischungszustand der reaktiven Strömung zu charakterisieren und die Häufigkeitsverteilung der einzelnen auftretenden Kombinationen der normalisierten dimensionslosen Konzentration  $\bar{c}_{Py2}$  und des Deviationsgrades  $\Delta$  zu beschreiben.

Abbildung 17 zeigt exemplarisch ein Ergebnis für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Makromischen über Mikromischen). Die Kombinationen in der rechten oberen Ecke in Abbildung 17, gekennzeichnet mit (1), beschreiben dabei mit höchsten  $\Delta$ -Werten und höchsten normalisierten Pyridin 2-Konzentrationen die Bedingungen des Additivstroms beim Eintritt in den Hauptstrom, die in der rechten unteren Ecke, gekennzeichnet mit (2), die Bedingung des Hauptstroms. Die Kombinationen in der linken unteren Ecke, Kennung (M), stellen mit kleinsten  $\Delta$ -Werten und kleinen normalisierten Pyridin 2-Konzentrationen den optimalen Mischpunkt und damit die vollständige Homogenisierung dar.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion erfolgt für jeden Zeitschritt der vollständigen Bilderserie und wird über die Bilderserie zeitlich gemittelt dargestellt (vgl. Abbildung 17, Kapitel 6.1, Abbildung 27, S.115 und Kapitel 6.2, Abbildung 34, S. 127).

Zu beachten ist, dass für die Darstellung in Abbildung 17 eine logarithmische Farbskala verwendet wird. Infolgedessen entsprechen blaue Werte 1 oder einigen Ereignissen, während gelbe Werte mit etwa  $10^4$  und rote Werte mit Ereignissen der Größenordnung  $10^6$  (Millionen) korrelieren.

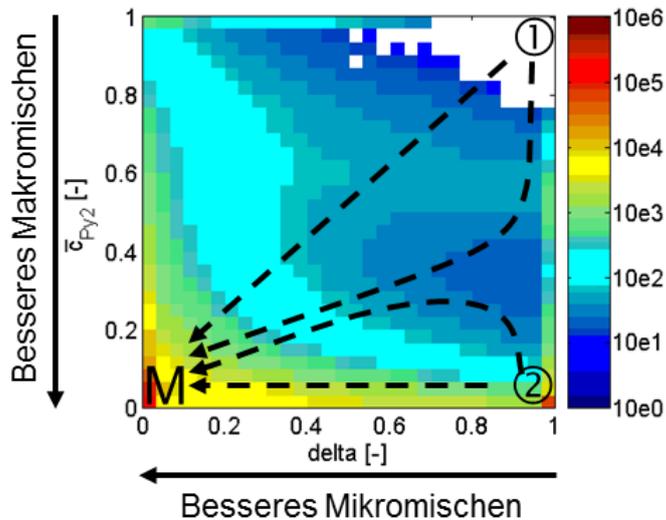


Abbildung 17: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.

#### 4.7.4 Segregationsindex und -koeffizient

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird zur Charakterisierung des Mischens die Abweichung zur Homogenität in einem Gemisch am Ort  $x$  und zu der Zeit  $t$  und der Segregationsindex  $I_s$  nach Danckwerts [93] zur Beurteilung der Mischgüte verwendet. Eine Strömung gilt allgemein als homogen vermischt, wenn die Segregation gerade noch 0,05 beträgt.

Die Segregationsindex  $I_s$  ist definiert als die normalisierte Varianz der Konzentration (vgl. Kapitel 2.3.1, Gleichung 2-17, S. 31). Zur Berechnung der Varianzen wird jedes Bild einer vollständigen Bilderserie (also jeweils 500 bzw. 515 Bilder) in Strömungsrichtung in vertikale, regelmäßige Spalten der Breite  $b$  aufgeteilt. Diese Breite wird mittels Gleichung 4-7 anhand der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $u$  und der Aufnahme­frequenz  $f$  sowie aus dem Abbildungsmaßstab  $AM$  in der Einheit Pixel bestimmt. Für eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 6,2 mm/s, eine Aufnahme­frequenz von 7,5 Hz und einen typischen Abbildungsmaßstab von 110  $\mu\text{m}/\text{Pixel}$  errechnet sich die Breite  $b$  zu 8 Pixel.

$$b = \frac{u}{f \cdot AM} = 8$$

4-7

Aus den Bildinformationen dieser mittels der Breite  $b$  separierten Spalten werden jeweils die Spaltenvarianzen  $\sigma^2_1 \dots \sigma^2_i$  jedes Bildes der  $1 \dots n$  Bilder berechnet (vgl. Abbildung 18). Bei theoretischer vollständiger Nutzung der Detektorfläche der verwendeten Kameras von  $1280 \times 1024$  Pixel würden sich somit  $1280 / 8 = 160$  Spaltenvarianzen, jede ermittelt aus  $8 \times 1024 = 8192$  Werten, ergeben.

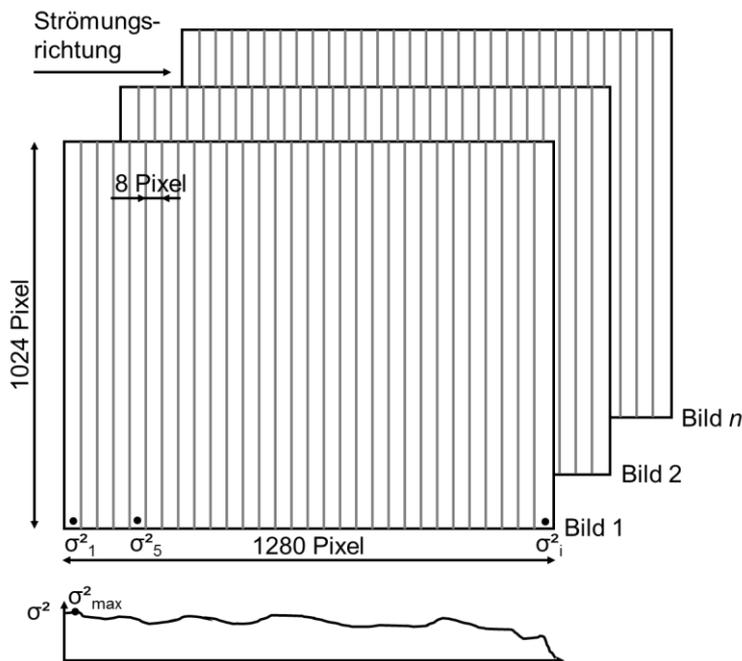


Abbildung 18: Ermittlung der Spaltenvarianzen zur Segregationsindexberechnung.

Die maximale Varianz  $\sigma^2_{max}$ , als Referenzwert für die Normalisierung der Varianz, ist dabei die Varianz zu Beginn des Mischvorgangs, also der Anfangszustand der Strömung. Diese wird aus den Konzentrationswerten direkt nach dem Injektorauslass bestimmt und als globales Maximum der Spaltenvarianzen für die Bilderserien der nachfolgenden Messorte der Messkampagne herangezogen.

Anschließend werden mittels Division der Spaltenvarianzen durch dieses globale Maximum die lokalen Segregationsindizes für jedes Bild berechnet. Der arithmetische Mittelwert der lokalen Segregationsindizes der Bilder einer Bilderserie zeigt dann den Verlauf der globalen Segregationsindizes an und das Minimum wird als globaler Segregationsindex verwendet, bzw. der Ort, an dem der definierte Schwellenwert von 0,05 erreicht wird.

Für die Auswertung von Bilderserien wird somit im Rahmen dieser Arbeit der Segregationsindex global, d. h. aus allen Bildern einer vollständigen Bilderserie, an unterschiedlichen Messorten, aus den molaren Konzentrationen des Pyridin 2 bzw. aus den

molaren Konzentrationen für die H<sup>+</sup>-Ionen ermittelt (vgl. exemplarisch Kapitel 6.1, Abbildung 28, S. 116 und Kapitel 6.2, Abbildung 35, S. 128).

Zur Beschreibung turbulenter Mischvorgänge wird allgemein der Segregationskoeffizient  $K_s$  verwendet. Dieser wird aus Gleichung 2-21 (vgl. Kapitel 2.3.1, S. 32) bestimmt, wobei  $\mu$  den Mittelwert aller Konzentrationen der Bilderserie über die komplette Messstrecke darstellt, also der molaren Konzentration des Pyridin 2 bzw. der molaren Konzentrationen der H<sup>+</sup>-Ionen. Die Varianzen  $\sigma^2$  entsprechen dabei den o. g. über eine Bilderserie berechneten mittleren Spaltenvarianzen.

#### 4.7.5 Charakteristische Frequenz

Um die Strömung bzw. die Strömungsstrukturen hinsichtlich durch den Mischapparat induzierter charakteristischer Frequenzen zu untersuchen, werden die vollständigen Bilderserien der Messungen zusätzlich mittels einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) ausgewertet. Hintergrund ist die Analyse der Korrelation zwischen den ermittelten Konzentrationsfeldern bzw. zwischen diesen und dem Geschwindigkeitsfeld. Gleiche charakteristische Frequenzen lassen einen starken Zusammenhang vermuten.

Die Auswertung erfolgt für Konzentrationsfelder und für pH-Wert-Felder (vgl. exemplarisch Kapitel 6.1, Abbildung 29, S. 118). Als direkte Eingangsgrößen für die FFT können dabei Konzentrationsfelder [mg/l], molare Konzentrationsfelder [mol/l] oder normalisierte Konzentrationsfelder [-] verwendet werden. Zudem können auch die Felder des Deviationsgrades  $\Delta$ , der reines Mikromischen charakterisiert, für die Analyse verwendet werden.

Bei der Durchführung von simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen werden die Pyridin 2-Konzentrationsfelder und die des Deviationsgrades  $\Delta$  zusammen mit den Strömungsfeldern bzgl. charakteristischer Frequenzen von signifikanten Strömungsstrukturen verglichen (vgl. exemplarisch Kapitel 6.2, Abbildung 36, S. 130). Von den Strömungsfeldern wird dazu die Information der Geschwindigkeit, also Betrag und Winkel, entweder jeweils einzeln [119] oder, wie hier durchgeführt, zusammen in Form komplexer Zahlen [118] ausgewertet.

Für die Auswertung werden die Bildinformationen (z. B. das Konzentrationsfeld des Pyridin 2) einer kompletten Bilderserie pixelweise in Vektoren geschrieben, d. h. der Bildinformationswert für jedes Pixel( $i, j$ ) des 1. bis  $n$ . Bildes (vgl. Abbildung 19). Die Auswertung erfolgt dann analog für jedes weitere Pixel( $i, j$ ) für die komplette Bilderserie. Jeder Vektor wird mittels FFT ausgewertet. Der effiziente Lomb-Scargle-Algorithmus [120] kommt dafür zur Anwendung. Jeweils ein entsprechendes Powerspektrum ist das Resultat. Das arithmetische Mittel der Powerspektren einer Bilderserie liefert die charakteristische(n) Frequenz(en).

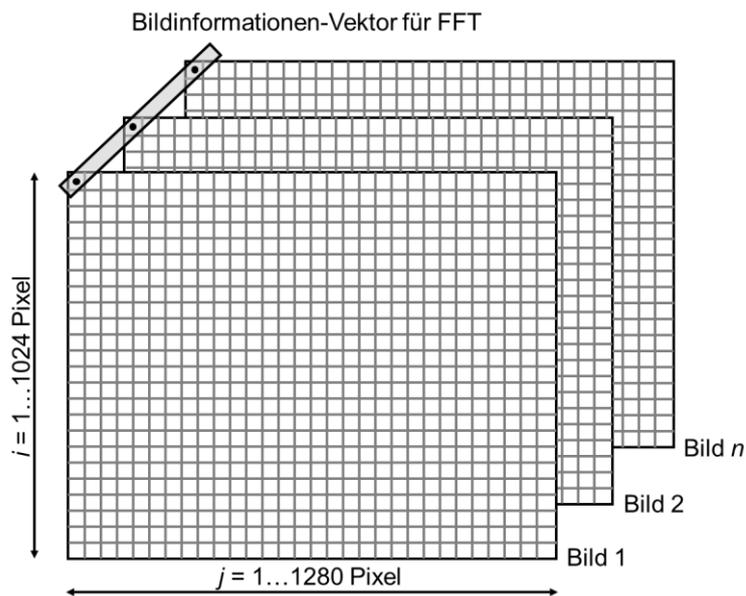


Abbildung 19: Ermittlung der Bildinformationen zur Durchführung der FFT.

## 5. Messunsicherheit

In diesem Kapitel wird über die Messunsicherheiten eine Fehlerbetrachtung für die verwendete Messmethode durchgeführt. Zudem werden Empfehlungen aufgezeigt, die bei der Durchführung der Messungen zu beachten sind. Die Fehlerbetrachtung hat zum Ziel, die Abweichung des ermittelten Messwertes vom wahren Messwert aufzuzeigen und die Größenordnung der Messunsicherheit abzuschätzen.

Messunsicherheiten bzw. -fehler können aus unterschiedlichen Gründen auftreten. In der vorliegenden Arbeit betrifft das neben der Bestimmung des Messortes der Messwerte, das Einstellen der Farbstofflösungen und des pH-Wertes. Vor allem aber betrifft das die lokale Bestimmung der quantitativen Konzentrations- und pH-Werte aus den Fluoreszenzsignalen der bekannten Konzentrationen der verwendeten Farbstoffe Pyridin 2 und Uranin sowie die Bestimmung der Geschwindigkeiten aus PIV-Tracern.

Fehler können bei der Montage und beim Justieren der verwendeten Hardware erfolgen. Eine allgemeine Fehlergröße und daraus resultierende Messunsicherheit dafür kann nicht abgeschätzt werden und wird hier nicht näher betrachtet.

Folgende Ursachen für Messunsicherheiten werden betrachtet:

- Schärfentiefe
- Einstellen der Konzentration der Farbstofflösungen
- Einstellen des pH-Wertes
- Fluoreszenzsignal
  - o Schwankung der Laserleistung
  - o Inhomogenitäten im Laserlichtschnitt
  - o Quenching
  - o Photobleaching
  - o Einfluss der Temperatur
  - o Fluoreszenzsignal der Farbstoffe inkl. pH-Wert-Abhängigkeit
    - Einfluss Uranin auf Pyridin 2
    - Einfluss Pyridin 2 auf Uranin
- Messung der Strömungsgeschwindigkeit
- Bestimmung des Messortes

### **Schärfentiefe**

Durch die bei bestimmten Messkampagnen schräge Anordnung der intensivierten CCD-Kameras inkl. Objektiv zum Laserlichtschnitt sind durch die Neigung von Bild- und Objekt-Ebene zueinander Einbußen in der Schärfentiefe möglich. Die PLIF-Aufnahmen können dadurch partielle Unschärfen aufweisen. Trotz der Durchführung der geometrischen Kalibrierung kann dies für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht ausgeschlossen werden. Das Ergebnis sind „unscharfe“ Bildinformationen, die mit großer Wahrscheinlichkeit mit „unscharfen“ Ortsinformationen einhergehen. Somit wird auch die Auflösung negativ beeinflusst. Hier kann die Verwendung eines Scheimpflug-Adapters durch Kompensation des Neigungswinkels von Detektor zur Objekt-Ebene Abhilfe leisten und wird für zukünftige Messungen empfohlen.

Eine Fehlergröße für die Schärfentiefe und somit eine Messunsicherheit kann für die gewählte Kameraanordnung nicht abgeschätzt werden.

### **Einstellen der Konzentration der Farbstofflösungen**

Fehler können beim Herstellen und Einstellen der Konzentration der Farbstofflösungen auftreten. Um Anmischfehler so gering wie möglich zu halten, wurden die pulverförmigen Farbstoffe in ausreichend großer Konzentration und für die Durchführung der Kalibrierungen sowie Messungen in hinreichend großen Mengen mit Wasser angemischt, Uranin zu 50 mg/l, Pyridin 2 zu 75 mg/l. Davon wurden die jeweils benötigten Konzentrationen durch Pipettieren abgemischt. Verwendet wurde dazu eine Pipette der Fa. Nichiryo vom Typ Nichipet ExPlus mit dem Arbeitsbereich 1...10 ml. Der Hersteller gibt bei einer Testmenge von 10 ml einen maximalen Fehler von  $\pm 0,4\%$  an. Bedingt durch die menschliche Bedienung der Pipette verbunden mit einer gewissen Variabilität wird dieser Fehler mit Faktor 5 multipliziert und somit eine Fehlergröße von  $\pm 2\%$  angenommen.

Da die benötigte Uranin-Konzentration eine konstante Größe ist, kann für den Additivstrom die Fehlergröße als konstant angenommen und somit auf  $\pm 2\%$  geschätzt werden, was, bezogen auf die konstante Uranin-Konzentration von 1 mg/l einer Messunsicherheit von  $\pm 0,02$  mg/l entspricht.

Die Fehlergröße für den Hauptstrom bezieht sich auf das Anmischen der benötigten Uranin-Konzentration in dem hochgelagerten Vorratsbehälter. Das Volumen des Vorratsbehälters wurde mit 2100 l bei einem vorgegebenen einzustellenden Pegel

berechnet. Entsprechend der gewünschten Konzentration von 1 mg/l werden dem Wasser dann 2,1 g Uranin zugegeben und damit vermischt. In Abhängigkeit der Befüllung kann der Pegel um  $\pm 3$  cm variieren, was einem Volumen von ungefähr  $\pm 50$  l entspricht. Der Einfluss auf die Uranin-Konzentration beträgt dann  $\pm 2,4$  % bzw. die Messunsicherheit  $\pm 0,024$  mg/l.

Die benötigten Pyridin 2-Konzentrationen sind mittels Pipette variabel einzustellen. Der Fehler durch Pipettieren ist somit größer anzunehmen und wird verdoppelt auf die Fehlergröße  $\pm 4$  % geschätzt, was bei der Konzentration von 1,5 mg/l mit einer Messunsicherheit von  $\pm 0,06$  mg/l einhergeht.

### **Einstellen des pH-Wertes**

Fehler können beim Einstellen und Messen des pH-Wertes auftreten. Weiterhin können pH-Wert-Änderungen beim Lagern des sauren bzw. basischen Fluides entstehen. Die pH-Werte der verwendeten Lösungen werden kurze Zeit vor der Durchführung einer Messkampagne eingestellt und vor Verwendung kontrolliert. Eine Änderung des pH-Wertes im Additivstroms durch den Druckbehälter kann praktisch ausgeschlossen werden, da dieser unmittelbar vor der Durchführung einer Messkampagne befüllt wird. Entsprechende Tests dazu wurden durchgeführt.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe von Tropfen verdünnter Salzsäure bzw. Natriumhydroxid-Lösung. Dabei wurden typischerweise fünf bis zehn Tropfen einer Lösung mit einem Volumen von 400 ml zugegeben, bis der gewünschte pH-Wert erreicht wurde.

Geht man von einem Tropfendurchmesser von in etwa 2 mm aus, wird die Farbstofflösung mit 10 Tropfen um 0,0419 ml erweitert und so um ca. 0,01 % verdünnt. Der Fehler bzgl. der Volumenänderung ist somit vernachlässigbar.

Die Messung des pH-Wertes ist eine entscheidende Angelegenheit. Auf ordentliche Vermischung wurde geachtet, sodass Mischungsprobleme an dieser Stelle ausgeschlossen und der punktuell ermittelte pH-Wert für die gesamte Lösung angenommen werden kann.

Das für die pH-Messung verwendete Messgerät der Fa. WTW vom Typ pH 330i besitzt eine digitale Anzeige sowie eine Funktion, die das Messsignal bzgl. hinreichender Stabilität prüft, sodass Ablesefehler weitgehend ausgeschlossen werden können. Der Hersteller gibt die Genauigkeit des Geräts bei der pH-Wertmessung mit 0,1 pH an (vgl. Kapitel 4.5.2). Anzumerken ist, dass das Messgerät

vor dem Durchführen einer Messkampagne immer kalibriert wurde. Die pH-Sonde des Geräts unterliegt einem gewissen Verschleiß und wurde daher zur Sicherheit im Rahmen der durchgeführten Messungen mehrmals ausgetauscht.

Aufgrund der Arbeiten in einer permanent wechselnden pH-Umgebung im sauren bis alkalischen Bereich, ungefähr pH 4,5...pH 8,5, wird die Messunsicherheit der pH-Wert-Messung verdoppelt mit  $\pm 0,2$  pH angenommen. Somit ergeben sich rechnerisch pH-Wert-abhängige Fehlergrößen von  $\pm 2,5$  % bezogen auf pH 8 bis  $\pm 4$  % bezogen auf pH 5.

## **Fluoreszenzsignal**

### **- Schwankung der Laserleistung**

Eine geringfügige Schwankung der Laserleistung und somit der Absorption und der Emission der Fluoreszenz bei dem verwendeten Nd:YAG-Laser ist als normal anzusehen und muss daher beachtet werden. Aufgrund dessen erfolgt die unter Kapitel 4.2 aufgezeigte Laserlicht-Energiekorrektur mittels Energie-Meter. Die Messunsicherheit aufgrund schwankender Laserleistung wird daher als annähernd Null abgeschätzt.

### **- Inhomogenitäten im Laserlichtschnitt**

Die Verteilung der Intensität im Laserstrahl ist durch eine Gauß'sche Verteilung gekennzeichnet. Diese Verteilung führt dazu, dass am Rand des Laserlichtschnitts geringere Intensitäten als in der Mitte herrschen. Zudem kann die Ausleuchtung des Laserlichtschnitts durch Einflussgrößen im Lichtweg, welche Reflexion, Brechung, Beugung oder Abschattung hervorrufen, Inhomogenitäten aufweisen. Aufgrund eines ungünstigen Winkels von Laserarm zu Lichtschnittoptik kann die Form und Ausdehnung des Laserlichtschnitts beeinflusst werden. Daher ist auf einen möglichst einfachen Versuchsaufbau und auf die genaue Einstellung der Hardwarekomponenten zu achten.

Durch die o. g. Laserlicht-Energiekorrektur und die im Rahmen der Bildauswertung stattfindende Division durch das Hintergrundbild sollen diese Einflüsse eliminiert werden.

Im Rahmen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden allerdings Inhomogenitäten in Bildern festgestellt (vgl. Kapitel 7.2 und 7.3), die z. B. auf Kratzer

am Versuchskanal oder auf Ecken und Kanten eines Mischerelements zurückgeführt werden können.

Über eine Messunsicherheit dafür kann nur spekuliert und diese somit nicht abgeschätzt werden.

#### - **Quenching**

Das irreversible Quenching wird aufgrund der gewählten und mehrfach erprobten Randbedingungen (wie z. B. Laserleistung, Pulsdauer, Farbstoffkonzentration) für den verwendeten experimentellen Aufbau als konstant angenommen. Somit kann der Einfluss auf die Messergebnisse als vernachlässigbar angesehen werden.

#### - **Photobleaching**

Bei Fluoreszenzmessungen ist zudem zu beachten, dass es bei Erhöhung der Beleuchtungsstärke in Form von Laserintensität und der Beleuchtungszeit zu farbstoffabhängigen Sättigungseffekten oder auch zu irreversiblen Zerstörungen des angeregten Farbstoffs kommen kann. Dieses sogenannte Photobleaching führt dann zu erheblichen Messfehlern.

Bei niedriger Beleuchtungsstärke, niedriger Farbstoffkonzentration und kurzer Dauer der Beleuchtung ist das Photobleaching allerdings vernachlässigbar [74]. Eine kurze Beleuchtungsdauer wird mit dem verwendeten gepulsten Laser realisiert und die Farbstoffkonzentration wurde in Abhängigkeit der Kameraauflösung, also mittels der Kamera detektierte Intensitätsniveaus, so gering wie nötig gewählt, ebenso die Beleuchtungsstärke, um das verwendete transparente Kanal- und Mischerelement-Material Acrylglas nicht zu beschädigen. Zudem hat der Farbstoff eine relativ kurze Aufenthaltszeit im Bild und die Strömung liefert neuen Farbstoff nach.

Der Einfluss von Photobleaching auf die Messergebnisse wird daher im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt.

#### - **Einfluss der Temperatur**

Die Veränderung von Randbedingungen bei den experimentellen Untersuchungen kann auch zu Messfehlern führen. Insbesondere die Temperatur kann einen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität von Farbstoffen haben. Große absolute Temperaturschwankungen müssen daher unbedingt vermieden werden.

Starke Temperaturschwankungen des Hauptstroms können aufgrund des großvolumigen Wasserreservoirs im Keller unterhalb des Versuchsstandes ausgeschlossen werden. Dort herrscht praktisch eine konstante Temperatur von 17 °C. Ebenso können Temperaturschwankungen des Additivstroms relativ zum Hauptstrom ausgeschlossen werden, da ein Konditioniergerät eingesetzt wurde, um die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Strömungen auf maximal 0,5 K zu begrenzen.

Ein Temperatureinfluss auf die Fluoreszenz der Farbstoffe wird daher weitgehend ausgeschlossen.

#### - **Fluoreszenzsignal der Farbstoffe inkl. pH-Abhängigkeit**

Für die Durchführung der Experimente wurde für die in Wasser gelösten Farbstoffe eine Konzentration von 1 mg/l für Uranin und ein Konzentrationsbereich von 0...1,5 mg/l für Pyridin 2 identifiziert. Tabelle 5 (vgl. Kapitel 4.4, S. 67) zeigt die Fluoreszenzintensität von Uranin bei dieser Konzentration von 1 mg/l für pH-Werte zwischen pH 3,3 und pH 8,3. Tabelle 6 (vgl. Kapitel 4.4, S. 67) zeigt die Fluoreszenzintensität von Pyridin 2 für Konzentrationen im Bereich 0...1,5 mg/l bei einer konstanten Uranin-Konzentration von 1 mg/l und pH 8.

Die in den Tabellen angegebenen Standardabweichungen, jeweils berechnet aus den Fluoreszenzintensitäten der Einzelbilder, können als Fehlergröße für die Abschätzung der Schwankung der Fluoreszenzintensitätsmessung verwendet werden. Bezogen auf die absolute Intensität liegt die Schwankung für das Fluoreszenzsignal des Uranins je nach pH-Wert im Bereich von ca.  $\pm 4$  % für pH 8 bis ca.  $\pm 9$  % für pH 5. Für das Signal des Pyridin 2 liegt die Schwankung je nach Konzentration mit ca.  $\pm 3$  % (für 0 mg/l) bis ca.  $\pm 9$  % für 1,5 mg/l in ähnlicher Größenordnung.

Außerdem können die Messunsicherheiten mit den entsprechend Kapitel 4.5.2 (Konzentrationskalibrierung) ermittelten Funktionen zur Berechnung des pH-Wertes aus dem Uranin-Fluoreszenzsignal und der Konzentration aus dem Pyridin 2-Fluoreszenzsignal (Gleichungen 4-1 und 4-2, S. 78) berechnet werden, und zwar aus dem Mittelwert  $I_{avg}$  und der Standardabweichung  $s$  des jeweiligen Fluoreszenzsignals. Kalkuliert werden dazu aus den Grenzwerten Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $I_{avg} \pm s$ ) der pH-Wert bzw. die Konzentration. Im Anschluss wird davon der nur aus dem jeweiligen Mittelwert (ohne Addition bzw. Subtraktion der Standardabweichung)

berechnete pH-Wert bzw. die Konzentration subtrahiert und so die Abweichungen als abgeschätzte Messunsicherheit bestimmt (s. Tabelle 14 und Tabelle 15). Diese Messunsicherheiten werden im Rahmen dieser Arbeit in die Abschätzung der zusammengefassten Messunsicherheit einfließen.

Tabelle 14: Abweichung des pH-Wertes, bestimmt aus der Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  des Uranins ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) u. der Standardabweichung  $s$  in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH-Wert [-]	$I_{avg}$ [counts]	$s$ [counts]	Abweichung vom pH-Wert [pH]	
3,3	299	36	-0,3	0,3
3,9	351	39	-0,3	0,3
4,3	425	44	-0,3	0,2
5,0	596	54	-0,2	0,2
5,5	796	64	-0,1	0,1
5,9	1344	92	0,0	0,0
6,4	2011	105	-0,1	0,2
6,9	2261	124	-0,3	0,3
7,6	2551	118	-0,3	0,3
8,0	2759	122	-0,3	0,2
8,3	2816	224	-0,5	0,1

Tabelle 15: Abweichung der Konzentration, bestimmt aus der Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  des Pyridin 2 (mit Uranin,  $c = 1 \text{ mg/l}$ ) u. der Standardabweichung  $s$  in Abhängigkeit der Konzentration bei pH 8.

Konzentration Pyridin 2 [mg/l]	$I_{avg}$ [counts]	$s$ [counts]	Abweichung von der Konzentration [mg/l]	
0,00	106	3	0,00	0,00
0,25	734	46	-0,02	0,02
0,50	1281	90	-0,04	0,04
0,75	1745	129	-0,07	0,07
1,00	2210	204	-0,12	0,12
1,25	2653	229	-0,14	0,15
1,50	2997	257	-0,17	0,17

Für den pH-Wert ergibt sich eine Messunsicherheit von ca.  $\pm 0,2$  pH für pH 5 ( $\triangleq \pm 4$  % Fehlergröße) und maximal von ca.  $\pm 0,6$  pH für den Bereich pH 7...pH 8 ( $\triangleq \pm 8$  %).

Für die Konzentration liegt beim Maximalwert auch die maximale Messunsicherheit mit ca.  $\pm 0,17$  mg/l ( $\triangleq \pm 11$  % Fehlergröße) vor, bei der Konzentration von 0 mg/l errechnet sich die Fehlergröße zu Null.

Außerdem ist für das Fluoreszenzsignal des Pyridin 2 bei pH 5, Zustand Additivstrom, die geringfügige pH-Sensitivität der Größenordnung -5 % gegeben (vgl. Kapitel 3.5.3, Abbildung 8, S. 54, und Lehwald et al. [88]). Bei der Pyridin 2-Konzentration von 1,5 mg/l entspricht die Messunsicherheit demnach rechnerisch -0,075 mg/l. Für den Bereich pH 5,5...pH 8,0 ist diese praktisch nicht vorhanden. Mit zunehmender Vermischung des Additiv- mit dem Hauptstrom steigt der pH-Wert entsprechend und die Pyridin 2-Konzentrationen verringern sich. Somit wird dieser Einfluss ebenso bei geringen Pyridin 2-Konzentrationen als vernachlässigbar angesehen.

Zu beachten ist weiterhin, dass sich das Signal-Rausch-Verhältnis der verwendeten Kamera verringert bzw. das Rauschen vergrößert, wenn sich die Fluoreszenzintensität (z. B. aufgrund abnehmender Konzentration) verringert. Das ist insbesondere bei Messungen mit mehreren in Reihe geschalteten und jeweils um  $90^\circ$  gedrehten Mischerelementen der Fall und geht mit zunehmender Homogenisierung der Strömung einher, da die Verwendung mehrerer Mischerelemente das Homogenisieren positiv begünstigt (vgl. Kapitel 7.1). Das Rauschen ist in der hier betrachteten Schwankung des Fluoreszenzsignals enthalten und wird auf eine ähnliche Größenordnung, für die pH-Wert-Felder auf  $\pm 0,25$  pH und für die Pyridin 2-Konzentrationsfelder auf  $\pm 0,05$  mg/l, entsprechend der Messergebnisse aus Kapitel 7.1.1, abgeschätzt.

Bei der Verwendung von PIV-Tracern ist ein Einfluss auf das Fluoreszenzsignal des Uranins gegeben (vgl. Kapitel 4.4). Ein Fehlerwert dafür kann durch Verwendung einer anderen, entsprechend angepassten separaten Kalibrierfunktion ausgeschlossen werden. Für Pyridin 2 ist eine Abschwächung des Fluoreszenzsignals der Größenordnung -13 % (vgl. Kapitel 4.4, Tabelle 10, S. 71) gegeben. Dieser Einfluss tritt nur bei simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen auf und wird bei sehr kleinen und auch hohen Pyridin 2-Konzentration (entspricht dem Zustand Additivströmung,

also ohne PIV-Tracer) als nicht relevant sowie bei mittleren Pyridin 2-Konzentrationen als nicht bedeutend eingeschätzt (vgl. Kapitel 4.4).

Allerdings kann ein gegenseitiger Einfluss der Farbstoffe untereinander nicht ausgeschlossen werden.

- **Einfluss Uranin auf Pyridin 2**

Ein Einfluss des Farbstoffs Uranin auf das Fluoreszenzsignal des Pyridin 2 kann nicht ausgeschlossen werden und wird daher untersucht.

Die Fluoreszenzemission des Uranins oberhalb der Anregungswellenlänge von 532 nm und unterhalb der Hauptemissionswellenlänge von Pyridin 2 im Bereich 700 nm (vgl. Kapitel 3.5.2, Abbildung 7, S. 52) liegt ggf. noch im Anregungswellenlängenbereich des Pyridin 2. Somit kann ein von der Konzentration und vom pH-Wert abhängiger Einfluss des vom Uranin emittierten Lichts auf das Pyridin 2 vermutet werden.

Bezogen auf die Uranin-Konzentration kann ein etwaiger Einfluss als konstant während der Kalibrierung und der gesamten Messdauer in Haupt- und Additivstrom und somit als nicht beeinflussend angenommen werden, da dieser Einfluss dem Fluoreszenzsignal des Pyridin 2 überlagert wäre.

Die Abhängigkeit des Pyridin 2 vom pH-Wert wurde bereits im vorherigen Abschnitt (Fluoreszenzsignal der Farbstoffe inkl. pH-Abhängigkeit) mit -5 % bei pH 5 quantifiziert und ist für den Bereich pH 5,5...pH 8,0 praktisch nicht vorhanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich auch die pH-Sensitivität des Pyridin 2 für die maximale Konzentration von  $c = 1,5 \text{ mg/l}$  bei Anwesenheit von Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) untersucht (s. Tabelle 16).

Der Einfluss ist bei pH 5 innerhalb der gleichen Größenordnung und im Bereich pH 5,5...pH 8,0 mit moderaten 3 % gegeben. Somit kann angenommen werden, dass das Pyridin 2 nicht vom Uranin sondern vom pH-Wert beeinflusst wird.

Entsprechend den Ausführungen des vorherigen Abschnitts kann diese detektierte Abweichung allerdings auch durch die Messunsicherheit bei der Messung der Fluoreszenzintensität des Pyridin 2 (ca.  $\pm 0,17 \text{ mg/l} \triangleq \text{ca. } \pm 11 \%$  für die Konzentration  $1,5 \text{ mg/l}$ ) begründet sein.

Tabelle 16: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  Pyridin 2 ( $c = 1,5 \text{ mg/l}$ ) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei konstanter Uranin-Konzentration ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ).

pH-Wert [-]	$I_{avg}$ [counts]	$I_{avg} / I_{avg\_pH8}$ [-]
4,9	2574	0,89
5,2	2806	0,97
5,5	2886	1,00
6,1	2970	1,03
6,6	2965	1,03
7,1	2954	1,02
7,5	2959	1,03
8,0	2882	1,00
8,5	2914	1,01

○ **Einfluss Pyridin 2 auf Uranin**

Ein Einfluss von Pyridin 2 auf das Fluoreszenzsignal des Uranins kann ebenso wenig ausgeschlossen werden, insbesondere, da die Pyridin 2-Konzentration während der Messungen nicht konstant bleibt.

Mehrere Fälle sind für die Beeinflussung des Fluoreszenzsignals des Uranins durch das Pyridin 2 denkbar (vgl. Kapitel 3.5.2, Abbildung 7, S. 52), z. B.:

- Verstärkung der detektierten Fluoreszenzemission des Uranins durch Reabsorption der emittierten Fluoreszenz von Pyridin 2 durch das Uranin
- Verstärkung der detektierten Fluoreszenzemission des Uranins durch gleichzeitiges Fluoreszieren des Pyridin 2
- Abschwächung der Fluoreszenzintensität des Uranins aufgrund Absorption des Laserlichts durch die Anwesenheit des Pyridin 2
- Abschwächung der Fluoreszenzintensität des Uranins aufgrund Abschattung der Fluoreszenzemission durch die Anwesenheit des Pyridin 2
- Kombination der verschiedenen Einflussmöglichkeiten

Reabsorption, z. B. durch das Überlappen von Absorptions- und Emissionsspektren, kann einen Einfluss haben, sollte aber weitgehend durch die Konzentrationskalibrierung (vgl. Kapitel 4.5.2) verbunden mit der Bildauswertung (vgl. Kapitel 4.7) berücksichtigt sein. Aufgrund der Anwendung der Konzentrationskalibrierung, die

auch eine Normalisierung der Messbilder mittels Division durch das Hintergrundbild beinhaltet, wird dieser Fehler entfernt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Testmessungen durchgeführt, welche die Abhängigkeit der Fluoreszenzemission des Uranins von der Pyridin 2-Konzentration aufzeigen. Tabelle 17 zeigt den Einfluss dieser Konzentration auf die Fluoreszenzemission des Uranins absolut und normalisiert auf den Nominalwert (ohne Anwesenheit von Pyridin 2,  $c_{Py2} = 0 \text{ mg/l}$ ) bei einem konstantem pH-Wert von pH 8. Abbildung 20 zeigt den entsprechenden Kurvenverlauf des normalisierten Wertes.

Tabelle 17: Fluoreszenzintensität  $I_{avg}$  Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) in Abhängigkeit der Pyridin 2-Konzentration bei pH 8.

Konzentration Pyridin 2 [mg/l]	$I_{avg}$ [counts]	$I_{avg} / I_{avg\_CPy2=0}$ [-]
0,00	2717	1,00
0,28	2682	0,99
0,56	2632	0,97
0,84	2589	0,95
1,13	2533	0,93
1,41	2460	0,91
1,50	2463	0,91

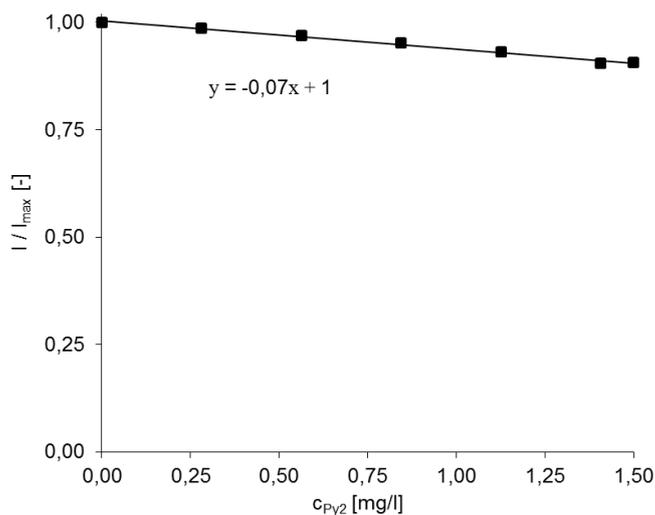


Abbildung 20: Normalisierte Fluoreszenzintensität Uranin ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) als Funktion der Pyridin 2-Konzentration bei pH 8.

Die Fluoreszenzemission des Uranins ist indirekt proportional zur Pyridin 2-Konzentration. Sie wird durch die Anwesenheit von Pyridin 2 geringfügig abgeschwächt. Der Proportionalitätsfaktor liegt bei ca. -0,07. Das Uranin Signal  $I/I_{max}$  verringert sich dementsprechend bei Anwesenheit der vollständigen Pyridin 2-Konzentration von 1,5 mg/l vom Wert 1 auf 0,93 aufgrund der Absorption des Laserlichts und/oder der Abschattung der Fluoreszenzemission durch Pyridin 2.

Entsprechend der Funktionen zur Berechnung des pH-Wertes aus dem Uranin-Fluoreszenzsignal (vgl. Kapitel 4.5.2, Gleichung 4-1, S. 78) und im Rahmen dieser Arbeit ermittelter Messwerte (vgl. Kapitel 4.4, Tabelle 5, S. 67) errechnet sich, dass ein pH-Wert pH 8 dann mit circa pH 7,5 detektiert würde, pH 7 mit ungefähr pH 6,6 sowie pH 6 mit annähernd pH 5,9 und pH 5 mit ca. pH 4,9.

Bei durchgeführten experimentellen Untersuchungen ist dieser Effekt in der Strömung auf Gebiete mit hohen Pyridin 2-Konzentrationen, also mit lokaler geringer Vermischung, wie z. B. Wirbel oder Lamellenstrukturen, und dadurch lokal auch relativ kleinen pH-Werten, beschränkt. Diese kleineren pH-Werte (z. B. pH 6) würden etwas niedriger als real vorhanden (mit pH 5,9) detektiert werden und eine etwas langsamere ablaufende Reaktion widerspiegeln.

Bei kleinen Pyridin 2-Konzentrationen hingegen, also bei lokalen Gebieten hoher Mischung, ist der Einfluss marginal. Zudem ist auch zu erwarten, dass die Säure-Base-Reaktion annähernd abgeschlossen ist und dementsprechend bereits hohe pH-Werte vorzufinden sind. Große pH-Werte (z. B. pH 7) werden dann aufgrund der geringen Pyridin 2-Konzentration durchaus korrekt detektiert.

An den Grenzflächen wird erwartet, dass zwischen z. B. lokal relativ hohen Pyridin 2 konzentrierten Wirbeln und der Umgebung, die chemische Reaktion schneller abläuft als die langsamere konvektive Vermischung. Somit sind dort auch relativ hohe Pyridin 2-Konzentrationen, damit eine relativ hohe Pyridin 2-Abhängigkeiten des Uranins bei gleichzeitig relativ hohen pH-Werten zu erwarten, die dann niedriger ermittelt werden als z. B. bei vollständig abreagierten Gebieten.

Die Messunsicherheit aufgrund der Beeinflussung des Uranins durch das Pyridin 2 wird daher für hohe Pyridin 2-Konzentrationen auf maximal -0,4 pH ( $\cong$  -8 % Fehlergröße bei pH 5 bzw. -5 % bei pH 8) und für kleine Pyridin 2-Konzentrationen auf -0,1 pH ( $\cong$  -2 % Fehlergröße bei pH 5 bzw. -1 % bei pH 8) abgeschätzt.

### **Messung der Strömungsgeschwindigkeit**

Die Abschätzung der Messunsicherheit für die Geschwindigkeitsmessungen mittels PIV ist nicht trivial. Ermittelt wird die Geschwindigkeit aus der Weg- und Zeitdifferenz der dem Fluid zugefügten PIV-Tracer, nicht die Geschwindigkeit des Fluides selbst. Anzunehmen ist, dass, aus Massenkräften resultierend, die Tracer einen gewissen Schlupf gegenüber der Wasserströmung haben, was als unproblematisch bei einer gleichförmigen Bewegung angesehen wird, da der Schlupf mit hoher Wahrscheinlichkeit als konstant und relativ klein angesehen werden kann. Weil in der betrachteten Strömung keine großen Geschwindigkeitsgradienten zu erwarten sind und die Partikel annähernd die Dichte des Wassers haben, kann der relative Fehler der Geschwindigkeitsmessung, den Schlupf der Tracer betreffend, auf  $\leq \pm 1\%$  abgeschätzt werden [121].

Die PIV-Bilder werden mit einer adaptiven Kreuzkorrelation mit einer Größe der Interrogation Area (IA) von 128 x 128 Pixel bis zu 32 x 32 Pixel mit einer Überlappung von 50 % ausgewertet (vgl. Kapitel 4.7). Im Rahmen des Post-Processings wird zudem durch eine Peak-Validation das Rauschen beachtet. Der Rauschabstand zwischen den Signalen, speziell das Verhältnis zwischen dem größten Peak, der ein Signal sein sollte, und dem zweitgrößten Peak, der das Rauschen der CCD-Kamera widerspiegelt, wird validiert. Das Post-Processing beinhaltet ein typisches Peak-Verhältnis von 1,1. Das bedeutet, Messwertsignale, die weniger als 10 % über dem Rauschen der Kamera liegen, werden nicht in die Auswertung einbezogen. Zudem wird mittels Glättung der Daten das Rauschen reduziert.

Eine typische Abschätzung der Genauigkeit des verwendeten PIV-Auswertelgorithmus liegt für die Pixelverschiebung aufgrund Interpolation zwischen den Korrelationspeaks in der Größenordnung von ca. 0,1...0,3 Pixel [122]. Das korrespondiert bei einer Zeitdifferenz von 20 ms zwischen den Doppelbildern und einem üblichen Abbildungsmaßstab von ca. 110  $\mu\text{m}/\text{Pixel}$  mit einer Messunsicherheit der Geschwindigkeit von ca. 0,55 mm/s bzw. ca. 1,65 mm/s und entspricht somit einer Fehlergröße von ca. 9 % bzw. ca. 27 % der mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 6,2 mm/s.

Zudem wird mittels der zur Auswertung der Messergebnisse verwendeten Software DaVis die Unsicherheit für die Geschwindigkeitsmessung fallspezifisch und individuell aus der Form des Korrelationspeaks berechnet [122]. Das Resultat der Auswertung der Bilderserien ist eine Unsicherheit von 2 mm/s, was mit der relativ geringen wenn

auch für die Durchführung der PIV-Messungen hinreichenden Menge der Partikel in der Strömung mit einer Konzentrationsobergrenze von 25 mg/l (vgl. Kapitel 4.4) begründet werden kann.

Die Messunsicherheit liegt somit durchaus im Rahmen der zuvor aufgezeigten Abschätzung und wird mit  $\pm 2$  mm/s (Fehlergröße ca.  $\pm 32$  % der mittleren Geschwindigkeit) angenommen.

### **Bestimmung des Messortes**

Im Rahmen der geometrischen Kalibrierung erfolgt die Bewertung hinsichtlich der Genauigkeit für die Bestimmung des Messortes. Die Unsicherheit dafür liegt in der Größenordnung 0,4...0,7 Pixel. Bei Traversierung der Messvorrichtung ist mit einer Zunahme dieser Abweichung zu rechnen. Aus diesem Grund wird vor jeder Messung die geometrische Kalibrierung neu durchgeführt. Während der Durchführung von Messungen ist das jedoch nicht möglich.

Eine maximale Abweichung von  $\pm 1$  Pixel kann daher als Messunsicherheit angenommen werden. Bei einem typischen Abbildungsmaßstab von ungefähr 110  $\mu\text{m}/\text{Pixel}$  entspricht das  $\pm 0,11$  mm bzw. bezogen auf die kanalgeometrische Größe von 91 mm einer vernachlässigbaren Fehlergröße von ungefähr  $\pm 0,1$  % (vgl. Kapitel 4.5.1 Geometrische Kalibrierung).

### **Zusammenfassung Messunsicherheit**

Tabelle 18 zeigt zusammengefasst die jeweiligen abgeschätzten Messunsicherheiten der Methode entsprechend den o. g. Ausführungen farbstoff-, konzentrations- und pH-Wert-abhängig für die Zustände Haupt- und Additivstrom.

Tabelle 18: Farbstoff-, Konzentrations- u. pH-Wert-abhängige Messunsicherheiten.

Farbstoff	Uranin		Pyridin 2	
	pH 5	pH 8	pH 8	pH 5
Strom	Additivstrom	Hauptstrom	Hauptstrom	Additivstrom
Konzentration	c = 1 mg/l	c = 1 mg/l	c = 0 mg/l	c = 1,5 mg/l
relevante Größe / Messunsicherheit	pH-Wert		Konzentration	
Schärfentiefe	nicht abschätzbar			
Einstellen Konz. Farbstofflösung	± 0,02 mg/l ( $\triangleq$ ± 2 %)	± 0,024 mg/l ( $\triangleq$ ± 2,4 %)	(± 4 %)	± 0,06 mg/l ( $\triangleq$ ± 4 %)
Einstellen pH-Wert	± 0,2 pH ( $\triangleq$ ± 4 %)	± 0,2 pH ( $\triangleq$ ± 2,5 %)	± 0,2 pH ( $\triangleq$ ± 2,5 %)	± 0,2 pH ( $\triangleq$ ± 4 %)
Schwankung Laserleistung	annähernd Null			
Inhomogenitäten Laserlichtschnitt	nicht abschätzbar			
Quenching	vernachlässigbar			
Photobleaching	vernachlässigbar			
Einfluss Temp.	weitgehend ausgeschlossen			
Fluoreszenzsignal Farbstoffe	±0,2 pH ( $\triangleq$ ±4 %)	±0,6 pH ( $\triangleq$ ±8 %)	0 mg/l	±0,17 mg/l ( $\triangleq$ ±11 %)
pH-Wert- Abhängigkeit	-		vernachlässigbar	- 0,075 mg/l ( $\triangleq$ -5 %)
Einfluss PIV-Tracer (2T-LIF u. PIV)	kein Einfluss (separate Kalibrierfunktion)		nicht relevant	
Einfluss Ura → Py2	-		nicht detektierbar	
Einfluss Py2 → Ura	-0,4 pH ( $\triangleq$ -8 %)	-0,4 pH ( $\triangleq$ -5 %)	-0,1 pH ( $\triangleq$ -2 %)	-0,1 pH ( $\triangleq$ -1 %)
Strömungsgeschw. (2T-LIF u. PIV)	± 2 mm/s ( $\triangleq$ ca. ± 32 % der mittleren Geschwindigkeit)			
Bestimmung Messort	±1 Pixel ( $\triangleq$ ±0,11 mm $\triangleq$ ca. ±0,1 % der Kanalgeometrie)			

Ausgehend von den aufgezeigten Messunsicherheiten wird für die Ermittlung des pH-Wertes aus der Fluoreszenzintensität des Uranins die Messunsicherheit auf ungefähr  $\pm 1$  pH zusammengefasst abgeschätzt.

Für den die Konzentration betreffenden Wert in Höhe von ca.  $\pm 0,02$  mg/l bzw. ca.  $\pm 0,024$  mg/l kann der Einfluss auf die Ermittlung des pH-Wertes nicht abgeschätzt werden.

Die Messunsicherheit für die Ermittlung der Konzentration aus der Fluoreszenzintensität des Pyridin 2 wird für 2T-LIF-Messungen zusammengefasst auf circa  $\pm 0,25$  mg/l abgeschätzt. Für simultane 2T-LIF- und PIV-Messungen wird der Fehler innerhalb der gleichen Größenordnung angenommen, insbesondere für sehr kleine und große Konzentrationswerte. Der angegebene Wert von  $\pm 0,2$  pH wird aufgrund der weitgehenden Unabhängigkeit des Pyridin 2 vom pH-Wert bezogen auf die Konzentrationsmessung als unkritisch eingeschätzt.

Für die Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit und die Bestimmung des Messortes werden die Messungsgenauigkeiten auf  $\pm 2$  mm/s und  $\pm 0,11$  mm abgeschätzt.

Diese Schätzungen berücksichtigen die o. g. Einflüsse bspw. durch geometrische und optische Einflüsse, Post-Processing (wie z. B. Division durch das Hintergrundbild, Anwendung der Konzentrations- und geometrischen Kalibrierung) und die begrenzte Genauigkeit der pH-Messung mittels Sonde.

## 6. Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen

Dieses Kapitel beinhaltet Messergebnisse verschiedener Untersuchungen und zeigt die prinzipielle Anwendbarkeit der entwickelten Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen sowohl für 2T-PLIF-Messungen als auch in Kombination mit simultanen PIV-Messungen im laminaren Strömungsbereich auf. Untersuchungsgegenstand ist dabei ein Mischerelement analog eines statischen Mixers vom Typ SMX. Die Reynolds-Zahl der in der vertikalen Mittelebene untersuchten Strömung ist  $Re = 562$ , berechnet aus dem hydraulischen Durchmesser des Kanals und der mittleren Geschwindigkeit in Strömungsrichtung.

### 6.1 2T-PLIF: Laminare Strömung, 1 Mischerelement, vertikale Messebene

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [88] *Lehwald, A., D. Thévenin, and K. Zähringer: Quantifying macro-mixing and micro-mixing in a static mixer using two-tracer laser-induced fluorescence. Exp. Fluids, 2010. 48(5): p. 823-836.* publiziert.

Die Messtechnik ist wie unter Kapitel 4.1 beschrieben angeordnet. Aufgrund dessen, dass 2T-PLIF ohne Kombination mit einer PIV-Messung durchgeführt wird, erfolgt eine Anpassung der Kamerakonfiguration. Die zwei intensivierten CCD-Kameras für die PLIF-Messungen sind sich gegenüberliegend und flächennormal zur Messebene angebracht (s. Abbildung 21). Die systembedingte Aufnahmefrequenz beträgt 7,5 Hz. Aufgenommen wurden 500 Bildpaare.

Die Tracerzugabe wird entsprechend Abbildung 11 (vgl. Kapitel 4.1, S. 59) realisiert, in dem Untersuchungsfall allerdings ohne die Zugabe von PIV-Tracern.

Die Messungen erfolgten in der vertikalen Mittelebene ( $x$ - $z$ -Ebene) direkt hinter dem Mischerelement. Die Aufnahme, Auswertung und Bearbeitung der Bilder findet analog den Beschreibungen unter den Kapiteln 4.5 Kalibrierung, 4.6 Versuchsdurchführung und 4.7 Bildauswertung statt.

Die optische Auflösung, ermittelt durch die entsprechend Kapitel 4.5.1 separat durchgeführte geometrische Kalibrierung, beträgt  $110 \times 110 \mu\text{m}^2$  pro Pixel. Das effektive Sichtfeld der Kamera beträgt  $141 \times 113 \text{ mm}^2$ . Die dargestellten Bilder sind aufgrund des Überlappungsbereichs der Kameras auf die Größe  $115 \times 90 \text{ mm}^2$  zugeschnitten.

Die obere und untere Kanalwand sowie Bildgebiete mit Reflexion, bedingt durch z. B. das Mischerelement selbst, wurden entfernt.

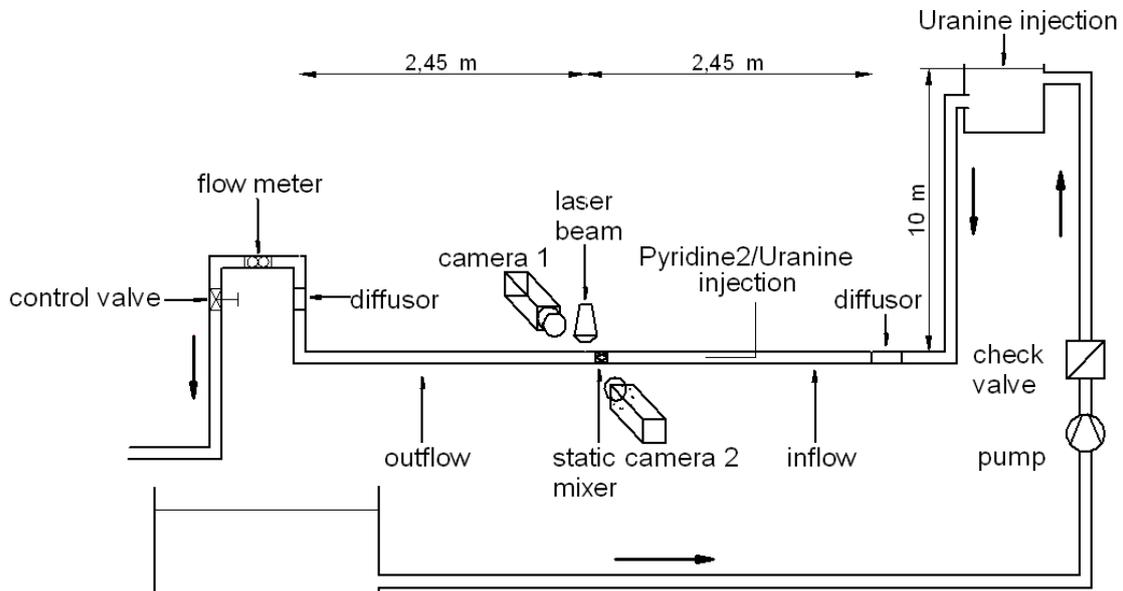


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes mit zwei Kameras (2 x PLIF), vertikale Messebene [88].

### 6.1.1 Konzentrations- und pH-Wert-Felder

Die folgenden Bilder (Abbildung 22) zeigen beispielhaft eine kurze zeitliche Folge (3 Bilderpaare zur Zeit  $t = 0; 0,133; 0,266$  s, Aufnahmefrequenz  $f = 7,5$  Hz) simultan gemessener und anhand der Kalibrierfunktionen aus dem Fluoreszenzsignal des Pyridin 2 berechneter Konzentrationsfelder (linke Spalte) und aus dem Fluoreszenzsignal des Uranin berechnete pH-Wert-Felder (rechte Spalte).

Die Bilder zeigen die Strömung in der vertikalen Ebene direkt hinter dem Mischerelement ( $x = 50 \dots 165$  mm, Koordinatensystem vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 12, S. 62) und ermöglichen die nachfolgende quantitative Charakterisierung von Makro- und Mikromischen.

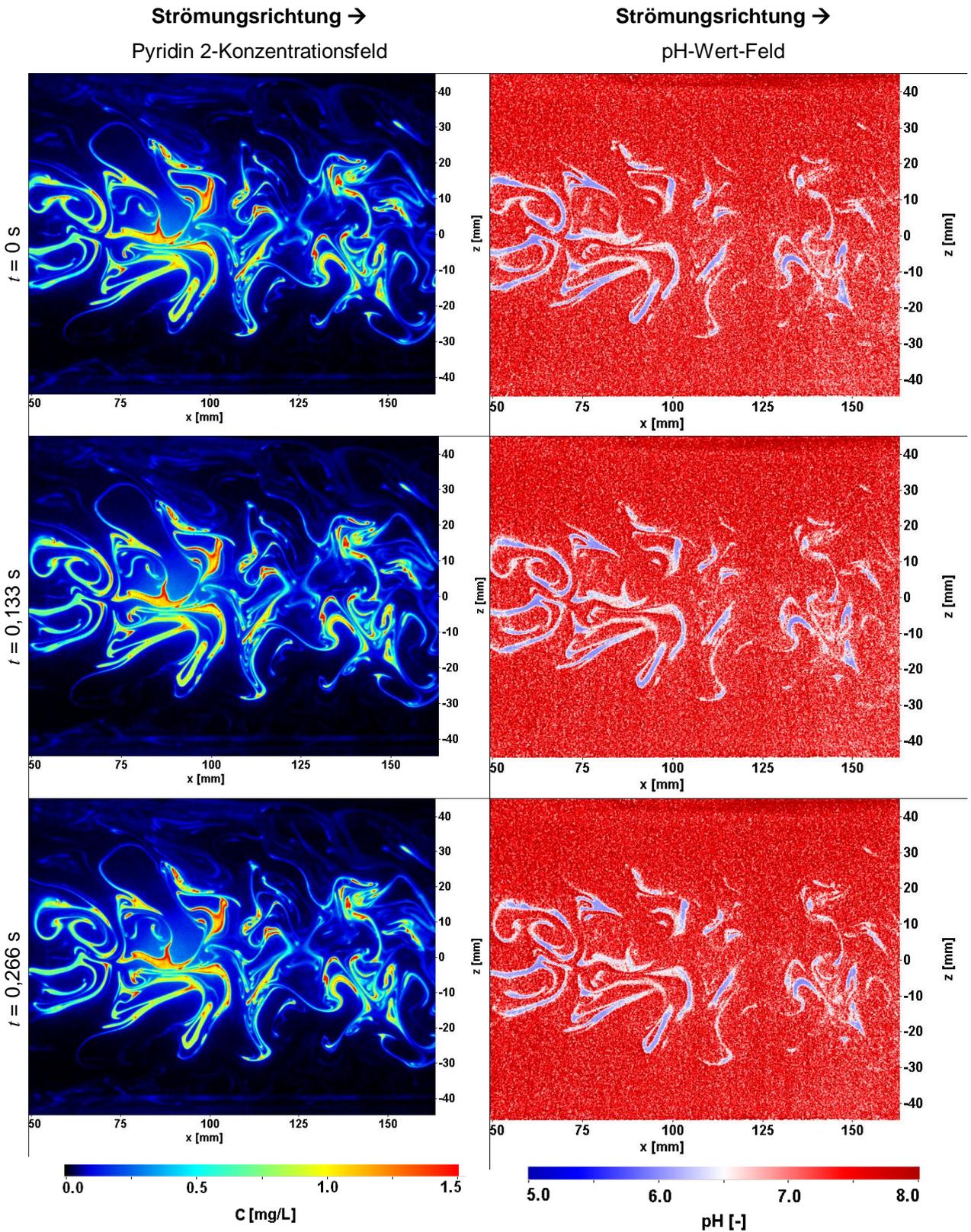


Abbildung 22: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. pH-Wert-Felder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0$  s (oben),  $t = 0,133$  s (Mitte) u.  $t = 0,266$  s (unten) [88].

Die „Verwandtschaft“ der Strukturen beider Fluoreszenzsignale ist offensichtlich. Wie bei einer laminaren Strömung erwartet, dominieren kohärente Strukturen den Mischprozess. Die für solche Bedingungen charakteristischen langen Lamellen- und Wirbelstrukturen [50] sind deutlich zu erkennen. Stromabwärts verkleinern sich diese Strukturen etwas. Gebiete hoher Pyridin 2-Konzentration mit bis zu 1,5 mg/l bzw. noch relativ kleiner pH-Werte im Bereich pH 5...pH 6 sind im Zentrum der großen Strukturen ersichtlich. Bestimmte Rand- und Mittenbereiche zeigen allerdings schon Tendenzen einer relativ schnellen und guten Mikromischung. Hier ist die Säure-Base-Reaktion schon bis ungefähr pH 6,5...pH 7 fortgeschritten.

An dieser Stelle müssen dreidimensionale Effekte der Strömung mit erwähnt und auch berücksichtigt werden. Bei der planaren Messung können diese nicht erfasst werden. Es ist daher nicht ersichtlich, ob eine betrachtete Struktur bzw. der Teil davon, der sich in der Messebene befindet, eine relativ große oder relativ kleine Ausdehnung normal zur Messebene hat. Mit anderen Worten ausgedrückt: die Strukturen zirkulieren durch die Messflächen. Daher ist auch nicht festzustellen, ob die Struktur, die sich innerhalb der Messebene stromabwärts bewegt, mittig oder am Rand erfasst wird. Bei der Erfassung einer Struktur am Rand ist durch Diffusion ein stärkerer Fortschritt der Säure-Base-Reaktion zu erklären.

Festzustellen ist weiterhin, dass die 2T-PLIF Messungen des konzentrationsabhängigen Pyridin 2-Signals ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als die Messungen des pH-Wert-abhängigen Uranin-Signals aufweisen und dass diese Messungen selbst bei der relativ niedrigen Aufnahme Frequenz von 7,5 Hz zeitaufgelöst sind. Der Grund ist die relativ langsame Strömungsgeschwindigkeit, was zu einer recht langen Verweilzeit der Tracer im Bild führt. Für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 6,2 mm/s resultiert bei einer Aufnahme Frequenz von 7,5 Hz eine Zeitdifferenz von  $\Delta t = 0,133$  s zwischen zwei Bildern, was einer Wegdifferenz von  $\Delta x = 0,83$  mm entspricht. Auf den Bildern ist daher die Bewegung der Strömungsstrukturen und somit die räumliche und zeitliche Strömungsentwicklung relativ einfach zu verfolgen. Dabei kann eine Wiederholung der Strömungsstrukturen nach ca. 2,933 s, d. h. alle 22 Bilder (vgl. Abbildung 23, jeweils erstes Bild einer Periode), festgestellt und ein sich periodisch rezidivierendes Mischbild beobachtet werden.

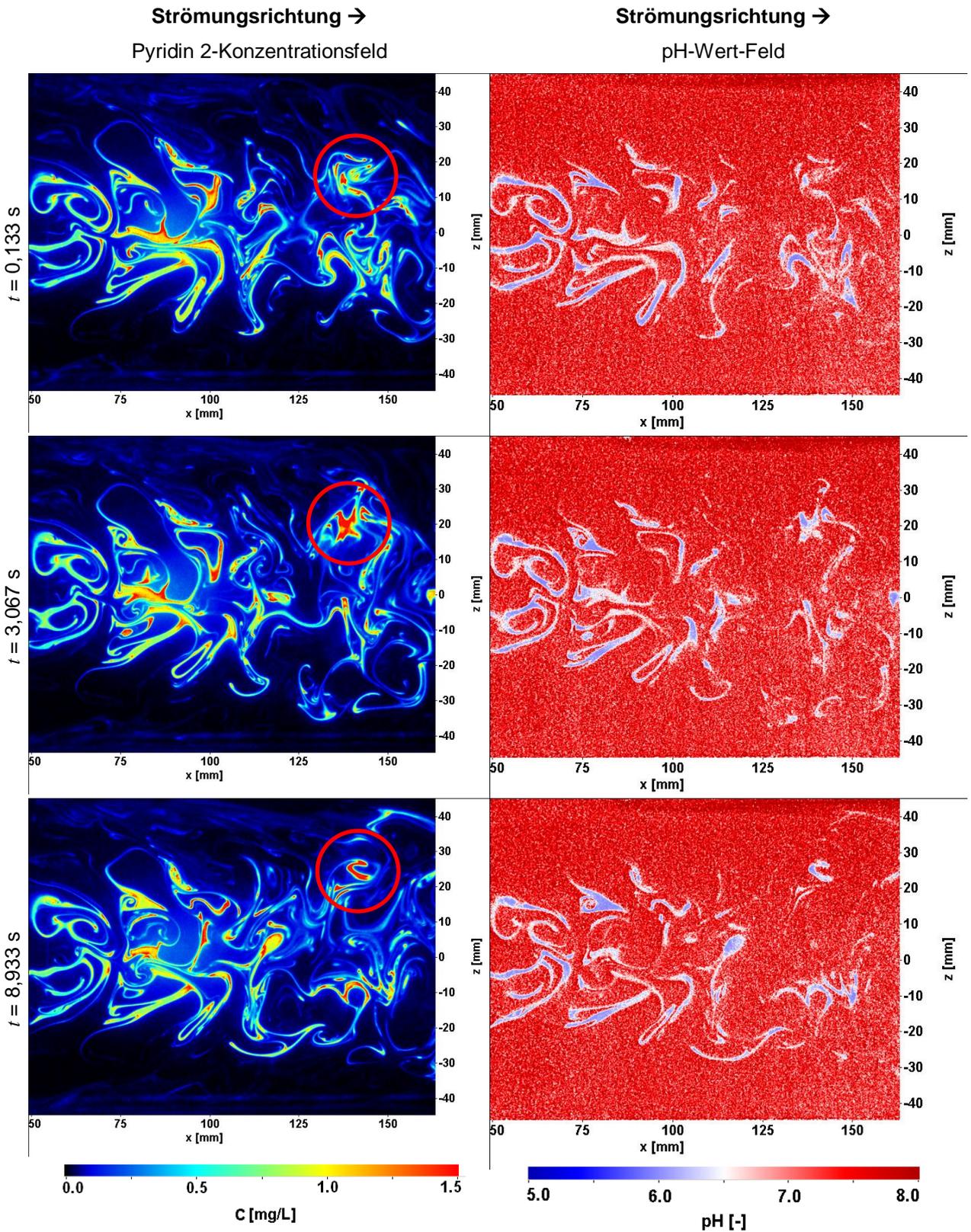


Abbildung 23: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. pH-Wert-Felder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement, jeweils erstes Bild einer Periode sich wiederholender Strukturen zur Zeit  $t = 0,133$  s (oben),  $t = 3,067$  s (Mitte) u.  $t = 8,933$  s (unten).

Die Strömungsstrukturen der Konzentrations- sowie der pH-Wert-Felder sind von Periode zu Periode quasi identisch, insbesondere im linken Bildbereich. Die beiden großen Wirbelstrukturen unterscheiden sich in den Bildern kaum. Auch die Lamellen im Bereich der Bildmitte ähneln sich. Im rechten Bildbereich sind die Strömungsstrukturen zumindest noch qualitativ gleich, einzelne Lamellenformen sind ähnlich. Weiterhin wird aber auch ersichtlich, dass der weitere Verlauf der Strömung einer gewissen stochastischen Struktur unterliegt. Zum Beispiel ist die mit Kreisen markierte Strömungsstruktur in allen drei Bildern different geformt.

Diese Ergebnisse der Messungen zeigen, dass das verwendete Zwei-Tracer-Tracer-System für die Durchführungen von 2T-PLIF Messungen geeignet ist. In den Bildern (vgl. Abbildung 22) sind sehr gut die Strömungsstrukturen zu erkennen und die räumliche und zeitliche Entwicklung der Strömung zu verfolgen.

### **6.1.2 Molare und normalisierte Konzentration**

Die Berechnung der molaren und der normalisierten Konzentration stellt einen Rechenschritt zur nachfolgenden Kalkulation des Segregationsindex bzw. des Deviationsgrades dar. Daher wird an dieser Stelle beispielhaft darauf eingegangen.

Die molaren und normalisierten Konzentrationen von Pyridin 2 und der  $H^+$ -Ionen wurden über die Gleichungen 4-3 bzw. 4-4 und Gleichung 4-5 (vgl. Kapitel 4.7.1, S. 82) ermittelt.

Die folgenden Bilder zeigen exemplarisch die molaren und normalisierten Konzentrationen von Pyridin 2 (Abbildung 24, links und Abbildung 25, links) und der  $H^+$ -Ionen (Abbildung 24, rechts und Abbildung 25, rechts) nach einer Aufnahmezeit von 0,133 s.

Die Strukturen der molaren sowie der normalisierten Konzentrationen entsprechen erwartungsgemäß der Konzentration bzw. dem pH-Wert, da sie proportional zueinander sind (vgl. Kapitel 6.1.1, Abbildung 22, S. 108).

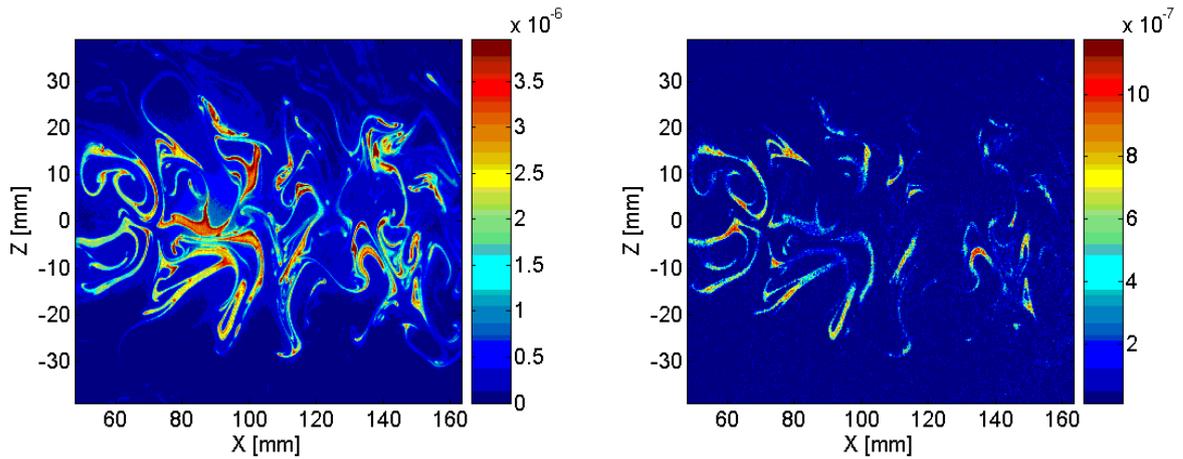


Abbildung 24: Molare Konzentration von Pyridin 2 (links) u. der H<sup>+</sup>-Ionen (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0,133$  s.

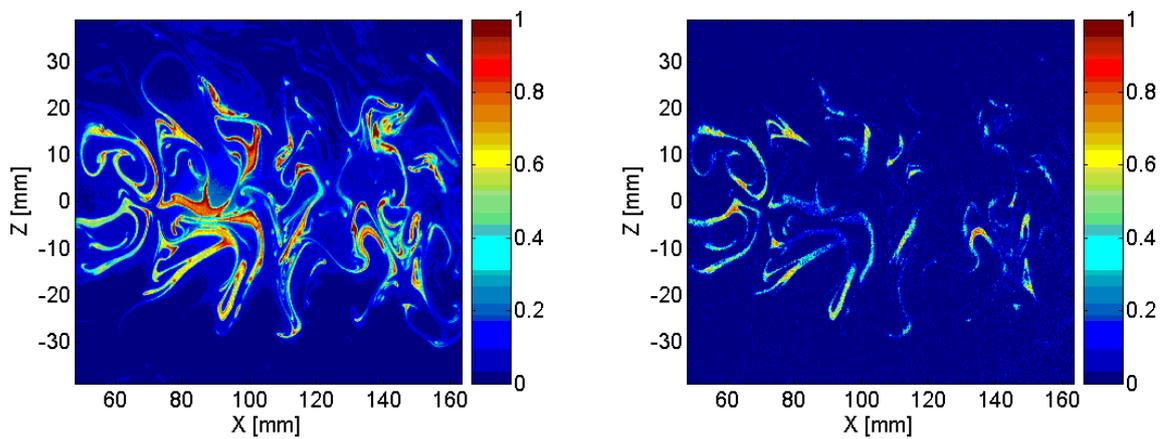


Abbildung 25: Normalisierte Konzentration von Pyridin 2 (links) u. der H<sup>+</sup>-Ionen (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0,133$  s.

Weitere Ergebnisse der Berechnung molarer Konzentration werden im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgezeigt.

### 6.1.3 Deviationsgrad

Der Deviationsgrad  $\Delta$  wurde aus den normalisierten Konzentrationen von Pyridin 2 und der H<sup>+</sup>-Ionen nach Gleichung 4-6 (vgl. Kapitel 4.7.2, S. 84) berechnet und ist exemplarisch in Abbildung 26 für sich wiederholende Strukturen zur Zeit  $t = 0,133$  s sowie  $t = 3,067$  s (vgl. Kapitel 6.1.1, Abbildung 23, S. 110) dargestellt.

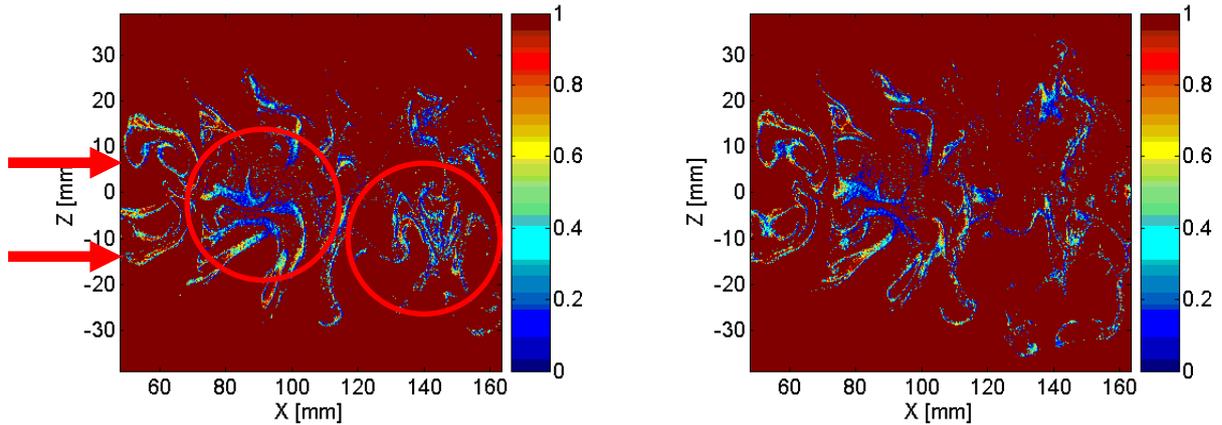


Abbildung 26: Deviationsgrad  $\Delta$  direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0,133$  s (links) u.  $t = 3,067$  s (rechts).

Auch die Lamellenstrukturen des Deviationsgrades korrelieren wie erwartet mit den Strukturen der gemessenen Bilder. Festzustellen ist, dass der Mikromischprozess relativ kurz nach dem Austritt der Strömung aus dem Mischerelement vor allem in Bereichen der Kanalmitte fast vollständig abgeschlossen ist ( $\Delta \approx 0$ ).

Global betrachtet sind große Bereiche der Strömung, insbesondere in der Nähe der Kanalwände oben und unten, noch nicht mikrovermischt, begründet durch die achsenzentrale Injektion des Additivstroms, sodass sich das Mischen zu einem großen Teil auf die Achse der Messstrecke beschränkt.

Die arithmetische Mittelung der Werte über das jeweilige Bild ergibt zu der Zeit  $t = 0,133$  s und  $t = 3,067$  s einen Deviationsgrad von  $\Delta = 0,932$ , was mit dem Anfangszustand der Strömung korreliert und auch die Segregation anzeigt.

Der quantitative Vergleich der Strukturen des Makromischens (Abbildung 25, links, normalisierte Konzentration Pyridin 2) und der des Mikromischens (Abbildung 26, links, Deviationsgrad) zeigen, dass auch Lamellen mit relativ hoch konzentrierten Pyridin 2 mit sehr kleinen  $\Delta$ -Werten korrelieren (s. Markierungen in Abbildung 26, links). Diese Beobachtung veranschaulicht die Komplexität des Mischvorgangs und somit das Interesse einer solchen hier aufgezeigten simultanen Quantifizierung von Makro- und Mikromischen.

Die starke Variabilität der  $\Delta$ -Werte lässt sich gut anhand der zwei großskaligen kohärenten Strukturen auf der linken Bildseite aufzeigen (s. Pfeile in Abbildung 26, links). Darin sind Regionen mit  $\Delta \approx 1$  und  $\Delta \approx 0$  zu finden. Die tendenziell hohen  $\Delta$ -Werte innerhalb dieser Strömungsstrukturen verkleinern sich stromabwärts deutlich, was auf eine gute Mikromischung schließen lässt.

### 6.1.4 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Wie in Kapitel 4.7.3 beschrieben, kann mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Mischvorgang quantitativ analysiert werden. Die Diskretisierung erfolgt in dem Intervall  $[0...1]$  in 30 gleich große Teile. Drei Kombinationen (1), (2) und (M) definieren den Anfangs- bzw. den Endzustand des Mischens (vgl. Kapitel 4.7.3, Tabelle 13, S. 84).

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion wird für jeden Zeitschritt der Bilderserie berechnet.

Die für Einzelbilder erhaltenen Funktionen ändern sich über die Zeit nur geringfügig. Daher wird die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion über die Bilderserie zeitlich gemittelt dargestellt (vgl. Abbildung 27).

Regionen, die den Zustand Additivstrom charakterisieren, jeweils oben rechts in den Bildern in Abbildung 27, gekennzeichnet mit (1), also  $\Delta = 1$  (kein Mikromischen) und  $\bar{c}_{py2} = 1$  (maximale normalisierte Konzentration, kein Makromischen) sind quasi nicht vorhanden.

Regionen, die den Zustand Hauptstrom charakterisieren, unten rechts in den Bildern in Abbildung 27, gekennzeichnet mit (2), also  $\Delta = 1$  (kein Mikromischen) und  $\bar{c}_{py2} = 0$  (minimale normalisierte Konzentration, kein Makromischen) sind hingegen noch reichlich vorhanden, was durch den Überschuss an Fluid aus dem Hauptstrom gegenüber des Additivstroms (49:1) zu begründen ist.

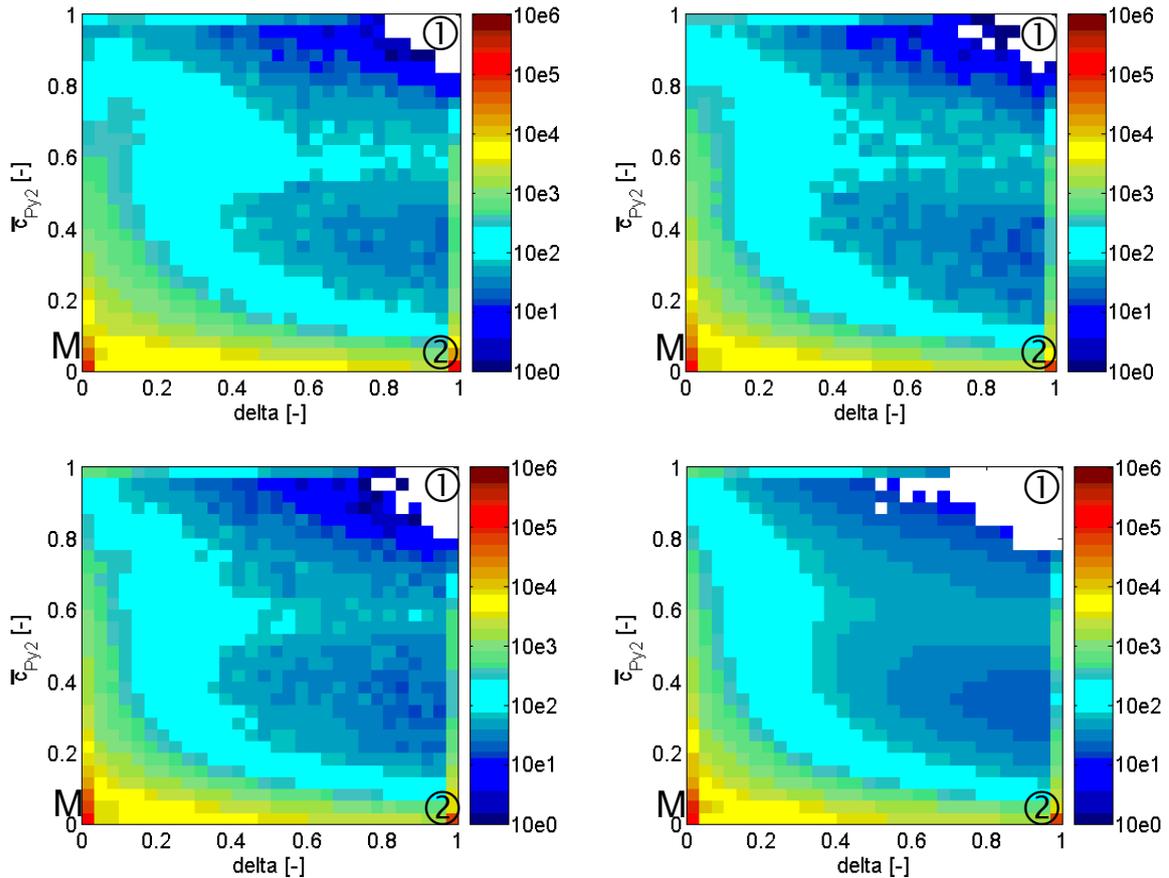


Abbildung 27: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zur Zeit  $t = 0$  s (oben links),  $t = 0,133$  s (oben rechts) u.  $t = 3,067$  s (unten links) sowie die zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (unten rechts) direkt hinter dem Mischerelement.

Der Zustand des vollständigen Mischens (Makro- und Mikromischen) bei  $\Delta = 0$  und  $\bar{c}_{Py_2} = 0,02$ , gekennzeichnet unten links im Bild mit (M), ist häufig vorhanden, was das Fortschreiten des Makro- und Mikromischens aufzeigt.

Weiterhin ist festzustellen, dass viele Häufigkeiten mit relativ großen Werten des Deviationsgrades  $\Delta$  und relativ kleinen Werten von  $\bar{c}_{Py_2}$  vorhanden sind, was mit der theoretischen Überlegung übereinstimmt, dass das Makromischen erst viele Schichten und Lamellen induziert, die dann das Mikromischen auf kleinen räumlichen Skalen ermöglichen.

Allerdings ist auch festzustellen, dass viele Häufigkeiten mit relativ kleinen Werten des Deviationsgrades  $\Delta$  und relativ kleinen Werten von  $\bar{c}_{Py_2}$  vorhanden sind (Abbildung 27: gelber Bereich in den Bildern), was sich wiederum durch den sehr schnellen Ablauf der Säure-Base-Reaktion begründen lässt und insbesondere an den Grenzschichten Additivstrom zu Hauptstrom aufgrund von Diffusion auftritt.

### 6.1.5 Segregationsindex

Zur Beurteilung der Mischgüte wird der globale Segregationsindex  $I_s$  aus der molaren Konzentration des Pyridin 2 für das Makromischen und aus der Konzentration der  $H^+$ -Ionen für das Makromischen und das Mikromischen berechnet (vgl. Kapitel 4.7.4). Der Segregationsindex, bestimmt aus der molaren Konzentration des Pyridin 2 (s. Abbildung 28, links), steigt zunächst an, erreicht ein Maximum von 0,4 bei  $x = 83$  mm hinter dem Zentrum des Mischerelements, also 53 mm nach dem Ende des Mixers, und fällt dann wieder ab.

Dieses Ergebnis ist zunächst unerwartet. Erwartet wird eine in Strömungsrichtung kontinuierliche Verbesserung des Mischens, somit eine Zunahme der Homogenisierung. Diese Erwartung ist allerdings nur dann korrekt, wenn der gesamte dreidimensionale Kanal betrachtet wird. Der Verlauf des aus den zweidimensionalen Messungen ermittelten Segregationsindexes ist somit durch dreidimensionale Effekte der Strömung beeinflusst, die mit dem planaren Messsystem nicht erfasst werden können. In den Pyridin 2-Konzentrationsfeldern können dreidimensionale Effekte vermutet werden (vgl. Kapitel 6.1.1, Abbildung 22, S. 108 und Abbildung 23, S. 110). Die lamellenartigen Strukturen treten in gewissen Abständen auf. Aus diesem Grund ist auch die durchschnittliche Konzentration in der untersuchten vertikalen Ebene in Strömungsrichtung nicht konstant. Das zeigt auch, dass der Transport von Pyridin 2 aus der Flächennormalen der Messebene hin bzw. von der Messebene weg erfolgt, was hier als steigende Heterogenisierung erfasst wird.

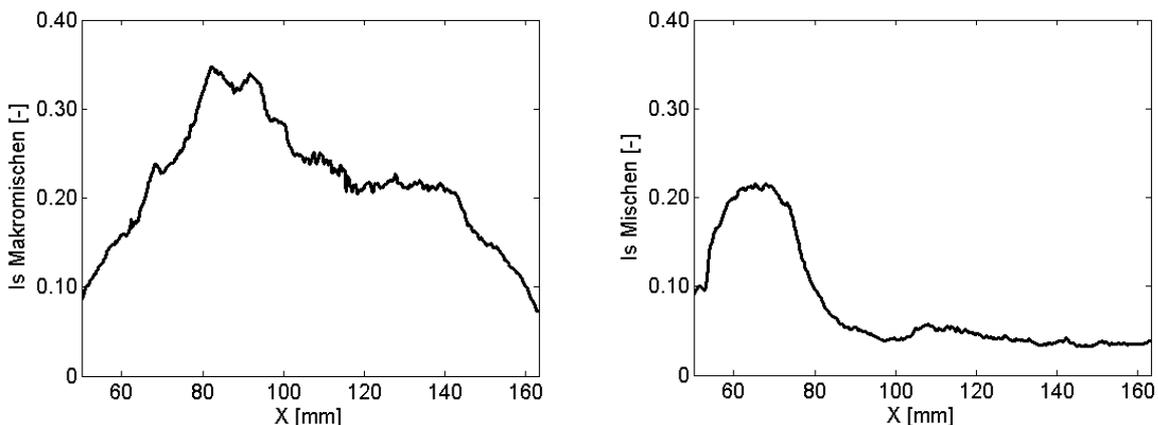


Abbildung 28: Segregationsindex Makromischen (links) sowie Makro- u. Mikromischen (rechts) direkt hinter dem Mischerelement.

Diese Effekte haben mehrere Ursachen. Zum einen ist die resultierende Strömung hinter dem Mischerelement nicht homogen. Der Additivstrom wurde entlang der Kanalachse injiziert und zum Mischen wird hier ein einzelnes Mischerelement verwendet, das per se unzureichend für eine vollständige Homogenisierung ist. Weiterhin ist die Strömung auch nicht isotrop, da das einzelne Mischerelement eine rein vertikale Ausrichtung besitzt (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 12, S. 62).

Solche dreidimensionalen Effekte könnten durch 2T-PLIF-Messungen in unterschiedlichen vertikalen Ebenen bei unterschiedlichen Koordinaten  $y$  und/oder in verschiedenen horizontalen Ebenen gemessen werden. So kann eine detailliertere dreidimensionale Beschreibung der Strömung bzw. des Mischens erfolgen und quantitative Aussagen über diese dreidimensionalen Effekte getroffen werden.

Die Durchführung solcher Messungen erfordert allerdings einen nicht unerheblich erhöhten Aufwand bzgl. der Kalibrierung und liegt nicht im Fokus dieser Arbeit. Im Rahmen dieser Arbeit werden aber zusätzlich Messungen in der Kanalmitte in der horizontalen Ebene durchgeführt (vgl. Kapitel 7.2).

In Abbildung 28, rechts, ist der Segregationsindex bestimmt aus der Konzentration der  $H^+$ -Ionen dargestellt. Wie bereits erläutert, ist die Konzentration der  $H^+$ -Ionen ein Maß für das Makro- und Mikromischen zusammen. Daher befindet sich das Maximum dieses Segregationsindexes an einem anderen Ort als für das Makromischen (s. Abbildung 28, links). Das Maximum liegt bei circa 64 mm und ist somit ungefähr 20 mm vor dem Maximum des Segregationsindexes des Makromischens erreicht. Erklären lässt sich das durch den sehr schnellen Ablauf der Säure-Base-Reaktion, welche insbesondere an den Grenzschichten Additivstrom zu Hauptstrom aufgrund von Diffusion auftritt (vgl. Kapitel 6.1.4).

Ein weiterer quantitativer Vergleich der beiden Segregationsindizes ist nicht möglich, da beide durch unterschiedliche Varianzen zu Beginn des Mischvorgangs normalisiert werden und die dreidimensionalen Strömungseffekte des Makromischen und des Mikromischen unterschiedlich stark beeinflussen.

Die Mischlänge ist definiert als der Abstand zwischen dem Mischeraustritt und der ersten Position, nach dem der vorgegebene Schwellenwert der Segregation, in der Regel die genannten 5 %, nicht mehr überschritten wird (vgl. Kapitel 2.3).

Die Mischlänge für das Makro- und Mikromischen wird aus dem Segregationsindex der  $H^+$ -Ionen bestimmt und ergibt sich zu 88 mm nach dem Mischer bzw. 118 mm hinter dem Mischerzentrum. Das entspricht bei der mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 6,2 mm/s einer Mischzeit von 14,2 s.

Die Mischlänge für das Makromischen kann für den hiesigen Fall nicht angegeben werden, da der genannte Schwellenwert von 5 % nicht innerhalb des betrachteten Strömungsweges bis ca. 165 mm erreicht wird.

### 6.1.6 Charakteristische Frequenz

Zur Analyse der Strömungsstrukturen wurden die Messergebnisse einer Auswertung mittels FFT unterzogen. Abbildung 29 zeigt die auf die maximale Amplitude normalisierten Powerspektren für die Konzentrationsfelder des Pyridin 2 sowie für die pH-Wert-Felder. Die charakteristische Frequenz der Strömungsstrukturen liegt bei 0,33 Hz, was bei der Aufnahmefrequenz von 7,5 Hz der Wiederholrate der Strömungsstrukturen alle 22 Bilder entspricht und die in Kapitel 6.1.1 visuell festgestellte Wiederholung der Strömungsstrukturen bestätigt.

Weiterhin zeigen die Spektren, dass die Strömungsstrukturen der Konzentrations- und pH-Wert-Felder qualitativ betrachtet gleich sind, quantitativ jedoch überwiegt das Signal der Pyridin 2-Konzentration (vgl. die Amplituden der Harmonischen). Ein Grund dafür kann in der besseren Signalqualität gesehen werden.

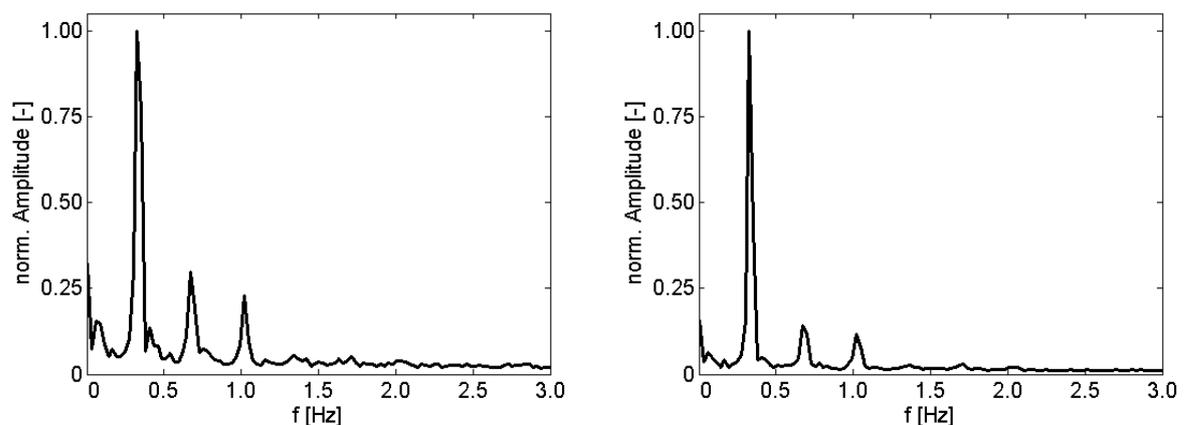


Abbildung 29: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. der pH-Wert-Felder (rechts) direkt hinter dem Mischer-element.

## 6.2 2T-PLIF in Kombination mit PIV: Laminare Strömung, 1 Mischerelement, vertikale Messebene

Die Inhalte dieses Kapitels wurden bereits teilweise in [118] *Lehwald, A., G. Janiga, D. Thévenin, and K. Zähringer: Simultaneous investigation of macro- and micro-mixing in a static mixer. Chem. Eng. Sci., 2012. 79: p. 8-18.* publiziert.

Um zusätzlich zur Ermittlung der Konzentrations- und der pH-Wert-Felder den Zusammenhang dieser mit den entsprechenden Geschwindigkeitsfeldern zu erhalten, werden in dieser Messkampagne 2T-PLIF und PIV kombiniert und simultan für die Durchführung der experimentellen Untersuchungen verwendet. Somit können Makromischen und Mikromischen sowie der Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld analysiert werden.

Für die Durchführung der PIV-Messungen wurde eine Konzentration an PIV-Tracern von 25 mg/l als Obergrenze ermittelt und festgelegt.

Die Messtechnik wurde im Kapitel 4.1 beschrieben. Die Konfiguration der Tracerzugabe, die Aufnahme, Auswertung und Bearbeitung der Bilder erfolgte analog der Beschreibungen unter den Kapiteln 4.5 Kalibrierung, 4.6 Versuchsdurchführung und 4.7 Bildauswertung.

Die geometrische Kalibrierung sowie die Konzentrationskalibrierung erfolgen für drei Kameras. Aufgrund der erweiterten Anzahl der Kameras verringert sich systembedingt bei dieser Messkampagne die Aufnahmefrequenz von 7,5 Hz auf 5 Hz. Aufgenommen wurden jeweils 515 2T-PLIF-PIV-Bildquartette.

Die optische Auflösung dieser Konfiguration beträgt 111 x 111  $\mu\text{m}^2$  pro Pixel, mit einem effektiven Messfeld von 141 x 113  $\text{mm}^2$  (PLIF-Kamera) bzw. 145 x 118  $\text{mm}^2$  (PIV-Kamera). Die dargestellten PLIF-Bilder sind auf 137 x 90  $\text{mm}^2$  und die PIV-Bilder auf 137 x 90  $\text{mm}^2$  zugeschnitten.

Die Messungen wurden hierbei ebenso wie im vorherigen Kapitel in der vertikalen Mittelebene ( $x$ - $z$ -Ebene) direkt hinter dem Mischerelement, für  $x = 45 \dots 180$  mm, sowie zusätzlich auch ca. 100 mm hinter dem Mischerelement, für  $x = 145 \dots 280$  mm vorgenommen. Zu beachten ist allerdings, dass die Aufnahmen an den unterschiedlichen Messorten sequentiell erfolgten.

Alle aufgenommenen Bilder wurden in der gleichen Weise wie während der Kalibrierung korrigiert, um etwaige Laserlichtenergieschwankungen und damit verbundene Inhomogenitäten zu beseitigen. Dann erfolgt die Bildauswertung der PLIF- und PIV-Aufnahmen. Die Auswertung der PIV-Bilder führt schließlich zu einem Vektorfeld von  $79 \times 51$  Vektoren, was einer Auflösung von fast 32 Vektoren/cm<sup>2</sup> entspricht. Dies bedeutet jedoch, dass kleine Geschwindigkeitsstrukturen, kleiner als  $3,5 \times 3,5$  mm<sup>2</sup> aufgrund der verwendeten PIV-Tracer-Dichte von 25 mg/l nicht aufgelöst werden können.

### 6.2.1 Konzentrations-, pH-Wert- und Strömungsfelder

Die folgenden Beispielbilder (Abbildung 30) zeigen exemplarisch eine kurze zeitliche Folge (5 Bildertrios:  $t = 0..0,8$  s, Aufnahmefrequenz 5 Hz) ausgewerteter Messergebnisse der simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen bei  $Re = 562$ . Die Pyridin 2-Konzentrationsfelder (linke Spalte) und die pH-Wert-Felder aus dem Uranin-Signal (mittlere Spalte) wurden über die entsprechende Kalibrierfunktion bestimmt. Die Geschwindigkeitsfelder (rechte Spalte) resultieren aus der PIV-Auswertung.

Auch bei der relativ geringen Aufnahmefrequenz von 5 Hz sind diese Messungen zeitaufgelöst. Für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 6,2 mm/s resultiert bei dieser Aufnahmefrequenz, welche einer Zeitdifferenz von  $\Delta t = 0,2$  s entspricht, eine Wegdifferenz von  $\Delta x = 1,24$  mm zwischen zwei Bildern und auf den Bildern ist die Bewegung der Strömungsstrukturen sowie deren räumliche und zeitliche Entwicklung zu verfolgen.

Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der Messung direkt hinter dem Mischerelement. Die durch das Mischerelement induzierten Wirbelstrukturen und Lamellen sind deutlich auf den Konzentrationsfeldern zu erkennen. Die Strukturen der Pyridin 2-Konzentrationsfelder sind identisch mit denen der pH-Wert-Felder. Die Geschwindigkeitsvektoren sind z. T. den Konzentrationsstrukturen ähnlich.

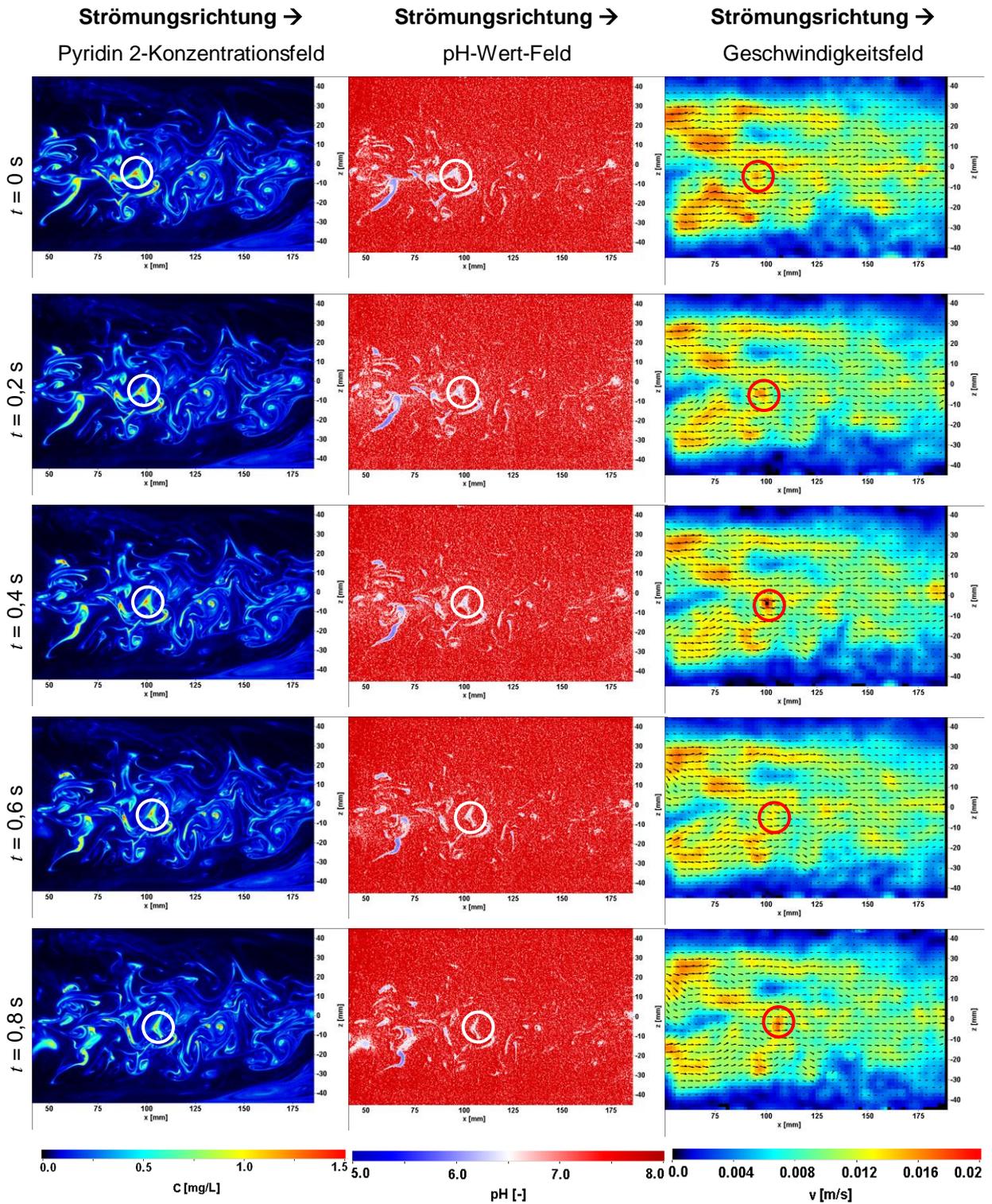


Abbildung 30: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links), pH-Wert-Felder (Mitte) u. Geschwindigkeitsfelder (rechts) direkt hinter dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0\text{ s}$ ,  $t = 0,2\text{ s}$ ,  $t = 0,4\text{ s}$ ,  $t = 0,6\text{ s}$  u.  $t = 0,8\text{ s}$  (v. o. n. u.).

In Abbildung 30 ist z. B. bei  $x = \text{ca. } 90 \text{ mm}$  zur Zeit  $t = 0 \text{ s}$  ein kleiner Wirbel in den Konzentrations- pH-Wert-Feld- und in den Geschwindigkeitsbildern ersichtlich (s. Markierung), der an Intensität mit Geschwindigkeitsbeträgen größer  $20 \text{ mm/s}$  zunimmt und sich bei  $x = \text{ca. } 100 \text{ mm}$  zur Zeit  $t = 0,4 \text{ s}$  im Vektorbild aus der Messebene bewegt. Die Wirbelstrukturen und Lamellen sind PIV-auflösungslimitiert allerdings nicht eindeutig zu erkennen, vgl. Lehwald et al. [123, 124].

Der Einfluss des Mischerelements auf die Strömung ist durch relativ hohe Geschwindigkeiten in Richtung Kanalmitte prinzipiell auch ersichtlich.

In den Pyridin 2-Konzentrationsfeldern sind Gebiete zu erkennen, welche noch fast die ursprünglich injizierte Konzentration des verwendeten Tracers enthalten (s. Markierung), was auf unzureichendes Makromischen hindeutet. Die pH-Wert-Felder zeigen, dass diese Gebiete schon teilweise abreagiert sind, was aufzeigt, dass das Mikromischen bereits begonnen hat. Das wird auch dadurch bestätigt, dass viele Strukturen der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (Makromischen) sichtbar sind, die in den pH-Wert-Feldern gleichmäßig rot erscheinen, was bedeutet, dass das Mikromischen an diesen Stellen weit fortgeschritten ist.

Weiterhin kann mit zunehmendem Strömungsweg der Fortschritt des Mischprozesses deutlich erkannt werden, weniger Strukturen sind sichtbar und die Konzentrations- und Geschwindigkeitsfelder werden homogener.

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse ca.  $100 \text{ mm}$  hinter dem Mischerelement dargestellt. Es ist ein deutlicher Mischfortschritt zu erkennen. Die für diesen Messort exemplarisch aufgezeigten Strukturen sind zwar noch relativ groß, treten allerdings nur vereinzelt auf. Allgemein sind deutlich weniger Strukturen als bei dem Messort direkt hinter dem Mischerelement sichtbar und die Konzentration und auch die Geschwindigkeitsfelder werden homogener. Dies ist auch ein Indiz dafür, dass, wie bei solch niedriger Reynolds-Zahl erwartet, die Strömung wieder voll gerichtet ist.

Bei den pH-Wert-Feldern ist zudem bei  $x = 240 \text{ mm}$  gut eine sich vergrößernde Struktur zu erkennen (s. Markierung), die ebenso wie der bereits erwähnte Wirbel vermutlich aus der Flächennormalen heraus in die gemessene Bildebene herein kommt, was die Dreidimensionalität der Strömung aufzeigt.

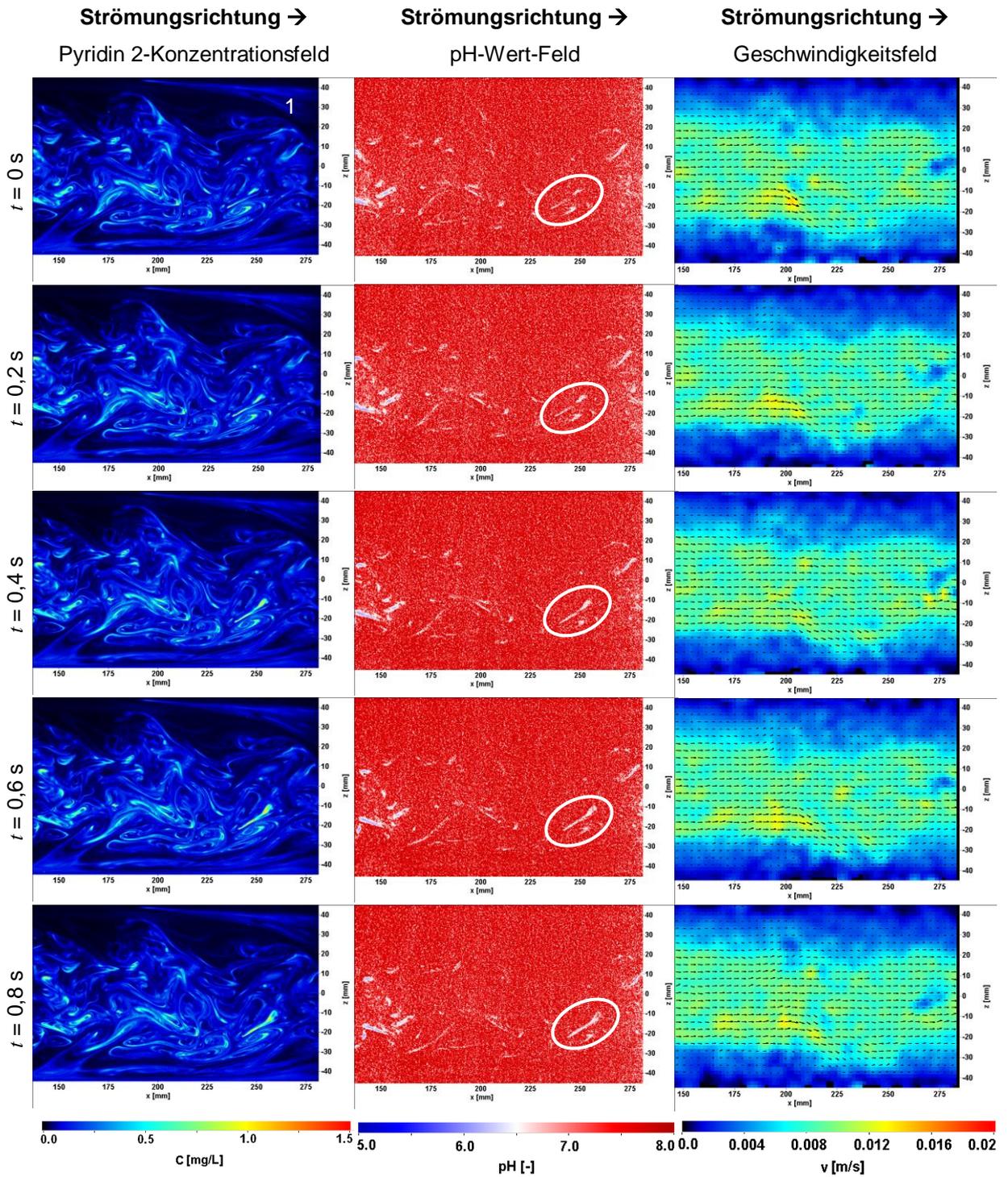


Abbildung 31: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links), pH-Wert-Felder (Mitte) u. Geschwindigkeitsfelder (rechts) 100 mm hinter dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0\text{ s}$ ,  $t = 0,2\text{ s}$ ,  $t = 0,4\text{ s}$ ,  $t = 0,6\text{ s}$  u.  $t = 0,8\text{ s}$  (v. o. n. u.).

Im Vergleich dieser Ergebnisse, die direkt hinter dem Mischerelement aufgenommen wurden, mit den der zuvor aufgezeigten Ergebnisse der 2T-PLIF Messung (vgl. Kapitel 6.1.1), weichen die Wirbel- und Lamellenstrukturen qualitativ etwas voneinander ab, was den Einfluss schon geringfügiger Abweichungen der Randbedingungen auf das Mischen, zumindest bei der Verwendung nur eines Mischerelements, aufzeigt.

Die durch das Mischerelement induzierten, periodischen Strömungsstrukturen hängen demnach sehr stark von Randbedingungen, wie z. B. exakte Position des Injektors, Anströmbereich und Strömungsbedingungen ab.

Objektiv betrachtet wurden die Rand- und Messbedingungen gleich eingestellt. Allerdings können geringfügig differente Anströmbedingungen subjektiv nicht ausgeschlossen werden. Diese könnten sich durch die Demontage und erneute Montage des Kanals z. B. aufgrund Reinigung, verbunden mit der Positionierung des Injektors, sowie auch geringfügig differente Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit ergeben und dann eine etwas andere Strömungsstruktur zur Folge haben. Konstante experimentelle Randbedingungen, wie identische Geschwindigkeit des Haupt- und Additivstroms sowie die Position des Injektors sind ausschlaggebend für die Qualität der Messergebnisse, allerdings nur bedingt exakt einzustellen und somit zu kontrollieren.

Zusammengefasst zeigen diese Ergebnisse der Messungen, dass die Kombination und die simultane Verwendung der beiden Messsysteme 2T-PLIF und PIV in Verbindung mit dem verwendeten Drei-Tracer-Tracer-System in der Lage ist, Ergebnisse gleicher Qualität zu liefern, wie die zuvor durchgeführten 2T-PLIF Messungen.

### **6.2.2 Normalisierte Konzentration**

Die zuvor genannten Wirbel- und Lamellenstrukturen sind auch auf den Bildern der normalisierten Konzentration (Abbildung 32) ersichtlich. Die normalisierte Pyridin 2-Konzentration zeigt direkt hinter dem Mischerelement in einigen Regionen noch Werte nahe eins, also Gebiete schlechter Makromischung, die 100 mm hinter dem Mischer nicht mehr so zahlreich vorhanden sind. Auch die normalisierte  $H^+$ -Ionen-

Konzentration zeigt direkt hinter dem Mischerelement mit bis zu 0,4 noch partiell relativ hohe Werte im Vergleich zur Umgebung, allerdings im Vergleich zur normalisierten Pyridin 2-Konzentration ist das Mischen fortgeschrittener. Ca. 100 mm hinter dem Mischerelement sind nur noch wenige Strukturen zu erkennen, insbesondere im rechten Bildteil, was auf ein fortgeschrittenes Mikrovermischen an diesen Orten schlussfolgern lässt.

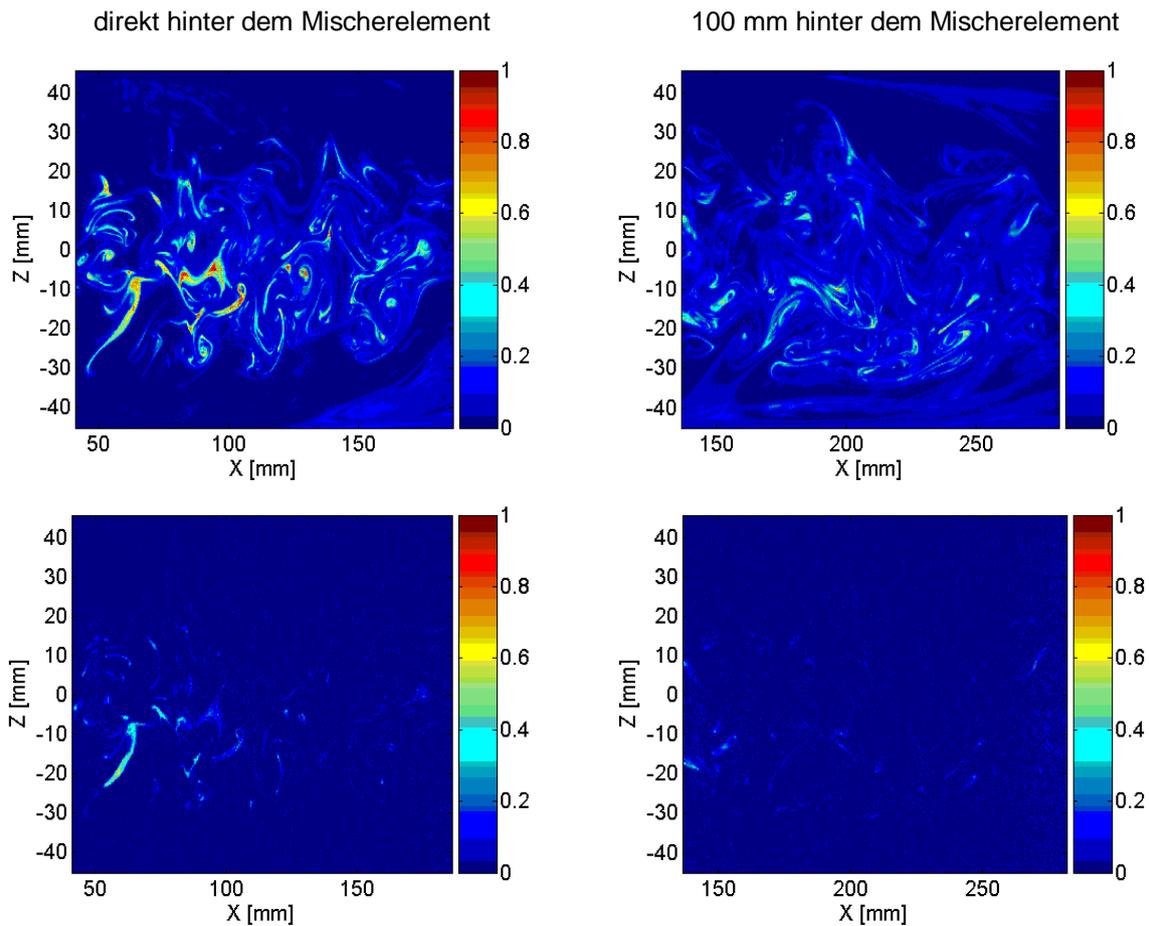


Abbildung 32: Normalisierte Konzentrationsfelder des Pyridin 2 (oben) u. der  $H^+$ -Ionen (unten) direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0$  s.

Weitere Ergebnisse der Berechnung normalisierter Konzentration werden im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgezeigt.

### 6.2.3 Deviationsgrad

Den Fortschritt für das Mikromischen zeigt der entsprechend Kapitel 4.7.2 berechnete Deviationsgrad  $\Delta$  (Abbildung 33). Hier sind direkt hinter dem Mischerelement in den

Lamellen-Strukturen z. T.  $\Delta$ -Werte nahe eins sowie reduzierte Werte zu erkennen. Ca. 100 mm weiter sind diese reduzierten Werte besonders deutlich ersichtlich. Dort sind in den Lamellen-Strukturen  $\Delta$ -Werte nahe eins fast nicht mehr vorhanden. Insgesamt ist die Strömung aufgefächerter und das Mikromischen nicht mehr nur kanalachsenzentriert.

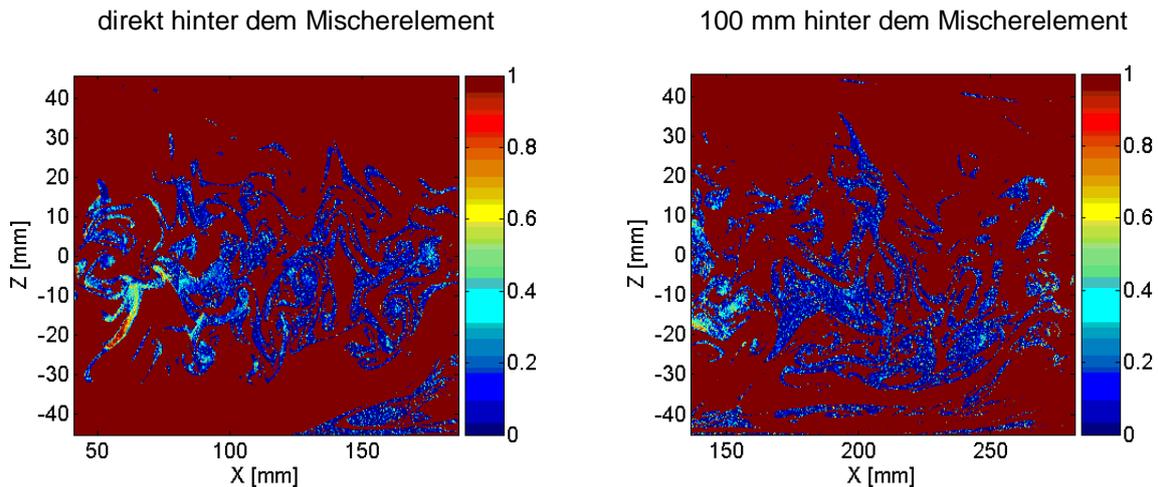


Abbildung 33: Deviationsgrad  $\Delta$  direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement zur Zeit  $t = 0$  s.

#### 6.2.4 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Abbildung 34) wird Makromischen über Mikromischen dargestellt und der Mischvorgang quantitativ analysiert.

Mit zunehmendem Abstand vom Mischer, somit mit zunehmendem Mischweg, verringern sich die Häufigkeiten, die den Zustand Additivstrom charakterisieren (1). Das Mikromischen schreitet voran.

Weiterhin ist festzustellen, dass viele Häufigkeiten mit relativ großen  $\Delta$ -Werten und relativ kleinen Werten von  $\bar{c}_{Py2}$  vorhanden sind, was – wie bereits erwähnt – zeigt, dass das Makromischen das Mikromischen auf kleinen räumlichen Skalen erst ermöglicht.

Im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen der 2T-PLIF Messungen sind weniger Häufigkeiten mit relativ kleinem  $\Delta$ -Werten und relativ großen Werten von  $\bar{c}_{Py2}$  vorhanden, was aufzeigen kann, dass aufgrund der qualitativ etwas anderen Strömungsstruktur, kleinere Wirbel- und Lamellenstrukturen vorhanden sind, die auch

kleinere Reaktionsflächen für die Säure-Base-Reaktion zur Verfügung stellen. Das erklärt auch, warum im Vergleich zu den vorherigen Messergebnissen, weniger Werte mit  $\bar{c}_{Py2} = 1$  und  $\Delta = 0$  vorhanden sind: kleinere Wirbel- und Lamellenstrukturen sind einfacher über den Strömungsweg zu vermischen als große.

Der oben erwähnte Fortschritt des Mikromischens kann durch den Vergleich der gelben Bereiche in den Bildern quantifiziert werden. Direkt nach dem Mischer liegen diese im Bereich  $0,18 < \Delta < 0,7$ , 100 mm hinter dem Mischer im Bereich  $0,15 < \Delta < 0,45$  (s. Markierung). Die Verringerung ist ein deutlicher Hinweis auf das Fortschreiten des Mikromischens und lässt die Vermutung zu, dass diese die  $\Delta$ -Werte gegen Null bewegt.

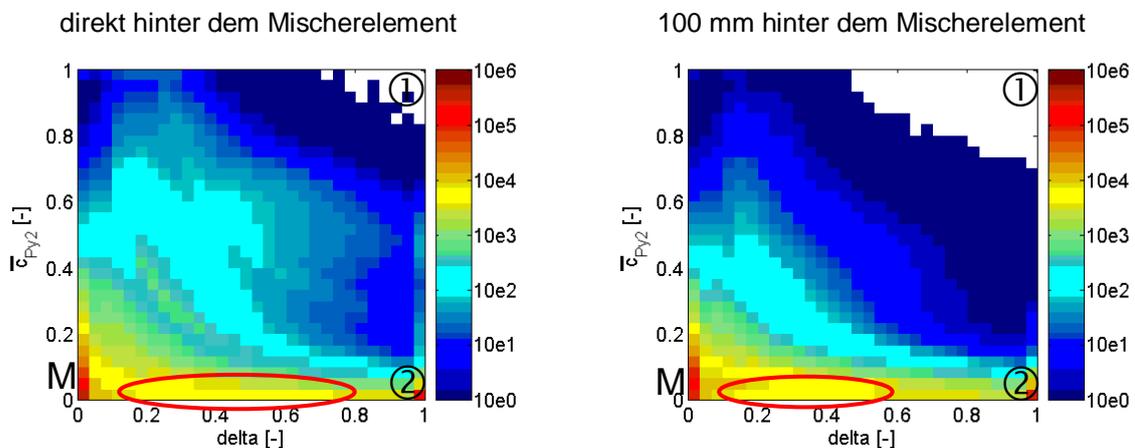


Abbildung 34: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischererelement [118].

### 6.2.5 Segregationsindex

Der Segregationsindex wird als Maß zur Beurteilung der Mischgüte verwendet. Dieser wird aus der molaren Konzentration des Pyridin 2 für das Makromischen und aus der Konzentration der  $H^+$ -Ionen für das Makromischen und das Mikromischen berechnet. Durch den sehr schnellen Ablauf der Säure-Base-Reaktion, welche insbesondere an den Grenzschichten Additivstrom zu Hauptstrom aufgrund von Diffusion auftritt (vgl. Kapitel 6.1.4), sind auch hier Unterschiede zwischen Makromischen und Makro- und Mikromischen festzustellen.

Der Segregationsindex (s. Abbildung 35) weist schon direkt hinter dem Mischererelement relativ geringe Werte auf und unterliegt gewissen Schwankungen, begründet

durch dreidimensionale Effekte, die mit dem planaren Messsystem nicht erfasst werden können. Der Schwellenwert von 5 % Segregation wird für Makromischen bei  $x = 158$  mm hinter dem Zentrum des Mischerelements, damit bei 128 mm nach dem Austritt der Strömung aus dem Mischerelement, unterschritten. Im weiteren Verlauf unterliegt der Segregationsindex weiterhin Schwankungen, aber unterschreitet weitgehend den Schwellenwert von 0,05, was eine gute Vermischung bzw. Homogenisierung aufzeigt.

Bei dem Segregationsindex, ermittelt aus der Konzentration der  $H^+$ -Ionen, als Maß für das Makro- und Mikromischen, ist ebenso bereits direkt hinter dem Mischerelement ein geringer Wert für die Segregation festzustellen, der sich stromabwärts weiter verringert. Der Schwellenwert von 0,05 wird hier bei  $x = 80$  mm, d. h. 50 mm hinter dem Mischerelement, erreicht, das Mischergebnis ist also sehr gut.

Im weiteren Verlauf (s. Abbildung 35) bleibt der Schwellenwert unterschritten. Die Abbildung zeigt auch Regionen mit einem leicht ansteigenden Segregationsindex. Diese Tatsache ist mit dreidimensionalen Effekten sowie der Inhomogenität der Strömung zu begründen. Auch die Messungenauigkeit kann solche Effekte teilweise erklären.

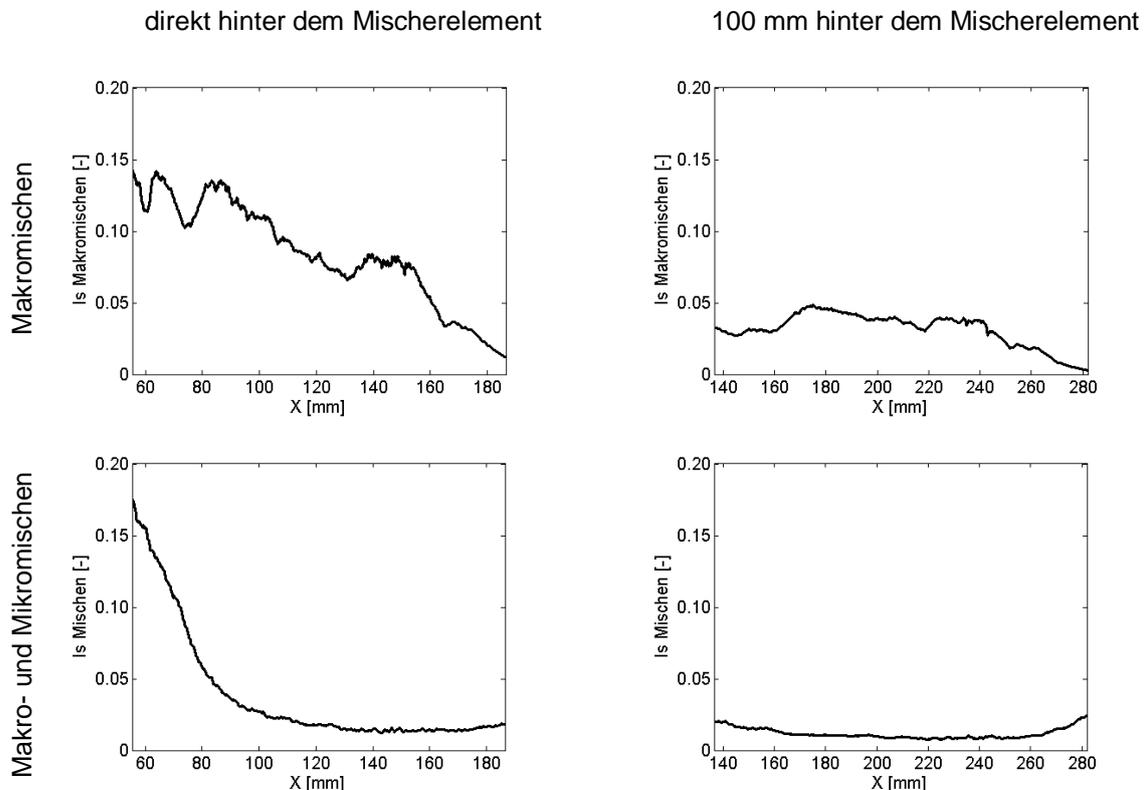


Abbildung 35: Segregationsindex Makromischen (oben) sowie Makro- u. Mikromischen (unten) [118] direkt hinter (links) u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement.

### 6.2.6 Charakteristische Frequenz

Um die ermittelten Konzentrations- und pH-Wert-Felder mit den Strömungsfeldern bzgl. signifikanter Strömungsstrukturen vergleichen zu können, wurden die Bilder mit einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) ausgewertet. Das erlaubt die Analyse charakteristischer Frequenzen der durch das Mischerelement induzierten Strömungsstrukturen.

Die Auswertung erfolgt wie unter Kapitel 4.7.5 beschrieben, mit der Besonderheit, dass in diesem Anwendungsfall der Deviationsgrad  $\Delta$  anstatt der molaren oder normalisierten pH-Wert-Felder für die Analyse verwendet wird.

Die Pyridin 2-Konzentration und der Deviationsgrad  $\Delta$  sowie das Geschwindigkeitsfeld werden separat analysiert. Alle drei Spektren zeigen für die Messungen direkt hinter dem Mischerelement (s. Abbildung 36, links) den gleichen Verlauf mit einem Maximum bei 0,37 Hz. Damit ist ein Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitsfeldern und den Konzentrationsfeldern aufgezeigt. Quantitativ bestehen Unterschiede im Signal-Rausch-Verhältnis. Deutlich zu erkennen ist, dass das Frequenzspektrum des Geschwindigkeitsfeldes, ermittelt aus Betrag und Winkel zusammen in Form komplexer Zahlen, die beste Signalqualität liefert.

Die Frequenz von 0,37 Hz entspricht einer Wiederholung der Strömungsstrukturen nach ungefähr 2,7 s, d. h. bei 5 Hz Aufnahmefrequenz etwa alle 14 bis 15 Bilder.

Das zeigt deutlich, dass die durch das Mischerelement induzierten, periodischen Strömungsstrukturen stark von den Randbedingungen abhängen. Die 2T-PLIF-Messungen (vgl. Kapitel 6.1.6) lieferten eine charakteristische Frequenz von 0,33 Hz, was einer Wiederholrate von ca. 3 s bzw. bei der Aufnahmefrequenz von 7,5 Hz ca. alle 23 Bilder entspricht.

Die Auswertung der Messergebnisse 100 mm hinter dem Mischerelement (s. Abbildung 36, rechts) mittels FFT liefert keine eindeutigen Ergebnisse. Das verdeutlicht die Feststellung, dass dort allgemein weniger Strukturen sichtbar sind, die Konzentration und auch die Geschwindigkeitsfelder homogener werden, die Strömung wieder laminar ist und somit der Einfluss des Mischers nicht mehr vorhanden.

Erwartet wird, dass auch für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit eindeutige Frequenzen nur direkt hinter einem Mischerelement ermittelt werden können.

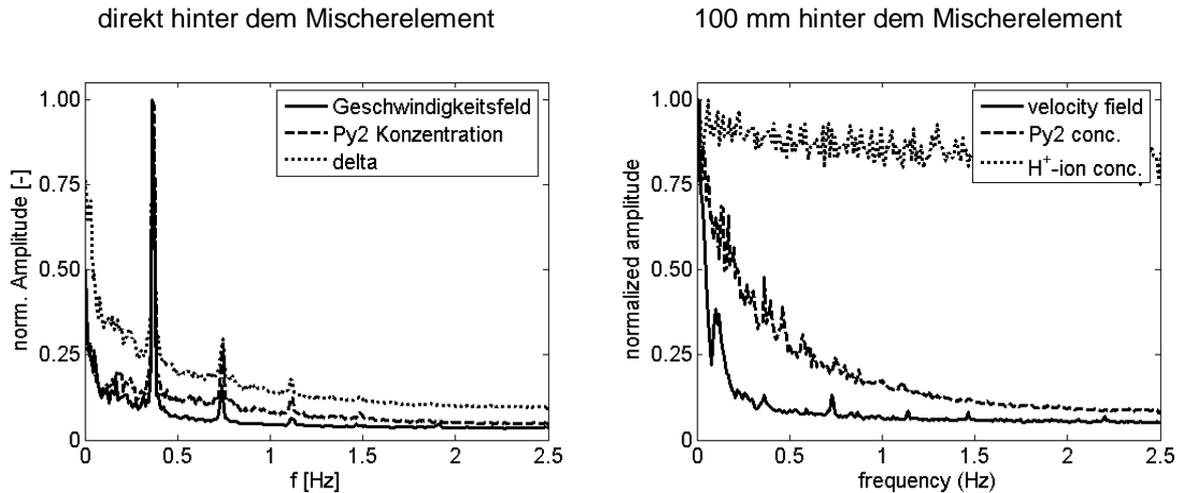


Abbildung 36: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Geschwindigkeitsfelder, Pyridin 2-Konzentrationsfelder (Makromischen) u.  $\Delta$  (Mikromischen), direkt hinter (links) [118] u. 100 mm hinter (rechts) dem Mischerelement.

### 6.2.7 Weitere Analysen von Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld

Eine visuelle Korrelation zwischen den Pyridin 2- und den pH-Wert-Feldern ist offensichtlich (vgl. z. B. Kapitel 6.2.1, Abbildung 30, S. 121).

Zur Visualisierung und zum optischen Vergleich von Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeld wird aus den Ergebnissen der simultan durchgeführten 2T-PLIF- und PIV-Messungen ein Geschwindigkeitsfeld zusammen mit der normalisierten Konzentration von Pyridin 2 dargestellt (s. Abbildung 37). Eine Korrelation zwischen diesen beiden Feldern ist jedoch nicht offensichtlich (vgl. Lehwald et al. [118]), was dadurch begründet werden kann, dass das mittels PIV-Auswertealgorithmus kalkulierte Geschwindigkeitsfeld mit  $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$  auf einer sehr viel größeren räumlichen Skala aufgelöst ist als der Mischprozess ( $111 \times 111 \text{ }\mu\text{m}^2$ ). Der Faktor beträgt ungefähr  $10^3$ . Ein Zusammenhang konnte allerdings durch die zuvor mittels FFT bestimmten charakteristischen Frequenzen (vgl. Kapitel 6.2.6) festgestellt werden.

Die Wechselbeziehung zwischen dem Konzentrations- bzw. dem pH-Wert-Feld und dem Geschwindigkeitsfeld wird weiterhin untersucht.

Verwendet wird dazu der Betrag der Wirbelstärke,  $\omega$ . Die Wirbelstärke beschreibt die Stärke des Wirbels im Geschwindigkeitsfeld (ebene Strömungen) und ist über die Rotation der Geschwindigkeit definiert (Gleichung 6-1).

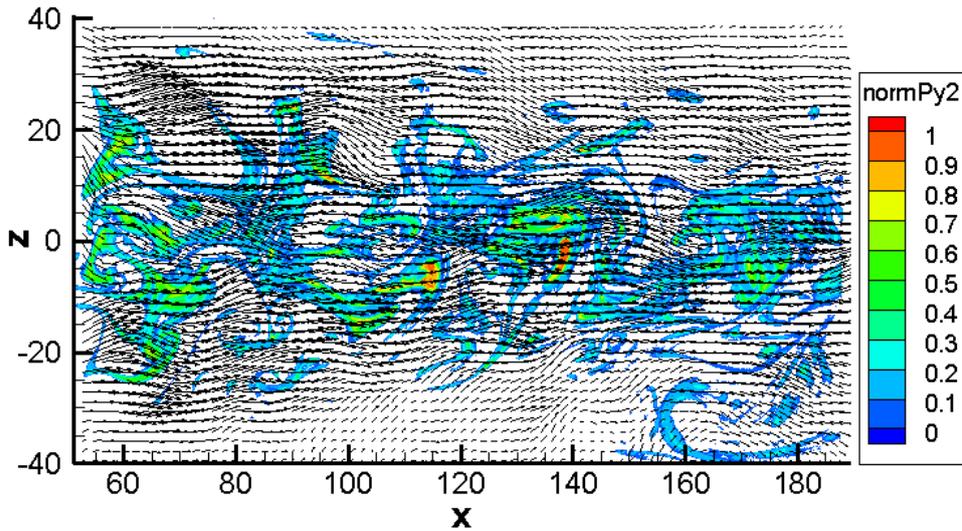


Abbildung 37: Geschwindigkeitsfeld u. normiertes Pyridin 2-Konzentrationsfeld (Makromischen) [118].

$$\vec{\omega} = \frac{1}{2} \cdot \text{rot} \vec{u} = \frac{1}{2} \cdot \nabla \times \vec{u} = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} \varpi_x \\ \varpi_y \\ \varpi_z \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial u_z}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \end{bmatrix} \quad 6-1$$

Im Fall einer zweidimensional aufgelösten Strömung, entsprechend der durchgeführten planaren Messung, ergibt sich für die vertikale Ebene ( $x$ - $z$ -Ebene) mit  $y = 0$  und der Annahme  $u_y = 0$  die Wirbelstärke zu:

$$\vec{\omega} = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x} \end{bmatrix} \quad 6-2$$

und für den Betrag der Wirbelstärke entsprechend:

$$|\vec{\omega}| = \omega = \frac{1}{2} \cdot \left| \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x} \right| = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2} \quad 6-3$$

Abbildung 38 und Abbildung 39 zeigen das Feld der Wirbelstärke, abgeleitet aus den Geschwindigkeitsfeldern der PIV-Messungen, zusammen mit der normalisierten Konzentration von Pyridin 2 bzw. dem Deviationsgrad (vgl. Lehwald et al. [118]).

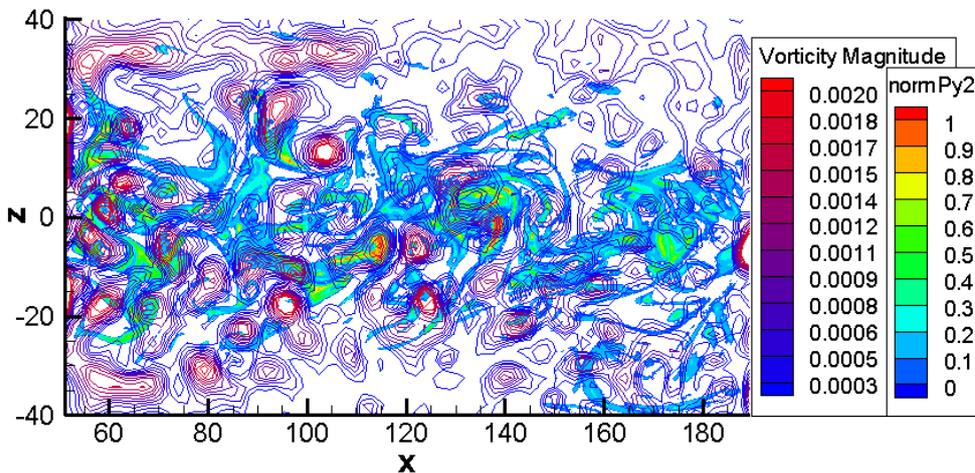


Abbildung 38: Wirbelstärke u. normalisiertes Pyridin 2-Konzentrationsfeld (Makromischen).

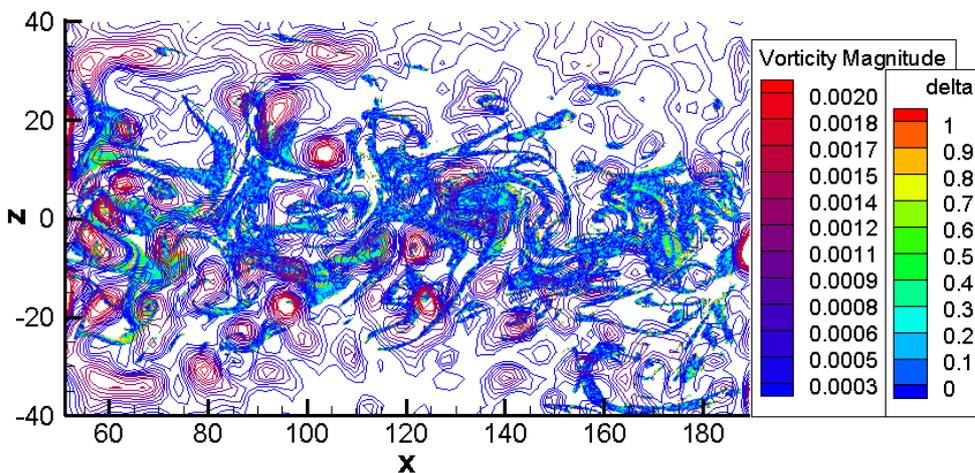


Abbildung 39: Wirbelstärke u. Deviationsgrad  $\Delta$  (Mikromischen).

Es kann festgestellt werden, dass Bereiche mit hohem Mischungsgrad und insbesondere Mikromischen vorzugsweise nur um starke Wirbel herum zu finden sind, wo durch Rotation und Dehnung die Lamellenstrukturen erzeugt werden und was zu besseren Bedingungen für ein weiteres, effizientes Mischen auf molekularer Ebene führt.

Allerdings sind auch Wirbel in Regionen existent, in denen kein Mischen passiert. Auch in diesen Abbildungen wird keine eindeutige quantitative Verbindung zwischen den beiden Feldern ersichtlich.

Für die weitere Analyse wird eine komplexere Betrachtung durchgeführt, als die visuelle Kombination verschiedener Strömungszustände. Dafür wird eine Art der Hauptkomponentenanalyse, die Proper Orthogonal Decomposition (POD), die sich auf die orthogonale Zerlegung stützt [125-127], sowohl für die Geschwindigkeitsfelder als auch für den Deviationsgrad durchgeführt.

POD-Analysen zur Flüssig/Flüssig-Vermischung sind bei numerischen Simulationen bekannt (vgl. Telib et al. [128]). Hier wird die POD-Analyse erstmalig auf Basis experimenteller Untersuchungen von Mischprozessen mittels PLIF und PIV durchgeführt, vgl. Lehwald et al. [118]. Der eingesetzte POD-Algorithmus eignet sich für zeitaufgelöste Messungen und wurde in einer separaten Publikation vorgestellt (vgl. Kapitza et al. [129]). Als Methode wird eine Singular Value Decomposition (SVD, Singulärwertzerlegung) verwendet [129-131].

Aus den Bilderserien, bestehend aus jeweils 515 Einzelbildern, werden die vollständigen Zeitreihen berechnet. Mehr als 150 Modi müssen kombiniert werden, um 75 % der gesamten kinetischen Energie zu erhalten, was die hohe räumliche Komplexität der analysierten Strömungstopologie trotz der laminaren Einströmbedingungen verdeutlicht. Für eine akzeptable Rekonstruktion der mittleren Strömung (Modus 0) müssen ca. 20 Modi der Geschwindigkeit berücksichtigt werden, womit die wichtigsten Wirbelstrukturen direkt hinter dem Mischerelement aufgezeigt werden können. Gleiches gilt für den Deviationsgrad. Das ist ein deutlicher Hinweis auf die sehr komplexe räumliche Topologie und auf die kleinen Skalen beim Mischen.

Die ersten drei POD-Modi zeigt Abbildung 40, berechnet aus den Geschwindigkeitsfeldern (links) und aus dem Deviationsgrad (rechts).

Der Modus 0 kann als Mittelwert aller Einzelbilder gesehen werden. Die beiden weiteren Modi zeigen als Eigenfrequenzen und als zeitunabhängiges Signal abwechselnde wirbel- und wellenhafte Strukturen, wobei auch hier keine eindeutige visuelle Übereinstimmung zwischen den Modi der Geschwindigkeit und des Deviationsgrades festgestellt werden kann, da die Strukturen sich nicht an genau demselben Ort

befinden und nicht die gleiche Topologie zeigen. Das kann durch verschiedene Prozesse, die der Hydrodynamik und der Mikromischung im Raum zugrunde liegen, begründet werden. Allerdings sind Strukturen gleicher Periodizität und Größe zu erkennen, was ebenso wie die mittels FFT bestimmten charakteristischen Frequenzen (vgl. Kapitel 6.2.6) auf einen Zusammenhang schließen lässt.

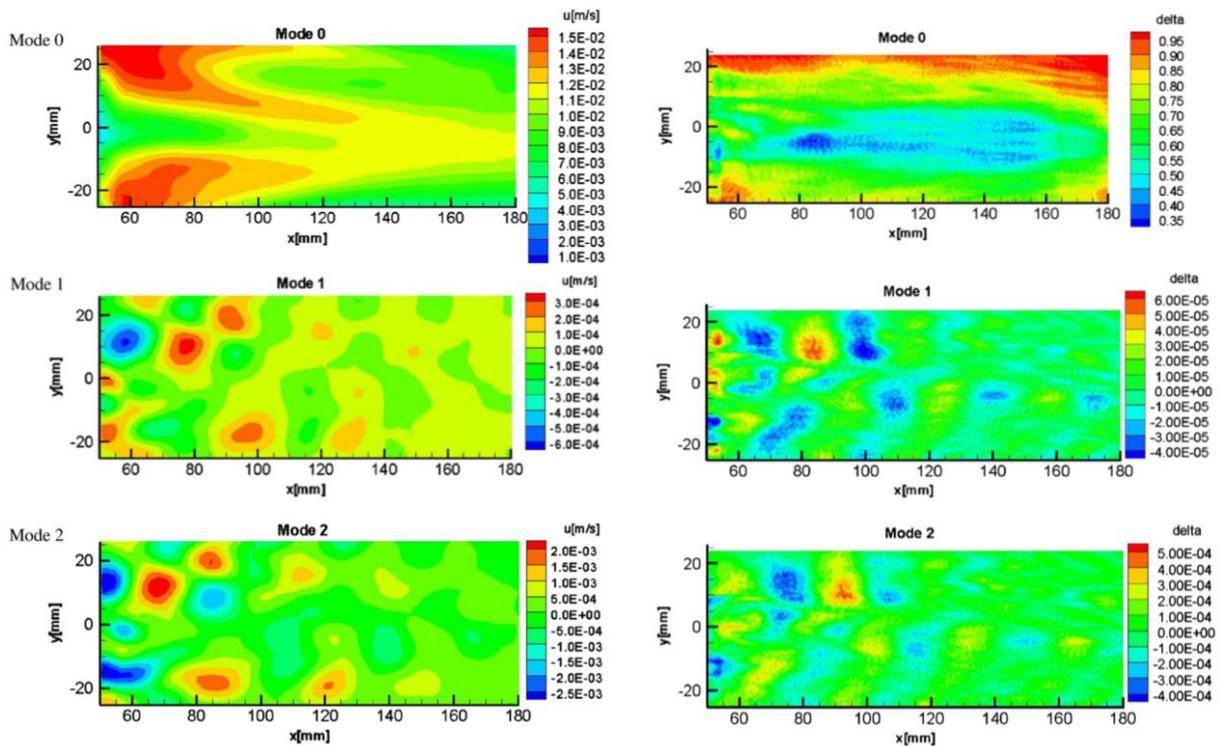


Abbildung 40: POD-Mode 0 (oben), Mode 1 (Mitte), Mode 2 (unten) für die horizontale Geschwindigkeitskomponente (links) u. für den Deviationsgrad  $\Delta$  (rechts) [118].

Die Analyse der entsprechenden Zeitkoeffizienten (Abbildung 41) im Rahmen der POD-Analyse ergibt einen klaren Frequenzpeak bei 0,37 Hz und dessen Oberschwingungen bei allen betrachteten Modi.

Diese Frequenz stimmt mit der aus der aus der FFT (vgl. Kapitel 6.2.6, Abbildung 36, S. 130) erhaltenen charakteristischen Frequenz überein, kann damit eindeutig als die wichtigste deterministische Frequenz des Systems identifiziert werden, entspricht der Frequenz der durch die Lamellen des Mischerelements induzierten Strömungsstrukturen und beeinflusst die Strömung sowie das Mischen.

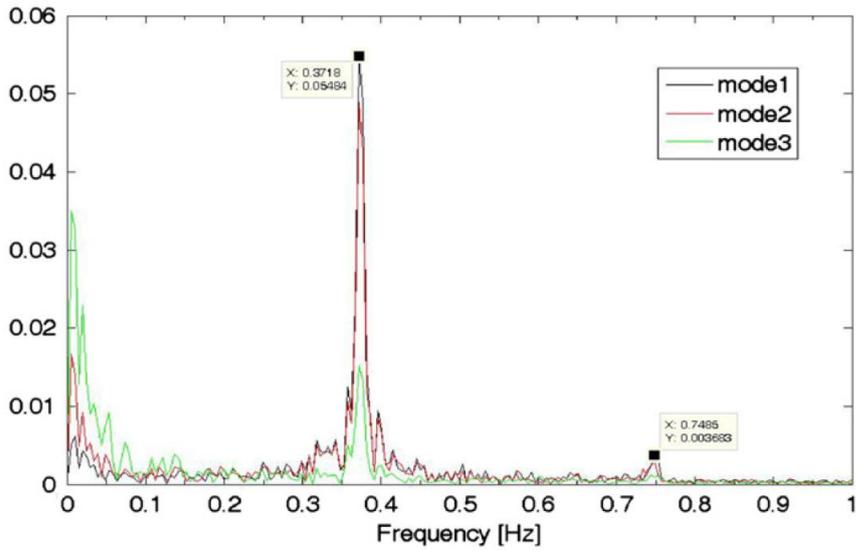


Abbildung 41: Ergebnisse der FFT-Analyse von Zeitkoeffizienten für die Modi 1, 2 u. 3 des Geschwindigkeitsfeldes [118].

## 7. Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen in komplexeren Konfigurationen

Die Funktionsweise und die Ergebnisse der entwickelten Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen wurden im vorherigen Kapitel aufgezeigt. Dieses Kapitel beinhaltet neue Messergebnisse verschiedener weitergehender Untersuchungen am verwendeten Versuchsstand und zeigt Ergebnisse für 2T-PLIF Messungen bei Variation der Anwendungsfälle.

Diese Anwendungsfälle wurden nach realtypischen, praktischen Aspekten wie folgt ausgewählt und sind in Tabelle 19 zusammengefasst:

- laminare Strömung durch bis zu drei in Reihe geschaltete, jeweils um 90° gedrehte Mischerelemente, um den Bedingungen realer statischer Mischer besser zu entsprechen,
- Messungen in der horizontalen Mittelebene, um die Dreidimensionalität der Konzentrationsfelder näher charakterisieren zu können, und
- turbulentes Freistrahlmischen im Vergleich zur laminaren Strömung.

Tabelle 19: Weitere mit der entwickelten Methode untersuchte Anwendungsfälle.

Strömungsform	Anzahl der Mischerelemente	Messebene
laminar Re = 562	1, 2 und 3 Element(e)	vertikale Ebene (x-z-Ebene)
laminar Re = 562	1 Element	horizontale Ebene (x-y-Ebene)
laminar und turbulent Re = 562 und Re = 4000	-	vertikale Ebene (x-z-Ebene)

### 7.1 2T-PLIF: Laminare Strömung, bis zu 3 Mischerelemente, vertikale Messebene

Die Untersuchung der Strömung unter Verwendung mehrerer, in Reihe geschalteter und jeweils um 90° gedrehter Mischerelemente entspricht der Praxis; dort werden oft in Abhängigkeit der Mischaufgabe mehrere Mischerelemente hintereinander zu einem Mischapparat zusammen geschaltet (vgl. Kapitel 2.1).

Um die entwickelte Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen auch an realtypischen Anwendungsfällen zu testen, wird hier der Einfluss der Anzahl von bis zu drei Mischerelementen auf das Mischen untersucht.

Auch innerhalb dieser Messkampagne wurden die Untersuchungen wie zuvor beschrieben durchgeführt. Die Vorgehensweise der Versuchsdurchführung ist analog der unter Kapitel 4.6 beschriebenen Versuchsdurchführung. Die Messungen wurden hierbei ebenso in der vertikalen Mittelebene ( $x$ - $z$ -Ebene) und direkt hinter dem in Strömungsrichtung letzten Mischerelement sowie zusätzlich 100 mm und 200 mm hinter dem letzten Mischerelement durchgeführt. Aufgrund der Verwendung mehrerer Mischerelemente wurde ausschließlich für diese Messungen, um geometrische Eindeutigkeit sicherzustellen, der Koordinatenursprung in die Austrittsfläche des jeweils letzten Mischerelements gelegt. Zu beachten ist ebenfalls, dass die Aufnahmen an den unterschiedlichen Messorten sequentiell erfolgten.

Neben der Berechnung des Deviationsgrades, der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion sowie des Segregationsindex wurde auch eine FFT-Analyse in Bezug auf charakteristische Frequenzen für diese Messkampagne durchgeführt. Nicht durchgeführt wurde eine POD-Analyse, da diese Messkampagne ohne die Ermittlung der Geschwindigkeitsfelder erfolgte.

### 7.1.1 Konzentrations- und pH-Wert-Felder

Die Ergebnisse bei der Verwendung eines Mischerelements entsprechen weitgehend den zuvor in den Kapiteln 6.1 und 6.2 aufgezeigten Ergebnissen der Konzentrationsfelder.

Exemplarisch dargestellt werden eine zeitliche Folge von 21 Bildern von Pyridin 2-Konzentrationsfeldern einer Bilderserie als Auszug der Messergebnisse bei der Verwendung von einem Mischerelement (s. Abbildung 42).

Die dargestellten Bilder veranschaulichen das konvektive Mischen, ermöglichen die Verfolgung der Bewegung der Strömungsstrukturen sowie die räumliche und zeitliche Entwicklung und legen die Wiederholung der Strömungsstrukturen nach 21 Bildern offen (vgl. Markierungen in Bild 1 und Bild 21). Bei der Aufnahmefrequenz von 7,5 Hz erscheint somit alle 2,8 s bzw. mit einer Frequenz von 0,36 Hz eine ähnliche Strömungsstruktur.

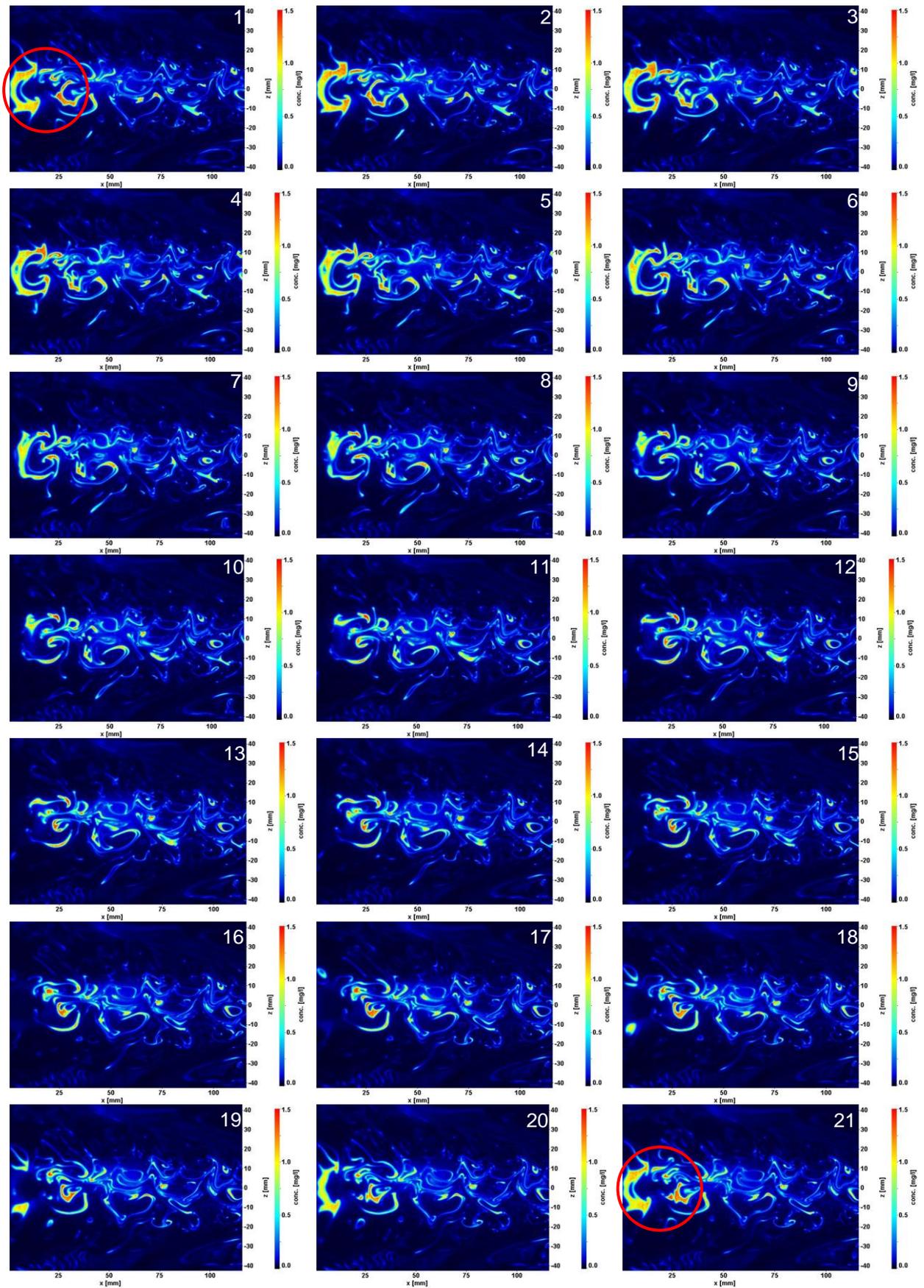


Abbildung 42: Pyridin 2-Konzentrationsfelder als Bilderserie (21 Bilder) direkt hinter dem Mischer bei der Verwendung vom 1 Mischerelement.

Die durch das Mischererelement induzierten Wirbelstrukturen und Lamellen sind auch hier deutlich in den Konzentrationsfeldern festzustellen. Die Aufnahmen lassen die Entwicklung eines circa 15 mm breiten und 25 mm hohen Bereichs großer Konzentration in einer C-förmigen Struktur direkt hinter dem Mischererelement respektive bei  $x = 0$  mm erkennen. Es ist hierbei eine zur  $x$ -Achse in Strömungsrichtung quasi-symmetrische Konzentrationsverteilung zu beobachten. Nach der Ausdehnung auf eine Breite von 20 mm reißt das Strömungsprofil in Höhe von  $y = 0$  mm auf (s. Abbildung 42, Bild #8) und es bilden sich zueinander gegenläufige Wirbel ähnlich einer Kármánschen Wirbelstraße [132]. Diese Struktur endet im Bereich  $x = 50...75$  mm und die Konzentration in den Strukturen nimmt offensichtlich weiter ab. Im weiteren Verlauf der Messstrecke verharren die Bereiche mit erhöhter Konzentration in der Kanalmitte.

Im Vergleich zu den vorherigen, direkt nach einem Mischererelement ermittelten Ergebnissen (vgl. Kapitel 6.1.1 und 6.2.1), weichen die Wirbel- und Lamellenstrukturen auch hier qualitativ voneinander ab, was wiederholt den Einfluss schon geringfügiger Abweichungen der Randbedingungen, wie z. B. die exakte Position des Injektors (vgl. auch Kapitel 6.2.1), auf das Mischen bei der Verwendung eines einzigen Mischererelements aufzeigt.

Die in Abbildung 43 dargestellten Bilder veranschaulichen exemplarisch das Mischen bei der Verwendung von einem, zwei sowie auch drei Mischererelementen. Zu beachten ist, dass die Legenden der Konzentrations- und pH-Wert-Felder in Abhängigkeit der Konzentration bzw. vom pH-Wert und somit von der verwendeten Anzahl der Mischererelemente variieren.

#### 1 Mischererelement:

Bei Verwendung eines Elements zeigen die ermittelten Konzentrations- und pH-Wert-Felder identische Verteilungsstrukturen und lassen eine am Ende der Messstrecke noch nicht vollständige Vermischung erkennen. Außerdem ist in den pH-Wert-Feldern bereits ein geringes Rauschen ersichtlich.

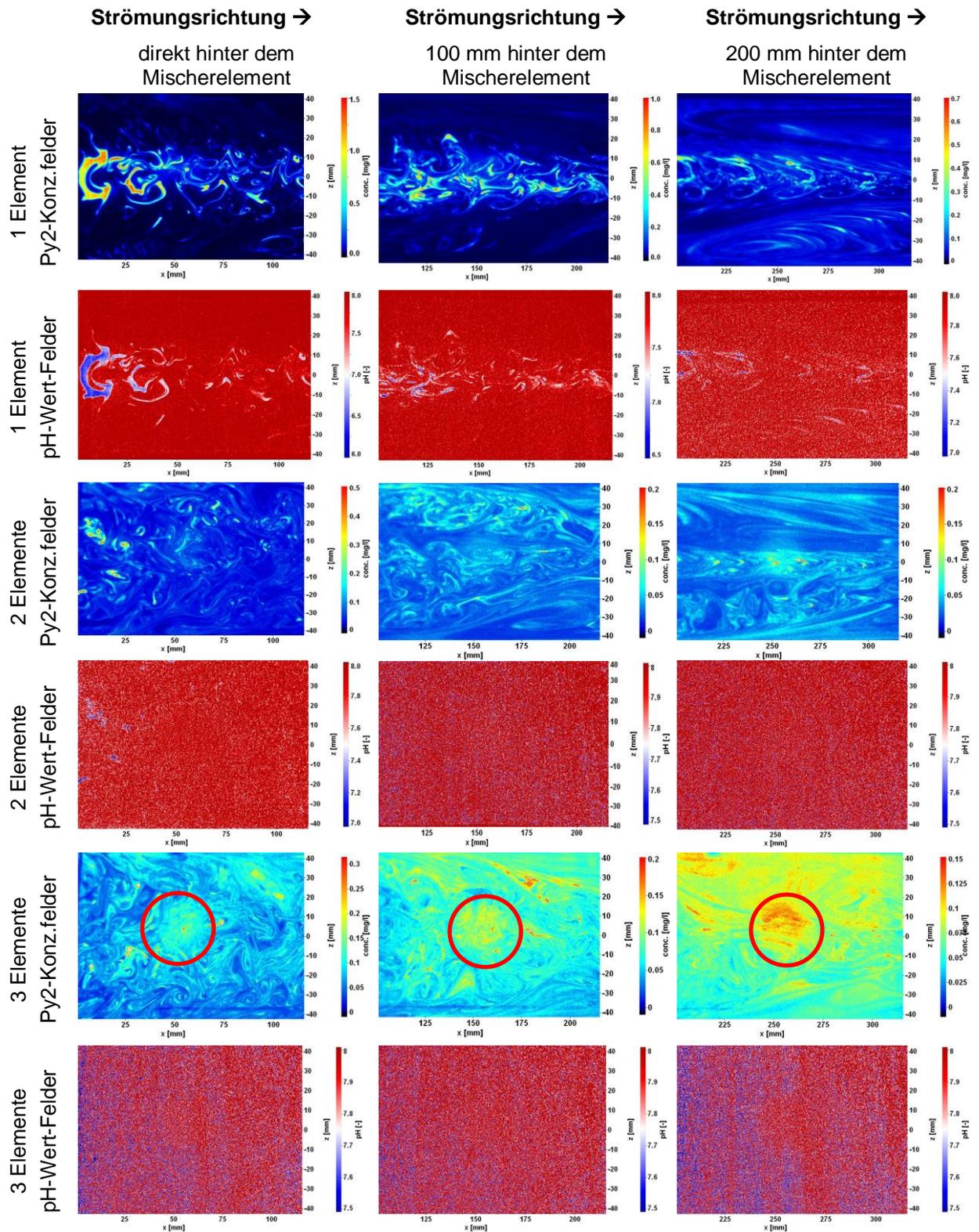


Abbildung 43: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder u. pH-Wert-Felder direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1, 2 u. 3 Mischerelementen (v. o. n. u.).

## 2 Mischer-elemente:

Die unter Einsatz von zwei Mischer-elementen getätigten Aufnahmen weisen eine vollständig andere Verteilungsstruktur der Strömung auf als unter Verwendung eines einzelnen Mischer-elementes. Die zusätzlichen Stege sowie die Drehung des zweiten Elements um  $90^\circ$  reißen die noch verbliebenen Strukturen hoher Konzentration auseinander und bewirken über die komplette Höhe des Kanals verteilte Strukturen.

Das pH-Wert-Feld zeigt selbst bei Aufnahmen direkt hinter dem Mischer nur noch vereinzelte, sehr kleine Bereiche mit pH-Werten um pH 7. Nach 100 mm Messstrecke zeigt das pH-Wert-Feld gegenüber dem Konzentrationsfeld bereits eine vollständige Vermischung an, was auf den schnelleren Ablauf des molekularen Mischens schließen lässt. Auch in den pH-Wert-Feldern ist ein gewisses Rauschen ersichtlich. Die Pyridin 2-Konzentrationsfelder beinhalten hingegen noch gleichmäßig verteilte Bereiche mit erkennbaren Wirbelstrukturen und Konzentrationen von ungefähr 0,4 mg/l direkt hinter dem Mischer-element, bei  $x = 100$  hinter dem Mischer-element circa 0,2 mg/l bzw. bei  $x = 200$  mm ca. 0,1 mg/l.

## 3 Mischer-elemente:

Die mit drei Mischer-elementen gemessenen Konzentrationen zeigen anhand des pH-Wert-Feldes eine vollständige Vermischung bereits direkt hinter dem Mischer. Im Gegensatz dazu finden sich in den Pyridin 2-Konzentrationsfeldern bei  $x = 0$  mm vereinzelte, kleine Bereiche mit Konzentrationen von maximal 0,3 mg/l und ab  $x = 100$  mm eine fast homogene Verteilung sowie vereinzelte konvektive Wirbelstrukturen mit lokalen Ausreißern um 0,2 mg/l. Nach ungefähr 200 mm hinter dem Mischer kann die Pyridin 2-Konzentration als weitgehend homogen im Bereich von ca. 10 % der maximalen Konzentration von 1,5 mg/l betrachtet werden.

Bei der Verwendung von drei Mischer-elementen ist – physikalisch durch die fortschreitende Mischung bedingt – im Mittel eine stetige Verringerung der Fluoreszenzintensität zu verzeichnen. Die daraus resultierende abnehmende Signalstärke der Fluoreszenzemission macht für die Auswertung die Anpassung der oberen Grenze der Skalierung des Anzeigebereichs der Bilder hinunter bis zu 0,15 mg/l erforderlich.

Sichtbar werden dann in den Bildern zirkulare Gebiete mit erhöhter Intensität (s. Markierung), die mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Reflexion des während der Messung gegenüber angeordneten Kameraobjektivs bzw. Filters zurückzuführen sind. Das beeinflusst trotz Normalisierung die gemessenen Signalwerte in Form eines Intensitätsanstiegs um bis zu 30 %. Ein hinreichender Kontrast, um zwischen Strömungsstrukturen und Reflexion zu differenzieren, ist nicht mehr vorhanden und die Grenze der Messgenauigkeit erreicht.

Außerdem ist in den Bildern, die Mischen hinter drei Mischerelementen aufzeigen, aufgrund der eingestellten Skalierung im Bereich 0,5 pH ersichtlich, dass insbesondere das pH-Wert-Feld von relativ starkem Rauschen überlagert wird. Die Größenordnung wird mit  $\pm 0,25$  pH ungefähr auf diesen Bereich abgeschätzt und limitiert die Messgenauigkeit. Für die Pyridin 2-Konzentrationsfelder wird das Rauschen auf  $\pm 0,05$  mg/l abgeschätzt, was ebenso mit einem Einfluss auf die Messgenauigkeit einhergeht (vgl. Kapitel 5 Messunsicherheit). Gleiches gilt in verstärktem Maße bei der Verwendung von vier Mischerelementen, wofür auch experimentelle Messungen durchgeführt wurden. Aufgrund der defizitären Aussagekraft der ausgewerteten Ergebnisse werden diese hier nicht aufgezeigt.

Somit zeigen sich die Grenzen der verwendeten Konfiguration der Messtechnik. Anzunehmen ist, dass insbesondere bei der verwendeten gegenüberliegenden Anordnung der Kameras zueinander und parallel zum Laserlichtschnitt diese Problematik vorhanden ist, was bei der Durchführung weiterer Messungen zu beachten ist.

### 7.1.2 Deviationsgrad

Der Deviationsgrad  $\Delta$  wurde entsprechend Kapitel 4.7.2 aus den normalisierten Konzentrationen von Pyridin 2 und der  $H^+$ -Ionen nach Gleichung 4-6 berechnet und zeigt den Fortschritt des Mikromischens.  $\Delta = 0$  kennzeichnet vollständig abgelaufenes Mikromischen und  $\Delta = 1$  weist auf noch nicht begonnenes Mikromischen hin.

In Abbildung 44 sind die das Mikromischen charakterisierenden Bilder für die experimentellen Untersuchungen von ein und zwei Mischerelementen dargestellt. Bei der Verwendung von einem Mischerelement finden sich dabei im Vergleich zum

konvektiven Mischen in Strömungsrichtung identische, vollständig über das Bild verteilte Vermischungsstrukturen (vgl. Kapitel 7.1.1, Abbildung 43, 1 Element, S. 140). Bei der Verwendung von zwei Mischer-elementen sind ähnliche Strukturen nur noch in geringem Maße zu beobachten. Entsprechend der Konzentrationsfelder sind direkt hinter dem Mischer nur noch vereinzelte, sehr kleine Bereiche mit  $\Delta$ -Werten ungleich 1 vorzufinden. Nach 100 mm Messstrecke ist fast ausschließlich der Zustand des Hauptstroms ( $\Delta = 1$ ) zu detektieren.

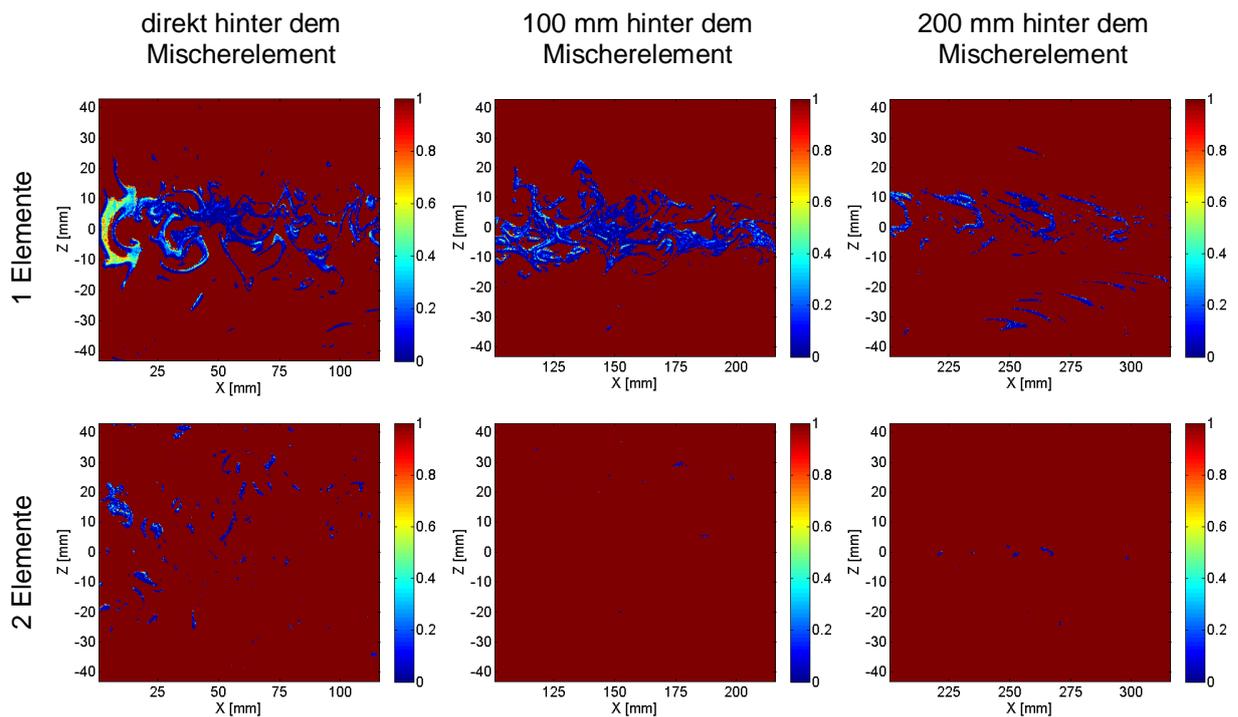


Abbildung 44: Deviationsgrad  $\Delta$  direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1 u. 2 Mischer-elementen.

### 7.1.3 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (Abbildung 45) kann der Mischvorgang über die Darstellung der Häufigkeiten visuell quantitativ analysiert werden. Die Häufigkeitsverteilung beschreibt damit quantitativ den Zustand der Strömung (Makromischen über Mikromischen).

Regionen, die den Zustand Additivstrom charakterisieren, gekennzeichnet mit (1), sind in den Ergebnissen quasi nicht vorhanden. Zudem ist mit zunehmendem Abstand vom Mischer, somit mit zunehmendem Mischweg, zu erwarten, dass die

Häufigkeiten größerer  $\Delta$ -Werte und größerer normalisierter Pyridin 2-Konzentrationen abnehmen (Grenzfall Zustand reiner Additivstrom:  $\Delta = 1$ , kein Mikromischen,  $\bar{c}_{Py2} = 1$ : maximale normalisierte Konzentration, kein Makromischen). Das ist auf den Bildern (s. Abbildung 45) durch eine Zunahme der Anzahl weitgehend vollständig vermischter Gebiete mit zunehmendem Mischweg sowie auch mit der Anzahl der Mischerelemente ersichtlich. Dies korrespondiert auch mit den Konzentrationsbildern.

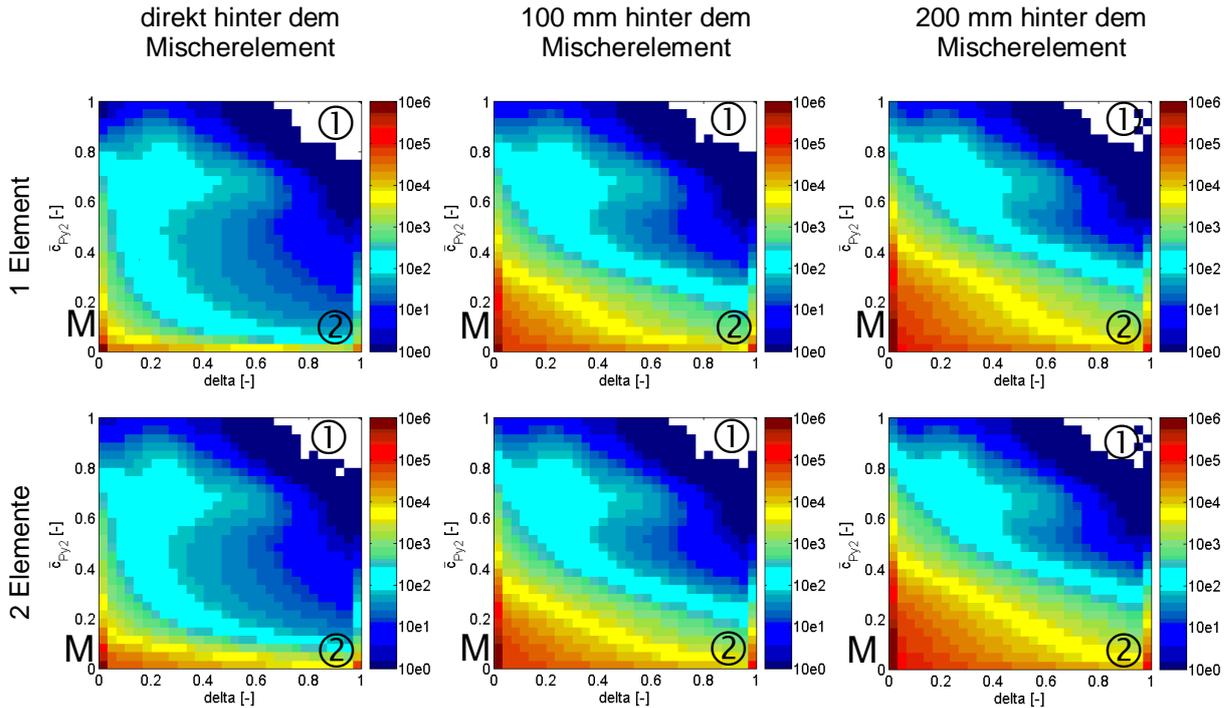


Abbildung 45: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1 u. 2 Mischerelementen.

#### 7.1.4 Segregationsindex

Abbildung 46 zeigt die Segregationsindizes für das Makromischen sowie für das Makro- und Mikromischen für die untersuchten Fälle. Zusätzlich, um die kleine Größenordnung der Werte insbesondere bei der Verwendung mehrerer Mischerelemente zu verdeutlichen, sind in Abbildung 46 unter den Bildern die Mittelwerte ( $I_{s\_avg}$ ) sowie die Maximalwerte ( $I_{s\_max}$ ) des jeweiligen Segregationsindex dargestellt. Bei den nachfolgenden Bildern ist zu beachten, dass die Skalierung der Ordinate different und in Abhängigkeit vom jeweiligen maximalen Segregationsindex gewählt wurde, um den Kurvenverlauf bzgl. Minima und Maxima zu visualisieren.

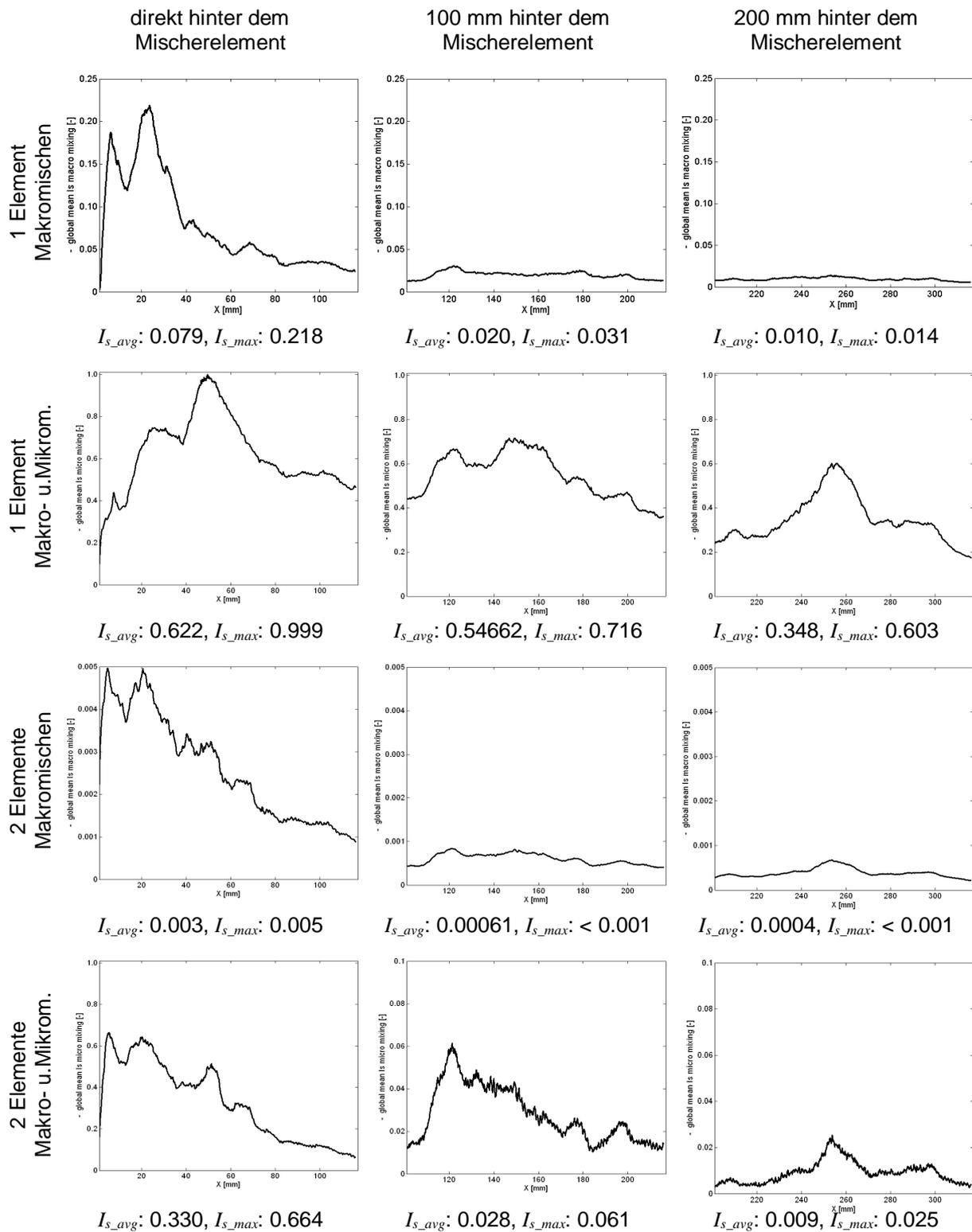


Abbildung 46: Segregationsindex Makromischen sowie Makro- u. Mikromischen direkt (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) hinter dem jeweiligen Mischer bei der Verwendung von 1 u. 2 Mischerelementen.

### 1 Mischerelement:

Bei der Verwendung eines einzelnen Mischerelements ist ein Anstieg der Mischgüte bereits relativ nahe hinter dem Mischerelement zu erwarten. Der Schwellenwert von 5 % Segregation wird für das Makromischen dauerhaft bei ca.  $x = 75$  mm hinter dem Mischerelement unterschritten. Der Segregationsindex des konvektiven Mischens zeigt dann einen über der Messstrecke abnehmenden Wert.

Für das Makro- und Mikromischen kann diese Aussage nicht getroffen werden. Der Grenzwert wird unerwarteter Weise auch nach 320 mm hinter dem Mischerelement nicht unterschritten. Als Begründung können dreidimensionale Effekte in der Strömung hinter dem Mischerelement angeführt werden. Große, nicht abreagierte Pakete aus der C-förmigen Struktur (vgl. Kapitel 7.1.1) können einen Einfluss haben.

### 2 Mischerelemente:

Für das Makromischen ist die Grenzwertunterschreitung bereits sofort hinter dem Mischerelement festzustellen. Bei vergleichender Betrachtung der Mischgüte des Makro- und Mikromischens wird eine Verringerung der Segregation auf den Grenzwert von 0,05 bei circa  $x = 125$  mm festgestellt. Begründet werden kann das mit den zuvor genannten Aussagen (vgl. Absatz 1 Mischerelement).

Generell geschlussfolgert werden kann, dass eine beachtlich erhöhte Mischungsleistung bereits bei dem Einsatz von zwei Mischerelementen erreicht wird und somit das Entstehen größerer Austauschflächen, welches das Mikromischen maßgeblich beschleunigt. Diese Überlegung geht auch mit der Betrachtung des unter Kapitel 2.1 genannten Potenzansatzes (vgl. Gleichung 2-1, S. 8) bzgl. der Anzahl der gebildeten Schichten  $N_s$  einher. Bei der Verwendung von 3, 4 oder auch weiteren zusätzlichen Mischerelementen wird die Mischungsleistung entsprechend weiter gesteigert.

## 7.1.5 Charakteristische Frequenz

Mit Hilfe einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) erfolgte die Analyse der Strömungsstrukturen. Das Ergebnis ist das normalisierte Powerspektrum über die Frequenz für die Pyridin 2-Konzentrationsfelder sowie für die pH-Wert-Felder (Abbildung 47).

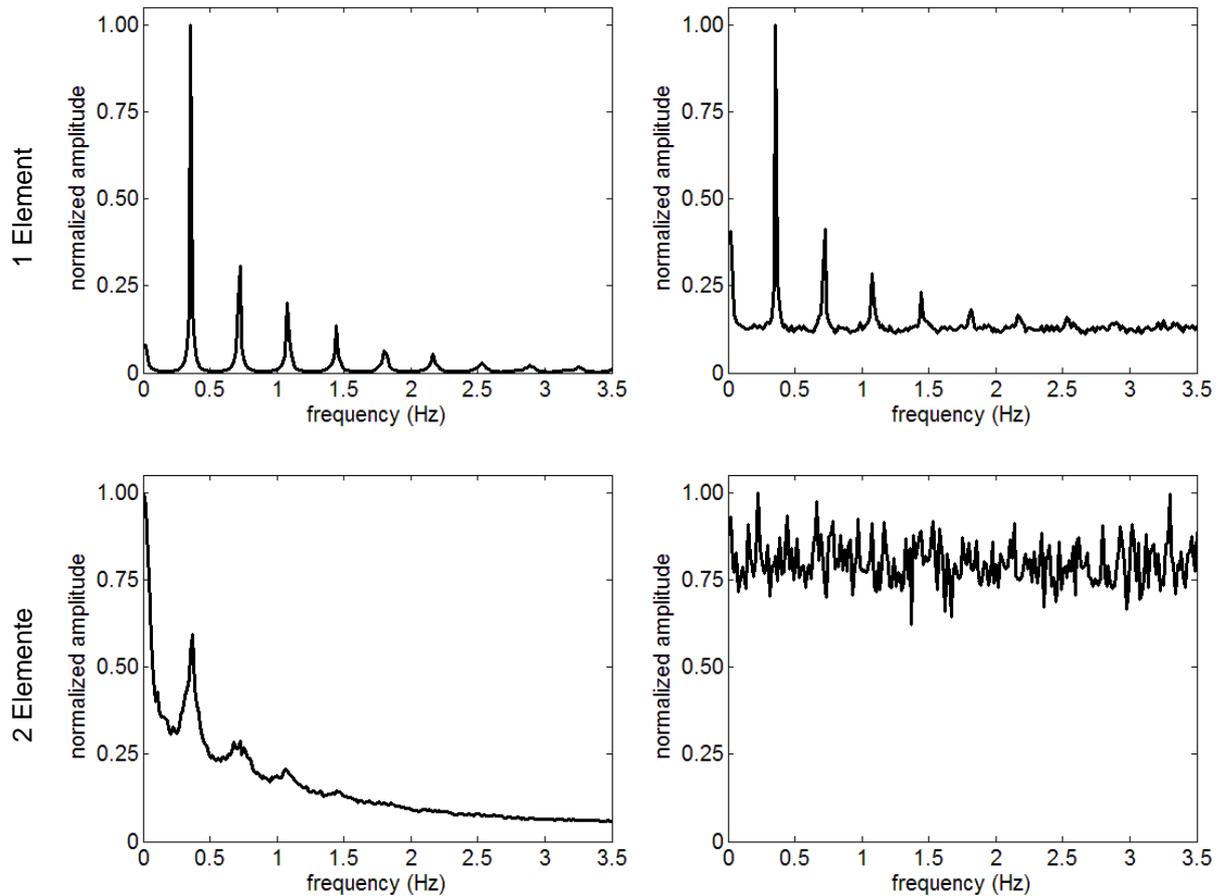


Abbildung 47: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. der pH-Wert-Felder (rechts) bei der Verwendung von 1 (oben) u. 2 (unten) Mischerelementen.

Die ermittelte charakteristische Frequenz der Strömungsstrukturen für die Pyridin 2-Konzentrationsfelder (Makromischen) und die pH-Wert-Felder (Makro- und Mikromischen) liegt in dem hier untersuchten Fall bei der Verwendung von einem Mischerelement jeweils bei 0,36 Hz und somit in der Größenordnung der zuvor untersuchten Fälle (0,33 Hz bzw. 0,37 Hz, vgl. Kapitel 6.1.6 und 6.2.6). Bei der Aufnahme Frequenz von 7,5 Hz entspricht das der Wiederholrate der Strömungsstrukturen ca. alle 21 Bilder und bestätigt die zuvor in Kapitel 7.1.1 visuell ermittelte Wiederholung der Strömungsstrukturen.

Die Spektren zeigen eindeutig, dass die Frequenzen der Strömungsstrukturen der Konzentrations- und pH-Wert-Felder qualitativ gleich sind. Der etwas erhöhte Grundlevel des Kurvenverlaufs der pH-Wert-Felder bei ca. 0,15 spiegelt zudem das stärkere Rauschen bei diesen Bildern wider.

Die Frequenz der Strömungsstrukturen bei der Verwendung von 2 Mischerelementen zeigt ebenso einen Peak bei ca. 0,36 Hz für das Makromischen, allerdings mit

geringerer Amplitude und zudem hohem Gleichanteil, was auf relativ großes Rauschens (vgl. Kapitel 7.1.1) zurückzuführen ist. Das bestätigt auch die Auswertung der pH-Wert-Felder, in denen nur Rauschen und keine eindeutig dominierende Frequenz ermittelt werden konnte.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen in einem Flüssig/Flüssig-System ist somit prinzipiell auch für die Untersuchung von gemischten, homogenen Fluiden geeignet. Beachtet werden muss die Anordnung der verwendeten Hardware, um Reflexion u. ä. weitgehend auszuschließen und die Messgenauigkeit zu maximieren (vgl. Kapitel 5 Messunsicherheit).

## **7.2 2T-PLIF: Laminare Strömung, 1 Mischerelement, horizontale Messebene**

Um die einleitend erwähnte Quervermischung durch einen statischen Mischer und somit den Einfluss der dreidimensionalen Effekte, der dreidimensionalen Strömungsstrukturen z. B. hinsichtlich Form, Größe und Symmetrie auch bei der laminaren Strömung untersuchen zu können, bedarf es zusätzlicher planarer Messungen in der horizontalen Mittelebene ( $x$ - $y$ -Ebene).

Auch bei dieser Messkampagne ist die Messtechnik prinzipiell wie unter Kapitel 4 beschrieben angeordnet, mit Ausnahme der um  $90^\circ$  gedrehten Messebene, wofür eine Anpassung der Kamerakonfiguration sowie der Laserlichtschnittebene durch umfangreiche Umbauten am Versuchsstand erfolgte.

Die zwei PLIF-Kameras werden oberhalb des Kanals vertikal angebracht, der Laserlichtschnitt seitlich des Kanals horizontal ausgerichtet (s. Abbildung 48). Im Gegensatz zu der vertikalen Laserlichtschnittbeleuchtung, erfolgt die Beleuchtung nicht mehr durch den Kanaldeckel, sondern durch die seitliche Kanalwand. Die Tracerzugabe wird entsprechend der vorherigen 2T-PLIF-Messungen durchgeführt (vgl. Kapitel 6.1). Die Aufnahme, Auswertung und Bearbeitung der Bilder erfolgt nach den Beschreibungen unter den Kapiteln 4.5 Kalibrierung, 4.6 Versuchsdurchführung und 4.7 Bildauswertung.

Der Koordinatenursprung wurde für geometrische Eindeutigkeit in die Austrittsfläche des Mischerelements gelegt. Allerdings wurde bei Testmessungen festgestellt, dass das nun seitlich angestrahlte transparente Mischerelement mit zumindest einer Kante die Beleuchtung negativ beeinflusst und abschattet (Inhomogenität im Laserlichtschnitt). Messungen im Bereich bis 50 mm hinter dem Mischerelement sind dadurch nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die Messungen im Rahmen dieser Messkampagne bei 50 mm hinter dem Mischerelement durchgeführt sowie zusätzlich bei 70 mm, 140 mm und 210 mm dahinter, also bei 120 mm, 190 mm sowie 260 mm hinter dem Mischerelement. Auch hierbei ist zu beachten, dass die Aufnahmen an den unterschiedlichen Messorten sequentiell erfolgten.

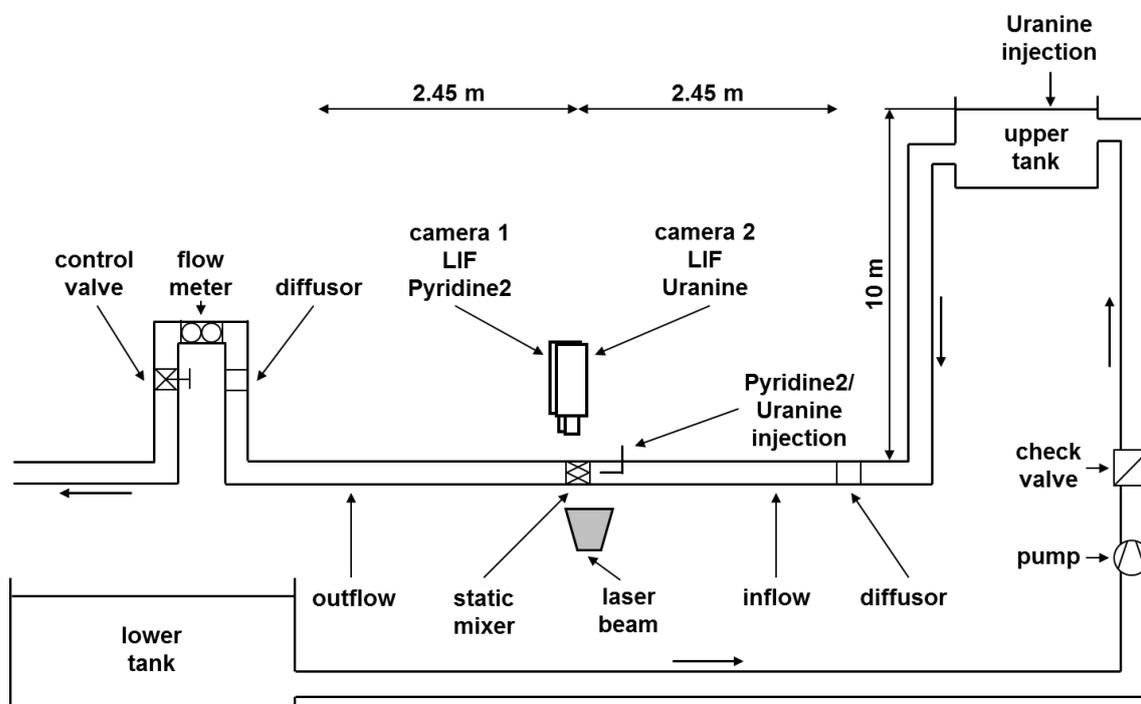


Abbildung 48: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes mit zwei Kameras (2 x PLIF), horizontale Messebene.

### 7.2.1 Konzentrations- und pH-Wert-Felder

Aus den Untersuchungen in der horizontalen Ebene resultieren Ergebnisse, die eine andere Strömungsstruktur aufweisen als in der vertikalen Ebene [133]. Zu begründen ist das durch die nicht vorhandene Rotationssymmetrie des Mischerelements. Diese Strömungsstrukturen sind dennoch typische Beispiele für Lamellen und kohärente

Wirbelstrukturen, die in der Regel in laminaren Strömungen auftreten. Da die Reynolds-Zahl im System sehr klein ist, dominieren diese Strukturen die Strömung.

Als Auszug der Messergebnisse wird eine zeitliche Folge von 18 Bildern einer Bilderreihe (s. Abbildung 49) der Pyridin 2-Konzentrationsfelder exemplarisch dargestellt, die das konvektive Mischen ab 50 mm hinter dem Mischerelement beschreiben.

Die durch das Mischerelement induzierten Wirbelstrukturen und Lamellen sind auch hier deutlich in den Konzentrationsfeldern festzustellen. Zu beobachten ist ebenso eine zur  $x$ -Achse in Strömungsrichtung quasi-symmetrische Konzentrationsverteilung. Unweit ober- und unterhalb der Bildmitte bilden sich bis zu ca. 10 mm große, der Strömungsrichtung gegenläufige Wirbel aus, die sich im weiteren Verlauf der Strömung deformieren und aufreißen. Mit Wirbeln oberhalb der Bildmitte passiert das im Bereich  $x = 100 \dots 120$  mm, mit Wirbeln unterhalb der Bildmitte bereits früher, im Bereich  $x = 80 \dots 100$  mm, was die Strömung etwas unsymmetrisch erscheinen lässt, ähnlich wie bei einer Kármánschen Wirbelstraße. Im weiteren Verlauf der Messstrecke verharren die Bereiche lokal erhöhter Konzentration in der Kanalmitte. Die Wiederholung der Strömungsstrukturen wird rein visuell nach 18 Bildern ermittelt. Dann erscheinen die signifikanten Strömungsstrukturen (s. Markierungen) wieder am gleichen Ort, womit bei der Aufnahmefrequenz von 7,5 Hz alle 2,4 s eine ähnliche Strömungsstruktur erwartet werden kann.

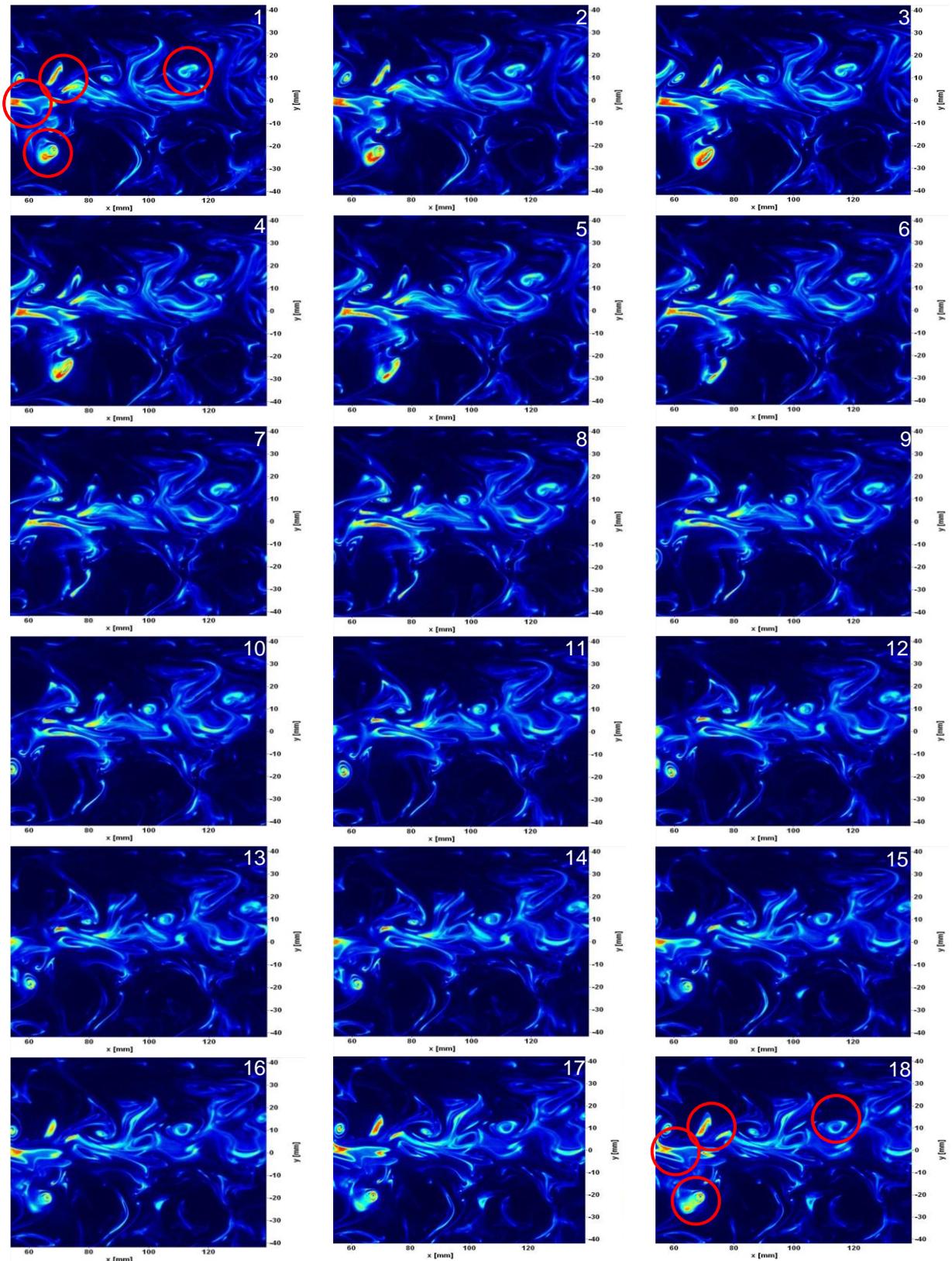
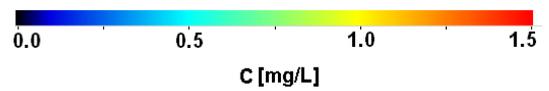


Abbildung 49: Pyridin 2-Konzentrationsfelder als Bilderserie (18 Bilder) 50 mm hinter dem Mischerelement, horizontale Messebene.



Im direkten Vergleich der ausgewählten Bilder dieser Messergebnisse aus Untersuchungen in der horizontalen Ebene (vgl. Abbildung 49) mit denen aus Analysen in der vertikalen Ebene (vgl. Kapitel 7.1.1, Abbildung 42, S. 138) fällt auf, dass die Strömung in der vertikalen Messebene etwas ungemischter erscheint. Die Lamellenstrukturen und kohärenten Wirbel sind größer und dominieren die Strömungsstruktur. Diese Aussage trifft – aufgrund der wiederholt genannten qualitativen Abweichungen der jeweiligen Strömungsstrukturen zueinander – auch bedingt für die Ergebnisse weiterer Messkampagnen der vertikalen Ebene zu (vgl. Kapitel 6.1.1, Abbildung 22, S. 108 und Kapitel 6.2.1, Abbildung 30, S. 121, jeweils linke Spalte). Der Grund für die qualitativ differente Strömungsstruktur ist die Position und Anordnung der V-förmigen Lamellen des Mischerelements und deren entscheidenden Einfluss darauf sowie auch die Verschiebung des Messortes um ca. 50 mm in Strömungsrichtung.

Zwei einzelne Bilder der Messergebnisse der horizontalen und der vertikalen Ebenen sind zum Zwecke des direkten Vergleichs in Abbildung 50 dargestellt. Angemerkt sei wiederholt die 50 mm verschiedene Lokalisierung der Bilder. Außerdem wurden diese Bilder nicht gleichzeitig aufgenommen.

Quelle: Kapitel 7.2 2T-PLIF: Laminare Strömung,  
1 Mischerelement, horizontale Messebene,  
Abbildung 49, S. 151.

Quelle: Kapitel 7.1 2T-PLIF: Laminare Strömung, bis zu 3  
Mischerelemente, vertikale Messebene,  
Abbildung 42, Bild 21, S. 138.

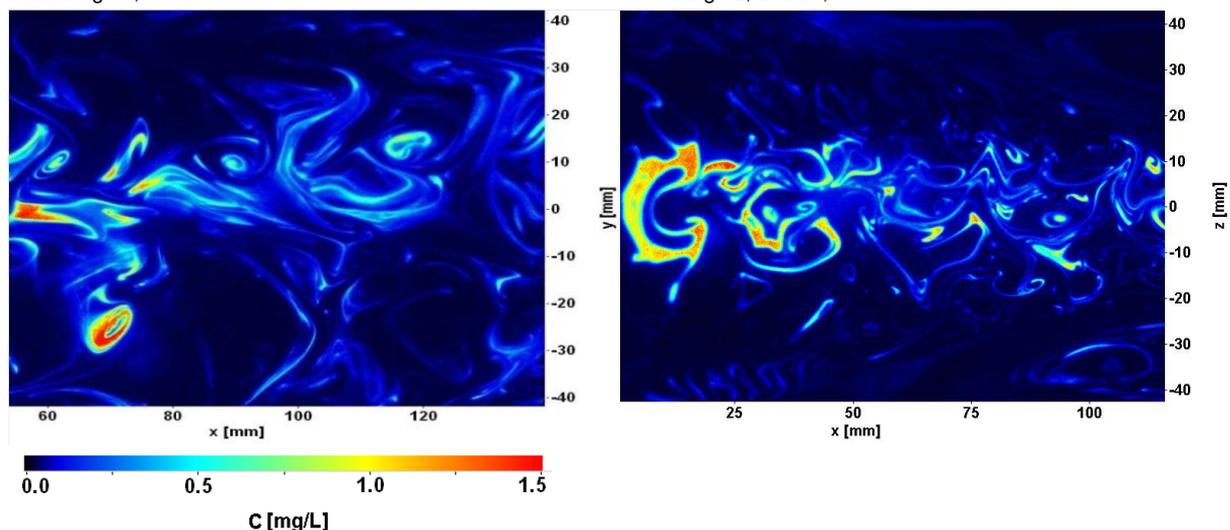


Abbildung 50: Pyridin 2-Konzentrationsfelder hinter dem Mischerelement in horizontaler (links) u. vertikaler (rechts) Messebene.

Es ist nicht davon auszugehen, dass Strukturen, die in der horizontalen Messebene ersichtlich sind, auch in der vertikalen Ebene zu erkennen sind, noch umgekehrt.

Möglich ist, dass die C-förmige Struktur (rechtes Bild) sich in Strömungsrichtung auf eine Breite von ca. 20 mm ausdehnt, anschließend aufreißt, sich daraufhin zueinander gegenläufige Wirbel bilden und dabei diese Struktur auch, zumindest zum Teil, die vertikale Mittelebene verlässt. Ein solcher Teil könnte als die in Strömungsrichtung gegenläufigen und ca. 10 mm großen Wirbel (linkes Bild) ausgelegt werden. Im weiteren Verlauf der Strömung deformieren sich diese und reißen weiter auf. In beiden Bildern nimmt die Konzentration in den Strukturen offensichtlich weiter ab und Bereiche mit erhöhter Konzentration verharren im weiteren Verlauf der Messstrecke in der Kanalmitte.

Diese genannten Effekte können allerdings auch unabhängig voneinander und zufällig auftreten.

Es ist durchaus wichtig, die dreidimensionalen Effekte der Strömungsstruktur zu beobachten, um sie qualitativ zu analysieren. Allerdings legt dieser Unterschied in den Strömungsstrukturen nahe, dass die im Rahmen dieser Arbeit für differente Fälle mehrfach untersuchte vertikale Ebene – in Verbindung mit der gewählten Einbaulage des (ersten) Mischerelements – den Mischvorgang der beiden Ströme besser als die horizontale Ebene widerspiegelt und daher als geeigneter für die Qualifizierung hinsichtlich Homogenität verwendet werden kann.

Die in Abbildung 51 dargestellten Bilder veranschaulichen exemplarisch das Mischen an verschiedenen Orten hinter dem Mischerelement. Aufgezeigt werden neben den Pyridin 2-Konzentrationsfeldern auch die pH-Wert-Felder.

Die Strömungsstrukturen des Makromischens am ersten Messort 50 mm hinter dem Mischerelement wurden bereits zuvor beschrieben.

Selbige Verteilungsstrukturen sind in den pH-Wert-Feldern zu erkennen. Die pH-Werte der Wirbel- und Lamellenstrukturen liegen im Bereich pH 6...pH 6,5. In der Fortsetzung deformieren sich die Strukturen weiter, reißen weiter auf, was zu lokal geringeren Konzentrationen in Strömungsrichtung führt und bewirken fast über die komplette Breite des Kanals verteilte Pyridin 2-Konzentrationsbereiche der Größenordnung 1 mg/l. Das pH-Wert-Feld zeigt in diesen Strukturen weiterhin vereinzelte kleine Bereiche mit pH-Werten um pH 6 und ansonsten ungefähr pH 6,5...pH 7.

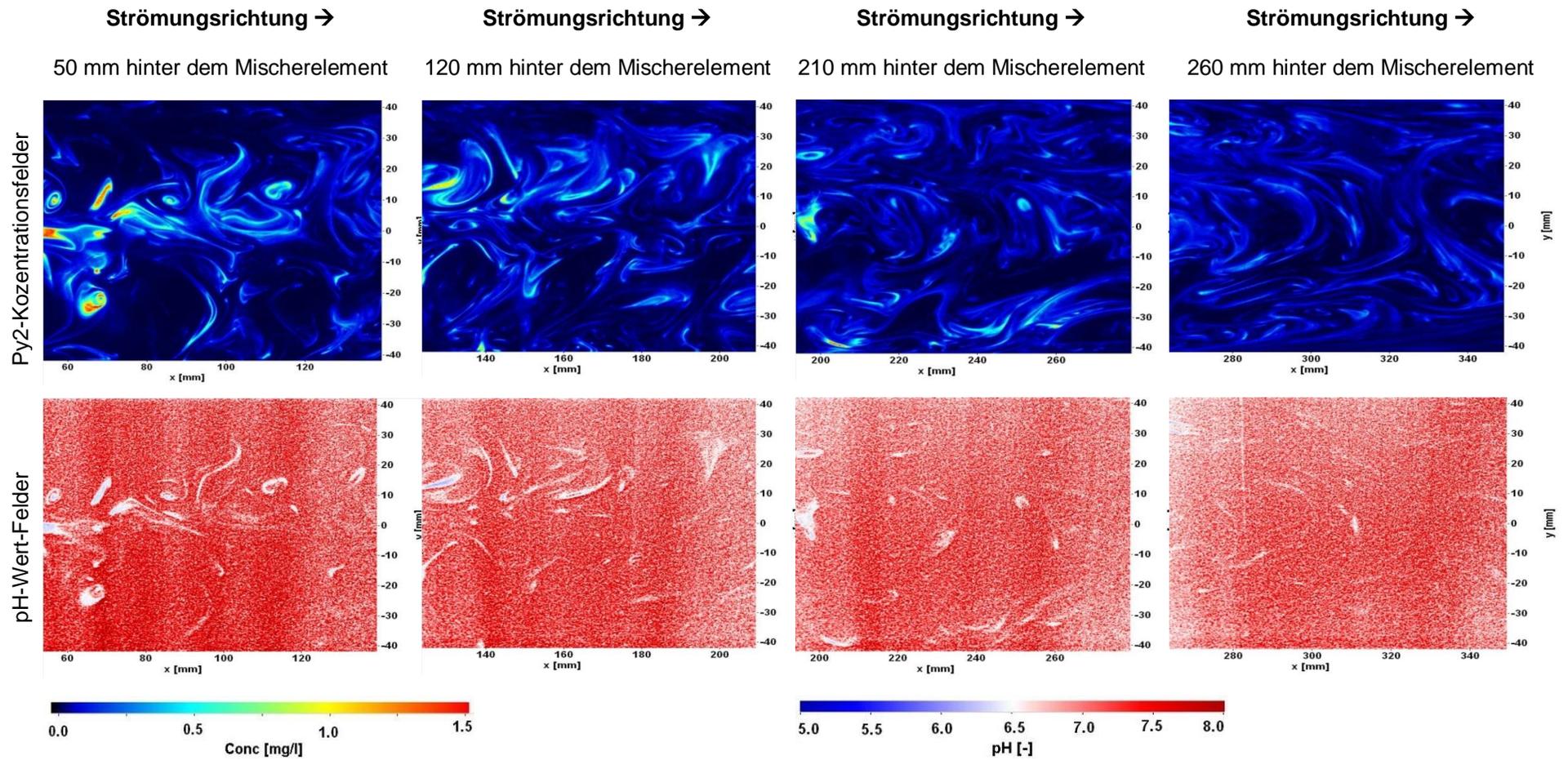


Abbildung 51: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder (oben) u. pH-Wert-Felder (unten) 50 mm (links), 120 mm (Mitte links), 210 mm (Mitte rechts) u. 260 mm (rechts) hinter dem Mischerelement, horizontale Messebene.

Mit zunehmendem Strömungsweg verkleinern sich die Strukturen weiter und die Pyridin 2-Konzentration verringert sich, mit Ausnahme kleiner vermehrt als Wirbel auftretender Strukturen auf Konzentrationen von maximal 0,5 mg/l. Relativ gleichmäßig verteilte Bereiche mit erkennbaren kleinen Wirbelstrukturen sind zu beobachten. Das pH-Wert-Feld zeigt in den kleinen Strukturen noch ca. pH 6,5...pH 7. Die komplette Breite des Kanals enthält nun verteilte kleinteilige Strukturen.

Diese Strukturen sind im weiteren Strömungsverlauf nur noch als Schlieren bzw. vereinzelte punktförmige Bereiche von maximal 0,3 mg/l ersichtlich und lösen sich immer weiter auf, was mit der weiteren Verringerung des Pyridin 2-Konzentrationsfeldes und der Angleichung des pH-Wert-Feldes an den Hauptstrom einhergeht.

Die Qualität der pH-Wert Konzentrationsfelder kann allerdings nur als hinreichend beurteilt werden. Ersichtlich sind Rauschen sowie Intensitätsunterschiede im Bild, die auf Inhomogenitäten im Laserlichtschnitt und/oder im durchleuchteten Kanalwandmaterial zurückgeführt werden können.

Als Grund werden hier störende Ecken und Kanten des Mischerelements und/oder Kratzer am Kanalwandmaterial angenommen. Der bei den vorherigen Messkampagnen in der vertikalen Ebene von oben durchleuchtete Kanaldeckel wurde aufgrund Verschleiß, z. B. durch Reinigung entstandene Kratzer, im Rahmen der durchgeführten Messungen mehrfach ersetzt und weist zumeist nur wenig mechanische Beeinträchtigungen und somit gute Transmissionseigenschaften auf. Die Kanalwand hingegen wurde nicht mehrfach ersetzt und unterliegt dem normalen Verschleiß durch Versuchsbetrieb und Reinigung, wodurch z. B. Kratzer o. ä. Beschädigungen, welche Reflexion, Brechung und Beugung des Laserlichts und die Transmission des Laserlichts durch den Werkstoff beeinflussen, in höherem Maße vorhanden sein können.

Die Strömungsstrukturen auf den pH-Wert-Feldern sind dennoch gut zu erkennen, allerdings haben die Inhomogenitäten Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse der weiteren Auswertung.

Aufgrund der Qualität der pH-Wert-Felder wird an dieser Stelle auf die Berechnung des Deviationsgrades sowie der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion verzichtet.

Ausgewertet werden die Ergebnisse ca. 50 mm hinter dem Mischerelement mittels einer Fast-Fourier-Transformation (FFT), um die ermittelten Konzentrationsfelder bzgl. signifikanter Strömungsstrukturen zu untersuchen, und hinsichtlich der Segrega-

tionsindizes sowie zusätzlich der durchschnittlichen Mittelwerte der Konzentration über den Strömungsweg.

### 7.2.2 Segregationsindex

Aus den nachfolgenden Abbildungen wird ersichtlich, dass das Profil der Segregationsindizes mit dem Strömungsweg abnimmt. Die Abnahmerate des Segregationsindex des Makromischen ist dabei etwas stärker ausgeprägt als die des Makro- und Mikromischen. Der Grenzwert von 5 % Segregation wird für das Makromischen (Abbildung 52, oben, schwarze Linie) bei ca.  $x = 80$  mm nach dem Mischerelement unterschritten und für das Makro- und Mikromischen (Abbildung 52, unten, schwarze Linie) bereits bei  $x = 50$  mm erreicht.

Der Mittelwert des Segregationsindex über den Strömungsweg beträgt für das Makromischen 0,034 bei  $x = 50$  mm, bei  $x = 120$  mm 0,017 und bei  $x = 210$  mm 0,010. Dann fällt der Wert auf 0,007. Für das Makro- und Mikromischen verringert sich dieser Mittelwert von 0,022 über 0,020 und 0,019 auf 0,017 bei 260 mm.

Ergänzend zu den Segregationsindizes (schwarze Linie) werden die durchschnittlichen Mittelwerte der Konzentration über dem Strömungsweg (rote gestrichelte Linie) berechnet und dargestellt. Dem qualitativen Verlauf der Kurve des Segregationsindex entsprechend, ändern sich diese Konzentrationen von Pyridin 2 und  $H^+$ -Ionen entlang der Strömungsrichtung. Der Verlauf zeigt auf, dass der Transport von Pyridin 2 bzw. der  $H^+$ -Ionen auch dreidimensional, d. h. senkrecht zur horizontalen Messebene erfolgt (vgl. Lehwald et al. [88]).

Der Vergleich des Segregationsindex der Messergebnisse der horizontalen mit denen der vertikalen Ebene (Kapitel 7.1.4, Abbildung 46, S. 145) zeigt, dass im vertikalen Untersuchungsfall für das Makromischen die 5 %ige Segregation dauerhaft bei ca.  $x = 75$  mm hinter dem Mischerelement und somit ähnlich wie im horizontalen Fall unterschritten wird. Das legt nahe, dass selbst bei Verwendung nur eines Mischerelements bereits eine gute räumliche Homogenisierung erfolgen kann.

Für das Makro- und Mikromischen kann diese Aussage nicht sicher getroffen werden. Der Grenzwert im horizontalen Untersuchungsfall wird zwar bereits bei ca. 50 mm hinter dem Mischerelement erreicht, allerdings für den vertikalen Fall auch nach

320 mm hinter dem Mischerelement nicht unterschritten. Der Grund dafür kann in der Limitierung des Messsystems durch den bereits erwähnten Einfluss der Reflexion (vgl. Kapitel 7.1.1) aufgrund des gegenüber angeordneten Kameraobjektivs bzw. Filters sowie der begrenzten Messgenauigkeit liegen.

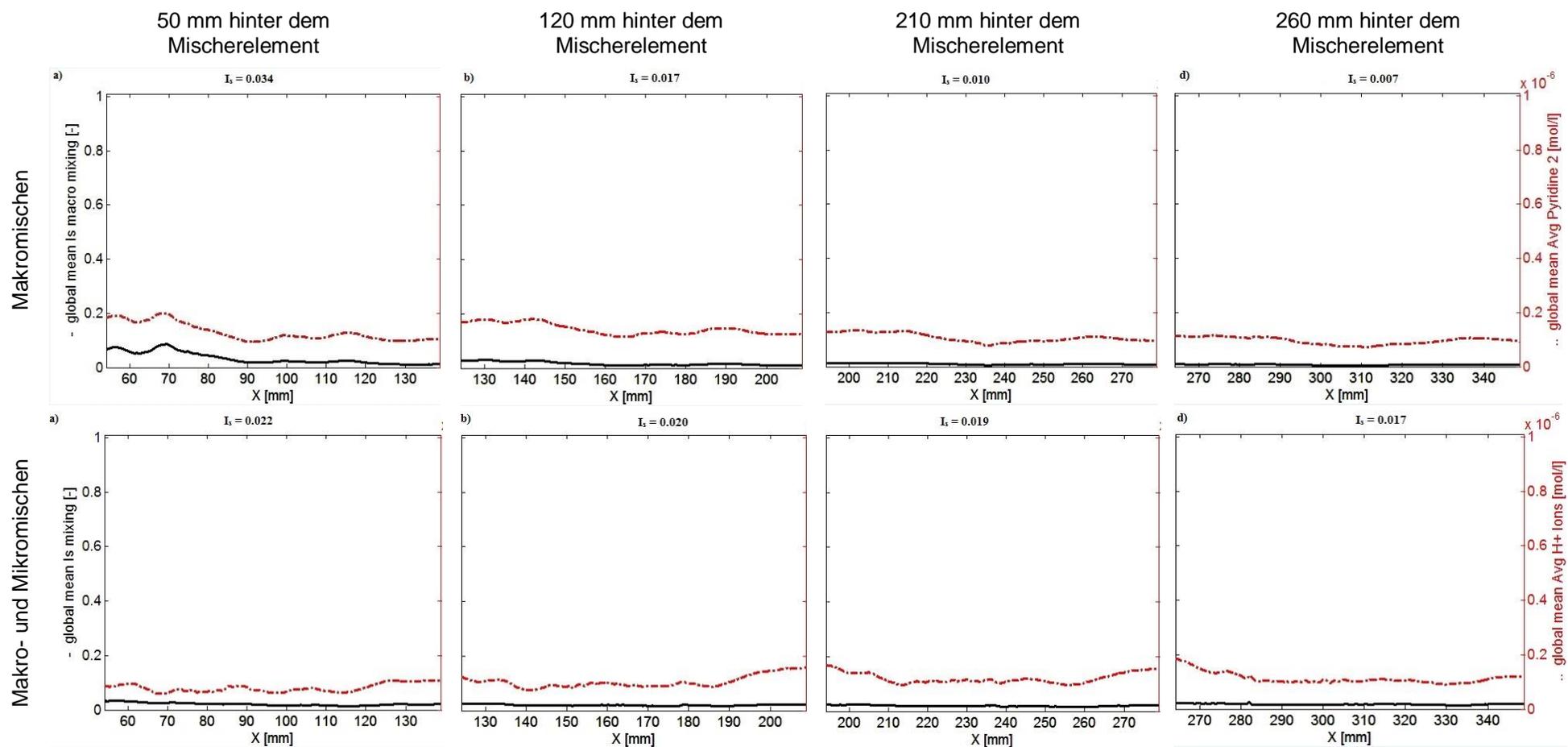


Abbildung 52: Segregationsindex (schwarze Linie) u. durchschnittlicher Mittelwert der Konzentration (rote gestrichelte Linie) von Makromischen (oben) sowie Makro- u. Mikromischen (unten) 50 mm (links), 120 mm (Mitte links), 210 mm (Mitte rechts) u. 260 mm (rechts) hinter dem Mischerelement, horizontale Messebene.

### 7.2.3 Charakteristische Frequenz

Mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT) wurde die Analyse der Strömungsstrukturen durchgeführt. Die Abbildung 53 zeigt die normalisierten Powerspektren über die Frequenz für die Pyridin 2-Konzentrationsfelder und für die pH-Wert-Felder.

In dem hiesigen Fall liegt die ermittelte charakteristische Frequenz der Strömungsstrukturen jeweils bei 0,35 Hz. Das entspricht bei der Aufnahmezeit von 7,5 Hz der Wiederholrate der Strömungsstrukturen alle 21...22 Bilder, bestätigt allerdings nicht exakt die in Kapitel 7.2.1 visuell ermittelte Wiederholung dieser Strukturen alle 18 Bilder. Ein Grund kann darin liegen, dass in diesem Fall kleine oder andere Strömungsstrukturen weitgehend dominieren, die visuell nicht einfach zu ermitteln sind, und diese mittels der FFT ausgewertet werden.

Die Spektren zeigen, dass die Frequenzen der Konzentrations- und pH-Wert-Felder sowie der Strömungsstrukturen qualitativ gleich sind. Der Kurvenverlauf der pH-Wert-Felder spiegelt zudem das o. g. Rauschen bzw. die Intensitätsunterschiede bei diesen Bildern wider.

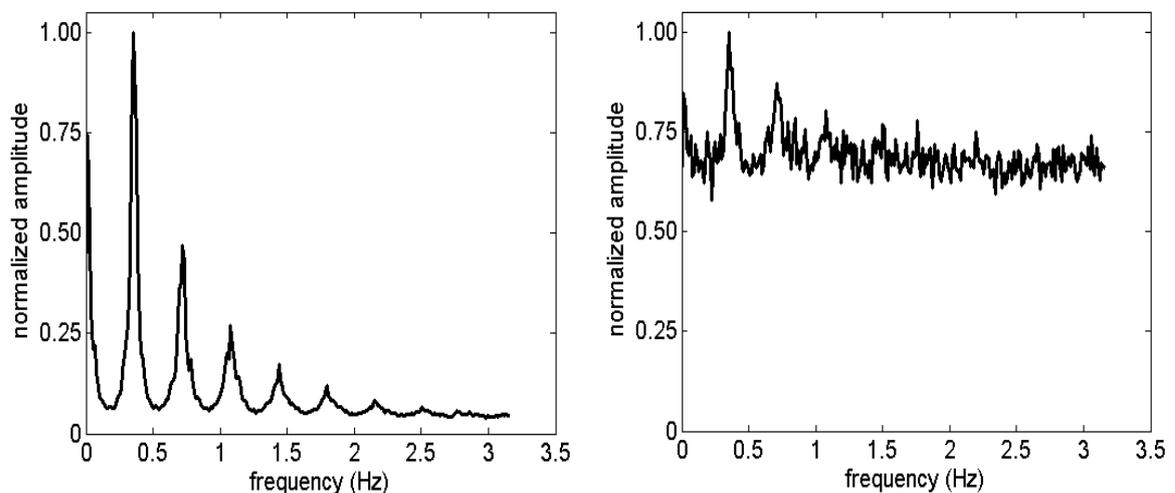


Abbildung 53: Normalisierte Amplitude des Frequenzspektrums der Pyridin 2-Konzentrationsfelder (links) u. der pH-Wert-Felder (rechts), horizontale Messebene.

Geschlussfolgert werden kann, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode ebenfalls für die Untersuchung der horizontalen Messebene geeignet ist. Beachtet werden müssen auch hier Anforderungen hinsichtlich der Messgenauigkeit (vgl. Kapitel 5 Messunsicherheit). Neben der Anordnung der verwendeten Hardware betrifft das den Zustand durchstrahlter Anlagenteile, um Reflexion u. ä. und damit

Inhomogenitäten, verbundenen mit Rauschen und Intensitätsunterschieden, zu minimieren.

### **7.3 2T-PLIF: Laminare und turbulente Strömung, kein Mischerelement, vertikale Messebene**

In der Industrie haben Vermischungstechnologien mit hohem Homogenisierungsgrad und geringem Kostenaufwand generell eine hohe Bedeutung, so auch für Stoffe mit geringen Viskositäten, die zumeist im turbulenten Strömungsbereich vermischt werden. Benötigt werden Systemlösungen mit geringem Bauaufwand und niedrigem Energieeinsatz.

In der Getränkeindustrie werden oft keine zusätzlichen Apparaturen zum Mischen eingesetzt. Beispielsweise in der Bierherstellung kommen immer häufiger Mischer zur Anwendung, welche mit alleiniger Strahlzuführung die nötige Homogenisierung und Vermischungszeiten erreichen. Diese Art des Mischens hat unter gewissen Bedingungen bzgl. der Mischzeit und des spezifischen Energieverbrauchs eine günstigere Wirkung beim Homogenisieren löslicher Flüssigkeiten als etwa Propellerrührer [134].

Zum Mischen niederviskoser Flüssigkeiten und von Gasen werden Wirbelablösungen und Turbulenzen ausgenutzt. Die Wirbelablösungen bzw. Turbulenzballen werden im Wesentlichen von der zugeführten kinetischen Energie bestimmt und hängen somit von der Reynolds-Zahl ab. Durch Sekundärwirbel, erzeugt durch freie Strahl-turbulenz, wird die Mischung intensiviert. Im weitesten Sinne ist somit das turbulent durchströmte Rohr, bzw. Kanal, der einfachste (statische) Mischer [1].

Um die entwickelte Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen auch für diesen realtypischen Anwendungsfall Strahlmischen zu testen, werden innerhalb dieser Messkampagne Untersuchungen mithilfe einer Strahlzuführung unter turbulenten Bedingungen durchgeführt. Dafür werden die Mischerelemente entfernt und der Additivstrom wird in dem Hauptstrom injiziert.

Erforderlich sind dafür zum einen tatsächliche turbulente Strömungsbedingungen, d. h. kein Übergangsbereich, zum anderen müssen die Speichervolumina des

Vorratsbehälters mit ca. 2,1 m<sup>3</sup> und des Druckbehälters mit ca. 15 l beachtet werden und auch hinreichend für die Dauer der experimentellen Untersuchungen einer Messkampagne sein.

Festgelegt wird für turbulente Strömungsbedingungen eine Reynolds-Zahl von  $Re = 4000$ , was bezogen auf die vorhergehenden Untersuchungen zu differenten Strömungsbedingungen führt.

Nach Gleichung 2-2 (vgl. Kapitel 2.1.2, S. 8) errechnet sich für  $Re = 4000$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit zu 44 mm/s und daraus der Volumenstrom zu 1317 l/h respektive 21,9 l/min, womit bezogen auf das Volumen des Vorratsbehälters von ca. 2,1 m<sup>3</sup> eine theoretische Versuchszeit von ca. 95 Minuten gewährleistet ist.

Außerdem muss der in der Kanalmitte zugegebene Additivstrom mit der gleichen Geschwindigkeit in die Versuchsstrecke strömen, mit welcher der Hauptstrom in der Kanalmitte fließt, um eine Vermischung aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten zu vermeiden. Das ist hier zwingend, insbesondere mangels Kanaleinbauten in Form von Mischer-elementen, erforderlich.

Das Geschwindigkeitsprofil für die turbulente Rohrströmung,  $u(r)$ , wird allgemein durch die folgende Gleichung näherungsweise beschrieben [132].

$$u(r) = u_{\max} \left[ 1 - \left( \frac{r}{b/2} \right)^o \right] \quad 7-1$$

Dabei steht  $b$  für die Breite des Versuchskanals,  $r$  für die radiale Ortcoordinate und  $o$  für einen von der Reynolds-Zahl abhängigen Beiwert, der für die Größenordnung  $Re \approx 10^3$  mit  $o \approx 1/6$  angenommen werden kann. Den Zusammenhang zwischen der im Strömungszentrum vorherrschenden maximalen Strömungsgeschwindigkeit  $u_{\max}$  und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $u$  gibt Gleichung 7-2 [132] wider.

$$u = \frac{2}{(o+1) \cdot (o+2)} u_{\max} \quad 7-2$$

Danach errechnet sich die maximale Strömungsgeschwindigkeit im turbulenten Fall ( $Re = 4000$ ), somit die notwendige Geschwindigkeit des Additivstroms, zu 56 mm/s

und der Volumenstrom des Additivstroms zu 34 l/h, womit aufgrund des Fassungsvermögens des Druckbehälters von ca. 15 l für den Additivstrom eine limitierte Untersuchungszeit von theoretisch ca. 26 Minuten zur Verfügung steht.

Die Grenzen des Versuchsstandes hinsichtlich der Verwendung maximaler Reynoldszahlen werden somit v. a. durch die möglichen Speichervolumina des Haupt- und Additivstroms gesetzt.

Zusätzlich zu den turbulenten Strömungsbedingungen erfolgen zu Vergleichszwecken Messungen bei laminarer Strömung ( $Re = 562$ ), d. h. bei einem Volumenstrom von 185 l/h.

Die Messtechnik ist entsprechend der Darstellung unter Kapitel 4.1 angeordnet. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse bzgl. der Reflexion durch das gegenüber angeordnete Kameraobjektiv bzw. den Filter, verbunden mit einer lokalen Intensitätsanhebung, werden die zwei PLIF-Kameras nicht mehr flächennormal zur Messebene und gegenüberliegend angebracht.

Die Anordnung der Kameras entspricht prinzipiell der, wie bei den durchgeführten simultanen 2T-PLIF- und PIV-Messungen verwendet (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 10, S. 59), mit dem Unterschied, dass keine PIV-Kamera zum Einsatz kommt. Die Tracerzugabe erfolgt dementsprechend für die 2T-PLIF-Messungen auch ohne PIV-Tracer (vgl. Kapitel 6.1).

Der Unterschied bei der Durchführung der Messungen ist, dass kein Mischerelement verwendet wird, sondern ausschließlich der Leerkanal.

Die Aufnahme, Auswertung und Bearbeitung der Bilder erfolgt wie unter den Kapiteln 4.5 Kalibrierung, 4.6 Versuchsdurchführung und 4.7 Bildauswertung beschrieben.

Über eine Messstrecke von 300 mm erfolgen die Messungen in der vertikalen Mittelebene ( $x$ - $z$ -Ebene) bei  $x = 0$  mm, direkt hinter dem Injektorauslass sowie zusätzlich 100 mm und 200 mm dahinter. Zu beachten ist ferner, dass die Aufnahmen an den unterschiedlichen Messorten sequentiell erfolgten.

### 7.3.1 Konzentrations- und pH-Wert-Felder

Die nachfolgenden Bilder in Abbildung 54 zeigen beispielhaft Messergebnisse des turbulenten Strahlmischens bei  $Re = 4000$  sowie den Freistrahler bei  $Re = 562$  [133].

Unter turbulenten Bedingungen findet über die Kontaktflächen und über die Impulsbewegung entstehender Wirbel Vermischung statt. Diese erfolgt nur über die Erhöhung der Oberfläche zwischen den beiden zu mischenden Fluiden bzw. der Kontaktfläche der Reaktanten.

Zu Beginn tritt der Strahl als Ganzes aus dem Injektor. Nach ungefähr 20 mm treten erste Deformationen des Strahls auf. Nach circa 50 mm wird dieser immer weiter aufgerissen, was die Kontaktflächen mit dem Hauptstrom weiter erhöht. Von dort bewegen sich einzelne Wirbelpakete entlang der Versuchsstrecke. Die Strömung weist am Ende der Messstrecke Bereiche mit Konzentrationen von ca.  $c_{Py2} = 1 \text{ mg/l}$  auf. Der Additivstrom ist somit bereits kurz hinter dem Injektorauslass als Wirbelströmung anzusehen. Nach dem ersten Auftreten verteilen sich diese wirbelnden Strömungsbereiche in Strömungsrichtung über den kompletten Additivstrom. Der Wirbelbereich wird als der turbulente Bereich des Additivstroms bezeichnet [135].

Eine Wiederholungsfrequenz der Strömung ist im turbulenten Fall nicht zu erwarten, da sie zufälligen Schwankungen unterliegt. Dadurch verhält sich die turbulente Strömung bzgl. der Ausdehnung in axialer Richtung unsymmetrisch, die Wirbel nehmen zu und am Ende der Messstrecke nimmt der sichtbare Strahl eine etwa viermal so große Breite ein als nach dem Auslass aus dem Injektor, was auf den Beginn einer guten Durchmischung hindeutet.

Bzgl. des Strömungsverlaufs verhält sich das pH-Wert-Feld wie zu erwarten vergleichbar mit dem Konzentrationsfeld des Pyridin 2. Nach dem Auslass aus dem Injektor in den Kanal bleibt der laminare Charakter der Strömung bis ca.  $x = 20 \text{ mm}$  bestehen und der pH-Wert steigt auf den ersten 100 mm von in etwa pH 6,0 auf pH 6,5. Das zeigt, dass die Reaktion bereits nach dem Auslass aus dem Injektor an den Strahlrändern schnell abläuft, sodass am Ende der Messstrecke nur noch wenige Strömungsbereiche mit ca. pH 6,5 bzw. Einschlüssen  $< \text{pH } 6,5$  in der Mitte des Kanals vertreten sind.

Da die Messungen nur in der vertikalen Ebene durchgeführt wurden, kann über die Strömungsform in der horizontalen Ebene keine Aussage getroffen werden. Aufgrund der genannten zufälligen Schwankungen bei turbulenter Strömung ist auch in der horizontalen Ebene ein unsymmetrisches Ausdehnungsverhalten zu erwarten.

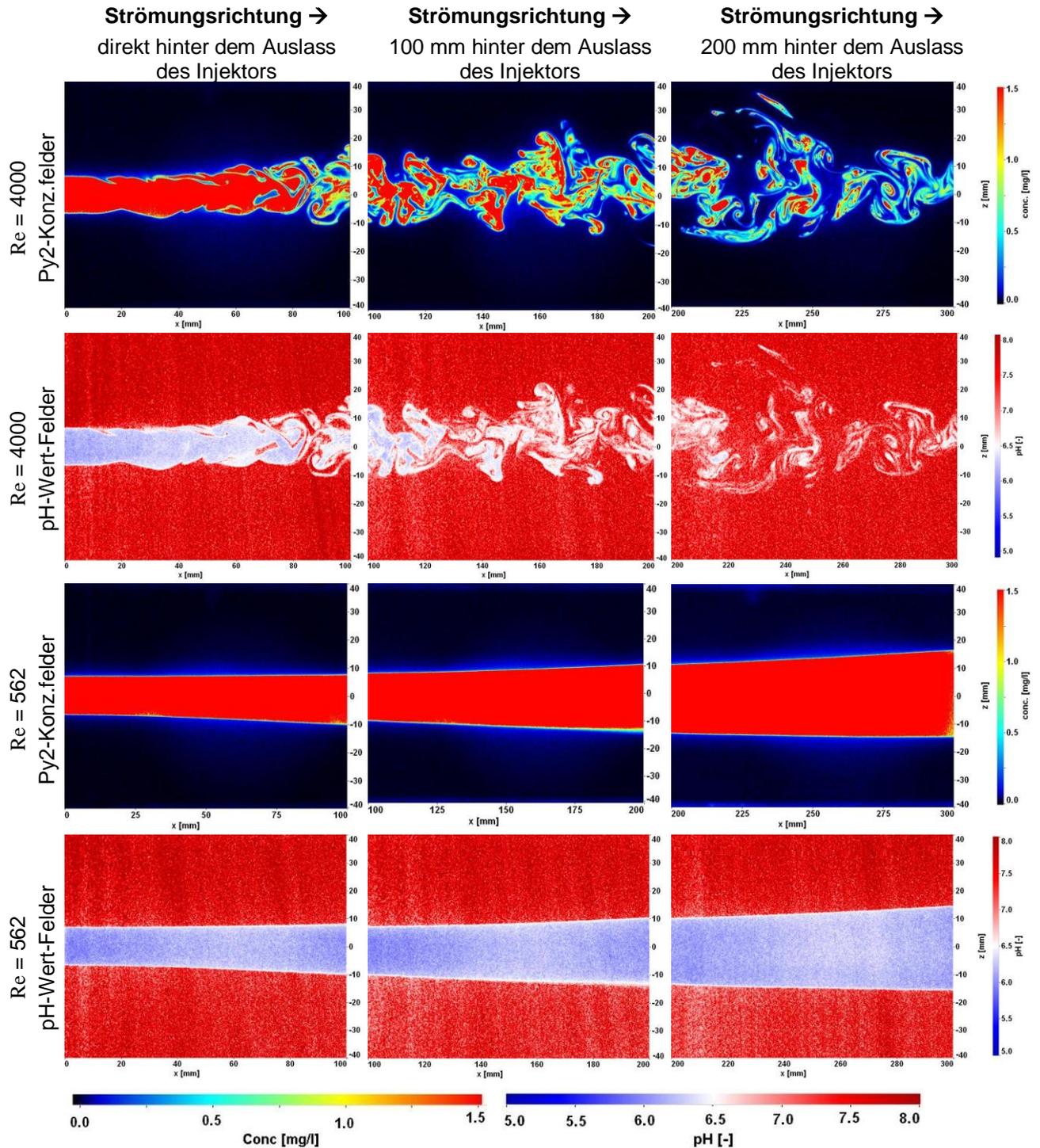


Abbildung 54: Simultan ermittelte Pyridin 2-Konzentrationsfelder u. pH-Wert-Felder des turbulenten Strahlmischens (oben) sowie des laminaren Freistrahls (unten) direkt hinter (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) dem Auslass des Injektors.

Im laminaren Fall ( $Re = 562$ ) fließt der Strahl in axialer Richtung und breitet sich symmetrisch vertikal aus. Dabei vergrößert der Strahl seine Ausdehnung, er verbreitert sich von ungefähr 13 mm auf 30 mm am Ende der Messstrecke und es zeigt sich immer noch ein sehr heterogenes Gemisch. Geringfügige Wechselwirkungen sind an der Grenze zwischen Haupt- und Additivstrom zu erkennen. In diesem Bereich des Strahls tritt der Additivstrom mit dem Hauptstrom in Wechselwirkung und vermischt sich mit diesem. Konzentrationsminderungen durch Diffusion sind zu erkennen. Da die beiden Strömungen gleiche Geschwindigkeiten besitzen, wird der Additivstrom weder abgebremst noch beschleunigt, was die marginale Wechselwirkung begründet. Der austretende Strahl behält damit seinen laminaren Charakter und wird über die komplette Messstrecke nicht turbulent [136]. Die Konzentration scheint trotz der Strahlausdehnung und damit der Bereitstellung von Austauschfläche für den Mischprozess konstant im Bereich der Maximalkonzentration zu verharren. Aufgrund der kleinen Reynolds-Zahl und dem mit der geringen Dynamik verbundenen langsamen Ansteigen der Austauschfläche, kann von einem sehr langsamen Absinken der Pyridin 2-Konzentration ausgegangen werden.

Auch im laminaren Fall besitzt das pH-Wert-Feld die gleiche Strömungsstruktur wie das Konzentrationsfeld des Pyridin 2. Die symmetrische Strahlerweiterung in Strömungsrichtung wird in gleichem Maße deutlich. In den Randbereichen des Strahls kann der Additivstrom mit dem Hauptstrom reagieren und der pH-Wert liegt im Bereich pH 6,5. Ein mit dem Strömungsweg weiter fortgeschrittenes Abreagieren kann nur wenig beobachtet werden.

Die z. T. ersichtlichen Inhomogenitäten in den pH-Wert-Feldern können z. B. auf Kratzer im Kanaldeckel zurückgeführt werden. Die Struktur der Strömung ist allerdings gut zu erkennen.

Unter laminaren Bedingungen kann auch in der horizontalen Messebene von einem symmetrischen Ausbreiten der Strömungsform ausgegangen werden, da sowohl die Kanalgeometrie als auch der Auslassquerschnitt des Injektors quadratisch sind.

Leider konnten keine weiteren detaillierten Auswertungen dieser Messdaten durchgeführt werden, da diese vor der Erstellung einer Sicherheitskopie bei einem Einbruch entwendet wurden und nicht länger zur Verfügung standen. Eine Wiederholung der

durchgeführten experimentellen Untersuchungen war ausgeschlossen, weil der Versuchsstand dafür nicht länger zur Verfügung stand.

Die nachfolgende Auswertung resultiert aus einem begrenzten Datenumfang. Für die turbulenten Untersuchungen konnte der Deviationsgrad nur noch basierend auf 100 Messbildern berechnet werden. Diese Anzahl ist für eine sinnvolle statistische Auswertung zu klein.

Eine Auswertung und Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion sowie der Segregationskoeffizienten ergab aufgrund der geringen Anzahl von noch vorhandenen Einzelbildern keine sinnhaften Ergebnisse und wird nicht aufgezeigt.

Für den laminaren Fall steht leider sogar nur noch ein Bild pro Messabschnitt zur Verfügung. Eine weitere Auswertung und Berechnung des Deviationsgrades, der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion sowie der Segregationsindizes ist dafür somit unmöglich.

Im turbulenten sowie im laminaren Strömungsfall steht aufgrund des Strahls Austauschfläche zwischen den Strömungen zur Verfügung. Daher ist davon auszugehen, dass sich der Segregationsindex (laminare Strömung) bzw. -koeffizient (turbulente Strömung) für das Mischen mit zunehmendem Strömungsweg verringert.

### **7.3.2 Deviationsgrad**

Den Fortschritt des Mikromischens zeigt der Deviationsgrad  $\Delta$  auf (vgl. Kapitel 4.7.2). Unter turbulenten Bedingungen stellt der abnehmende  $\Delta$ -Wert im ersten und im zweiten Messabschnitt eine kontinuierlich ablaufende Reaktion dar (s. Abbildung 55).

Schon direkt nach dem Auslass bei  $x = 0$  mm wird ersichtlich, dass in den Bereichen der Strahloberfläche  $\Delta = 0$  vorliegt. In den Strahlrändern findet damit unmittelbar bei Kontakt mit dem Hauptstrom Mikromischen statt. Im Strahlinneren sind ab ca.  $x = 50$  mm mehrheitlich Bereiche mit  $\Delta = 0,1 \dots 0,4$  ersichtlich, sowie z. B. bei  $x = 70$  mm vereinzelte Gebiete mit  $\Delta = 0,5 \dots 0,6$ .

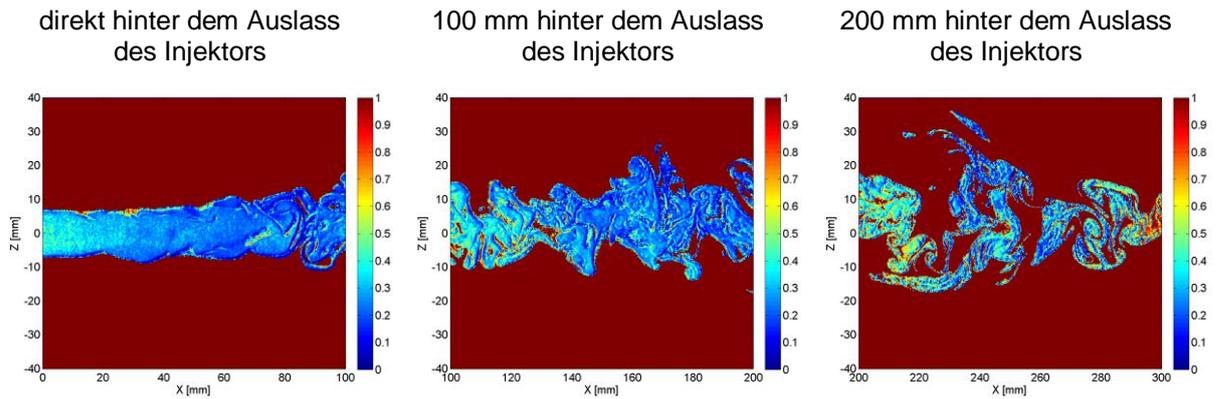


Abbildung 55: Deviationsgrad  $\Delta$  des turbulenten Strahlmischens direkt hinter (links), 100 mm (Mitte) u. 200 mm (rechts) dem Auslass des Injektors.

Im direkten Vergleich der pH-Wert-Felder (vgl. Kapitel 7.3.1, Abbildung 54, zweite Zeile von oben, S. 164), die Makro- und Mikromischen charakterisieren, mit den Bildern des Deviationsgrades (Abbildung 55), als Maß für das Mikromischen, zeigt sich ein schnelleres Abfließen des Mikromischens. Unter Turbulenz weist der Additivstrom beim Einlaufen in die Messstrecke qualitativ betrachtet eine deutlich fortgeschrittenere Mikromischung in allen Bereichen des Strahls auf. Der turbulente Strahl stellt nach dem Aufreißen mehr Reaktionsfläche und damit innere Kontaktflächen in der Strömung für die chemische Reaktion zur Verfügung. Die Resultate sind eine immer weiter vorangetriebene, chemische Reaktion und eine immer weiter zunehmende Anzahl an Strömungsbereichen mit vollständiger Vermischung.

Geschlussfolgert werden kann, dass die prinzipielle Anwendbarkeit der entwickelten Methode zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen auch für Strahlmischen sowie unter turbulenten Bedingungen gegeben ist.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Eine neuartige Methode zur simultanen aber separaten quantitativen Ermittlung von Makromischen und Mikromischen in einem Flüssig/Flüssig-System mit einer Neutralisationsreaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit zur experimentellen Charakterisierung von Mischvorgängen für großskalige Anlagengrößen entwickelt.

Anhand laminarer Mischvorgänge durch einen Mischapparat analog einem statischen Mischer vom Typ SMX sowie auch unter turbulenten Bedingungen wurde diese Methode erfolgreich erprobt. Außerdem wurde gezeigt, dass auch die Möglichkeit besteht, das instantane Geschwindigkeitsfeld simultan dazu zu ermitteln. Das Ziel der Arbeit wurde damit erreicht.

Die Methode wird für das Homogenisieren von zwei ineinander löslichen Flüssigkeiten im pH-Arbeitsbereich  $5 \leq \text{pH} \leq 8$  angewendet und ist prinzipiell für die Untersuchung und Charakterisierung realtypischer Konfigurationen geeignet.

Das Makromischen und das Mikromischen werden dabei simultan, zeitlich und örtlich hoch aufgelöst sowie nicht-invasiv visualisiert und quantifiziert. Die Differenzierung und Quantifizierung des Mikromischens erfolgt dann indirekt rechnerisch.

Neu an der Methode ist die Kombination des häufig für experimentelle Untersuchungen verwendeten Tracers Uranin mit Pyridin 2 und die Verwendung dieses Farbstoff-Systems mittels 2T-PLIF zur Visualisierung und Quantifizierung von Makro- und Mikromischen.

Diese Tracer sind ökonomisch moderat und zudem ökologisch relativ unbedenklich sowie mit Wasser mischbar. Daher kann diese Messmethode – im Unterschied zu den meisten in der Literatur gefunden Reaktionssystemen – relativ einfach zur Charakterisierung von Mischvorgängen für größere Anlagen eingesetzt werden.

Für die Charakterisierung der Mischvorgänge werden die zwei Fluoreszenzfarbstoffe mittels 2T-PLIF gleichzeitig durch nur einen Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt und gleichzeitig mit Hilfe von zwei intensivierten CCD-Kameras erfasst.

Der Tracer Pyridin 2 ist inert und unabhängig vom lokalen pH-Wert und seine Intensität der Fluoreszenzemission kann direkt verwendet werden, um das Mischen auf großen Skalen (Makromischung) zu quantifizieren.

Die Intensität der Fluoreszenzemission des reaktiven Tracers Uranin ist direkt an den lokalen pH-Wert gebunden. Dieses Signal dient somit zur Quantifizierung des pH-Wertes, welcher wiederum die Konversionsrate der verwendeten Säure-Base-Reaktion charakterisiert. Diese sehr schnelle Reaktion (Mikromischen) wird durch das Makromischen „limitiert“, weil das Makromischen mit der Bereitstellung von Reaktionsmöglichkeit und -fläche als Grundlage für das Mikromischen benötigt wird. Daher wird die Fluoreszenzemission des Uranins schließlich zum Detektieren von Makromischen mit Mikromischen zusammen verwendet. Über die normalisierten Konzentrationen wird aus den beiden Signalen dann der „Unterschied“ in Form des Deviationsgrades  $\Delta$  als Indikator für das Mikromischen selbst bestimmt, der dann das lokale Fortschreiten des Mikromischens widerspiegelt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die prinzipielle Anwendbarkeit der entwickelten Methode durch die Ermittlung von Konzentrations- und pH-Wert-Feldern v. a. in der vertikalen Mittelebene nachgewiesen.

Durch die Kombination der 2T-PLIF- mit simultanen PIV-Messungen wird eine eindeutigere Beschreibung des Mischens über die zusätzliche Auswertung der Geschwindigkeitsfelder möglich.

Zur weiteren Charakterisierung des Mischvorganges werden Segregationsindex und damit verbundene Größen der Mischgüte, wie die Mischlänge, sowie der Zusammenhang der strömungsinduzierten charakteristischen Frequenz mittels FFT und auch POD-Analyse ermittelt.

Zudem wurden unterschiedliche Anwendungsfälle untersucht: laminare Strömungen durch in Reihe geschaltete und jeweils um 90° gedrehte Mischerelemente, um besser einem realen statischen Mischer zu entsprechen, sowie turbulentes Freistrahlmischen. Außerdem wurden Messungen in der horizontalen Ebene durchgeführt, um die Dreidimensionalität der Konzentrationsfelder näher charakterisieren zu können.

Im Rahmen der Arbeit wurden auch die Limitierungen der verwendeten Konfiguration der 2T-PLIF-Messtechnik aufgezeigt, insbesondere bzgl. der parallelen Anordnung der Kameras zueinander und auftretender Inhomogenitäten.

Daher sollten im Rahmen weiterführender Arbeiten verschiedene Anordnungen der Kameras zueinander sowie zum Kanal untersucht werden, um eine objektiv- bzw. filterbedingte Reflexion und somit die Bildbeeinflussung und fehlerhafte Messwerte auf ein Minimum zu reduzieren. Etwaige dabei entstehende Einbußen in der Schärfentiefe durch die Neigung von Bild- und Objekt-Ebene zueinander können mit einem Scheimpflug-Adapter kompensiert werden.

Ein Austausch der Filter gegen Modelle besserer Qualität anderer Hersteller ist ebenso denkbar wie die Verwendung einer Kamera ausgestattet mit einer Doppelbildoptik (allerdings zu Lasten der Auflösung).

Diese Herausforderung sollte unbedingt bei der Durchführung weiterer Messungen durch Applikation der Messkonfiguration Beachtung finden.

Bei weiterführenden Arbeiten sind auch dreidimensionale Untersuchungen der Strömungsstrukturen angebracht. Neben Messungen in der Kanalmitte sind auch Untersuchungen an exzentrischen, unterschiedlichen Tiefenpositionen des Kanals sinnvoll.

Auch die Verwendung tomographischer Methoden, welche gleichzeitig im gesamten dreidimensionalen Messraum die Messgröße ermitteln, wäre dafür denkbar. Zu erwähnen ist beispielsweise die optische Tomographie für Konzentrationsmessungen, welche die simultane Messung von zwei Konzentrationsfeldern ermöglicht. Nachteile tomographischer Verfahren sind ein erheblicher Aufwand bzgl. des gesamten optischen Aufbaus (Kameras, Lichtquellen) und der Datenauswertung sowie eine verhältnismäßig schlechtere örtliche Auflösung.

Alternativ dazu kann auch ein planares Mehrebenen-System Anwendung finden, welches sequentiell mehrere Messebenen erfassen kann [137].

Zudem kann die Methode auf andere experimentelle Untersuchungen ausgedehnt und für die strömungstechnische Untersuchung weiterer Anwendungsfälle im Bereich reaktives Mischen verwendet werden.

Denkbar wären Untersuchungen an diversen Mischapparaten, wie T-Mischer oder auch in Rührkesseln.

Kovats et al. [138] sowie Hlawitschka et al. [139] verwenden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode für experimentelle Untersuchungen mit einem anderen Visualisierungsziel: die Visualisierung der Reaktion bzw. des Stoffübergangs in Blasensäulen, wofür ein aktiver Tracer benötigt wird. Der passive Tracer wird dabei als Hintergrundbild verwendet. Kohlenstoffdioxid-Blasen steigen in der Flüssigkeit Wasser auf. Das  $\text{CO}_2$  löst sich, ändert dabei den pH-Wert des Wassers und bildet Hydrogencarbonat. Die Änderung des pH-Wertes wird über den Farbstoff Uranin visualisiert, analog den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit.

Herausforderungen bei der visuellen Untersuchung von Flüssig/Gas-Systemen sind zumeist durch Reflexion, Brechung und Beugung der Gasphase gegeben. Auch in dieser Anwendung erzeugen die Blasen Abschattungen, die visuell äußerst hinderlich sind. Aus diesem Grund wird die Flüssigphase zusätzlich mit dem Farbstoff Pyridin 2 versetzt. Der inerte Tracer fluoresziert mit konstanter Intensität nur in der Flüssigphase. Die durch die Blasen hervorgerufenen Abschattungen werden durch Intensitätsunterschiede mit erfasst. Dieses Bild wird zusätzlich ermittelt und als Hintergrundbild verwendet. Das pH-Wert Bild wird durch den Hintergrund dividiert. Somit werden die Abschattungen durch Blasen weitgehend eliminiert.

Vorstellbar ist außerdem die Untersuchung weiterer Fluoreszenzfarbstoffe auf die Möglichkeit zur Verwendung hinsichtlich der entwickelten Methode, z. B. als ergänzende bzw. alternative Möglichkeit zu dem verwendeten inerten Farbstoff des verwendeten Farbstoffsystems. Hintergrund ist die in Kapitel 5 (Messunsicherheit) aufgezeigte, allerdings geringfügige Abhängigkeit der Fluoreszenz des Farbstoffs Uranin von der Pyridin 2-Konzentration, was die Ermittlung etwas zu niedriger pH-Werte bedingen kann.

Zum Beispiel können auch weitere Rhodamin-Farbstoffe wie Rhodamin 110 oder Rhodamin 123 auf Verwendbarkeit untersucht werden. Sjöback et al. [104] geben an, dass sowohl die kationische als auch die zwitterionische Form des Rhodamin 110 fluoreszieren und dass die Fluoreszenz dabei innerhalb eines pH-Wert-Bereiches zwischen pH 4...pH 9 nahezu stabil ist. Aussagen über das Absorptions- und Emissionsspektrum von Rhodamin 110 werden nicht getroffen und müssten ermittelt werden.

Denkbar wäre auch die Verwendung von Vitaminkomplexen als Farbstoff. Diese stellen weder für die menschliche Gesundheit noch für die Umwelt eine Gefahr dar.

Zähringer [140] untersucht fünf wasserlösliche Vitamine hinsichtlich Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von den notwendigen Parametern wie Konzentration, pH-Wert, Temperatur und Laserlichtenergie für die zwei häufig verwendete Anregungswellenlängen 532 nm und 355 nm. Dabei erwiesen sich die Vitamine B2 und B6 als vielversprechend.

Durch die Weiterentwicklung von Hardware, speziell der Kameras, ist auch die Erhöhung der räumlichen Auflösung und/oder die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses möglich.

Zum Beispiel können anstatt intensivierter CCD-Kameras CMOS-Kameras, die eine höhere Auflösung sowie ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und somit geringeres Rauschen besitzen, eingesetzt werden.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Auflösung bei simultan durchgeführten PIV-Messungen ist zudem auch vorstellbar. Zum Beispiel ist es zweckmäßig, die Nutzungsmöglichkeit alternativer Tracer, die möglicherweise keinen Einfluss auf das Fluoreszenzsignal der eingesetzten Farbstoffe haben, zu untersuchen.

Mao und Yang [141] geben einen Überblick über die im Laufe der Zeit entwickelten und angewendeten Techniken zur Charakterisierung von Makro- und Mikromischen. Und sie weisen auf das Potential zur Weiterentwicklung hin. Die quantitative Auflösung ist zu verbessern, um noch weitere detaillierte Wechselwirkungen zwischen Makro- und Mikromischen zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit trägt dazu bei und erfüllt eine wichtige Aufgabe: eine Methode, um Makro- und Mikromischen charakterisieren zu können.

Komplexe Mischvorgänge, in denen großskalige Strukturen (Makromischen) kleinskalige Strukturen (Mikromischen) mit unterschiedlichen Niveaus enthalten können, werden gezeigt und in diversen Konfigurationen mehrfach erfolgreich erprobt.

Erstmalig in der wissenschaftlichen Literatur wurde über die Häufigkeitsverteilung Makro- und Mikromischen als Korrelation dargestellt (s. Abbildung 56, entspricht Abbildung 17, Kapitel 4.7.3, S. 84) und somit ein quantitatives Instrument zur Charakterisierung des Vermischungszustandes der reaktiven Strömung und zum

Beschreiben das Fortschreitens von Makro- und Mikromischen aus den Ausgangsströmen (1) und (2) zum vollständig vermischten Fluid (M) aufgezeigt.

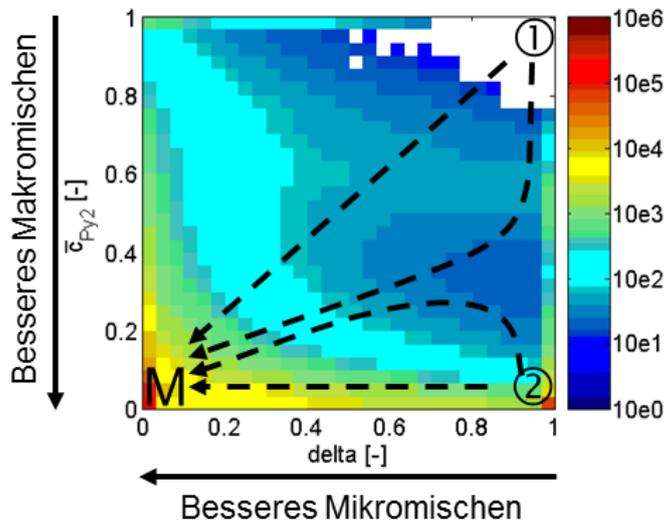


Abbildung 56: Zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Kraume, M.: *Mischen und Rühren - Grundlagen und moderne Verfahren*. 2003, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 3-527-30709-5.
- [2] Chhabra, R. and V. Shankar: *Chapter 7 - Liquid Mixing*, in *Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Volume 1 (Seventh Edition)*. 2018, Butterworth-Heinemann. p. 333-377.
- [3] Thakur, R.K., C. Vial, K.D.P. Nigam, E.B. Nauman, and G. Djelveh: *Static Mixers in the Process Industries—A Review*. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2003. 81(7): p. 787-826.
- [4] Ghanem, A., T. Lemenand, D. Della Valle, and H. Peerhossaini: *Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods – A review*. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014. 92(2): p. 205-228.
- [5] Meijer, H.E.H., M.K. Singh, and P.D. Anderson: *On the performance of static mixers: A quantitative comparison*. *Prog. Polym. Sci.*, 2012. 37(10): p. 1333-1349.
- [6] Pahl, M.H. and E. Muschelknautz: *Statische Mischer und ihre Anwendung*. *Chemie Ingenieur Technik*, 1980. 52(4): p. 1522-2640.
- [7] Hirschberg, S., R. Koubek, F. Moser, and J. Schöck: *An improvement of the Sulzer SMX™ static mixer significantly reducing the pressure drop*. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2009. 87(4): p. 524-532.
- [8] Soman, S.S. and C.M.R. Madhuranthakam: *Effects of internal geometry modifications on the dispersive and distributive mixing in static mixers*. *Chem. Eng. Process: Process Intensification*, 2017. 122(Supplement C): p. 31-43.
- [9] Pust, O., T. Strand, P. Mathys, and A. Rütli: *Quantification of laminar mixing performance using Laser-Induced Fluorescence*. in *13th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 2006. Lisbon, Portugal.
- [10] Pahl, M.H. and E. Muschelknautz: *Einsatz und Auslegung statischer Mischer*. *Chemie Ingenieur Technik*, 1979. 51(5): p. 347-364.
- [11] Baldyga, J. and R. Pohorecki: *Turbulent micromixing in chemical reactors - a review* *Chem. Eng. J.*, 1995. 58(2): p. 183-195.
- [12] Ottino, J.M.: *The kinematics of mixing: stretching, chaos, and transport*. 1989, Cambridge: Cambridge Univ. Pr. 364. 0-521-36335-7.
- [13] Geisler, R., A. Mersmann, and H. Voit: *Makro- und Mikromischen im Rührkessel*. *Chem. Ing. Tech.* 60, 1988. 12: p. 947-955.

- 
- [14] Hjertager Osenbroch, L.K.: *Experimental and Computational Study of Mixing and Fast Chemical Reactions in Turbulent Liquid Flows*, PhD thesis, Aalborg University, Esbjerg, 2004.
- [15] Fox, R.O.: *Computational Models for Turbulent Reacting Flows*. 2003: Cambridge University Press.
- [16] Baldyga, J. and J.R. Bourne: *Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors*. Chem. Eng. Sci., 1992. 47(8): p. 1839-1848.
- [17] Baldyga, J., J.R. Bourne, B. Dubuis, A.W. Etchells, R.V. Gholap, and B. Zimmermann: *Jet Reactor Scale-Up for Mixing Controlled Reactions*. Chem. Eng. Res. Des., 1995. 73(5): p. 497-502.
- [18] Baldyga, J. and J.R. Bourne: *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*. 1999, New York: John Wiley and Sons.
- [19] Taylor, R.A., W.R. Penney, and H.X. Vo: *Scale-up Methods for Fast Competitive Chemical Reactions in Pipeline Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. 44(16): p. 6095-6102.
- [20] Barrett, M., D. O'Grady, E. Casey, and B. Glennon: *The role of meso-mixing in anti-solvent crystallization processes*. Chem. Eng. Sci., 2011. 66(12): p. 2523-2534.
- [21] Metzger, L. and M. Kind: *On the mixing in confined impinging jet mixers – Time scale analysis and scale-up using CFD coarse-graining methods*. Chem. Eng. Res. Des., 2016. 109(Supplement C): p. 464-476.
- [22] Zlokarnik, M.: *Rührtechnik: Theorie und Praxis*. Chemische Technik, Verfahrenstechnik. 1999, Berlin: Springer. 978-3-540-64639-6.
- [23] Baldyga, J. and J.R. Bourne: *A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction. Part II. Micromixing in the light of turbulence theory*. Chem. Eng. Commun., 1984. 28(4-6): p. 243-258.
- [24] Baldyga, J. and J.R. Bourne: *Simplification of micromixing calculations. I. Derivation and application of new model*. Chem. Eng. J., 1989. 42(2): p. 83-92.
- [25] Vicum, L., S. Ottiger, M. Mazzotti, L. Makowski, and J. Baldyga: *Multi-scale modeling of a reactive mixing process in a semibatch stirred tank*. Chem. Eng. Sci., 2004. 59: p. 1767-1781.
- [26] Dimotakis, P.: *Turbulent mixing*. Ann. Rev. Fluid. Mech., 2005. 37: p. 329-356.
- [27] Öncül, A.A., G. Janiga, and D. Thévenin: *Comparison of various micromixing approaches for Computational Fluid Dynamics simulation of barium sulfate precipitation in tubular reactors*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. 48: p. 999-1007.
- [28] Wheat, P. and J. Posner: *Quantifying mixing using equilibrium reactions*. Phys. Fluids, 2009. 21: p. 037101.
-

- 
- [29] Kraume, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, in *Grundlagen und apparative Umsetzungen*. 2012, Springer Berlin Heidelberg.
- [30] Jost, W.: *Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung*, ed. Steinkopff-Verlag. 1972, Darmstadt.
- [31] Xu, H., H. Zhang, and D. Liu: *Characteristic research of static mixer used in solventless laminator*, in *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2016. p. 699-705.
- [32] Lehwald, A., S. Leschka, D. Thévenin, and K. Zähringer: *Experimental investigation of a static mixer for validation of numerical simulations*, in *Micro and macro mixing*, H. Bockhorn, et al., Editors. 2010, Springer: Berlin. p. 227-243.
- [33] Kortüm, G.: *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie - Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis (Band II)*. Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen. 1962, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [34] Lange, B. and Z.J. Vejdelek: *Photometrische Analyse*. 1987: Wiley-VCH 3527258531.
- [35] Hiby, J.W.: *Definition und Messung der Mischgüte in flüssigen Gemischen*. Vol. 51. 1979, D-6940 Weinheim: Verlag Chemie. 704-709.
- [36] Wadley, R. and M.K. Dawson: *LIF measurements of blending in static mixers in the turbulent and transitional flow regimes*. Chem. Eng. Sci., 2005. 60: p. 2469-2478.
- [37] Soltys, M.A. and J.P. Crimaldi: *Scalar interactions between parallel jets measured using a two-channel PLIF technique*. Exp. Fluids, 2011. 50(6): p. 1625-1632.
- [38] Law, A.W.K. and H. Wang: *Measurement of mixing process with combined digital particle image velocimetry and planar laser induced fluorescence*. Exp. Therm. Fluid Sci., 2000. 22: p. 213-229.
- [39] Qingfeng, X. and Z. Shan: *Liquid mixing enhanced by pulse width modulation in a Y-shaped jet configuration*. Fluid Dynamics Research, 2013. 45(2): p. 025504.
- [40] Zhdanov, V. and E. Hassel: *Mixing Enhancement in a Coaxial Jet Mixer*. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2012. 2(4B): p. 134-137.
- [41] Chorny, A., V. Zhdanov, N.V. Kornev, and E. Hassel: *Correlation of velocity and scalar fields in confined jet flows*. Heat Transf. Res., 2016. 47.
- [42] Simoens, S. and M. Ayrault: *Concentration flux measurements of a scalar quantity in turbulent flows*. Exp. Fluids, 1994. 16(3): p. 273.

- 
- [43] Ramsay, J., M.J.H. Simmons, A. Ingram, and E.H. Stitt: *Mixing of Newtonian and viscoelastic fluids using "butterfly" impellers*. Chem. Eng. Sci., 2016. 139(Supplement C): p. 125-141.
- [44] Hoffmann, M., M. Schlüter, and N. Rübiger: *Experimental investigation of liquid-liquid mixing in T-shaped micro-mixers using  $\mu$ -LIF and  $\mu$ -PIV*. Chem. Eng. Sci., 2006. 61(9): p. 2968-2976.
- [45] Leschka, S., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Fluid velocity measurements around a static mixer using Laser-Doppler Anemometry and Particle Image Velocimetry*. in *Conf. on Modelling Fluid Flow (Eds Lajos T, Vad J)*. 2006. Budapest, Ungarn. p. 635-645.
- [46] Leschka, S., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Flow and mixing characterization of a static mixer using Laser-Doppler Anemometry and simultaneous Particle-Image Velocimetry/Planar Laser-Induced Fluorescence*. in *NAMF Mixing XXI Conference*. 2007. Park City, UT, USA.
- [47] Leschka, S., D. Thévenin, K. Zähringer, and A. Lehwald: *Fluid dynamics and mixing behavior of a SMX-type static mixer*. J. Vis. (Tokyo), 2007. 10(4): p. 342.
- [48] Lavertu, T.M., L. Mydlarski, and S.J. Gaskin: *Differential diffusion of high-Schmidt-number passive scalars in a turbulent jet*. J. Fluid. Mech., 2008. 612: p. 439-475.
- [49] Bouremel, Y. and A. Ducci: *Scalar mixing and strain dynamics methodologies for PIV/LIF measurements of vortex ring flows*. Phys. Fluids, 2017. 29(1): p. 013602.
- [50] Ottino, J.M.: *Mixing and chemical reactions: a tutorial*. Chem. Eng. Sci., 1994. 49: p. 4005-4027.
- [51] Fournier, M.C., L. Falk, and J. Villiermaux: *A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency - experimental approach*. Chem. Eng. Sci., 1996a(51): p. 5053-5064.
- [52] Cheng, J., X. Feng, D. Cheng, and C. Yang: *Retrospect and Perspective of Micro-mixing Studies in Stirred Tanks*. Chin. J. Chem. Eng., 2012. 20(1): p. 178-190.
- [53] Bourne, J.R., P. Rys, and K. Suter: *Mixing effects in the bromination of resorcin*. Chem. Eng. Sci., 1977. 32(7): p. 711-716.
- [54] Bourne, J.R. and F. Kozicki: *Mixing effects during the bromination of 1,3,5-trimethoxybenzene*. Chem. Eng. Sci., 1977. 32: p. 1538-1539.
- [55] Bourne, J.R., F. Kozicki, and P. Rys: *Mixing and fast chemical reaction*. Chem. Eng. Sci., 1981. 36: p. 1643-1648.
- [56] Bourne, J.R., E. Crivelli, and P. Rys: *Chemical selectivity disguised by mass diffusion*. Helvetica Chimica Acta, 1977. 60: p. 2944-2957.
-

- 
- [57] Bourne, J.R. and S. Rohani: *Micromixing and the selective iodination of 1-tyrosine*. Chem. Eng. Res. Des., 1983. 61: p. 297-302.
- [58] Baldyga, J. and J.R. Bourne: *Simplification of micromixing calculation II. new applications*. Chem. Eng. J., 1989. 42: p. 93-101.
- [59] Aubin, J., M. Ferrando, and V. Jiricny: *Current methods for characterising mixing and flow in microchannels*. Chem. Eng. Sci., 2010. 65(6): p. 2065-2093.
- [60] Meyer, T., R. David, A. Renken, and J. Villiermaux: *Micromixing in a static mixer and an empty tube by a chemical method*. Chem. Eng. Sci., 1988. 43(8): p. 1955-1960.
- [61] Villiermaux, J., L. Falk, M.C. Fournier, and C. Detrez: *Use of parallel competing reactions to characterize micromixing efficiency*. in *AIChE Symposium Series*. 1992. p. 6-10.
- [62] Villiermaux, J., L. Falk, and M.C. Fournier: *Potential use of a new parallel reaction system to characterize micromixing in stirred reactors*. A.I.Ch.E. Symposium Series, 1994. 299(90): p. 50-53.
- [63] Guichardon, P., L. Falk, M.C. Fournier, and J. Villiermaux: *Study of micromixing on a liquid-solid suspension in a stirred reactor*. A.I.Ch.E. Symposium Series, 1995. 305(91): p. 123-130.
- [64] Fournier, M.C., L. Falk, and J. Villiermaux: *A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency - determination of micromixing time by a simple model*. Chem. Eng. Sci., 1996b(51): p. 5187–5192.
- [65] Guichardon, P., L. Falk, M.C. Fournier, and J. Villiermaux: *Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media*. Chem. Eng. Sci., 1997. 24: p. 4649-4658.
- [66] Kölbl, A., M. Kraut, and R. Dittmeyer: *Kinetic investigation of the Dushman reaction at concentrations relevant to mixing studies in microstructured cyclone type mixers*. Chem. Eng. Sci., 2013. 101: p. 454-460.
- [67] Haseidl, F., P. Schuh, and K.-O. Hinrichsen: *Further Development and Characterization of a Rotor-Stator Spinning Disc Reactor (Weiterentwicklung und Charakterisierung eines Spinning-Disc-Reaktors nach dem Rotor-Stator-Prinzip)*. Chemie Ingenieur Technik, 2015. 87(6): p. 830-836.
- [68] Liu, B., M. Wang, J. Liu, L. Qian, and Z. Jin: *Experimental study on micromixing characteristics of novel large-double-blade impeller*. Chem. Eng. Sci., 2015. 123(Supplement C): p. 641-647.
- [69] Kölbl, A., V. Desplantes, L. Grundemann, and S. Scholl: *Kinetic investigation of the Dushman reaction at concentrations relevant to mixing studies in stirred tank reactors*. Chem. Eng. Sci., 2013. 93: p. 47-54.
-

- 
- [70] Pinot, J., J.M. Commenge, J.F. Portha, and L. Falk: *New protocol of the Villermaux–Dushman reaction system to characterize micromixing effect in viscous media*. Chem. Eng. Sci., 2014. 118: p. 94-101.
- [71] Fang, J.Z. and D.J. Lee: *Micromixing efficiency in static mixer*. Chem. Eng. Sci., 2001. 56(12): p. 3797.
- [72] Vinke, A., G. Marbach, and J. Vinke: *Chemie für Ingenieure*. 2008, München. 3-486-58608-4.
- [73] Koochesfahani, M. and P. Dimotakis: *Mixing and chemical reactions in a turbulent liquid mixing layer*. J. Fluid Mech, 1986. 170: p. 83-112.
- [74] Walker, D.A.: *A fluorescence technique for measurement of concentration in mixing liquids*. J. Phys. E, 1987. 20: p. 217-224.
- [75] Coppeta, J. and C. Rogers: *Dual emission laser induced fluorescence for direct planar scalar behavior measurements*. Exp. Fluids, 1998. 25(1): p. 1.
- [76] Makino, T., N. Ohmura, and K. Kataoka: *Observation of isolated mixing regions in a stirred vessel*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001. 34(5): p. 574 - 578.
- [77] Komori, S., K. Nagata, T. Kanzaki, and Y. Murakami: *Measurement of Mass Flux in a Turbulent Liquid Flow with a Chemical Reaction*. AIChE Journal 39, 1993. 10: p. 1611-1620.
- [78] Bellerose, J.A. and C.B. Rogers: *Measuring Mixing and Local PH Through Laser Induced Fluorescence*. Laser Anemometry 194, 1994: p. 217 - 221.
- [79] Lipp, C.W., P.A. Gillis, E.D. Spradling, K. Tsai, and L.A. Melton: *Measurement of Reactive Mixing of Liquids with Combined PIV and Reactive PLIF Methodology*. Dow Chemical, Freeport, TX, 2009.
- [80] Liu, Z., Y. Cheng, and Y. Jin: *Experimental study of reactive mixing in a mini-scale mixer by laser-induced fluorescence technique*. Chem. Eng. J., 2009. 150(2): p. 536-543.
- [81] Hu, Y., Z. Liu, J. Yang, Y. Jin, and Y. Cheng: *Study on the reactive mixing process in an unbaffled stirred tank using planar laser-induced fluorescence (PLIF) technique*. Chem. Eng. Sci., 2010. 65(15): p. 4511-4518.
- [82] Buchmann, M. and D. Mewes: *Measurement of the local intensities of segregation with the tomographical dual wavelength photometry*. Can. J. Chem. Eng., 1998. 76(3): p. 626.
- [83] Kling, K. and D. Mewes: *Two-colour laser induced fluorescence for the quantification of micro- and macromixing in stirred vessels*. Chem. Eng. Sci., 2004. 59: p. 1523-1528.

- [84] Kling, K. and D. Mewes: *Measurements of Macro- and Micro-scale Mixing by Two-Colour Laser Induced Fluorescence*, in *Micro and Macro Mixing: Analysis, Simulation and Numerical Calculation*, H. Bockhorn, et al., Editors. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 55-67.
- [85] Faes, M. and B. Glasmacher: *Measurements of micro- and macromixing in liquid mixtures of reacting components using two-colour laser induced fluorescence*. Chem. Eng. Sci., 2008. 63: p. 4649 – 4655.
- [86] Faes, M. and B. Glasmacher: *Analysis of Macro- and Micromixing in Laminar Stirred Mixing Vessels Using Laser Optical and Numerical Methods*, in *Micro and Macro Mixing: Analysis, Simulation and Numerical Calculation*, H. Bockhorn, et al., Editors. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 69-86.
- [87] Gee, K.R., K.A. Brown, W.-N.U. Chen, J. Bishop-Stewart, D. Gray , and I. Johnson: *Chemical and physiological characterization of fluo-4 Ca<sup>2+</sup>-indicator dyes* 1999: Molecular Probes Inc. Eugene, OR, 97402, USA.
- [88] Lehwald, A., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Quantifying macro-mixing and micro-mixing in a static mixer using two-tracer laser-induced fluorescence*. Exp. Fluids, 2010. 48(5): p. 823-836.
- [89] Zhdanov, V. and A. Chorny: *Development of macro- and micromixing in confined flows of reactive fluids*. Int. J. Heat Mass Transf., 2011. 54(15): p. 3245-3255.
- [90] Bockhorn, H., D. Mewes, W. Peukert, and H.-J. Warnecke: *Micro and Macro Mixing: Analysis, Simulation and Numerical Calculation*. 2010, Berlin Heidelberg: Springer. 978-3-642-04548-6.
- [91] Kukukova, A., J. Aubin, and S.M. Kresta: *A new definition of mixing and segregation: Three dimensions of a key process variable*. Chem. Eng. Res. Des., 2009. 87(4): p. 633-647.
- [92] Etchells, A.W. and C.F. Meyer: *Mixing in pipelines*, In: Paul, P.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M. (Eds.), *Handbook of Industrial Mixing*. Wiley, NJ, p. 413. 2004.
- [93] Danckwerts, P.V.: *The definition and measurement of some characteristics of mixtures*. Appl. Sci. Res., 1952. A3(279-296).
- [94] Kling, K.: *Visualisieren des Mikro- und Makromischens mit Hilfe zweier fluoreszierender und chemisch reagierender Farbstoffe*, PhD thesis, Universität Hannover, 2004.
- [95] Raffel, M.: *Particle Image Velocimetry - A Practical Guide*. 2007, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 978-3-540-72308-0.
- [96] Demtröder, W.: *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation - 3. Edition*. 2003, Berlin Heidelberg New York: Springer. 3-540-65225-6.

- 
- [97] Sakakibara, J. and R.J. Adrian: *Whole field measurement of temperature in water using two-color laser induced fluorescence*. Exp. Fluids, 1999. 26(1): p. 7.
- [98] Eckbreth, A.C.: *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. 1996: Taylor & Francis Ltd; 2nd Revised edition. 978-9056995324.
- [99] Förster, T.: *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. 1982, Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 3-525-42312-8.
- [100] Nasarek, R.: *Temperature Field Measurements with High Spatial and Temporal Resolution Using Liquid Crystal Thermography and Laser Induced Fluorescence*, PhD thesis, Universität Darmstadt, Darmstadt, 2009.
- [101] Valeur, B.: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2002, Weinheim: WILEY-VCH. 3-527-29919-X.
- [102] Salessky, W.: *Über Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie I*. Zeitschrift für Elektrochemie, 1904. 13: p. 204.
- [103] Pincussen, L. and P. Harteck: *Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. II*. 1925, Jena.
- [104] Sjöback, R., J. Nygren, and M. Kubista: *Absorption and fluorescence properties of fluorescein*. Spectrochim. Acta A, 1995. 51: p. L7-L21.
- [105] Zanker, V. and W. Peter: *Die prototropen Formen des Fluoresceins*. Ber. chem. Ges., 1958. 91: p. 572.
- [106] Lindqvist, L.: *A flashphotolysis study of fluorescein*. Arkiv Kemi, 1960. 16: p. 79-138.
- [107] Liliana, K. and A. Sokrat: *The influence of some chemical and physical parameters of water samples on spectral determinations of fluorescent dyes*. Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia 2006. 25(2): p. 107-112.
- [108] López Arbeloa, T., M.J. Tapia Estévez, F. López Arbeloa, I. Urretxa Aguirresacona, and I. López Arbeloa: *Luminescence properties of rhodamines in water/ethanol mixtures*. J. Lumin., 1991. 48 & 49: p. 400-404
- [109] Rosenthal, I., P. Peretz, and K.A. Muszkat: *Thermochromic and Hyperchromic Effects in Rhodamine B Solutions*. J. Phys. Chem., 1979. 83(3): p. 350-353.
- [110] Karstens, T. and K. Kobs: *Rhodamine B and Rhodamine 101 as Reference Substances for Fluorescence Quantum Yield measurements*. J. Phys. Chem., 1980. 84(14): p. 1871-1872.
- [111] Kubin, R.F. and A.N. Fletcher: *Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes*. J. Lumin., 1982. 27(4): p. 455-462.

- [112] Madge, D., R. Wong, and P.G. Seybold: *Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields*. Photochem. Photobiol., 2002. 75(4): p. 327–334.
- [113] Clark, B.K., M. Masters, and J. Huennekens: *Wave Mixing and Amplified Spontaneous Emission in Pure Potassium and Mixed Sodium-Potassium Vapors*. Applied Physics B, 1988. 47: p. 159-167.
- [114] Singh, P., P. Kaur, V. Luxami, S. Kaur, and S. Kumar: *Syntheses and anti-cancer activities of 2-[1-(indol-3-yl-/pyrimidin-5-yl-/pyridine-2-yl-/quinolin-2-yl)-but-3-enylamino]-2-phenyl-ethanols*. Bioorg. Med. Chem., 2007. 15(6): p. 2386-2395.
- [115] Shumway, D.A., O.A. Pavlova, and A.G. Mukhin: *A simplified method for the measurement of nonmetabolized 2-[18F]F-A-85380 in blood plasma using solid-phase extraction*. Nucl. Med. Biol., 2007. 34(2): p. 221-228.
- [116] García, B., J. Garcia-Tojal, R. Ruiz, R. Gil-García, S. Ibeas, B. Donnadieu, and J.M. Leal: *Interaction of the DNA bases and their mononucleotides with pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonecopper(II) complexes. Structure of the cytosine derivative*. J. Inorg. Biochem., 2008. 102(10): p. 1892-900.
- [117] Pawley, J.B.: *Handbook of biological confocal microscopy*. 2006, New York: Springer; 2nd edition. 978-0306448263.
- [118] Lehwald, A., G. Janiga, D. Thévenin, and K. Zähringer: *Simultaneous investigation of macro- and micro-mixing in a static mixer*. Chem. Eng. Sci., 2012. 79: p. 8-18.
- [119] Lehwald, A., S. Leschka, K. Zähringer, and D. Thévenin: *Fluid dynamics and mixing behavior of a static mixer using simultaneously Particle Image Velocimetry and Planar Laser-Induced Fluorescence measurements*. in *14th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 2008. Lisbon, Portugal. p. 1-9.
- [120] Press, W., S. Teukolsky, W. Vetterling, and B. Flannery: *Numerical Recipes in Fortran*. 1995: Cambridge University Press. 0 521 43064 X.
- [121] Ruck, B.: *Einfluß der Tracerteilchengröße auf die Signalinformation in der Laser-Doppler-Anemometrie / Influence of tracer particle size on flow information in laser Doppler anemometry*, in *tm - Technisches Messen*. 1990. p. 284.
- [122] Bernhard, W.: *PIV uncertainty quantification from correlation statistics*. Measurement Science and Technology, 2015. 26(7): p. 074002.
- [123] Lehwald, A., K. Zähringer, and D. Thévenin: *Simultaneous Two-Tracer-Laser-Induced Fluorescence and Particle Image Velocimetry for the investigation of macro- and micro-mixing in a static mixer*, in *15th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 2010: Lisbon, Portugal. p. 1-11.

- 
- [124] Lehwald, A., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Untersuchung des Makro- und Mikromischens an einem statischen Mischer mittels simultaner Two-Tracer-PLIF und PIV*, in *ProcessNet*. 2011: Dortmund, Deutschland.
- [125] Cordier, L. and M. Bergmann: *Proper Orthogonal Decomposition: an overview*, in *Lecture Series. Post-Processing of Experimental and Numerical Data*, 2. 2003: Von Karman Institute.
- [126] Duwig, C. and P. Iudiciani: *Extended Proper Orthogonal Decomposition for analysis of unsteady flames*. *Flow, Turbul. Combust.*, 2010. 84 (1): p. 25-47.
- [127] Farge, M., K. Schneider, G. Pellegrino, A.A. Wray, and R.S. Rogallo: *Coherent vortex extraction in three-dimensional homogeneous turbulence: Comparison between CVS-wavelet and POD-Fourier decompositions*. *Phys. Fluids* 2003. 15 (10): p. 2886.
- [128] Telib, H., M. Manhart, and A. Iollo: *Analysis and low-order modeling of the inhomogeneous transitional flow inside a T-mixer*. *Phys. Fluids* 2004. 16(8): p. 2717.
- [129] Kapitza, L., O. Imberdis, H.P. Bensler, J. Willand, and D. Thévenin: *An experimental analysis of the turbulent structures generated by the intake port of a DISI-engine*. *Exp. Fluids*, 2010. 48(2): p. 265-280.
- [130] Regert, T.: *Experimental investigation of the effect of droplets on coherent structures in a flow over an open, rectangular cavity* in *Project Report 200416*. 2004: Von Karman Institute.
- [131] Arányi, P., G. Janiga, K. Zähringer, and D. Thévenin: *Analysis of different POD methods for PIV-measurements in complex unsteady flows*. *Int. J. Heat Fluid Flow*, 2013. 43: p. 204-211.
- [132] Oertel, H., M. Böhle, and T. Reviol: *Strömungsmechanik: Grundlagen – Grundgleichungen – Lösungsmethoden – Softwarebeispiele*. 2011, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- [133] Lehwald, A., S. Jenrich, D. Thévenin, and K. Zähringer: *Experimental investigation of macro- and micro-mixing in a reactive turbulent channel flow*, in *16th International Conference on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 2012: Lisbon, Portugal. p. 159/1-159/10.
- [134] Rácz, I. and J.G. Wassink: *Strömungsverlauf und Mischzeiten in axialen Strahlmischern*. *Chemie Ingenieur Technik*, 1974. 46(6): p. 261-261.
- [135] Landau, L.D. and E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der theoretischen Physik: Hydrodynamik*. Vol. 5. 1993, Berlin: Akad.-Verl.
- [136] Loitsianski, L.G.: *Laminare Grenzschichten*. 1967, Berlin: Akademie-Verlag.

- [137] Pasternak, L., A. Müller, and M. Sommerfeld: *Simultaneous velocity and concentration measurements of a turbulent jet in crossflow using multilayer PIV*, in *16th International Conference on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 2012: Lisbon, Portugal.
- [138] Kovats, P., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Investigation of Mass Transfer and Hydrodynamics in a Model Bubble Column*. Chem. Eng. Technol., 2017. 40(8): p. 1434–1444.
- [139] Hlawitschka, M.W., K. P., Z. K., and B. H.-J.: *Simulation and experimental validation of reactive bubble column reactors*. Chem. Eng. Sci., 2017. 170: p. 306-319.
- [140] Zähringer, K.: *The use of vitamins as tracer dyes for laser-induced fluorescence in liquid flow applications*. Exp. Fluids, 2014. 55(4): p. 1712.
- [141] Mao, Z. and C. Yang: *Micro-mixing in chemical reactors: A perspective*. Chin. J. Chem. Eng., 2017. 25(4): p. 381-390.

---

## Publikationen im Rahmen der Promotion

- [47] Leschka, S., D. Thévenin, K. Zähringer, and A. Lehwald: *Fluid dynamics and mixing behavior of a SMX-type static mixer*. J. Vis. (Tokyo), 2007. 10(4): p. 342.
- [119] Lehwald, A., S. Leschka, K. Zähringer, and D. Thévenin: *Fluid dynamics and mixing behavior of a static mixer using simultaneously Particle Image Velocimetry and Planar Laser-Induced Fluorescence measurements*. in 14th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics. 2008. Lisbon, Portugal. p. 1-9.
- [32] Lehwald, A., S. Leschka, D. Thévenin, and K. Zähringer: *Experimental investigation of a static mixer for validation of numerical simulations*, in Micro and macro mixing, H. Bockhorn, et al., Editors. 2010, Springer: Berlin. p. 227-243.
- [88] Lehwald, A., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Quantifying macro-mixing and micro-mixing in a static mixer using two-tracer laser-induced fluorescence*. Exp. Fluids, 2010. 48(5): p. 823-836.
- [123] Lehwald, A., K. Zähringer, and D. Thévenin: *Simultaneous Two-Tracer-Laser-Induced Fluorescence and Particle Image Velocimetry for the investigation of macro- and micro-mixing in a static mixer*, in 15th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics. 2010: Lisbon, Portugal. p. 1-11.
- [124] Lehwald, A., D. Thévenin, and K. Zähringer: *Untersuchung des Makro- und Mikromischens an einem statischen Mischer mittels simultaner Two-Tracer-PLIF und PIV*, in ProcessNet. 2011: Dortmund, Deutschland.
- [118] Lehwald, A., G. Janiga, D. Thévenin, and K. Zähringer: *Simultaneous investigation of macro- and micro-mixing in a static mixer*. Chem. Eng. Sci., 2012. 79: p. 8-18.
- [133] Lehwald, A., S. Jenrich, D. Thévenin, and K. Zähringer: *Experimental investigation of macro- and micro-mixing in a reactive turbulent channel flow*, in 16th International Conference on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics. 2012: Lisbon, Portugal. p. 159/1-159/10.

## **Betreute Studien-, B.Sc.- und M.Sc.-Arbeiten im Rahmen der Promotion**

- 09/10 Studienarbeit: Klaus Hanke  
„Untersuchungen einer reaktiven Strömung an einem statischen Mischer vom Typ SMX“
- 06/11 Bachelorarbeit: Kristin Kerst  
„Instationäre Strömungssimulation mittels OpenFOAM in einem statischen Mischer“
- 06/11 Masterarbeit: Kerem Bahri Tercan  
“Investigation of macro-mixing and micro-mixing in a static mixer using two-tracer Laser-Induced Fluorescence“
- 11/11 Studienarbeit #1: Sascha Jenrich  
„Untersuchung der Makro- und Mikromischung eines statischen Mixers mit Variation der Anzahl der Segmente mittels Laser-Induzierter Fluoreszenz“
- 07/12 Studienarbeit #2: Sascha Jenrich  
„Untersuchungen der Makro- und Mikromischung in einem Strömungskanal unter laminaren und turbulenten Bedingungen“