

Zu Stofftransport und Hydrodynamik der Pulsationsdiffusion *

Teil I: Allgemeine Behandlung der Pulsationsdiffusion

H. Beßerdich, E. Kahrig und Fr. Lange

Mitteilung aus dem Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Buch (Direktor: Prof. Dr. F. Jung), Abt. Stofftransport

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1045–1049 [1974]; eingegangen am 10. April 1974)

Transport of Matter and Hydrodynamics in Pulsation Diffusion

Part I: General Treatment of the Pulsation Diffusion

The pulsation diffusion method is used successfully for the determination of diffusion coefficients in different systems (selfdiffusion, binary and ternary mixtures) and in connection with diffusion separation in liquids. The main advantage is the enhancement of matter transport by periodic flow e. g. in a capillary. Adapting a computation by P. L. Kapiza it is reported on a general treatment for the special conditions in a pulsation diffusion apparatus. Transport behavior depends strongly on hydrodynamic and mass transfer parameters. The results are important for the application of the pulsation method for measuring diffusion coefficients and for separation problems.

Bei der Pulsationsdiffusion wird die Flüssigkeit in einer zwei Gefäße verbindenden Kapillare hin und her bewegt, und zwar annähernd um die Länge der Kapillare. Dadurch wird die Geschwindigkeit des Diffusionsaustausches zwischen den beiden Gefäßen um Zehnerpotenzen gegenüber dem Fall ruhender Flüssigkeit erhöht.

Die Pulsationsdiffusion^{1–7} hat eine ganze Reihe von methodischen und problem-orientierten Anwendungen erfahren. So wird sie zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten⁴ (Meßzeit für niedermolekulare Substanzen einige Minuten) und zur Verstärkung des Transports beim Zirkulations-Diffusions-Trennverfahren nach Lange^{8–11} angewandt. Darüber hinaus fand sie bei der thermodynamischen und kinetischen Analyse des Diffusionstransports in binären und ternären Lösungen zur Charakterisierung von Transport-Interaktions-Mechanismen Anwendung. Sie diente der Bestimmung von Koppelungskoeffizienten ternärer Systeme sowie zur Untersuchung der Selbstdiffusion mit Hilfe von Leitisotopen^{12,13}. Untersuchungen zur Kinetik des Diffusionstransports in binären Lösungen führten zum Nachweis der in der Literatur^{14–18} stark diskutierten Strukturanomalien des Wassers in der Nähe fester Oberflächen¹⁹. Ihre Anwendbarkeit für die Untersuchung des Isotopenaustausches mittelschneller Prozesse wurde diskutiert^{20–21}.

Die bisherigen Rechnungen zur Pulsationsdiffusion^{3,26} basierten auf stark vereinfachenden Annahmen. In der vorliegenden Arbeit wird eine möglichst allgemeine Behandlung der Methode versucht. In einem zweiten Teil soll dann über experimentelle Arbeiten zur Frequenzabhängigkeit des Transports, über Untersuchungen zur Frage der hydrodynamischen Stabilität in der Pulsationskapillare sowie über den Vergleich der experimentellen Befunde mit der Rechnung berichtet werden.

Von der Vergrößerung der Diffusionsfläche bei stationärer Strömung machten Taylor²² und Duclaux²³ Gebrauch. Unabhängig von der Pulsationsmethode wurde von Harris und Goren²⁴ der Transport durch eine Kapillare bei pulsierender Strömung untersucht, wobei wegen der gewählten Betriebsparameter nur eine relativ geringe Transportsteigerung bei langen Einstellzeiten auftrat.

Modellmäßige Abschätzungen zur Pulsationsdiffusion

In einer unserer ersten ausführlichen Arbeiten zur Pulsationsdiffusion³ führte eine Abschätzung von Diffusionsweg und -querschnitt zum folgenden Ausdruck für den Diffusionsstrom [sh. ³, Gl. (4)]:

$$J = K \pi D H \Delta c. \quad (1)$$

* Auszug aus einer Dissertation²⁸, teilweise vorgetragen auf der 1. Allunionskonferenz zur Thermodynamik irreversibler Prozesse, Tschernowzy 1972.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Beßerdich, X-1058 Berlin, Wolliner Straße 71.



Dabei ist K eine empirisch zu bestimmende Konstante (Eichkonstante), die die im Verlauf der Rechnung gemachten Näherungen berücksichtigt, D der Diffusionskoeffizient, H die Kapillarlänge, Δc die Konzentrationsdifferenz zwischen den Vorratsvolumina.

Ruthenberg und Heckner²⁵ setzen entsprechend den Näherungen von Diffusionsweg x und Diffusionsquerschnitt F $K = K_F/K_x$ und bestimmen K_F und K_x mittels Simulierung auf einem Analogrechner bei Vorgabe experimenteller Werte.

Nach Klemm und Müller²⁶ werden die komplizierten Vorgänge bei der Pulsationsdiffusion mit Hilfe eines Ersatzvorganges analysiert, bei dem die Kapillarflüssigkeit in 2 koaxiale Gebiete zerlegt wird, von denen das wandnahe ruht, während das in Rohrmittte befindliche eine periodische Bewegung ausführt. Für den Diffusionsstrom ergibt sich [sh. ²⁶, Gl. (18)]:

$$J = \frac{1,136}{1 + 21,84 (D^2/R^4 f^2)} D H \Delta c. \quad (2)$$

Es ist ersichtlich, daß die hier im Gegensatz zu Gl. (1) auftretende nichtlineare Abhängigkeit des Transports von D , vom Kapillarradius R und von der Pulsationsfrequenz f nur verschwindet, wenn

$$21,84 D^2/R^4 f^2 \ll 1.$$

Es ist dies z. B. der Fall, wenn genügend hohe Frequenzen verwandt werden.

Allgemeine Behandlung der Pulsationsdiffusion

Ausgangspunkt der theoretischen Überlegungen zur allgemeinen Behandlung der Vorgänge in der Pulsationskapillare ist eine von Kapiza²⁷ veröffentlichte Berechnung zum Wärme- und Diffusionstransport in pulsierenden Strömungen, die für die speziellen Verhältnisse der Pulsationsapparatur (endlich langes Rohr mit Vorratsgefäßen) adaptiert wurde²⁸.

Zur Charakterisierung der verstärkten Transportprozesse bei Pulsation wird der Ansatz

$$j = D(1 + \gamma) \text{grad } c \quad (3)$$

gemacht, wobei j die Diffusionsstromdichte und γ der sogenannte Wellenübergangs-Koeffizient ist.

Dieser Ansatz ist im wesentlichen das 1. Ficksche Gesetz für ein binäres System. D ist der binäre Diffusionskoeffizient.

Der Koeffizient γ kann für die pulsierende Rohrströmung aus der Konzentrations- und Geschwindigkeitsverteilung als Funktion der hydrodynamischen, geometrischen und Transportparameter ermittelt werden. Dabei wird in ²⁷ zur Bestimmung des Geschwindigkeitsprofils bei pulsierender Rohrströmung von der Navier-Stokesschen Gleichung, zur Ermittlung der Konzentrationsverteilung von der Differentialgleichung der konvektiven Diffusion ausgegangen. Voraussetzung ist einmal, daß eine voll entwickelte Rohrströmung vorliegt, daß also von Einlaufeffekten abgesehen werden kann. Zum anderen wird Quasistationarität der Diffusion gefordert.

Für den zeitlich und örtlich gemittelten Wert des Wellenübergangs-Koeffizienten entlang der Kapillarchse (z -Achse) folgt:

$$\langle \gamma_{zz} \rangle = \frac{\varepsilon^2 H^2}{16 R^2} Q(\alpha) \Sigma(\alpha, Sc). \quad (4)$$

Dabei ist ε der Aussteuerungsgrad der Kapillare (Paraboloidhöhe/Kapillarlänge), $\alpha = \sqrt{(\omega/\nu)} R$ ein Frequenzparameter, ω die Kreisfrequenz der Pulsation, ν die kinematische Zähigkeit. $Q(\alpha)$ ist eine in ²⁷ berechnete und tabellierte Funktion. Σ ist eine Funktion des Frequenzparameters und der aus der Theorie der konvektiven Diffusion bekannten Schmidt-Zahl Sc , d. h. des Quotienten ν/D .

Aus geometrischen Überlegungen folgt für den zeitlich und örtlich gemittelten Wert des Konzentrationsgradienten entlang der z -Achse

$$\langle \text{grad } c \rangle = \Delta c / H (1 - \varepsilon/2), \quad (5)$$

so daß aus (3), (4) und (5) für den Diffusionsstrom $\langle J \rangle = \pi R^2 j$ folgt:

$$\langle J \rangle = D \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2 H^2}{16 R^2} Q(\alpha) \Sigma(\alpha, Sc) \right\} \frac{\pi R^2 \Delta c}{H (1 - \varepsilon/2)}. \quad (6)$$

Wird $\langle \gamma_{zz} \rangle \gg 1$, d. h. überwiegt der durch die Pulsation bedingte Zusatzterm bei weitem dem auch ohne Pulsation vorhandenen — wie es in der Praxis der Pulsationsdiffusion stets der Fall ist —, so vereinfacht sich Gl. (6) zu:

$$\langle J \rangle = \frac{Q(\alpha) \Sigma(\alpha, Sc) \varepsilon^2}{16 (1 - \varepsilon/2)} \pi D H \Delta c. \quad (7)$$

Bezeichnet man die Größe

$$\frac{Q(\alpha) \Sigma(\alpha, Sc) \varepsilon^2}{16 (1 - \varepsilon/2)},$$

die einen dimensionslos gemachten Diffusionstransport charakterisiert, als Nusselt-Zahl bei Pulsation \tilde{Nu} , so folgt

$$\langle J \rangle = \tilde{Nu} \pi D H \Delta c. \quad (8)$$

Der Vergleich mit Gl. (1) zeigt, daß \tilde{Nu} der „Eichkonstanten“ K entspricht, diese jedoch nicht mehr unabhängig von den hydrodynamischen und Transportparametern ist. Vielmehr gilt allgemein

$$\tilde{Nu} = f(\alpha, Sc = \nu/D, \varepsilon),$$

so daß erstens die Unabhängigkeit von der Pulsationsfrequenz und zweitens der lineare Zusammenhang zwischen Diffusionsstrom und Diffusionskoeffizient nicht mehr gewährleistet sind.

Die Größe \tilde{Nu} wurde mittels Computer als Funktion von α und Sc (bei $\varepsilon = 1$) berechnet, das Ergebnis ist in Abb. 1 dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Wie Abb. 1 zeigt, steigt der dimensionslose Diffusionsstrom stetig mit dem Frequenzparameter, wobei die Form der Kurven in charakteristischer Weise von der Schmidt-Zahl abhängt.

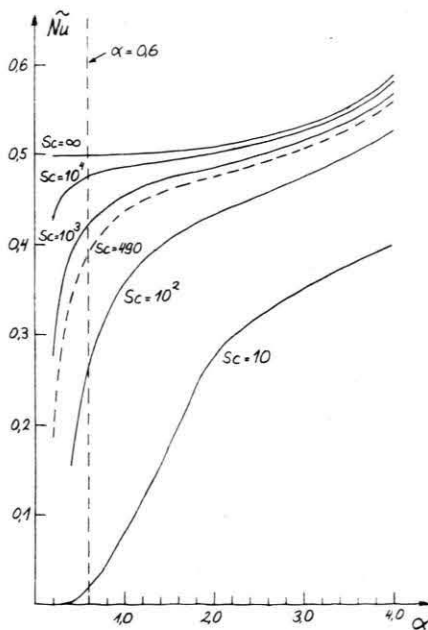


Abb. 1. Nusselt-Zahl bei Pulsation \tilde{Nu} als Funktion des Frequenzparameters $\alpha = \sqrt{\omega/\nu} \cdot R$. Parameter ist die Schmidt-Zahl $Sc = (\nu/D)$, $\varepsilon = 1$.

Das Ansteigen des Transports bei hohem Frequenzparameter hängt offenbar mit der aus der Hydrodynamik der pulsierenden Rohrströmung bekannten Änderung des Geschwindigkeitsprofils („Annulareffekt“) zusammen. Bei hohem Frequenzparameter ergibt sich, bewirkt durch die Trägheitskräfte, anstelle der parabolischen Verteilung ein Geschwindigkeitsprofil, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Maximum des mittleren Geschwindigkeitsquadrates in Nähe der Wand zu liegen kommt und daß die mittleren Flüssigkeitsschichten gegenüber der die Schwingungen erzeugenden Druckkraft um $\pi/2$ phasenverschoben sind²⁹⁻³¹.

Das rasche Absinken bei niedrigem α , das um so stärker in Erscheinung tritt, je höher der Diffusionskoeffizient ist, ist mit der Abreicherung – d. h. mit einem merklichen Ausgleich des Konzentrationsgradienten an den Paraboloidoberflächen im Verlaufe einer Periode – korreliert. Die hierdurch hervorgerufene Verkleinerung des Stofftransports scheint offensichtlich eine größere Rolle zu spielen als bislang angenommen wurde.

Das Ergebnis der Rechnung hat Konsequenzen für die Verwendung der Pulsationsdiffusion, insbesondere für ihre Anwendung zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. So erscheint wegen der Nichtlinearität des Zusammenhangs zwischen Diffusionstransport und -koeffizient eine Eichung ohne Berücksichtigung der Parametervariabilität als problematisch. Daraus ergibt sich, daß die experimentellen Parameter so gewählt werden müssen, daß entweder die Abhängigkeit der Kennzahl \tilde{Nu} vom Parameter Sc zu vernachlässigen ist oder daß zwischen den Schmidt-Zahlen der zu messenden Substanz und der Eichsubstanz nur geringe Unterschiede bestehen.

Das Ergebnis der Computer-Rechnung erweist, daß die Forderung des ersten Falles $\tilde{Nu} = f(\alpha, \varepsilon)$ allein im Rahmen eines Fehlers von 1% nur dann erfüllt ist, wenn das Produkt $\alpha \sqrt{\nu/Sc} = \beta > 230$ ist.

Da – wie in Teil II der Arbeit ausgeführt werden wird – die experimentellen Bedingungen der Pulsationsdiffusions-Apparatur $\alpha < 2$ erfordern, sind die Schmidt-Zahlen von Meß- und Eichlösung zu $> 1,3 \cdot 10^4$ zu wählen. Nimmt man an, daß $\nu \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gilt, so folgt, daß bei der Messung von Diffusionskoeffizienten $< 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ die Abreicherung vernachlässigbar klein bleibt.

Sollen Substanzen mit höheren Diffusionskoeffizienten vermessen werden, so ist darauf zu achten, daß die Schmidt-Zahlen von Eichlösung Sc_E und

Meßlösung Sc_M nicht zu weit auseinanderliegen. Trägt man $\tilde{Nu} = f(Sc = \nu/D)$ für das vorgegebene α auf (wie dies in Abb. 2 geschehen ist), so kann ermittelt werden, wie groß die Differenz $\Delta Sc = Sc_E - Sc_M$ sein kann, damit ein durch die Abweichung bedingter Fehler einen vorgegebenen Wert nicht überschreitet. Wird beispielsweise mit einer 0,1-n KCl-Lösung geeicht ($Sc_E = 490$) und ist $\alpha = 1,6$, so ist der Fehler im Bereich $Sc_M = 310 \dots 800$ kleiner als 2%.

Ist ΔSc sehr groß, z. B. wenn Proteine ($D \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) gemessen werden sollen, zur Eichung jedoch ebenfalls eine 0,1-n KCl-Lösung verwandt wird,

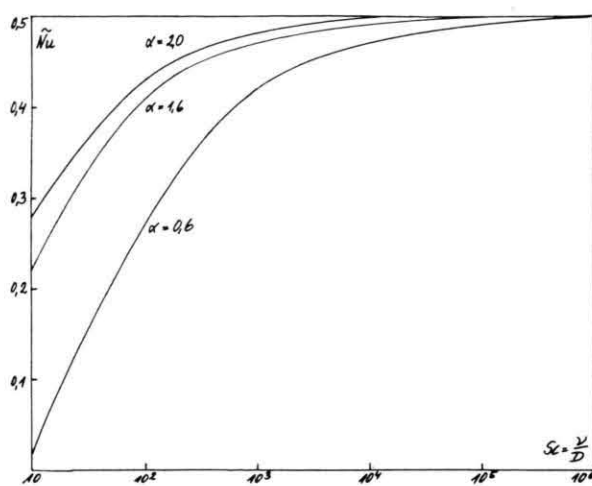


Abb. 2. Nusselt-Zahl bei Pulsation \tilde{Nu} als Funktion der Schmidt-Zahl $Sc = \nu/D$, Parameter ist α . $\varepsilon = 1$.

so kann der Unterschied in der Eichkonstante ca. 20% betragen.

Bei Einsatz eines Gemisches ergibt sich aus der Nichtlinearität eine weitere Konsequenz für den Trennfaktor

$$\tau = \frac{(c_1/c_2)_{\text{oben}}}{(c_1/c_2)_{\text{unten}}} \quad (9)$$

(c_1 und c_2 sind die Konzentrationen der Komponenten jeweils im oberen bzw. unteren Vorratsgefäß), der ein Maß für die infolge unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten im oberen Volumen auftretende partielle Entmischung ist.

Während im linearen Fall τ dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten entspricht, ergibt die theoretische Behandlung eine Abhängigkeit des Trennfaktors vom Frequenzparameter. Abb. 3 zeigt dies für ein Gemisch KCl/Thioharnstoff. Der dem Ver-

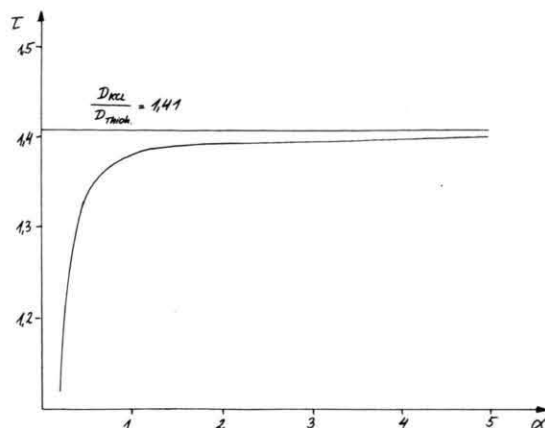


Abb. 3. Abhängigkeit des Trennfaktors τ eines Testgemisches KCl/Thioharnstoff vom Frequenzparameter α .

hältnis der Diffusionskoeffizienten entsprechende Wert von $\tau = 1,41$ wird erst bei großem α angenommen. Unterhalb $\alpha = 2$ ist der Trennfaktor merklich niedriger. Es liegt auf der Hand, daß diese Tatsache insbesondere für die Ausnutzung der Pulsationsdiffusion als Grundlage eines Trennverfahrens von Bedeutung ist.

Abschließende Bemerkung

Es kann festgestellt werden, daß somit eine weitgehend allgemeine Behandlung der binären Pulsationsdiffusion vorliegt.

Für die Untersuchung der Diffusionskopplung in ternären Systemen wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß sich die \tilde{Nu} -Zahlen der Komponenten wegen der geringen Variation in den Schmidt-Zahlen nur wenig unterscheiden, weshalb eine experimentell bestimmte Konstante benutzt wurde. Der Übergang zu den Onsagerschen Flußgleichungen ist in ¹³ beschrieben.

Zur Einschätzung der angeführten Rechnung sei betont, daß es sich hierbei um eine rein hydrodynamische Behandlung handelt, die die pulsierende Flüssigkeit als kontinuierliches Medium betrachtet und somit jede molekulare Struktur ignoriert. Folglich werden veränderte Strukturierungen der Flüssigkeit in Grenzphasen, die bei der Pulsationsdiffusion die Transportprozesse beeinflussen ¹⁹, unberücksichtigt gelassen.

Es sei weiterhin darauf hingewiesen, daß der physikochemisch nicht-ideale Charakter der Lösung vernachlässigt wird: die Aktivität ist gleich der Konzentration gesetzt. Wichtig erscheint auch, daß in bezug auf die Diffusion in der theoretischen Be-

handlung Quasistationarität und in bezug auf die Hydrodynamik eine entwickelte Rohrströmung vorausgesetzt wird. Es ist dies bei der Anwendung der obigen Ergebnisse zu berücksichtigen.

Die Autoren danken Herrn Dr. Meiske vom Rechenzentrum des Zentralinstituts für Molekularbiologie, an dem die Computerrechnungen zur Pulsationsdiffusion durchgeführt wurden.

- ¹ G. Dreyer, Inaugural-Dissertation, TH Ilmenau 1967.
- ² G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, *studia biophysica* **6**, 33 [1968].
- ³ G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 498 [1968].
- ⁴ G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, *Z. Naturforsch.* **24 a**, 883 [1969].
- ⁵ Fr. Lange u. G. Dreyer, DWP Nr. 54339 (Kl. 12 e, 3/04).
- ⁶ Fr. Lange, G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein u. J. Erpenbeck, DWP Nr. 61643 (Kl. 421, 13/03).
- ⁷ E. Kahrig, J. Erpenbeck, G. Dreyer, D. Kirstein, R. Tiebel u. H. Beßerdich, DWP Nr. 88409 (Kl. 421, 3/09).
- ⁸ J. Erpenbeck, E. Kahrig, G. Dreyer, D. Kirstein u. Fr. Lange, *Mber. Dt. Akad. Wiss.* **10**, 65 [1968].
- ⁹ J. Erpenbeck, Inaugural-Dissertation, Berlin 1968.
- ¹⁰ J. Erpenbeck, E. Kahrig, G. Dreyer, D. Kirstein u. Fr. Lange, *Mber. Dt. Akad. Wiss.* **12**, 368 [1970].
- ¹¹ Fr. Lange, J. Erpenbeck, E. Kahrig, D. Kirstein u. G. Dreyer, DWP Nr. 62303.
- ¹² D. Kirstein, E. Kahrig, J. Erpenbeck u. G. Dreyer, *studia biophysica* **26**, 57 [1971].
- ¹³ E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. G. Dreyer, in Vorbereitung.
- ¹⁴ W. Drost-Hansen, *Ann. New York Acad. Sci.* **125**, 471 [1965].
- ¹⁵ W. Drost-Hansen, *Ind. Eng. Chem.* **57**, 18 [1965].
- ¹⁶ W. Drost-Hansen, *Ind. Eng. Chem.* **61**, 10 [1965].
- ¹⁷ G. Peschel u. K. H. Adlfinger, *Naturwiss.* **54**, 614 [1967].
- ¹⁸ G. Peschel u. K. H. Adlfinger, *Naturwiss.* **56**, 558 [1969].
- ¹⁹ G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, *Naturwiss.* **56**, 558 [1969].
- ²⁰ K. H. Heckner u. W. D. Ruthenberg, *Isotopenpraxis* **7**, 384 [1971].
- ²¹ K. H. Heckner u. W. D. Ruthenberg, *Z. Chem.* **11**, 273 [1971].
- ²² G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London* **A 225**, 473 [1954].
- ²³ J. Duclaux, W. Zasepa u. A. Dobry-Duclaux, *J. Chim. Phys.* **63**, 669 [1966].
- ²⁴ H. G. Harris u. S. L. Goren, *Chem. Eng. Sci.* **22**, 1571 [1967].
- ²⁵ W. D. Ruthenberg u. K. H. Heckner, *Z. physik. Chemie, Leipzig* **247**, 219 [1971].
- ²⁶ A. Klemm u. K. P. Müller, *Z. Naturforsch.* **24 a**, 1031 [1969].
- ²⁷ P. L. Kapiza, *J. Exp. Theor. Phys.* **21**, 964 [1951].
- ²⁸ H. Beßerdich, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1973.
- ²⁹ E. G. Richardson u. E. Tyler, *Proc. Phys. Soc. London* **42**, 1 [1929].
- ³⁰ Th. Sexl, *Z. Physik* **61**, 349 [1930].
- ³¹ H. Schlichting, *Grenzschichttheorie*, S. 241 ff., Verlag C. Braun, Karlsruhe 1958.