

Zu Stofftransport und Hydrodynamik der Pulsationsdiffusion *

Teil II: Hydrodynamik und Frequenzabhängigkeit des Diffusionstransports

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. **29a**, 1050–1054 [1974]; eingegangen am 10. April 1974)

Transport of Matter and Hydrodynamics in Pulsation Diffusion Part II: Hydrodynamics and Frequency Dependence of the Diffusion Transport

Investigating experimentally the frequency dependence of the diffusion transport and the flow stability by hot-wire experiments within the pulsation capillary and comparing the results with the general treatment (see part I) it can be stated that in parameter ranges which are important for the practical application a good coincidence exists. Deviations between theory and experiment observed under extreme conditions are discussed.

Eine allgemeine Behandlung der Pulsationsdiffusion^{1, 2} für Quasistationarität im binären Fall ist im Teil I dieser Arbeit³ auf der Grundlage der Berechnung der Transportprozesse bei pulsierender Strömung von Kapiza⁴ gegeben worden. Es ist Gegenstand dieses Teils, über experimentelle Untersuchungen an der Pulsationsapparatur zur Frequenzabhängigkeit des Stofftransports und zur Stabilität der Strömung in der Kapillare zu berichten und die erzielten Ergebnisse mit der mathematischen Behandlung zu vergleichen⁵.

Schließlich sollten die Experimente frühere Beobachtungen, die zeigten, daß es bei Steigerung der Exzenterdrehzahl zu einem Ansteigen des Stofftransports kommt¹, erklären. Obwohl diese Erscheinung weit unterhalb der kritischen Reynolds-Zahl einer stationären Strömung eintritt, wurde gerechnet, daß sie eine Folge einsetzender Turbulenz ist*.

Apparatur

Entsprechend dem Prinzip der Pulsationsdiffusion besteht die benutzte Apparatur (Abb. 1) aus zwei gläsernen, mit Thermostatenmänteln versehenen Vorratsgefäßen 1 und 2, die ein Fassungsvermögen von ca. 10–12 ml haben. Zwischen ihnen befindet sich die Pulsationskapillare 3, in der die beschriebenen Strömungs- und Diffusionsvorgänge ablaufen. In der für die Versuche verwandten Apparatur war es möglich, Kapillaren unterschiedlichen Innendurchmessers

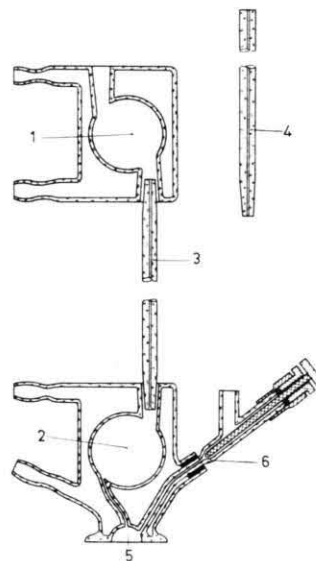


Abb. 1. Asymmetrische Pulsationsapparatur, 1, 2 – Vorratsgefäße, 3 – Pulsationskapillare, 4 – auf das obere Vorratsgefäß aufzusetzende Kapillare zur Kontrolle des Hubes, 5 – Volumen, das durch Membran oder Metallfaltenbalg abgeschlossen wird, 6 – Einfüllventil.

einzusetzen. Es wurden Glaskapillaren von 0,5, 1,0 und 2,0 mm Innendurchmesser und einer Länge von 18 cm benutzt. Alle Kapillaren wurden mit weichen, abgerundeten Einläufen versehen. Das untere Vorratsgefäß steht mit einem Volumen 5 in Verbindung, das entweder von einer Membran abgeschlossen wird

u. W. bislang keine Angaben. Lediglich der Fall einer stationären Rohrströmung mit überlagerten Pulsationen ist untersucht worden^{6, 7}. Es wurden eine komplizierte Abhängigkeit (sowohl Vergrößerung als auch Verkleinerung) der gemittelten kritischen Re-Zahl der Grundströmung von Amplitude und Frequenz der oszillierenden Komponente beobachtet.

* Auszug aus einer Dissertation⁵, teilweise vorgetragen auf der 1. Allunionskonferenz zur Thermodynamik irreversibler Prozesse, Tschernowzy 1972.

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

* Über die kritischen Parameter, bei denen Turbulenz in einer rein pulsierenden Rohrströmung einsetzt, gibt es



oder an das sich unmittelbar ein ebenfalls thermostatisiertes Gefäß mit eingebautem Metallfaltenbalg anschließt.

Die periodische Bewegung der Membran bzw. des Faltenbalgs wird durch einen Exzenter vermittelt, der sich am Unterbau befindet, auf dem die Apparatur direkt aufsitzt. (Eine detaillierte Beschreibung des Unterbaus siehe ².) Der Exzenter wird mittels Getriebemotor angetrieben, es konnten stufenweise Drehzahlen zwischen 20 und 500 U/min⁻¹ eingestellt werden. Der guten Durchmischung der Flüssigkeiten dient die asymmetrische Anordnung der zu den Vorratsgefäßen führenden Kapillaren.

Untersuchungen mittels Hitzdrahtanemometer

Um Aufschluß über die Strömungsverhältnisse in der Pulsationskapillare zu gewinnen und insbesondere zu entscheiden, ob die Strömung bei hohem Frequenzparameter

$$\alpha = \sqrt{\omega/\nu} R$$

(ω = Kreisfrequenz der Pulsation, ν = kinematische Zähigkeit, R = Kapillarradius) stabil bleibt, wurden Untersuchungen der pulsierenden Strömung mit Hilfe eines DISA Konstant-Temperatur-Anemometer 55 AO 1 vorgenommen. Dazu wurde je eine Kapillare von 0,5 und 1,0 mm Innendurchmesser mit einem 5 μ m starken platinieren Wolframdraht als Hitzdraht versehen, der in der Kapillarmitte senkrecht zur Kapillarachse quer über den Strömungsquerschnitt gespannt wurde. Seine aktive Länge entsprach somit dem Kapillardurchmesser.

Das am Anemometerausgang entstehende Spannungssignal ist eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit. Es wird auf einem Oszilloskop angezeigt. Da es nur darauf ankam, die Strömung in der Kapillare qualitativ zu beurteilen, wurde eine Eichung der Anlage nicht vorgenommen.

Die Hitzdrahtexperimente erfolgten in einer der Aufgabenstellung entsprechenden etwas vereinfachten Variante der oben beschriebenen Pulsationsapparatur, bei der auf eine Thermostatierung verzichtet wurde. Der Pulsationserzeugung diente generell ein Faltenbalg.

Experimentelle Ergebnisse

1. In einem Vorversuch konnte gezeigt werden, daß mit der beschriebenen Anordnung ein Nachweis von Strömungsinstabilitäten möglich ist. Dazu wurde das Signal eines stationären Luftstromes durch

die Kapillare aufgenommen. Bei hohen Geschwindigkeiten wird das vorher konstante, nur durch das Rauschen gestörte Signal durch starke Störungen hoher Frequenzen abgelöst, die offenbaren, daß Turbulenz eingetreten ist.

2. Im Falle einer Kapillare mit 1,0 mm Innendurchmesser wurden Untersuchungen im Frequenzparameterbereich $\alpha = 1,3 - 3,4$ unternommen. Die beobachteten Signale zeigen, daß die Strömung unterhalb $\alpha = 2,0$ stabil ist. Erst oberhalb dieses Wertes sind Instabilitäten bemerkbar, deren Ursache in mechanischen Unregelmäßigkeiten bei der Pulsationserzeugung zu suchen sind. (Auch bei niedrigem α treten der Grundschwingung überlagerte regelmäßige Oberschwingungen von ca. 44 Hz auf, die offensichtlich mechanischen Ursprung — Getriebemotor! — haben. **)

3. Dagegen konnte an einer Kapillare mit 0,5 mm Innendurchmesser im untersuchten Frequenzparameterbereich ($0,6 \leq \alpha \leq 2,7$) keine Instabilitäten nachgewiesen werden. Jedoch erscheinen die Hitzdrahtsignale bei hohem α -Wert charakteristisch verzerrt, was auf die asymmetrische Erzeugung der Pulsation (nur ein Schwingungserzeuger im unteren Volumen) sowie den hohen Strömungswiderstand und die damit verbundene hohe Druckmodulation der Kapillare zurückgeführt werden kann.

Untersuchungen zur Frequenzabhängigkeit des Stofftransports

Der Diffusionstransport eines Testgemisches 0,1-n KCl, $D_{25^\circ\text{C}} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; 300 mg l⁻¹ Thioharnstoff, $D_{25^\circ\text{C}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; in Wasser) wurde in Kapillaren von 0,5, 1,0 und 2,0 mm Innendurchmesser als Funktion der Pulsationsfrequenz untersucht.

Der Diffusionsstrom ergibt sich dabei aus dem zeitlichen Anstieg der Konzentration c im oberen Volumen. Im Falle der Diffusion in das reine Lösungsmittel gilt für $c \ll c_0$ (Ausgangskonzentration) nach Teil I [Gl. (8)]:

$$J = \tilde{Nu} \pi H \bar{D} c_0 = (\Delta c / \Delta t) V,$$

wobei $\bar{D} = 1/t \int_0^t D dt'$ (integraler Diffusionskoeffizient) ist, da über ein endliches Zeit- und damit Konzentrationsintervall gemessen wird

** Der kritische α -Wert einer rein oszillierenden Rohrströmung für ungestörte Pulsationserzeugung und unendlich langem Rohr liegt sicherlich weit höher.

(V – Volumen oberen Vorratsgefäßes, t – Meßzeit). Die Meßzeiten lagen in der Größenordnung von einigen Minuten. Alle Versuche wurden bei 25°C durchgeführt. Zur Kontrolle der Ungestörtheit der Diffusionsprozesse wurde jeweils der Trennfaktor τ [s. Teil I, Gl. (9)] des Gemischs ermittelt.

Tab. 1.

Innendurchmesser der Kapillare [mm]	Untersuchter Frequenzbereich		Kritische Frequenz $f_{\text{krit.}}$ [min ⁻¹]	α
	f [min ⁻¹]	α		
0,5	25 ... 500	1,1 ... 2,2	250	1,4
1,0	16 ... 115	1,0 ... 2,6	60	1,8
2,0	8 ... 52	1,0 ... 2,8	40	2,2

Im untersuchten Frequenzbereich (s. Tab. 1) zeigte sich in jedem Fall ein mehr oder weniger starkes Ansteigen des Transports mit der Frequenz, überstieg diese einen kritischen Wert, so begann der Trennfaktor abzusinken. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, tritt dies bei einer 0,5 mm Kapillare bei 250 min⁻¹, bei einer 1,0 mm Kapillare bei ca. 60 min⁻¹, bei einer 2,0 mm Kapillare bei ca. 40 min⁻¹ ein.

Vergleich der experimentellen Befunde mit der Theorie und Diskussion

Der Vergleich der Untersuchungen zum Stofftransport mit den hydrodynamischen Experimenten sowie der allgemeinen Behandlung des Teiles I dieser Arbeit zeigt:

1. Der rechnerisch ermittelte Anstieg (Abb. 1, Teil I) konnte im Falle der Kapillare mit weitem Durchmesser (1,0 und 2,0 mm) unterhalb $\alpha \sim 2,0$ experimentell sehr gut verifiziert werden.

Bei höheren α -Werten kommt es zu einem überhöhten Transport.

Der Vergleich mit den Hitzdrahtexperimenten zeigt, daß Übereinstimmung dann gegeben ist, wenn die Strömung stabil ist. Die mit dem überhöhten Transport korrelierten Instabilitäten spiegeln sich auch im Absinken des Trennfaktors wider (s. Abb. 2 und 3). Es ist dies einleuchtend, da die Störungen sicherlich zu einem konvektiven Transport von Lösung in das obere Volumen und damit zu einem schnelleren Konzentrationsanstieg bei gleichzeitig verminderter Trennung führen.

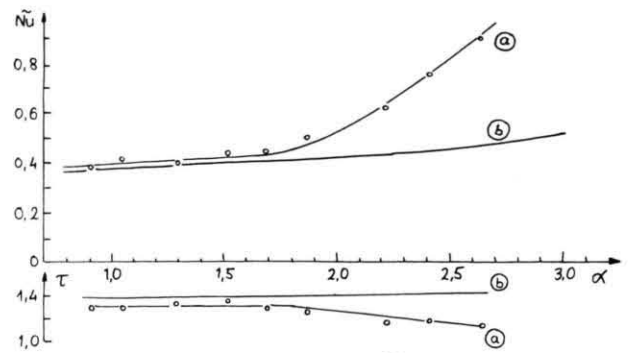


Abb. 2. Nusselt-Zahl bei Pulsation \tilde{Nu} und Trennfaktor τ als Funktion des Frequenzparameters α ; 1 mm-Durchmesser-Kapillare, $\varepsilon=0,95$, a – experimentelle, b – berechnete Werte.

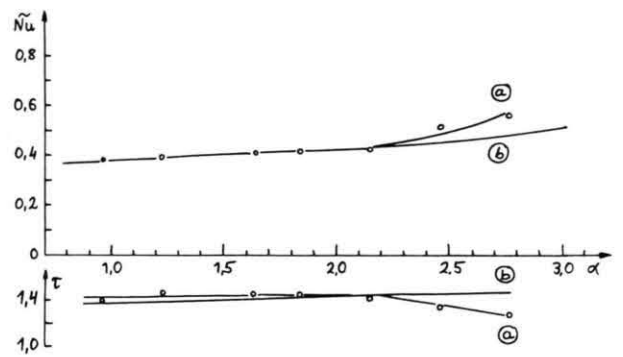


Abb. 3. Wie Abb. 2; 2 mm-Durchmesser-Kapillare.

Das Absinken des Trennfaktors ist anders nicht zu erklären, da in Teil I gezeigt wurde, daß im untersuchten α -Bereich sogar mit einem Ansteigen von τ zu rechnen ist.

2. Der Stofftransport in einer 0,5 mm Kapillare zeigt im Frequenzparameterbereich 0,4 – 0,7 eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (Abb. 4). Die Differenz beträgt hier maximal 4%. In diesem Bereich liegt auch der Arbeitspunkt der Pulsationsapparatur unter Normalbedingungen (Bedingungen, die bei der Standardapparatur zur Diffusionskoeffizienten-Bestimmung verwandt werden: $R=0,25$ mm, $f=50 \dots 60$ min⁻¹, $\nu \sim 10^{-2}$ cm² s⁻¹; $\alpha=0,6$).

Dagegen treten bei höheren α -Werten starke Abweichungen auf, die im Gegensatz zu denen bei weiten Kapillaren nicht mit hydrodynamischen Instabilitäten erklärt werden können.

Da vermutet wurde, daß dieser Effekt u. a. mit der asymmetrischen Pulsationserzeugung in Zusammenhang steht, wurde die Frequenzabhängigkeit des Transports auch an einer symmetrischen Apparatur (Abb. 5) untersucht, bei der sich in beiden Vorrats-

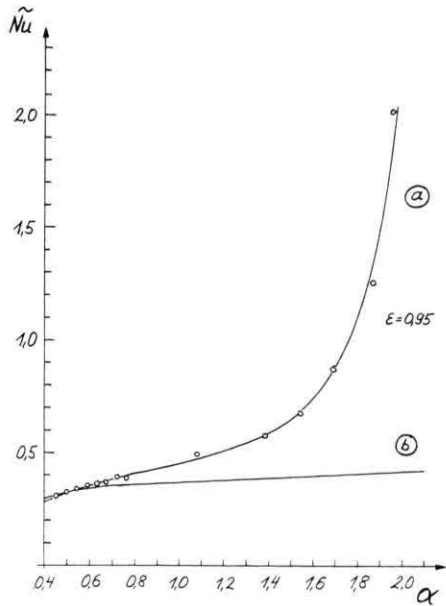


Abb. 4. Nusselt-Zahl bei Pulsation \tilde{Nu} als Funktion des Frequenzparameters α ; 0,5 mm-Innendurchmesser-Kapillare, $\varepsilon = 0,95$; a — experimentelle, b — berechnete Werte.

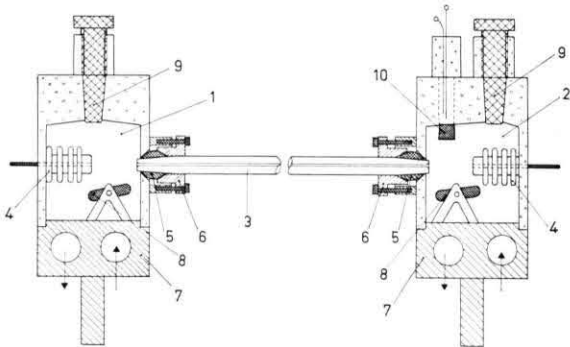


Abb. 5. Symmetrische Pulsationsapparatur. 1, 2 — Vorratsgefäße, 3 — Pulsationskapillare, 4 — Metallfaltenbälge, 5 — Teflonkugeln, 6 — Überwurfteil, 7 — Thermostatierung, 8 — Rührung, 9 — Einfüllkonus, 10 — Platinelektroden zur Konzentrationsbestimmung von Elektrolyten.

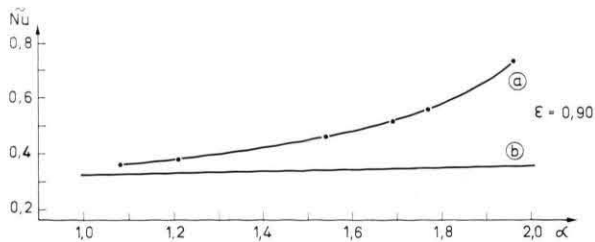


Abb. 6. Nusselt-Zahl bei Pulsation \tilde{Nu} als Funktion des Frequenzparameters α für den Fall der symmetrischen Apparatur; 0,5 mm-Durchmesser-Kapillare, $\varepsilon = 0,90$, a — experimentelle, b — berechnete Werte.

gefüßten Faltenbälge befinden, die über ein Gestänge miteinander starr verbunden sind. Bei symmetrischer Pulsation verringert sich die Druckamplitude in den Vorratsgefäßen im Vergleich zur asymmetrischen Apparatur auf etwa die Hälfte.

Es zeigte sich, daß der Effekt in verminderter Größe auch hier auftritt (Abb. 6); der Trennfaktor beginnt wiederum bei $\alpha_{\text{krit.}} = 1,4$ an abzusinken. Eine weitere Verringerung der Abweichung relativ zur Kurve im hohen Frequenzparameterbereich war zu beobachten, wenn der Aussteuerungsgrad ε ($l = \varepsilon H$, l — Paraboloidhöhe, H — Kapillarlänge) von 0,90 auf 0,75 bzw. 0,55 (Abb. 7) verkleinert wurde. War dies der Fall, so konnte innerhalb der Meßgenauigkeit im untersuchten α -Bereich auch kein Absinken des Trennfaktors mehr beobachtet werden.

Eine endgültige Deutung dieses Effekts konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden.

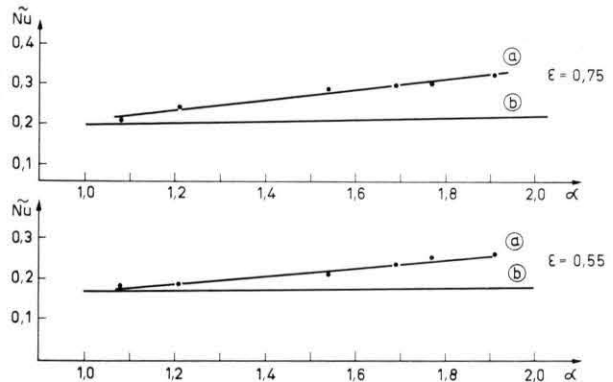


Abb. 7. Wie Abb. 6, $\varepsilon = 0,75$ bzw. 0,55.

Es sei aber auf folgende Tatsachen hingewiesen:

a) Da alle benutzten Kapillaren gleich lang waren, der Kapillarradius sich jedoch unterschied (0,5, 1,0, 2,0 mm Innendurchmesser), wurde jeweils bei anderem Verhältnis $\varepsilon H/R$ gemessen. Damit war gegeben, daß die Strömungswiderstände W_S und die erforderlichen Drücke Δp bei den drei Kapillaren sich erheblich unterschieden.

So gilt bei gleichem α :

$$W_{S,2\text{ mm}} : W_{S,1\text{ mm}} : W_{S,0,5\text{ mm}} = \bullet : \bullet : \bullet, \\ = \Delta p_{2\text{ mm}} : \Delta p_{1\text{ mm}} : \Delta p_{0,5\text{ mm}} = 1 : 16 : 16^2.$$

Dies spricht dafür, daß für die starken Abweichungen bei der 0,5 mm-Kapillare ein Effekt verantwortlich sein kann, der entscheidend durch diese Größen bestimmt wird. Das wird insbesondere dadurch deutlich, daß die Überhöhung des Transports durch die Verringerung von ε verkleinert wird.

b) Die an der 0,5 mm-Kapillare bei den Hitzdrahtmessungen zutage getretenen starken Verzerrungen der Grundschwingung weisen darauf hin, daß die der theoretischen Behandlung zu Grunde liegende rein „monochromatische“ Druckschwingungen nicht mehr gegeben sind. Die Fourier-Analyse dürfte vielmehr ein ganzes Spektrum von Schwingungen und damit auch von α -Werten ergeben. Es ist vorstellbar, daß dies bei der theoretisch belegten Frequenzabhängigkeit (vergl. Teil I, Abb. 1) des Prozesses zu einer Transporterhöhung führt.

c) Abweichungen von der rechnerischen Behandlung des Teil I dieser Arbeit können natürlich auftreten, wenn deren Voraussetzungen experimentell nicht erfüllt sind. In diesem Sinne ist zu überlegen, ob die rein hydrodynamische Behandlung den Verhältnissen in der 0,5 mm-Durchmesser-Kapillare gerecht wird. So wären sowohl veränderte Strukturierungen als auch Wechselwirkungserscheinungen zwischen den diffundierenden Molekülen und dem Strömungsfeld in Betracht zu ziehen. Eine erste Abschätzung in ⁵ zeigte jedoch, daß der letztgenannte Effekt

die Verstärkung größenordnungsmäßig nicht erklären kann.

3. Die Möglichkeit aufgrund der im Teil I der Arbeit dargelegten theoretischen Behandlung unter allgemeinen Bedingungen die Kennzahl \tilde{Nu} und damit den Diffusionstransport zu berechnen, sowie die Übereinstimmung von Theorie und Experiment in praktisch interessierenden Parameterbereichen legt die Möglichkeit einer Absolutmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nahe. Hierüber wird in einer weiteren Arbeit zu berichten sein.

Insbesondere der erstgenannte Autor ist Herrn Prof. Dr. Hoffmeister für seine helfenden Diskussionen sowie für die Möglichkeit, einen Teil der Experimente am Strömungstechnischen Labor des Zentralinstituts für Mathematik und Mechanik der AdW der DDR durchzuführen, zu Dank verpflichtet.

Weiterhin danken wir den anderen Mitgliedern des Kollektivs der Abt. Stofftransport, insbesondere Dr. G. Dreyer, Dr. J. Erpenbeck und R. Tiebel für die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

¹ G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, Z. Naturforsch. **23 a**, 498 [1968].

² G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, Z. Naturforsch. **24 a**, 883 [1969].

³ H. Beßerdich, E. Kahrig u. Fr. Lange, Z. Naturforsch. **29 a**, Juni [1974]; voranstehende Arbeit.

⁴ P. L. Kapiza, J. Exp. Theor. Phys. **21**, 964 [1951].

⁵ H. Beßerdich, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1973.

⁶ D. A. Gilbrech u. G. D. Combs, Developments in Theoretical and Applied Mechanics **1**, 292 [1963].

⁷ T. Sarpkaya, Trans. ASME, J. Basic Engng. **88**, 589 [1966].