

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DES STRÖMUNGSMISCHENS MITTELS LIF UND PIV IN MIKROMISCHERN

M. Hoffmann, M. Schlüter, N. Rübiger

Universität Bremen, Institut für Umweltverfahrenstechnik, Leobener Str., 28359 Bremen

Zusammenfassung

Die Mikroverfahrenstechnik ermöglicht durch die Ausnutzung kleinster Skalen völlig neue Prozessführungsstrategien. Allerdings können diese bisher nur unbefriedigend umgesetzt werden, da Erfahrungen aus der Makrowelt nur begrenzt auf den Mikromaßstab übertragbar sind. So mangelt es besonders an experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Vermischungsleistung und Verweilzeitverteilung in Mikromischern. In diesem Beitrag werden zwei optische Messtechniken vorgestellt, die eine lokale Analyse von Strömungs- und Konzentrationsfeldern im Mikrosystem gestatten. Es zeigt sich, dass es abhängig von der Mischergeometrie und den Eintrittsbedingungen der Fluide zu einer unterschiedlich starken Ausbildung der Kontaktfläche zwischen den Spezies kommt, wodurch die Phänomenologie von Vermischung, Stoffaustausch und Reaktion bestimmt wird.

Einleitung

Das Homogenisieren von fluiden Medien mit gleichzeitig ablaufenden chemischen Reaktionen ist eine der ältesten und gleichzeitig wichtigsten Grundoperationen der Verfahrenstechnik. Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1141 „Analyse, Modellbildung und Berechnung von Strömungsmischern mit und ohne chemische Reaktionen“ werden seit Ende 2002 intensive Untersuchungen der gekoppelten Transportvorgänge von Impuls, Wärme und Stoff sowie chemischen Umwandlungen während des Vermischens in einphasigen Systemen unternommen. Dabei werden die am häufigsten eingesetzten Strömungsmischer untersucht: Rührwerksmischer, statische Mischer und Strahlmischer. Im Rahmen des Forschungsverbundes zwischen dem Bereich „Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik“ der Universität Paderborn und dem Institut für Umweltverfahrenstechnik (IUV) der Universität Bremen werden intensive experimentelle, analytische und numerische Untersuchungen zur Aufklärung der Phänomenologie des Mikromischens am Beispiel verschiedener Mikromischer durchgeführt.

Moderne Messtechniken und Methoden der Modellbildung machen es gegenwärtig möglich, neben den Strömungsfeldern auch die stofflichen Vermischungs- und Reaktionsvorgänge zu beobachten, und zwar im makroskopischen wie im mikroskopischen Zeit- und Ortsmaßstab. Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Visualisierung von Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldern unter Verwendung der in der makroskopischen Welt etablierten Messtechniken „Particle Image Velocimetry“ (PIV) und der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Eine Übersicht zur Strömungsvisualisierung auf der Mikroskala zeigt Sinton (2004). Die konstruktive Gestaltung der Mikromischer erlaubt die Visualisierung der im Mikromaßstab ablaufenden Transportprozesse. Durch leichte konstruktive Änderungen lassen sich die ablaufenden Transportvorgänge signifikant beeinflussen. Aus den gewonnenen Erkenntnissen der im Bereich mikroskopischer Zeit- und Ortsskalen ablaufenden Transport- und Umwandlungs-

gänge können Ausbeuten und Selektivitäten vorhersagt werden, wodurch der Bezug zur technischen Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse in der chemischen Industrie gegeben ist. Eine Steigerung von Selektivitäten ist möglich, wenn Mischprozesse und deren Zeitskala auf theoretischem Wege genauer vorhergesagt werden können.

Stand des Wissens

Als wichtigstes Messprinzip zur berührungslosen quantitativen Erfassung von Konzentrationsfeldern hat sich die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) durchgesetzt, (z.B. Kling 2004), wobei ein häufig eingesetztes Fluorophor Rhodamin B ist (Graf v. Cramer 2000). Eine Umsetzung dieser Messtechnik in Mikromischern zeigt beispielsweise Oddy et al. (2001).

Um eine dreidimensionale Information der Vermischung zu bekommen, ist der Einsatz einer punktförmigen Scantechnik unumgänglich. Daher wird bei Mikromischern die konfokale Laserscanning Mikroskopie (CLSM) eingesetzt. Die Anwendung konfokaler Mikroskopie ist weit verbreitet in Bereichen der Biologie, Materialwissenschaft und der medizinischen Forschung. Auf Mikrosysteme bezogen erlauben derartige Systeme eine dreidimensionale Visualisierung mit hoher örtlicher Genauigkeit. Beispielsweise verwendete Ismagilov et al. (2000) die konfokale Fluoreszenzmikroskopie, um ein dreidimensionales Fluoreszenzfeld, hervorgerufen durch eine Reaktion zwischen zwei parallelen Flüssigkeitströmen, zu visualisieren. Der große Vorteil der konfokalen Mikroskopie besteht darin, dass das von der Fluoreszenzlösung emittierte Licht aus einer einzigen Ebene stammt. Ein „Pinhole“, das zur Fokusebene konjugiert (konfokal) angeordnet ist, sorgt dafür, dass sämtliches Licht, das nicht aus dieser Ebene stammt, vom Detektor (PMT – Photomultiplier) erfasst werden kann (s. Abb. 1).

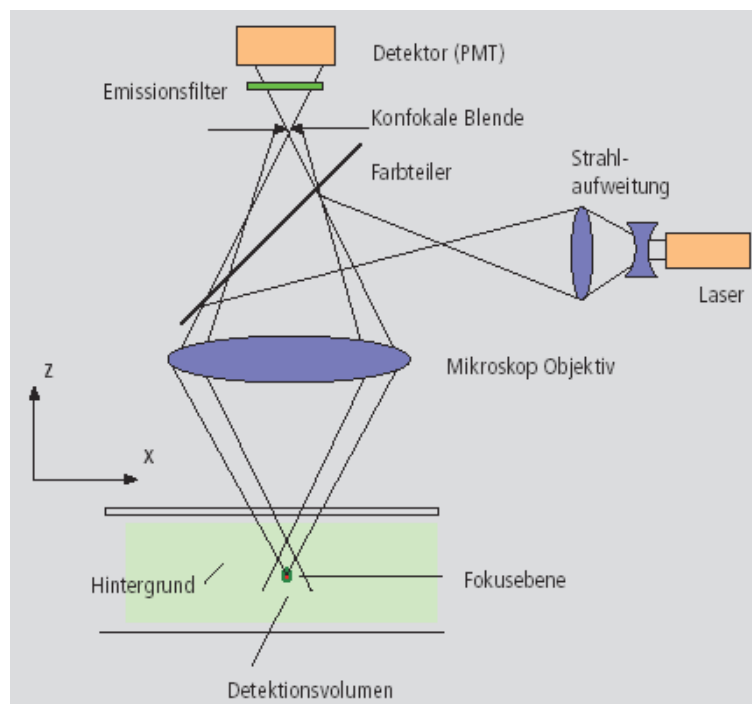


Abb. 1: Strahlengang in einem LSM - Laser Scanning Mikroskop (Wilhelm et al. 2003)

Das Probenvolumen wird Punkt für Punkt und Zeile für Zeile sequentiell abgetastet und somit ein kontrastreiches in x, y und z hochaufgelöstes Abbild des Konzentrationsfeldes im Mikromischer erzeugt (Wilhelm et al. 2003). Die Bedingung einer stationären Strömung muss jedoch für diese Art der Visualisierung erfüllt sein.

Die laterale Auflösung (FWHM: Halbwertsbreite einer Intensitätsverteilung) wird berechnet nach Gl. (1), wobei NA die numerische Apertur des Objektivs und $\lambda_{\text{Anregung}}$ die Anregungswellenlänge ist.

$$\text{FWHM}_{\text{Beleuchtung,lateral}} = 0,51 \frac{\lambda_{\text{Anregung}}}{\text{NA}} \quad (1)$$

Die axiale Auflösung entlang der optischen Achse wird nach Gl. (2) berechnet (n: Brechungsindex des Immersionsmediums).

$$\text{FWHM}_{\text{Beleuchtung,axial}} = \frac{0,88 \cdot \lambda_{\text{Anregung}}}{n - \sqrt{n^2 - \text{NA}^2}} \quad (2)$$

Die optische Schnittdicke entspricht der „FWHM“ der hinter der konfokalen Blende vorliegenden Intensitätsverteilung ($\text{PSF}_{\text{Nachw}}$), siehe Gleichung (3). Die Halbwertsbreite folgt aus der emissionsseitigen Beugungsfigur und der geometrisch-optischen Wirkung der konfokalen Blende. Hierbei ist PH der variable objektseitige Durchmesser der konfokalen Blende in μm und $\lambda_{\text{Emission}}$ die Emissionswellenlänge (Wilhelm et al. 2003).

$$\text{FWHM}_{\text{Nachw,axial}} = \sqrt{\left(\frac{0,88 \cdot \lambda_{\text{Emission}}}{n - \sqrt{n^2 - \text{NA}^2}} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \cdot n \cdot \text{PH}}{\text{NA}} \right)^2} \quad (3)$$

Die Umsetzung der PIV-Messtechnik auch in mikroskopischen Applikationen wurde in den letzten fünf Jahren stetig ausgebaut, hierzu sei besonders Meinhart et al. 2000 erwähnt. Neuerungen gab es kürzlich im Bereich der zeitlichen und örtlichen Auflösung. So wurde bei Einsatz eines konfokalen Laser Scanning Mikroskops von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, die Visualisierung der Strömungsfelder bei einer Poiseuille-Strömung mittels „optisch geschnittener“ micro-PIV durchzuführen, s. Park et al. (2004). Die Umsetzung dieser Messtechnik erfolgte mit einer dualen „Nipkow-Scheibe“, die jeweils 20.000 Lochblenden (pinholes) bzw. Mikrolinsen enthält (frame rate bis zu 120 FPS möglich). Der Vergleich zur konventionellen micro-PIV Technik zeigte einen signifikant verbesserten Kontrast der Partikelbilder und eine genauere Übereinstimmung mit den berechneten Poiseuilleprofilen. Weiterhin wurden erste Untersuchungen mit „High-speed“ micro-PIV Applikation durchgeführt, die eine zeitliche Auflösung von 500 μs bei einer örtlichen Auflösung von $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$ erlaubt (Shinohara et al. 2004). Um unabhängig von der optischen Zugänglichkeit bei Mikro-PIV Anwendungen zu sein, kann die IR-PIV (Infrarot micro-PIV) einen wesentlichen Beitrag leisten, vorausgesetzt, die Mikrostruktur ist aus Silizium gefertigt (Liu et al. 2005).

Die nach Meinhart et al. (2000) bestimmte PIV-Messtiefe wird gemäß Gl. (4) berechnet.

$$\delta z_m = \frac{3n\lambda_0}{\text{NA}^2} + \frac{2,16d_p}{\tan \theta} + d_p \quad (4)$$

Hierbei ist δz_m die Korrelationstiefe bei Mikro-PIV-Messungen, λ_0 die Wellenlänge des emittierten Lichts, NA die numerische Apertur des Objektivs, d_p der Partikeldurchmesser der Tracerpartikel, n der Brechungsindex des Mediums zwischen dem Mikromischer und dem Objektiv und θ der halbe Öffnungswinkel des Objektivs.

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die μ -PIV- und μ -LIF-Messungen ist in Abb.2 dargestellt. Während für die Vermessung von Strömungsfeldern ein Epifluoreszenzmikroskop (Olympus BX51) zur Anwendung kommt, wird für die Vermessung von Konzentrationsfeldern der Versuchsaufbau um ein konfokales Laser Scanning Mikroskop ergänzt. Die Versuchslösungen werden pulsationsfrei durch den Mikromischer gefördert. Die verwendeten Mikromischer wurden vom Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) der Universität Freiburg gefertigt und für die Messungen zur Verfügung gestellt.

Bei der μ -PIV-Anwendung werden die Flüssigkeiten mit fluoreszenzmarkierten Tracerpartikeln (Polystyrol, $d_p=500$ nm, Fa. microParticles GmbH, mit Rhodamin B markiert, Dichte: $1,05$ g/cm³) versetzt, die der Strömung weitgehend trägheitslos folgen.

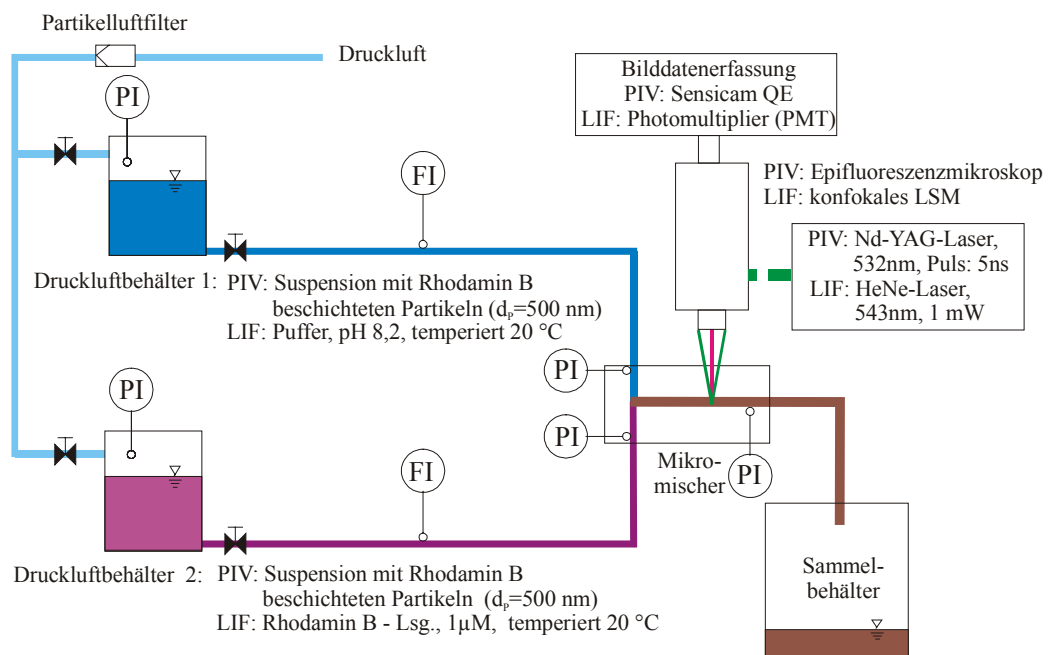


Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (μ -PIV und μ -LIF)

Weiterhin kommt ein Nd:YAG - Laser (New Wave Research, Inc.) mit einer Wellenlänge von 532 nm zur Anwendung. Die Aufzeichnung des Partikelversatzes erfolgt mit einer hochsensitiven CCD-Kamera (PCO Sensicam QE). Die Auswertung erfolgt nach einem Kreuzkorrelationsalgorithmus (Abtastfeld 32x32 Pixel, halbüberlappend). Das verwendete Objektiv ist ein Plan Achromat C Objektiv (20X/0.4), wodurch sich eine laterale Auflösung von ca. 7×7 μ m erreicht wird. Hingegen beträgt die PIV-Messtiefe gemäß Gl. (4) ca. 14 μ m. Die Auswertung der PIV-Bilddaten erfolgt mittels der PIV-Software VidPIV 4.6 (Fa. ILA GmbH, Jülich).

Die Vermessung der Konzentrationsfelder wird mit einem konfokalen Laser Scanning Mikroskop (LSM 410, Fa. Carl Zeiss) durchgeführt. Das verwendete Objektiv ist dabei ein 20X/0,50 Plan-Neofluar. Hieraus folgt nach Gl. (1) eine laterale Auflösung von 0,6 μ m, eine axiale Auflösung von 5 μ m (Gl. (2)) und eine optische Schnittdicke von 8 μ m (Gl. (3)).

Die Anregung des Fluoreszenzfarbstoffs Rhodamin B erfolgt mit einem HeNe-Laser (1 mW) bei 543 nm, wobei die Beschaffenheit und Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffs so gewählt ist, dass die Fluoreszenzintensität direkt von der Konzentration des Farbstoffs linear abhängig ist, so dass nach Rekonstruktion dreidimensionaler Konzentrationsverteilungen die

konventionellen Mischgütekriterien angewendet werden können. Die horizontalen Schnitte werden mittels einer Visualisierungssoftware (Imaris®, Firma Bitplane) zu einem 3D-Konzentrationsfeld zusammengesetzt. Die vertikalen Schnitte entlang der Mischkanaltiefe werden mit der „Image Processing Toolbox“ unter Matlab® (Fa. The MathWorks) verarbeitet.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse – Geschwindigkeitsfeld

Abb. 3. ist ein Beispiel für die Visualisierung eines lokalen Geschwindigkeitsfeldes. Dargestellt ist das Geschwindigkeitsfeld in einem Mikromischer mit den Abmaßen 400x200x295µm. Für sämtliche Maßangaben der Mikromischer gilt in diesem Artikel die Nomenklatur: Breite Mischkanal x Breite Einlasskanal x Kanaltiefe. Die Koordinate entlang der Mischkanaltiefe ist die y-Koordinate. Im visualisierten Bereich sind die Strömungsverhältnisse beim Zusammentreffen der beiden gleichgroßen Fluidströme am Anfang des T-Mischers (Geschwindigkeitsfeld ist hierbei auf halber Kanaltiefe) erkennbar.

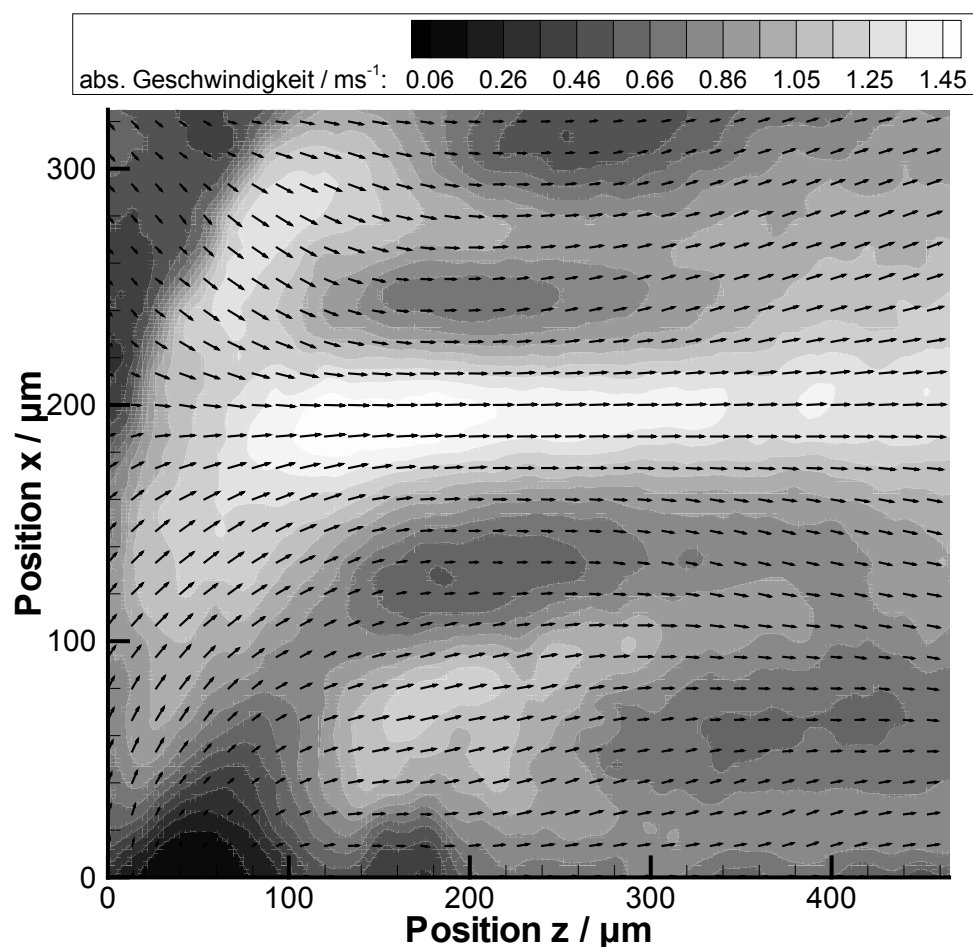


Abb. 3: Geschwindigkeitsfeld in einem Mikromischer (Mischergeometrie 400x200x295)

Da die Meßmethode auf dem Prinzip 2D+2C beruht, fehlt die Geschwindigkeitsinformation entlang der Mischkanaltiefe. Ohne Einsatz einer stereoskopischen PIV-Anwendung kann diese Information nicht aufgelöst werden. Um beispielsweise Aussagen über die Verweilzeitverteilung zu erhalten, ist es in diesem Fall notwendig, eine maximale Anzahl von horizontalen Schnitten entlang der Mischkanaltiefe zu vermessen und diese zu interpolieren. Neben der experimentellen Analyse des Strömungsfeldes können aus den örtlichen Geschwindigkeitsdaten zusätzlich Informationen über die Scherbeanspruchungen gewonnen werden.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse - Konzentrationsfeld

Die Daten der Konzentrationsfelder, die mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) gewonnen werden, dienen zur Aufklärung der Phänomenologie des Vermischens im Mikromischer. Hierbei wird deutlich, dass die für die Vermischung wesentliche Voraussetzung in dem Schaffen von Kontaktfläche zwischen den Spezies liegt. Die Ausbildung dieser spezifischen Kontaktfläche ist abhängig von dem Verhältnis Mischkanalbreite/Einlasskanalbreite und somit vom Impulseintrag. Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Verhältnis von Mischkanalbreite zu Kanaltiefe (Aspektverhältnis). Hinzu kommen Stoffparameter wie beispielsweise die Viskosität und die Oberflächenspannung. Ein Beispiel für die Visualisierung eines 3D-Konzentrationsprofils bei einem T-förmigen Mikromischer der Geometrie 400 x 100 x 285 μm ist in Abb. 4 aufgezeigt. Beim Zusammentreffen der beiden gleichgroßen Fluidströme bilden sich durch Auftrennen der Grenzschicht Wirbelpaare aus, deren Größe vom Impulseintrag und den geometrischen Verhältnissen abhängig ist. Die Re-Zahl, berechnet aus der mittleren Geschwindigkeit im Mischkanal, beträgt 160.

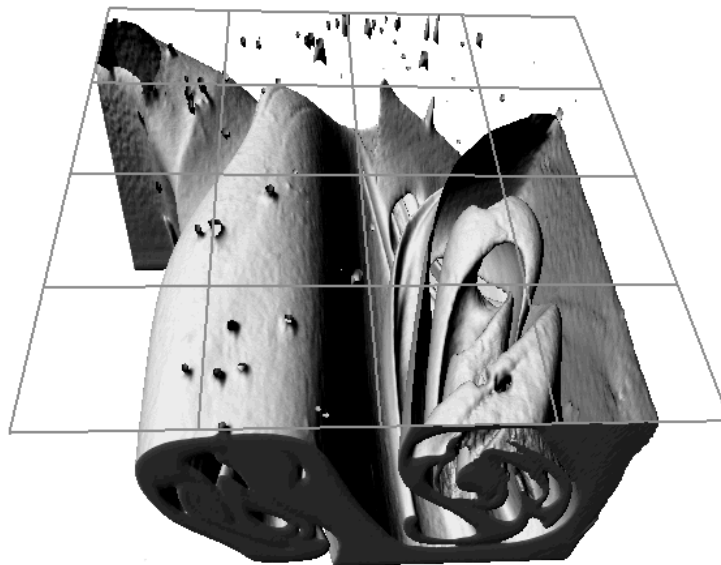


Abb. 4: Räumliche Konzentrationsverteilung in einem T-förmigen Mikromischer (Mischergeometrie 400x100x285, Re=160)

Die so erhaltenen Profile werden qualitativ mit den Ergebnissen der CFD-Simulationen, die von unserem Kooperationspartner, dem Bereich der „Technischen Chemie und Chemische Verfahrenstechnik“ der Universität Paderborn, durchgeführt werden, verglichen. Für den quantitativen Vergleich werden die entsprechenden Grauwertverteilungen von vertikalen Schnitten entlang der Mischkanaltiefe verglichen (siehe auch Schlüter et al. 2004). Weiterhin wird zur quantitativen Analyse die Mischgüte α (\bar{c} : mittlere Konzentration, c_{max} : maximale Konzentration, σ^2 : Varianz) über das Segregationsmaß nach Danckwerts berechnet, siehe Gl. (5).

$$\alpha = 1 - \frac{\sigma^2}{\sigma_{\text{max}}^2} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{max}}^2 = \bar{c}(c_{\text{max}} - \bar{c}) \quad (5)$$

Zur Charakterisierung der Kontaktfläche zwischen den Spezies hat sich als Kriterium für die Qualität der Vermischung das von Bothe et al. (2004) vorgestellte Potential für diffusives Mischen Φ als zweckmäßig erwiesen, s. Gl. (6).

$$\Phi(V) = \frac{1}{V} \int_V \|\nabla f\| dV \quad \text{mit } f = \frac{c}{c_{\max}} \quad (6)$$

Das Potential für diffusives Mischen Φ ist einerseits ein Maß für die spezifische Kontaktfläche zwischen Bereichen hoher und niedriger Konzentration. Zum anderen ist der Kehrwert von Φ ein Längenmaß und ermöglicht damit eine Aussage über den mittleren Abstand zwischen diesen Bereichen (Skala der Segregation). Bei der Auswertung der Messergebnisse wird jedoch vom zweidimensionalen Fall entlang der Querschnittsfläche (vertikaler Schnitt) ausgegangen. Messergebnisse zeigt die folgende Abb. 5.

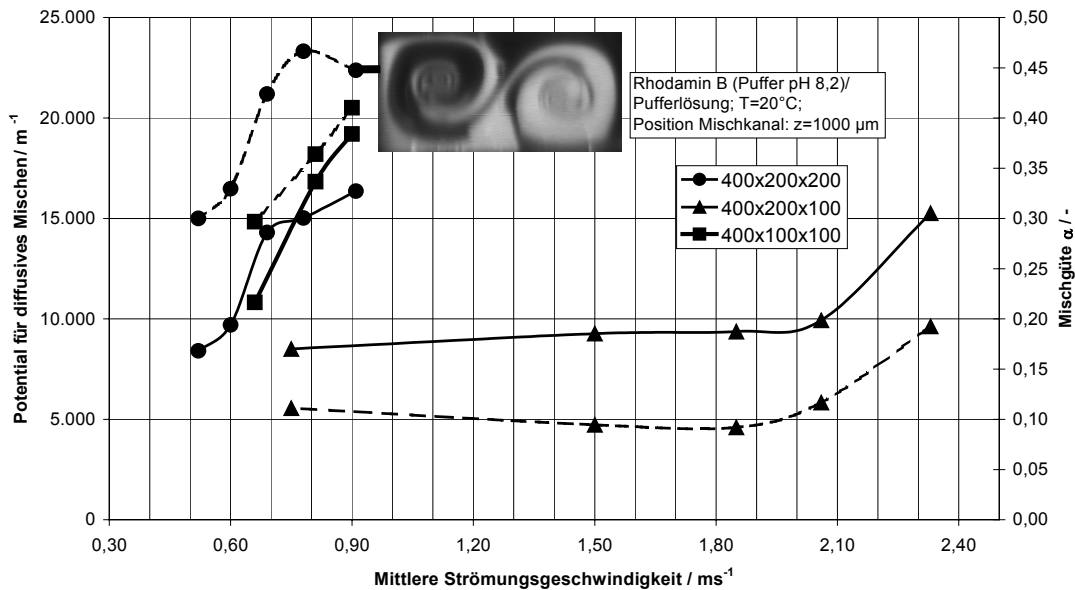


Abb. 5: Potential für diffusives Mischen und Mischgüte in Abhängigkeit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit für drei verschiedene T-förmige Mikromischer

In Abb. 5 ist deutlich erkennbar, dass es mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit und damit mit erhöhtem Impulseintrag zu einer Vergrößerung der spezifischen Kontaktfläche kommt. Ist das Verhältnis von Mischkanalbreite zu Kanaltiefe groß, so wird ein erhöhter Energieeintrag zur Erhöhung des Potentials und folglich der Mischgüte benötigt (Fall 400 x 200 x 100 μm). Ein verstärktes Verzögern der Strömungsgeschwindigkeit beim Übergang vom Einlasskanal in den Mischkanal führt trotz einer Kanaltiefe von 100 μm zu einer signifikanten Ausbildung von Kontaktfläche (Wirbelbildung) und somit zu einer Verbesserung der Mischgüte (Fall 400 x 100 x 100 μm). Das beste Ergebnis beim Erreichen einer erhöhten Mischgüte, bei einem geringen volumenspezifischen Energieeintrag, verzeichnet der Mikromischer 400 x 200 x 200 μm. Der Quotient von Mischkanalbreite zu Mischkanaltiefe von 2 führt zu einer ausgeprägten Wirbelstruktur, so dass, wie ein Abb. 5 gezeigt, ein Wirbelpaar entsteht. Aufgrund dieser Sekundärströmungsbildung werden die Diffusionswege rapide verkleinert, so dass eine Vermischung auch ohne Ausbildung eines turbulenten Strömungsfeldes möglich ist. Zur weiteren Erhöhung der Mischgüte ist eine Störung des stabilen Wirbelpaares bzw. Umschichtung nötig, wie sie beispielsweise bei einer „Zickzack“- oder mäanderförmigen Mischkanalstruktur auftritt.

Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellten experimentellen Untersuchungen zeigen, dass in einem T-förmigen Mikromischer durch rein hydrodynamische Vermischung auch unter laminaren Strö-

mungsbedingungen sehr feine Strukturen (im Bereich kleiner als 5 μm) und damit relativ große spezifische Kontaktflächen erreichbar sind. Dadurch ist die Grundlage gegeben für ein weitgehend rückvermischungsfreies Mischen der Spezies, was Grundlage für hohe Selektivitäten und Ausbeuten bei Folge- oder Parallelreaktionen ist. Im nächsten Schritt soll der Umsatzgrad einer Neutralisationsreaktion in Abhängigkeit des Potentials für diffusives Mischen untersucht werden.

Danksagung

Wir danken an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1141 „Analyse, Modellbildung und Berechnung von Strömungsmischern mit und ohne chemische Reaktion“ und unserem Kooperationspartner, dem Bereich „Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik“ der Universität Paderborn sowie dem „Institut für Mikrosystemtechnik“ (IMTEK) der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg für die Bereitstellung der Mikromischer.

Literatur

Bothe, D., Stemich, C., Warnecke, H.-J., 2004: Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge T-förmigen Mikroreaktoren - Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens, Chem. Ing. Tech., Vol. 76, pp. 1480-1484

Ismagilov, R.F., Stroock, A.D., Kenis, P.J.A., Whitesides, G., Stone, H.A., 2000: Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels, Applied Physics Letters, Vol. 76, pp. 2376-2378

Kling, K., 2004: Visualisieren des Mikro- und Makromischens mit Hilfe zweier fluoreszierender und chemisch reagierender Farbstoffe, Dissertation Universität Hannover

Graf v. Cramer, C.F., 2000: LDA-LiF System zur Untersuchung grossräumiger kohärenter Strukturen in flacher turbulenter Strömung, Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, Gala, 8. Fachtagung 2000, Shaker Verlag

Liu, D., Garimella, S.V., Wereley, S.T., 2005: Infrared micro-particle image velocimetry in silicon-based microdevices, Experiments in Fluids, Vol. 38, pp. 385-392

Meinhart, C.D., Wereley, S.T., Gray, M.H.B., 2000: Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry, Meas. Sci. Technol., Vol. 11, pp. 809-814

Oddy, M.H., Santiago, J.G., Mikkelsen, J.C., 2001: Electrokinetic Instability Micromixing, Anal. Chem., Vol. 73, pp. 5822-5832

Park, J.S., Choi, C.K., Kihm, K.D., 2004: Optically sliced micro-PIV using confocal laser scanning microscopy (CLSM), Experiments in Fluids, Vol. 37, pp. 105-119

Schlüter, M., Hoffmann, M., Rübiger, N., 2004: Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge T-förmigen Mikroreaktoren - Teil II: Experimentelle Untersuchung des Strömungsmischens, Chem. Ing. Tech., Vol. 76, pp. 1682-1688

Shinohara K., Sugii, Y., Aota, A., Hibara, A., Tokeshi, M., Kitamori, T., Okamoto, K., 2004: High-speed micro-PIV measurements of transient flow in microfluidic devices, Meas. Sci. Technol., Vol. 15, pp. 1965-1970

Sinton, D., 2004: Microscale flow visualization, Microfluidics and Nanofluidics, Vol. 1, pp. 2-21

Wilhelm, S., Gröbler, B., Gluch, M., Heinz, H., 2003: Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie: Grundlagen, Carl Zeiss, pp. 2-3 (verfügbar unter www.zeiss.de/lsm)