

MESSUNGEN ZUR SCHMIDTZAHLABHÄNGIGKEIT DES GASAUSTAUSCHES

Diplomarbeit von
Rainer Bösinger

Institut für Umweltphysik
Universität Heidelberg

- 1986 -

doi: 10.5281/zenodo.15133

ZUSAMMENFASSUNG

Nachfolgend werden die ersten am großen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal durchgeführten Gasaustauschmessungen vorgestellt. Mit deren Hilfe konnte die Abhängigkeit des Stofftransports über die Phasengrenze Wasser/Luft von der Schmidtzahl, der Schubspannungsgeschwindigkeit und des Wellenbildes untersucht werden.

Es wurden simultan die Transfergeschwindigkeiten von Helium, Methan, Xenon und Kohlendioxid bestimmt. Dazu wurde eine in situ Probenahmesonde gebaut, die es ermöglicht, bei kurzer Analysedauer (20 Minuten) und ohne Wasserextraktion simultan die Wasserkonzentrationen von Helium, Methan und Xenon mit einem Gaschromatographen zu messen. Aus dem Verhältnis der Transfergeschwindigkeiten von Helium und Methan wurde die Schmidtzahlabhängigkeit berechnet.

Zur Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit wurde das Abklingverhalten der Wasserströmung untersucht. Um die Wassergeschwindigkeit dabei empfindlich genug messen zu können, wurde eine neue Geschwindigkeitssonde in den Wind-Wasser-Kanal eingebaut. Mit dieser wird die Wassergeschwindigkeit über den Strömungswiderstand eines zylinderförmigen Körpers ermittelt. Mit einem optischen System wurde die Neigung der Wellen aufgenommen. Aus den Neigungsspektren wurde die mittlere quadratische Neigung berechnet.

Die Meßergebnisse bestätigen die an der kleinen 'Windmühle' durchgeführten Messungen. Die durch die Zentrifugalkraft verursachte Vergrößerung der Gasaustauschraten ist am großen Kanal auch bei kleinen Schubspannungsgeschwindigkeiten nicht nachweisbar.

Es konnte gezeigt werden, daß bei aerodynamisch glatter Wasseroberfläche die Transfergeschwindigkeit proportional zu $Sc^{-2/3}$ ist (Sc Schmidtzahl), während mit dem Aufkommen von Wellen ein Übergang zur $Sc^{-1/2}$ -Abhängigkeit verbunden ist. Die Messungen belegen für saubere Wasseroberflächen einen scharfen Übergang bei einer Schubspannungsgeschwindigkeit von 0,4 cm/s und einer mittleren quadratischen Neigung von 0,009. Der dimensionslose Impulstransferwiderstand β wurde im glatten Fall zu 13,4 und für wellenbedeckte Wasseroberfläche zu 9,0 bestimmt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
EINLEITUNG	4
 <u>I. GRUNDLAGEN DES GASAUSTAUSCHES</u>	
1. Transfergeschwindigkeit, Transferwiderstand	6
2. Schubspannungsgeschwindigkeit	8
3. Schmidtzahl	9
4. Modelle für die Transfergeschwindigkeit	10
5. Experimentelle Bestimmung der Schmidtzahlabhängigkeit	16
 <u>II. EXPERIMENTELLE METHODEN</u>	
1. Aufbau des großen Wind-Wasser-Kanals	17
2. Bestimmung der Transfergeschwindigkeit	20
2.1 Ablauf eines Evasionsexperiments	21
2.2 Messung der CO ₂ -Konzentration	22
2.3 Messung der Wasserkonzentration von Helium, Methan und Xenon	23
2.3.1 Probenahme	23
2.3.2 Diffusion der Gase in die Probeschleife	24
2.3.3 Bestimmung der Gaskonzentration	29
2.4 Bestimmung der Zeitkonstanten des Gasaustausches	31
3. Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit	32
3.1 Bestimmung der stationären Wassergeschwindigkeit	32
3.2 Hitzdrahtanemometrie und Wärmeimpulsmethode	33
3.3 Messung der Wassergeschwindigkeit über den Staudruck	33
3.3.1 Aufbau des Schaukelpendels	34
3.3.2 Bestimmung der Abklingzeitkonstanten	35
3.3.3 Verdrillung des Schaukelpendels	36
3.4 Ergebnisse	37

III. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER GASAUSTAUSCHEXPERIMENTE

1. Zusammenfassung der Messungen	38
2. Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit	39
3. Vergleich mit Messungen an anderen Wind-Wasser-Kanälen	41
4. Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches	42
5. Impulstransferwiderstand β	43
6. Schlußfolgerungen	44

IV. ANHÄNGE

A1. Löslichkeiten, Diffusionskonstanten und Schmidtzahlen	46
A2. Meßdaten und Ergebnisse	47
A3. Logikdiagramm des Zeitgebers für die Magnetventile	50

LITERATURVERZEICHNIS	51
----------------------	----

EINLEITUNG

Vorhersagen der Klimaentwicklung mittels Klimamodelle sind nicht möglich ohne die Kenntnis des Kreislaufes der am Strahlungshaushalt beteiligten Gase, wie z.B. Kohlendioxid und Methan. Die atmosphärischen Konzentrationen dieser Gase steigen stetig an. Die Steilheit des Anstiegs ist unter anderem vom Austausch zwischen den Reservoirs Ozean und Atmosphäre abhängig. Das Tiefenwasser unterhalb der sogenannten 'mixed layer' stellt eine riesige Speicherkapazität für Kohlendioxid dar. In diesem Zusammenhang ist Kenntnis der Abhängigkeit des Gasaustausches von äußeren Parametern wie Wind- bzw. Schubspannungsgeschwindigkeit, Temperatur und Wellenbild Voraussetzung für Aussagen über die Gasmengen, die vom Ozean aufgenommen werden.

Auch die Frage der Wiederbelüftung von Seen und Flüssen ist nicht ohne das Verständnis des Gasaustausches zu beantworten.

Die bisherigen Versuche, durch Feldmessungen die Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeiten von äußeren Parametern zu untersuchen, scheiterten an der Unsicherheit sowohl der Gasaustauschraten als auch der Schubspannungsgeschwindigkeiten (Roether and Kromer 1984, Jähne et al. 1984 a)

An Wind-Wasser-Kanälen bietet sich die Möglichkeit, äußere Bedingungen gezielt einzustellen und deren Einfluß zu untersuchen. Diese Laborexperimente fanden alle an linearen Windkanälen statt. Die einzige Ausnahme bilden die beiden ringförmigen Heidelberger Kanäle, die im Gegensatz zu den linearen ein homogenes Wellenbild zeigen. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig; der starke Einfluß des Wellenfeldes auf den Gasaustausch ist inzwischen gut belegt (Siems 1980, Jähne et al. 1986).

Der Gasaustausch über die Phasengrenze Wasser/Luft wird von einer sehr dünnen Schicht (etwa 100 μm) unter der Wasseroberfläche bestimmt. Die Dicke dieser sogenannten Grenzschicht ist von dem Verhältnis der Viskosität des Wassers und der Diffusionskonstanten des betreffenden Gases, der Schmidtzahl, abhängig.

Um die Ergebnisse der Austauschraten eines Gases auf die anderer Gase bzw. andere Bedingungen übertragen zu können, ist es notwendig, die Schmidtzahlabhängigkeit der Transfergeschwindigkeit zu kennen. Die Modelle zur Beschreibung des Gasaustausches sagen unterschiedliche Schmidtzahlabhängigkeiten voraus. Die bisher veröffentlichten experimentellen Untersuchungen dazu sind zu ungenau, um die Gültigkeit eines Modells zu bestätigen. Die Messungen von Jähne (1980) und Huber (1984) am kleinen Wind-Wasser-Kanal zeigten erstmals signifikant eine sich mit der Bildung von Wellen verknüpfte Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit.

Die hier vorgestellte Arbeit stellt die Fortsetzung bisheriger Messungen an der kleinen Heidelberger 'Windmühle' (Münnich 1977, Ilmberger 1980, Jähne 1980, Tschiersch 1980, Weißer 1980, Dutzi 1984, Huber 1984, Jähne et al. 1984 b) an einem größeren ringförmigen Kanal dar. Es sollte durch simultane Messung der Transfergeschwindigkeiten von Helium, Methan, Xenon und Kohlendioxid die früheren Ergebnisse überprüft und speziell die Schmidtzahlabhängigkeit genauer untersucht werden. Dazu sollte eine Probenmesonde zur in situ Bestimmung der Wasserkonzentrationen der Gase gebaut werden, um die Probleme zu umgehen, die bei luftseitigen Konzentrationsmessungen auftreten, wie z.B. Lecks im Kanalsystem und die Forderung nach exakter Kenntnis der Endkonzentrationen.

Durch die größeren Dimensionen sollte der Vergleich der beiden Kanäle Aufschluß über eine möglicherweise durch die Zentrifugalkräfte verursachte Verfälschung der Ergebnisse geben.

Außerdem sollte über das Abklingverhalten der Wasserströmung beim Ausschalten des Windes die Proportionalitätskonstante zwischen der Wassergeschwindigkeit und der Schubspannungsgeschwindigkeit ermittelt werden. Dies war notwendig, da sich in ringförmigen Windkanälen kein sonst auftretendes logarithmisches Windprofil ausbildet, aus dem man die Schubspannungsgeschwindigkeit bestimmen könnte (Ilmberger 1980, Weißer 1980).

Im Rahmen der Messungen sollte zusätzlich die mittlere quadratische Neigung aufgenommen werden, um die Abhängigkeit des Gasaustausches vom Wellenbild zu dokumentieren.

I. GRUNDLAGEN DES GASAUSTAUSCHES1. Transfergeschwindigkeit, Transferwiderstand

Der Stoffaustausch über die Phasengrenze zwischen Wasser und Luft läßt sich durch die Transfergeschwindigkeit k parametrisieren. Die Flußdichte j des Stoffes ist der den Transport antreibenden Konzentrationsdifferenz Δc zwischen zwei Punkten z_1 und z_2 proportional. Die Proportionalitätskonstante ist als Transfergeschwindigkeit definiert und hat die Einheit [cm/s].

$$j = k \Delta c$$

Die Transfergeschwindigkeit ist eine konzentrationsunabhängige Größe und ist als die 'Kolben'geschwindigkeit zu verstehen, mit der sich die Beimengung von z_1 nach z_2 bewegt.

Der reziproke Wert von k ist als Transferwiderstand R definiert. R verhält sich wie ein ohmscher Widerstand. Der Gesamtwiderstand $R_{Ges.}$ des Austausches über die Phasengrenze ist unter der Annahme konstanter Flußdichte die Summe der Transferwiderstände im Wasser R_w und in der Luft R_L . Im Wasser betrachtet muß der luftseitige Widerstand mit der Ostwaldschen Löslichkeit α multipliziert werden, damit der Konzentrationsprung an der Phasengrenze stetig wird (Liss 1973).

$$R_{Ges.} = R_w + \alpha R_L$$

Die Diffusionskonstanten in Wasser gelöster Gase sind vier Größenordnungen kleiner als die der Gase in Luft. Deshalb und wegen der geringen Löslichkeit aller chemisch inerten Gase ($\alpha \ll 1$) ist der Gesamtwiderstand für den Transport dieser Gase durch die Wasserseite bestimmt (Liss 1973):

$$R_{Ges.} = R_w$$

Für chemisch reaktive Gase (z.B. SO_2) und gut lösliche Tracer wie Wasserdampf, Impuls und Wärme ist der luftseitige Widerstand dominant. Einen Überblick, welcher Transferwiderstand eines Tracers überwiegt, gibt der Battelle-Bericht zur Trockenen Deposition von Gasen (Jähne 1982). Da hier nur Gase mit geringer Löslichkeit untersucht werden, beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf die Wasserseite.

2. Schubspannungsgeschwindigkeit

Der Gasaustausch durch die Wasseroberfläche wird vom Wind stark beeinflusst. Zum einen treibt der Wind eine Scherströmung an, die bei genügend großen Reynoldszahlen turbulente Wirbel erzeugt und damit den Gas- und Impulstransport erhöht. Zum anderen stellen die sich bildenden Wellen Rauigkeiten dar, an denen zusätzlich Impuls über Staudruck übertragen werden kann, während der Stoffaustausch davon nicht direkt profitieren kann.

Die durch den Wind erzeugte Schubspannung S in Windrichtung ist:

$$S = \mu \, dv_x/dz$$

μ dynamische Viskosität [g cm⁻¹ s⁻¹]

dv_x/dz vertikaler Gradient der Horizontalgeschwindigkeit v_x

Mit der Definition der kinematischen Viskosität $\nu = \mu/\rho$ (ρ Dichte des Mediums) erhält man:

$$S = \nu \, dp_x/dz$$

$p_x = \rho \, v_x$ Impulsflußdichte in x-Richtung

Diese Darstellung zeigt, daß S die vertikale Komponente der Impulsflußdichte j_p ist. Die kinematische Viskosität wird als molekulare Diffusionskonstante des Impulses betrachtet. Sie beträgt in Wasser 0,01 cm²/s bei einer Temperatur von 20 °C.

Man definiert die Schubspannungsgeschwindigkeit u_* wie folgt:

$$u_* = (S/\rho)^{1/2}$$

Die Schubspannungsgeschwindigkeit dient also zur Beschreibung des Impulsflusses.

3. Schmidtzahl

Die molekulare Diffusion von Impuls in Wasser übertrifft die von in Wasser gelösten Gasen um drei Größenordnungen. Da der turbulente Transport für Impuls und Gase gleich und temperaturunabhängig ist, unterscheidet sich der Einfluß der Turbulenz auf den Impulstransport von dem auf den Gasaustausch.

Zur vergleichenden Beschreibung von Impuls- und Stoffaustausch wird deshalb ein dimensionsloser Parameter eingeführt, die Schmidtzahl Sc . Die Schmidtzahl ist definiert als der Quotient aus kinematischer Viskosität ν des Mediums und der molekularen Diffusionskonstanten D des betreffenden Stoffes in diesem Medium.

$$Sc = \nu / D$$

Der Begriff Stoff umfaßt hier alle Gase, Wärme und Impuls. Für in Wasser gelöste Gase betragen die Schmidtzahlen zwischen 100 und 2000. Die Schmidtzahl eines Gases variiert wegen der gegenläufigen Temperaturabhängigkeiten von ν und D im Temperaturintervall von 5 °C bis 30 °C etwa um einen Faktor 5 (Jähne 1985, Heinz 1986).

4. Modelle für die Transfergeschwindigkeit

Der turbulente Transport ist im allgemeinen sehr viel effektiver als der diffusive. Aufgrund der Zähigkeit, und weil sie die Wasseroberfläche nicht durchdringen können, werden die Wirbel jedoch in der Nähe der Phasengrenze immer kleiner und verschwinden an der Oberfläche.

Den Abstand von der Oberfläche bis zu dem Ort, an dem der molekular-diffusive gleich dem turbulenten Transport ist, definiert man als Grenzschichtdicke. Bezüglich Impulsaustausch spricht man von der viskosen Grenzschichtdicke z_0 , die des Stofftransports nennt man molekulare Grenzschichtdicke z_* . z_0 und z_* liegen im Bereich von mm bzw. 100 μm . Die Zone jenseits der viskosen Grenzschicht ist gut durchmischt und wird als Bulk bezeichnet. Der Gasaustausch wird also durch eine sehr dünne Schicht unterhalb der Grenzfläche Wasser/Luft bestimmt. Die Intensität der Turbulenz nahe der Phasengrenze ist entscheidend für die Grenzschichtdicke und damit für den Austausch von Beimengungen.

Der folgende allgemeine Ansatz für die Transfergeschwindigkeit k umfaßt die möglichen Modelle:

$$k = \beta^{-1} Sc^{-n} u_* \quad (I.1)$$

Sc Schmidtzahl

u_* Schubspannungsgeschwindigkeit

Die Konstante β entspricht dem Transferwiderstand für Impuls über die viskose Grenzschicht, den man bei bekannter Turbulenz aus der Grenzschichtdicke z_0 erhält.

Modelle mit unterschiedlichen Ansätzen für die Turbulenz in der Grenzschicht unterscheiden sich im wesentlichen durch den Schmidtzahlexponenten n . Die Modelle gehen von zwei prinzipiell verschiedenen Ansätzen aus (Jähne 1985), die im folgenden kurz beschrieben werden.

Oberflächenerneuerungsmodelle (Higbie 1935, Danckwert 1950, Münnich 1975)

Bei diesem Ansatz geht man davon aus, daß Bereiche der Grenzschicht durch großräumige Wirbel (large eddies) im Mittel nach einer Zeit τ durch Bereiche des gut durchmischten Bulks ersetzt werden. Die Erneuerungszeit τ erhält man aus dem Gleichgewicht von molekularer Diffusion und Turbulenz. Für die Transfergeschwindigkeit folgt:

$$k = (D/\tau)^{1/2}$$

D molekulare Diffusionskonstante des Gases

τ ist im allgemeinen vom Abstand z von der Wasseroberfläche abhängig (Jähne 1985):

$$\tau(z) = \tau_0/z^p \quad \text{mit } p \geq 0 \quad (I.2)$$

Für den Schmidtzahlexponenten n nach Gleichung (I.1) ergibt sich dann:

$$n = (p+1)/(p+2) \quad (I.3)$$

Diffusionsmodelle (Deacon 1977, Kitaigorodskii & Mälkki 1979, Hasse & Liss 1980, Ledwell 1982)

Bei diesen Modellen geht man davon aus, daß kleinräumige Wirbel (small eddies) bis in die Grenzschicht hinein existieren. In Analogie zur molekularen Diffusion definiert man eine turbulente Diffusionskonstante K , die von z abhängig ist. Dann gilt für die Flußdichte:

$$j = - [D + K(z)] dc/dz$$

c Gaskonzentration

Unter der Annahme konstanter Flußdichte ist der Transferwiderstand R zwischen der Wasseroberfläche und einer Referenzhöhe z_r :

$$R = \int_0^{z_r} [D + K(z)]^{-1} dz$$

Für die z -Abhängigkeit von K in der Nähe der Phasengrenze wird folgender Ansatz angenommen:

$$K(z) \sim z^n \quad (I.4)$$

Damit kann man in dimensionsloser Form Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofile ableiten, aus denen sich mit den Randbedingungen die Transfersgeschwindigkeit ergibt.

Für den Schmidtzahlexponenten n gilt dann (Jähne 1985):

$$n = 1 - 1/m \quad (I.5)$$

Die Ergebnisse für n ergeben sich in beiden Modellansätzen direkt aus der z -Abhängigkeit der Turbulenz. Wie im folgenden gezeigt wird, läßt sich diese aus den Randbedingungen für die Wasseroberfläche ($z = 0$) ableiten, die durch die Gestalt und die Beschaffenheit der Wasseroberfläche festgelegt sind.

Da die Luftströmung auch bei kleinen Windgeschwindigkeiten turbulent ist, wird die Schubspannung wegen der fluktuierenden Geschwindigkeiten auf der Wasseroberfläche zeitlich und örtlich unterschiedlich sein. Dadurch werden einige oberflächennahe Wasserpakete gestaucht, während andere auseinandergezogen werden. Durch periodische Wiederholung dieser Wasserbewegungen können sich Wellenberge und -täler bilden.

Die Oberflächenspannung des Wassers bewirkt die rücktreibende Kraft für die zuerst auftretenden Kapillarwellen und beeinflußt zunächst die Wellenhöhe. Durch oberflächenaktive Substanzen (organische Filme) wird die Wellenbildung stark gedämpft (Siems 1980). Diese Filme liegen wie eine inelastische Haut (monomolekular) auf der Wasseroberfläche und behindern die Verzerrungen der Oberfläche, so daß bei geringen Windgeschwindigkeiten keine Wellen entstehen können. Sobald der Impulseintrag durch den Wind groß genug ist, um den Filmdruck zu überwinden, bauen sich Wellen auf.

Solange die Wasserpakete, die an der Wasseroberfläche sitzen, nur auf dieser verschoben aber nicht in die Tiefe geschwemmt werden können, gilt für $z = 0$ neben der dreidimensionalen auch die zweidimensionale Kontinuitätsgleichung. Dies gilt auch für die wellenbewegte Oberfläche, da die Wasserteilchen bei ihren Orbitalbewegungen die Oberfläche nicht verlassen. Erst wenn die durch den Wind erzeugte Schubspannung groß genug ist, um die Oberflächenfilme zu zerreißen, können Teilchen durch turbulente Prozesse von der Phasengrenze wegtransportiert werden.

Man kann also die die grenzflächennahe Turbulenz bestimmenden Randbedingungen in zwei Grenzfälle einteilen: Glatte Wasseroberfläche mit organischen Filmen und rauhe, wellenbewegte Wasseroberfläche. Nachstehend werden die Auswirkungen der Grenzfälle auf den Schmidtzahlexponenten für die beiden Modellansätze diskutiert.

Glatte Wasseroberfläche (Oberflächenfilme)

Solange keine Wellen bzw. nur Wellen geringer Neigung auftreten, kann man annehmen, daß keine Flüssigkeitspakete von der Oberfläche in die Tiefe abtauchen. Die Erneuerungszeit τ für $z \rightarrow 0$ muß dann schnell genug gegen unendlich gehen. Diese Bedingung erfüllt $p \geq 1$ in Gleichung (I.2). Damit wird nach Gleichung (I.3):

$$n \geq 2/3 \quad \text{Oberflächenerneuerung}$$

Da Wasser inkompressibel ist, gilt an der Oberfläche die zweidimensionale Kontinuitätsgleichung auch für die Geschwindigkeitsfluktuationen. Daraus folgt:

$$dw'/dz = 0 \quad \text{für } z = 0$$

$$w' \quad \text{Fluktuation der Vertikalkomponente der Geschwindigkeit}$$

Eine Taylorentwicklung für w' um $z = 0$ ergibt also in 1. Ordnung:

$$w' \sim z^2$$

$K(z)$ sei das Produkt einer charakteristischen Mischungslänge L und einer Mischungsgeschwindigkeit, die proportional zu w' ist. Die Mischungslänge L sei proportional zum Abstand z von der Wasseroberfläche. Mit anderen Worten bedeutet das, die Wirbelgröße nimmt mit dem Abstand von der Oberfläche in erster Näherung linear zu. Danach gilt:

$$K(z) \sim z^3$$

und mit den Gleichungen (I.4) und (I.5)

$$n = 2/3 \quad \text{Diffusionsansatz}$$

Diese Randbedingungen und damit auch die Ergebnisse sind völlig analog zur Situation an einer festen Wand.

Rauhe, wellenbedeckte Wasseroberfläche

Mit dem Auftreten von Wellen erscheint ein zusätzlicher Effekt in der Art, daß Wasserpakete turbulent von der Oberfläche in tiefere Zonen transportiert werden, während an anderen Stellen entsprechende Wasservolumina an die Oberfläche kommen.

Es findet also eine 'echte' Oberflächenerneuerung (auch für $z = 0$) statt, d.h. nach Gleichung (I.2) ist $p = 0$ und damit wird nach Gleichung (I.3):

$$n = 1/2 \quad \text{Oberflächenerneuerung}$$

Die zweidimensionale Kontinuitätsgleichung wird durch die oben beschriebene Bewegungen verletzt, so daß nur noch die dreidimensionale Kontinuität gilt. Das bedeutet:

$$dw'/dz \neq 0 \quad \text{für } z = 0$$

Die Entwicklung für w' ergibt $w' \sim z$ in der Nähe der Phasengrenze, das bedeutet mit den im glatten Fall beschriebenen Annahmen:

$$K(z) \sim z^2$$

Mit den Gleichungen (I.4) und (I.5) folgt:

$$n = 1/2 \quad \text{Diffusionsansatz}$$

Für beide Modelle kann man im Fall glatter Wasseroberfläche für den Schmidtzahlexponenten $n = 2/3$ ableiten, was mit den theoretischen und experimentellen Ergebnissen an einer festen Wand übereinstimmt (Deacon 1977). Für den rauhen Fall erhält man jeweils $n = 1/2$. Die Kenntnis der Schmidtzahlabhängigkeit allein läßt demnach keine Unterscheidung der Modelle zu. Man kann aber mit dem Schmidtzahlexponenten feststellen, welches der beiden beschriebenen Regime den turbulenten Transport in der Nähe der Phasengrenze bestimmt. Nach den obigen Ausführungen erwartet man beim Auftreten von Wellen eine Änderung des Schmidtzahlexponenten von $2/3$ auf $1/2$, da dabei die Bedingungen an der Phasengrenze wechseln.

5. Experimentelle Bestimmung der Schmidtzahlabhängigkeit

Nach Gleichung (I.1) läßt sich der Schmidtzahlexponent n bei simultaner Messung der Transfergeschwindigkeiten k_1 und k_2 zweier Gase bei bekanntem Verhältnis ihrer Diffusionskonstanten D_1 und D_2 wie folgt bestimmen:

$$n = \ln(k_1/k_2) / \ln(D_1/D_2) \quad (I.6)$$

Der absolute Fehler Δn des Schmidtzahlexponenten ist:

$$\Delta n = [\ln(D_1/D_2)]^{-1} [\Sigma(\Delta k_1/k_1)^2 + n^2 \Sigma(\Delta D_1/D_1)^2]^{1/2} \quad (I.7)$$

Das Verhältnis der Diffusionskonstanten sollte demnach so groß wie möglich sein.

Bisher existieren nur wenige Messungen des Schmidtzahlexponenten, die genügend genau wären, die Modellvorstellungen zu bestätigen oder zu widerlegen. Der Überblick über durchgeführte Arbeiten bei Holmen and Liss (1984) zeigt, daß die größte Unsicherheit der Ergebnisse in der Kenntnis der Diffusionskonstanten liegt. Dietrich (1983) zeigt in einem Literaturüberblick, daß die Schwankungen der Werte bis zu 100% betragen. Dies gilt insbesondere für Helium, was sich als Tracer gut eignet, da der Unterschied der Diffusionskonstanten zu der von anderen Gasen sehr groß ist.

Durch Messungen mit einem modifiziertem Barrer-Verfahren konnten die Diffusionskonstanten von den hier untersuchten Gasen in Wasser mit einer Genauigkeit von 5% angegeben werden (Heinz 1986). Heinz hat die Messungen sorgfältig auf systematische Fehler überprüft und gibt die Verhältnisse der Diffusionskonstanten auf 3% genau an. Mit einem Fehler für die Transfergeschwindigkeiten von $\Delta k/k \leq 0,04$ wird deshalb $\Delta n \leq 0,03$ erreicht. Diese Genauigkeit genügt zur Auflösung der beiden Grenzfälle.

II: EXPERIMENTELLE METHODEN1. Aufbau des großen Wind-Wasser-Kanals

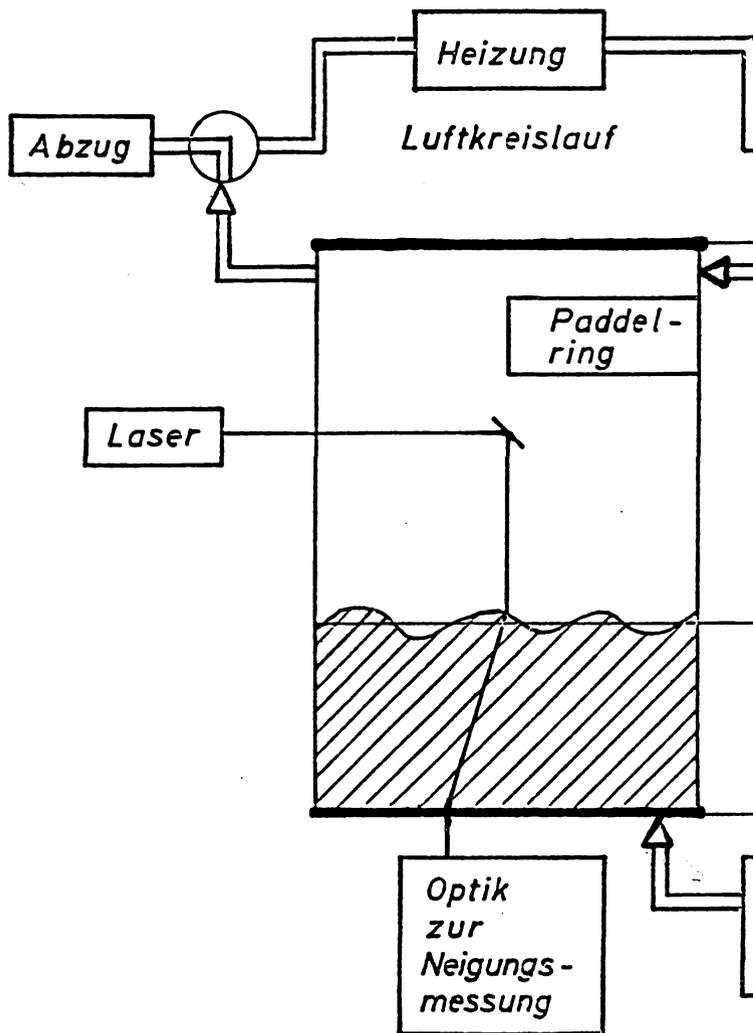
Die Messungen wurden am großen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal des Instituts für Umweltp Physik Heidelberg durchgeführt. Dieser Kanal ist das Nachfolgemodell des kleinen Wind-Wasser-Kanals. Die ringförmige Bauweise bedingt, daß die Strömungsverhältnisse der beiden Kanäle einander ähnlich sind. Die damit verbundenen Vorteile, wie homogenes Wellenbild, und Nachteile, wie auftretende Zentrifugalkräfte, sind ausführlich beschrieben bei Jähne (1980), Tschiersch (1980), Ilmberger (1980), und Weißer (1980).

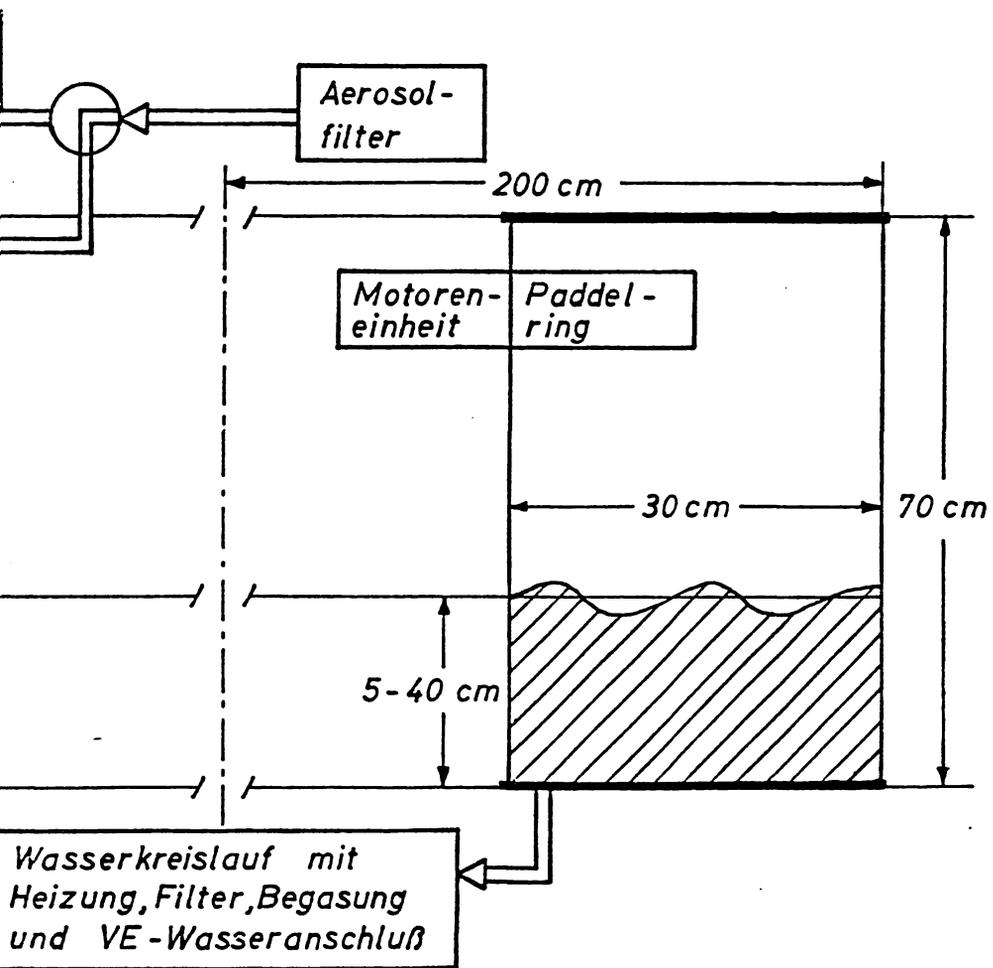
Durch die Abmessungen des großen Windkanals verringert sich der Einfluß der Zentrifugalkräfte drastisch (Faktor 0,14). Dafür mußte man die höheren Einstellzeiten für den Gasaustausch und damit längere Versuchsdauern in Kauf nehmen. Die Tabelle 1 faßt die wichtigsten Kenngrößen der beiden Kanäle zusammen.

Tabelle 1: Kenngrößen der beiden ringförmigen Wind-Wasser-Kanäle

	kleiner Kanal	großer Kanal
Windgeschwindigkeiten	0-10 m/s	0-15 m/s
Wasserrinnenbreite	10 cm	30 cm
Durchmesser der Rinne, außen	60 cm	400 cm
Volumen des Gasraumes	150 l	1000-2300 l
Wasservolumen	7-10 l	200-1300 l
Wasseroberfläche	0,15 m ²	3,5 m ²
Wassertiefe	bis 10 cm	5-40 cm
Temperaturbereiche	0-40 °C	20-40 °C
Luftdurchsatz	< 60 l/min	< 700 l/min

Abb. 1: Schematischer Aufbau des großen ringförmigen Wind-Wasser-Kanals





Der Aufbau des großen Kanals ist aus der Abbildung 1 ersichtlich. Die Kanalrinne und der Deckel sind aus PVC, wobei die Wände durchsichtig (PVC transparent) sind. Der Innenraum läßt sich gasdicht verschließen. Das Luftvolumen beträgt je nach Wasserhöhe zwischen 1 und 2,3 m³. über ein Belüftungssystem kann die Kanalatmosphäre innerhalb einiger Minuten durchgespült werden. Außerdem wurde zusätzlich eine Heizung (2 kW) zur Thermostatisierung der Luft bis zu max. 40 °C bei geschlossenem Luftkreislauf eingebaut.

Das Wasservolumen liegt zwischen 200 und 1300 Liter. über einen Umwälzkreislauf ist es möglich, das Wasser zu begasen und mit der zwischen-geschalteten Heizung (2 x 6 kW) auf vorgegebener Temperatur (max. 40 °C) zu halten. Außerdem lassen sich Schmutzpartikel über ein Filtersystem aussondern. Die Durchsätze sowohl des Luft- als auch des Wasserkreislaufs werden über Rotameter überwacht.

Die Winderzeugung im Kanal erfolgt über einen umlaufenden Kunststoffring (Dicke 20 mm), an den insgesamt 16 Paddel aus PVC (100 x 200 mm) angeklebt sind. Der Ring läuft auf 8 Motoreinheiten zu je 3 Motoren (max. Gesamtleistung 720 W) und kann zwischen 0 und 15 m/s variiert werden. Die leichte Bauweise des Ringes ermöglicht hohe Beschleunigungen. Damit lassen sich An- und Abklingverhalten der Wasserströmung bei Ein- und Ausschalten des Windes untersuchen.

Zur Messung der Wellenneigung wurde eine am kleinen Windkanal bereits erprobte Technik verwendet (Tschiersch 1980, Jähne 1983). Dabei wird ein an der Wasseroberfläche gebrochener Laserstrahl über ein optisches System auf eine positionsempfindliche Photodiode abgebildet. Damit erhält man die Neigungsverteilungen und Neigungsfrequenzspektren von einem Punkt der Wasseroberfläche. Zur Beschreibung des Wellenbildes wurde jeweils die mittlere quadratische Neigung berechnet.

über den Kanal verteilt sind noch einige Sonden angebracht zur Messung der Temperaturen (Luft und Wasser), der Leitfähigkeit und der Geschwindigkeit des Wassers. Die Aufzeichnung der Sondersignale und die Steuerung der Heizung wurden jeweils durch Software gestartet und in den Bedürfnissen angepaßten Takten ausgeführt.

Eine Absaugvorrichtung dient zur Entfernung von Oberflächenfilmen , die das Wellenbild empfindlich beeinflussen (Jähne 1980, Siems 1980, Dutzi 1984, Huber 1984).

2. Bestimmung der Transfergeschwindigkeit

Die Transfergeschwindigkeit k erhält man aus der wasserseitigen Bilanzgleichung für den Gasaustausch:

$$V_w \frac{dc_w(t)}{dt} = A k \Delta c(t)$$

Die Größen V_w und A stehen für Wasservolumen und Austauschfläche. $\Delta c(t)$ ist die den Gasaustausch antreibende Differenz zwischen der Konzentration der homogenen Wasserschicht c_w und der Konzentration direkt an der Wasseroberfläche, die mit der Luftkonzentration c_L im Gleichgewicht ist.

$$\Delta c = c_w - \alpha c_L$$

α Ostwaldsche Löslichkeit des Gases

Sämtliche hier untersuchten Gasaustauschmessungen waren Evasionsexperimente. Dabei wurde der Luftraum des Windkanals ständig mit gasfreier Luft gespült, so daß für die Luftkonzentration $c_L = 0$ angenommen werden kann. Der zeitliche Verlauf der Wasserkonzentration ergibt sich dann zu:

$$c_w(t) = c_{w0} e^{-t/\tau} \quad (\text{II.1})$$

Bei nicht vernachlässigbarer Luftkonzentration, muß das nach Gleichung (II.1) bestimmte τ nach folgender Formel korrigiert werden, um die Zeitkonstante des wasserseitigen Gasaustausches τ_w zu erhalten (Jähne 1980):

$$\tau_w = \tau [1 - \alpha \varepsilon / (\delta + \alpha \varepsilon - 1)] \quad (\text{II.2})$$

ε Volumenverhältnis von Wasser- zu Gasraum

δ Verhältnis der Spül- zur Gasaustauschrate

Die Spülrate des Luftvolumens V_L ist definiert als $(dV_L/dt)/V_L$. Sie betrug im Mittel 19 h^{-1} . Bei dieser Rate, einer Wasserhöhe von 25 cm und einem Wert für δ von 11 ist der Korrekturfaktor maximal $(1 - 0,05 \alpha)$. Für Helium, Methan und Xenon bleibt der Effekt aufgrund ihrer Löslichkeiten kleiner als die übrigen Fehler, während die Ergebnisse von Kohlendioxid entsprechend korrigiert werden müssen.

Zwischen der Transfergeschwindigkeit k und der Zeitkonstanten τ_w des Gasaustausches besteht folgender Zusammenhang:

$$k = h/\tau_w \quad (11.3)$$

Die Bestimmung der Transfergeschwindigkeit ist damit direkt aus Konzentrationsmessungen möglich. Die Größe $h = V_w/A$ ist die Höhe des Wasserkörpers im Windkanal. Die Wasserhöhe wurde vor und nach jedem Evasionsversuch mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ mm}$ bestimmt. Die Messungen fanden bei einer Wasserhöhe von 25 cm statt. Das Umwälzsystem des Windkanals vergrößert das Wasservolumen um etwa 6 Promille, weshalb zur gemessenen Wasserhöhe ein Betrag von 0,15 cm addiert werden muß.

Die Bestimmung der Einstellzeit τ_w wird im Abschnitt 2.4 beschrieben.

2.1 Ablauf eines Evasionsexperiments

Bei allen Versuchen wurde vollentsalztes Wasser verwendet. Vor Beginn der Messungen wurden über eine Absaugvorrichtung Oberflächenfilme abgesaugt, um reproduzierbare Wellenbilder zu erhalten. Nach dem Absaugen wird, wie erwähnt, die Wasserhöhe bestimmt.

Das Gasgemisch aus Helium, Methan, Xenon und Kohlendioxid wurde über den Umwälzkreislauf im Wasser gelöst. Danach schaltet man das Gebläse zur Belüftung der Kanalatmosphäre ein.

Die gewünschte Windgeschwindigkeit wird eingestellt, wobei als Referenz die Geschwindigkeit der Paddel in der Kanalrinnenmitte gemessen wurde.

Ein spezielles Rechnerprogramm für Messungen registriert im angemessenen Zeitabständen die Mittelwerte der Wasser- und der Lufttemperatur, sowie die Leitfähigkeit des Wassers. Es regelt mittels einer Heizung die Wassertemperatur und steuert die Gasprobennahme (Abschnitt 2.4).

Die Zeitserien der Wellenneigung werden ebenfalls programmgesteuert nach jeder Gasprobennahme eingelesen, mittels FFT (fast fourier transformation) in Spektren umgerechnet und die mittlere quadratische Neigung ermittelt (Tschiersch 1980, Jähne 1983).

Der Zeitpunkt jeder Messung wird parallel zu jedem Meßwert abgespeichert.

2.2 Messung der CO₂-Wasserkonzentration

Die Konzentration des gelösten Kohlendioxids ist zum Quadrat der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers proportional (Jähne 1980). Die Leitfähigkeit wurde mit einer handelsüblichen Elektrode kontinuierlich gemessen und abgespeichert. Zur Auswertung wurden die Werte quadriert und das zeitliche Abklingen mit einer Exponentialfunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert. Die Zeitkonstante und die Wasserhöhe ergeben nach Gleichung (II.3) die Transfergeschwindigkeit für CO₂.

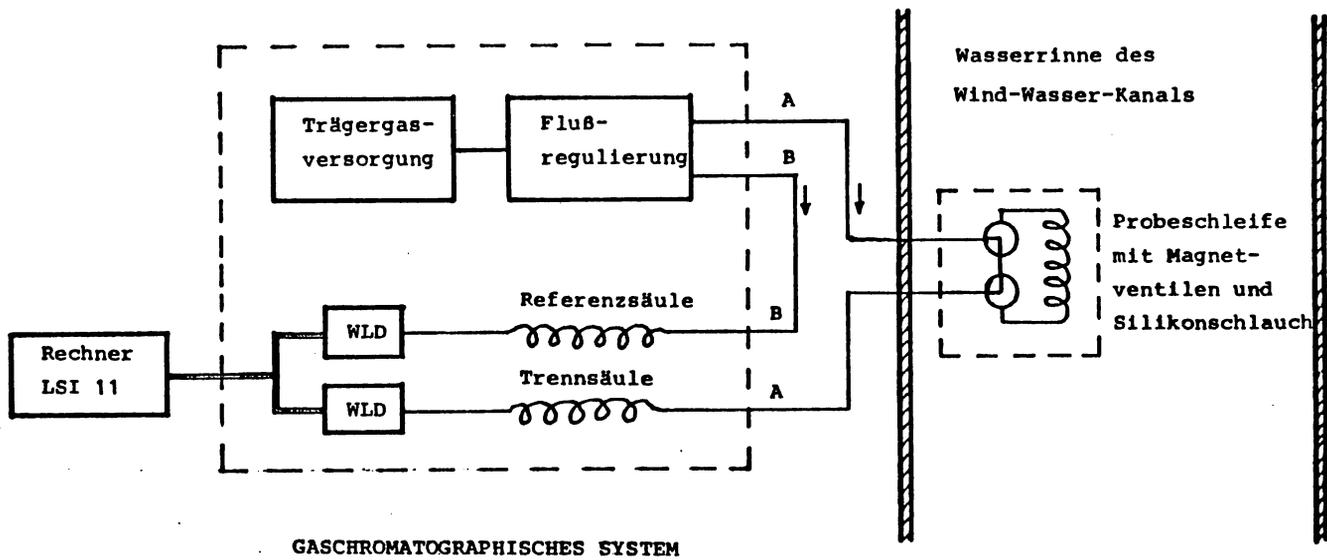


Abbildung 2 : Schematische Darstellung der Gasprobennahme

Die Kapillaren und die Steuerleitungen der Magnetventile sind durch den Fuß einer Edelstahlgabel geführt. (s. Abb. 3)

Die Magnetventile sind in Silikon eingegossen.

Alle Maße in mm

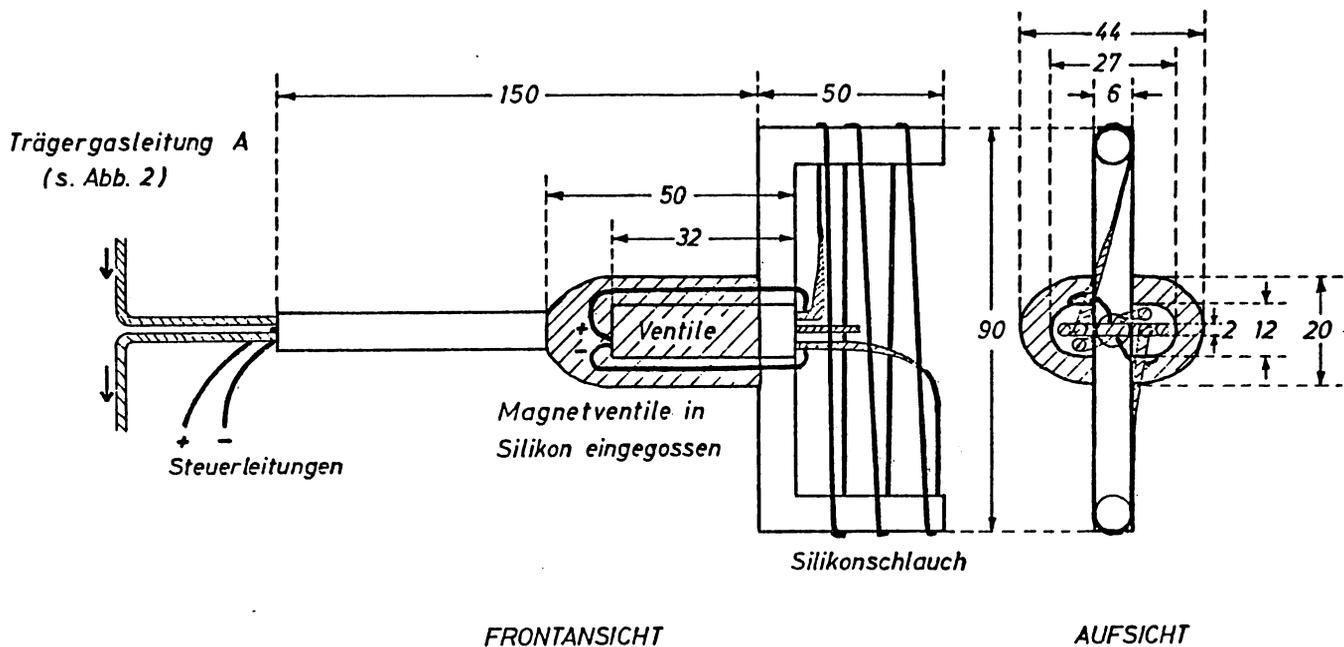


Abb. 3: Externe Probeschleife mit Silikonschlauch ($d_m = 0,9$ mm, $d_i = 0,7$ mm, $L = 90$ cm), der auf eine Edelstahlgabel gewickelt ist. Die Gasleitungen sind aus Polyamid ($d_m = 2$ mm, $d_i = 1$ mm). Die Abbildung ist nicht maßstabgerecht.

2.3 Messung der Wasserkonzentrationen von Helium, Methan und Xenon

Die Konzentrationen des gelösten Helium-Methan-Xenon-Gemisches wurden mit einer von Bilstad und Lightfoot (1984) beschriebenen Methode gemessen. Diese Methode bietet die Vorteile leichter Handhabung und kurzer Analysezeit.

Zur Probenahme wird ein mit Stickstoff gefüllter Silikonschlauch im gut durchmischten Bereich des Wassers installiert. Aufgrund der hohen Permeabilität von Silikon stellen sich innerhalb einiger Minuten im Schlauchinnern die Partialdrücke der gelösten Gase ein.

Nach einer definierten Zeit wird der Trägergasstrom (N_2) eines Gaschromatographen für kurze Zeit durch diese Probeschleife geleitet. Das den Wasserkonzentrationen entsprechende Gasgemisch (mit der Löslichkeit in Wasser gewichtet) wird dabei zum Gaschromatographen gespült, und dort durch eine mit Molsieb gefüllte Trennsäule chromatographisch getrennt. Die Gaskonzentrationen werden danach über die Signale eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) ermittelt.

Nach dem Spülen der Probeschleife findet erneut ein Ausgleich der Partialdrücke statt. Im nächsten Abschnitt wird die Probenahme im Detail geschildert.

2.3.1 Probenahme

In der Abbildung 2 ist die Probenahme schematisch skizziert. Die Abbildung 3 zeigt die im Windkanal installierte Probeschleife. Die Gasprobe wird in einem 90 cm langen Silikonschlauch gesammelt, dessen äußerer und innerer Durchmesser 0,9 mm bzw. 0,7 mm betragen. Der Schlauch ist über eine U-förmige Edelstahlgabel gewickelt, durch deren Fuß die Zuleitungen aus dem Kanal geführt werden. Die Enden des Silikonschlauches sind über ca. 3 cm lange Polyamidleitungen gestülpt, die einen Außendurchmesser von 2 mm und einen Innendurchmesser von 1 mm haben.

Diese und die Trägergasleitungen zum Gaschromatographen sind so an zwei 3-Wege-Magnetventile angeschlossen, so daß die Funktion eines 6-Wege-Ventils entsprechend der Abbildung 2 erfüllt wird.

Dieser kompakte Aufbau mit kurzen Leitungen wurde nach den ersten Messungen gewählt, um den Einfluß der Diffusion in Längsrichtung der Leitungen zu unterdrücken (definiertes Probevolumen), und um die Ventile über eine elektronische Schaltung in definierten Zeittakten zu betätigen. Vor dem Umbau wurde der Stickstoffstrom von Hand mit einem mechanischen 6-Wege-Ventil umgeleitet, und die Taktzeiten mit einer Stoppuhr bestimmt.

Mit der erwähnten Software für Messungen wird jeweils nach Verstreichen der Füllzeit t_F eine logische Schaltung (Anhang A3) aktiviert, die für die Dauer der Spülzeit t_S beide Magnetventile öffnet. Dadurch wird der Trägergasstrom durch die Probeschleife geführt. Gleichzeitig wird die Aufzeichnung des Detektorsignals gestartet.

2.3.2 Diffusion der Gase in die Probeschleife

Um die Füll- und die Spülzeit der Probeschleife geeignet wählen zu können, wird im folgenden der Transport der Gase aus dem Wasser in das Innere des Silikonschlauches abgeschätzt. Dazu werden zunächst drei Bereiche entkoppelt betrachtet: das Schlauchinnere, die Schlauchwand und die wasserseitige Grenzschicht um den Schlauch.

Im Innenraum wird sich nach einer konservativen Abschätzung die radiale Verteilung der Konzentration eines Gases auf eine Änderung innerhalb einer Zeit τ_I einstellen (Jost 1960):

$$\tau_I = (r/2,4)^2/D_L$$

$$r = 0,35 \text{ mm}$$

Innenradius des Schlauches

$$D_L \geq 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Diffusionskonstante des Gases in Luft

$$\tau_I = 0,002 \text{ s}$$

Die Zeit, die vergeht, bis sich in der Schlauchwand ein konstanter Fluß eingestellt hat, die sogenannte Verzögerungszeit T_v , berechnet man unter der Annahme konstanter Konzentrationen am Rand aus (Barrer 1941):

$$T_v = d^2 / (6 D_s)$$

d Wanddicke des Schlauches (0,1 mm)

D_s Diffusionskonstante des Gases in Silikon

Die Verzögerungszeiten betragen für Helium 0,6 Sekunden, für Methan 3 Sekunden und für Xenon 6 Sekunden. Die Diffusionskonstanten wie auch die später verwendeten Löslichkeiten wurden von Heinz (1986) aus dessen Messungen mit einer Silikonfolie berechnet. Sie sind mit relativen Fehlern von ca. 50% behaftet und im Anhang A1 tabelliert.

Die wasserseitigen Transfargeschwindigkeiten k_w von Gasen an den Schlauch wurden nach der Theorie von Frössling abgeschätzt (Frössling 1938, Maß 1986). Frössling berechnete den Stofftransport über Blasenoberflächen, wobei er die Blasen als feste Kugeln behandelte. Da zudem die Grenzschichtdicken ($< 0,001$ cm) sehr klein gegenüber dem Zylinderdurchmesser (0,09 cm) sind, so daß die unterschiedliche Geometrie vernachlässigt werden kann, läßt sich der Ansatz von Frössling auf den Gastransport an den Schlauch übertragen.

$$k_w = 0,3 (\nu \nu / R)^{1/2} Sc^{-2/3} \quad \text{nach Frössling}$$

ν Wassergeschwindigkeit

ν kinematische Zähigkeit des Wassers

R Außenradius des Schlauches

Sc Schmidtzahl des in Wasser gelösten Gases

Für die Einstellzeit τ_* in der wasserseitigen Grenzschicht gilt:

$$\tau_* = D_w / k^2$$

D_w Diffusionskonstante des Gases in Wasser

Bei einer Wassertemperatur von 20 °C und der kleinsten hier gemessenen Geschwindigkeit von 2 cm/s erhält man als obere Grenze für τ_* :

1,3 s	für Helium
2,1 s	für Methan
2,3 s	für Xenon

Man kann nach den obigen Abschätzungen folgende Annahmen rechtfertigen. Die Konzentration im Innern des Schlauches ist immer als homogen zu betrachten. Nach einigen Sekunden stellt sich für alle Gase ein konstanter Fluß vom Wasser durch die Schlauchwand in den Innenraum ein.

Mit diesen Annahmen kann man die resultierende Transfergeschwindigkeit k_{res} des Transports vom Wasser durch die Schlauchwand wie folgt berechnen (Abschnitt I.1):

$$1/k_{res} = 1/(\alpha_s k_s) + 1/(\alpha_w k_w)$$

$\alpha_{s,w}$ Ostwaldsche Löslichkeiten in Silikon bzw. Wasser

Mit $k_s = D_s/d$, der Transfergeschwindigkeit durch die Schlauchwand, läßt sich die Einstellzeit τ_F der Innenraumkonzentration auf die Wasserkonzentration angeben.

$$\tau_F = V_{FS}/(A k_{res})$$

Das Volumen der Probeschleife V_{FS} setzt sich zusammen aus den Innenvolumen des Silikonschlauches und der Polyamidleitungen zwischen den Ventilen und dem Schlauch. Da die Permeabilität von Polyamid um mehrere Größenordnungen kleiner als die von Silikon ist (Müller 1978), wird als Austauschfläche A nur die Innenwand des Silikonschlauches eingesetzt.

Mit den obigen Annahmen erhält man bei $v = 2$ cm/s und 20 °C für τ_F :

Helium	Methan	Xenon
410 s	260 s	130 s

Die Längsdiffusion der Gase in die Polyamidleitungen der Länge x wird durch folgende Zeitkonstante τ_L bestimmt:

$$\tau_L < x^2/D_L$$

Die Länge x bis zu den Ventilen beträgt 3 cm, daraus ergeben sich für τ_L 90 Sekunden. Die Diffusion in das Totvolumen wird also einen zusätzlichen Transportwiderstand darstellen.

Die tatsächlichen Einstellzeiten der Konzentrationen in der Probeschleife wurden für Helium und Methan durch Testmessungen bei zwei verschiedenen Wassergeschwindigkeiten v bestimmt. Dazu wurde die Füllzeit in 3-Minuten-Schritten von 3 bis 21 Minuten variiert und unter Berücksichtigung der Gasaustauschrate die Einstellzeit τ_F nach folgender Formel berechnet:

$$c_1(t') = c_w(t)/\alpha_w [1 - \exp(-t'/\tau_F)]$$

Da die Einstellzeiten des Gasaustausches mindestens eine Größenordnung über den Füllzeiten liegen, konnte man $c_w(t)$ während einer Fülldauer als konstant annehmen. Die so gemessenen Werte für τ_F betragen:

v	Helium	Methan
2 cm/s	430 s	330 s
10 cm/s	420 s	290 s

Die gemessenen Einstellzeiten lassen darauf schließen, daß der wasserseitige Transport an den Schlauch dominiert und dem Ansatz nach Frössling folgt. Die dann zu erwartende Abhängigkeit der Einstellzeit von der Wassergeschwindigkeit wurde aber nicht gefunden. Dazu ist zu beachten, daß eine um den Faktor 5 höhere Wassergeschwindigkeit mit dem Ansatz von Frössling eine Reduzierung der Einstellzeit von etwa 40% ergibt. Außerdem ist bei der theoretischen Abschätzung der Einstellzeiten die Diffusion in Längsrichtung, die den Effekt ebenfalls dämpft, nicht berücksichtigt worden.

In der Praxis wurde die Füllzeit t_f (Abschnitt 2.3.1) auf 20 Minuten festgelegt. Wenn man die gemessenen Einstellzeiten berücksichtigt, dann sind nach dieser Zeit die Konzentrationen in der Probeschleife auf etwa 95% des Gleichgewichtswertes angestiegen. Die zeitliche Auflösung ist ausreichend zur Bestimmung der Einstellzeiten des Gasaustausches, die einige Stunden betragen.

Um reproduzierbare Füllzeiten zu erhalten, muß wegen der Temperaturabhängigkeiten von Diffusionskonstanten und Löslichkeiten während der Versuche die Wassertemperatur konstant sein. Durch die rechnergesteuerte Temperaturregelung konnten die Schwankungen kleiner als 0,2 °C gehalten werden.

Aufgrund der hohen Löslichkeiten von Methan und Xenon in Silikon betragen die Mengenverhältnisse der Gase in Silikon zu Innenraum für Methan 0,65 und für Xenon 2,9. Beim Spülen der Probeschleife wird Gas aus der Schlauchwand in den Innenraum diffundieren. Um den Einfluß dieses Memory-Effektes gering zu halten, wurde eine Spülzeit t_s (Abschnitt 2.3.1) von nur 5 Sekunden gewählt. In dieser Zeit wird das Volumen der Probeschleife fünf mal durchspült.

28a

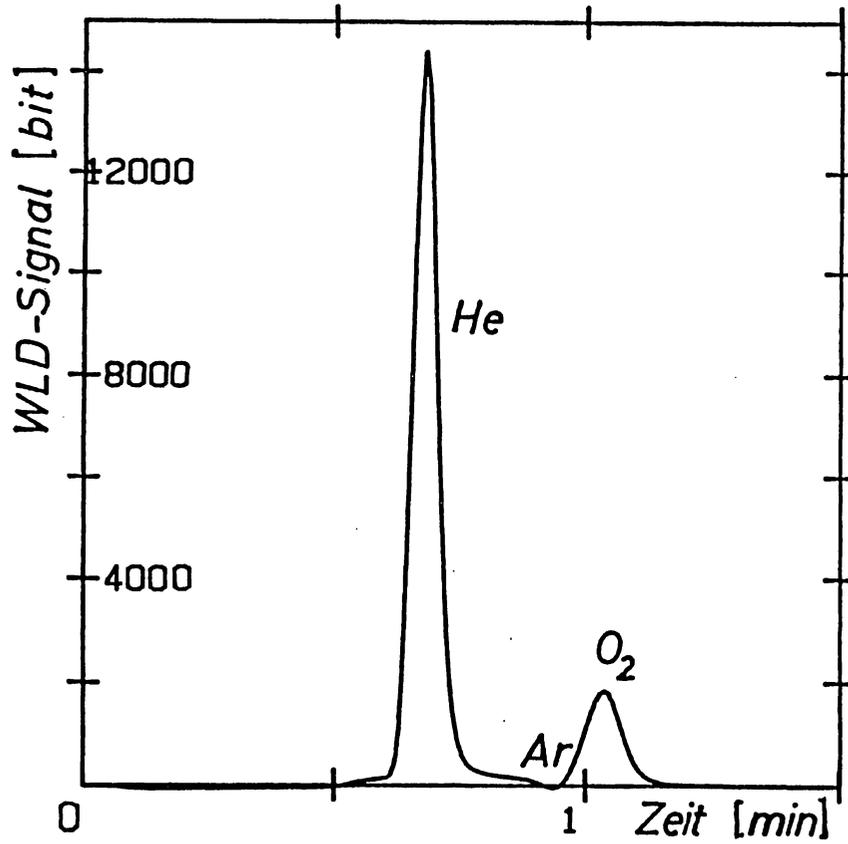


Abb. 4

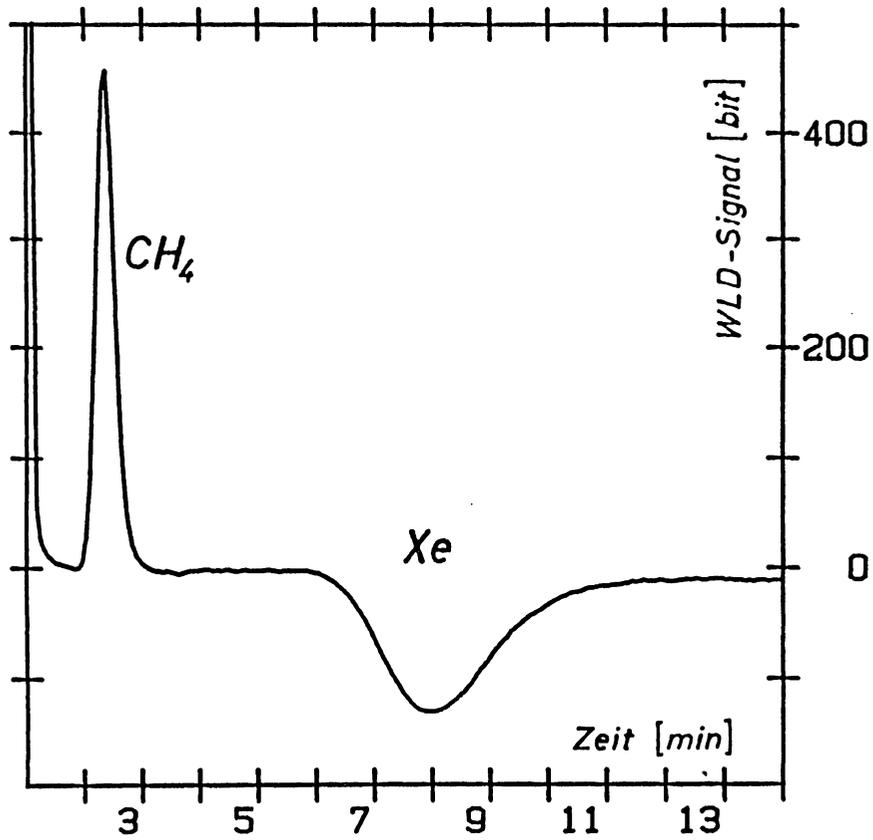


Abb. 5

Typisches Chromatogramm mit Helium und den Luftkomponenten Argon und Sauerstoff (Abb. 4) und mit den Peaks von Methan und Xenon (Abb. 5).

2.3.3 Bestimmung der Gaskonzentration

Zur Konzentrationsmessung der Gasproben wurde ein von Werner Huber aufgebautes gaschromatographisches System benutzt (Huber 1984). Die Betriebsbedingungen wurden unverändert übernommen. Lediglich die ursprüngliche Probeschleife wurde durch die im Wasser installierte (Silikon-schlauch) ersetzt. Die Verstärkung der Signale des Wärmeleitfähigkeits-detektors (WLD) und deren Übermittlung zum Kleinrechner LSI-11 wurden ebenfalls unverändert benutzt. Der Trägergasstrom betrug 20 ml/min. Die anderen Kenndaten sowie die Aktivierung der Trennsäule sind bei Huber 1984 aufgeführt.

Die Abbildung 4 zeigt ein typisches Chromatogramm mit Helium und den Luftkomponenten Argon und Sauerstoff. Die Signale von Methan und Xenon werden in der Abbildung 5 dargestellt. Zur Zeit $t = 0$ wurde gleichzeitig das Einlesen des WLD-Signals gestartet und die Schaltung zur Steuerung der Ventile aktiviert (Anhang A3).

Der Druckpeak, der durch den Druckabfall beim Schalten der Ventile auftritt, hat nur eine geringe Höhe und ist schon nach etwa 20 Sekunden wieder ausgeglichen. Nach etwa 25 Sekunden erscheint ein 'Untergrundsignal', dessen Ursache nicht geklärt ist. Die Basislinie wird für eine Zeit, die von der Länge des Silikonschlauches und der Spülzeit abhängt, um einen konstanten Wert verschoben. Dieses Untergrundsignal ist mit der Trägergasbewegung gekoppelt, d.h. der Offset erscheint nach einer Zeit, die das Gas zur Bewältigung der Strecke von der Probeschleife zum WLD benötigt. Das Heliumsignal sitzt wegen der kurzen Retentionszeit von Helium auf diesem Untergrundsignal.

Die Fläche unter einem Peak ist proportional zur Konzentration des Gases. Die Bestimmung der Fläche wurde mit einer speziellen Software durchgeführt. Dabei wird die Basislinie approximiert und die Differenz zwischen WLD-Signal und der angenommenen Basislinie in geeigneten Grenzen aufsummiert.

29a

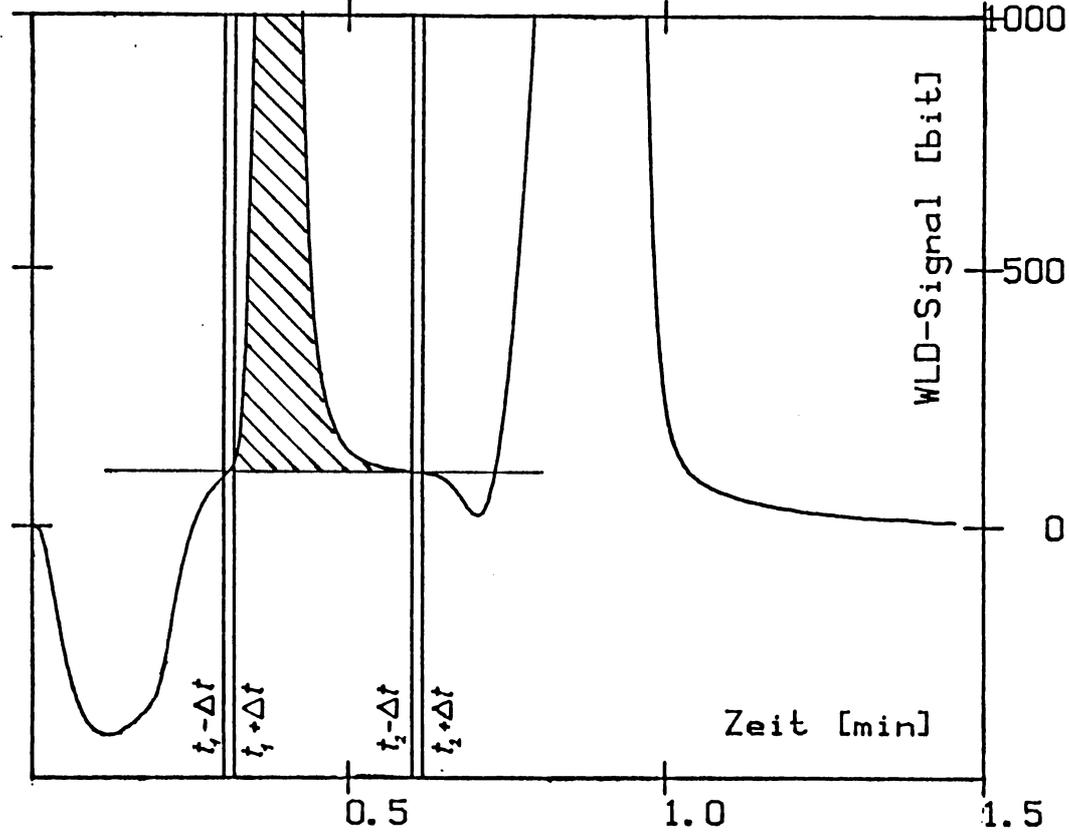


Abb. 6

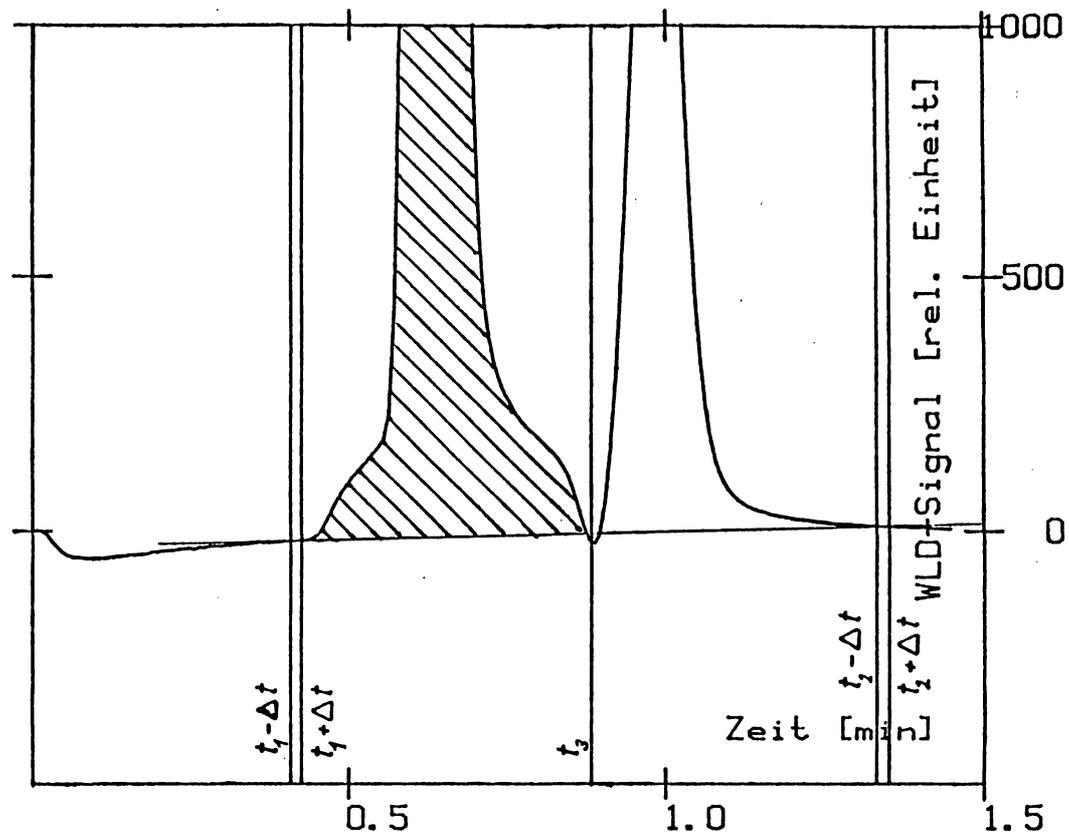


Abb. 7

Peakflächenbestimmung für Helium vor (Abb. 6) und nach (Abb. 7) dem Umbau der Probeschleife (siehe Text).

Für Methan und Xenon ist die Basislinie in sehr guter Näherung eine Gerade. Sie wird aus den Werten in 2 Intervallen bestimmt, die vor und nach dem Peak liegen. Die Summation wird zwischen den Intervallmitten ausgeführt.

Aufgrund des Umbaus der Probeschleife und der daraus entstandenen Änderung des Untergrundsignals wurde die Helium-Peakfläche auf zwei Arten ausgewertet. Vor Verwendung der Magnetventile war die Länge des Silikon-schlauches 2 m, um den Einfluß der Longitudinaldiffusion gering zu halten. Deshalb konnte die Basislinie auf dem breiten Untergrundsignal als Gerade angenähert werden, und die Integration wie bei Methan und Xenon erfolgen (Abb. 6). Der Fehler, der durch diese Näherung der Basislinie entsteht, ist bedingt durch die hier vorkommenden hohen Heliumkonzentrationen ohne Bedeutung.

Durch die exakten Spülzeiten bei Verwendung der Magnetventile gelang es, ein reproduzierbares Untergrundsignal zu erzeugen. Deshalb wurde die Fläche unter Helium- und Untergrundsignal bestimmt (Abb. 7). Die Basislinie wurde dazu in den Intervallen $(t_1 - \Delta t, t_1 + \Delta t)$ vor dem Untergrundsignal und $(t_2 - \Delta t, t_2 + \Delta t)$ nach dem Sauerstoffpeak bestimmt. Als Integrationsgrenzen wurden das Ende von Intervall 1 und das Argonminimum gewählt (t_3).

Die Intervalle und die Integrationsgrenzen wurden für jedes Chromatogramm neu gewählt. Die Chromatogramme wurden dabei zur interaktiven Festlegung optimaler Integrationsgrenzen auf einem RGB-Monitor graphisch dargestellt. Die auf diese Art bestimmte Fläche unter dem Untergrundsignal ergab konstante Werte (Standardabweichung $< 5\%$).

Da nur die relative zeitliche Änderung der Konzentrationen zur Bestimmung der Zeitkonstanten des Gasaustausches benötigt wurde, entfiel die Eichung der Probeschleife.

30a

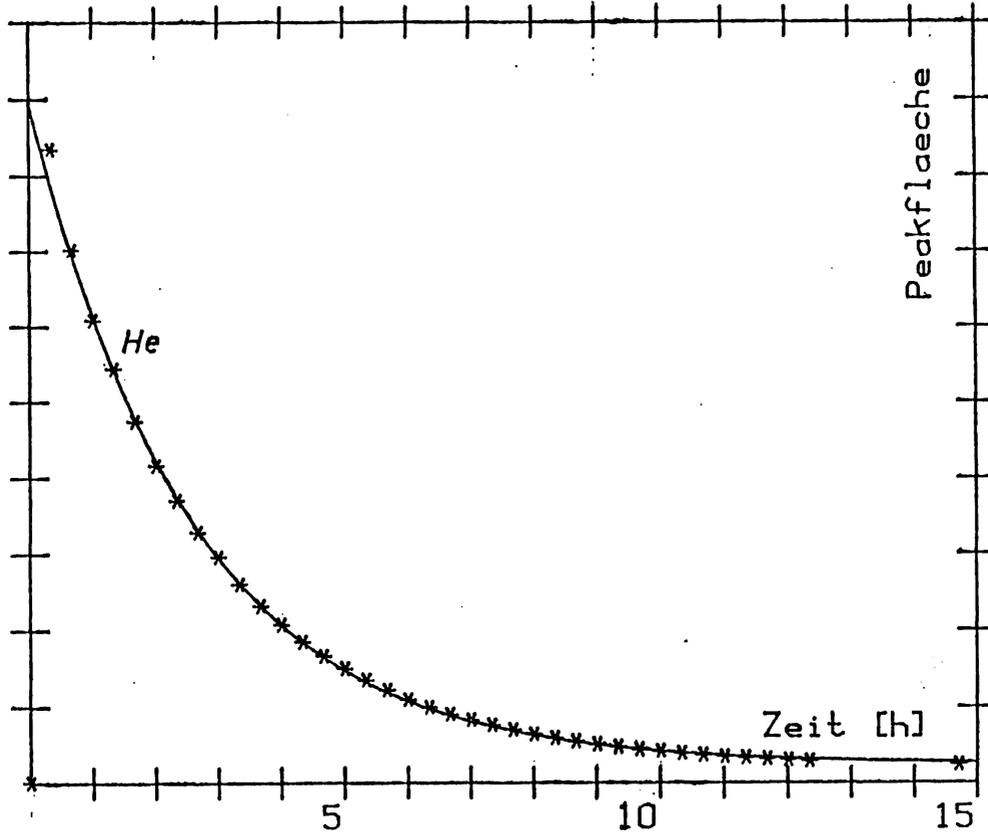


Abb. 8

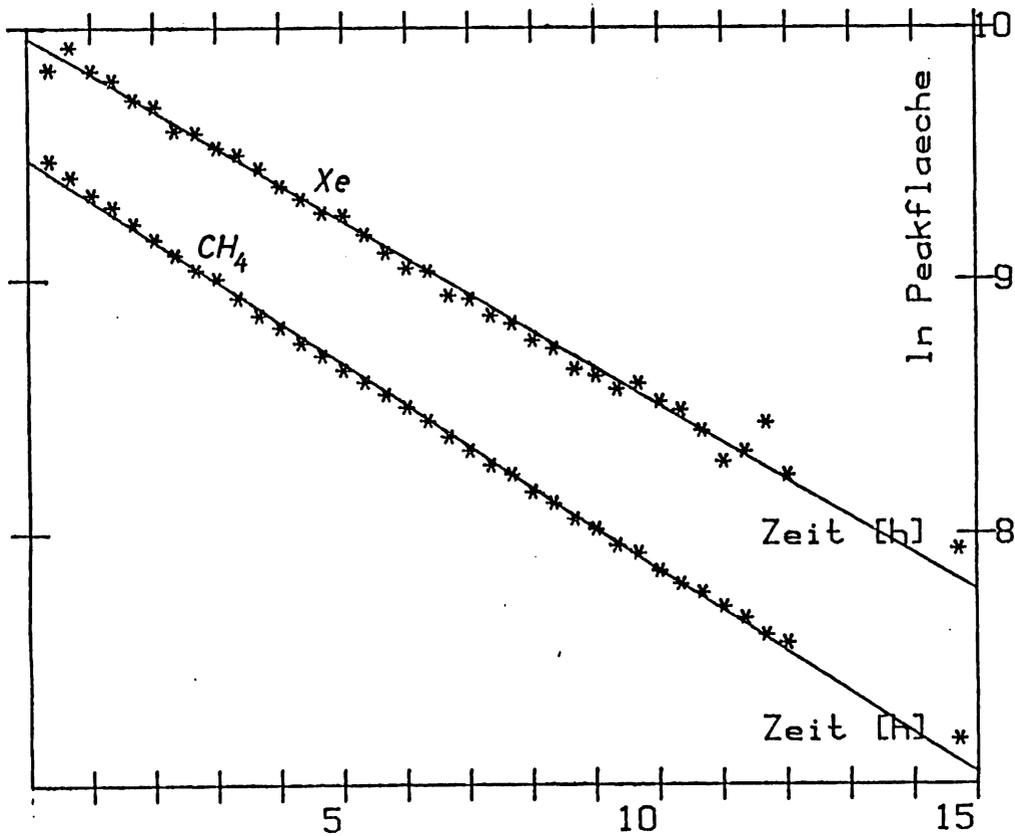


Abb. 9

Zeitlicher Verlauf der Peakflächen unter Helium- und Untergrundsignal (Abb. 8) bzw. der logarithmischen Peakflächen von Methan und Xenon (Abb. 9) in Versuch Nr. 18. Die durchgezogenen stellen die best-fit-Funktionen nach Gleichung (II.1) dar.

2.4 Bestimmung der Zeitkonstanten des Gasaustausches

Die im vorigen Abschnitt ermittelten Flächenwerte entsprechen den Wasserkonzentrationen der Gase zum Zeitpunkt des Schaltens der Ventile. Die aus schalttechnischen Gründen maximal 10 Sekunden frühere Startzeit des Chromatogramms wurde parallel zu jedem Chromatogramm aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf der Meßwerte muß der in Gleichung (II.1) beschriebenen Funktion folgen.

Die Flächenwerte für Helium, Methan und Xenon wurden logarithmiert und der Abfall nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einer Geraden angenähert. Bei dieser Art der Auswertung nimmt man für jeden Meßwert den gleichen relativen Fehler an. Damit wird berücksichtigt, daß der in der Probeschleife nach der Füllzeit t_F erreichte Prozentsatz der aktuellen Gleichgewichtskonzentrationen möglichen Schwankungen unterliegt. Diese Schwankungen erzeugen bei der Konzentrationsmessung einen relativen Fehler. Nach der Änderung des Integrationsprogrammes (Abschnitt 2.3.3) enthält die Fläche unter dem Heliumpeak einen konstanten Anteil vom Untergrundsignal. Deshalb wurden diese Daten wie die CO_2 -Werte mit einer Exponentialfunktion angenähert.

Die Fitparameter ergeben die Zeitkonstante des Gasaustausches und mit der Wasserhöhe nach Gleichung (II.3) die Transfergeschwindigkeit k .

In den Abbildungen 8 und 9 sind repräsentativ die Ergebnisse für Helium bzw. Methan und Xenon des Versuchs Nr. 18 dargestellt. Die Symbole * stehen für die errechneten Peakflächen bzw. deren logarithmischen Werten, während die durchgezogenen Linien die best-fit-Funktionen repräsentieren. Die Standardabweichungen der mathematischen Anpassungen betragen typischerweise ein bis drei Prozent.

3. Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit

Unter der Annahme, daß die Wassergeschwindigkeit v proportional zur Schubspannungsgeschwindigkeit u_* ist, läßt sich u_* aus dem Abklingen der Wasserströmung bei Ausschalten des Windes ermitteln. Für die Wassergeschwindigkeit gilt in diesem Fall (Jähne 1979, Ilmberger 1980):

$$v(t) = v_0 / (1 + t/T_a) \quad (\text{II.4})$$

$$\text{für} \quad v = b u_* \quad (\text{II.5})$$

$$\text{und} \quad T_a = b^2 h / v_0 \quad (\text{II.6})$$

Die obigen Symbole haben folgende Bedeutung:

- v_0 Wassergeschwindigkeit vor Abschalten des Windes
- h Wasserhöhe
- b Proportionalitätskonstante

Zur Bestimmung der Konstanten b braucht man demnach die Wasserhöhe h , die Anfangsgeschwindigkeit v_0 und die Abklingkonstante T_a zu messen. Die Wassergeschwindigkeit ist dann bei Kenntnis von b ein Maß für die Schubspannungsgeschwindigkeit.

3.1 Bestimmung der stationären Wassergeschwindigkeit

Die Bulkgeschwindigkeit, das ist die Wassergeschwindigkeit des gut durchmischten Bereiches in der Mitte der Kanalrinne, wurde mit einer Wärmeimpulsmethode gemessen, die analog zu der von Dutzi beschriebenen Leitfähigkeitsmethode ist (Dutzi 1984). Über den Umwälzkreislauf wird ein Teil des Wassers mit einer um etwa 0,2 bis 0,3 Grad höheren Temperatur markiert. Der Umlauf dieses Signals wird mit zwei gegenüberliegenden Temperaturfühlern registriert, die in der Mitte der Rinne ins Wasser ragen. Die Bulkgeschwindigkeit errechnet sich dann aus Umfang (11,62 m) und Zahl der Umläufe pro Zeiteinheit. Da die Umlaufzeiten der Temperaturpeaks zwischen 1 und 6 Minuten liegen, kann auf diese Art das Abklingverhalten mit Zeitkonstanten in der gleichen Größenordnung nicht untersucht werden.

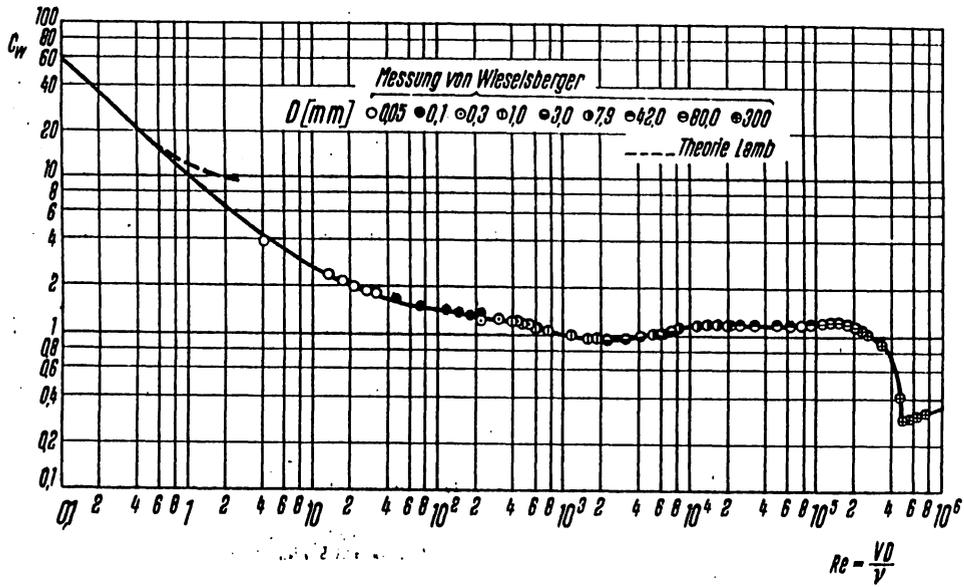


Abb. 10: Widerstandsbeiwert von Kreiszyllindern in Abhängigkeit von der Reynoldszahl (aus: Schlichting 1965).

3.2 Hitzdrahtanemometrie und Wärmeimpulsmethode

Zunächst wurde mit einem von Ilmberger beschriebenen Pt-100 Hitzdrahtanemometer versucht, die Wassergeschwindigkeit mit besserer Zeitauflösung zu messen (Ilmberger 1980). Die Eichung des Anemometers mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode erwies sich als zu ungenau. Die empfindliche Temperaturabhängigkeit, Schmutz- und Bläscheneffekte störten in erheblichem Maße.

Der Versuch, die Wärmeimpulsmethode auf kurzer Distanz anzuwenden, scheiterte an der Störung der Wasserströmung durch die Heizung. Mit einer fluoreszierenden Flüssigkeit wurden Verringerungen der Geschwindigkeiten um bis zu 20% nachgewiesen.

3.3 Messung der Wassergeschwindigkeit über den Staudruck

Zur Aufnahme der Abklingkurven der Wasserströmung wurde die Wassergeschwindigkeit über den Strömungswiderstand eines Körpers gemessen. Die Kraft W , die von Wasser auf einen umströmten Körper ausgeübt wird, ist das Produkt aus Staudruck und angeströmter Fläche A .

$$W = 1/2 c_w \rho_w v^2 A$$

c_w Widerstandsbeiwert

ρ Dichte des Wassers

v Wassergeschwindigkeit

Als Widerstandskörper wurde ein Zylinder gewählt, der sich in horizontaler Lage quer zur Wasserströmung befindet. Die Abbildung 10 zeigt den Widerstandsbeiwert von Kreiszyllindern in Abhängigkeit von der Reynoldszahl Re (Schlichting 1951). Für den verwendeten Körper liegen die bei den Versuchen auftretenden Reynoldszahlen zwischen 200 und 3000. Der erwartete Widerstandsbeiwert wird demnach zwischen 1,0 und 1,3 betragen.

33a

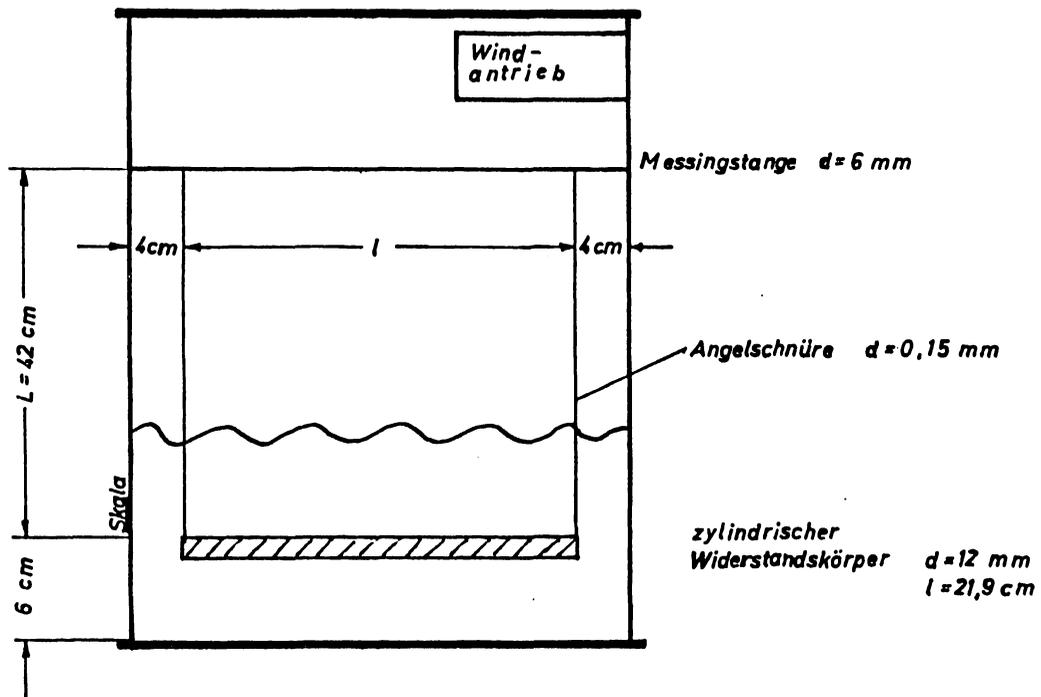


Abb. 11: Aufbau des Schaukelpendels; Querschnitt der Kanalrinne (nicht maßstabgerecht).

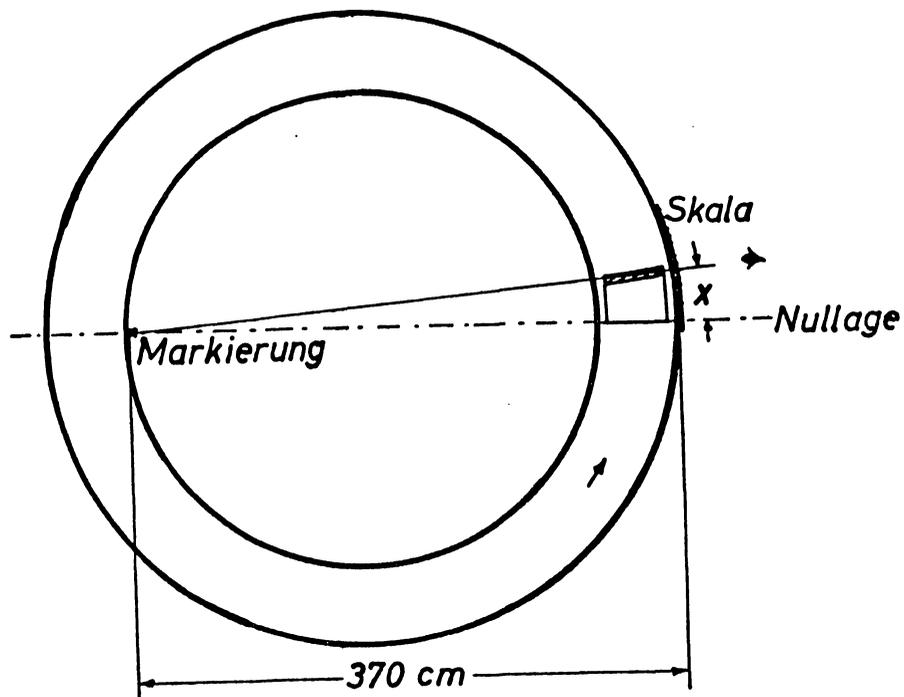


Abb. 12: Aufsicht auf den großen Wind-Wasser-Kanal mit Schaukelpendel und Peilanordnung zur Messung der Auslenkung x (nicht maßstabgerecht).

Der Zylinder wurde mit zwei Angelschnüren ($d = 0,15 \text{ mm}$) wie eine Schaukel an einer im Luftraum befestigten Messingstange aufgehängt. Diese Schaukel wird durch die Strömung um einen Winkel ϕ aus der Nulllage ausgelenkt, der durch das Kräftegleichgewicht von Strömungswiderstand W und Gewichtskraft G festgelegt ist.

$$W = G \tan \phi$$

Mit der Näherung $\tan \phi = \phi$, gültig für kleine Winkel, erhält man:

$$\phi = 1/2 c_w \rho_w A / [g (\rho_k - \rho_w) V_k] v^2 \quad (\text{II.7})$$

- ρ_k Dichte des Widerstandskörpers
- g Schwerebeschleunigung
- A angeströmte Fläche des Körpers
- V_k Volumen des Körpers

Die Auslenkung des Schaukelpendels aus der Nulllage ist also ein Maß für die Geschwindigkeit. Die Reaktion auf Staudruck- bzw. Geschwindigkeitsänderungen ist sehr empfindlich, was eine gute zeitliche Auflösung gewährleistet.

3.3.1 Aufbau des Schaukelpendels

Die Abbildung 11 zeigt die Aufhängung des Widerstandskörpers. Als Maß für die Auslenkung wurde der horizontale Abstand x des äußeren Aufhängepunktes der Schaukel von der Nulllage gemessen. Zur Vermeidung von Parallaxenfehlern wurde über die gefärbte Angelschnur eine Markierung auf der gegenüberliegenden Kanalwand (Abstand 370 cm) angepeilt und auf einer auf der Kanalauswand angebrachten Meßskala die Auslenkung x abgelesen (Abb. 12). Für kleine Winkel ϕ ist x proportional zu ϕ und damit auch zum Quadrat der Wassergeschwindigkeit v .

$$x \sim v^2 \quad (\text{II.8})$$

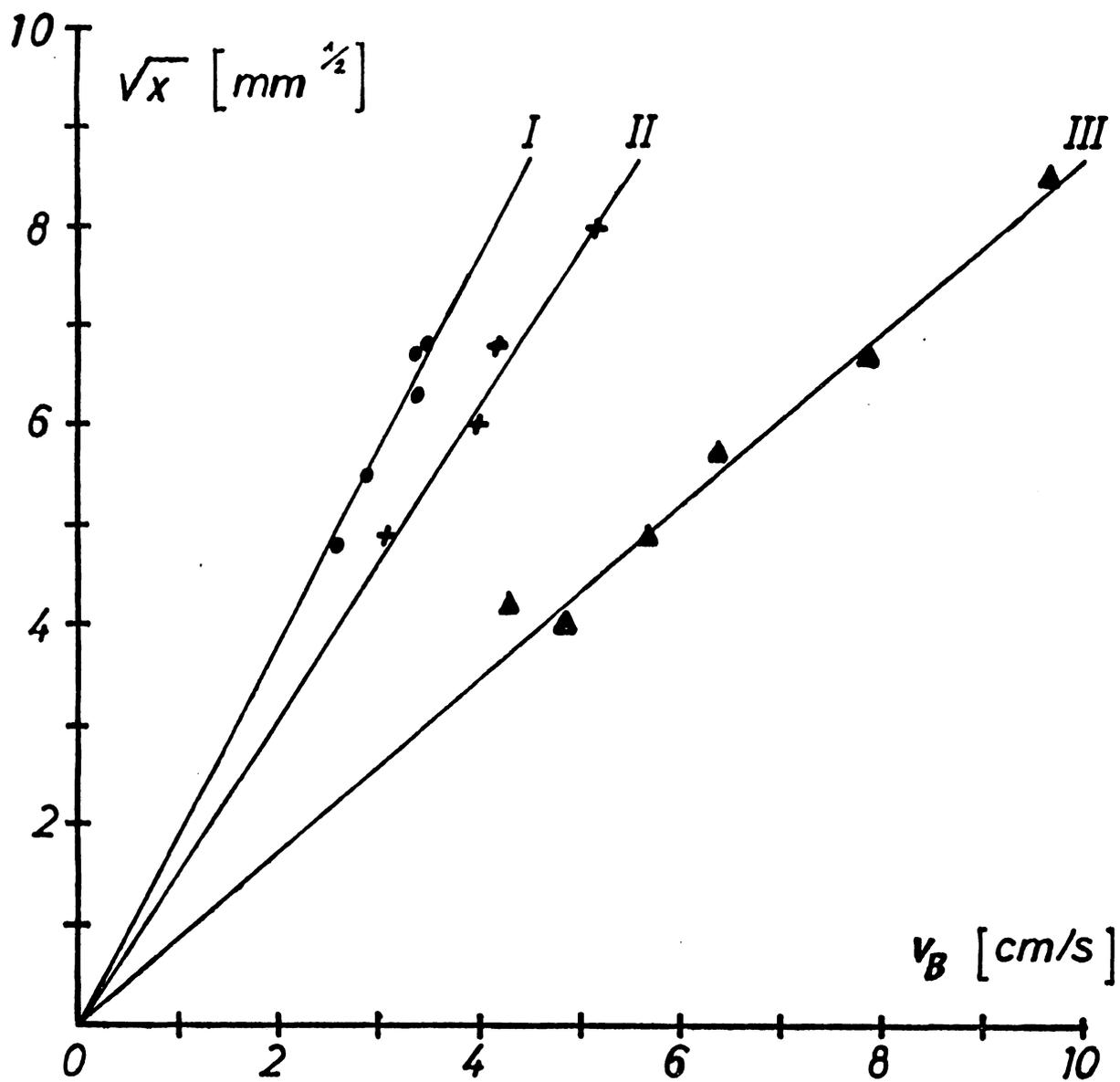


Abb. 13: Abhängigkeit der Auslenkung x von der Bulkgeschwindigkeit v_B für die verwendeten Strömungswiderstände (siehe Text).

Damit die Auslenkung optimale Werte erreicht, für die obige Näherungen noch gültig sind, wurde je nach Wassergeschwindigkeit einer von drei verschiedenen Körpern verwendet, deren Länge l jeweils 21,9 cm betrug:

I	Plexiglasrohr	$d_a = 12 \text{ mm}, d_i = 7,6 \text{ mm}, \rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$
II	Plexiglasrohr	$d_a = 12,1 \text{ mm}, d_i = 9,7 \text{ mm}, \rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$
III	PVC-Stange	$d = 12,3 \text{ mm}, \rho = 1,35 \text{ g/cm}^3$

In der Abbildung 13 sind die Wurzeln der Auslenkungen gegen die Wassergeschwindigkeit aufgetragen. Für alle drei Widerstandskörper ist die Abhängigkeit nach Gleichung (II.8) durch die Meßwerte bestätigt. Die aus der Steigung der Geraden und Gleichung (II.7) berechneten c_w -Werte betragen:

I	$c_w = 1,20$
II	$c_w = 1,14$
III	$c_w = 1,14$

Diese Werte liegen im erwarteten c_w -Intervall von 1,0 bis 1,3 nach Schlichting (1951).

3.3.2 Bestimmung der Abklingzeitkonstanten T_a

Die Abklingversuche wurden wie die Evasionsexperimente (ohne Begasung) vorbereitet. Die Wasserhöhe und die Nulllage des Schaukelpendels wurden bestimmt. Etwa 10-15 Minuten nach Einschalten des Windes war die Wasserströmung stationär. Die Bulkgeschwindigkeit wurde dann mehrmals mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode gemessen .

Danach wurde der Windantrieb ausgeschaltet ($t = 0$), die Wasserumwälzung gesperrt und alle 15 Sekunden (Stoppuhr) die Auslenkung x des Schaukelpendels abgelesen.

35a

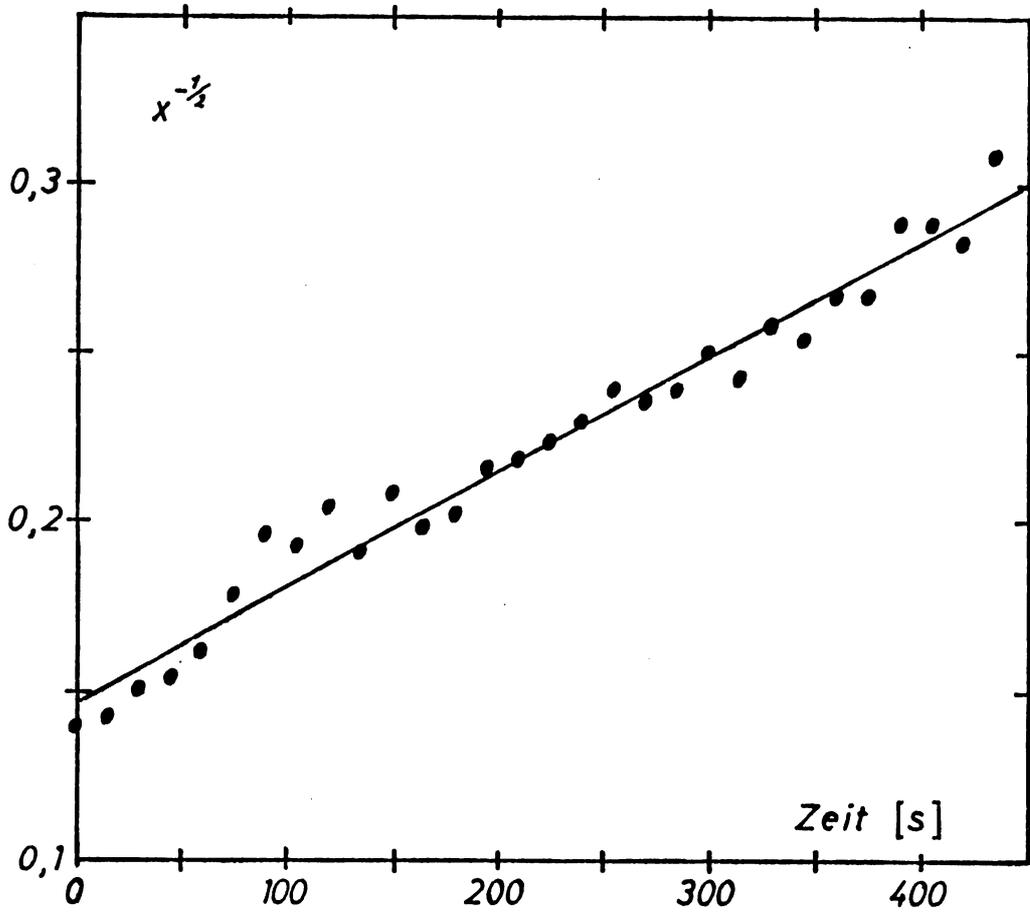


Abb. 14: Abklingverhalten der Auslenkung x nach Abschalten des Windes zur Zeit $t = 0$.

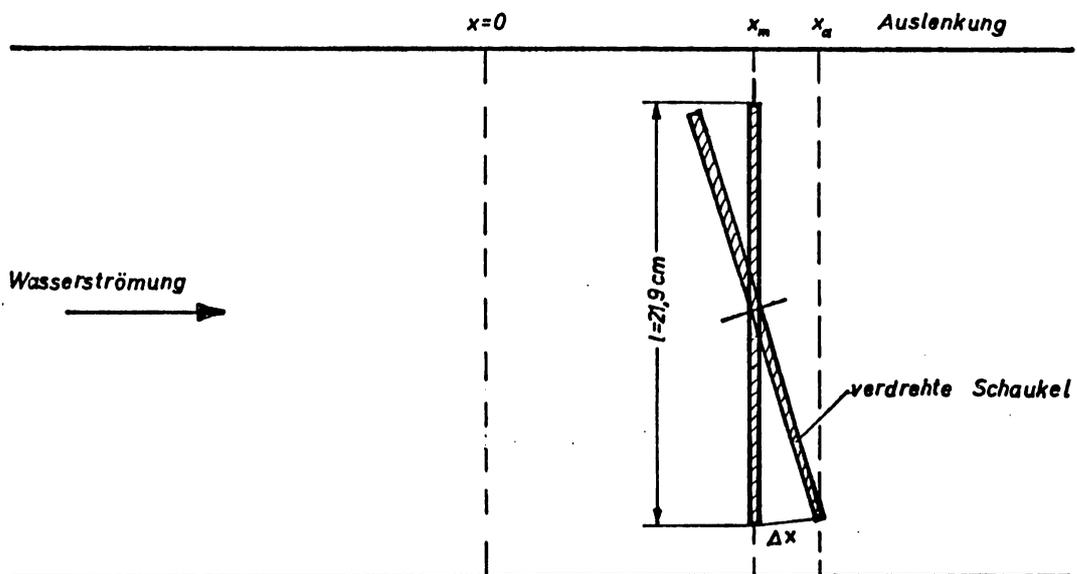


Abb. 15: Verdrillung des Schaukelpendels (Bezeichnungen siehe Text).

Nach den Gleichungen (II.4) und (II.8) gilt:

$$1/v(t) = 1/v_0 + t/(v_0 T_m)$$

bzw. $[x(t)]^{-1/2} = (x_0)^{-1/2} + (x_0)^{-1/2} t/T_m$

In der Abbildung 14 ist $[x(t)]^{-1/2}$ gegen die Zeit aufgetragen. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Steigung und der Achsenabschnitt der Geraden bestimmt und daraus die Zeitkonstante T_m berechnet.

3.3.3 Verdrillung des Schaukelpendels

Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Auslenkung x von der Wassergeschwindigkeit v wird das Schaukelpendel aus der radialen Richtung verdreht (Abb. 15). Aus dieser Verdrillung Δx und der Auslenkung des Schwerpunktes x_m läßt sich ein linearisiertes Geschwindigkeitsprofil berechnen. Mit dem hier vorgestellten Aufbau konnte Δx als Funktion der Zeit nicht ausreichend genau gemessen werden. Aussagen über das Geschwindigkeitsfeld bleiben deshalb einer späteren Arbeit vorbehalten (Trukenmüller i. V.).

Wenn man ein über den Kanalquerschnitt lineares Geschwindigkeitsprofil voraussetzt, das beim Abklingen ähnlich bleibt (konstante Steigung des Profils), dann sind die Abklingzeitkonstanten der Auslenkungen außen x_a und des Schwerpunktes x_m gleich.

Diese Annahme erscheint insbesondere am großen Wind-Wasser-Kanal gerechtfertigt, da dort die Zentrifugalkräfte, die die Ursache der Verdrillung sind, einen geringen Einfluß auf das Strömungsfeld haben.

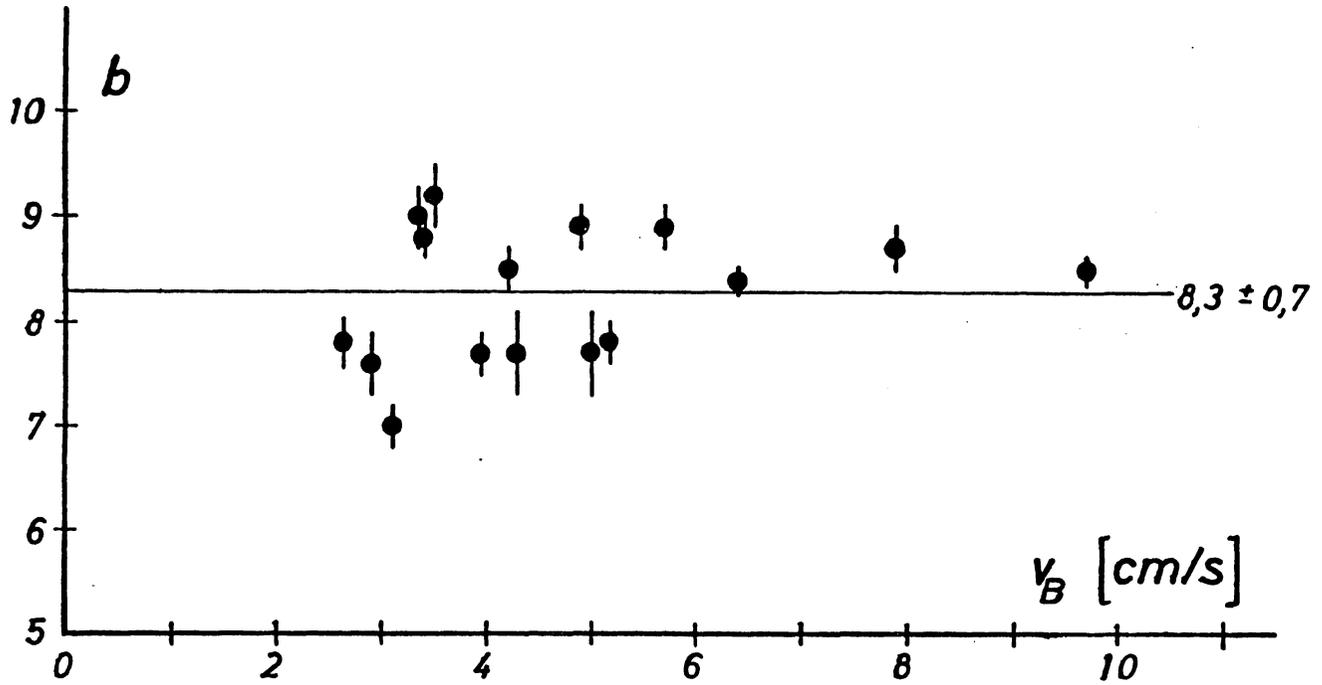


Abb. 16: Proportionalitätskonstante b zwischen der Schubspannungs- und der Bulkgeschwindigkeit v_B (Gl. II.5) in Abhängigkeit von v_e .

3.4 Ergebnisse

Die Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse für die Konstante b in Abhängigkeit von der Bulkgeschwindigkeit. In Anhang A2 sind die Messungen im Einzelnen aufgeführt.

Eine Änderung des Impulsübertrages an die Wände mit steigender Schubspannungsgeschwindigkeit würde eine funktionale Abhängigkeit der Konstanten b von der Bulkgeschwindigkeit v_B ergeben. Der ermittelte Datensatz zeigt keine signifikante Abhängigkeit, deshalb wurde von einem konstanten Wert für b ausgegangen.

Der Mittelwert, der zur Berechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit nach Gleichung (II.5) verwendet wurde, beträgt:

$$b = 8,3 \pm 0,7$$

Zum Vergleich wurde die Konstante b nach der von Ilmberger (1980) angegebenen Methode abgeschätzt. Dabei nimmt man an, daß im stationären Fall die Kraft durch den Windschub an der Wasseroberfläche gleich der Bremskraft durch die Kanalwände und den Boden ist. Wenn man weiter davon ausgeht, daß das Wasser wie ein starrer Ring rotiert, der Widerstand für den Impulstransport auf die Grenzschicht beschränkt ist und sich dort nach dem Oberflächenerneuerungsmodell beschreiben läßt, dann gilt (Ilmberger 1980):

$$u_* = (1 + 1,17 A_1/A_0 + 0,85 A_2/A_0)^{1/2} v_B/16$$

A_1, A_2 Außen-, Innenwandfläche
 A_0 Wasseroberfläche

Bei einer Wasserhöhe von 25 cm erhält man für den großen Wind-Wasser-Kanal als Konstante $b = 9,7$. Die Übereinstimmung mit der aus den Abklingversuchen ermittelten Konstanten ist erstaunlich gut, wenn man die stark vereinfachenden Annahmen der Abschätzung bedenkt.

III Ergebnisse und Diskussion der Gasaustauschexperimente

1. Zusammenfassung der Messungen

Alle Evasionsversuche wurden bei Wassertemperaturen von 20 °C durchgeführt. Die Windgeschwindigkeit wurde zwischen 1,9 m/s und 12,1 m/s variiert.

Die Bulkgeschwindigkeit und damit die Schubspannungsgeschwindigkeit wurde nach der in Abschnitt II.3.1 beschriebenen Methode bestimmt. Die mittleren quadratischen Neigungen in Windrichtung und senkrecht dazu wurden alle 20 Minuten aus den Neigungsspektren berechnet.

Vor jedem Experiment wurde durch Absaugen der Oberflächenfilme versucht, möglichst reines Wasser und damit reproduzierbare Wellenbilder zu erhalten. Der Versuch Nr. 5 wurde mit Wasser durchgeführt, was durch langes Stehen verunreinigt war. Die mittlere quadratische Neigung war hier gering im Vergleich zu den anderen Versuchen bei gleichen u_* -Werten. Dieses Experiment ist in den Datensätzen mit einem Kreuz im offenen Symbol gekennzeichnet.

Bei den Versuchen Nr. 20 und 21 wurde auf die Wasseroberfläche künstlich ein monomolekularer Film aus Stearinsäure aufgebracht. Dadurch wurde die Entstehung von Wellen total verhindert, ohne den Gasaustausch zu behindern. Die Ergebnisse dieser Versuche sind mit ausgefüllten Symbolen dargestellt.

Die Transfargeschwindigkeiten von Helium ($Sc=149$), Methan ($Sc=608$), Xenon ($Sc=797$) und Kohlendioxid ($Sc=598$) wurden wie in Abschnitt II.2 beschrieben bestimmt.

Bei einigen Versuchen wurde das Wasser nur mit Helium und Methan begast. Die Meßwerte und die Ergebnisse sind im Anhang A2 aufgeführt.

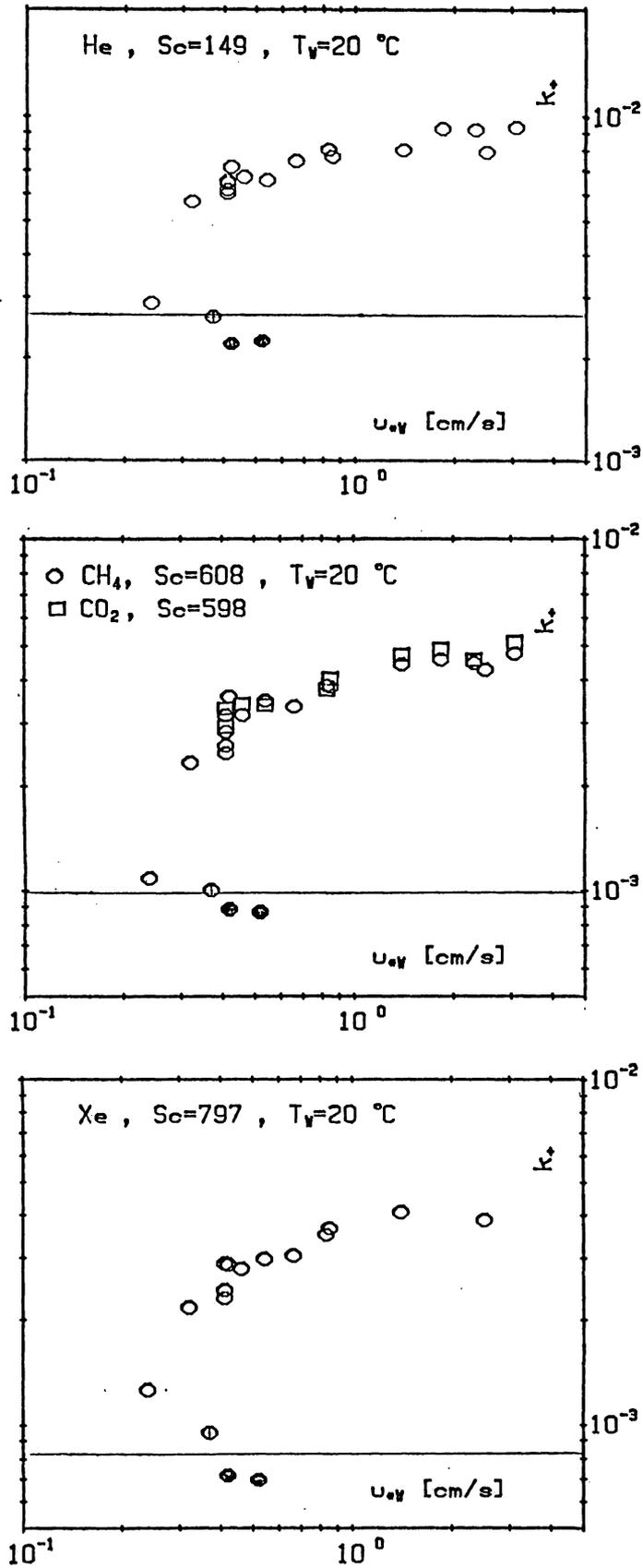


Abb. 17: Dimensionslose Transfargeschwindigkeiten k^* (Gl. III.1) von Helium, Methan, Kohlendioxid und Xenon in Abhängigkeit von u_* . Die durchgezogenen Linien entsprechen k^* für glatte Oberflächen nach Deacon (Gl. III.2).

2. Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit

Die Analogie des Transports von Impuls und Gasen läßt sich mit der dimensionslosen Transfergeschwindigkeit k_+ beschreiben, die den Gasaustausch zur Schubspannungsgeschwindigkeit u_* ins Verhältnis setzt. Nach den in Kapitel I beschriebenen Modellvorstellungen ist k_+ nur von der Schmidtzahl und den Randbedingungen abhängig. k_+ ist mit Gleichung (I.1) definiert als:

$$k_+ = k/u_* = \beta^{-1} Sc^{-n} \quad (\text{III.1})$$

Für eine glatte Oberfläche ergibt Deacons Modell für Schmidtzahlen, die größer als 10 sind (Deacon 1977):

$$k_+ = 0,082 Sc^{-2/3} \quad (\text{III.2})$$

Das ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für eine glatte, feste Wand im Schmidtzahlbereich von 700 bis 37000 von Shaw und Hanratty (1977):

$$k_+ = 0,0889 Sc^{-0,704}$$

Die Abbildung 17 zeigt die hier ermittelten Werte von k_+ für Helium, Methan, Kohlendioxid und Xenon in doppeltlogarithmischer Darstellung als Funktion von u_* . Die durchgezogenen Linien entsprechen k_+ im glatten Fall nach Gleichung (III.2). Die Transfergeschwindigkeiten aller vier Gase zeigen das gleiche Verhalten. Bei glatter Wasseroberfläche, indiziert durch sehr geringe Neigung, folgen die Ergebnisse dem Deaconschen Modell. Sobald die Bildung von Wellen einsetzt, steigt k_+ steil an, um bei höheren u_* -Werten eine Art Sättigung zu erreichen.

Die Überhöhung der Transferraten über die bei glatter Oberfläche beträgt bei Helium einen Faktor 3 und bei Xenon einen Faktor 5. Dies deutet auf eine Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit bei steigendem Impulseintrag hin.

Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Transfergeschwindigkeit wurde die Schwankungsbreite der k_1 -Werte um eine angenommene Sättigungskurve bestimmt. Die relativen Schwankungen betragen für Helium 8%, für Methan 6% und für Xenon 5%. Diese Werte kann man als Maß für die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung von Transfergeschwindigkeiten mit der Silikonschleife betrachten.

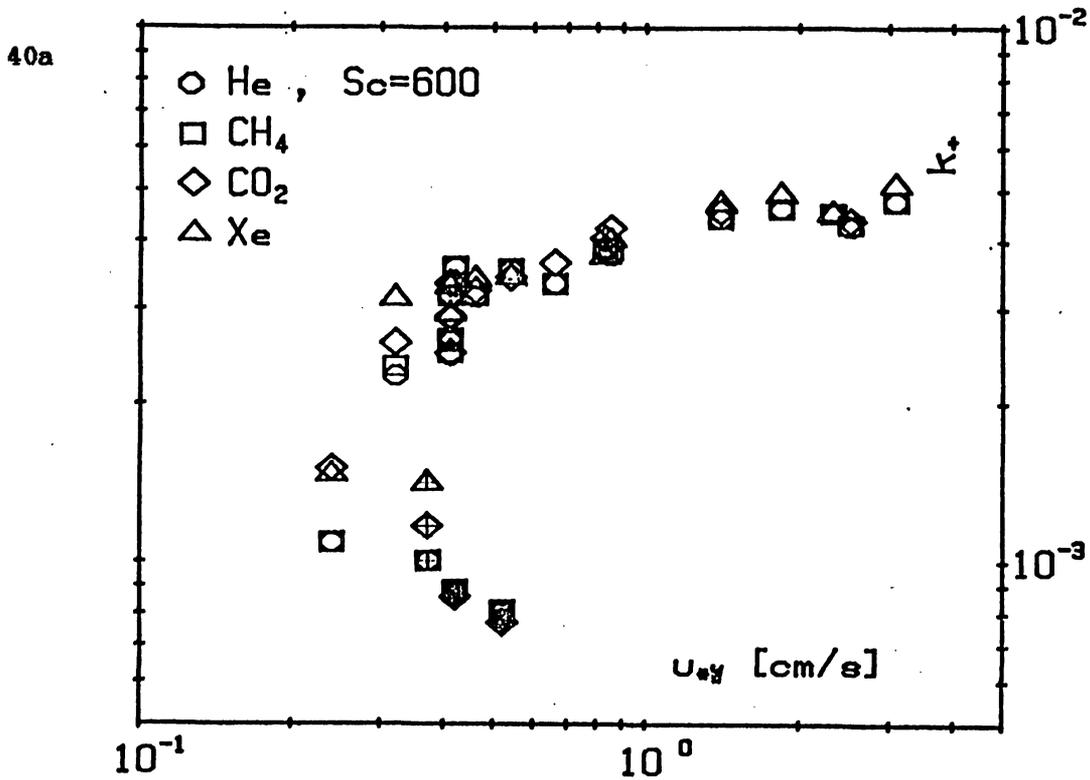


Abb. 18: Dimensionslose Tansfergeschwindigkeiten k_+ von Helium, Methan, Kohlendioxid und Xenon auf $Sc = 600$ normiert (Gl. III.3) als Funktion von der Schubspannungsgeschwindigkeit.

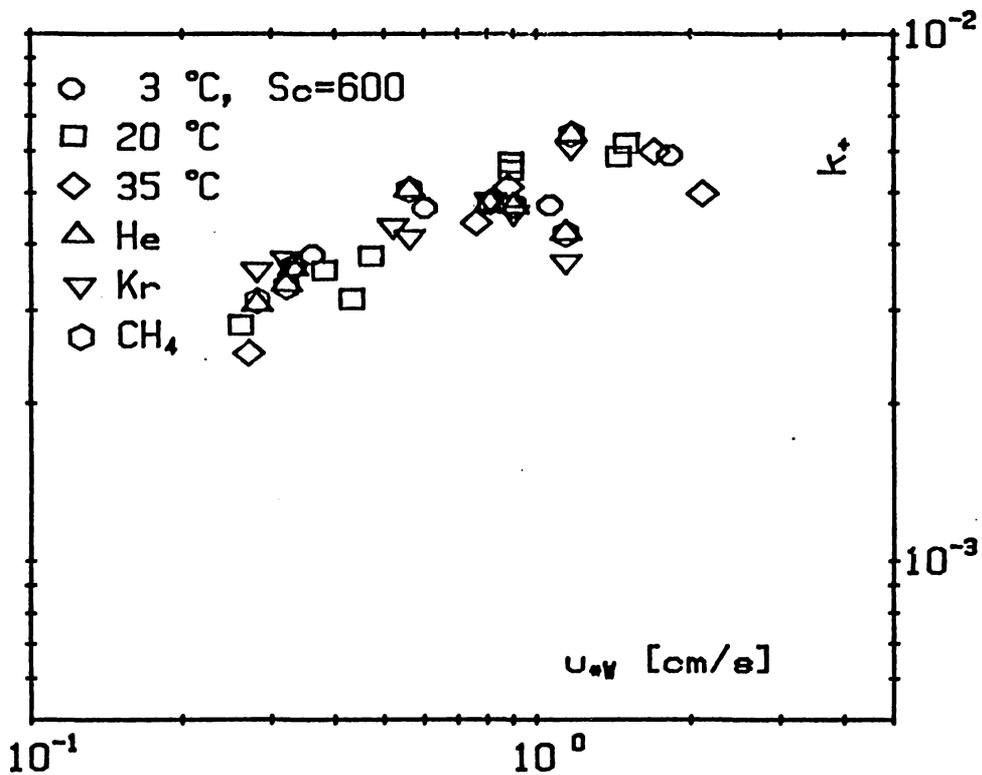


Abb. 19: Dimensionslose Tansfergeschwindigkeiten k_+ von Helium, Krypton und Methan (Huber 1984) und Kohlendioxid bei verschiedenen Wassertemperaturen (Dutzi 1984) auf $Sc = 600$ normiert als Funktion von u_* . Diese Messungen fanden am kleinen Windkanal in Heidelberg statt.

3. Vergleich mit Messungen an anderen Wind-Wasser-Kanälen

Zum Vergleich der eigenen Daten mit denen anderer Autoren werden die Transfergeschwindigkeiten auf $Sc = 600$ normiert. Das ist die Schmidtzahl von Kohlendioxid bei einer Wassertemperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach Gleichung (III.1) folgt:

$$k_s = k_{s,1} (Sc_1/600)^n \quad (\text{III.3})$$

Die Schmidtzahlen der Gase sind im Anhang A1 tabelliert. Zur Umrechnung wurden die nach Abschnitt III.4 bestimmten Werte für n verwendet.

In der Abbildung 18 sind die nach Gleichung (III.3) umgerechneten Transfergeschwindigkeiten gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die gute Übereinstimmung der Daten läßt darauf schließen, daß keine systematischen Fehler bei der Bestimmung der Transfergeschwindigkeiten auftreten, da der Schmidtzahlexponent n aus dem Verhältnis von Helium zu Methan bestimmt, und die Transfergeschwindigkeit von CO_2 mit einer anderen Methode als die der übrigen Gase gemessen wurde.

Die Abbildungen 19 und 20 zeigen die auf $Sc = 600$ normierten Werte von Messungen am kleinen ringförmigen Windkanal in Heidelberg und an verschiedenen linearen Kanälen (aus Jähne et al. 1986).

Die Ergebnisse des kleinen zirkularen Kanals decken sich gut mit denen des großen. Die Transfergeschwindigkeiten, die in linearen Windkanälen gemessen wurden, stimmen größenordnungsmäßig mit denen der Heidelberger Kanäle überein. Die Daten von verschiedenen linearen Kanälen streuen jedoch stark. Vergleichbare Daten mit Messungen der Wellenneigungen existieren nur vom großen Windkanal in Marseille (Jähne et al. 1986). Sie zeigen zwar nicht den gleichen systematischen Verlauf mit steigender Schubspannungsgeschwindigkeit, liegen aber im Bereich der hier vorgestellten Meßergebnisse.

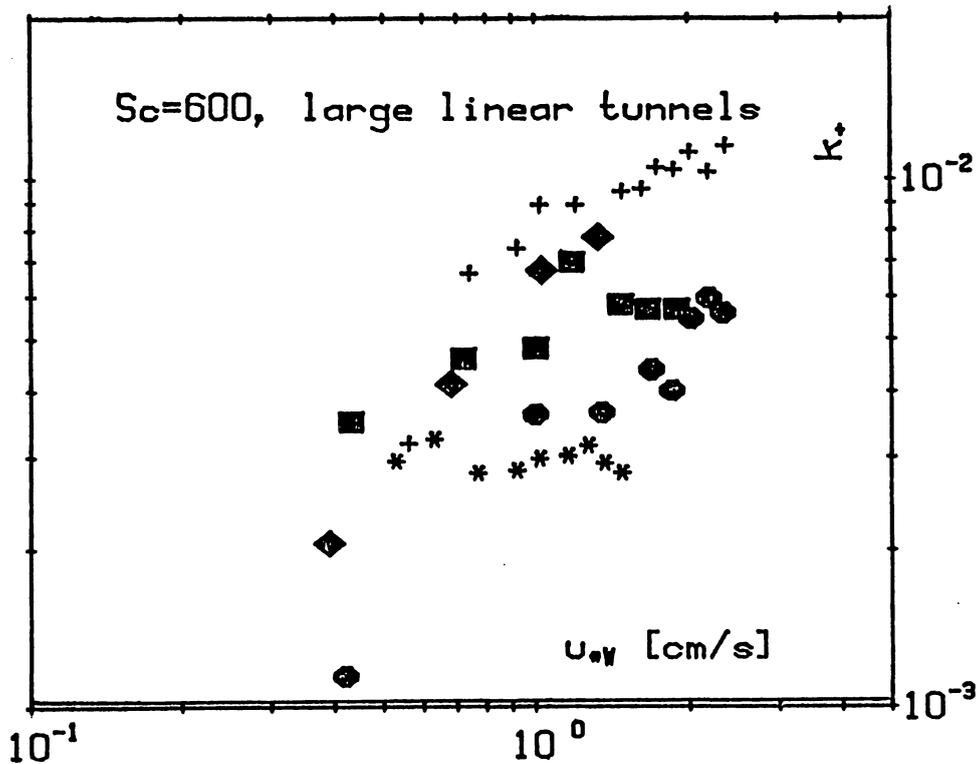
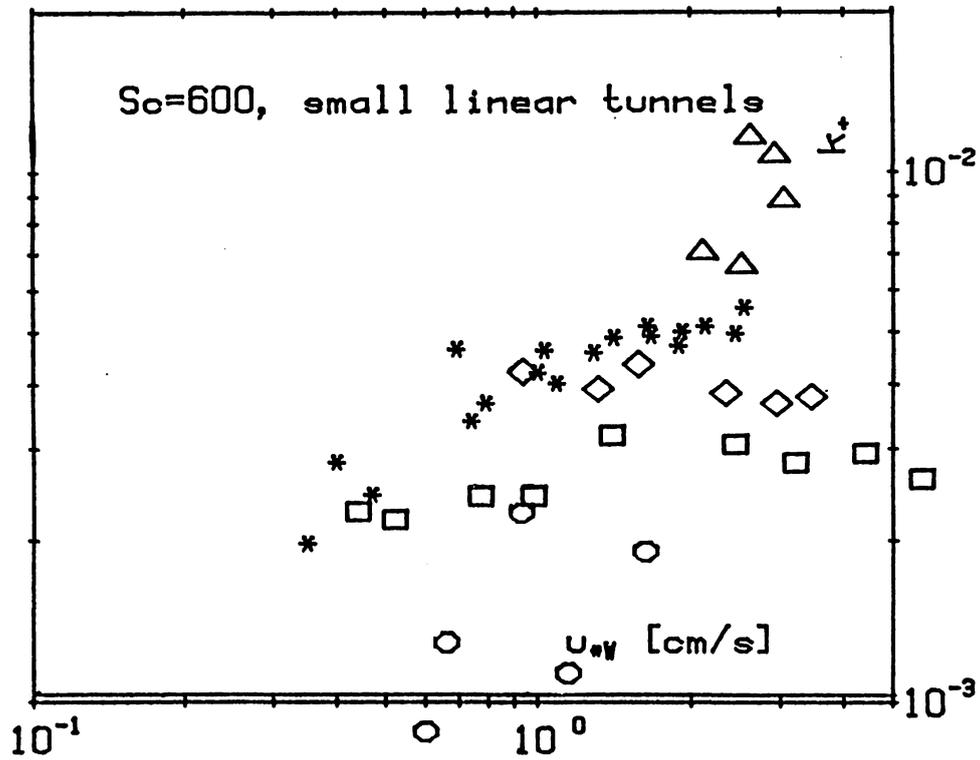


Abb. 20: Dimensionslose Transfergeschwindigkeiten k_+ an verschiedenen linearen Wind-Wasser-Kanälen bestimmt und auf $Sc=600$ normiert als Funktion von u_* (Jähne et al. 1986). Die durchgezogenen Linien entsprechen k_+ für glatte Oberflächen nach Deacon (Gl. III.2).

4. Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches

Der Exponent n der Schmidtzahl wurde für jeden Versuch mit dem Tracerpaar Helium und Methan nach Gleichung (I.7) berechnet. Das Verhältnis der Diffusionskonstanten von Helium und Methan beträgt $4,07 \pm 3\%$ bei einer Wassertemperatur von $20\text{ }^\circ\text{C}$ (Heinz 1986). In der Abbildung 21 sind die Ergebnisse für n gegen u_* aufgetragen. Zum Vergleich sind in der Abbildung 22 die Ergebnisse von Messungen am kleinen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal dargestellt, die aus 2 Tracerpaaren bestimmt wurden: Wärme und Kohlendioxid (Jähne 1980), Helium und Methan (Huber 1984).

Bei beiden Kanälen ändert sich der Schmidtzahlexponent von $2/3$ bei glatter Oberfläche auf $1/2$ beim Auftreten von Wellen. Dies ist im Einklang mit den Modellvorstellungen aus Kapitel I. Bei sauberem Wasser findet der Übergang sprunghaft bei $u_* = 0,4\text{ cm/s}$ statt. Dieser scharfe Umschlag ist durch die Messungen am großen Kanal (Abbildung 18) gut belegt.

Durch Oberflächenfilme, künstliche oder durch Verunreinigung erzeugte, bleibt n über den Umschlagpunkt hinaus auf $2/3$. Dies zeigen ansatzweise Abbildung 21 und deutlich die Ergebnisse vom kleinen Windkanal in Abbildung 22.

Diese Ergebnisse bestätigen die im Kapitel I vorgestellten Überlegungen zur Schmidtzahlabhängigkeit. Die Änderung des Schmidtzahlexponenten n ist die Folge des Wechsels der Randbedingungen an der Wasseroberfläche. Mit der Bildung von Wellen findet ein Übergang vom glatten Regime zur freien, rauhen Wasseroberfläche statt.

Die Verringerung der Schmidtzahlabhängigkeit erhöht die Transfergeschwindigkeit um einen Faktor $Sc^{1/6}$ unter der Annahme, daß der Impulstransferwiderstand konstant sei. Die gemessenen Transfargeschwindigkeiten sind aber um einen deutlich größeren Faktor gegenüber der Vorhersage für glatte Oberflächen überhöht. Es muß also einen zusätzlichen Effekt geben, der den turbulenten Transport vergrößert und der von Wellen induziert wird.

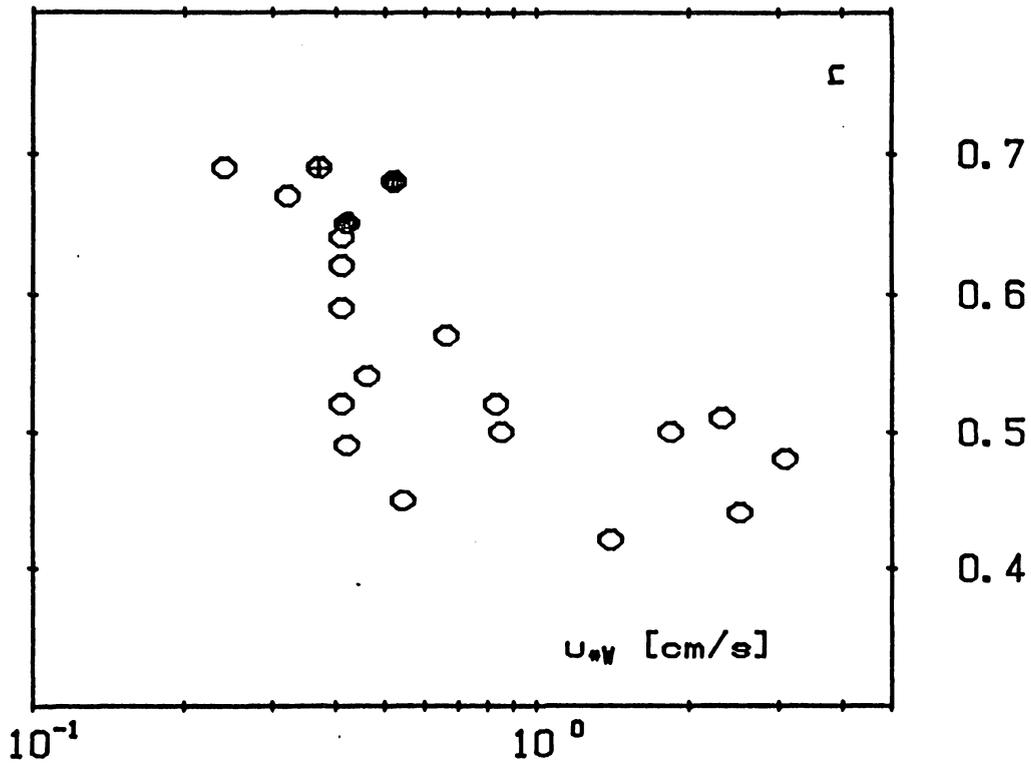


Abb. 21

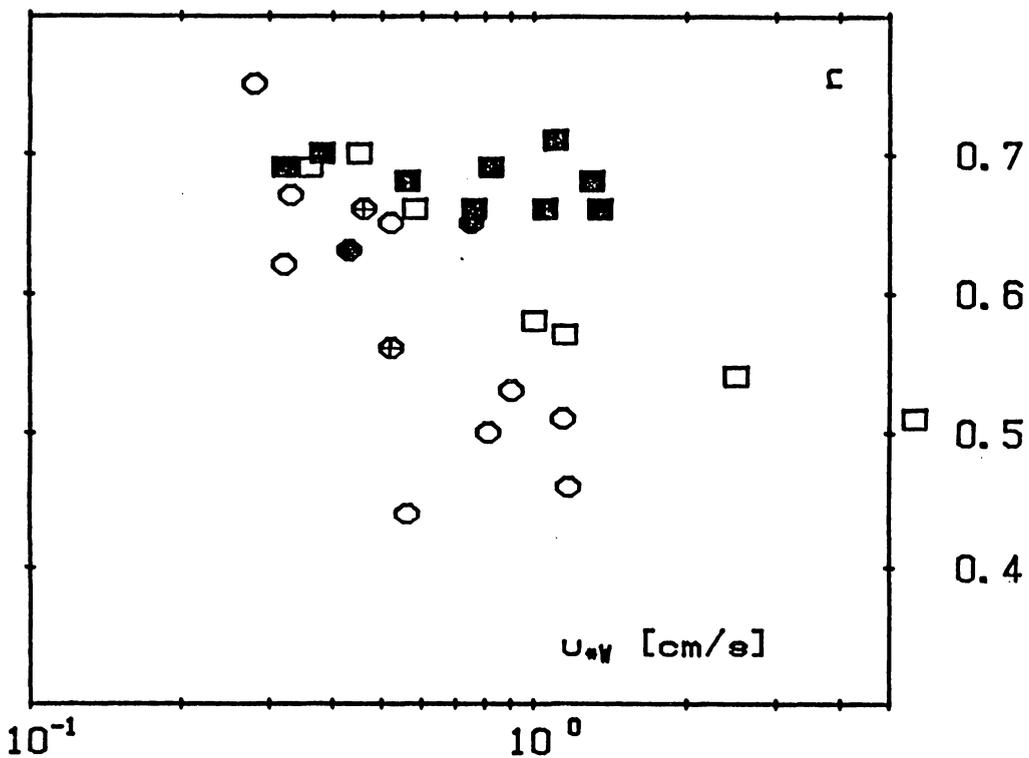


Abb. 22

Schmidtzahlexponent n als Funktion von u_{*v} , berechnet aus den Transferraten zweier Tracerpaare vom großen (Abb. 21: eigene Meßwerte) und kleinen ringförmigen Kanal (Abb. 22: Jähne 1980 und Huber 1984): Helium/Methan (runde Symbole) und Wärme/Kohlendioxid (quadratische Symbole). Die offenen Symbole stehen für Versuche mit gereinigtem Wasser, während die geschlossenen den glatten Fall und die Symbole mit Kreuz Zwischenzustände repräsentieren.

5. Der Impulstransferwiderstand β

Die Abbildung 23 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung k_* als Funktion der Schmidtzahl. Die Transfergeschwindigkeiten wurden dabei für den glatten und den wellenbedeckten Fall getrennt gemittelt. Das Kriterium für die Einteilung war die mittlere quadratische Neigung m_{ss} :

glatt	$m_{ss} \leq 0.002$
wellenbedeckt	$m_{ss} \geq 0.04$

Diese Einteilung berücksichtigt nur Daten, die nicht vom Umschlag der Schmidtzahlabhängigkeit beeinflusst sind. Die so erhaltenen Punkte erfüllen jeweils den durch Gleichung (III.1) beschriebenen funktionalen Zusammenhang. Für $n = 2/3$ im glatten und $n = 1/2$ im rauhen Fall erhält man für die Fitkonstanten:

glatt	$\beta = 13,4 \pm 0,7$
wellenbedeckt	$\beta = 9,0 \pm 0,5$

Der Einfluß der Wellen wird damit nochmals dokumentiert. Zum einen ändert sich aufgrund des Wechsels von glatter (fester) zu rauher (freier) Wasseroberfläche die Schmidtzahlabhängigkeit. Andererseits erhöht die durch die Wellen erzeugte Rauigkeit den Impulsaustausch, d.h. der Impulstransferwiderstand β wird kleiner.

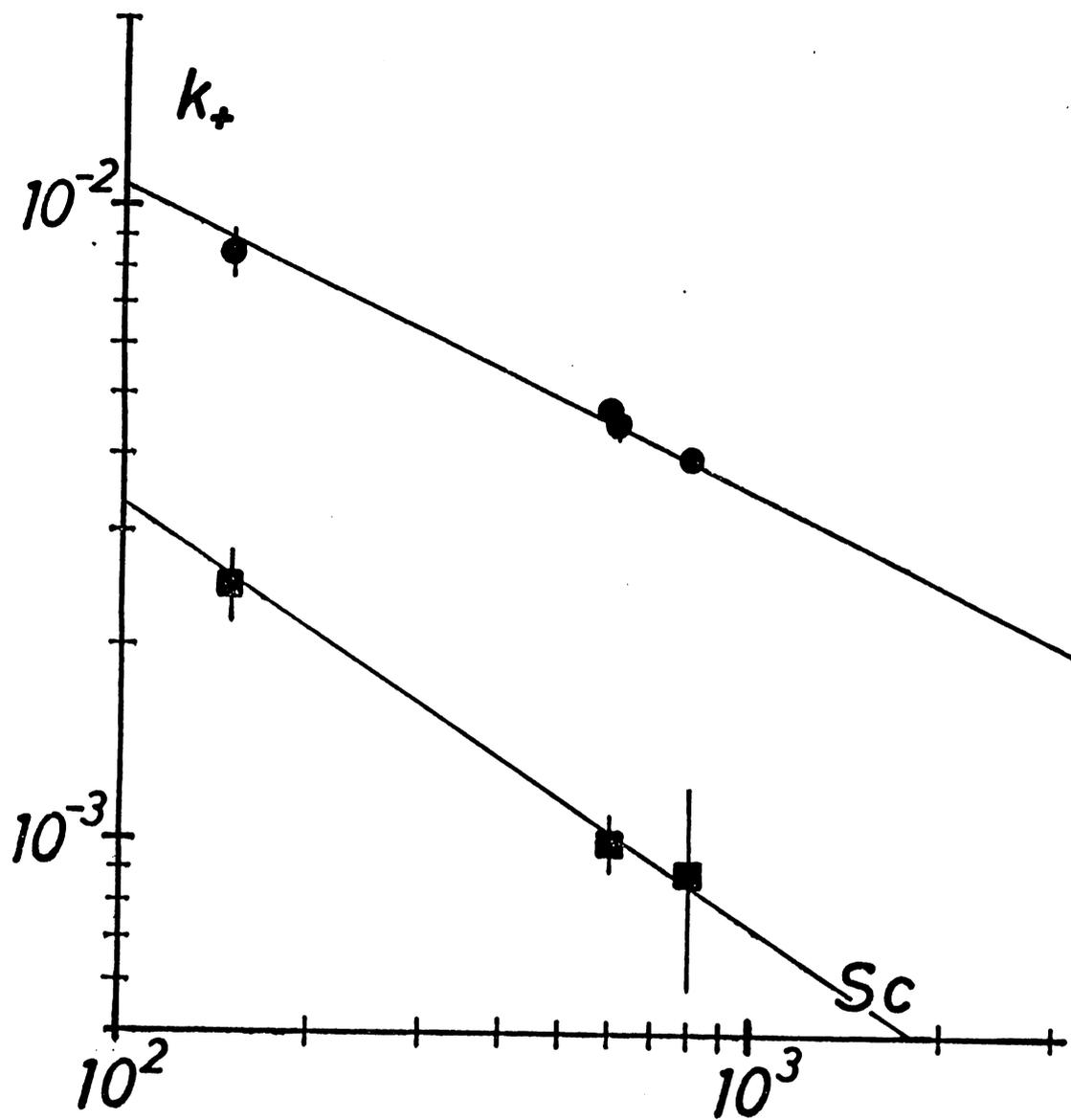


Abb. 23: Dimensionslose Transfergeschwindigkeiten k_+ in Abhängigkeit von der Schmidtzahl Sc für die beiden Grenzfälle glatte (runde Symbole) und wellenbedeckte Wasseroberfläche (quadratische Symbole). Die Geraden sind die Fitfunktionen für $n = 2/3$ im glatten und $n = 1/2$ im rauhen Fall.

6. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse belegen die früheren Messungen an der kleinen 'Windmühle'. Der Einfluß der Zentrifugalkräfte, der sich nur bei kleinen u_* -Werten am kleinen Kanal durch gegen den glatten Fall überhöhte Transfergeschwindigkeiten gezeigt hatte (Jähne 1980), ist am großen Kanal nicht mehr bedeutend. Die Transfergeschwindigkeiten bei geringer Neigung liegen bei den nach Deacon berechneten Werten, während die zusätzliche Turbulenz durch die schraubenförmige Strömung an ringförmigen Kanälen (Ilmberger 1980) dies am kleinen verhinderte. Mit dieser Einschränkung kann man feststellen, daß die an den zirkularen Kanälen gemessenen Gasaustauschraten nicht von der Zentrifugalkraft verfälscht werden.

Die gefundene Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit bestätigt erstens die Messungen von Jähne (1980) und Huber (1984) und zweitens die theoretischen Ableitungen zur Schmidtzahlabhängigkeit (Kapitel I). Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse belegen wesentlich genauer als die bisherigen einen scharfen Umschlag des Schmidtzahlexponenten. Demnach findet der Wechsel der Randbedingungen auf der Wasseroberfläche auch plötzlich statt. Es gibt eine kritische Schubspannungsgeschwindigkeit ($0,4 \text{ cm/s}$ bei gereinigtem Wasser), oberhalb der das turbulente Regime in ein anderes umschlägt. Dieser Sprung in der Schmidtzahlabhängigkeit müßte sich auch in den Transfergeschwindigkeiten wiederfinden. Die stattdessen gemessene kontinuierliche Änderung von $k_+(u_*)$ fordert eine Verringerung des Impulstransferwiderstandes mit steigender Schubspannungsgeschwindigkeit. Die im vorigen Abschnitt ermittelten Werte stimmen damit überein.

Zusammenfassend bestätigen die Ergebnisse die Auffassung, daß die Wellen die entscheidende Rolle bei der Erhöhung des Gasaustausches spielen. Dabei sind zwei Vorgänge wirksam. Die größere Rauigkeit erhöht den Impulsaustausch (geringerer Impulstransferwiderstand β). Die Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit vergrößert nicht nur den Gasaustausch um einen Faktor 2 bis 3, sie zeigt außerdem an, daß der turbulente Transport nach dem Umschlag bis an die Oberfläche greift und damit viel effektiver wird.

Zur Klärung der Frage, wie sich der Impulstransferwiderstand bei steigender Schubspannung ändert, müssen die hydrodynamischen Bedingungen in der Grenzschicht in Abhängigkeit vom Wellenbild untersucht werden. Es sollten parallel 'Momentaufnahmen' der Turbulenzstruktur und der Wellen aufgenommen werden, um die Gültigkeit von Modellen bzw. von Turbulenzansätzen in der Grenzschicht zu überprüfen. Dazu wird zur Zeit an der Entwicklung von neuen Meßtechniken gearbeitet (Jähne 1985, Jähne et al. 1986).

IV. ANHANGEA1. Löslichkeiten, Diffusionskonstanten und Schmidtzahlen

1. Ostwaldsche Löslichkeiten α_w in Wasser bei 20 °C (D 'Ans Lax 1967):

Helium	Methan	Xenon	Kohlendioxid
0,0092	0,035	0,116	0,942

2. Ostwaldsche Löslichkeiten α_s in Silikon bei 20 °C (Heinz 1986), rel. Fehler ca. 50% :

Helium	Methan	Xenon	Kohlendioxid
0,1	4,5	1,0	4,5

3. Diffusionskonstanten D_w in Wasser gelöster Gase bei 20 °C (Heinz 1986), rel. Fehler 5% :

Helium	Methan	Xenon	Kohlendioxid
6,72	1,65	1,26	1,68 [10 ⁻⁵ cm ² /s]

4. Diffusionskonstanten D_s in Silikon gelöster Gase bei 20 °C (Heinz 1986), rel. Fehler ca. 50% :

Helium	Methan	Xenon	Kohlendioxid
2,5	0,3	0,6	0,4 [10 ⁻⁵ cm ² /s]

5. Schmidtzahlen Sc in Wasser gelöster Gase bei 20 °C (Heinz 1986), rel. Fehler 5% :

Helium	Methan	Xenon	Kohlendioxid
149	608	797	598

A2. Meßdaten und Ergebnisse

1. Meßdaten der Gasaustauschexperimente

Nr.	Wind [m/s]	Temp. [°C]	mss	v _B [cm/s]	U*W [cm/s]
1	10,6	20,1	0,137	20,9 ±0,6	2,51 ±0,22
2	4,6	20,0	0,020	5,5 ±0,1	0,66 ±0,06
3	7,4	20,2	0,074	11,7 ±0,2	1,40 ±0,12
4	12,1	20,2	0,159	25,7 ±0,4	3,08 ±0,26
5	1,9	20,0	0,002	2,2 ±0,2	0,37 ±0,05
6	3,5	19,3	0,015	4,5 ±0,2	0,54 ±0,05
7	5,3	20,1	0,033	7,1 ±0,1	0,85 ±0,07
8	8,9	20,0	0,100	15,3 ±0,6	1,84 ±0,17
9	2,6	19,8	0,009	3,4 ±0,2	0,41 ±0,04
10	3,1	20,0	0,013	3,8 ±0,1	0,46 ±0,04
11	10,1	20,2	0,129	19,3 ±0,4	2,32 ±0,20
12	5,2	20,1	0,030	6,9 ±0,2	0,83 ±0,07
13	2,8	19,9	0,011	3,4 ±0,1	0,41 ±0,04
14	2,1	20,2	0,001	2,0 ±0,2	0,24 ±0,03
15	2,4	20,0	0,006	2,7 ±0,1	0,32 ±0,03
16	2,9	20,5	0,010	3,5 ±0,1	0,42 ±0,04
17	2,7	22,4	0,009	3,4 ±0,1	0,41 ±0,04
18	2,7	20,1	0,009	3,4 ±0,1	0,41 ±0,04
19	4,8	21,5	0,022	5,7 ±0,1	0,68 ±0,06
20	5,3	22,2	<0,0001	4,3 ±0,4	0,52 ±0,07
21	4,0	20,3	<0,0001	3,5 ±0,1	0,42 ±0,04

2. Ergebnisse der Gasaustauschexperimente

Nr.	Transfargeschwindigkeiten			CO ₂	k ₆₀₀	Schmidtzahl exp. n
	Helium	Methan [10 ⁻³ cm/s]	Xenon			
1	19,80 ±1,80	10,70 ±0,60	9,70 ±0,60	-	10,80 ±0,20	0,44 ±0,09
2	4,90 ±0,05	2,20 ±0,03	2,00 ±0,05	-	2,30 ±0,10	0,57 ±0,02
3	11,20 ±0,10	6,20 ±0,10	5,70 ±0,05	6,9 ±0,1	6,30 ±0,10	0,42 ±0,02
4	28,70 ±0,60	14,60 ±0,40	-	16,5 ±0,1	15,00 ±0,60	0,48 ±0,03
5	0,97 ±0,01	0,37 ±0,01	0,35 ±0,01	-	0,42 ±0,07	0,69 ±0,03
6	3,54 ±0,07	1,87 ±0,06	1,60 ±0,05	1,9 ±0,1	1,88 ±0,03	0,45 ±0,03
7	6,50 ±0,10	3,24 ±0,03	3,10 ±0,03	3,6 ±0,1	3,37 ±0,18	0,50 ±0,02
8	17,00 ±0,30	8,40 ±0,09	-	9,4 ±0,1	8,70 ±0,30	0,50 ±0,02
9	2,47 ±0,03	1,01 ±0,01	0,99 ±0,03	1,3 ±0,1	1,10 ±0,10	0,64 ±0,02
10	3,08 ±0,03	1,45 ±0,02	1,28 ±0,04	1,6 ±0,1	1,50 ±0,10	0,54 ±0,02
11	21,30 ±0,30	10,35 ±0,06	-	11,1 ±0,1	10,50 ±0,10	0,51 ±0,02
12	6,64 ±0,07	3,19 ±0,06	2,90 ±0,10	3,3 ±0,2	3,22 ±0,11	0,52 ±0,02
13	2,53 ±0,03	1,06 ±0,01	0,99 ±0,02	1,4 ±0,1	1,17 ±0,13	0,62 ±0,02
14	0,69 ±0,01	0,26 ±0,01	0,30 ±0,02	0,37 ±0,01	0,31 ±0,06	0,69 ±0,03
15	1,82 ±0,04	0,74 ±0,02	0,69 ±0,01	1,05 ±0,01	0,83 ±0,13	0,67 ±0,03
16	3,00 ±0,10	1,50 ±0,10	1,20 ±0,10	-	1,50 ±0,10	0,49 ±0,05
17	2,64 ±0,06	1,16 ±0,05	0,94 ±0,03	-	1,06 ±0,04	0,59 ±0,04
18	2,68 ±0,02	1,29 ±0,02	1,18 ±0,04	-	1,32 ±0,04	0,52 ±0,02
19	6,35 ±0,04	3,15 ±0,03	2,30 ±0,20	-	2,90 ±0,30	0,50 ±0,01
20	1,16 ±0,02	0,45 ±0,01	0,36 ±0,01	-	0,41 ±0,01	0,68 ±0,02
21	0,92 ±0,02	0,37 ±0,01	0,30 ±0,03	-	0,37 ±0,01	0,65 ±0,03

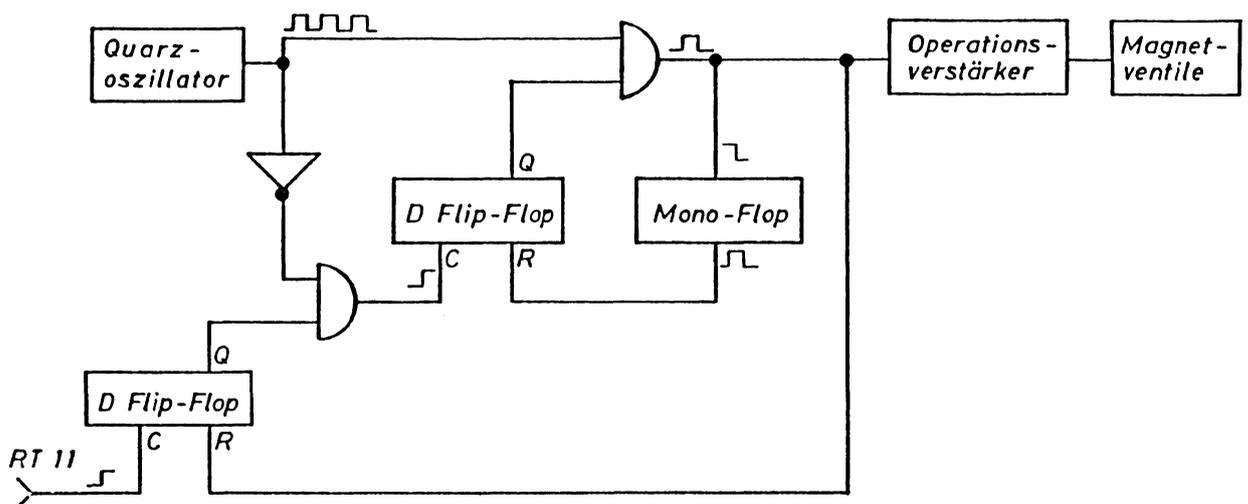
3. Meßdaten und Ergebnisse der Abklingversuche

Nr.	Typ	Wind [m/s]	v_E [cm/s]	x_0 [mm]	b
1	I	3,4	4,0 $\pm 0,1$	36	7,7 $\pm 0,2$
2	I	4,3	5,2 $\pm 0,1$	64	7,8 $\pm 0,2$
3	I	2,6	3,1 $\pm 0,1$	24	7,0 $\pm 0,2$
4	I	3,6	4,2 $\pm 0,1$	46	8,5 $\pm 0,2$
5	II	2,1	2,6 $\pm 0,1$	23	7,8 $\pm 0,3$
6	II	2,4	2,9 $\pm 0,1$	30	7,6 $\pm 0,3$
7	II	2,9	3,5 $\pm 0,1$	47	9,2 $\pm 0,3$
8	II	2,7	3,4 $\pm 0,1$	44	9,0 $\pm 0,3$
9	II	2,7	3,4 $\pm 0,1$	40	8,8 $\pm 0,2$
10	III	5,8	7,9 $\pm 0,1$	45	8,7 $\pm 0,2$
11	III	5,0	6,4 $\pm 0,1$	32	8,4 $\pm 0,1$
12	III	6,7	9,7 $\pm 0,1$	72	8,5 $\pm 0,1$
13	III	4,8	5,7 $\pm 0,1$	24	8,9 $\pm 0,2$
14	III	5,3	4,3 $\pm 0,4$	18	7,7 $\pm 0,4$
15	III	5,3	4,9 $\pm 0,2$	16	8,9 $\pm 0,2$

Die Auslenkungen x_0 sind aufgrund der Wellenbewegungen Schwankungen von etwa 10 % unterworfen.

A3. Logikdiagramm des Zeitgebers für die Magnetventile

Die untenstehende Abbildung zeigt das Logikdiagramm der Zeitgeberschaltung für die Minimagnetventile der Gasprobenschleife (Abschnitt II.2.3). Der Startimpuls wird über Software (RT 11) vom Rechner gegeben. Der Zeittakt für die Öffnung der Ventile ist durch den Quarzoszillator mit einer Genauigkeit von 50 ppm definiert.



LITERATURVERZEICHNIS

Die Kennziffern zwischen / / beziehen sich auf die Bibliothek des Instituts für Umweltphysik Heidelberg

Barrer R. M., 1941, Diffusion in and through solids, Cambridge, university press, /B-129/

Bilstad T., Lightfoot E. N., 1984, Simultaneous in situ determination of dissolved gases by gas chromatography, in: Gas transfer at water surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), Reidel, 467-475, /B-887/

Danckwerts P. V., 1951, Significance of liquid-film coefficients in gas absorption, Ind. Eng. Chem. 43, 1460-1467

D'Ans Lax, 1967, Band I, Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, E. Lax (Herausgeber), Springer, 1205, /B-369/

Deacon E. L., 1977, Gas transfer to and across an air-water interface, Tellus 29, 363-374

Dietrich W., 1983, Aufbau und Erprobung eines neuartigen Diaphragmaverfahrens zur Messung der Diffusionskonstanten von in Wasser gelösten Gasen, Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-176/

Dutzi A., 1984, Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur auf den Gasaustausch, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-190/

Erössling N., 1938, über die Verdunstung fallender Tropfen, Beitrag Geophysik, 52, 170-216

Hasse L., Liss P., 1980, Gas exchange across the air-sea interface, Tellus 32, 470-481

Heinz G., 1986, Messung der Diffusionskonstanten von in Wasser gelösten Gasen mit einem modifizierten Barrer-Verfahren, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-217/

Higbie R., 1935, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 35,365-389

Holmen K., Liss P., 1984, Models for air-water gas transfer: an experimental investigation, Tellus 36_B, 92-100

Huber W., 1984, Aufbau eines gaschromatographischen Messsystems für Gasaustauschmessungen; Winkanalmessungen zur Schmidtzahl- und Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-178/

Ilmberger J., 1980, Impulsübertrag und Strömungsverhältnisse in einem runden Wind-Wasser Kanal, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-167/

Jähne B., Münnich K. O., Siegenthaler U., 1979, Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel, Tellus 31, 321-329, /pH-569/

Jähne B., 1980, Zur Parametrisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Labor-experimenten, Dissertation, Heidelberg, /D-145/

Jähne B., 1982, Trockene Deposition von Gasen über Wasser (Gasaustausch), in: Austausch von Luftverunreinigungen an der Grenzfläche Atmosphäre/Erd-oberfläche (trockene Deposition), D. Flothmann (ed.), Battelle Institut Frankfurt, BleV-R-64.284-2

Jähne B., June 1983, Optical water waves measuring techniques, paper presented at 'International symposium on gas transfer at water surfaces', Cornell University, Ithaca, NY, /pH-930/

Jähne B., Fischer K. H., Ilmberger J., Libner P., Weiss W., Imboden D., Lemnin U., Jaquet J. M., 1984_a, Parametrization of air/lake gas exchange, in: Gas transfer at water surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), Reidel, 459-466, /B-887/

Jähne B., Huber W., Dutzi A., Wais T., Ilmberger J., 1984_b, Wind/wave-tunnel experiments on the schmidtnumber- and wave field dependence of air/water gas exchange, in: Gas transfer at water surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), Reidel, 303-309, /B-887/

Jähne B., 1985, Transfer processes across the free water surface, Habilitationsschrift, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Heidelberg, /D-200/

Jähne B., Münnich K. O., Bösinger R., Dutzi A., Huber W., Libner P., 1986, On the parameters influencing air-water gas exchange, accepted by J. Geophys. Res., /pH-1122/

Jost W., 1960, Diffusion in solids, liquids, gases, Academic Press Inc., New York, /B-72/

Kitaigorodskii S. A., Mälkki P., 1979, Note on the parametrization of turbulent gas transfer across an air-water interface, Finnish Mar. Res. 246, 111-124

Ledwell J. R., 1982, Gasexchange across the air-water interface, Ph.-D.-thesis, Harvard University, Cambridge

Ledwell J. R., 1984, The variation of the gas transfer coefficient with molecular diffusivity, in: Gas transfer at water surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), Reidel, 293-302, /B-887/

Liss P. S., 1973, Processes of gas exchange across an air-water interface, Deep-Sea Res. 20, 221-238

Maiß M., 1986, Modelluntersuchungen zum Einfluß von Blasen auf den Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Meer, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-215/

Müller W., 1978, Die Diffusions-, Löslichkeits- und Permeabilitätskoeffizienten von Radon 222 in handelsüblichen Kunststoffen, Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-136/

Münnich K. O., Flothmann D., Dec 1975, Gas exchange in relation to other air/sea interaction phenomena, SCOR Workshop on 'air/sea transport of pollutants', Miami, /pH-372/

Münnich K. O., Clarke W. B., Fischer K. H., Flothmann D., Kromer B., Roether W., Siegenthaler U., Top Z., Weiss W., 1977, Gasexchange and evaporation studies in a circular wind tunnel, continuous radon-222 measurements at sea, and tritium/helium-3 measurements in a lake, in: Turbulent fluxes through the sea surface, wave dynamics and prediction, A. Favre and K. Hasselmann (eds.), plenum press, New York, /pH-508/

Roether W., Kromer B., 1984, Optimum application of the radon deficit method to obtain air-sea gas exchange rates, in: Gas transfer at water surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), Reidel, 447-457, /B-887/

Schlichting H., 1965, Grenzschichttheorie, Braun, /B-250/

Shaw D. A., Hanratty T. J., 1977, Turbulent mass transfer rates to a wall for large schmidt numbers, A. I. Ch. E. J., 23, 28-37

Siems W., 1980, Modelluntersuchungen zur Verdunstung und zum Gasaustausch zwischen Wasser und Luft. Der Einfluß von Wellen und Oberflächenverunreinigungen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg

Tschiersch J., 1980, Optische Messung von Kapillarwellen in Hinblick auf den Gasaustausch, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, /D-151/

Weißer F., 1980, Verdunstungsmessungen in einem ringförmigen Wind-Wasser Kanal mit Hilfe von Psychrometer und einem WLD-System, Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltp Physik, Heidelberg, /D-159/