

Wärmetransport in binären Fallfilmen mit Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Olga Sellmann, geb. Smirnova
aus Novyj Byt, Russland

Tag des Kolloquiums: 29. Mai 2007
Referent: Prof. Dr.-Ing. Reiner Numrich
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. mult. Manfred H. Pahl

Für meine Mutter.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energie- und Verfahrenstechnik an der Universität Paderborn.

An dieser Stelle möchte ich mich zuerst bei Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h. c. mult. Manfred H. Pahl bedanken, der mich an seinem Lehrstuhl aufgenommen und meine Forschungstätigkeit wohlwollend verfolgt und gefördert hat. Ferner danke ich ihm für die Übernahme des Korreferats. Dem Dekan der Fakultät für Maschinenbau, Herrn Professor Dr.-Ing. Jürgen Gausemeier, danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang und die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit. Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Professor Dr.-Ing. Reiner Numrich, der durch kritische Hinweise und Ratschläge wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Kollegen des Instituts für das ausgezeichnete und motivierende Arbeitsklima. Speziell geht mein Dank an meine lieben Kollegen Sonja und Hannu Sieber, Falko Hartmann, Tobias Wehry, Dr. Henning Raach, Boban Maletic, Ulrike Herrmann und Christiane Müller. Sie hatten immer ein offenes Ohr sowohl für fachliche als auch persönliche Belange. Dr. Gerhard Herres danke ich für die wertvollen fachlichen Diskussionen. Besonders möchte ich mich bei den Kollegen der Werkstatt Klaus-Dieter Beckmann und Norbert Temborius für ihre stets tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Experimente bedanken.

Abschließend bedanke ich mich ganz herzlich bei meiner Mutter für ihre unermüdete Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Meinem Mann danke ich von Herzen dafür, dass er in allen schwierigen Situationen für mich da war und mir immer einen festen Rückhalt gegeben hat.

Providence, Vereinigte Staaten, im Oktober 2007

Olga Sellmann

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	III
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung	3
2.1 Partielle Löslichkeit	3
2.2 Modellvorstellungen zu Phasenumwandlungen	5
2.2.1 Keimbildung	6
2.2.2 Spinodalenzerfall	10
3 Hydrodynamik und Wärmeübergang in Fallfilmen	13
3.1 Einleitung und Definition der Kenngrößen	13
3.2 Hydrodynamik von Fallfilmen	14
3.3 Wärmeübergang in einphasigen Fallfilmen	20
3.4 Wärmeübergang in zweiphasigen Fallfilmen	25
4 Versuchsanlage, Testflüssigkeit, Versuchsdurchführung- und Auswertung	29
4.1 Aufbau der Versuchsanlage	29
4.2 Messverfahren und Messtechnik	34
4.2.1 Temperaturmessung	35
4.2.2 Massenstrommessung	38
4.3 Wahl der Testflüssigkeit	38
4.3.1 Phasendiagramm der Testflüssigkeit	39
4.3.2 Bestimmung von Zusammensetzungen der Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur	41
4.3.3 Stoffwerte der Testflüssigkeit	43
4.4 Versuchsplanung	44
4.5 Versuchsdurchführung	48
4.6 Verarbeitung der Messdaten	49
4.7 Fehlerbetrachtung	51

5	Ergebnisse	53
5.1	Variation der Kühllänge und des Massenstroms der Testflüssigkeit . . .	53
5.2	Einfluss der Intensität der Kühlung	59
5.3	Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	66
6	Zusammenfassung	73
	Literaturverzeichnis	75
A	Messergebnisse	81
B	Ermittlung der Messunsicherheiten	99
C	Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit	103
D	Stoffwerte	115
E	Ergebnisse der Kalibrierung	127

Nomenklatur

Formelzeichen:

Lateinische Zeichen

A	Oberfläche
a	Temperaturleitfähigkeit
C	Konstante
c_p	spezifische Wärmekapazität
d	Durchmesser
G	Gibbs-Energie
g	Erdbeschleunigung
J	Keimbildungsrate
KP	kritischer Punkt
k	Wärmedurchgangskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Länge
\tilde{M}	Molmasse
\dot{M}	Massenstrom
\dot{m}	Massenstromdichte
N	Anzahl der Keime
p	Druck
\dot{Q}	Wärmestrom
\dot{q}	Wärmestromdichte
R	molare Gaskonstante
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
u	Geschwindigkeit
W	Bildungsenergie
x	Molanteil
x	Koordinate in Strömungsrichtung
y	Koordinate quer zur Strömung

Griechische Zeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient
δ	Film Dicke
η	dynamische Viskosität
λ	Wärmeleitfähigkeit
ν	kinematische Viskosität
Θ	Kontaktwinkel
ρ	Dichte
ξ	Massenanteil

Indizes:

<i>A</i>	Austritt
<i>a</i>	außen
<i>E</i>	Eintritt
<i>het</i>	heterogen
<i>hom</i>	homogen
<i>i</i>	innen
<i>KF</i>	Kühlflüssigkeit
<i>kr</i>	kritisch
<i>L</i>	Flüssigkeit
<i>lam</i>	laminar
<i>o</i>	obere
<i>R</i>	Rohr
<i>S</i>	Sättigung
<i>sp</i>	Spinodale
<i>T</i>	Tropfen
<i>TF</i>	Testflüssigkeit
<i>turb</i>	turbulent
<i>u</i>	untere
<i>W</i>	Wand
1	Komponente 1 ($C_4H_4N_2$)
11	Komponente 1, Phase 1
12	Komponente 1, Phase 2
2	Komponente 2 (H_2O)

Dimensionslose Kennzahlen:

$Nu = \frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{\nu^2}{g} \right)^{1/3}$	Nusselt-Zahl
$Ka = \frac{\rho \sigma^3}{g \eta^4}$	Kapitza-Zahl (Filmkennzahl)
$Pr = \frac{\nu}{a}$	Prandtl-Zahl
$Re = \frac{\dot{m}}{\eta} = \frac{\dot{M}}{\pi d \eta}$	Reynolds-Zahl

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlungen finden in zahlreichen Prozessen statt, beispielsweise beim Schmelzen von Metalllegierungen oder bei der Kondensation von Dampf-gemischen partiell ineinander löslicher Flüssigkeiten. Eine neue Bedeutung der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung kommt mit der Entwicklung eines neuartigen Extraktionsprozesses, die *Phase Transition Extraction* (PTE), ULLMANN et al. [1]. Die PTE-Prozesse werden im Biobereich zur Extraktion hochmolekularer Verbindungen, wie z.B. Proteine und Antibiotika eingesetzt, deren biologische Aktivität durch die mechanischen Anregungen beim konventionellen Extraktionsverfahren beeinträchtigt wird. Das Prinzip von PTE-Prozessen (auch Koaleszenzextraktion genannt) basiert auf der Eigenschaft einiger Gemische, in einem bestimmten Bereich von Gemischzusammensetzungen und Temperaturen eine partielle Löslichkeit aufzuweisen. Das Lösungsmittel wird dem Gemisch oberhalb der Binodalen zugeführt und das homogene System wird anschließend einer Kühlung unterworfen, wodurch die Löslichkeitslücke erreicht und der Extraktionsprozess über eine Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung in Gang gesetzt wird.

Die Vorteile der PTE-Prozesse gegenüber den konventionellen Extraktionsverfahren sind eine große Stoffaustauschfläche sowie eine effektive und rasche Trennung der Phasen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung in der gesamten Flüssigkeitsmasse stattfindet und nicht nur auf die schmale Grenzschicht nahe der Kühlfläche begrenzt bleibt. Eine effektive Kühlung des Gemisches kann durch die Führung der Gemischflüssigkeit in einer Filmströmung erreicht werden. Fallfilme zeichnen sich aus durch große Wärme- und Stoffübertragungsflächen, kurze Verweilzeiten, kleine Flüssigkeitsinhalte und geringe Druckverluste, was eine effektive Erhitzung bzw. Kühlung der Fluide ermöglicht. Die verfahrenstechnische Auslegung der PTE-Prozesse führt somit auf die Auslegung von Fallfilmapparaten unter gemischspezifischen Bedingungen.

Abhängig vom Löslichkeitsgrad der einzelnen Komponenten ineinander, der seinerseits von der Temperatur, vom Druck und von der Zusammensetzung des Gemisches abhängt, entsteht beim Mischen von Flüssigkeiten entweder ein homogenes oder ein heterogenes Gemisch. Das homogene Gemisch ist einphasig, das heterogene Gemisch besteht aus unterschiedlichen Phasen. In Bild 1.1 ist der Fallfilm eines binären Flüssigkeitsgemisches dargestellt, dessen Einzelkomponenten in einem bestimmten Bereich der Temperaturen und Zusammensetzungen ineinander unlöslich sind. In Bild 1.1a wird der homogene binäre Fallfilm auf seiner gesamten Lauflänge auf die Temperatur oberhalb seiner kritischen Entmischungstemperatur gekühlt, so dass der Film einphasig bleibt. Bild 1.1b zeigt denselben Film, der aber erst ab der Länge x_K einer Kühlung

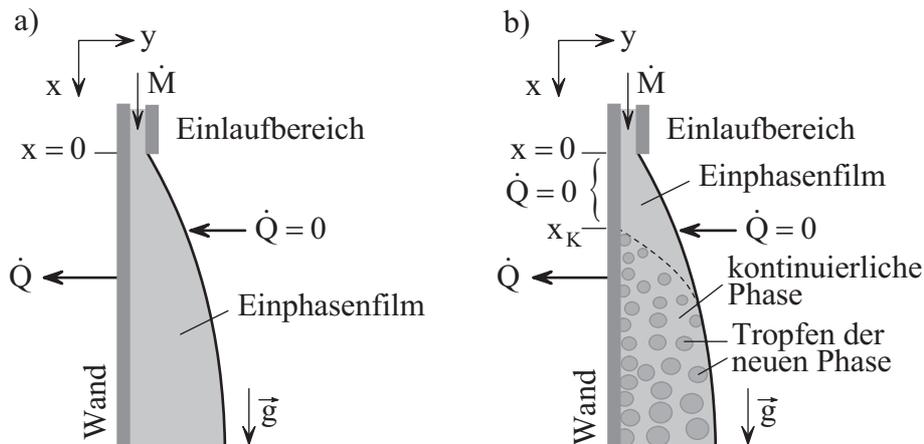


Bild 1.1: Fallfilm an einer senkrechten Oberfläche: a) einphasiger homogener Film; b) Film mit Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung

unterhalb der kritischen Temperatur unterworfen wird, wodurch der unlösliche Bereich erreicht wird und im Film eine Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung einsetzt. Die Phasenumwandlung geht von den Keimen der neuen Phase aus, die an der Kühlfläche entstehen und zu makroskopischen Tropfen heranwachsen, so dass sich ab der Länge x_K eine zweiphasige Strömung im Film entwickelt. Die Phasenumwandlung setzt sich im Film in der Stromrichtung fort, wodurch sich die Bedingungen des Wärmetransports im zweiphasigen Film im Vergleich zum einphasigen ändern.

Der Wärmeübergang sowohl beim Verdampfen oder Kondensieren von binären homogenen Fallfilmen als auch bei der heterogenen Kondensation von Dampfgemischen wurde bereits in zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht. Die Bedingungen des Wärmeübergangs in flüssigen binären Fallfilmen mit einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung sind jedoch weitgehend unerforscht.

Untersuchungen des Wärmetransports an gekühlten binären Flüssigkeitsfilmen unter den Bedingungen einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung sind Gegenstand dieser Arbeit. Hierfür wird in einem binären Flüssigkeitsgemisch, das am Umfang eines senkrechten, innengekühlten Rohres gleichmäßig verteilt ist, eine Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung mit der nachfolgenden Trennung der Phasen eingeleitet, wie es oben im Bild 1.1 beschrieben wird. Als Testflüssigkeit wird das Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Gemisch eingesetzt. Das Gemisch weist eine obere kritische Entmischungstemperatur auf. In den Experimenten sollen die Temperaturverteilungen in binären Fallfilmen sowohl bei der einphasigen als auch bei der zweiphasigen Filmströmung unter der Variation der Zusammensetzung der Testflüssigkeit, der Massenströme und der Eintrittstemperaturen auf der Seite der Test- und der Kühlflüssigkeit sowie der Länge des gekühlten Rohrabschnittes ermittelt werden. Daraus ist der Einfluss der Phasenumwandlung auf den Wärmetransport im binären Fallfilm in Abhängigkeit von den Eintrittsbedingungen zu bestimmen und zu werten.

2 Grundlagen der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung

Auf dem Gebiet der Phasenumwandlung liegt eine Mehrzahl theoretischer und experimenteller Arbeiten vor. Eine umfangreiche aktuelle Übersicht zu diesem komplexen Thema ist in der Arbeit von AUS DER WIESCHE [2] gegeben. Im diesem Kapitel soll lediglich auf die wichtigsten Begriffe in diesem Gebiet näher eingegangen werden.

2.1 Partielle Löslichkeit

In der Thermodynamik definiert man eine Phase als einen homogenen Bereich innerhalb dessen keine sprunghaften Änderungen irgendeiner physikalischen Größe auftreten. Phasen sind optisch und meist auch mechanisch voneinander unterscheidbar und sind an einer ausgeprägten Phasengrenze voneinander getrennt.

Beim Mischen von einzelnen flüssigen Komponenten entsteht entweder ein homogenes (einphasiges) oder ein heterogenes Gemisch, das aus unterschiedlichen Phasen besteht. Bild 2.1 zeigt drei unterschiedliche Arten von binären Systemen, die in der Abhängigkeit vom Grad der Löslichkeit der einzelnen Komponenten ineinander beim Mischen dieser Komponenten entstehen:

1. Bild 2.1a: Homogenes binäres Gemisch (beide Komponenten lösen sich vollständig ineinander),
2. Bild 2.1b: Im Gemisch liegen zwei Phasen vor, die jeweils aus einer Komponente bestehen (beide Komponenten sind ineinander unlöslich),
3. Bild 2.1c: Das Gemisch besteht aus zwei binären Phasen (in bestimmten Temperatur- oder/und Druckbereichen weisen die einzelnen Komponenten eine partielle Löslichkeit auf).

Das Phänomen der partiellen Löslichkeit in Mehrstoffsystemen ist seit langer Zeit Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Die Grundlagen der thermodynamischen Beschreibung dieser Erscheinung wurden bereits von GIBBS [3] gelegt. Im Folgenden wird die Phasenumwandlung in flüssigen binären Systemen unter Anwendung der Stabilitätskriterien auf die thermodynamischen Größen des Gemisches dargestellt.

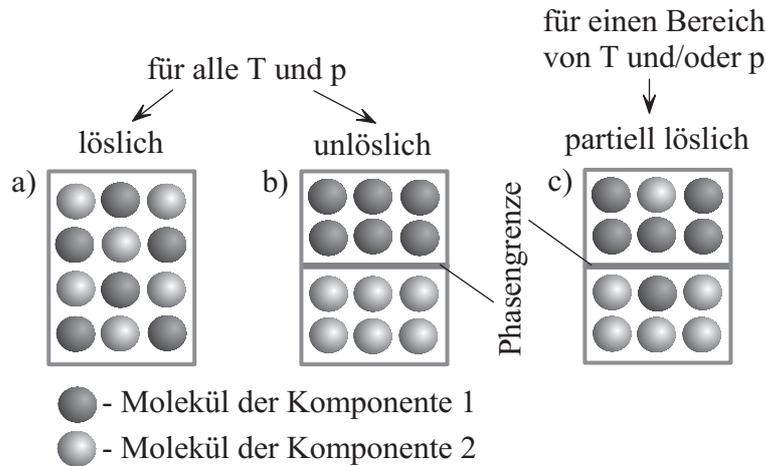


Bild 2.1: Systemarten beim Mischen von Flüssigkeiten

Betrachtet man den Verlauf der Gibbs-Energie G als Funktion der molaren Zusammensetzung des Gemisches x_1 , existieren bei einer Phasenumwandlung grundsätzlich zwei Möglichkeiten (Bild 2.2): Die Funktion $G(x_1)$ besitzt

1. eine positive Krümmung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} > 0, \quad (2.1)$$

2. eine negative Krümmung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} < 0. \quad (2.2)$$

Setzt man nun voraus, dass das einphasige Gemisch in zwei Phasen der Zusammensetzung x_{11} und x_{12} zerfällt, so ist im ersten Fall (Gl. 2.1) die Gibbs-Energie des heterogenen Zustandes höher als die des homogenen. Der homogene Zustand ist also thermodynamisch stabil. Dagegen ist der heterogene Zustand von zwei binären Phasen im zweiten Fall (Gl. 2.2) stabil. So muss die Funktion der Gibbs-Energie im Falle der partiellen Löslichkeit bei gegebenen Temperatur T und Druck p zwei Wendepunkte aufweisen, die den Bereich der stabilen und metastabilen Zustände vom instabilen Gebiet abtrennen, wie es in Bild 2.2 dargestellt ist. An den beiden Wendepunkten (Punkte c und d in Bild 2.2) gilt

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} = 0. \quad (2.3)$$

Ein homogenes Gemisch der Zusammensetzung x_1 wird sich aber nicht in zwei Phasen der Konzentration x_{11}^{sp} und x_{12}^{sp} aufspalten, sondern in die energetisch günstigeren

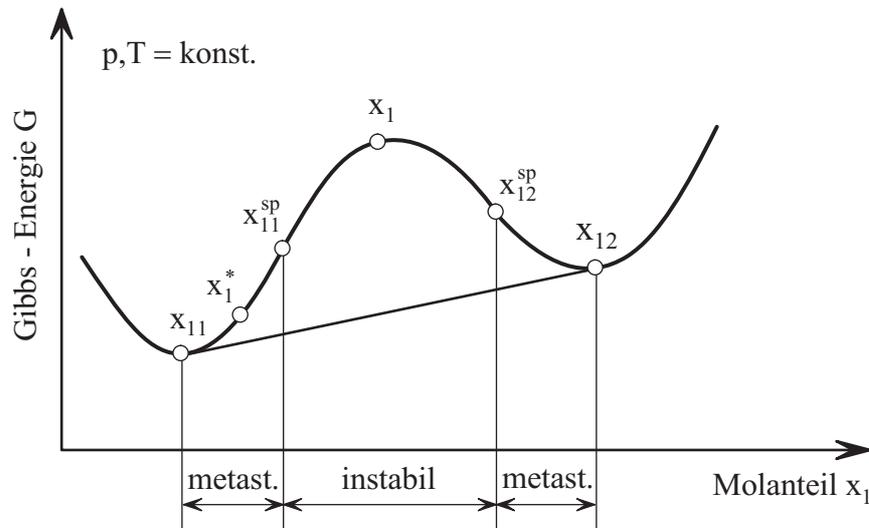


Bild 2.2: Zur partiellen Löslichkeit eines binären Gemisches nach AUS DER WIESCHE [4]

Gleichgewichtskonzentrationen x_{11} und x_{12} , die durch die Berührungspunkte a und b (Bild 2.2) der gemeinsamen Tangente bestimmt werden. Für eine homogene Mischung der Zusammensetzung x_1^* ist der Zerfall in die Phasen x_{11} und x_{12} ebenso energetisch günstiger, obgleich die Mischung stabil gegen den Zerfall in zwei Phasen benachbarten Konzentrationen wäre. Daher bezeichnet man den Bereich zwischen x_{11} und x_{11}^{sp} sowie x_{12}^{sp} und x_{12} als metastabil. Das Intervall zwischen x_{11}^{sp} und x_{12}^{sp} entspricht dem instabilen Bereich.

Die Größe des zweiphasigen Bereiches kann bei festgehaltenem Druck mit Änderung der Temperatur variiert werden. Die Temperatur, bei der das Zweiphasengebiet unmittelbar an den einphasigen Bereich grenzt, bezeichnet man als kritische Entmischungstemperatur T_{kr} . Beim Übertragen der Punkte x_{11} und x_{12} (Binodale) sowie x_{11}^{sp} und x_{12}^{sp} (Spinodale) für mehrere Temperaturen beim konstanten Druck erhält man das Phasendiagramm eines flüssigen binären Gemisches. In Bild 2.3 sind die drei wichtigsten Arten der Löslichkeitslücke dargestellt: a) mit oberer kritischer Entmischungstemperatur T_{kr}^o , b) mit unterer kritischer Entmischungstemperatur T_{kr}^u und c) geschlossene Löslichkeitslücke mit einer oberen und einer unteren Entmischungstemperatur. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein binäres Flüssigkeitsgemisch mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur als Testflüssigkeit eingesetzt.

2.2 Modellvorstellungen zu Phasenumwandlungen

Abhängig von ihrem Entstehungsgebiet können die Phasenumwandlungen wie folgt klassifiziert werden:

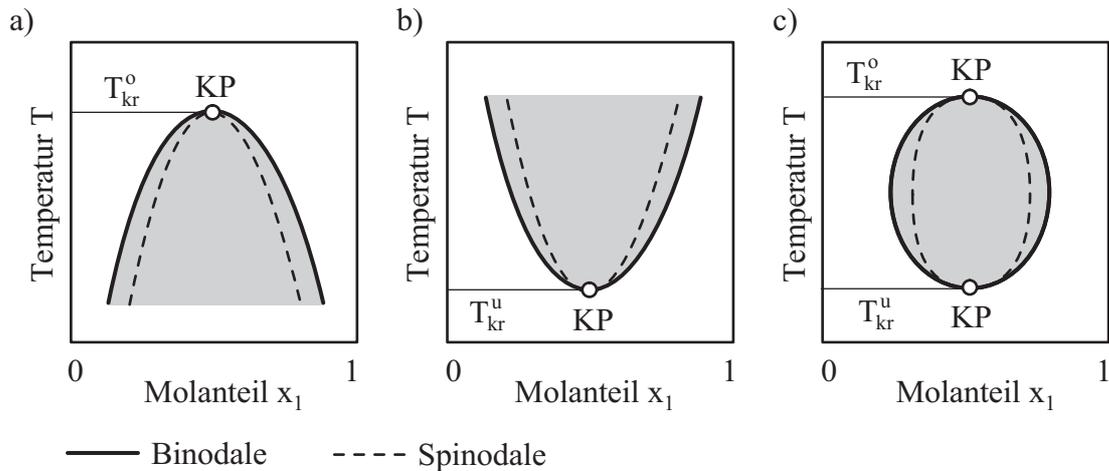


Bild 2.3: Arten des Phasendiagramms einer binären Flüssigkeitsmischung

- Phasenumwandlungen, die im metastabilen Bereich entstehen. Hierbei muss zur Bildung einer neuen Phase eine Energiebarriere überschritten werden. Die Dynamik von Phasenumwandlungen dieser Art ist durch die lokale Entstehung und das anschließende Wachstum der Keime gekennzeichnet;
- Phasenumwandlungen, die sich aus dem instabilen Bereich heraus durch infinitesimale Fluktuationen entwickeln. Die Umwandlungen in Lösungen und Legierungen nennt man in diesem Falle spinodale Entmischung oder Spinodalenzerfall.

Der Mechanismus der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung ist in Bild 2.4 im T, x -Diagramm eines binären Gemisches mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur illustriert. Für Umwandlungen aus dem instabilen Gebiet heraus (Punkt B in Bild 2.4) wurde die Theorie der spinodalen Entmischung entwickelt, die von der Keimbildung durch Fluktuationen ausgeht. Der instabile Bereich kann beispielsweise durch Quenchen einer Flüssigkeit mit kritischer oder nahkritischer Zusammensetzung erreicht werden. Die Fragmente A und B in Bild 2.4 zeigen Aufnahmen von einem zweiphasigen Glas, die mittels eines Elektronenmikroskops gemacht wurden (SKRIPOV [5]). Die Aufnahmen stellen die Strukturen der Phasenumwandlung bei der Keimbildung (Fragment A) und im Falle einer spinodalen Entmischung (Fragment B) dar.

2.2.1 Keimbildung

Im Folgenden sollen einige grundsätzliche Aspekte der klassischen Keimbildungstheorie angesprochen werden.

Die traditionelle Aufgabenstellung klassischer Keimbildungstheorien ist die Bestimmung der Bildungsrate J von kritischen Keimen in einem gegebenen System. Es wer-

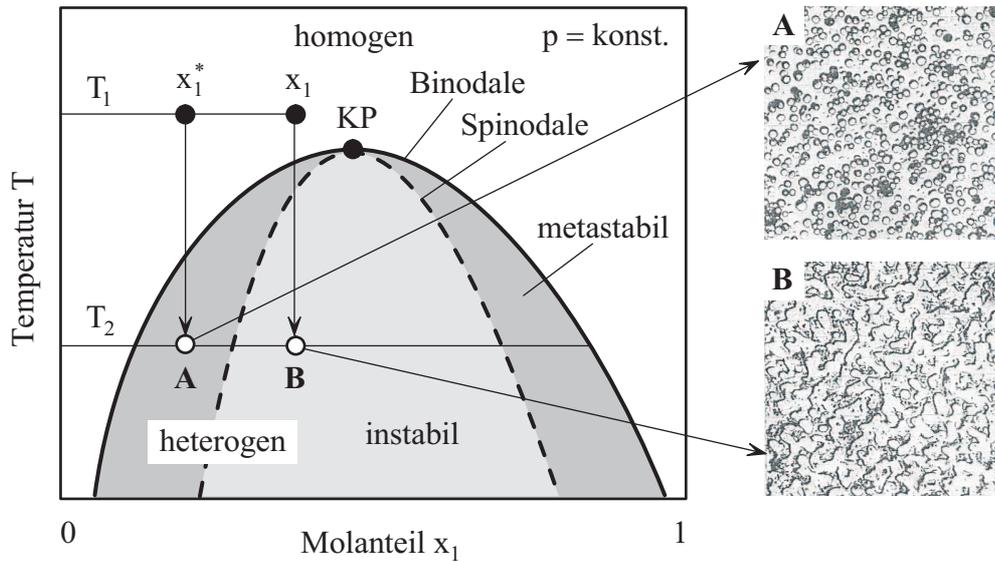


Bild 2.4: Mechanismen der Phasenumwandlung in einem binären Gemisch. Fragmente A und B: Strukturmuster bei Phasenumwandlung in einem zweiphasigen Glas bei der Keimbildung (Aufnahme A) bzw. einer spinodalen Entmischung (Aufnahme B) nach SKRIPOV [5].

den zunächst die homogenen Keimbildungsprozesse in einem metastabilen System betrachtet. Hierbei wird die kritische Keimbildungsenergie W_{kr} ermittelt und in den Ansatz für die Keimbildungsrate J eingesetzt. Für heterogene Keimbildung werden die Beziehungen für W_{kr} und J mit Korrekturtermen ergänzt.

Die Grundlagen der klassischen Keimbildungstheorie wurden bereits von GIBBS im Jahre 1878 gelegt [3].¹ Er untersuchte die Gleichgewichtsbedingungen von heterogenen Systemen mit unterschiedlichen Aggregatzuständen der Phasen und leitete eine Beziehung für die Bildungsenergie W_{kr} her, die zur Entstehung der neuen Phase erforderlich ist. Der Verlauf der Energie als Funktion des Keimradius ist in Bild 2.5 schematisch dargestellt. Die zur Keimbildung anzuwendende Energie läuft durch das Maximum W_{kr} , wo der Keim den kritischen Radius r_{kr} besitzt. Die Keime mit $r < r_{kr}$ schrumpfen bis sie schließlich verschwinden, die überkritischen Keime mit $r > r_{kr}$ wachsen hingegen unaufhaltsam an. GIBBS stellte eine Abhängigkeit der Bildungsenergie von der Form der gebildeten Phase fest. Für Keime sphärischer Form gilt:

$$W_{kr} \equiv W(r_{kr}) = \frac{4}{3} \pi \sigma r_{kr}^2 = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{(p_T - p)^2}, \quad (2.4)$$

wobei σ die Oberflächenspannung, p_T den Druck im Tropfen der neuen Phase und p den in der Mutterphase bedeutet.

¹In der klassischen Keimbildungstheorie werden grundsätzlich die Gleichgewichtszustände eines Systems „Dampfblase in Flüssigkeit“ bestimmt. Binäre Lösungen können aber analog betrachtet werden.

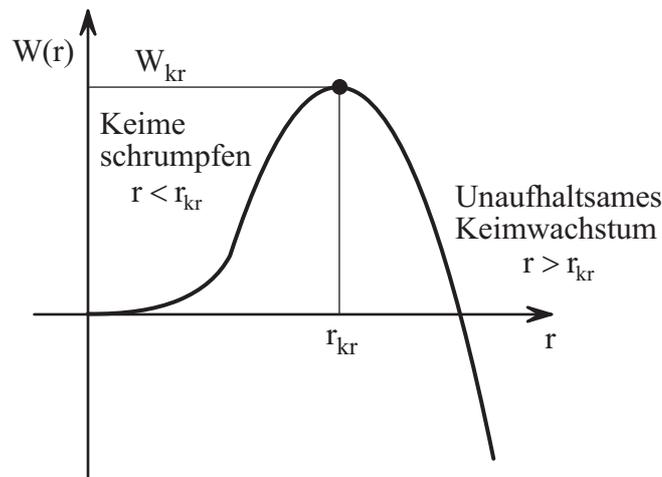


Bild 2.5: Verlauf der Bildungsenergie in Abhängigkeit vom Keimradius (AUS DER WIESCHE [4])

VOLMER und WEBER [6] griffen die Ergebnisse von GIBBS auf und befassten sich erstmalig mit kinetischen Aspekten der Phasenbildung. Sie leiteten die fundamentale Beziehung für die Keimbildungsrate

$$J = \frac{\text{Anzahl der Keime}}{\text{Volumen} \cdot \text{Zeit}} = J_0 \exp\left(-\frac{W_{kr}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

her. In Gl. 2.5 ist der Exponentialterm dominant. Die Bestimmung des Vorfaktors J_0 ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

Unter Anwendung der stationären Boltzmann-Verteilung

$$N(r) = N_0 \exp\left(-\frac{W(r)}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

für die Anzahl $N(r)$ der Keime mit Radius r und Bildungsenergie $W(r)$ (N_0 ist identisch mit der Molenzahl n des Fluides) und mit der Annahme, dass die Keimbildungsrate J proportional der kritischen Keimanzahl N_{kr} und einer molekularen Stossfrequenz f_{Stoss} ist, ergibt sich die Beziehung

$$J \propto f_{Stoss} \exp\left(-\frac{W_{kr}}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

Für Keimbildung in Flüssigkeiten kann die Stossfrequenz f_{Stoss} mittels des Diffusionskoeffizienten D_F und einer entsprechenden molekularen Längenskala l_0 aus

$$f_{Stoss} \approx \frac{D_F}{l_0^2} \quad (2.8)$$

bestimmt werden. Setzt man die Stokes-Einstein-Gleichung

$$D_F = \frac{k_B T}{6\pi l_0 \eta} \quad (2.9)$$

ein, erhält man für die Keimbildungsrate die Beziehung

$$J = \frac{k_B T}{6\pi l_0^3 \eta} N_0 \exp\left(-\frac{W_{kr}}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Da der exponentielle Term $\exp(-W_{kr}/(k_B T))$ in Gl. 2.5 dominiert, ist hauptsächlich die Kenntnis der Bildungsenergie W_{kr} als Funktion von $k_B T$ für den technischen Bereich von Bedeutung. CAHN und HILLIARD [7] gaben die Abschätzung $W_{kr} \cong 60 k_B T$ an, LIENHARD und KARIMI [8] ermittelten insbesondere für Wasser den niedrigeren Wert $W_{kr} \cong 11,5 k_B T$.

Heterogene Keimbildung

In technischen Anwendungen überwiegt die heterogene Keimbildung, da die Keimbildung an System- oder Phasengrenzen (z.B. an Heiz- oder Kühlflächen) einsetzt. Bild 2.6 zeigt einen Keim der Phase β , der an einer festen Wand in der Umgebung der metastabilen Phase α entsteht.

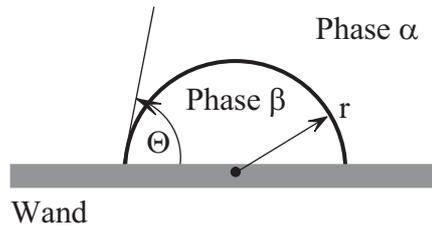


Bild 2.6: Heterogene Keimbildung an einer festen Wand nach AUS DER WIESCHE [4]

Aus der Geometrie des Systems ergeben sich die Beziehungen für das Keimvolumen

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 f_{\alpha\beta}(\Theta) \quad (2.11)$$

mit dem Formfaktor

$$f_{\alpha\beta}(\Theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\Theta)(1 - \cos\Theta)^2 \quad (2.12)$$

und den Flächenanteilen an den Grenzen Phase α /Keim und Keim/Wand

$$A_{\alpha\beta} = 2 \pi r^2 (1 - \cos\Theta) \quad (2.13)$$

$$A_{\beta W} = \pi r^2 \sin^2\Theta. \quad (2.14)$$

Unter Berücksichtigung dieser geometrischen Faktoren bei der Bestimmung der Keimbildungsenergie $W(r)$ erhält man für die kritische heterogene Bildungsenergie $W_{kr, het}$ die Beziehung

$$W_{kr, het} = W_{kr} f_{\alpha\beta}(\Theta), \quad (2.15)$$

mit der Energie W_{kr} nach Gl. 2.4. Folglich kann die kritische Keimbildungsenergie abhängig vom Kontaktwinkel Θ verringert werden. Nach der klassischen Keimbildungstheorie führt dies zur Erhöhung der heterogenen Keimbildungsrate

$$J_{het} = J_{0, het} \exp\left(-\frac{W_{kr, het}}{k_B T}\right). \quad (2.16)$$

So wird die heterogene Keimbildung dann bevorzugt, wenn zur homogenen Keimbildung eine größere Energiebarriere überwunden werden muss, also wenn das Verhältnis $W_{kr, het}/W_{kr, hom}$ kleiner 1 ist.

Koaleszenz- und Koagulationseffekte

Im fortgeschrittenen Stadium des Prozesses der Phasenumwandlung wachsen die entstandenen mikroskopisch kleinen Keime der neuen Phase. Das bewirkt den Abbau der Metastabilität der umgebenden Mutterphase, wodurch die kleineren unterkritischen Tropfen nicht weiter wachsen können und sich schließlich wieder auflösen. Dies führt wiederum dazu, dass die Metastabilität der Mutterphase wieder verstärkt wird. Auf diese Weise findet das Wachstum der größeren Keime auf Kosten der kleineren statt. Die kontinuierliche Mutterphase ist dabei im Bezug auf die Zusammensetzung stabil, die Struktur der neuen Phase wird aber gröber, die Größe ihres Bereiches nimmt zu. Diese Vergrößerungs- bzw. Koaleszenzphänomene bezeichnet man auch als Ostwald-Reifung. Die theoretischen Grundlagen hierzu wurden von LIFSHITZ und SLYOZOV [9] gelegt. Ähnliche Vergrößerungen können bei der Koagulation in Fluiden beobachtet werden. Durch die Kollision von Keimen kommt es zum Anhaften, was bei flüssigen Niederschlägen zur Verschmelzung der kleineren Tropfen zu größeren Aggregaten der neuen Phase führen kann.

2.2.2 Spinodalenzerfall

Die Gesetzmäßigkeiten von Keimbildung und Keimwachstum besitzen keine Gültigkeit mehr, wenn eine homogene Phase rasch über die Spinodale hinaus ins instabile Gebiet gebracht wird (siehe Bild 2.4, Zustand B). Nach der Keimbildungstheorie muss auch an der Spinodalen eine Energiebarriere zur Phasenumwandlung überwunden werden, obwohl nach den Prognosen von GIBBS die Phasenumwandlung bei stärkerer Metastabilität von Fluktuationen mit kleineren Amplituden und größeren Wellenlängen ohne Energiebarriere ausgehen sollte. Von dieser Vorstellung ausgehend haben zuerst CAHN und HILLIARD [7] den Spinodalenzerfall ausführlich theoretisch untersucht und eine

Theorie entwickelt, die ursprünglich zur Beschreibung von Entmischungsvorgängen in binären Lösungen bzw. Legierungen zugrunde gelegt wurde. Eine Übersicht überwiegend mathematischer Aufsätze zu dieser Thematik kann der Arbeit von AUS DER WIESCHE [2] entnommen werden.

Wie bereits im Kapitel 2.1 erläutert, ergibt sich bei einer kleinen Änderung der Konzentration im metastabilen Gebiet eine positive Änderung der Gibbs-Energie

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} > 0, \quad (2.17)$$

und im instabilen Gebiet eine negative Änderung der Gibbs-Energie

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} < 0, \quad (2.18)$$

die Spinodale wird durch die Bedingung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = 0 \quad (2.19)$$

charakterisiert.

Während die Amplitude der Fluktuationen bei den metastabilen Bedingungen sehr groß ist und die Phasenumwandlung von Keimen ausgeht, ist die Amplitude der Störungen im instabilen Bereich sehr klein und die Phasenumwandlung durch Verstärkung langwelliger Fluktuationen ausgelöst wird. Dabei hat die neue Phase bei der Keimbildung eine sehr lokalisierte und beim Spinodalenzerfall eine ausgedehnte Form.

Im Experiment kann der Spinodalenzerfall lediglich im kritischen bzw. nahkritischen Bereich realisiert werden (siehe u.a. PERROT et al. [10] und BEYSENS [11]).

3 Hydrodynamik und Wärmeübergang in Fallfilmen

3.1 Einleitung und Definition der Kenngrößen

Als Fallfilme werden dünne Flüssigkeitsschichten bezeichnet, die an senkrechten oder geneigten, glatten oder strukturierten Oberflächen unter Wirkung der Schwerkraft herabströmen. Die Dicke eines Fallfilmes liegt im Bereich von $\delta = 0,1$ mm bis 1 mm.

Die Vorteile von Fallfilmen sind große Wärme- und Stoffübertragungsflächen, kurze Verweilzeiten, kleine Flüssigkeitsinhalte sowie geringe Druckverluste. So finden die Fallfilmapparate in der verfahrenstechnischen und chemischen Industrie beim Aufkonzentrieren von Mehrkomponentengemischen, bei der Behandlung von temperaturempfindlichen Flüssigkeiten sowie bei Absorptionsprozessen Anwendung.

Der Wärmeübergang sowohl in Einkomponentenfilmen als auch in binären homogenen Fallfilmen wurde bereits in zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht. Vor dem Überblick über die derzeit vorliegenden relevanten Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Wärmetransport in Fallfilmen, werden zunächst die wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen erläutert.

- die Nusselt-Zahl ist äquivalent dem dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizient und wird definiert als

$$Nu \equiv \frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{\nu^2}{g} \right)^{1/3} \equiv f(Re, Pr), \quad (3.1)$$

- die Reynolds-Zahl ist gegeben als

$$Re \equiv \frac{\dot{M}}{\pi d \eta} \quad \text{und} \quad (3.2)$$

- die Prandtl-Zahl

$$Pr \equiv \frac{\nu}{a}. \quad (3.3)$$

Die Größe $(\nu^2/g)^{1/3}$ in Gl. 3.1 besitzt die Dimension einer Länge und wird bei Fallfilmen üblicherweise anstatt der Filmdicke δ eingesetzt.

3.2 Hydrodynamik von Fallfilmen

Die Grundlagen zu Hydrodynamik und Wärmeübergang in Fallfilmen gehen auf NUSSELT [12, 13] zurück. In seiner Wasserhauttheorie betrachtet NUSSELT die Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile in einer streng laminaren glatten flüssigen Schicht an einer senkrechten Oberfläche. Obwohl die glatten Filmoberflächen lediglich bei sehr kleinen Reynolds-Zahlen auftreten, wird die Nusselt'sche Theorie auch heute zum Vergleich mit den Ergebnissen von Wärmeübergangsmessungen an Rieselfilmen mit welligen Oberflächen herangezogen.

KAPITZA [14] untersuchte in seiner theoretischen Arbeit die Filmströmung zäher Flüssigkeiten an senkrechten Flächen unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung. Seine Theorie zeigt, dass die Wellenströmung, die FRIEDMAN und MILLER [15] sowie KIRKBRIDE [16] in experimentellen Untersuchungen beobachtet haben, stabiler als die laminare Strömung ist. FRIEDMAN und MILLER [15] fanden in ihren Experimenten an Rieselfilmen reiner Komponenten Wasser, Öl und Kerosin eine Übereinstimmung mit der von KAPITZA ermittelten kritischen Reynolds-Zahl, bei der eine laminare Strömung in eine wellige übergeht. Es gilt

$$Re \geq 0,6075 \left(\frac{\rho \sigma^3}{g \eta^4} \right)^{1/11} . \quad (3.4)$$

Der Term $\rho \sigma^3 / g \eta^4$ in Gl. 3.4 wird als Kapitza-Zahl Ka oder als Filmzahl K_F

$$Ka \equiv K_F = \frac{\rho \sigma^3}{g \eta^4} \quad (3.5)$$

bezeichnet. KAPITZA gab als erster eine quantitative Beschreibung der Wellenströmung und sagte die Existenz dreidimensionaler Wellen voraus. In einer Anpassung der Theorie von KAPITZA erklärte PORTALSKI [17] die durch die Rückströmungen verursachte Entstehung von Wirbeln (Eddies) in einem flüssigen Fallfilm, welche wiederum eine Vermischung im Filmkern und eine Erneuerung seiner Oberfläche verursachen. Das Strömungsmodell von PORTALSKI wurde in früheren experimentellen Untersuchungen von FRIEDMAN [15] qualitativ bestätigt.

BRAUER [18] führte umfangreiche experimentelle Untersuchungen zu Strömungszuständen von nichtsiedenden Rieselfilmen an einem senkrechten Rohr durch. Als Versuchsstoffe wurden reines Wasser und Wasser mit einem oberflächenaktiven Stoff sowie Diäthylenglykol/Wasser-Gemische mit der Massenkonzentration des Glykols von 11% bis 80% verwendet. Es wurden zwei Bereiche der Filmströmung unterschieden, in denen die Filmoberfläche glatt bzw. wellig ist. Die wellige Filmströmung unterteilte BRAUER ferner in laminare und in turbulente und ermittelte mittels Wellen- und Wand Schubspannungsmessungen die charakteristischen Reynolds-Zahlen, die die einzelnen Strömungsbereiche im Rieselfilm abgrenzen. Diese Reynolds-Zahlen wurden als Funktion der Kapitza-Zahl bzw. der Filmzahl K_F dargestellt. Besonders eingehend wurde die kritische Reynolds-Zahl untersucht und für gewöhnliche Flüssigkeiten als konstant

$Re_{kr} \approx 400$ ermittelt. Im Weiteren untersuchte BRAUER die Struktur der Rieselfilme. Er stellte fest, dass die Filmoberfläche durch die Wellen nur bis maximal 3% vergrößert wird. In Bild 3.1 werden unterschiedliche Strömungsbereiche und Oberflächenstrukturen der Fallfilme mit Angabe der für jeden Bereich charakteristischen Reynolds-Zahlen dargestellt.

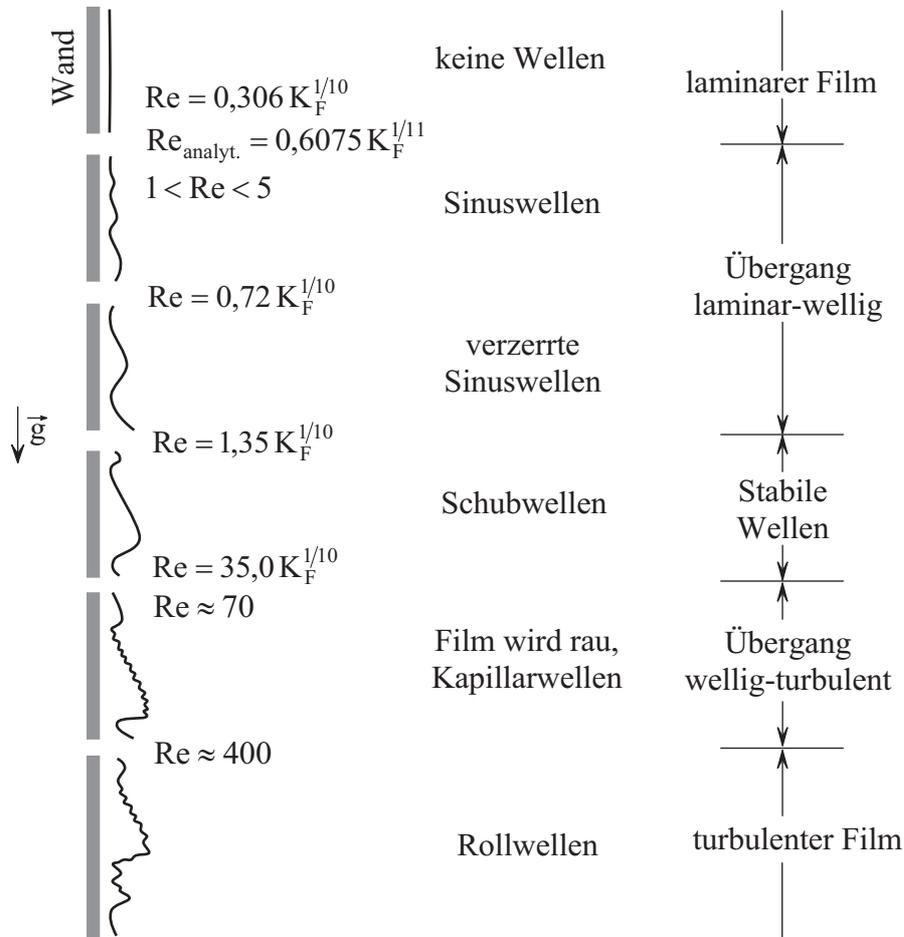


Bild 3.1: Strömungsbereiche und Struktur der Phasengrenze im Fallfilm

TAKAHAMA und KATO [19] untersuchten Strömungseigenschaften und Oberflächenstruktur von Wasser-Fallfilmen an senkrechten Röhren der Lauflängen bis 1,7 m. Sie wiesen nach, dass die Struktur der Filmoberfläche nicht nur von der Reynolds-Zahl, sondern auch vom Abstand zum Einlaufbereich der Flüssigkeit beeinflusst wird. Bild 3.2 zeigt die Entwicklung der Filmstruktur in Strömungsrichtung am Beispiel der Messungen für die Reynolds-Zahl $Re = 576$.

MIYARA [20, 21] führte numerische Simulationen der Strömungsdynamik in flüssigen laminaren Fallfilmen an senkrechten und geneigten Platten unter Annahme der konstanten Wandtemperatur durch. Durch eine Störung im Einlaufbereich wurden Wel-

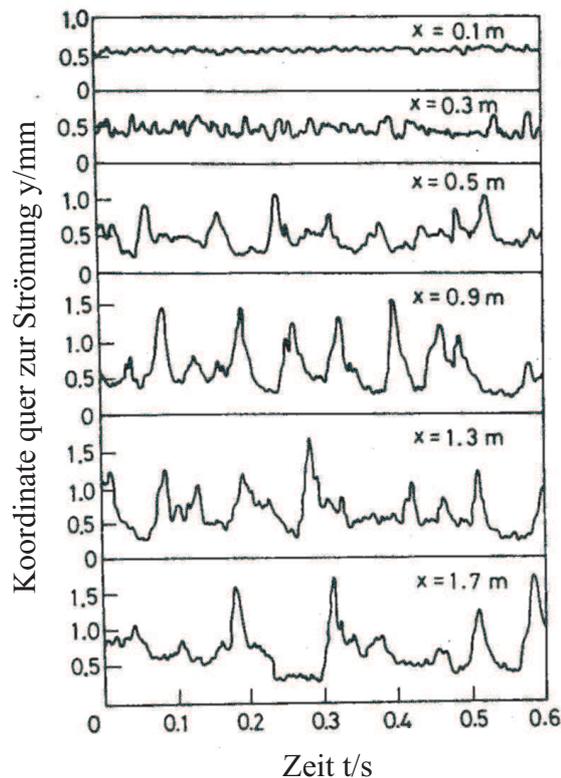


Bild 3.2: Entwicklung der Filmstruktur in Strömungsrichtung für Reynolds-Zahl $Re = 576$ nach TAKAHAMA und KATO [19]

len erzeugt, die sich stromabwärts zu zweidimensionalen Wellen entwickelten. Wellen dieser Art bestehen aus einer großen Einzelwelle, auch Rollwelle genannt, und einer Bugwelle, die von der Rollwelle geschoben wird (Bild 3.3). Abhängig von der Koordinate in Strömungsrichtung x beobachtete MIYARA drei Bereiche mit unterschiedlichen Wellentypen. Bild 3.4 zeigt diese Strömungslinien, die dem Bereich der Entwicklungs- wellen (Bild 3.4a), dem der halbausgebildeten (Bild 3.4b) und dem vollausgebildeten Wellen (Bild 3.4c) zuzuordnen sind. Die dimensionslose Koordinate in Strömungsrichtung \bar{x} definierte MIYARA als $\bar{x} = x/\delta_0$, wobei δ_0 die Filmdicke nach NUSSELT

$$\delta_0 = \left(\frac{3\nu^2}{g} \right)^{1/3} Re^{1/3} \quad (3.6)$$

bezeichnet. Die in der Simulation eingestellten Bedingungen in der Flüssigkeit entsprechen der Reynolds-Zahl von $Re = 100$ und der Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$. Zirkulationen in den Rollwellen beeinflussten die Temperaturverteilungen in Wellen. Dies führte zur Verbesserung des Wärme- und Stofftransports im Film.

NAGASAKI et al. [22] führten numerische Simulationen der zweidimensionalen Wellen in laminaren Fallfilmen an senkrechten Wänden durch. Es wurden ebenso Zirkula-

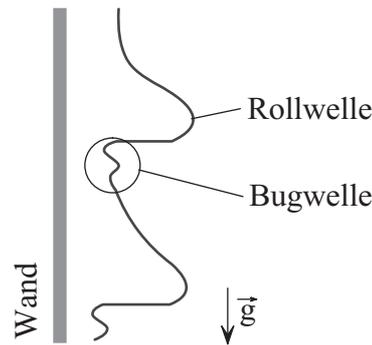


Bild 3.3: Rollwelle in einem Fallfilm

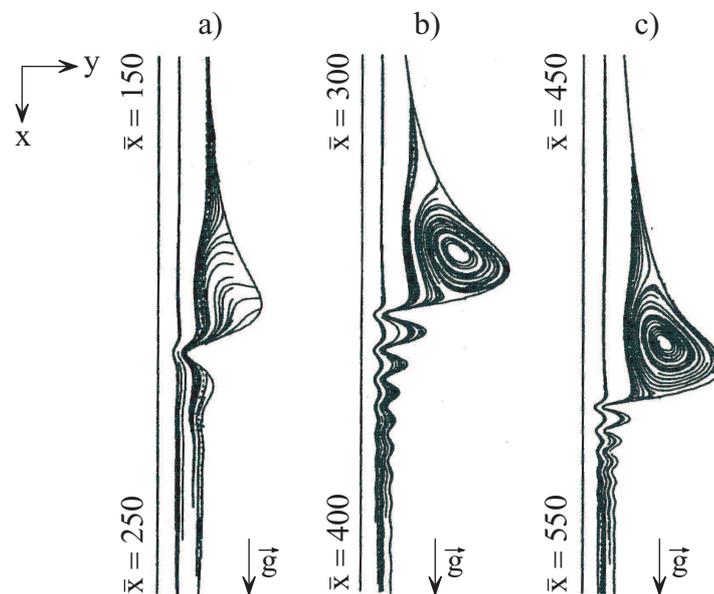


Bild 3.4: Strömungslinien in Wellen auf unterschiedlichen Abschnitten eines Flüssigkeitsfilmes bei der Reynolds-Zahl $Re = 100$ und der Temperatur $T = 20^\circ\text{C}$ nach MIYARA [20]: a) im Bereich der Entwicklungswellen; b) im Bereich der halbausgebildeten Wellen; c) im Bereich der vollausgebildeten Wellen

tionen wie in Bild 3.4 beobachtet, die die Temperaturfelder in der Welle beeinflussen. Anhand dreidimensionaler Kalkulationen wurde festgestellt, dass mit ansteigenden Reynolds-Zahlen die zweidimensionalen Wellen instabil werden und sich in U-förmige dreidimensionale Wellen umwandeln. Wellen dieser Art (auch dreidimensionale Wellen genannt) wurden in experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen von PARK und NOSOKO [23] im Bereich der Reynolds-Zahlen von 10 bis 100 beobachtet. Bild 3.5 zeigt die Entwicklung eines Films bei Reynolds-Zahl $Re \approx 33$ an einer senkrechten Platte.

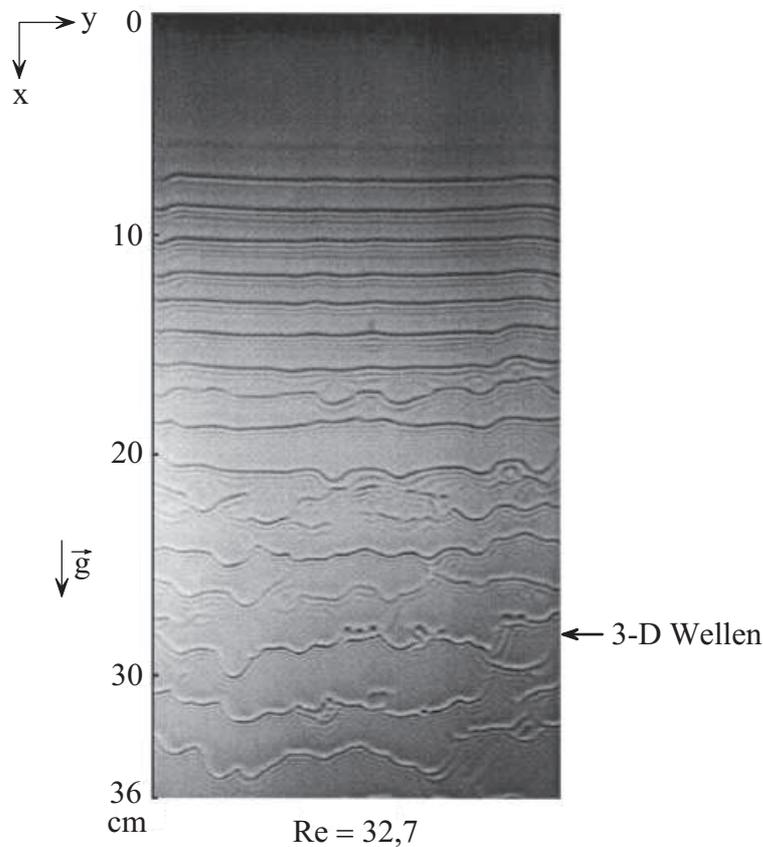


Bild 3.5: Oberflächenstruktur eines laminaren Wasserfilmes bei Reynolds-Zahl $Re = 32,7$ an einer senkrechten Platte nach PARK und NOSOKO [23]

Für die Qualität des Wärmeübergangs in flüssigen Fallfilmen ist eine vollständige Benetzung der berieselten Flächen von großer Bedeutung. Bild 3.6a zeigt einen geschlossenen Film, der vollständig die Rohroberfläche benetzt und in Bild 3.6b ist eine aufgerissene Filmströmung dargestellt (FUJITA und UEDA [24]). In nicht-siedenden Flüssigkeitsfilmen können die Mechanismen wie eine mangelnde Flüssigkeitszufuhr das Aufreißen des Filmes bewirken und so zur Bildung von trockenen Stellen führen; besonders in binären Gemischen können sich infolge von Oberflächenspannungsgradienten, die durch Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten entstehen (dieses Phänomen ist als Marangoni-Effekt bekannt, MARANGONI [25]), Rinnsale bilden.

Bei siedenden Filmen wird das Aufreißen des Filmes hauptsächlich durch Blasenbildung hervorgerufen. Diese Erscheinungen wurden experimentell und theoretisch von FUJITA und UEDA [24, 26] an siedenden und nicht-siedenden Wasserfilmen untersucht. Beim Aufreißen eines siedenden Flüssigkeitsfilmes wird der Wärmeübergang drastisch verringert.

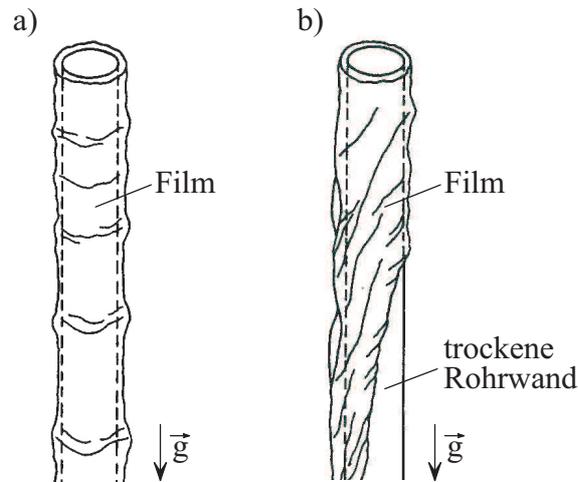


Bild 3.6: Zum Aufreißen eines Fallfilmes nach FUJITA und UEDA [24]: a) ein geschlossener Flüssigkeitsfilm, b) ein aufgerissener Flüssigkeitsfilm

COULON [27] untersuchte Stabilitätsverhältnisse von siedenden und nichtsiedenden Wasser-Rieselfilmen an einer neigbaren Platte. Er definierte einen Rieselfilm, der die ganze Festkörperoberfläche homogen bedeckt, als stabil. Basierend auf den Messungen zu Stabilitätsgrenzen und theoretischen Überlegungen wurden Stabilitätskriterien für siedende und nichtsiedende Rieselfilme als Funktion des Neigungswinkels der Heizfläche φ (Bild 3.7) und der Grenzflächentemperatur in Form einer minimalen Reynoldszahl aufgestellt. Für eine senkrechte Oberfläche ($\varphi = 90^\circ$) und Grenzflächentemperaturen von 0°C bis 150°C gilt

$$Re_{min} = (Ka (1 - \cos \Theta)^3)^{2/9}, \quad (3.7)$$

wobei Ka die Kapitza-Zahl und Θ den Kontaktwinkel angeben.

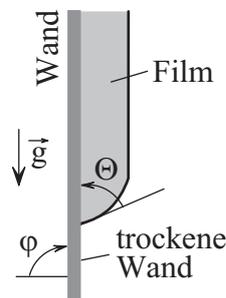


Bild 3.7: Flüssigkeitsfilm mit einer trockenen Stelle nach COULON [27]

3.3 Wärmeübergang in einphasigen Fallfilmen

Siedende und nicht siedende Fallfilme unterliegen unterschiedlicher Randbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Untersuchungen an unterkühlten Rieselfilmen durchgeführt. Daher wird im Folgenden vorrangig auf die Bedingungen des Wärmeübergangs in nicht siedenden Filmen eingegangen.

Bild 3.8 zeigt die Temperaturfelder in einem hydrodynamisch ausgebildeten nicht-siedenden Film bei konstanter Wandtemperatur T_W . Der Rieselfilm wird beginnend bei $x = 0$ von der Eintrittstemperatur T_E auf die Austrittstemperatur T_A abgekühlt. Bei kleinen Lauflängen x bleibt der Kern der Flüssigkeit von der thermischen Störung nicht erfasst, was als thermischer Anlauf bezeichnet wird. Weiter stromabwärts wird die Strömung thermisch ausgebildet und das Temperaturprofil verläuft parabolisch.

Bei einem turbulenten Film treten steile Temperaturgradienten in der wandnahen Grenzschicht auf (siehe Bild 3.8b).

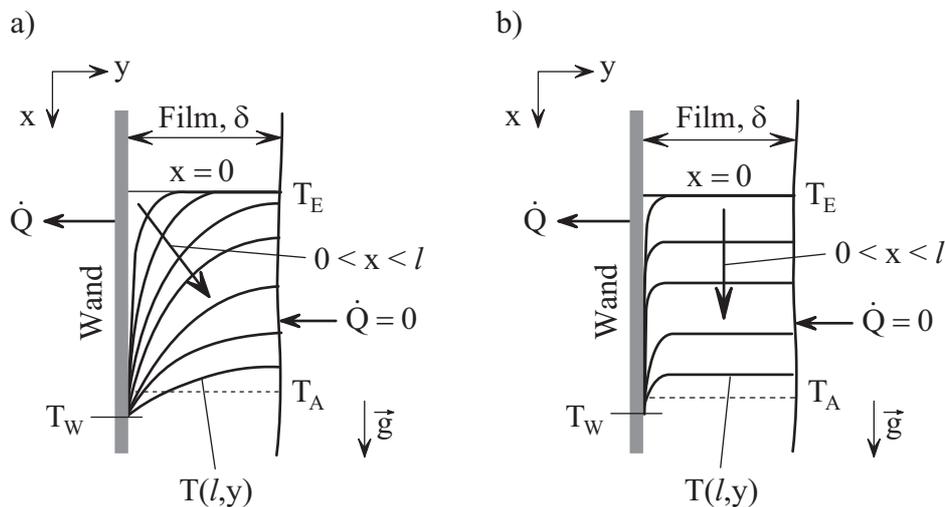


Bild 3.8: Temperaturfelder in nicht-siedenden Rieselfilmen: a) laminare Strömung, b) turbulente Strömung nach SCHNABEL und SCHLÜNDER [28]

WILKE [29] untersuchte experimentell den Wärmeübergang sowohl an reinen Wasser- und Diäthylenglykolfilmen als auch an binären Fallfilmen der Wasser/Diäthylenglykol-Gemische, wobei die Massenkonzentration des Glykols zwischen 16% und 95% variiert wurde. Die Experimente wurden sowohl bei laminarer als auch bei turbulenter Strömung durchgeführt. Anhand der Geschwindigkeits- und Temperaturmessungen im Kern der Strömung wurde eine Näherungstheorie für den Wärmeübergang an Rieselfilmen aufgestellt. Nach WILKE haben die Wellen erst ab einer bestimmten Reynolds-Zahl Re_i einen Einfluss auf den Wärmeübergang. Diese Reynolds-Zahl ist ihrerseits von der Prandtl-Zahl abhängig. Für $Pr > 5$ gilt die Beziehung $Re_i = 615 Pr^{-0,646}$. Im Weiteren wurde der Einfluss der Prandtl-Zahl auf den Wärmeübergang ermittelt. Bei Filmströmungen mit $Re > Re_i$ wurde die Beziehung $Nu \propto Pr^{0,344}$ ermittelt.

Basierend auf eigenen Messergebnissen und Daten aus der Literatur (u.a. [18, 29–31]) ermittelten SCHNABEL und SCHLÜNDER [28] Potenzbeziehungen zur Berechnung des Wärmeübergangs bei siedenden und nicht siedenden Rieselfilmen auf senkrechten Flächen. In den Gleichungen 3.8-3.11 werden die Beziehungen für den Wärmeübergang bei nicht siedenden Rieselfilmen im Bereich von $x = 0$ bis $x = l_K$ nach SCHNABEL und SCHLÜNDER [28] zusammengefasst:

- laminare, hydrodynamisch und thermisch ausgebildete Strömung

$$\overline{Nu} = C_\infty Re^{-1/3} \quad (3.8)$$

mit $C_\infty = 1,30$ für $T_W = konst.$ und $C_\infty = 1,43$ für $\dot{q} = konst.$;

- Bereich des thermischen Anlaufs

$$\overline{Nu} = \bar{C}_0 \sqrt[3]{Re^{1/3} Pr \left(\frac{\nu^2}{g}\right)^{1/3} / l_K} \quad (3.9)$$

mit $\bar{C}_0 = 0,912$ für $T_W = konst.$ und $\bar{C}_0 = 1,10$ für $\dot{q} = konst.$;

- Übergangsbereich laminar - turbulent

$$\overline{Nu} = 0,0425 Re^{0,2} Pr^{0,344} ; \quad (3.10)$$

- turbulente Strömung

$$\overline{Nu} = 0,0136 Re^{0,4} Pr^{0,344} . \quad (3.11)$$

Zur Berechnung des mittleren Wärmeübergangskoeffizienten $\bar{\alpha}$ bei den nicht siedenden Rieselfilmen wird der größte Wert von der Nußelt-Zahl \overline{Nu} aus den Gleichungen 3.8 - 3.11 verwendet [32].

Zur Berücksichtigung einer stark temperaturabhängigen Viskosität wurde von BAYS und MCADAMS [30] ein empirisch ermitteltes Korrekturfaktor $(\eta/\eta_W)^{0,25}$ vorgeschlagen. Dabei bedeutet η die dynamische Viskosität der Flüssigkeit bei der mittleren Filmtemperatur und η_W die bei der Wandtemperatur.

In Bild 3.9 werden die Ergebnisse der Wärmeübergangsmessungen an nicht siedenden Fallfilmen von mehreren Autoren (u.a. [28–30]) mit den theoretischen Gleichungen 3.8-3.11 verglichen.

DAMMANN [33] führte experimentelle Untersuchungen an siedenden Filmen an einer neigbaren Platte in laminarem und turbulentem Strömungsbereich durch. Als Testflüssigkeiten wurden Chlorkalzium/Wasser- und Glycerin/Wasser-Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen der schwersiedenden Komponente verwendet. In Experimenten beobachtete DAMMANN eine Verringerung des Wärmeübergangs in Filmen wässriger Lösungen gegenüber reinen Wasser-Rieselfilmen, wobei der Wärmeübergang

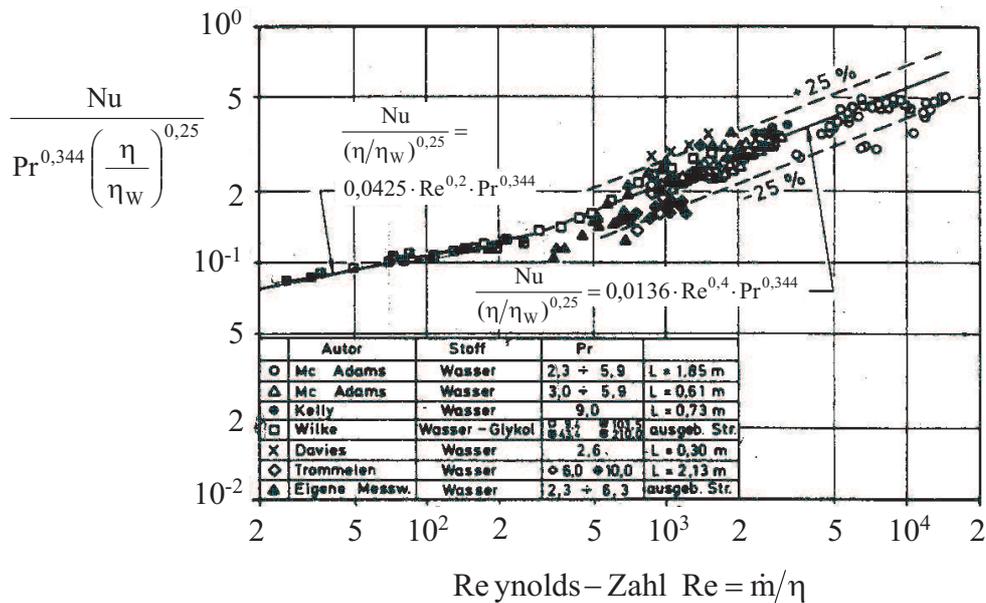


Bild 3.9: Bezogene Nusselt-Zahlen bei nichtsiedenden Fallfilmen im Übergangsbereich laminar-turbulent und bei der turbulenten Strömung. Vergleich von Messdaten mit theoretischen Beziehungen nach SCHNABEL und SCHLÜNDER [28]

eine Funktion der Konzentration im binären Gemisch ist. Bild 3.10 zeigt die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α von der Konzentration einer wässrigen Glycerin-Lösung (Bild 3.10a) und einer wässrigen Chlorkalzium-Lösung (Bild 3.10b) bei einer Wärmestromdichte von $\dot{q} = 30 \text{ kW/m}^2$.

MAUN und AURACHER [34, 35] führten experimentelle Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport in verdampfenden binären Ethylenglykol/Wasser-Fallfilmen unterschiedlicher Konzentrationen bei Reynolds-Zahlen von 10 bis 200 durch. Sie betrachteten die Nusselt-Zahlen über die Filmlauflänge und stellten bei bestimmten Längen Minima und Maxima fest, die ihrerseits von der Konzentration des Filmgemisches abhängten. Bild 3.11 zeigt die örtlichen Nusselt-Zahlen in Abhängigkeit vom Abstand zur Aufgabe des Filmes bei reinem Wasserfilm (Bild 3.11a) und bei einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch mit der Massenkonzentration des Glykols von $\xi_{Gl} = 0,13$ (Bild 3.11b).

HEIDRICH [36] führte numerische Untersuchungen zu Bedingungen des Wärme- und Stofftransports in verdampfenden Fallfilmen eines Ethylenglykol/Wasser-Gemisches durch. Geschwindigkeits-, Temperatur und Konzentrationsprofile wurden ermittelt. Mit einem zunehmenden Massenanteil von Ethylenglykol im Gemisch wurde eine Verschlechterung des Wärmeübergangs beobachtet. Dies erklärte HEIDRICH durch veränderte Stoffwerte, wobei die Wärmeleitfähigkeit λ den größten Einfluss hatte.

In Kapitel 3.2 wurde bereits der Einfluss der Wellen auf den Wärmetransport in flüssigen Fallfilmen angesprochen. Ergebnisse numerischer und experimenteller Untersuchungen der Strömungsvorgänge und des Wärmetransports sowohl in welligen Fall-

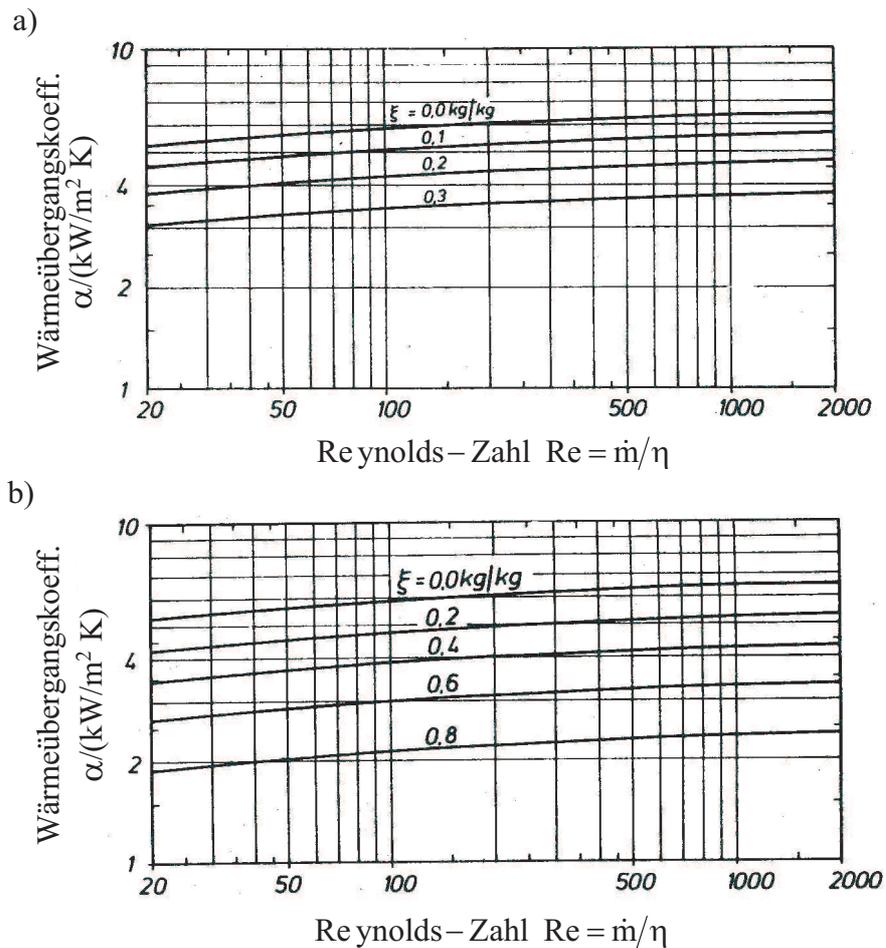


Bild 3.10: Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Konzentration der höhersiedenden Komponente in einem wässrigen Gemisch bei $\dot{q} = 30 \text{ kW}/\text{m}^2$ nach DAMMANN [33]: a) Chlorkalzium/Wasser-Gemisch, b) Glycerin/Wasser-Gemisch

filmen als auch in einzelnen Wellen werden von mehreren Autoren vorgestellt. Eine aktuelle Übersicht dieses Bereiches wurde von HEIDRICH [36] gegeben. In welligen Filmen wird eine Verbesserung des Wärmetransports gegenüber den Filmen mit glatter Oberfläche festgestellt. Dieser Effekt wird durch die Verkleinerung der effektiven Filmdicke sowie durch die Konvektion erklärt, wobei bei kleineren Prandtl-Zahlen der konvektive Effekt vernachlässigbar klein eingeschätzt wird. Die Zunahme des Wärme- und Stoffübergangs ist abhängig von der Wellenfrequenz und besitzt bei bestimmten Frequenzen ihr Maximum.

Für die einphasigen Flüssigkeitsfilme können zusammenfassend folgende Aussagen getroffen werden:

Bei Fallfilmen treten bereits bei sehr niedrigen Reynolds-Zahlen ($Re \geq 4$) Wellen

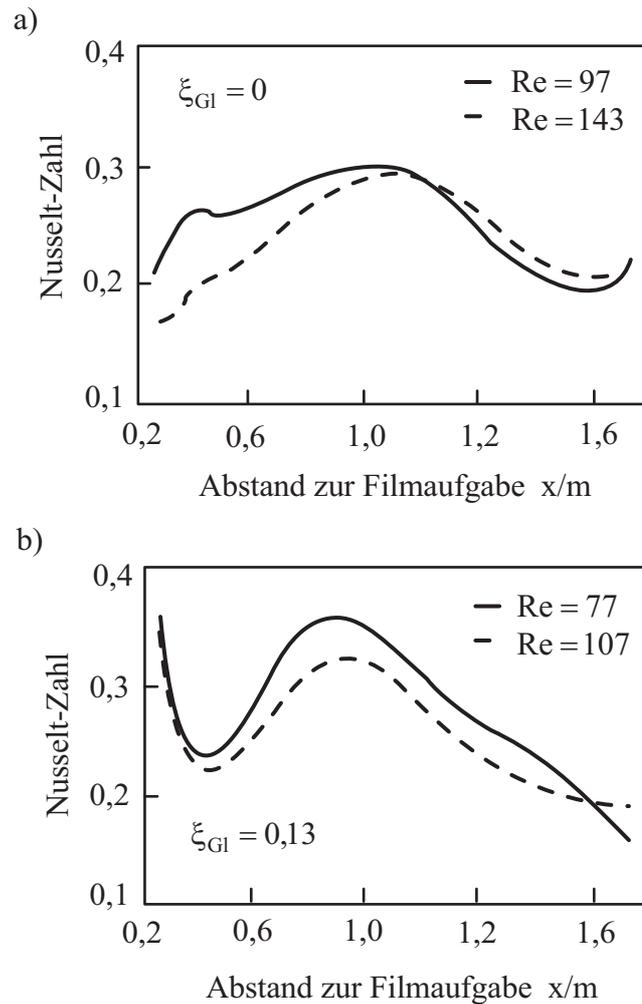


Bild 3.11: Örtliche Nusselt-Zahlen als Funktion des Abstandes zur Filmaufgabe nach MAUN [35]: a) reines Wasser, b) Ethylenglykol/Wasser-Gemisch mit Massenkonzentration von Glykol $\xi_{Gl} = 0,13$

an der Filmoberfläche auf. Die Struktur einer Filmströmung hängt von den Reynolds-Zahlen, der Lauflänge des Films sowie von den mit der Konzentration und der Temperatur stark veränderlichen Stoffwerten der Filmflüssigkeit ab.

Der Wärmetransport in welligen Fallfilmen wird gegenüber Filmen mit glatten Oberflächen verbessert. Dabei spielen solche Effekte wie Verkleinerung der Filmdicke durch die Wellen, Fortbewegung der Wellen längs der Strömung eine große Rolle. Der Einfluss dieser einzelnen Effekte auf den Wärmetransport ist abhängig von der Wellenform, der Wellenfrequenz und von den Stoffeigenschaften der Flüssigkeit. Die längs der Strömung betrachteten örtlichen Wärmeübergangskoeffizienten können so Maxima bzw. Minima aufweisen. In homogenen Fallfilmen binärer wässriger Gemische nimmt der

Wärmeübergang mit den steigenden Konzentrationen der höhersiedenden Komponente ab.

3.4 Wärmeübergang in zweiphasigen Fallfilmen

Soweit bekannt, wurden bislang auf dem Gebiet des Wärmetransportes in flüssigen binären Fallfilmen mit einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung keine Untersuchungen durchgeführt. Von gewisser Relevanz sind die Arbeiten, in denen die Bedingungen der Kondensation von Dampfgemischen nichtmischbarer Flüssigkeiten untersucht werden, obwohl dabei keine Phasenumwandlung im flüssigen Bereich stattfindet. Als aktuelle Übersichtsarbeiten zu diesem Thema sind die Arbeiten von MÖNNING [37] und REIMANN [38] zu nennen.

REIMANN [38] untersuchte experimentell den Wärmeübergang und die Strömungsformen bei der Kondensation von Dämpfen sowohl der Reinstoffe Benzol und Wasser als auch eines Benzol/Wasser-Gemisches eutektischer Zusammensetzung. Als Kühlfläche wurde die Außenoberfläche eines senkrecht angeordneten, innen gekühlten Kupferrohres eingesetzt. Die beiden Reinkomponenten Benzol und Wasser sind im flüssigen Zustand ineinander unlöslich und bilden bei der Kondensation ihres Dampfgemisches zwei flüssige Phasen. REIMANN beobachtete unterschiedliche Formen der Kondensatströmung an der Kühlfläche beim binären Gemisch (Bild 3.12). Das Strömungsmuster des Kondensats war allgemein durch nebeneinander angeordneten Rinnsale beider flüssigen Phasen und in den zweiphasigen Rinnsalen vorhandenen Tropfen zu charakterisieren. REIMANN stellte einen starken Einfluss der Größe, der Belegungsdichte und der Ablösefrequenz der Tropfen auf den Wärmeübergang fest. Dieser Einfluss war jedoch durch die starken Einflüsse der Stoffeigenschaften auf die Benetzung der Kühlfläche nur beschränkt vorhersagbar. Die gemessenen Wärmeübergangskoeffizienten des Gemisches Benzol/Wasser lagen etwa um den Faktor 3,5 höher als die nach der Nusselt-Theorie berechneten Wärmeübergangskoeffizienten des reinen Benzols.

PLATTEN und CHAVEPEYER [39] führten Versuche an einem binären Nitrobenzol/Hexan-Gemisch bestimmter Zusammensetzung mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur $T_{kr} = 20,2^\circ\text{C}$ durch. Das Testgemisch befand sich zwischen zwei temperierten, parallelen, senkrecht angeordneten Wänden eines Glasreaktors. Die Breite l_x , Höhe l_y und Tiefe l_z des mit der Flüssigkeit befüllten Volumens des Reaktors betrug $l_x = 73$ mm, $l_y = 70$ mm und $l_z = 10$ mm.

Lag die Temperatur einer der Wände oberhalb (T_{warm}) und die der anderen unterhalb (T_{kalt}) der entsprechenden Entmischungstemperatur, stellte sich eine Strömung mit einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung ein. Mit Hilfe eines in zwei Richtungen beweglichen Thermoelementes wurden die Temperaturverteilungen im System aufgenommen. Bild 3.13a zeigt die Temperaturfelder im homogenen Gemisch bei den Temperaturen der beiden Wände von $T_{warm} = 25^\circ\text{C}$ und $T_{kalt} = 21^\circ\text{C}$, Bild 3.13b die des zweiphasigen Gemisches bei den Temperatureinstellungen von $T_{warm} = 22^\circ\text{C}$ und $T_{kalt} = 18^\circ\text{C}$. Die Grenzlinie zwischen den beiden Phasen ist mit einem Pfeil gekenn-

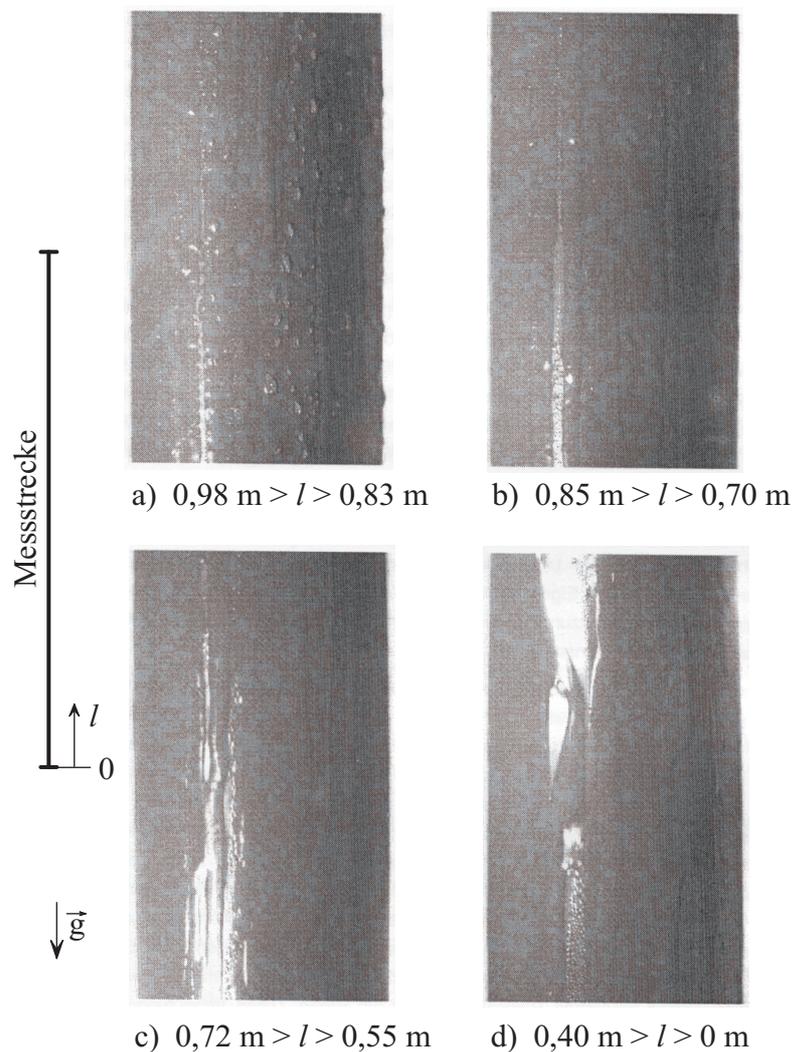


Bild 3.12: Strömungsmuster des Benzol/Wasser-Kondensates mit dem Molanteil von Benzol $x \approx 0,7$ an unterschiedlichen Abschnitten der Messstrecke bei einer treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T \approx 10 \text{ K}$ nach REIMANN [38]

zeichnet.

Entgegen der Erwartung, dass die Flüssigkeit mit der kleineren Dichte in der Nähe der wärmeren Wand nach den Gesetzen der thermischen Konvektion sich nach oben und in der Nähe der kälteren Wand nach unten bewegen soll, wurde ein Zerfall des Flüssigkeitsgemisches in zwei Phasen in Form von mehreren Mikrotropfen unterschiedlicher Zusammensetzung in der Umgebung der kälteren Wand beobachtet. Dabei stiegen die Tropfen geringerer Dichte nach oben und beeinflussten das Geschwindigkeitsfeld. Lag eine der Wandtemperaturen unterhalb der Entmischungstemperatur, waren stets zwei Phasen im System unabhängig von der anderen Wandtemperatur (auch bei

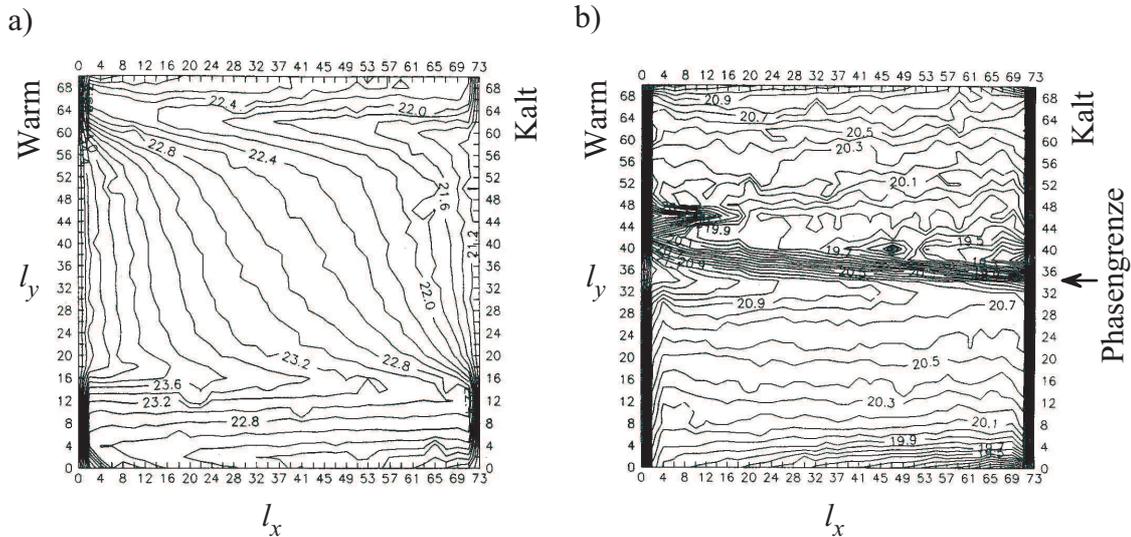


Bild 3.13: Temperaturfelder in einem Nitrobenzol/Hexan-Gemisch mit kritischer Entmischungstemperatur $T_{kr} = 20,2^\circ\text{C}$ nach PLATTEN und CHAVEPEYER [39]: a) homogenes System ($T_{warm} = 25^\circ\text{C}$ und $T_{kalt} = 21^\circ\text{C}$); b) heterogenes System ($T_{warm} = 22^\circ\text{C}$ und $T_{kalt} = 18^\circ\text{C}$)

$T_{warm} = 60^\circ\text{C}$) zu beobachten. Aus den in [39] gemessenen Temperaturen wurden die Nusselt-Zahlen ermittelt, die im einphasigen System $Nu_{hom} = 8,6$ und im System mit Phasenumwandlung (bei sonst gleichen Bedingungen) $Nu_{het} = 16$ betragen [40].

Einige experimentelle und theoretische Arbeiten (u.a. [10, 11, 41–43]) befassten sich mit grundsätzlichen Fragen der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung, wie beispielsweise die Kinetik der Phasenbildung und die morphologische Entwicklung eines Systems beim Phasenzерfall.

Für den Wärmeübergang in heterogenen Fallfilmen können zusammenfassend folgende Aussagen getroffen werden:

Die Untersuchungen zum Wärmeübergang in flüssigen binären Fallfilmen unter den Bedingungen einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung liegen derzeit nicht vor. Einzelne experimentelle Untersuchungen an flüssigen binären Gemischen, deren Einzelkomponenten ineinander partiell löslich sind, zeigten einen Anstieg der Nusselt-Zahlen im System bei einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung gegenüber einem homogenen System. Eine Erklärung dieses Effektes wurde jedoch nicht gegeben. Einige Untersuchungen an zweiphasigen Kondensatströmungen weisen eine Abhängigkeit des Wärmeübergangs von der Struktur des Kondensatfilmes.

Die für die einphasigen Filme vorhandenen Korrelationen können zur Beschreibung der Wärmetransportes in zweiphasigen Fallfilmen nicht herangezogen werden, da sie weder das Strömungsverhalten von solchen Filmen noch die Effekte der Phasenumwandlung wie Entstehung der neuen Phasen und ihre Entwicklung längs der Filmströmung berücksichtigen. Es ist zu erwarten, dass der Einfluss der Phasenumwandlung auf

3 Hydrodynamik und Wärmeübergang in Fallfilmen

den Wärmeübergang in einem heterogenen Fallfilm von der Zusammensetzung und den Stoffeigenschaften des Gemisches sowie von der Entwicklung der neuen Phasen längst der gekühlten Strecke abhängt. Genauere Erkenntnisse können nur im Experiment gewonnen werden.

4 Versuchsanlage, Testflüssigkeit, Versuchsdurchführung- und Auswertung

4.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die selbst entwickelte und selbst aufgebaute Versuchsanlage ermöglicht Untersuchungen zum Wärmetransport sowohl an einphasigen als auch an zweiphasigen Fallfilmen bei Umgebungsdruck und Temperaturen bis 90°C. Bild 4.1 zeigt den Aufbau der Anlage.

Im Wesentlichen besteht die Anlage aus zwei voneinander getrennten Kreisläufen, und zwar dem für die Testflüssigkeit und dem für die Kühlflüssigkeit, und dem Zentralrohr (7), über welches die thermische Wechselwirkung zwischen den beiden Fluiden stattfindet.

Als Testflüssigkeit wird ein Gemisch aus Bernsteinsäuredinitril und Wasser eingesetzt. Das Gemisch weist eine obere kritische Entmischungstemperatur auf. Die Testflüssigkeit wird in den Vorratsbehälter des Thermostaten (1) (Bild 4.1) eingefüllt und auf die Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur T_S des Gemisches aufgeheizt. Anschließend wird die Testflüssigkeit als binäre einphasige Flüssigkeit mittels der im Thermostaten eingebauten Kreiselpumpe (2) in den Behälter (3) gefördert. Der Überlauf (4) des Behälters gewährleistet eine konstante Berieselung des Zentralrohres. Weiter wird die Testflüssigkeit durch das Ventil (5) durchflussgeregelt dem Zentralrohr (7) an seinem oberen Ende zugeführt, gleichmäßig an der Außenoberfläche des Zentralrohres verteilt und fließt als dünner Film gravimetrisch längs des Rohres. Am Fuß des Zentralrohres wird die Testflüssigkeit aufgefangen und zum Thermostaten (1) zurückgeführt. Das Ventil (15) und der Wägebehälter (8) bilden die Vorrichtung zur Massenstrommessung der Testflüssigkeit. Beim Schließen des Ventils (15) wird die Testflüssigkeit in den Wägebehälter geleitet und die Durchlaufzeit wird mit einer Stoppuhr gemessen. Das Ventil (6) ermöglicht das Entleeren des Überlaufbehälters (3).

Als Kühlfluid wird destilliertes Wasser verwendet. Der Kreislauf der Kühlflüssigkeit ist analog dem für die Testflüssigkeit aufgebaut. Die Kühlflüssigkeit wird in den Vorratsbehälter des Thermostaten (9) eingefüllt und mittels der Kreiselpumpe (10) in den Überlaufbehälter (11) gefördert. Weiter strömt die Kühlflüssigkeit durch das Ventil (12) durchflussgeregelt in das Kolbenrohr (13), wird anschließend durch einen zylindrischen Verteiler an der Innenoberfläche des Zentralrohres verteilt und fließt in einem

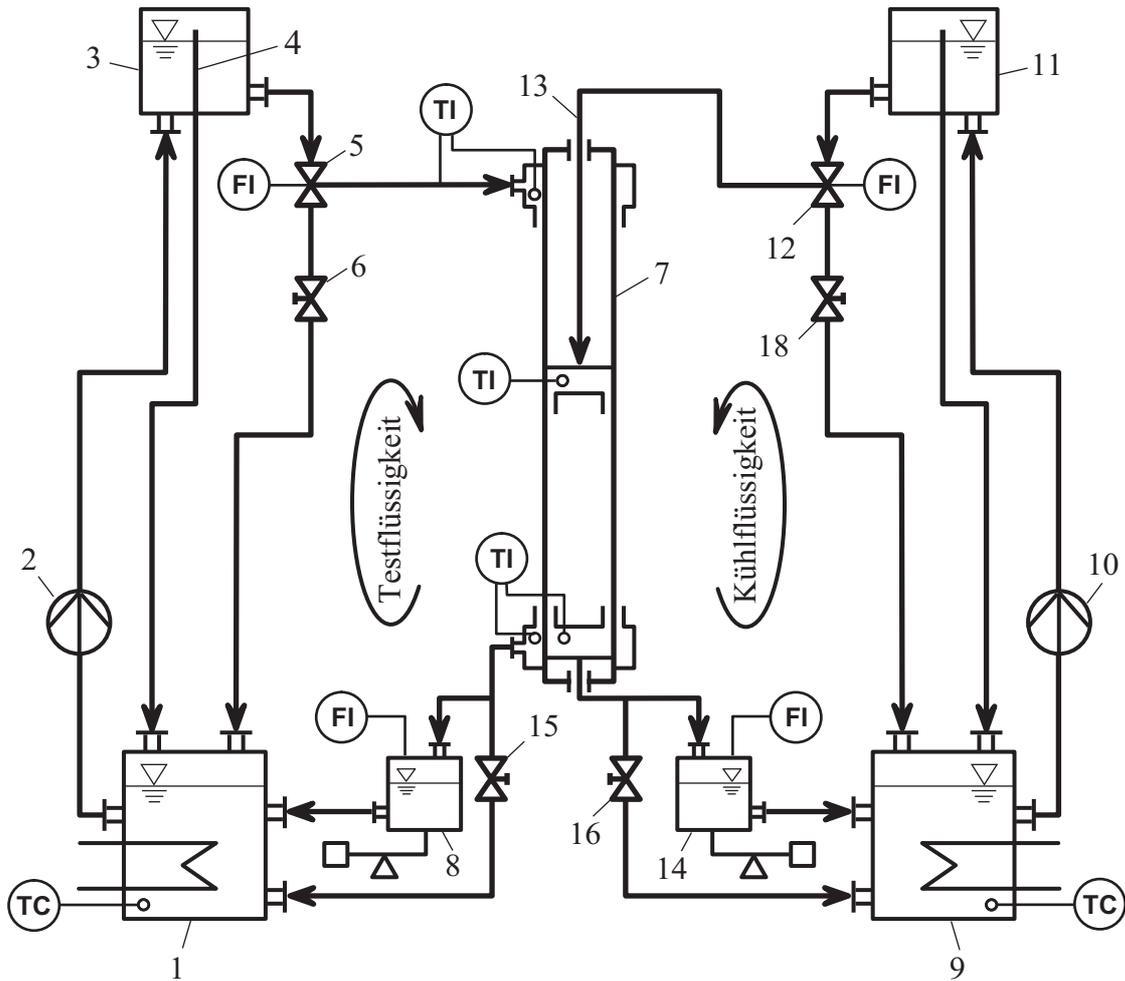


Bild 4.1: Fließbild der Versuchsanlage

dünnen Film im Gleichstrom zur Testflüssigkeit. Am unteren Ende des Zentralrohres wird die Kühlflüssigkeit aufgefangen und zurück zum Thermostaten (9) geleitet. Das Ventil (16) und der Wägebehälter (14) bilden die Vorrichtung zur Massenstrommessung der Kühlflüssigkeit. Das Ventil (18) dient dem Entleeren des Überlaufbehälters (11).

In Bild 4.2 ist das zentrale Teil der Versuchsanlage schematisch dargestellt. Das Zentralrohr ist aus Edelstahl der Legierung X5CrNi18-10 (Edelstahl 1.4301, DIN 2391) hergestellt und hat einen Außendurchmesser von $d_a = 40$ mm, eine Wandstärke $\delta_W = 2,5$ mm und eine Länge $l_R = 1,7$ m. Wichtig für die Versuche ist die gleichmäßige und rinnenfrei Berieselung des Zentralrohres von der Test- und der Kühlflüssigkeit. Dafür wurde die Außen- und die Innenoberfläche des Zentralrohres auf die Rauigkeit $Ra \leq 0,2 \mu\text{m}$ poliert. Zum Staubschutz wurde das Zentralrohr in einem doppelwandigen Glasrohr angeordnet. Zur thermischen Isolierung des Testflüssigkeitsfilmes von der

Umgebung dient der Armaflex-Mantel. Die Länge des gekühlten Rohrabschnittes l_K wird durch den senkrecht im Zentralrohr angeordneten Verteiler für die Kühlflüssigkeit variiert. Die sämtlichen Bauteile des Kreislaufes für die Testflüssigkeit aus Edelstahl gefertigt.

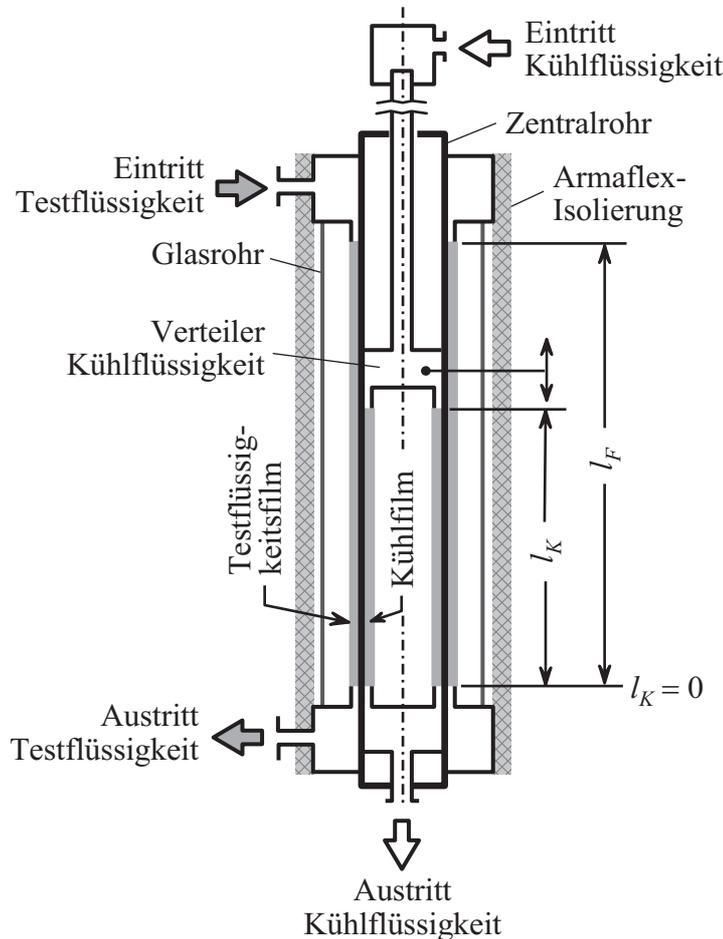


Bild 4.2: Zentralrohr mit dem Verteiler für die Kühlflüssigkeit

Bild 4.3 zeigt die Konstruktion des Eintrittsbereiches der Testflüssigkeit. Aus dem zylindrischen Raum, der zwischen dem Teil *a* und dem Zentralrohr entsteht, strömt die Testflüssigkeit durch die Ausfräsungen im Teil *b* (die Anordnung der Ausfräsungen wird in Bild 4.3 rechts dargestellt) und anschließend in den konzentrischen Spalt zwischen dem Teil *c* und dem Zentralrohr. Die Breite des Spaltes beträgt $\delta_S = 250 \mu\text{m}$. Die Testflüssigkeit wird gleichmäßig am Rohrumfang verteilt und der so gebildete Testflüssigkeitsfilm strömt gravimetrisch längs des Rohres zunächst isotherm als einphasiger Film. Die von der Testflüssigkeit berieselte Rohrlänge l_F bleibt im Laufe der Experimente unverändert und beträgt $l_F = 1,5 \text{ m}$. Im Bereich des anschließenden gekühlten Rohrabschnittes geht die einphasige Filmströmung in die zweiphasige über. Am unteren

Ende des Zentralrohres wird der zweiphasige Testflüssigkeitsfilm vom Rohr getrennt, die Testflüssigkeit wird in einer Auffangrinne gesammelt, wo ihre mittlere Temperatur gemessen wird, (Bild 4.4). Danach wird die Testflüssigkeit zurück in den Kreislauf abgegeben.

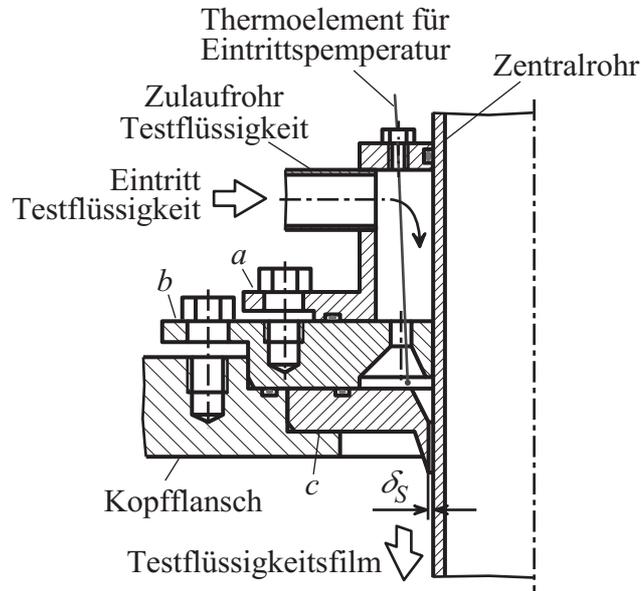


Bild 4.3: Eintritt der Testflüssigkeit

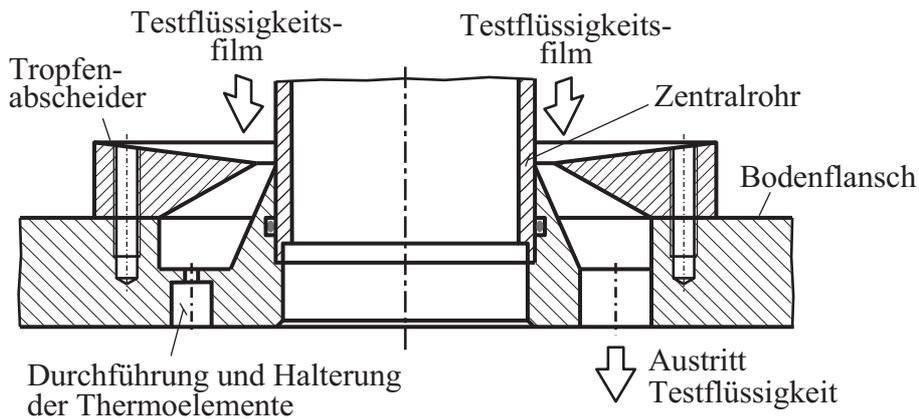


Bild 4.4: Austritt der Testflüssigkeit

In Bild 4.5 ist die Konstruktion des Verteilers für die Kühlflüssigkeit detailliert dargestellt. Die Kühlflüssigkeit strömt vom Zulaufrohr in die Bohrungen im Verteiler und wird durch den konzentrischen Spalt der Breite $\delta_S = 250 \mu\text{m}$ auf der inneren Oberfläche des Zentralrohres gleichmäßig verteilt. Der Verteiler wird im Zentralrohr über zwei FEP-ummantelte O-Ringe geführt, was eine stufenlose Einstellung der Länge der gekühlten Strecke ermöglicht: von $l_K = 0$ (keine Kühlung des Testflüssigkeitsfilmes) bis zur während der Experimente maximal eingestellten Länge der Kühlstrecke von $l_{Kmax} = 1,2 \text{ m}$. Am unteren Ende des Zentralrohres wird der Kühlfilm ebenso über eine Auffangrinne vom Rohr getrennt, Bild 4.6, und nach seiner Temperaturmessung zurück in den Kreislauf geleitet.

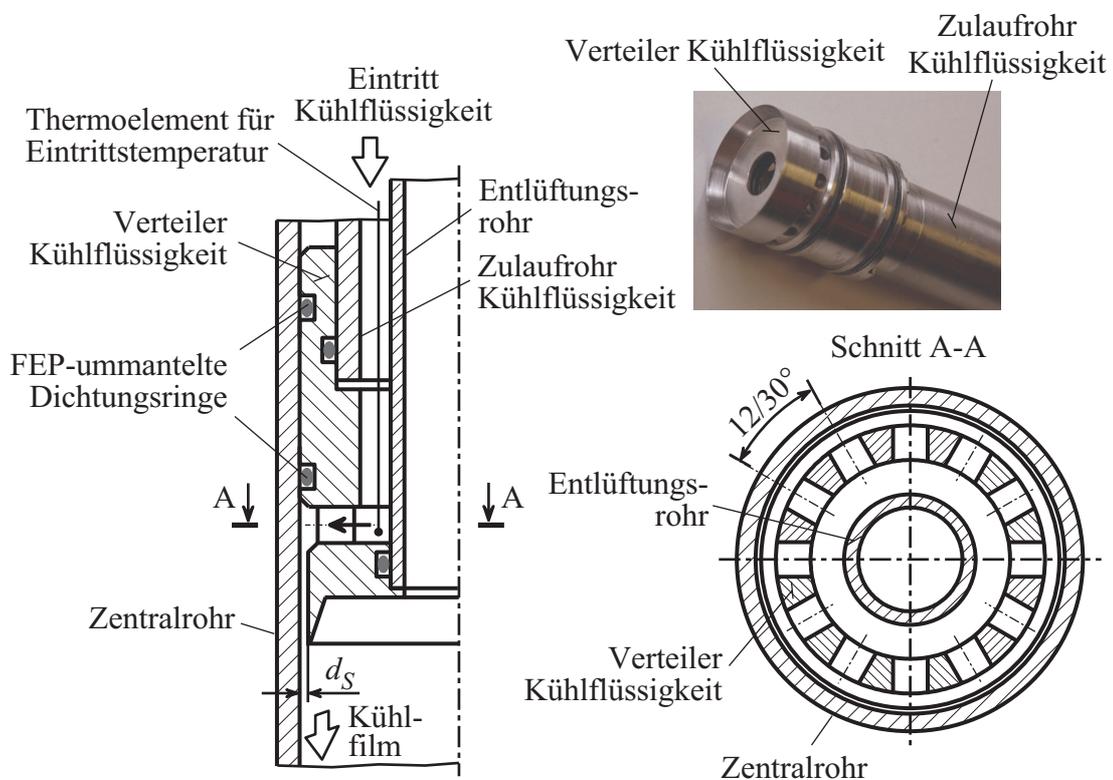


Bild 4.5: Eintritt der Kühlflüssigkeit

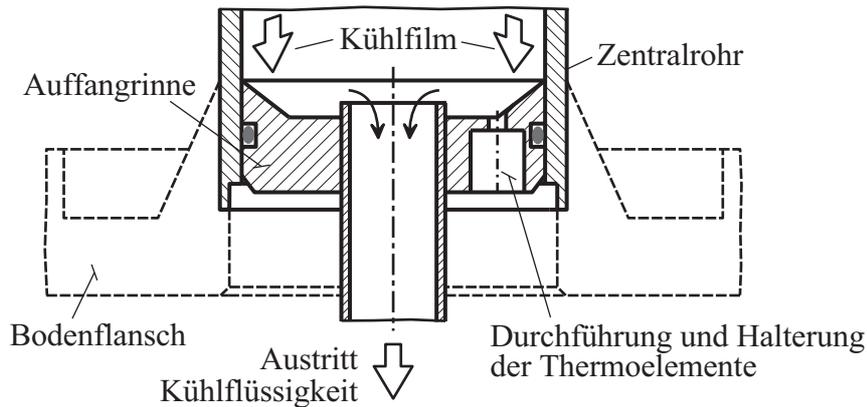


Bild 4.6: Austritt der Kühlflüssigkeit

4.2 Messverfahren und Messtechnik

Die Versuchsanlage ermöglicht experimentelle Untersuchungen des Wärmetransports in binären flüssigen Fallfilmen nach dem integralen Messprinzip. Diesem Prinzip nach werden die Temperaturen der beiden Filme am Ein- und Austritt der Kühlstrecke unter Konstanzhaltung der Eintrittsbedingungen auf der Seite der Test- und der Kühlflüssigkeit gemessen. Die differenzielle Messmethode würde zwar die Erfassung der Temperaturverläufe längs des Testflüssigkeits- und des Kühlfilmes ermöglichen, das Einsetzen der Thermofühler innerhalb der Kühlstrecke würde aber die Störungen an der Oberfläche des Zentralrohres und damit auch die Störungen in der Filmströmung und die Entstehung der Keimstellen verursachen.

Kennzeichnend für die Eintrittsbedingungen sind:

1. Zusammensetzung des Testgemisches x_1
2. Massenströme der Test- und der Kühlflüssigkeit \dot{M}_{TF} und \dot{M}_{KF}
3. Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt $T_{TF,E}$ und $T_{KF,E}$
4. Länge des gekühlten Rohrabschnittes l_K

In der Tabelle 4.1 sind die Parameter aufgeführt, die für die Einstellung der Eintrittsbedingungen auf der Seite des Test- und des Kühlfilmes und für die Auswertung der Experimente relevant sind. Der Massenstrom auf der Seite der Kühlflüssigkeit wurde nach den Vorversuchen so gewählt, dass das Temperaturprofil im Kühlfilm innerhalb der Kühlstrecke nahezu konstant verläuft.

Die Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt und am Austritt der Kühlstrecke wurden im Verlauf eines jeden Versuches für alle Messpunkte registriert. Die Massenströme der beiden Flüssigkeiten werden vor dem Eintritt in die Kühlstrecke über zwei Durchflussregler eingestellt. Das Messprinzip und die Messgenauigkeit dieser Größen wird im Folgenden erläutert.

Tabelle 4.1: Relevante Messgrößen

Massenstrom Testflüssigkeit	\dot{M}_{TF}
Massenstrom Kühlflüssigkeit	\dot{M}_{KF}
Eintrittstemperatur Testflüssigkeit	$T_{TF,E}$
Eintrittstemperatur Kühlflüssigkeit	$T_{KF,E}$
Austrittstemperatur Testflüssigkeit	$T_{TF,A}$
Austrittstemperatur Kühlflüssigkeit	$T_{KF,A}$

4.2.1 Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung wurden Thermoelemente der Stoffpaarung *NiCr-Ni* (Typ K) der Firma Electronic Sensor, Heilbronn eingesetzt. Zur Messung der Eintrittstemperatur der Testflüssigkeit $T_{TF,E}$ ist ein Thermoelement des Durchmessers von $d_{ThE} = 1,0$ mm in eine der Ausfräsungen des Teils *b* eingeführt, siehe Bild 4.3. Die Eintrittstemperatur der Kühlflüssigkeit $T_{KF,E}$ wird mit einem Thermoelement der Länge von $l_{ThE} = 2,0$ m und des Durchmessers von $d_{ThE} = 0,5$ mm gemessen, das durch das Zulaufrohr in den Verteiler geführt ist, siehe Bild 4.5.

Die Austrittstemperatur der Test- bzw. der Kühlflüssigkeit $T_{TF,A}$ bzw. $T_{KF,A}$ wird mit jeweils drei Thermoelementen des Durchmessers von $d_{ThE} = 0,5$ mm gemessen, die in 120° zueinander im Bodenflansch bzw. in der Auffangrinne für die Kühlflüssigkeit angeordnet sind, (Bild 4.7). In die Berechnungen werden die mittleren Werte der von Thermoelementen gemessenen Temperaturen eingesetzt. Die Thermofühler sind mittels Klemmverschraubungen so eingebaut, dass die Messspitzen etwa 3 mm in die Flüssigkeit hinein ragen.

Die von Thermoelementen aufgenommenen Spannungen werden über eine Scannerkarte mit einem 7 1/2-stelligen Digitalmultimeter der Firma Prema, Mainz erfasst. Um den Messfehler zu vermeiden, der in Folge der beim Übergang vom Thermopaarmaterial auf die Kupferklemmen der Scannerkarte erzeugten Spannung entsteht, wurden die Ausgleichsleitungen der Thermoelemente mit Kupferleitungen verbunden und die Übergangsstellen in einem massiven Kupferblock isoliert.

Da die vom Digitalmultimeter erfassten Werte die Differenz zwischen der Spannung am Messkopf jeweiliges Thermofühlers und der an den Klemmen der Scannerkarte anzeigen, wurde ein mit Eis und destilliertem Wasser gefülltes Dewar-Gefäß als Vergleichsstelle verwendet. Die tatsächliche Thermospannung am Thermofühler, die einer Temperatur an der jeweiligen Messstelle entspricht, wurde so durch die Differenzbildung

$$U_{ThE} = U_{ThE,I} - U_{ThE,VS} \quad (4.1)$$

ermittelt, wobei $U_{ThE,I}$ die angezeigte Spannung des jeweiligen Thermoelements und

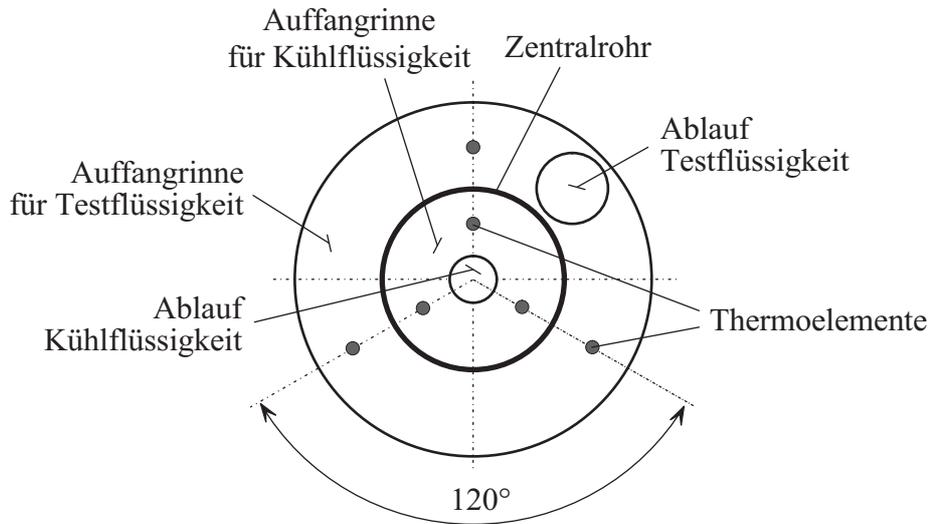


Bild 4.7: Anordnung der Thermoelemente am Austritt aus der Kühlstrecke

$U_{ThE,VS}$ die an dem Thermofühler ($d_{ThE,VS} = 1,0$ mm) der Vergleichsstelle angibt. Zur Kontrolle der Funktion der Vergleichsstelle wurde ein Pt100-Widerstandsthermometer (Firma Electronic Sensor, Heilbronn) neben einem Thermoelement im Zulaufrohr für die Testflüssigkeit positioniert und die von den beiden Thermofühlern angezeigten Temperaturen $T_{ThE,ZR}$ und $T_{Pt100,ZR}$ miteinander verglichen. Die Kennzeichnungen der Thermofühlern und ihre Positionen in der Versuchsanlage sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Kennzeichnung der Temperatursensoren und ihre Position in der Versuchsanlage

Temperatursensor	Messgröße	Position
ThE 1	Eintrittstemperatur TF $T_{TF,E}$	Verteiler TF
ThE 2	Eintrittstemperatur KF $T_{KF,E}$	Verteiler KF
ThE 3,4,5	Austrittstemperatur TF $T_{TF,A}$	Auffangrinne TF
ThE 6,7,8	Austrittstemperatur KF $T_{KF,A}$	Auffangrinne KF
ThE VS	Temperatur der Vergleichsstelle T_{VS}	Vergleichsstelle
ThE ZR	Temperatur TF $T_{ThE,ZR}$	Zulaufrohr TF
Pt100 ZR	Temperatur TF $T_{Pt100,ZR}$	Zulaufrohr TF

Die eingesetzten Temperatursensoren (Thermoelemente, Pt100) wurden vor ihrem Einbau in die Versuchsanlage an einen vom Deutschen Kalibrierdienst geeichten Pt100-

Widerstandsthermometer der Firma Klasmeier aus Fulda im Temperaturbereich von 0°C bis 80°C in Schritten von 10°C kalibriert. Die apparative Anordnung während der Kalibrierung entsprach der bei den Temperaturmessungen. Die Thermofühler wurden dabei in einem Kupferblock in einen Thermostaten des Typs N8-C41 der Firma Haake, Karlsruhe eingetaucht. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten betrug $\pm 0,01$ K. Das Arbeits-Normalthermometer weist im Temperaturbereich von -38°C bis 156°C eine Messgenauigkeit von $\pm 0,01$ K auf. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden die Kalibriermessungen wiederholt.

Zur Berechnung der Temperaturen aus den gemessenen Spannungen bzw. Widerständen wurde ein Polynom des 2. Grades verwendet,

$$T_{ThE} = A_K U_{ThE}^2 + B_K U_{ThE} + C_K \quad \text{bzw.} \quad (4.2)$$

$$T_{Pt100} = A_K R_{Pt100}^2 + B_K R_{Pt100} + C_K, \quad (4.3)$$

wobei A_K , B_K und C_K die aus den Kalibrierdaten ermittelten Konstanten für den jeweiligen Thermofühler angeben und können der Tabelle E.1 im Anhang E entnommen werden. Die Spannung U_{ThE} ist in mV und der Widerstand R_{Pt100} in Ω einzusetzen. Die nach den Gleichungen 4.2-4.3 berechneten Temperaturen der einzelnen Temperatursensoren T_{ThE} bzw. T_{Pt100} sowie die Temperaturen des Arbeits-Normalthermometers T_{AN} sind in der Tabelle E.2 im Anhang E aufgeführt.

Im Temperaturbereich von 0°C bis 80°C ergab sich beim Vergleich der Kalibrierreihen für Thermoelemente eine maximale Abweichung von $+0,092^\circ\text{C}$ bzw. $-0,064^\circ\text{C}$. In dem während der Experimente befahrenen Temperaturbereich von 30°C bis 70°C betrug die maximale Abweichung $+0,037^\circ\text{C}$ bzw. $-0,030^\circ\text{C}$. Die Abweichungen des Pt100 lagen in diesem Temperaturbereich zwischen $+0,037^\circ\text{C}$ und $-0,046^\circ\text{C}$.

Die dem jeweiligen Thermofühler zugeordnete Kalibrierkonstanten A_K , B_K und C_K wurden in die Berechnungen zur Messwertverarbeitung eingebaut, so dass die gemessenen Temperaturen automatisch korrigiert wurden.

Zur Kontrolle der Funktion der Thermofühler in der Anlage und zur Abschätzung der Wärmeverluste wurden Messungen an gekühlten Wasserfilmen durchgeführt. Unter Konstanthaltung der Eintrittstemperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit von $T_{TF,E} = 57^\circ\text{C}$ und $T_{KF,E} = 35^\circ\text{C}$ und des Massenstroms der Kühlflüssigkeit $\dot{M}_{KF} = 85,5$ kg/h wurde der Massenstrom der Testflüssigkeit im Bereich von $\dot{M}_{TF} = 14$ bis 34 kg/h und die Länge des gekühlten Rohrabschnittes ($l_K = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75$ und 1,0 m) variiert. Gemessen wurden die Ein- und die Austrittstemperaturen der beiden Fluide. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurde jede Messreihe wiederholt. Bei einem Vergleich der Messreihen lag die Abweichung bei der Messung von Eintrittstemperaturen der beiden Fluide $T_{TF,E}$ bzw. $T_{KF,E}$ unter der Grenze von $\pm 0,15\%$ und bei der Messung der Austrittstemperaturen $T_{TF,A}$ bzw. $T_{KF,A}$ unter dem Grenzwert von $\pm 1\%$.

Zur Ermittlung von Wärmeverlusten wurden die Wärmebilanzen auf der Seite der Test- und der Kühlflüssigkeit aufgestellt und miteinander verglichen. Die Wärmeströme

wurden nach Beziehung

$$\dot{Q}_{TF} = \dot{M}_{TF} c_{p,TF} (T_{TF,E} - T_{TF,A}) \quad \text{bzw.} \quad (4.4)$$

$$\dot{Q}_{KF} = \dot{M}_{KF} c_{p,KF} (T_{KF,A} - T_{KF,E}) \quad (4.5)$$

ermittelt. Die Abweichungen zwischen den beiden Wärmeströmen lagen dabei im Bereich von +5% und -10% und sanken mit dem wachsenden Massenstrom der Testflüssigkeit ab, was auf die Berieselung des Zentralrohres zurückgeführt werden kann. Eine komplette Zusammenstellung der Messergebnisse für die Wasserfilme ist im Anhang A aufgeführt.

4.2.2 Massenstrommessung

Die Massenströme der Test- und der Kühlflüssigkeit wurden über zwei Schwebekörper-Durchflussmesser des Typs D48 der Firma Krohne, Duisburg eingestellt, Ventile 5 und 6 in Bild 4.1. Die Durchflussmesser wurden für reines Wasser und für die während der Experimente eingesetzten Testgemische kalibriert. Dafür wurden die Massenströme am unteren Ende des Zentralrohres gravimetrisch mit zwei elektronischen Präzisionswaagen der Firma Sartorius, Göttingen erfasst. Die beiden Ströme wurden nach ihrem Austritt aus dem Zentralrohr durch das manuelle Schließen des Ventils 15 bzw. 16 in die Wägebehälter geleitet und die Durchlaufzeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Die Messung wurde für jeweils einen Messpunkt zehn Mal wiederholt und der arithmetische Mittelwert des jeweiligen Massenstromes in die Berechnungen des Wärmetransports eingesetzt.

4.3 Wahl der Testflüssigkeit

Als Testflüssigkeit wurde das Gemisch aus Bernsteinsäuredinitril(BSD) und Wasser verwendet. Das Gemisch weist eine obere kritische Entmischungstemperatur auf. Eine relativ niedrige kritische Entmischungstemperatur und eine gute Handhabung des Gemisches im Vergleich zu anderen Systemen mit ähnlichen Eigenschaften [44] waren ebenso wichtigste Kriterien bei der Wahl des Testgemisches. Bei einem Druck von $p = 1$ bar weist das Gemisch eine kritische Entmischungstemperatur von $T_{kr} = 56,11^\circ\text{C}$ und eine kritische Molkonzentration von $x_{1kr} = 0,1953$ auf, was einer kritischen Massenkonzentration von $\xi_{1kr} = 0,5189$ entspricht. Der Index 1 ist dabei dem Bernsteinsäuredinitril und der Index 2 dem Wasser zuzuordnen. Das Bernsteinsäuredinitril liegt in reinem Zustand als farbloser Feststoff vor, seine chemische Formel lautet $C_4H_4N_2$, die Molmasse beträgt $\tilde{M}_1 = 80,09$ kg/kmol. Bei einem Druck von $p = 1$ bar liegt die Siedetemperatur von BSD im Bereich von 265°C bis 267°C und die Schmelztemperatur im Bereich von 54°C bis 57°C . Bei der Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ weist BSD eine Dichte von $\rho_1 = 0,985\text{g/cm}^3$ auf.

In den Experimenten wurden zwei Gemische mit den Molkonzentrationen von $x_1 = 0,08$ und $x_1 = 0,2$ eingesetzt. Bei der Aufbereitung des Testgemisches wurden reines

Bernsteinsäuredinitril (Firma Merck, Darmstadt, Reinheit $\geq 97,0\%$, CAS-Nr. 110-61-2) und destilliertes Wasser in entsprechenden Massenanteilen miteinander vermischt. Die Massenanteile wurden nach der Beziehung

$$\xi_1 = \frac{x_1 \tilde{M}_1}{x_1 \tilde{M}_1 + (1 - x_1) \tilde{M}_2} \quad (4.6)$$

aus gewählten Molanteilen berechnet, dabei bezeichnet \tilde{M}_1 die Molmasse des Bernsteinsäuredinitrils und \tilde{M}_2 die des Wassers.

4.3.1 Phasendiagramm der Testflüssigkeit

Kenntnisse der Phasengleichgewichte sind für die Auslegung und Entwicklung von Trennprozessen sowie für die Untersuchungen der Phasenumwandlungen unabdingbar.

Zur Bestimmung von Flüssig/Flüssig-Phasengleichgewichten der Testflüssigkeit wurde unter der Anwendung der Software DDBST das UNIQUAC (UNIversal QUasi Chemical)-Modell eingesetzt.¹ Das UNIQUAC ist eins der thermodynamischen Modelle, die auf die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten zurückgehen und häufig zur Berechnung von Phasengleichgewichten bei flüssigen Mischungen herangezogen werden (siehe u.a. PRAUSNITZ et al. [45]).

Zur Berechnungen von Aktivitätskoeffizienten einer binären Mischung werden im UNIQUAC-Modell die anpassbaren binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten τ_{12} und τ_{21} eingesetzt. Beim Testgemisch ist der Index 1 dem Bernsteinsäuredinitril und der Index 2 dem Wasser zuzuordnen. Diese Parameter werden ihrerseits durch die charakteristischen Energien Δw_{12} und Δw_{21} ausgedrückt

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta w_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{12}}{T}\right) \quad (4.7)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta w_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{21}}{T}\right), \quad (4.8)$$

wobei T die Temperatur und $R = 8,314472 \text{ J}/(\text{mol K})$ die molare Gaskonstante bezeichnet. Zur Bestimmung der Parameter A_{12} und A_{21} wurden Polynome 2. Grades verwendet,

$$A_{12} = a_{12} + b_{12} T + c_{12} T^2 \quad \text{und} \quad (4.9)$$

$$A_{21} = a_{21} + b_{21} T + c_{21} T^2, \quad (4.10)$$

wobei die Koeffizienten a_{12} , b_{12} und c_{12} sowie a_{21} , b_{21} und c_{21} mit Hilfe von DDBST an die experimentellen Daten angepasst wurden und können der Tabelle 4.3 entnommen werden.

¹DDBST - Dortmund Data Bank Software + Separation Technology GmbH, Oldenburg

Tabelle 4.3: Koeffizienten für Gleichungen 4.9 und 4.10

	a	b	c
A_{12}	-947,4415	11,6581	$-2,6437 \cdot 10^{-2}$
A_{21}	2019,0369	-13,1314	$2,2460 \cdot 10^{-2}$

Auf Grund ihrer Transparenz wurden Gemische von Bernsteinsäuredinitril und Wasser bereits in mehreren Untersuchungen zu Phasentransformationen in Metallen und Legierungen in der metallurgischen Forschung als Modellsubstanzen verwendet. Da die Kenntnisse der Phasengleichgewichte für diese Untersuchungen notwendig sind, liegen in der Literatur bereits einige Gleichgewichtsdaten des BSD/Wasser-Gemisches vor [46–50].

Weitere Parameter, die für die Berechnungen nach UNIQUAC benötigt werden, sind das relative van der Waals'sche Volumen r und die relative van der Waals'sche Oberfläche q der jeweiligen reinen Komponente. Laut der Dortmunder Datenbank nehmen diese Parameter für Bernsteinsäuredinitril die Werte von $r_1 = 3,2868$ und $q_1 = 2,832$ und für Wasser die Werte $r_2 = 0,92$ und $q_2 = 1,4$ an. Im T,x -Phasendiagramm in Bild 4.8 sind die experimentellen Werte aus [46–50] und die nach UNIQUAC berechneten Daten für den Temperaturbereich von $T = 25^\circ\text{C}$ bis $T_{kr} = 56,11^\circ\text{C}$ dargestellt. Phase 1 bezeichnet dabei die BSD-arme und die Phase 2 die BSD-reiche Phase. Wie man dem Phasendiagramm entnehmen kann, geben die berechneten Werte die experimentellen Messwerte sehr gut wieder. Die einzelnen Daten können den Tabellen C.1 und C.2, Anhang C entnommen werden.

Die Lage der Spinodalenkurve wird im Bezug auf den Verlauf der Gibbs-Energie G durch die Bedingung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} = 0 \quad (4.11)$$

bestimmt, Kapitel 2.2.2. Zur Bestimmung der freien Enthalpie G wird das NRTL (Non-Random-Two-Liquid)-Modell eingesetzt (u.a. RENON und PRAUSNITZ [51, 52]), bei dem für die freie Enthalpie die folgende Formel gilt

$$\frac{G}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{1,2} G_{1,2}}{x_2 + x_1 G_{1,2}} + \frac{\tau_{2,1} G_{2,1}}{x_1 + x_2 G_{2,1}} \right). \quad (4.12)$$

Durch Addition der Mischungsentropie folgt

$$G_{mix} = RT x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{1,2} G_{1,2}}{x_2 + x_1 G_{1,2}} + \frac{\tau_{2,1} G_{2,1}}{x_1 + x_2 G_{2,1}} \right) + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.13)$$

Für die internen Parameter des NRTL-Modells $\tau_{1,2}$, $\tau_{2,1}$ und $G_{1,2}$, $G_{2,1}$ gelten die Be-

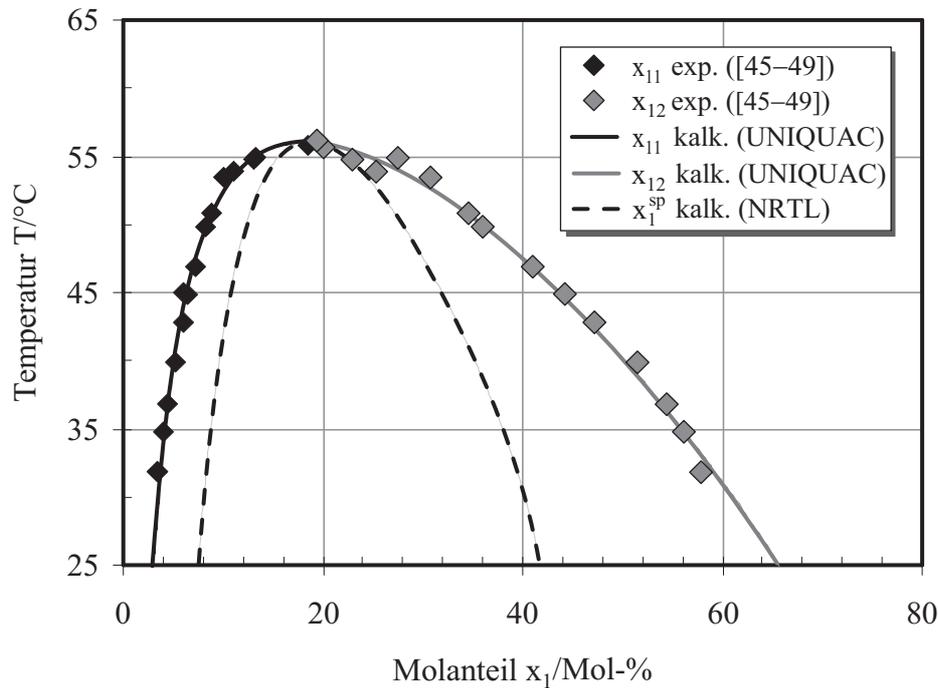


Bild 4.8: Experimentell nach SCHREINEMAKERS, KNECHT, ASHTARI und ATAIYAN [46–50] ermittelte und nach UNIQUAC-Modell berechnete Gleichgewichtsdaten des Systems Bernsteinsäuredinitril/Wasser

ziehungen

$$\tau_{1,2} = \frac{a + b/T}{RT}, \quad \tau_{2,1} = \frac{c + d/T}{RT} \quad \text{und} \quad (4.14)$$

$$G_{1,2} = \exp(-\alpha \tau_{1,2}), \quad G_{2,1} = \exp(-\alpha \tau_{2,1}), \quad (4.15)$$

wobei α , a , b , c und d die anpassbaren Parameter bezeichnen. Die berechneten Daten $T(x_1^{sp})$ für den Temperaturbereich von $T = 25^\circ\text{C}$ bis $T_{kr} = 56,11^\circ\text{C}$ sind in Bild 4.8 eingetragen. Die einzelnen Punkte der Spinodalenkurve können der Tabelle C.3, Anhang C entnommen werden.

4.3.2 Bestimmung von Zusammensetzungen der Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Bestimmung des Molanteils von Bernsteinsäuredinitril in den beiden bei der Phasenumwandlung entstehenden Phasen in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur des zweiphasigen Filmes wird zunächst der mittlere Molanteil x_{1m} analog der Cailletet-Mathias Regel ermittelt. Die im Jahre 1886 von CAILLETET und MATHIAS eingeführte

Gesetzmäßigkeit zur Änderung von Dichten der gesättigten flüssigen ρ^L und der dampfförmigen Phase ρ^D in Form von

$$\rho_m = (\rho^L + \rho^D)/2 \quad (4.16)$$

wird heute noch auf die Veränderung der Zusammensetzungen der flüssigen Phasen eines binären, teilweise mischbaren Systems übertragen,

$$x_{1m} = (x_{11} + x_{12})/2, \quad (4.17)$$

wobei x_{11} den Molanteil von BSD in der Phase 1 und x_{12} den Molanteil von BSD in der Phase 2 bezeichnet.

In Bild 4.9 sind die nach UNIQUAC berechneten Molanteile der beiden gleichgewichtigen Phasen x_{11} und x_{12} sowie die mittleren Molanteile nach Gl. 4.17 über die Temperatur T eingetragen. Der Verlauf des mittleren Molanteils x_{1m} wird beschrieben durch das Polynom 2. Grades,

$$x_{1m} = 41,72 - 0,1913 T - 0,004 T^2 \quad \text{mit } T \text{ in } ^\circ\text{C} . \quad (4.18)$$

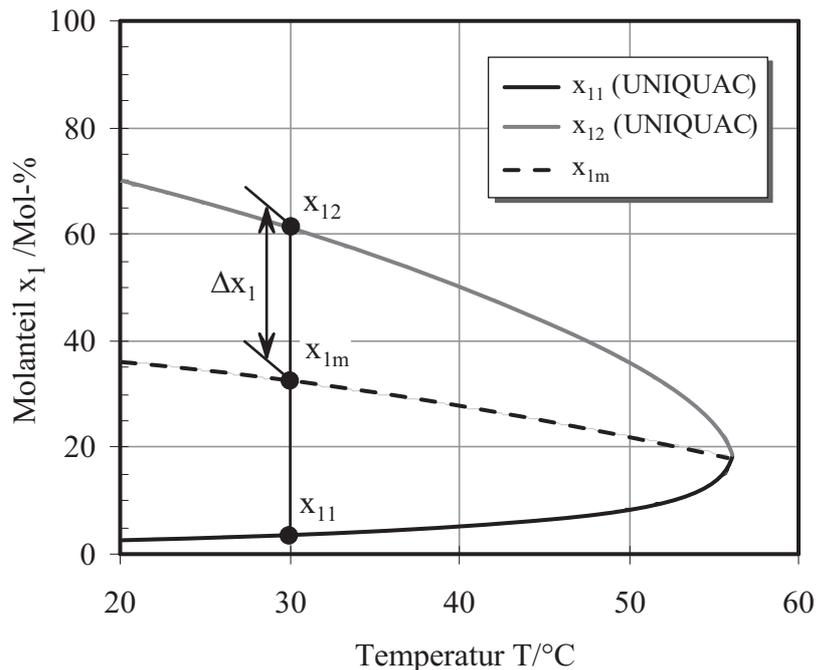


Bild 4.9: Molanteile von Bernsteinsäuredinitril in Abhängigkeit von der Temperatur und der mittlere Molanteil analog der Cailletet-Mathias Regel

Die Differenz Δx_1 wird analog den empirischen Formeln zur Bestimmung von Dichten der koexistierenden flüssigen und dampfförmigen Phasen nach GUGGENHEIM [53]

nach der Beziehung

$$\Delta x_{1korr} = 108,55 \left(1 - \frac{T}{T_{kr}}\right)^{0,5192} - 258,67 \left(1 - \frac{T}{T_{kr}}\right)^{2,59} \quad (4.19)$$

bestimmt. Dabei bezeichnet T die jeweilige Temperatur und T_{kr} die kritische Temperatur des Gemisches in Kelvin.

Die Abweichungen zwischen den Korrelationen für Δx_{1korr} nach Gl. 4.20 und Δx_1 nach der Beziehung

$$\Delta x_1 = (x_{12} - x_{11})/2 \quad (4.20)$$

mit x_{11} und x_{12} nach UNIQUAC lagen dabei unterhalb von 0,05%.

Die Zusammensetzungen der beiden Phasen des heterogenen Gemisches können so nach den Beziehungen

$$x_{11korr} = x_{1m} - \Delta x_{1korr} \quad \text{und} \quad (4.21)$$

$$x_{12korr} = x_{1m} + \Delta x_{1korr} \quad (4.22)$$

mit x_{1m} nach Gl.4.18 und Δx_{1korr} nach Gl.4.19 bestimmt werden.

Der Vergleich zwischen den Werten für x_{11} und x_{12} nach UNIQUAC und den x_{11korr} und x_{12korr} nach Gleichungen 4.21 und 4.22 zeigte eine maximale Abweichung von 0,2%, siehe Bild 4.10. Die einzelnen Daten für x_{11korr} und x_{12korr} und die Abweichungen von den Werten nach UNIQUAC können der Tabelle C.4 im Anhang C entnommen werden.

4.3.3 Stoffwerte der Testflüssigkeit

Reine Flüssigkeiten

Zur Berechnung von Stoffeigenschaften der reinen Komponenten Bernsteinsäuredinitril und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Extrapolationen aus DAUBERT und DANNER [54] herangezogen. Die Berechnungsgleichungen für Dampfdruck p_S , Dichte ρ , spezifische isobare Wärmekapazität c_p , dynamische Viskosität η , Wärmeleitfähigkeit λ und Oberflächenspannung σ in der Abhängigkeit von der Temperatur mit entsprechenden stoffspezifischen Konstanten sowie die Vergleiche dieser Stoffgrößen für die beiden flüssigen Komponenten können dem Anhang D entnommen werden. Die graphische Darstellung der Stoffwerte (siehe Bilder D.1-D.7) wurde auf den Temperaturbereich $58^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$ begrenzt, da bei den Temperaturen von $T < 58^\circ\text{C}$ das reine Bernsteinsäuredinitril als Feststoff vorliegt.

Homogenes Flüssigkeitsgemisch

Zur Berechnung von Stoffwerten der binären flüssigen Mischungen aus Bernsteinsäuredinitril und Wasser wird angenommen, dass das Bernsteinsäuredinitril bei Temperaturen von $T < 58^\circ\text{C}$ als eine stark unterkühlte Flüssigkeit behandelt werden kann. So

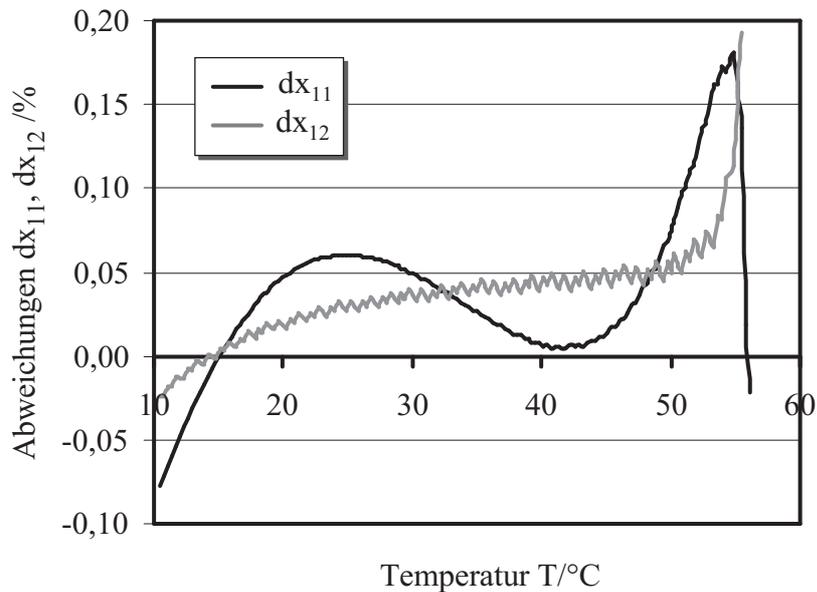


Bild 4.10: Abweichungen zwischen UNIQUAC und den Korrelationen nach Gleichungen 4.21 und 4.22 für die Phase 1 (dx_{11}) und die Phase 2 (dx_{12})

kann die Dichte ρ_M , die spezifische isobare Wärmekapazität c_{pM} , die dynamische Viskosität η_M und die Wärmeleitfähigkeit λ_M der Mischung in Abhängigkeit vom Molanteil x_1 bzw. Massenanteil ξ_1 von Bernsteinsäuredinitril des homogenen BSD/Wasser-Gemisches bzw. der jeweiligen Phase des heterogenen Gemisches nach den geeigneten Mischungsregeln bestimmt werden. Dabei können die Molanteile von BSD in der Phase 1 (x_{11}) bzw. Phase 2 (x_{12}) ihrerseits nach Gleichungen 4.21 und 4.22 in der Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur des zweiphasigen Filmes berechnet werden. Die Beziehungen zur Berechnung von Stoffwerten der Flüssigkeitsgemische sowie die Vergleiche von Stoffeigenschaften der reinen Komponenten und der homogenen Gemische mit Molanteilen von BSD von $x_1 = 0,08$ bzw. $x_1 = 0,2$ sind im Anhang D aufgeführt.

4.4 Versuchsplanung

In Bild 4.11 wird der Ablauf der Experimente mit der Testflüssigkeit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ (Bild 4.11a und b) und $x_1 = 0,2$ (Bild 4.11c und d) in einem T,x -Gleichgewichtsdiagramm veranschaulicht.

Die Messungen werden sowohl an Fallfilmen ohne Phasenumwandlung als auch an zweiphasigen Filmen durchgeführt. Bei den Messungen im homogenen Bereich wird der Testflüssigkeitsfilm mit dem Massenstrom \dot{M}_{TF} unter Konstanthaltung der Eintrittstemperaturdifferenz $\Delta T = T_{TF,E} - T_{KF,E}$, des Massenstroms der Kühlflüssigkeit \dot{M}_{KF} und der Kühlänge l_K so gekühlt, dass seine Austrittstemperatur $T_{TF,A}$ ober-

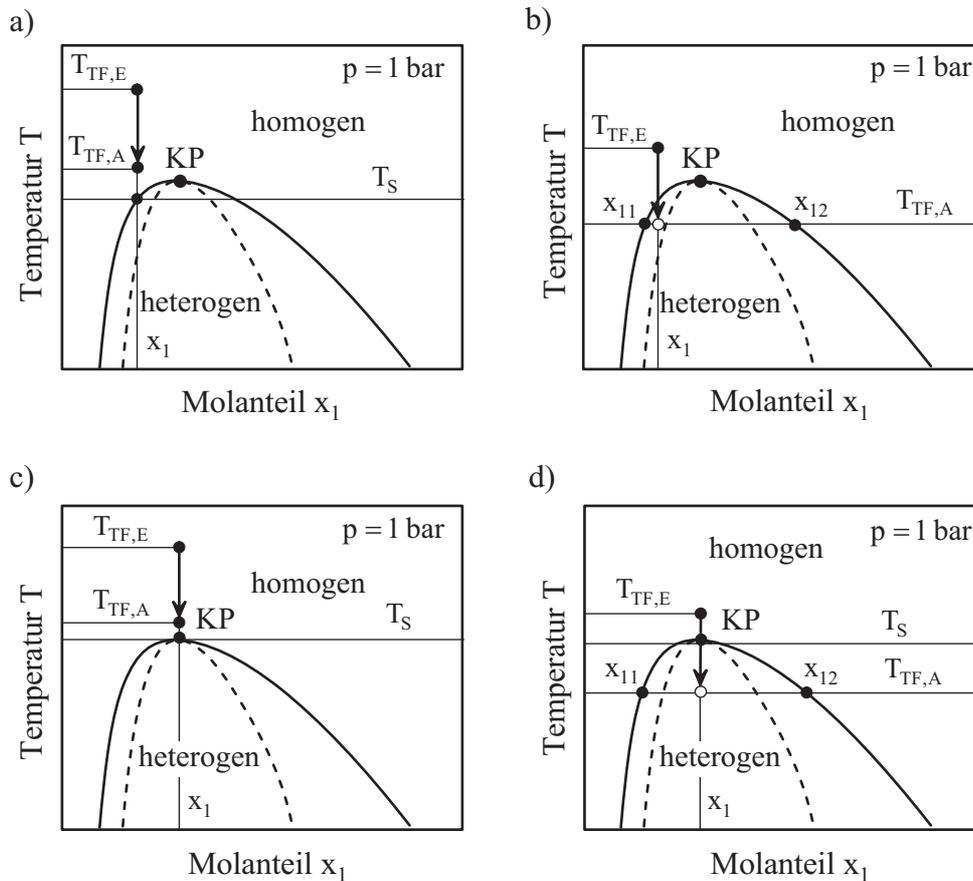


Bild 4.11: Zum Ablauf der Experimente an einphasigen und zweiphasigen Filmen: a) und b) - beim Testgemisch mit dem Molanteil von Bernsteinsäuredinitril von $x_1 = 0,08$, c) und d) - beim Testgemisch mit dem Molanteil von Bernsteinsäuredinitril von $x_1 = 0,2$

halb der Entmischungstemperatur T_S liegt, (Bild 4.11a bzw. c). Der Testflüssigkeitsfilm bleibt auf seiner ganzen Lauflänge einphasig. Jede Messreihe besteht aus sechs Messungen bei unterschiedlichen Massenströmen der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} , die fallend variiert werden. Bei den Messungen im heterogenen Bereich werden die Eintrittstemperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit so gewählt, dass die Testflüssigkeit auf eine Temperatur unterhalb der Entmischungstemperatur T_S gekühlt wird und in zwei Phasen der Zusammensetzungen x_{11} und x_{12} zerfällt, (Bild 4.11b bzw. d). Die sonstigen Versuchsparameter (ΔT , \dot{M}_{KF} und l_K) werden wie bei den Messungen am Film ohne Phasenumwandlung gewählt. Wie im einphasigen Bereich werden die Messungen bei sechs unterschiedlichen Massenströmen der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} ausgeführt.

In Experimenten wird die treibende Temperaturdifferenz zwischen der beiden Flüssigkeiten am Eintritt in die Kühlstrecke, die Massenströme auf der Seite der Test- und der Kühlflüssigkeit sowie die Länge des gekühlten Rohrabschnittes variiert. Die Zu-

sammensetzung des binären Gemisches stellt dabei einen übergeordneten Parameter dar. Gemessen werden die Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt und am Austritt aus der Kühlstrecke. Die Messungen werden unter Umgebungsdruck durchgeführt. In Tabelle 4.4 sind die gewählten Versuchsparameter zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Versuchsbedingungen

Molanteil Bernsteinsäuredinitril	$x_1 = 0,08; 0,2$
Massenanteil Bernsteinsäuredinitril	$\xi_1 = 0,2788; 0,5264$
Eintrittstemperatur der Testflüssigkeit	$T_{TF,E} = 60 \text{ bis } 78^\circ\text{C}$
Eintrittstemperatur der Kühlflüssigkeit	$T_{KF,E} = 33 \text{ bis } 58^\circ\text{C}$
Massenstrom der Testflüssigkeit	$\dot{M}_{TF} = 21 \text{ bis } 32 \text{ kg/h}$
Massenstrom der Kühlflüssigkeit	$\dot{M}_{KF} = 104 \text{ kg/h}$
Reynolds-Zahl der Testflüssigkeit	$Re_{TF} = 70 \text{ bis } 250$
Massenstrom der Kühlflüssigkeit	$Re_{KF} = 380 \text{ bis } 700$
Kühlänge	$l_K = 0,25; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0 \text{ und } 1,2 \text{ m}$

Die maximalen Werte der Eintrittstemperatur der Testflüssigkeit $T_{TF,E}$ werden in Abhängigkeit von der Benetzbarkeit der Oberfläche des Zentralrohres in Testversuchen bestimmt.

In Tabellen 4.5 und 4.6 sind die Parameter der einzelnen durchgeführten Versuche aufgelistet. Der Massenstrom der Kühlflüssigkeit \dot{M}_{KF} bleibt bei allen Versuchsreihen bei $\dot{M}_{KF} = 103,59 \text{ kg/h}$.

Tabelle 4.5: Parameter der Versuchsreihen Z1.1 - Z1.24 und Z2.1 - Z2.24

Versuchsreihe	x_1 kmol/kmol	l_K m	$\dot{M}_{TF,max}$ kg/h	$\dot{M}_{TF,min}$ kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{KF,E}$ °C
Z1.1	0,08	0,25	32,53	21,29	63	50
Z1.2	0,08	0,25	32,53	21,29	58	45
Z1.3	0,08	0,40	32,53	21,29	63	50
Z1.4	0,08	0,40	32,53	21,29	58	45
Z1.5	0,08	0,50	32,53	21,29	63	50
Z1.6	0,08	0,50	32,53	21,29	58	45
Z1.7	0,08	0,75	32,53	21,29	63	50
Z1.8	0,08	0,75	32,53	21,29	58	45

...

4.4 Versuchsplanung

Versuchsreihe	x_1 kmol/kmol	l_K m	$\dot{M}_{TF,max}$ kg/h	$\dot{M}_{TF,min}$ kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{KF,E}$ °C
Z1.9	0,08	1,00	32,53	21,29	63	50
Z1.10	0,08	1,00	32,53	21,29	58	45
Z1.11	0,08	1,20	32,53	21,29	63	50
Z1.12	0,08	1,20	32,53	21,29	58	45
Z1.13	0,08	0,25	32,53	21,29	75	50
Z1.14	0,08	0,25	32,53	21,29	60	35
Z1.15	0,08	0,40	32,53	21,29	75	50
Z1.16	0,08	0,40	32,53	21,29	60	35
Z1.17	0,08	0,50	32,53	21,29	75	50
Z1.18	0,08	0,50	32,53	21,29	60	35
Z1.19	0,08	0,75	32,53	21,29	75	50
Z1.20	0,08	0,75	32,53	21,29	60	35
Z1.21	0,08	1,00	32,53	21,29	75	50
Z1.22	0,08	1,00	32,53	21,29	60	35
Z1.23	0,08	1,20	32,53	21,29	75	50
Z1.24	0,08	1,20	32,53	21,29	60	35
Z2.1	0,2	0,25	31,22	21,56	71	58
Z2.2	0,2	0,25	31,22	21,56	63	50
Z2.3	0,2	0,40	31,22	21,56	71	58
Z2.4	0,2	0,40	31,22	21,56	63	50
Z2.5	0,2	0,50	31,22	21,56	71	58
Z2.6	0,2	0,50	31,22	21,56	63	50
Z2.7	0,2	0,75	31,22	21,56	71	58
Z2.8	0,2	0,75	31,22	21,56	63	50
Z2.9	0,2	1,00	31,22	21,56	71	58
Z2.10	0,2	1,00	31,22	21,56	63	50
Z2.11	0,2	1,20	31,22	21,56	71	58
Z2.12	0,2	1,20	31,22	21,56	63	50
Z2.13	0,2	0,25	31,22	21,56	78	58
Z2.14	0,2	0,25	31,22	21,56	63	43
Z2.15	0,2	0,40	31,22	21,56	78	58
Z2.16	0,2	0,40	31,22	21,56	63	43
Z2.17	0,2	0,50	31,22	21,56	78	58

...

Versuchsreihe	x_1 kmol/kmol	l_K m	$\dot{M}_{TF,max}$ kg/h	$\dot{M}_{TF,min}$ kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{KF,E}$ °C
Z2.18	0,2	0,50	31,22	21,56	63	43
Z2.19	0,2	0,75	31,22	21,56	78	58
Z2.20	0,2	0,75	31,22	21,56	63	43
Z2.21	0,2	1,00	31,22	21,56	78	58
Z2.22	0,2	1,00	31,22	21,56	63	43
Z2.23	0,2	1,20	31,22	21,56	78	58
Z2.24	0,2	1,20	31,22	21,56	63	43

Tabelle 4.6: Parameter der Versuchsreihen Z1.23 - Z1.25 und Z2.25 - Z2.25

Versuchsreihe	x_1 kmol/kmol	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{KF,E max}$ °C	$T_{KF,E min}$ °C
Z1.23	0,08	0,25	32,53	60	48	33
Z1.24	0,08	0,50	32,53	60	48	33
Z1.25	0,08	1,00	32,53	60	48	33
Z2.23	0,20	0,25	31,22	63	56	41
Z2.24	0,20	0,50	31,22	63	56	41
Z2.25	0,20	0,75	31,22	63	56	41

4.5 Versuchsdurchführung

Zur Inbetriebnahme der Versuchsanlage werden zunächst die Thermostate (1) und (9) (Bild 4.1) für die Test- und Kühlflüssigkeit eingeschaltet und die für die jeweilige Messung vorgesehenen Eintrittstemperaturen der beiden Flüssigkeiten eingestellt. Die Kühlänge l_K (Bild 4.2) wird eingestellt. Anschließend werden die Pumpen (2) und (10) in Betrieb genommen. Die Kühlflüssigkeit wird beim geschlossenen Abflussventil (18) dem Zentralrohr (7) zugeführt, wobei der gewünschte Massenstrom durch das Nadelventil des Schwebekörper-Durchflussmessers (12) eingestellt wird. Die Testflüssigkeit wird von der im Thermostaten (1) eingebauten Kreiselpumpe in den Überlaufbehälter (3) gefördert und bei den Temperaturen unterhalb der Entmischungstemperatur der Testflüssigkeit ($T < T_S$) beim geschlossenen Ventil des Schwebekörper-Durchflussmessers (5) und geöffneten Abflussventil (6) zurück in das Thermostat (1) geleitet. Beim Überschreiten der Entmischungstemperatur der Testflüssigkeit ($T > T_S$)

wird das Ventil (6) geschlossen, das Ventil (5) dagegen geöffnet und das homogene Testflüssigkeitsgemisch wird zuerst unter der maximalen Flüssigkeitsbelastung dem Zentralrohr (7) zugeführt. Die Ausbildung des Testflüssigkeitsfilmes wird visuell kontrolliert und nach der vollständigen Benetzung des Zentralrohres (7) mit der Testflüssigkeit wird der für die Messung vorgesehene Massenstrom der Testflüssigkeit mittels des Nadelventils des Schwebekörper-Durchflussmessers (5) eingestellt. Anschließend wird das Glasrohr mit einem Armaflex-Mantel (Bild 4.2) isoliert.

Nach einer halben Stunde werden zur Kontrolle der Funktion der Vergleichsstelle die Temperaturen der Testflüssigkeit am Thermoelement ($T_{ThE,ZR}$) und am Widerstandsthermometer ($T_{Pt100,ZR}$) im Zulaufrohr miteinander verglichen. Die zugelassene Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{Pt100,ZR} - T_{ThE,ZR}$ lag für alle Versuchsreihen unterhalb der Grenze von $\pm 0,04$ K. Anschließend werden die Eintrittsbedingungen auf der Seite der Test- und der Kühlflüssigkeit (Temperaturen und Massenströme) kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Nach einer weiteren halben Stunde werden die Temperaturen der beiden Flüssigkeiten am Ein- und Austritt aus der Kühlstrecke aufgenommen, um das Erreichen des stationären Zustandes feststellen zu können. Weisen drei nacheinander folgende Temperaturaufnahmen nahezu gleiche Werte auf (Standardabweichung von $s \leq 0,03^\circ\text{C}$), so kann mit den Messungen begonnen werden. Für jeden Punkt werden die Temperaturmessungen fünf Mal wiederholt und arithmetische Mittelwerte gebildet. Nach jeder Neueinstellung eines Messpunktes werden 15 bis 30 Minuten für das Einstellen eines stationären Zustandes benötigt.

4.6 Verarbeitung der Messdaten

Zur Darstellung des Wärmetransportes in einphasigen und zweiphasigen binären Filmen werden die Wärmedurchgangskoeffizienten herangezogen. Diese werden aus den Wärmebilanzen auf der Seite des Kühlfilms ermittelt und sind lediglich von den gemessenen Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit und von den Stoffdaten der Kühlflüssigkeit abhängig.

Der mittlere Wärmedurchgangskoeffizient wird durch den Wärmestrom \dot{Q} an einem Abschnitt des Zentralrohres gemäß

$$\dot{Q} = k A \Delta T_m \quad (4.23)$$

definiert, wobei A die Bezugsfläche und ΔT_m die mittlere Temperaturdifferenz angibt.

Bei zylindrischen Rohren wird die Außenoberfläche als Bezugsfläche gewählt. So ergibt sich für Fläche A die Beziehung

$$A = \pi d_a l_K, \quad (4.24)$$

worin d_a der Außendurchmesser des Zentralrohres und l_K die Länge des gekühlten Rohrabschnittes bezeichnet.

In den Experimenten werden die beiden Flüssigkeiten im Gleichstrom geführt. Bild 4.12 zeigt beispielhaft die bei der Versuchsreihe Z2.2 nach dem integralen Messprinzip aufgenommenen Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt ($T_{TF,E}$ und $T_{KF,E}$) und am Austritt ($T_{TF,A}$ und $T_{KF,A}$) aus der Kühlstrecke. Die mittlere Temperaturdifferenz ΔT_m wird bei der Gleichstromführung nach der Beziehung

$$\Delta T_m = \frac{(T_{TF,E} - T_{KF,E}) - (T_{TF,A} - T_{KF,A})}{\ln \frac{(T_{TF,E} - T_{KF,E})}{(T_{TF,A} - T_{KF,A})}} \quad (4.25)$$

berechnet.

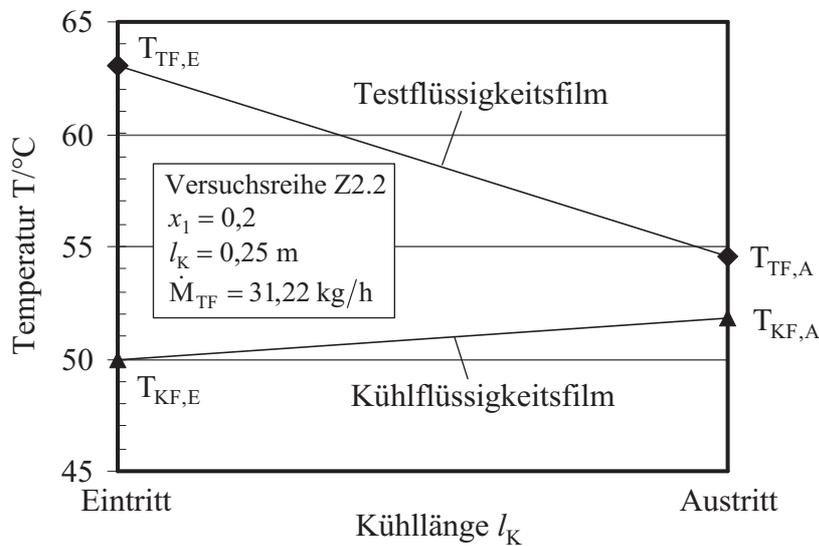


Bild 4.12: Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt ($T_{TF,E}$, $T_{KF,E}$) und am Austritt ($T_{TF,A}$, $T_{KF,A}$) aus der Kühlstrecke für die Versuchsreihe Z2.2

Mit der Wärmebilanz auf der Seite der Kühlflüssigkeit

$$\dot{Q} = \dot{M}_{KF} c_{pKF} (T_{KF,A} - T_{KF,E}), \quad (4.26)$$

wobei c_{pKF} die isobare spezifische Wärmekapazität der Kühlflüssigkeit bezeichnet, ergibt sich für den mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} die Beziehung

$$\bar{k} = \frac{\dot{M}_{KF} c_{pKF} (T_{KF,A} - T_{KF,E})}{\pi d_a l_K \Delta T_m}. \quad (4.27)$$

Die isobare spezifische Wärmekapazität der Kühlflüssigkeit c_{pKF} wurde bei der mittleren Temperatur des Kühlfilms

$$T_{KF,m} = (T_{KF,E} + T_{KF,A})/2 \quad (4.28)$$

nach Gleichung D.3 (siehe Anhang D) ermittelt.

Zur Darstellung des Einflusses der Phasenumwandlung auf den Wärmetransport im binären Flüssigkeitsfilm im Vergleich zum homogenen Film wird die Größe K eingeführt

$$K = \frac{\bar{k}_{het}}{\bar{k}_{hom}}, \quad (4.29)$$

die als Verhältnis der Wärmedurchgangskoeffizienten bei der homogenen k_{hom} und der heterogenen Filmströmung k_{het} definiert wird.

4.7 Fehlerbetrachtung

Die Messgrößen, die zur Berechnung der Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} herangezogen werden (siehe Gl. 4.27), sind mit Fehlern behaftet, die bei der Auswertung der Messergebnisse zu berücksichtigen sind. Die Fehlerquellen ergeben sich dabei aus der

- Temperaturmessung am Ein- und Austritt aus der Kühlstrecke und aus der
- Massenstrommessung der Kühlflüssigkeit.

Die Messunsicherheiten wurden nach der Deutschen Vornorm DIN ENV 13005 [55] bestimmt². Eine detaillierte Berechnung der Unsicherheiten für die einzelnen Eingangsgrößen ist im Anhang B aufgeführt.

Für die gemessenen Temperaturdifferenzen der Kühlflüssigkeit ΔT_{KF} von 0,75 K bis 5,58 K beträgt die relative Unsicherheit $u_{\Delta T_{KF}}$ 1,1% (bei $\Delta T_{KF} = 5,58$ K) bis 7,9% (bei $\Delta T_{KF} = 0,75$ K). Die aus den gemessenen Ein- und Austrittstemperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit berechneten mittleren Temperaturdifferenzen ΔT_m von 2,24 K bis 13,44 K sind mit einem relativen Fehler $u_{\Delta T_m}$ von 0,62% (bei $\Delta T_m = 13,44$ K) bis 3,7% (bei $\Delta T_m = 2,24$ K) behaftet. Die relative Unsicherheit für die Massenstrommessung der Kühlflüssigkeit $u_{\dot{M}_{KF}}$ liegt bei 3,62%.

Bei minimalen Temperaturdifferenzen ΔT_{KF} und ΔT_m ergibt sich danach eine relative Unsicherheit für den Wärmedurchgangskoeffizienten u_k von

$$u_{k,max} = \sqrt{u_{\Delta T_{KF}}^2 + u_{\Delta T_m}^2 + u_{\dot{M}_{KF}}^2} = 9,46\% . \quad (4.30)$$

Mit steigenden Temperaturdifferenzen sinkt der relative Fehler ab und erreicht seinen minimalen Wert von

$$u_{k,min} = \sqrt{u_{\Delta T_{KF}}^2 + u_{\Delta T_m}^2 + u_{\dot{M}_{KF}}^2} = 3,82\% . \quad (4.31)$$

Bei den Messungen an Fallfilmen mit Phasenumwandlung lagen beim Vergleich der Wärmebilanzen die Abweichungen zwischen den Wärmeströmen auf der Seite des zweiphasigen Testflüssigkeitsfilmes und des Kühlflüssigkeitsfilmes im Durchschnitt unterhalb 10%.

²Deutsche Fassung von „Guide to the expression of uncertainty in measurement“

5 Ergebnisse

Im Folgenden werden die in den Experimenten gewonnenen Ergebnisse beispielhaft dargestellt und diskutiert. Eine vollständige Aufstellung der Messergebnisse ist im Anhang A tabellarisch aufgeführt.

5.1 Variation der Kühllänge und des Massenstroms der Testflüssigkeit

Die bei den Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Gemischen unter der Variation der Länge des gekühlten Rohrabschnittes und des Massenstromes der Testflüssigkeit gewonnenen Messergebnisse sind in Bilder 5.3 bis 5.10 graphisch dargestellt. Der Massenstrom der Kühlflüssigkeit blieb während der Messungen konstant bei $\dot{M}_{KF} = 103,6 \text{ kg/h}$.

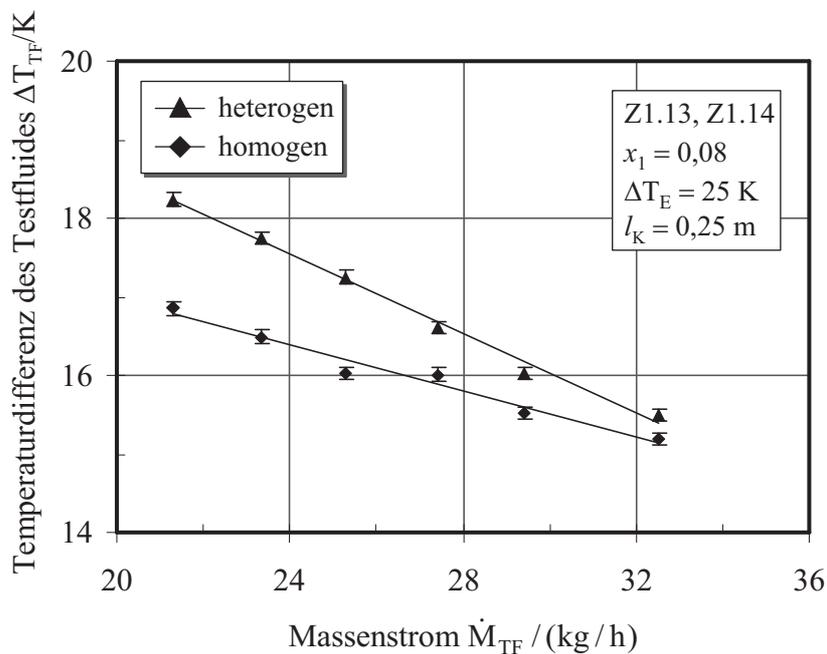


Bild 5.1: Gemessene Temperaturdifferenzen der Testflüssigkeit ΔT_{TF} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.13 und Z1.14

In Bildern 5.1 und 5.2 sind exemplarisch die gemessenen Temperaturdifferenzen der Testflüssigkeit $\Delta T_{TF} = T_{TF,E} - T_{TF,A}$ und die mittleren logarithmischen Temperaturdifferenzen ΔT_m (Gleichung 4.25) für die Messungen an homogenen und heterogenen Filmen bei der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ und bei der Länge des gekühlten Rohrabschnittes von $l_K = 0,25$ m eingezeichnet (Versuchsreihen Z1.13 und Z1.14, siehe Tabelle 4.5). Die bei den Messungen im homogenen Bereich eingestellten Eingangstemperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit betragen $T_{TF,E} = 75^\circ\text{C}$ bzw. $T_{TF,E} = 50^\circ\text{C}$, die bei den Messungen mit Phasenumwandlung gewählten Temperaturen $T_{TF,E} = 60^\circ\text{C}$ bzw. $T_{TF,E} = 35^\circ\text{C}$.

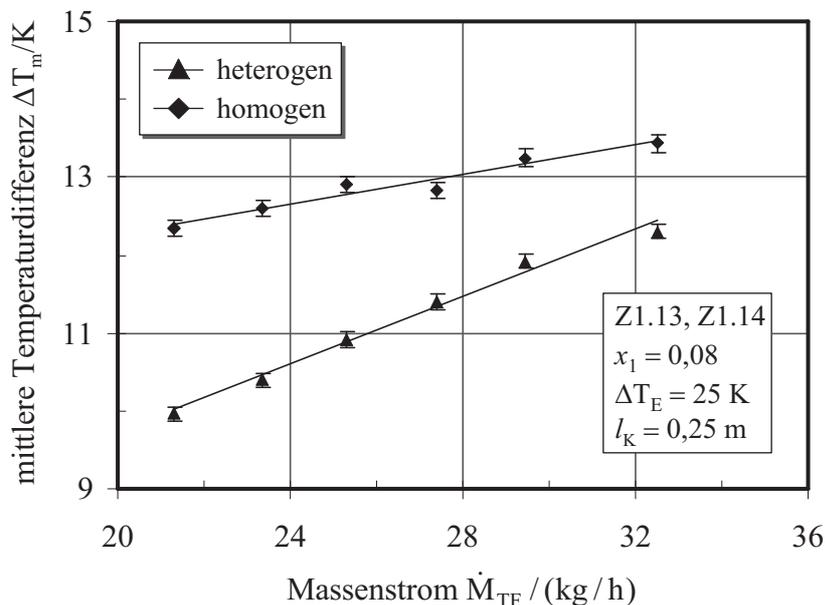


Bild 5.2: Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_m als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.13 und Z1.14

Bild 5.3 zeigt die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion des Massenstromes der Testflüssigkeit für die oben beschriebenen Versuchsreihen. Wie dem Diagramm entnommen werden kann, weisen die über die gesamte Kühllänge aufgenommenen mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten in Falle der heterogenen Filmströmung höhere Werte auf als bei einem einphasigen Film. Beim homogenen Film nehmen die Wärmedurchgangskoeffizienten mit dem steigenden Massenstrom der Testflüssigkeit nicht signifikant an. Beim zweiphasigen Film nehmen die Wärmedurchgangskoeffizienten mit dem steigenden \dot{M}_{TF} leicht ab.

In Bild 5.4 sind die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion des Massenstromes der Testflüssigkeit mit dem Molanteil von Bernsteinsäuredinitril von $x_1 = 0,2$ bei der Kühllänge von $l_K = 0,25$ m dargestellt. Die Wahl der treibenden Temperaturdifferenz am Eintritt in die Kühlstrecke wurde durch eine schlechte Benetzbarkeit

5.1 Variation der Kühllänge und des Massenstroms der Testflüssigkeit

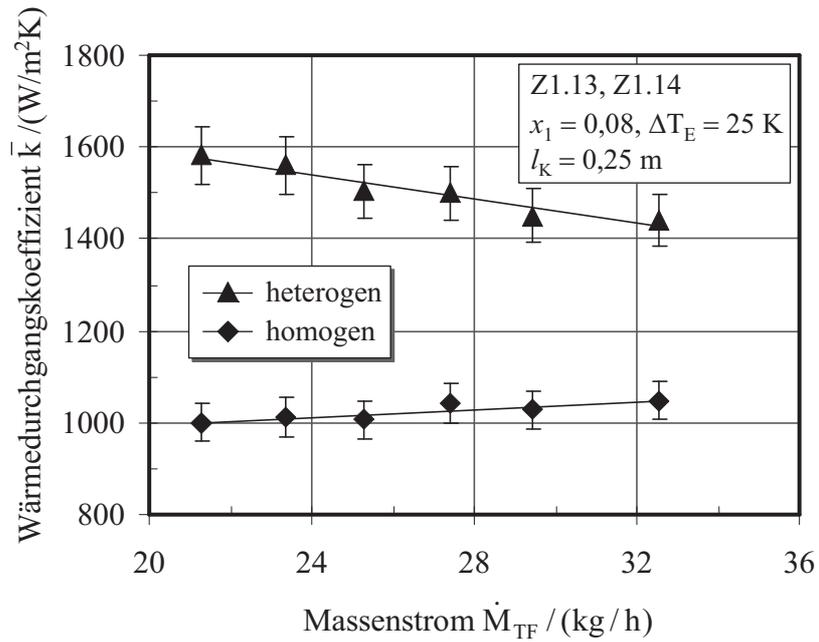


Bild 5.3: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.13 und Z1.14

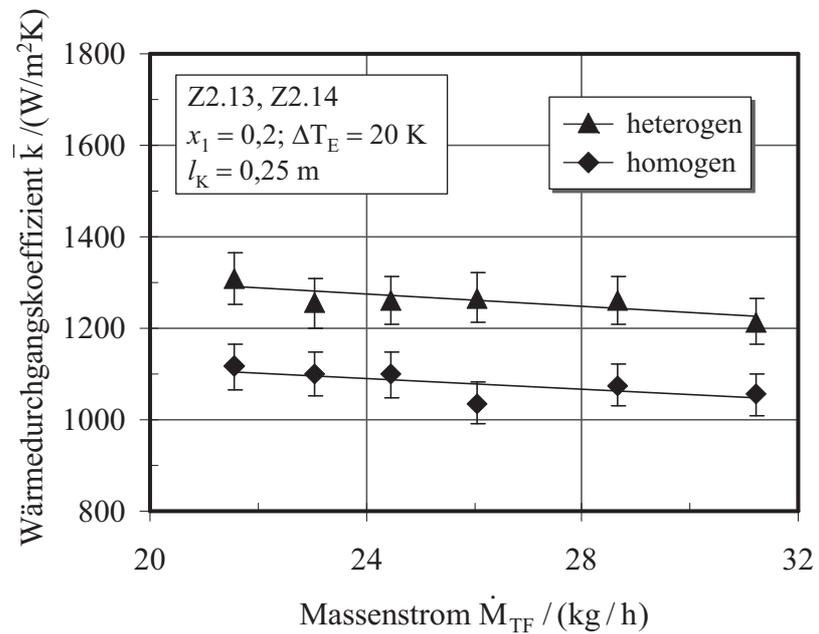


Bild 5.4: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z2.13 und Z2.14

der Oberfläche des Zentralrohres bei höheren Temperaturen auf der Seite des Testflüssigkeitsfilmes auf $\Delta T_E = 20$ K begrenzt. Auch bei diesem Gemisch sind die Wärmedurchgangskoeffizienten beim zweiphasigen Film höher als beim homogenen. Mit steigenden Massenströmen der Testflüssigkeit bleiben die Wärmedurchgangskoeffizienten näherungsweise konstant.

Beim Vergleich der absoluten Werte der homogenen und heterogenen Wärmedurchgangskoeffizienten für die beiden Testflüssigkeiten bei der Kühlänge von $l_K = 0,25$ m erkennt man, dass die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten bei der homogenen Filmströmung für den ganzen Bereich der variierten Massenströme der Testflüssigkeit näherungsweise gleiche Werte annehmen. Die heterogenen Wärmedurchgangskoeffizienten sind für die Testflüssigkeit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ höher als die beim Gemisch mit der höheren Konzentration von Bernsteinsäuredinitril.

Bilder 5.5 und 5.6 zeigen die Messergebnisse für die Länge des gekühlten Rohrabchnittes von $l_K = 0,4$ m. In Bild 5.5 sind die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten des homogenen und des heterogenen Filmes als Funktion des Massenstromes der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ dargestellt.

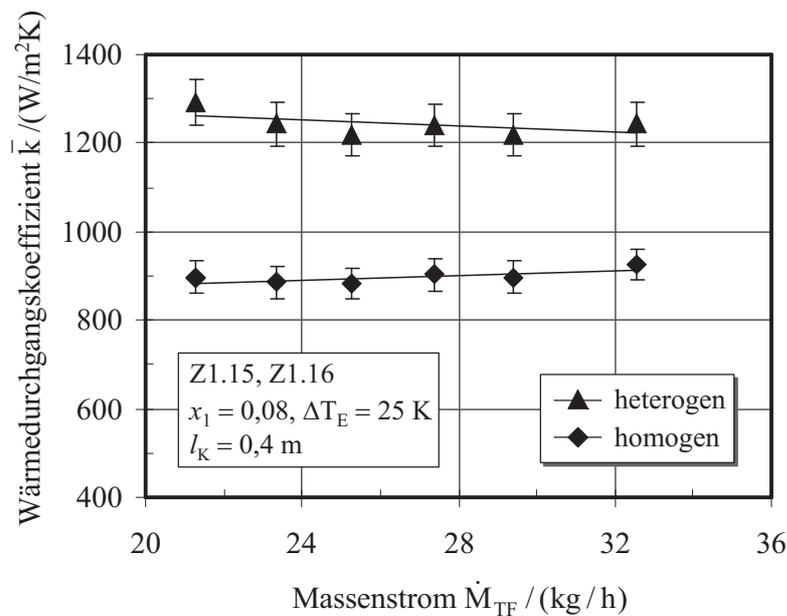


Bild 5.5: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.15 und Z1.16

Bild 5.6 zeigt den Verlauf der mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten für das Gemisch mit der molaren Konzentration des Bernsteinsäuredinitrils von $x_1 = 0,2$. Auch bei dieser Kühlänge steigen die Wärmedurchgangskoeffizienten bei der zweiphasigen Filmströmung im Vergleich zum einphasigen Film für beide Testflüssigkeiten an. Die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten bleiben mit dem zunehmenden Massenstrom der Testflüssigkeit weitgehend konstant.

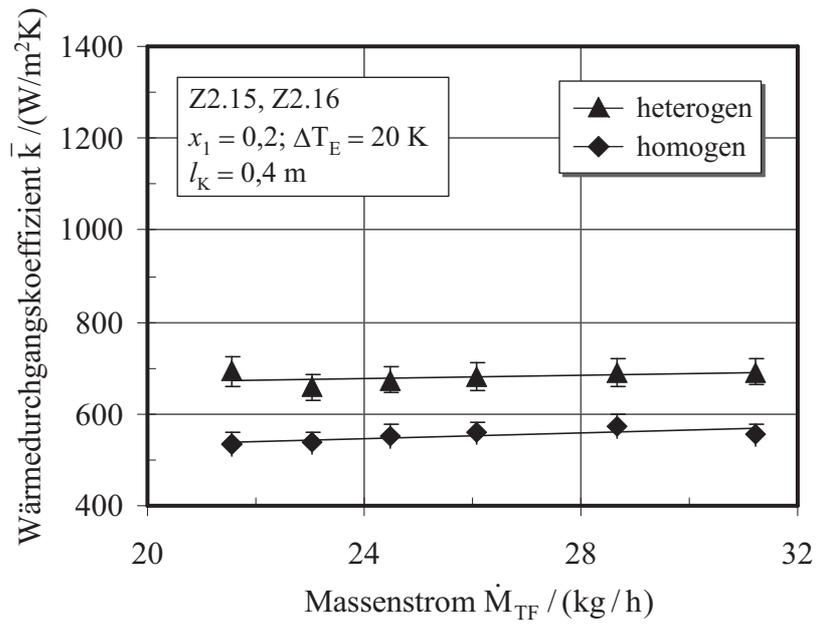


Bild 5.6: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z2.15 und Z2.16

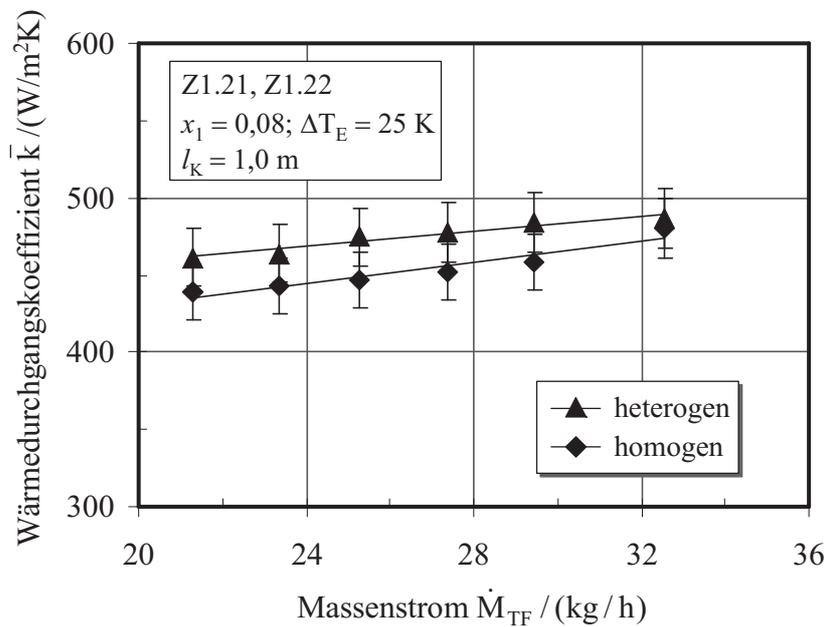


Bild 5.7: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.21 und Z1.22

In Bilder 5.7 und 5.8 sind die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion des Massenstromes der Testflüssigkeit für die Länge des gekühlten Rohrabschnittes von $l_K = 1,0$ m dargestellt. Bei der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ gleichen sich die Wärmedurchgangskoeffizienten bei der homogenen und heterogenen Strömung an, beim Testgemisch mit $x_1 = 0,2$ steigen die Wärmedurchgangskoeffizienten bei der heterogenen Filmströmung im Vergleich zur homogenen Strömung an.

Die absoluten Werte der Wärmedurchgangskoeffizienten nehmen mit der steigenden Kühllänge sowohl beim Testgemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ (siehe Bilder 5.3, 5.5 und 5.7) als auch beim Gemisch mit dem Molanteil von Bernsteinsäuredinitril von $x_1 = 0,2$ (siehe Bilder 5.4, 5.6 und 5.8) ab.

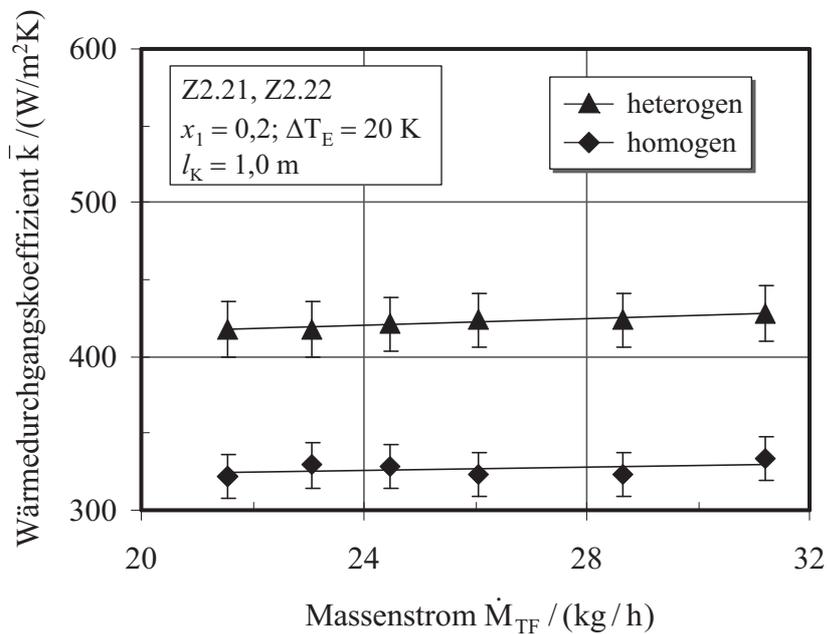


Bild 5.8: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z2.21 und Z2.22

Zum Vergleich der Versuchsreihen wurden die über die variierten Massenströme der Testflüssigkeit gemittelten Relationen $K = \bar{k}_{het}/\bar{k}_{hom}$ als Funktion der Länge des gekühlten Rohrabschnittes l_K aufgetragen.

Bild 5.9 zeigt die Relation zwischen den homogenen und heterogenen Wärmedurchgangskoeffizienten für die Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ als Funktion der Länge des gekühlten Rohrabschnittes bei der Temperaturdifferenz am Eintritt in die Kühlstrecke von $\Delta T_E = 25$ K. Bei allen Längen des gekühlten Rohrabschnittes gilt für dieses Gemisch, dass der Wärmedurchgang bei der heterogenen Strömung im Vergleich zur homogenen Strömung sich verbessert ($K > 1$). Die Relation K sinkt jedoch von ca. 1,45 bei der Kühllänge von $l_K = 0,25$ m bis auf ca. 1,05 bei der Kühllänge von $l_K = 1,2$ m. Da das Maximum bei der Kühllänge von $l_K = 0,5$ m we-

der bei einer anderen Temperaturdifferenz noch bei der anderen Zusammensetzung der Testflüssigkeit beobachtet wurde, kann es als Messfehler betrachtet werden und wird daher im Weiteren nicht berücksichtigt.

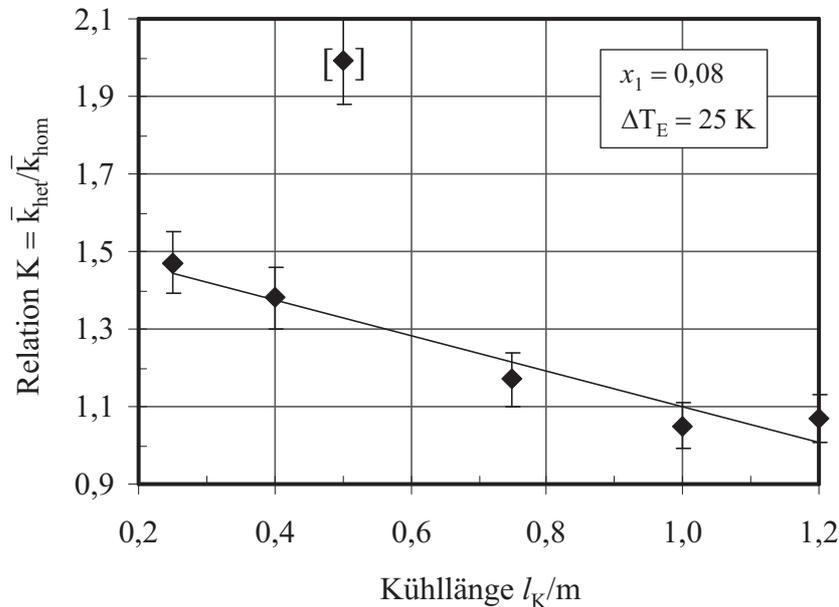


Bild 5.9: Relation $K = \bar{k}_{het}/\bar{k}_{hom}$ als Funktion des gekühlten Rohrabschnittes l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$, Eintrittstemperaturdifferenz $\Delta T_E = 25$ K

In Bild 5.10 sind die Relationen K als Funktion der Kühlänge l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$ und die Eintrittstemperaturdifferenz zwischen der Test- und der Kühlflüssigkeit von $\Delta T_E = 20$ K zusammengefasst. Wie man dem Diagramm entnehmen kann, weisen auch bei diesem Gemisch die Relationen K für alle Kühlängen positive Werte auf. Die Abhängigkeit von der Kühlänge ist jedoch weniger ausgeprägt als beim Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$. Bei Kühlängen zwischen $l_K = 0,25$ und $1,2$ m ist die Relation zwischen den homogenen und heterogenen Wärmedurchgangskoeffizienten näherungsweise konstant ($K = 1,2$).

5.2 Einfluss der Intensität der Kühlung

Um den Einfluss der Intensität der Kühlung auf den Wärmetransport in binären Fallfilmen mit Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung zu untersuchen, wurde die Temperaturdifferenzen ΔT_E zwischen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt in die Kühlstrecke in Experimenten an beiden Testgemischen variiert.

In Bildern 5.3 bis 5.10 wurden bereits die Messergebnisse vorgestellt, die bei der Temperaturdifferenz von $\Delta T_E = 25$ K bei dem Testgemisch mit der Zusammensetzung

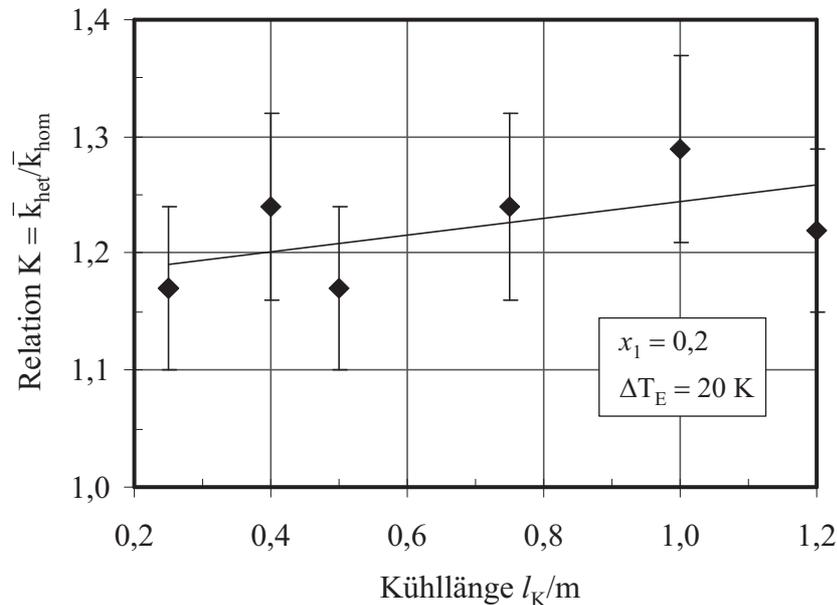


Bild 5.10: Relation $K = \bar{k}_{het}/\bar{k}_{hom}$ als Funktion der Länge des gekühlten Rohrabchnittes l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$, Eintrittstemperaturdifferenz $\Delta T_E = 20$ K

von $x_1 = 0,08$ bzw. $\Delta T_E = 20$ K beim Gemisch mit $x_1 = 0,2$ gewonnenen wurden. Bilder 5.11 bis 5.16 zeigen exemplarisch die Ergebnisse der Untersuchungen an beiden Testgemischen bei einer Eintrittstemperaturdifferenz von $\Delta T_E = 13$ K. Wie in den oben vorgestellten Experimenten wurde auch die Kühlänge variiert. Der Massenstrom der Kühlflüssigkeit wurde bei $\dot{M}_{KF} = 103,6$ kg/h konstant gehalten.

Bild 5.11 bzw. 5.12 zeigt die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion des Massenstromes der Testflüssigkeit für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ bzw. $x_1 = 0,2$ bei der Kühlänge von $l_K = 0,25$ m. Wie bei der höheren Temperaturdifferenz steigen die Wärmedurchgangskoeffizienten bei der zweiphasigen Filmströmung im Vergleich zur einphasigen Strömung an. Beim Testgemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ bleiben sowohl die homogenen als auch die heterogenen Wärmedurchgangskoeffizienten mit den steigenden Massenströmen der Testflüssigkeit näherungsweise konstant. Bei der Testflüssigkeit mit der Konzentration von BSD von $x_1 = 0,2$ nehmen die Wärmedurchgangskoeffizienten mit der Zunahme des Massenstroms der Testflüssigkeit ab.

In Bildern 5.13 und 5.14 sind die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit für die Kühlänge von $l_K = 1,0$ m dargestellt. Für beide Testflüssigkeiten bleiben die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten bei der einphasigen und der zweiphasigen Filmströmung mit steigenden Massenströmen weitgehend konstant und verlaufen sehr nah aneinander, dabei liegen die homoge-

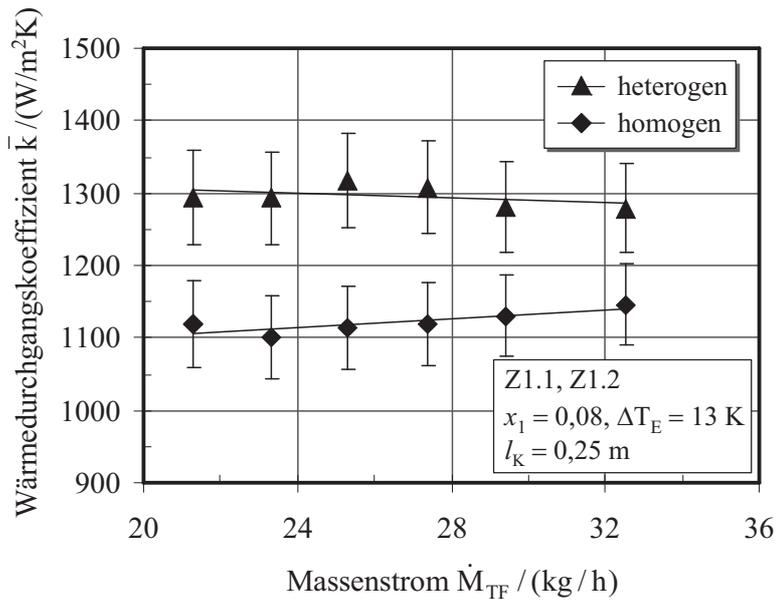


Bild 5.11: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.1 und Z1.2

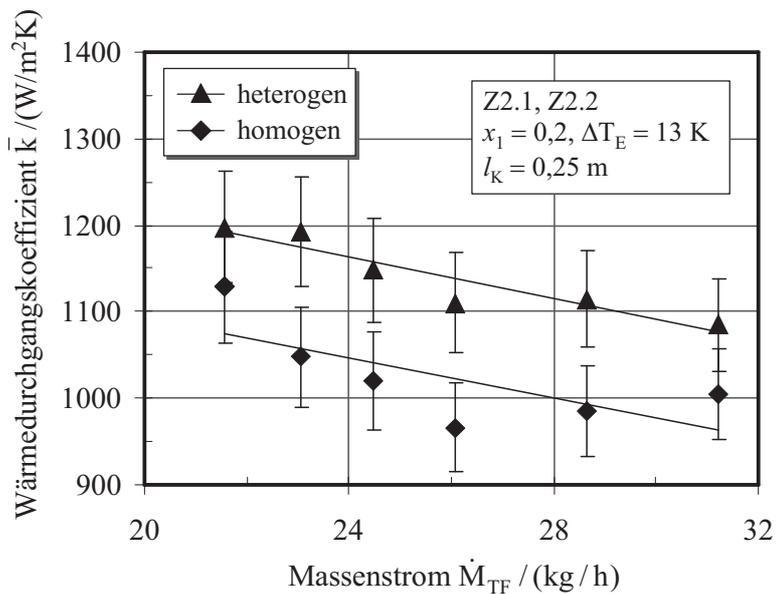


Bild 5.12: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z2.1 und Z2.2

nen Wärmedurchgangskoeffizienten oberhalb der heterogenen beim Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$. Beim Testgemisch mit der Zusammensetzung von

$x_1 = 0,2$ steigen die Wärmedurchgangskoeffizienten bei der zweiphasigen Strömung leicht an.

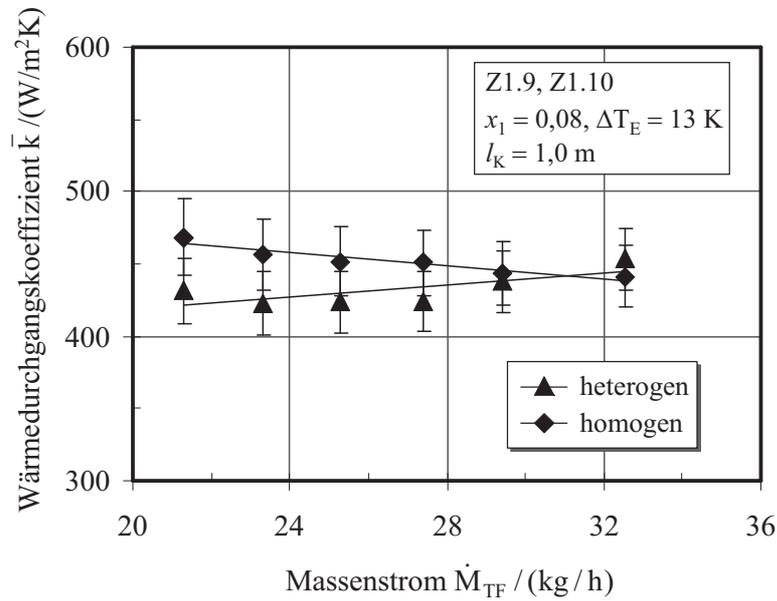


Bild 5.13: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z1.9 und Z1.10

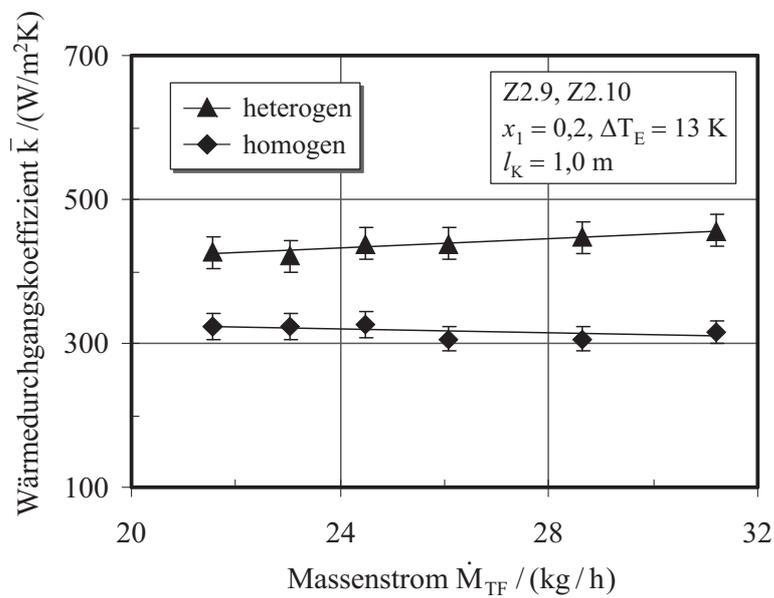


Bild 5.14: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion des Massenstroms der Testflüssigkeit \dot{M}_{TF} für die Versuchsreihen Z2.9 und Z2.10

In Bild 5.15 bzw. 5.16 sind die Relationen $K = \bar{k}_{het}/\bar{k}_{hom}$ als Funktion der Kühllänge l_K für die Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ bzw. $x_1 = 0,2$ und die Eintrittstemperaturdifferenz zwischen der Test- und der Kühlflüssigkeit von $\Delta T_E = 13$ K zusammengefasst. In Diagrammen sind die über die variierten Massenströme gemittelten K -Werte eingetragen.

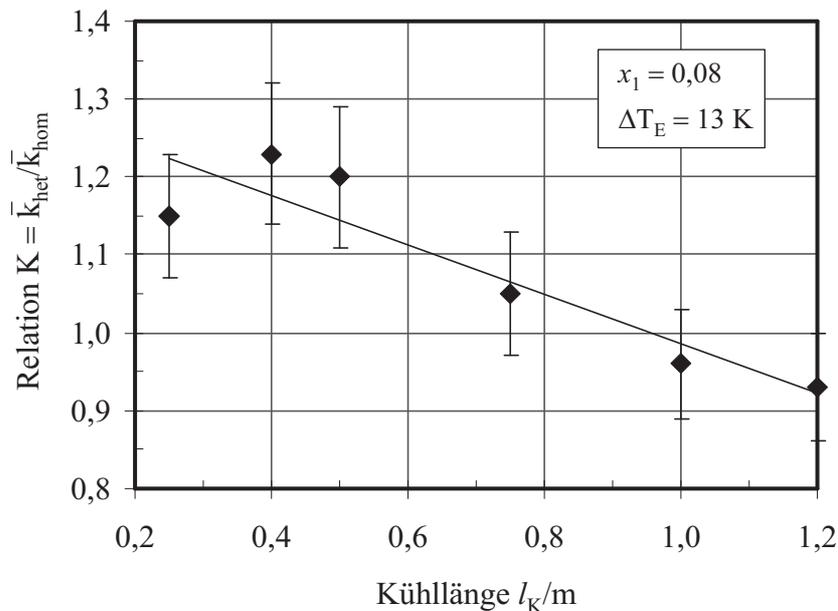


Bild 5.15: Relation $K = \bar{k}_{het}/\bar{k}_{hom}$ als Funktion der Kühllänge l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$, Eintrittstemperaturdifferenz $\Delta T_E = 13$ K

Für beide Testgemische ist der Verlauf der Relationen zwischen den homogenen und den heterogenen Wärmedurchgangskoeffizienten bei der treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T_E = 13$ K qualitativ identisch mit den Verläufen bei der Temperaturdifferenz von $\Delta T_E = 20$ K bzw. $\Delta T_E = 25$ K. Bei der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ steigen die K -Werte bis zur Länge des gekühlten Rohrabschnittes von ca. $l_K = 0,4$ m an, siehe Bild 5.15. Der Anstieg ist aber weniger ausgeprägt als der bei der höheren Temperaturdifferenz. Ab der Kühllänge von $l_K = 0,5$ m sinken die Relationen bis in den Bereich von $K < 1$ ab.

Bild 5.16 zeigt die Relationen K als Funktion der Kühllänge l_K für das Testgemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$. Der Verlauf der Relationen K nimmt, über den gesamten Bereich der Kühllängen gesehen, eine steigende Tendenz an.

In Bild 5.17 und 5.18 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, in denen die Eintrittstemperatur der Kühlflüssigkeit $T_{KF,E}$ bei unveränderten Bedingungen auf der Seite des Testflüssigkeitsfilms ($\dot{M}_{TF} = \text{konst.}$ und $T_{TF,E} = \text{konst.}$) variiert wurde. Jede Messreihe wurde mit einer Temperatur nah der Entmischungstemperatur der

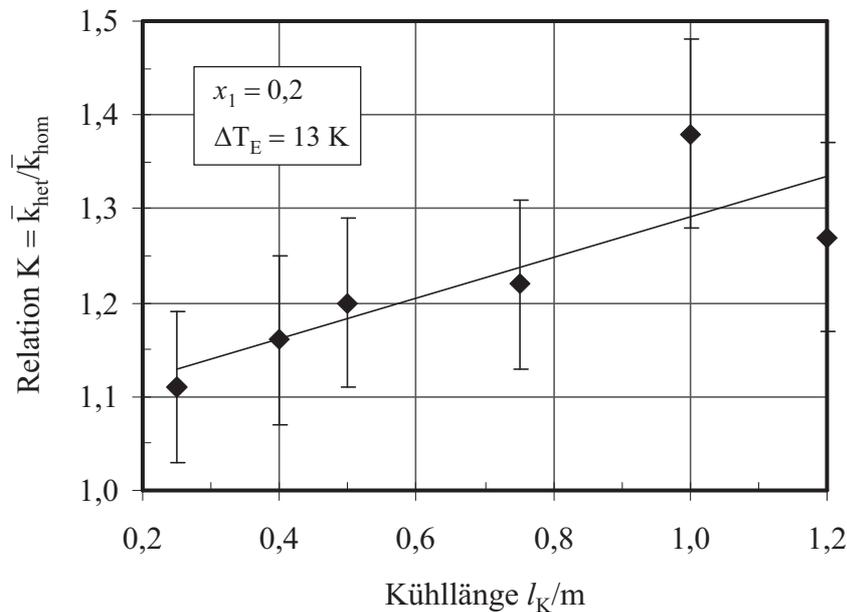


Bild 5.16: Relation $K = \bar{k}_{het}/\bar{k}_{hom}$ als Funktion der Kühlänge l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$, Eintrittstemperaturdifferenz $\Delta T_E = 13$ K

Testflüssigkeit T_S begonnen. Weiter in der Messreihe wurde die Temperatur der Kühlflüssigkeit in 3 K Schritten fallend variiert. Der Massenstrom der Kühlflüssigkeit wurde bei $\dot{M}_{KF} = 103,6$ kg/h konstant gehalten.

In Bild 5.17 sind die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion der Temperaturdifferenz am Eintritt in die Kühlstrecke ΔT_E für die Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ bei den Längen des gekühlten Rohrabschnittes von $l_K = 0,25, 0,5$ und $1,0$ m zusammengestellt. Die Messungen wurden beim Massenstrom der Testflüssigkeit von $\dot{M}_{TF} = 32,5$ kg/h und bei der Eintrittstemperatur der Testflüssigkeit von $T_{TF,E} = 60^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit am Anfang jeder Messreihe wurde etwas unterhalb der Entmischungstemperatur der Testflüssigkeit bei $T_{KF,E} = 48^\circ\text{C}$ gewählt. Bei allen Kühlängen nehmen die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten mit der steigenden Eintrittstemperaturdifferenz näherungsweise linear an. Besonders ausgeprägt ist der Anstieg bei der Kühlänge von $l_K = 0,25$ m.

Bild 5.18 fasst die mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten für die Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$ zusammen. Der Massenstrom der Testflüssigkeit betrug $\dot{M}_{TF} = 31,2$ kg/h, die Temperatur der Testflüssigkeit am Eintritt $T_{TF,E} = 63^\circ\text{C}$, die Anfangstemperatur der Kühlflüssigkeit $T_{KF,E} = 56^\circ\text{C}$. Wie dem Diagramm entnommen werden kann, verhalten sich die Wärmedurchgangskoeffizienten analog zu denen für die Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$.

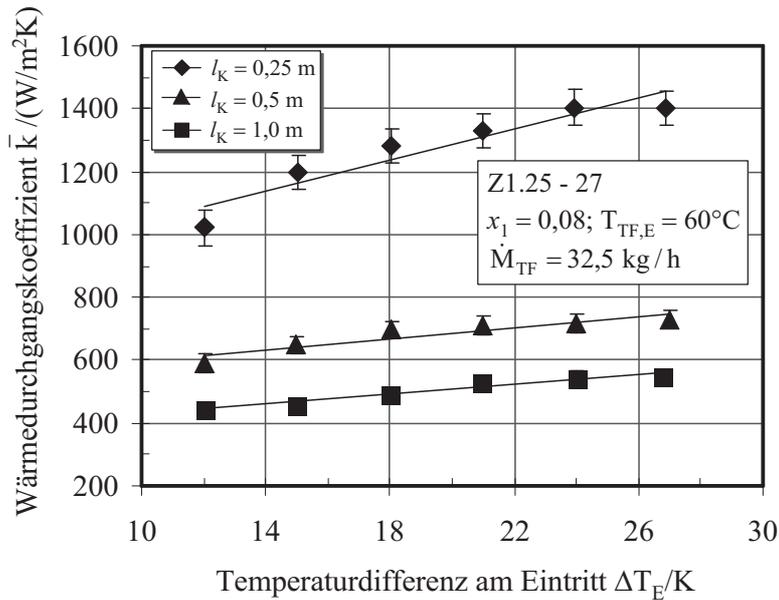


Bild 5.17: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion der Temperaturdifferenz am Eintritt in die Kühlstrecke ΔT_E für die Versuchsreihen Z1.25-Z1.27

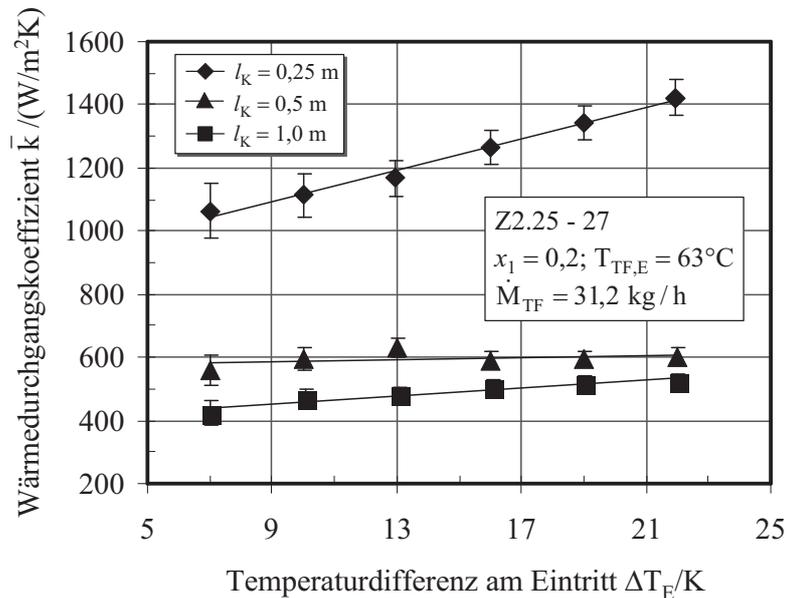


Bild 5.18: Mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} als Funktion der Temperaturdifferenz am Eintritt in die Kühlstrecke ΔT_E für die Versuchsreihen Z2.25-Z2.27

Die Variation des Massenstromes der Testflüssigkeit zeigte bei diesen Untersuchungen keinen Einfluss auf den Wärmedurchgang, daher wurde auf die graphische Darstellung der Ergebnisse bei unterschiedlichen Massenströmen auf dieser Stelle verzichtet.

5.3 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Wie den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Diagrammen entnommen werden kann, steigt der Wärmedurchgang im heterogenen Film im Vergleich zum homogenen grundsätzlich an. Im Weiteren sollen die physikalischen Gründe dieses Effektes diskutiert werden. Um qualitative Aussagen über den Einfluss der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung auf den Wärmeübergang treffen zu können, werden zunächst die in den Experimenten gewonnenen Ergebnisse in Form von Wärmeübergangskoeffizienten ausgedrückt.

Der mittlere Wärmedurchgangskoeffizient \bar{k} lässt sich in Form von nacheinander geschalteten Wärmeübergangswiderständen an den von den beiden Fluiden berieselten Oberflächen und dem Wandwiderstand darstellen

$$\frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{\bar{\alpha}_{TF}} + \frac{d_a \ln(d_a/d_i)}{2\lambda_W} + \frac{d_a}{\bar{\alpha}_{KF} d_i}, \quad (5.1)$$

wobei $\bar{\alpha}_{TF}$ bzw. $\bar{\alpha}_{KF}$ die mittleren Wärmeübergangskoeffizienten auf der Seite der Test- bzw. der Kühlflüssigkeit, $\lambda_W = 15 \text{ W/mK}$ die Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials und $d_a = 0,04 \text{ m}$ bzw. $d_i = 0,035 \text{ m}$ den Außen- bzw. Innendurchmesser des Zentralrohres bezeichnet. Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient des Testflüssigkeitsfilms sowohl bei der homogenen $\bar{\alpha}_{TF, hom}$ als auch bei der heterogenen Filmströmung $\bar{\alpha}_{TF, het}$ lässt sich danach nach der Beziehung

$$\bar{\alpha}_{TF} = \left(\frac{1}{\bar{k}} - \frac{d_a}{\bar{\alpha}_{KF} d_i} - \frac{d_a \ln(d_a/d_i)}{2\lambda_W} \right)^{-1} \quad (5.2)$$

bestimmen.

Der Wärmeübergang auf der Seite des Kühlfilms wird als bekannt vorausgesetzt. Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient $\bar{\alpha}_{KF}$ wird gemäß

$$\bar{\alpha}_{KF} = \frac{\overline{Nu}_{KF} \lambda_{KF}}{(\nu_{KF}^2/g)^{1/3}} \quad (5.3)$$

bestimmt, wobei \overline{Nu}_{KF} die mittlere Nusselt-Zahl, λ_{KF} die Wärmeleitfähigkeit und ν_{KF} die kinematische Viskosität der Kühlflüssigkeit bezeichnet.

Für die in Experimenten variierten Reynolds-Zahlen der Kühlflüssigkeit ($380 < Re_{KF} < 700$) werden die mittleren Nusselt-Zahlen \overline{Nu}_{KF} nach der aus Literatur bekannten Beziehung für die turbulente Strömung (Gleichung 3.11) berechnet

$$\overline{Nu}_{KF} = 0,0136 Re_{KF}^{0,4} Pr_{KF}^{0,344}. \quad (5.4)$$

Zur Bestimmung der Prandtl-Zahlen der Testflüssigkeit Pr_{KF} wurde ein Polynom 3. Grades eingesetzt,

$$Pr_{KF} = -0,00003 T_{KF,m}^3 + 0,00521 T_{KF,m}^2 - 0,3717 T_{KF,m} + 12,619, \quad (5.5)$$

das mittels der im VDI-Wärmeatlas [56] vorhandenen Prandtl-Zahlen von Wasser ermittelt wurde. Die Stoffdaten der Kühlflüssigkeit ($c_{p,KF}$, λ_{KF} , ν_{KF} , Pr_{KF}) werden bei der mittleren Temperatur der Kühlflüssigkeit $T_{KF,m} = (T_{KF,E} + T_{KF,A})/2$ bestimmt.

In Bildern 5.19 und 5.19 ist das Verhältnis α_{TF}^*

$$\alpha_{TF}^* = \frac{\bar{\alpha}_{TF, het}}{\bar{\alpha}_{TF, hom}} \quad (5.6)$$

zwischen den mittleren Wärmeübergangskoeffizienten im einphasigen und im zweiphasigen Film als Funktion der Länge des gekühlten Rohrabschnittes l_K für beide Testflüssigkeiten bei unterschiedlichen Eingangstemperaturdifferenzen ΔT_E dargestellt.

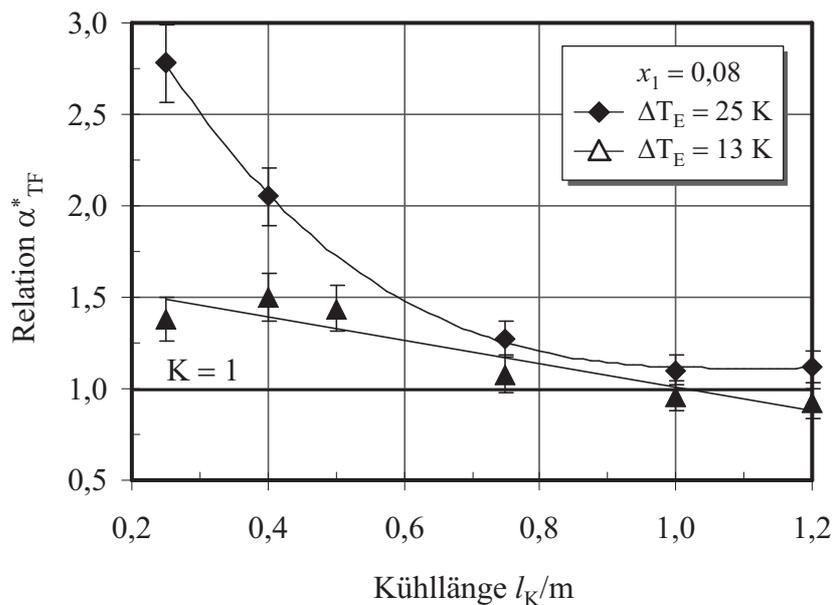


Bild 5.19: Relation $\alpha_{TF}^* = \bar{\alpha}_{TF, het}/\bar{\alpha}_{TF, hom}$ als Funktion der Länge des gekühlten Rohrabschnittes l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$

Bild 5.19 zeigt den Verlauf von α_{TF}^* für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ bei den Temperaturdifferenzen am Eintritt in die Kühlstrecke von $\Delta T_E = 25$ K bzw. 13 K. Wie man dem Diagramm entnehmen kann, steigt der Wärmeübergang im zweiphasigen Film im Vergleich zum einphasigen analog zum Wärmedurchgang an, wobei der bezogene Wärmeübergangskoeffizient α_{TF}^* besonders bei

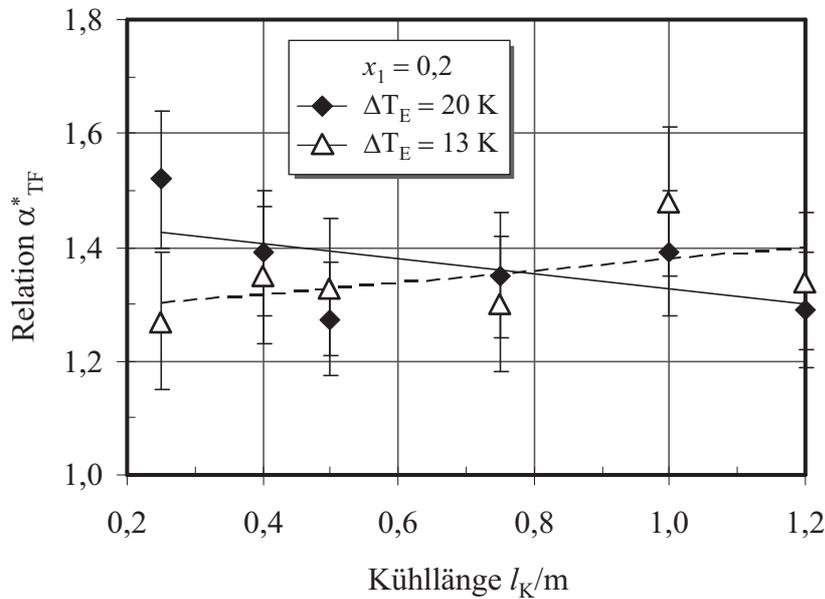


Bild 5.20: Relation $\alpha_{TF}^* = \bar{\alpha}_{TF, het} / \bar{\alpha}_{TF, hom}$ als Funktion der Länge des gekühlten Rohrabschnittes l_K für das Gemisch mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$

kleineren Kühllängen größere Werte annimmt als der bezogene Wärmedurchgangskoeffizient K . Bei der Länge des gekühlten Rohrabschnittes von $l_K = 0,25\text{ m}$ liegt das Verhältnis α_{TF}^* bei ca. 2,7 und nimmt mit der steigenden Kühllänge ab. Im Bereich der Kühllängen bis etwa 0,4 m ist der Anstieg des Wärmeübergangs im heterogenen Film bei der Eingangstemperaturdifferenz von 25 K höher als bei 13 K. Bei der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$ bewirkt die Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung ebenfalls eine Verbesserung des Wärmeübergangs, Bild 5.20. Die Wärmeübergangskoeffizienten beim zweiphasigen Film liegen im Mittel um den Faktor 1,35 höher als die bei der einphasigen Filmströmung. Im Unterschied zur Testflüssigkeit mit dem Molanteil von Bernsteinsäuredinitril von $x_1 = 0,08$ weichen die bezogenen Wärmeübergangskoeffizienten α_{TF}^* bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen im ganzen Bereich der gewählten Kühllängen nicht stark voneinander ab. Bei der Kühllänge von $l_K = 0,25\text{ m}$ jedoch weist das Verhältnis α_{TF}^* bei der treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T_E = 20\text{ K}$ einen höheren Wert als bei der Temperaturdifferenz von $\Delta T_E = 13\text{ K}$ auf.

Zur Deutung des Phänomens des steigenden Wärmetransportes im zweiphasigen Film im Vergleich zum einphasigen betrachtet man das Gleichgewichtsdiagramm der Testflüssigkeit. Im Kapitel 4.3.1 wurde das T, x_1 -Phasendiagramm des Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Gemisches vorgestellt. Um Aussagen über die massenanteilige Verteilung der beiden Phasen bei der Phasenumwandlung im binären Film machen zu können, werden aus den Molanteilen für den Bereich der Temperaturen von $20^\circ\text{C} < T <$

56,11°C die Massenanteile gemäß der Beziehung

$$\xi_1 = \frac{x_1 \tilde{M}_1}{x_1 \tilde{M}_1 + (1 - x_1) \tilde{M}_2} \quad (5.7)$$

berechnet, wobei \tilde{M}_1 die Molmasse des Bernsteinsäuredinitrils und \tilde{M}_2 die des Wassers bezeichnet.

Wird der binäre homogene Film mit der Zusammensetzung von $\xi_1 = 0,28$, was dem Molanteil von $x_1 = 0,08$ entspricht, und der Temperatur von $T_1 > T_S$ (Zustand A in Bild 5.21) rohrseitig gekühlt, so wird das binäre Gemisch nach Erreichen einer Übersättigung von $\Delta T = T_S - T_2$ (Zustand B) metastabil und eine Phasenumwandlung setzt im Film ein. Das metastabile Gemisch zerfällt in zwei gleichgewichtige Phasen mit der Zusammensetzung ξ_{11} bzw. ξ_{12} , Bild 5.21.

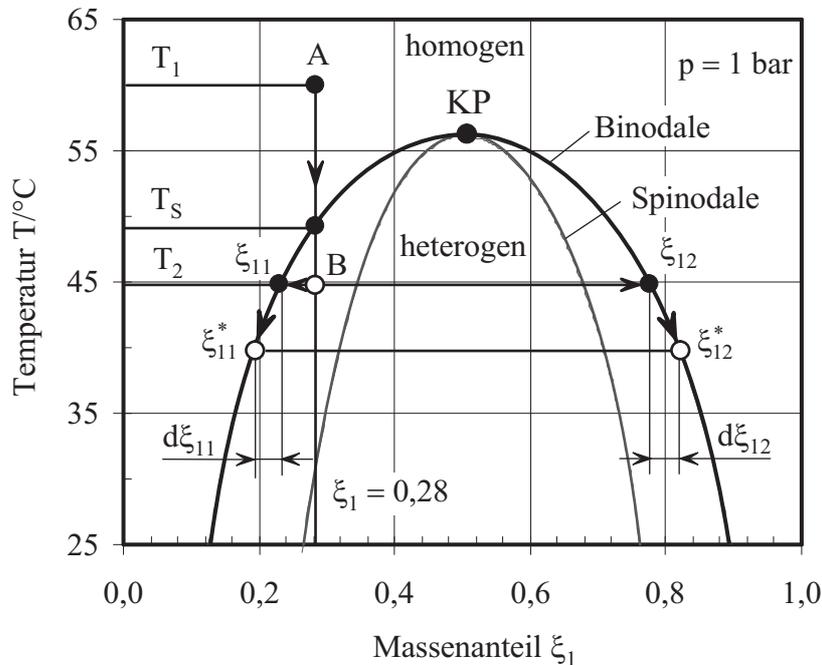


Bild 5.21: Zum Phasenzерfall im Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Gemisch; massenanteilige Zusammensetzung der homogenen Testflüssigkeit $\xi_1 = 0,28$ ($x_1 = 0,08$)

Bild 5.22 stellt den rohrseitig gekühlten Testflüssigkeitsfilm an der Außenoberfläche des Zentralrohres dar. Die Länge des gekühlten Rohrabchnittes l_K wird mittels des Verteilers für die Kühlflüssigkeit eingestellt. Die Fotoaufnahme¹ links in Bild 5.22 zeigt beispielhaft das während der Experimente beobachtete Muster des binären Filmes mit

¹ISE, J.: *Fotographische Untersuchung zum Phasenzерfall in thermisch belasteten binären Flüssigkeitsgemischen* (Studienarbeit), Universität Paderborn, 2001

einer Phasenumwandlung. Auf Grund des Aufbaus der Versuchsanlage, insonderheit des doppelwandigen Glasrohres, an dem sich das Kondensat bildete, waren die begleitenden Foto- oder Videoaufnahmen des Flüssigkeitsfilmes nicht möglich. Das Einsetzen des Phasenzufalles wurde im Experiment durch Trübung des Filmes charakterisiert, was in Bild 5.22 durch die rötliche Farbe dargestellt ist. Die Trübung seinerseits deutet auf das Auftreten der neuen Phase in Form von sehr kleinen Tropfen in der kontinuierlichen Mutterphase. Soweit durch visuelle Beobachtung festzustellen war, breiteten sich die Tropfen über die gesamte Filmdicke aus. Die Grenze der Phasenumwandlung im Film wurde an der Stelle der gekühlten Strecke beobachtet, die etwa 20 mm unterhalb der Position lag, an der die Kühlflüssigkeit auf die Innenoberfläche des Zentralrohres aufgegeben wurde. Die Oberfläche des Filmes blieb sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Strömung wellenfrei, was auf eine höhere Oberflächenspannung des Bernsteinsäuredinitrils im Vergleich zum Wasser zurückzuführen ist.

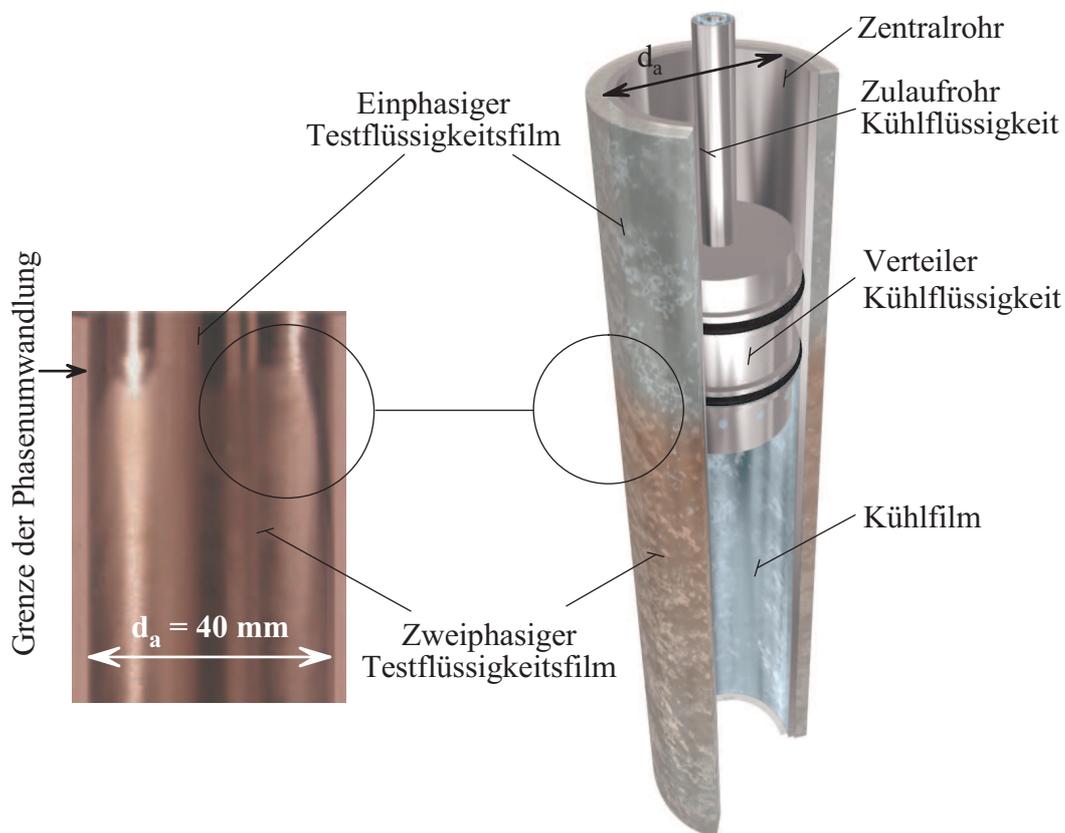


Bild 5.22: Binärer rohrseitig gekühlter Testflüssigkeitsfilm mit einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung; Fotoaufnahme links ISE [57].

Aus den Stoffbilanzen des zweiphasigen Films

$$\dot{M}_{11} = \frac{\xi_{12} - \xi_1}{\xi_{12} - \xi_{11}} \dot{M}_1 \quad \text{und} \quad \dot{M}_{12} = \frac{\xi_1 - \xi_{11}}{\xi_{12} - \xi_{11}} \dot{M}_1, \quad (5.8)$$

wo \dot{M}_{11} und \dot{M}_{12} die Massenströme der beiden Phasen und \dot{M}_1 den Stoffstrom der homogenen Testflüssigkeit bezeichnet, folgt, dass die Wasser-reiche Phase mit der Zusammensetzung von ξ_{11} massenanteilig stärker vertreten ist als die Bernsteinsäuredinitril-reiche Phase mit der Zusammensetzung von ξ_{12} . Dies lässt auf Grund der beinahe gleichen Dichten der beiden reinen Komponenten der Testflüssigkeit auch auf den größeren Volumenanteil der Wasser-reichen Phase schließen, was eine Verbesserung des Wärmeübergangs im zweiphasigen Fallfilm auf Grund der höheren Wärmeleitfähigkeit von Wasser zu Folge hat. Bei höheren treibenden Temperaturdifferenzen wird eine größere Unterkühlung erreicht, was eine schärfere Phasentrennung und damit auch einen höheren Anstieg des Wärmeübergangs bewirkt. Dieser Effekt ist besonders bei kleineren Kühlängen zu beobachten, Bild 5.19. Stromabwärts wird der heterogene Film weiter gekühlt, die neue BSD-reiche Phase vermehrt sich auf Kosten der Wasser-reichen Mutterphase. Die Zusammensetzungen der beiden Phasen rücken entlang der Binodalkurve immer weiter auseinander, Bild 5.21. Die relative Masse der BSD-reichen Phase nimmt mit der sinkenden Temperatur des zweiphasigen Filmes entsprechen der Relation

$$\frac{d\xi_{11}}{\xi_1 - \xi_{11}} > \frac{d\xi_{12}}{\xi_{12} - \xi_1} \quad (5.9)$$

zu. Dies könnte die Abnahme des Wärmeübergangs im Film mit der steigenden Lauflänge erklären. Längs des zweiphasigen Filmes wurde auch eine Änderung der Filmstruktur beobachtet. Die Intensität der Trübung im heterogenen Film nahm mit der zunehmenden Lauflänge ab (in Bild 5.22 durch das Abschwächen der rötlichen Farbe längs der Filmströmung dargestellt), was auf die Koagulation der kleinen Tropfen der BSD-reichen Phase zu größeren Tropfen und anschließend zu Strähnen schließen lässt. Dies könnte ebenfalls eine Verschlechterung des Wärmeübergangs bewirken. Die strähnenförmige Struktur des Filmes konnte mit bloßem Auge jedoch nicht erfasst werden.

Bei der Kühlung des homogenen Films mit der spezifischen Zusammensetzung von $\xi_1 = 0,53$ (was einer molaren Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$ entspricht) von einer Temperatur T_1 (Zustand A im Bild 5.23) auf eine Temperatur T_2 unterhalb der Sättigungstemperatur T_S wurde ebenso eine Zunahme des Wärmeübergangs im heterogenen Film im Vergleich zum homogenen beobachtet, Bild 5.20. Da diese Zusammensetzung der Testflüssigkeit der kritischen Zusammensetzung entspricht, ist bei einer raschen Abkühlung des Testflüssigkeitsfilmes eine Phasenumwandlung aus dem instabilen Gebiet anzunehmen. Der Anstieg des Wärmeübergangs ist jedoch niedriger als beim Film mit der Zusammensetzung von $\xi_1 = 0,28$. Mit der weiteren Kühlung des Filmes wurde in den Experimenten keine signifikante Änderung des bezogenen Wärmeübergangskoeffizienten α_{TF}^* mit der zunehmenden Länge des gekühlten Rohrabschnittes festgestellt, wie man dem Bild 5.20 entnehmen kann. Diese Beobachtung ist kompatibel mit der Vermutung, dass der Anstieg des Wärmeübergangs ursächlich auf die relativen Massen der beiden Phasen zurückzuführen ist: die relativen Massen- bzw. Volumenanteile der beiden Phasen bleiben bei der hier gewählten Anfangskonzentration des homogenen

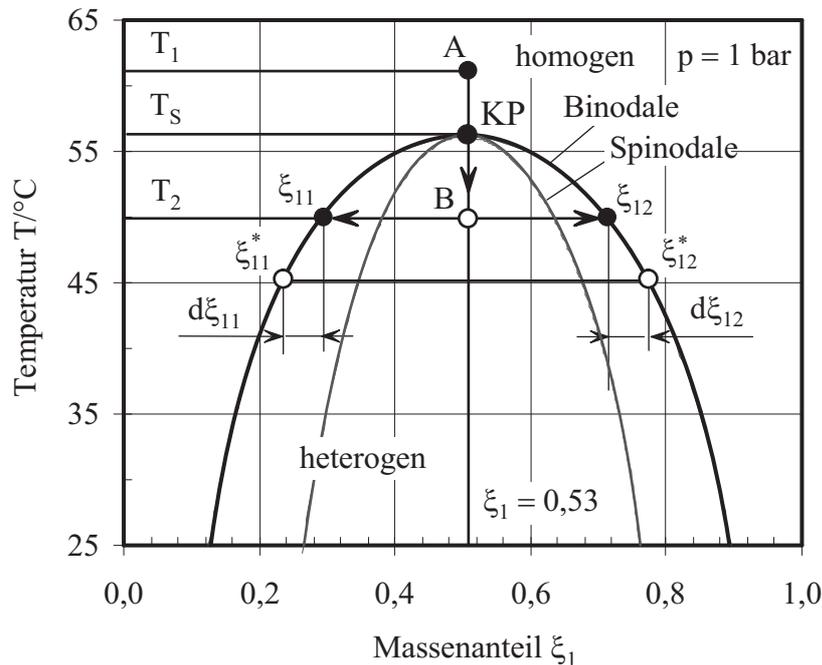


Bild 5.23: Zum Phasenzerrfall im Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Gemisch; massenanteilige Zusammensetzung der homogenen Testflüssigkeit $\xi_1 = 0,53$ ($x_1 = 0,2$)

Gemisches konstant:

$$\frac{d\xi_{11}}{\xi_1 - \xi_{11}} \approx \frac{d\xi_{12}}{\xi_{12} - \xi_1} \quad (5.10)$$

Für diese Testflüssigkeit wurde eine analoge Entwicklung der Filmstruktur wie in den Experimenten an der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $\xi_1 = 0,28$ beobachtet: deutliche Trübung beim Einsetzen des Phasenzerrfalls, die mit der zunehmenden Kühlänge immer stärker zurückgeht, Bild 5.22. Diese Änderung der Filmstruktur hat jedoch offensichtlich keinen Einfluss auf den Wärmeübergang im zweiphasigen Film.

Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente lassen erwarten, dass der Wärmeübergang bei der Phasenumwandlung in einem Gemisch mit der Zusammensetzung von $\xi_1 > \xi_{kr}$ noch weiter zurückgeht. Hierzu sind jedoch weitere Messungen notwendig. Ebenso müssen zur Quantifizierung der Einflussparameter auf den Wärmeübergang in zweiphasigen Flüssigkeitsfilmen Experimente auf andere Gemische erweitert werden, um etwaige gemischspezifische Abhängigkeiten vom Verlauf der Gleichgewichtskurve und von den Stoffdaten zu bestimmen.

Im Weiteren beschränken sich die oben getroffenen Aussagen auf laminare Filme. Die Turbulenz kann jedoch zum Vermischen der Phasen im Film führen, was lokale Konzentration- bzw. Temperaturschwankungen bewirken könnte.

6 Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Wärmeübergangs in binären flüssigen Fallfilmen mit einer Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung liegen derzeit keine Veröffentlichungen vor. Die für die einphasigen Filme vorhandenen Korrelationen können zur Beschreibung des Wärmeübergangs in zweiphasigen Fallfilmen nicht herangezogen werden, da sie weder das Strömungsverhalten von solchen Filmen noch die Effekte der Phasenumwandlung wie Entstehung der neuen Phasen und ihre Entwicklung längs der Filmströmung berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Wärmetransport in binären Flüssigkeitsfilmen unter Bedingungen der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung berichtet. In den Experimenten wurde ein binärer homogener Film am Umfang eines senkrechten, innengekühlten Rohres verteilt und anschließend einer Kühlung unterhalb der Entmischungstemperatur des Filmgemisches unterworfen. Nach Erreichen einer gewissen Übersättigung setzte im Film eine Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung ein, so dass sich stromabwärts eine zweiphasige Strömung im Film entwickelte. Die Messungen wurden sowohl an Fallfilmen ohne Phasenumwandlung als auch an zweiphasigen Filmen durchgeführt.

Als Testflüssigkeit wurden in den Experimenten zwei Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Gemische mit den Molkonzentrationen von $x_1 = 0,08$ und $x_1 = 0,2$ eingesetzt. Der Index 1 ist dabei der Komponente Bernsteinsäuredinitril zuzuordnen. Das Gemisch Bernsteinsäuredinitril/Wasser weist eine obere kritische Entmischungstemperatur auf. Bei einem Druck von $p = 1$ bar weist das Gemisch eine kritische Entmischungstemperatur von $T_{kr} = 56,11^\circ\text{C}$ und eine kritische Molkonzentration von $x_{1kr} = 0,1953$ auf, was einer kritischen Massenkonzentration von $\xi_{1kr} = 0,5189$ entspricht. Als Kühlflüssigkeit wurde Wasser verwendet.

In den Experimenten wurde unter Umgebungsdruck die treibende Temperaturdifferenz am Eintritt in die Kühlstrecke zwischen 13 K und 25 K, die Massenströme auf der Seite der Test- und der Kühlflüssigkeit sowie die Länge des gekühlten Rohrabschnittes von 0,25 m bis 1,2 m variiert. Die Zusammensetzung des binären Gemisches stellte dabei einen übergeordneten Parameter dar. Gemessen wurden die Temperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit am Eintritt und am Austritt aus der Kühlstrecke. Die Reynoldszahlen, die sich für die in Experimenten eingestellten Parameter ergaben, lagen für die Testflüssigkeit im Bereich von 70 bis 250 und für die Kühlflüssigkeit im Bereich von 380 bis 700.

Zur Darstellung des Wärmetransportes in einphasigen und zweiphasigen binären Filmen wurden die Wärmedurchgangskoeffizienten herangezogen. Um qualitative Aussagen über den Einfluss der Flüssig/Flüssig-Phasenumwandlung auf den Wärmeübergang

treffen zu können, wurden die in den Experimenten gewonnenen Ergebnisse unter der Annahme des bekannten Wärmeübergangs auf der Seite des Kühlfilms in Form von Wärmeübergangskoeffizienten ausgedrückt.

Bei der Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,08$ wurde ein Anstieg des Wärmeübergangs im zweiphasigen Film im Vergleich zum einphasigen maximal um den Faktor 2,7 festgestellt. Dies könnte mit dem Auftreten einer Wasser-reichen Phase erklärt werden, die massen- bzw. volumenanteilig stärker vertreten ist als die Bernsteinsäuredinitril-reiche Phase, was unmittelbar aus den Stoffbilanzen des zweiphasigen Testflüssigkeitsfilmes entnommen werden kann. Mit der steigenden Kühllänge wurde jedoch eine Abnahme des Wärmeübergangs bei der heterogenen Strömung im Vergleich zur homogenen festgestellt, was auf eine Zunahme der relativen Masse der Bernsteinsäuredinitril-reichen Phase mit der sinkenden Temperatur des zweiphasigen Filmes zurückgeführt werden könnte.

Beim Testflüssigkeitsfilm mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$ wurde ebenso eine Verbesserung des Wärmeübergangs im zweiphasigen Film im Vergleich zum einphasigen beobachtet. Die Wärmeübergangskoeffizienten bei der zweiphasigen Strömung lagen im Mittel um den Faktor 1,35 höher als die bei der einphasigen Filmströmung. Im Unterschied zur anderen Testflüssigkeit wurde hier jedoch keine signifikante Änderung des bezogenen Wärmeübergangskoeffizienten mit der zunehmenden Länge des gekühlten Rohrabchnittes festgestellt. Dies unterstützt die Vermutung, dass der Anstieg des Wärmeübergangs ursächlich auf die relativen Massen der beiden Phasen zurückzuführen ist.

Bei visuellen Beobachtungen wurde bei den beiden Testflüssigkeiten stromabwärts eine ähnliche Entwicklung der Filmstruktur beobachtet. Das Einsetzen der Phasenumwandlung wurde mit der Trübung des Filmes charakterisiert, was auf das Auftreten der neuen Phase in der kontinuierlichen Mutterphase in Form von sehr kleinen Tropfen deutete. Die Intensität der Trübung im Film nahm mit der zunehmenden Lauflänge ab. Dies lässt auf die Koagulation der kleinen Tropfen der Bernsteinsäuredinitril-reichen Phase zu größeren Tropfen und anschließend zu Strähnen schließen. Die für die Testflüssigkeit mit der Zusammensetzung von $x_1 = 0,2$ gewonnenen Ergebnisse zeigten jedoch keinen Einfluss dieser Strukturänderung auf den Wärmeübergang im zweiphasigen Film. Dies deutet auf eine Dominanz des Effektes von der massen- bzw. volumenanteiligen Verteilung der beiden Phasen auf die Bedingungen des Wärmetransportes im zweiphasigen Film.

Ausblickend müssen für die Quantifizierung der Einflussparameter auf den Wärmeübergang in heterogenen Flüssigkeitsfilmen Experimente auf andere Gemische erweitert werden, um etwaige gemischspezifische Abhängigkeiten vom Verlauf der Gleichgewichtskurve und von den Stoffdaten zu ermitteln.

Literaturverzeichnis

- [1] ULLMANN, A. ; LUDMER, Z. ; SHINNAR, R.: Phase transition extraction using solvent mixtures with critical point of miscibility. In: *AIChE Journal* 41 (1995), Nr. 3, S. 488–500
- [2] AUS DER WIESCHE, S.: *Kontinuumstheoretische Beschreibung von Phasenumwandlung (Habilitationsschrift)*. Universität Paderborn, 2005
- [3] GIBBS, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. In: *Transact. Connect. Acad. Arts Scienc.* 3 (1876), S. 108–248
- [4] AUS DER WIESCHE, S.: *Grundlagen der Phasenumwandlungen (Vorlesungsskript)*. Universität Paderborn, 2003
- [5] SKRIPOV, V.P. ; SKRIPOV, A.V.: Spinodalny raspad (Spinodalenzerfall, russ.). In: *Uspehi phisicheskikh nauk (Erfolge der Naturwissenschaften, russ.)* 128 (1979), Nr. 2, S. 193–231
- [6] VOLMER, M. ; WEBER, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. In: *Zeitschr. Phys. Chem.* 119 (1926), S. 277–301
- [7] CAHN, J.W. ; HILLIARD, J.E.: Free energie of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible Fluid. In: *Journ. Chem. Phys.* 31 (1959), Nr. 3, S. 688–699
- [8] LIENHARD, J.H. ; KARIMI, A.: Homogeneous nucleation and the spinodal line. In: *Journ. Heat Transfer* 103 (1981), S. 61–64
- [9] LIFSHITZ, I.M. ; SLYOSOV, V.V.: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: *Journ. Phys. Chem. Solids* 19 (1961), S. 35–50
- [10] PERROT, F. ; GUENOUN, P. ; BEYSENS, D.: Phase separation of binary fluids near a critical point under microgravity. In: *Physicochemical Hydrodynamics - Interfacial Phenomena (Ed.: Verlade, M.G.)*, Plenum Press, 1988, S. 811–831
- [11] BEYSENS, D. ; JAYALAKSHMI, Y.: Kinetics of phase separation under a concentration gradient. In: *Physica A* 213 (1995), S. 71–89

- [12] NUSSELT, W.: Der Wärmeaustausch am Berieselungskühler. In: *Zeitschrift des VDI* 67 (1923), Nr. 9, S. 206–210
- [13] NUSSELT, W.: Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. In: *Zeitschrift des VDI* 60 (1916), Nr. 27, S. 541–575
- [14] KAPITZA, P.L.: Wolnowoje tetschenie tonkich sloew shidkosti (Wellenströmung der dünnen Schichten einer viskosen Flüssigkeit, russ.). In: *J. exper. Theor. Physik* 18 (1948), Nr. 1, S. 3–18
- [15] FRIEDMAN, S.J. ; MILLER, C.O.: Liquid Films in the Viscous Flow Region. In: *Industr. Engineer. Chemistry* 33 (1941), Nr. 7, S. 885–891
- [16] KIRKBRIDE, C.G.: Heat transfer by condensing vapor on vertical tubes. In: *Transact. Am. Inst. Chem. Engrs.* 30 (1933), S. 170–186
- [17] PORTALSKI, S.: Eddy formation in film flow down a vertical plate. In: *I&EC Fundamentals* 3 (1964), Nr. 1, S. 49–53
- [18] BRAUER, H: Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen. In: *VDI – Forschungsheft* 457 22 (1956)
- [19] TAKAHAMA, H. ; KATO, S.: Longitudinal flow characteristics of vertically falling liquid films without concurrent gas flow. In: *Int. J. Multiphase Flow* 6 (1980), S. 203–215
- [20] MIYARA, A.: Numerical analysis on flow dynamics and heat transfer of falling liquid films with interfacial waves. In: *Heat and Mass Transfer* 35 (1999), S. 298–306
- [21] MIYARA, A.: Numerical simulation of wavy liquid film flowing down on a vertical wall and an inclined wall. In: *Int. J. Therm. Sci.* 39 (2000), S. 1015–1027
- [22] NAGASAKI, T. ; AKIYAMA, H. ; NAKAGAWA, H. ; ITO, Y.: Characteristics of flow and heat and mass transfer in a falling liquid film with three-dimensional interfacial waves. In: *Proceed. ASME Int. Mechan. Engineer. Congress & Exposition, New Orleans, Louisiana, 2002*, S. 171–178
- [23] PARK, C. D. ; NOSOKO, T.: Three-dimensional wave dynamics on a falling film and associated mass transfer. In: *AICHE Journal* 49 (2003), Nr. 11, S. 2715–2727
- [24] FUJITA, T. ; UEDA, T.: Heat transfer to falling liquid films and film breakdown - I: Subcooled liquid films. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 21 (1978), S. 97–108
- [25] MARANGONI, C.: Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. In: *Annalen der Physik und Chemie* 143 (1871), S. 337–354

-
- [26] FUJITA, T. ; UEDA, T.: Heat transfer to falling liquid films and film breakdown - II: Saturated liquid films with nucleate boiling. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 21 (1978), S. 109–118
- [27] COULON, H.: *Wärmeübergang und Stabilitätsverhältnisse bei Rieselfilmen*, Diss., 1971
- [28] SCHNABEL, G. ; SCHLÜNDER, E.U.: Wärmeübergang von senkrechten Wänden an nicht-siedende und siedende Rieselfilme. In: *Verfahrenstechnik* 14 (1980), Nr. 2, S. 79–83
- [29] WILKE, W: Wärmeübergang an Rieselfilme. In: *VDI – Forschungsheft 490* 28 (1962)
- [30] BAYS, G.S. ; MCADAMS, W.H.: Heat transfer coefficients in falling film heaters. In: *Industr. Engineer. Chemistry* 29 (1937), Nr. 11, S. 1240–1246
- [31] CHUN, K.R. ; , R.A.: Heat transfer to evaporating liquid films. In: *J. Heat Transfer* 93 (1971), S. 391–396
- [32] VDI-WÄRMEATLAS: *Wärmeübergang an senkrechten berieselten Flächen*. VDI-Verlag, Berlin, 2002, S. Md1–Md8
- [33] DAMMANN, J.: *Wärmeübergang und Stabilitätsverhältnisse bei Rieselfilmen aus wäßrigen Lösungen*, Diss., 1973
- [34] MAUN, A.H.: *Experimentelle Untersuchungen zum Wärmeübergang an verdampfenden Fallfilmen binärer Gemische*, Diss., 2004
- [35] MAUN, A.H. ; AURACHER, H.: Messung und Berechnung des lokalen und mittleren Wärmeübergangs an verdampfende Ethylenglykol/Wasser-Fallfilme. In: *Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein* 29 (2002), S. 95–109
- [36] HEIDRICH, H.E.: *Numerische Berechnungen des Wärme- und Stoffübergangs an welligen Fallfilmen binärer Gemische*, Diss., 2005
- [37] MÖNNING, Ch.: *Partielle Kondensation eines binären Dampfgemisches ineinander unlöslicher Flüssigkeiten bei erhöhten Drücken*, Diss., 2001
- [38] REIMANN, E.: *Experimentelle Untersuchungen zum Wärmeübergang und Beobachtung von Strömungsformen bei der Kondensation von Dampfgemischen nicht-mischbarer Flüssigkeiten*, Diss., 2001
- [39] PLATTEN, J.K. ; CHAVEPEYER, G.: Phase separation in nonequilibrium conditions. In: *Physics Letters A* 174 (1993), S. 325–328
- [40] PLATTEN, J.K. ; CHAVEPEYER, G.: Phase separation under a temperature gradient. In: *Physica A* 213 (1995), S. 110–117

- [41] PERTLER, M. ; HÄBERL, M. ; ROMMEL, W. ; BLASS, E.: Mass transfer across liquid - phase boundaries. In: *Chem. Engineer. Process.* 34 (1995), S. 269–277
- [42] CHOU, Y.C. ; GOLDBURG, W.I.: Angular distribution of light scattered from critically quenched liquid mixtures. In: *Physical Review A* 23, Nr. 2
- [43] ONUKI, A.: Spinodal decomposition and nucleation in the presence of flow. In: *Int. Journ. Thermophys.* 10 (1989), Nr. 2, S. 293–308
- [44] SØRENSEN, J.M. ; ARLT, W.: *Liquid liquid equilibrium data collection: Ternary systems.* DECHEMA, Chemistry Data Series, 1980
- [45] PRAUSNITZ, J.M. ; ANDERSON, T.F. ; GRENS, E.A.: *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.* Prentice-Hall, USA, 1980
- [46] SCHREINEMAKERS, F.A.H.: Gleichgewichte im System: Wasser, Aether und Bernsteinsäuredinitril. In: *Zeitschrift Physik. Chemie* 25 (1898), S. 543–567
- [47] SCHREINEMAKERS, F.A.H.: Gleichgewichte im System: Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril. In: *Zeitschrift Physik. Chemie* 23 (1897), S. 417–441
- [48] KNECHT, B.: *Untersuchungen an binären Mischungen mit Mischungslücke*, Diss., 1995
- [49] ASHTARI, K. ; ALIZADEH, N.: Liquid-liquid equilibria in binary mixtures of water with malonitrile, succinonitrile and glutaronitrile. In: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), S. 1752–1755
- [50] ATAIYAN, J. ; KREUSER, H. ; BELKOURA, L.: Study of the system succinonitrile – water in the vicinity of its upper critical point: Static light scattering experiments and measurements of liquid – liquid interfacial tension. In: *Zeitschrift Physik. Chemie* 177 (1992), S. 173–194
- [51] RENON, H. ; PRAUSNITZ, J.M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. In: *AIChE Journal* 14 (1968), Nr. 1, S. 135–144
- [52] RENON, H. ; PRAUSNITZ, J.M.: Estimation of parameters for the NRTL equation for excess Gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures. In: *Industr. Engineer. Chemistry Process Design and Develop.* 8 (1969), Nr. 3, S. 413–419
- [53] GUGGENHEIM, E.A.: The principle of corresponding states. In: *Journ. Chem. Physics* 13 (1945), Nr. 7, S. 253–261
- [54] DAUBERT, T.E. ; DANNER, R.P.: *Physical and thermophysical properties of pure chemicals.* Hemisphere Publ. Co., New York, 1997

- [55] DIN-VORNORM: *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheiten beim Messen. Deutsche Fassung ENV 13005:1999*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 1999
- [56] VDI-WÄRMEATLAS: *Stoffwerte von Wasser*. VDI-Verlag, Berlin, 2002, S. Db1–Db15
- [57] ISE, J.: *Fotographische Untersuchung zum Phasenzерfall in thermisch belasteten binären Flüssigkeitsgemischen (Studienarbeit)*. Universität Paderborn, 2001
- [58] DUKLER, A.E. ; BERGELIN, O.P.: Characteristics of flow in falling liquid films. In: *Chem. Engineer. Progress* 48 (1952), Nr. 11, S. 557–563
- [59] HEADY, R.B. ; CAHN, J.W.: Experimental test of classical nucleation theory in a liquid-liquid miscibility gap system. In: *Journ. Chem. Physics* 58 (1973), Nr. 3, S. 896–910
- [60] HUANG, J.S. ; GOLDBURG, W.I. ; BJERKAAS, A.W.: Study of phase separation in a critical binary liquid mixture: Spinodal decomposition. In: *Physical Review Letters* 32, Nr. 17
- [61] REID, R.C. ; PRAUSNITZ, J.M. ; SHERWOOD, T.K.: *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, USA, 1977

Anhang A

Messergebnisse

A.1 Untersuchungen an binären Fallfilmen

Tabelle A.1: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Fallfilmen bei $x_1 = 0,08$, $\Delta T_E = 13$ K und $\dot{M}_{KF} = 103,59$ kg/h

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
Z1.1	0,25	21,29	62,15	53,49	50,00	51,61
		23,34	62,26	53,82	50,00	51,67
		25,29	62,36	54,03	50,00	51,74
		27,40	62,52	54,29	50,01	51,82
		29,42	62,47	54,57	50,01	51,89
		32,53	62,75	54,80	50,01	51,98
Z1.2	0,25	21,29	57,60	48,54	45,00	46,84
		23,34	57,62	48,75	44,99	46,89
		25,29	57,70	48,92	45,01	46,98
		27,40	57,71	49,15	45,01	47,03
		29,42	57,89	49,37	45,00	47,06
		32,53	57,89	49,53	44,99	47,09
Z1.3	0,40	21,29	62,30	52,27	49,99	51,68
		23,34	62,44	52,63	49,99	51,78
		25,29	62,37	52,94	50,00	51,85
		27,40	62,49	53,10	50,00	51,95
		29,42	62,54	53,51	49,99	52,03

siehe nächste Seite

Anhang A Messergebnisse

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		32,53	62,73	53,69	50,00	52,16
Z1.4	0,40	21,29	57,63	47,57	44,99	46,98
		23,34	57,62	47,76	45,00	47,09
		25,29	57,69	47,99	44,99	47,19
		27,40	57,73	48,18	45,00	47,29
		29,42	57,80	48,53	45,01	47,39
		32,53	57,84	48,63	44,98	47,40
Z1.5	0,50	21,29	62,11	51,99	49,98	51,69
		23,34	62,23	52,22	49,99	51,79
		25,29	62,31	52,39	50,00	51,90
		27,40	62,42	52,59	50,00	52,01
		29,42	62,48	52,79	50,01	52,13
		32,53	62,68	52,97	50,02	52,30
Z1.6	0,50	21,29	57,52	47,21	45,01	47,02
		23,34	57,57	47,47	45,03	47,14
		25,29	57,57	47,64	45,04	47,25
		27,40	57,58	47,81	45,00	47,35
		29,42	57,74	48,04	45,00	47,43
		32,53	57,80	48,32	45,01	47,57
Z1.7	0,75	21,29	62,30	52,11	49,97	51,65
		23,34	62,49	52,32	49,99	51,77
		25,29	62,43	52,52	49,98	51,90
		27,40	62,53	52,76	50,00	52,01
		29,42	62,61	52,87	50,00	52,11
		32,53	62,67	53,03	50,01	52,24
Z1.8	0,75	21,29	57,64	47,46	44,99	46,88
		23,34	57,68	47,65	45,00	47,01
		25,29	57,70	47,88	45,00	47,13
		27,40	57,89	48,07	45,01	47,23
		29,42	57,71	48,20	44,98	47,32
		32,53	57,93	48,39	44,98	47,45
Z1.9	1,00	21,29	62,48	52,06	49,98	51,68
		23,34	62,59	52,28	49,99	51,78
		siehe nächste Seite				

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		25,29	62,53	52,50	49,99	51,87
		27,40	62,62	52,74	49,99	51,98
		29,42	62,70	52,99	49,99	52,07
		32,53	62,83	53,31	49,99	52,20
		21,29	57,62	47,63	45,00	46,89
		23,34	57,67	47,86	45,01	46,97
Z1.10	1,00	25,29	57,75	48,07	45,01	47,06
		27,40	57,90	48,24	45,00	47,13
		29,42	57,82	48,39	45,01	47,23
		32,53	57,83	48,38	45,00	47,27
		21,29	62,99	52,13	49,99	51,83
		23,34	62,98	52,28	50,00	51,92
Z1.11	1,20	25,29	62,97	52,46	49,99	52,00
		27,40	63,00	52,78	49,99	52,10
		29,42	62,99	53,06	49,99	52,18
		32,53	63,00	53,39	49,98	52,33
		21,29	57,99	47,74	44,99	47,02
		23,34	58,00	47,92	44,99	47,10
Z1.12	1,20	25,29	58,00	48,06	44,98	47,18
		27,40	58,01	48,31	44,99	47,27
		29,42	57,98	48,55	45,00	47,34
		32,53	58,00	48,72	45,00	47,44

Tabelle A.2: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Fallfilmen bei $x_1 = 0,08$, $\Delta T_E = 25$ K und $\dot{M}_{KF} = 103,59$ kg/h

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		21,29	74,98	58,13	49,98	53,21
		23,34	75,01	58,52	50,01	53,34
Z1.13	0,25	25,29	75,00	58,97	50,02	53,42
		siehe nächste Seite				

Anhang A Messergebnisse

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		27,40	74,99	58,98	50,04	53,53
		29,42	75,02	59,50	50,02	53,58
		32,53	75,03	59,84	50,02	53,70
Z1.14	0,25	21,29	59,98	41,74	34,97	39,09
		23,34	59,99	42,25	34,99	39,23
		25,29	59,97	42,72	34,95	39,24
		27,40	59,98	43,37	34,96	39,43
		29,42	60,02	43,99	35,01	39,53
		32,53	60,02	44,52	35,02	39,65
Z1.15	0,40	21,29	74,97	55,86	49,96	53,54
		23,34	75,03	56,34	49,98	53,68
		25,29	74,96	56,74	49,97	53,78
		27,40	74,97	57,10	50,00	53,97
		29,42	74,98	57,56	50,00	54,09
		32,53	75,04	57,86	50,01	54,28
Z1.16	0,40	21,29	59,98	40,45	35,00	39,24
		23,34	59,99	40,87	34,99	39,35
		25,29	59,97	41,20	35,00	39,45
		27,40	59,98	41,51	34,96	39,61
		29,42	60,02	41,98	34,99	39,78
		32,53	60,03	42,38	34,96	39,98
Z1.17	0,50	21,29	74,98	56,78	49,99	53,23
		23,34	74,96	57,59	50,01	53,57
		25,29	75,01	58,08	50,01	53,74
		27,40	75,00	58,33	50,00	53,92
		29,42	75,02	58,56	50,00	54,05
		32,53	75,07	58,78	50,01	54,15
Z1.18	0,50	21,29	60,99	41,07	35,97	40,33
		23,34	60,97	41,67	35,98	40,72
		25,29	61,01	42,03	35,98	40,90
		27,40	61,01	42,47	35,99	41,12
		29,42	61,09	43,20	36,07	41,63

siehe nächste Seite

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		32,53	61,04	43,03	36,07	41,46
Z1.19	0,75	21,29	74,99	56,01	49,97	53,40
		23,34	74,98	56,41	49,98	53,57
		25,29	75,04	56,81	49,99	53,75
		27,40	74,98	57,31	49,99	53,92
		29,42	74,98	57,51	49,99	54,07
		32,53	75,02	57,97	50,00	54,33
Z1.20	0,75	21,29	59,96	41,23	35,00	38,91
		23,34	60,00	41,60	35,00	39,08
		25,29	59,99	41,96	35,00	39,24
		27,40	60,01	42,36	35,01	39,44
		29,42	60,00	42,75	35,02	39,57
		32,53	60,02	43,26	35,01	39,77
Z1.21	1,00	21,29	75,01	54,73	49,99	53,56
		23,34	75,04	55,10	49,99	53,75
		25,29	75,02	55,48	50,03	53,95
		27,40	74,95	55,86	50,00	54,12
		29,42	74,98	56,22	50,01	54,31
		32,53	75,03	56,53	50,01	54,56
Z1.22	1,00	21,29	59,99	40,49	35,00	39,01
		23,34	59,97	40,80	34,97	39,14
		25,29	59,98	41,19	34,98	39,37
		27,40	59,97	41,61	34,96	39,55
		29,42	60,04	41,97	34,96	39,74
		32,53	60,04	42,44	34,96	39,94
Z1.23	1,20	21,29	74,97	54,48	49,95	53,47
		23,34	75,00	54,79	49,97	53,69
		25,29	75,01	55,21	49,98	53,89
		27,40	74,97	55,53	49,99	54,08
		29,42	75,00	55,86	49,99	54,28
		32,53	75,01	56,23	49,99	54,59
Z1.24	1,20	21,29	59,99	40,21	34,99	39,02
		23,34	59,98	40,62	35,01	39,24
			siehe nächste Seite			

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		25,29	59,96	40,94	35,00	39,43
		27,40	59,97	41,39	35,02	39,64
		29,42	60,00	41,73	35,01	39,82
		32,53	60,03	42,31	35,03	40,10

Tabelle A.3: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Fallfilmen bei $x_1 = 0,2$, $\Delta T_E = 13$ K und $\dot{M}_{KF} = 103,59$ kg/h

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
Z2.1	0,25	21,56	71,01	60,67	58,01	59,47
		23,05	70,99	61,13	57,96	59,47
		24,47	70,96	61,42	57,97	59,51
		26,07	71,00	62,03	57,97	59,57
		28,65	71,00	62,12	57,98	59,62
		31,22	71,03	62,28	57,98	59,68
Z2.2	0,25	21,56	62,99	53,01	49,98	51,61
		23,05	62,99	53,25	49,98	51,67
		24,47	62,96	53,65	49,98	51,72
		26,07	62,97	53,94	49,99	51,75
		28,65	62,99	54,24	50,00	51,83
		31,22	63,04	54,54	49,99	51,85
Z2.3	0,40	21,56	70,98	59,91	58,00	59,57
		23,05	70,95	60,14	58,00	59,68
		24,47	70,99	60,47	58,02	59,78
		26,07	71,02	61,08	58,00	59,83
		28,65	70,97	61,12	58,01	59,90
		31,22	71,02	61,28	58,01	60,01
Z2.4	0,40	21,56	63,02	52,22	49,99	51,81
		23,05	63,02	52,44	49,97	51,89
		24,47	63,00	52,65	49,96	51,97
		siehe nächste Seite				

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		26,07	63,01	52,75	50,03	52,04
		28,65	62,99	53,15	50,03	52,19
		31,22	63,03	53,40	50,02	52,21
Z2.5	0,50	21,56	70,99	59,93	58,01	59,48
		23,05	70,99	60,18	58,01	59,57
		24,47	71,03	60,35	58,02	59,62
		26,07	71,04	60,98	57,96	59,67
		28,65	71,01	61,08	57,97	59,75
		31,22	71,00	61,30	58,00	59,87
Z2.6	0,50	21,56	63,00	52,13	50,02	51,75
		23,05	63,04	52,49	50,00	51,85
		24,47	63,01	52,64	50,00	51,93
		26,07	63,04	52,98	50,02	51,98
		28,65	62,96	53,32	49,98	52,05
		31,22	62,99	53,53	49,99	52,12
Z2.7	0,75	21,56	71,01	59,95	58,03	59,34
		23,05	71,00	60,29	58,03	59,41
		24,47	71,01	60,70	58,02	59,49
		26,07	71,02	60,82	58,00	59,60
		28,65	70,98	61,10	58,00	59,64
		31,22	71,05	61,25	57,99	59,74
Z2.8	0,75	21,56	62,98	52,15	50,02	51,65
		23,05	63,05	52,51	50,01	51,73
		24,47	63,03	52,93	49,95	51,80
		26,07	62,99	53,14	50,04	51,87
		28,65	63,02	53,49	50,02	51,98
		31,22	63,05	53,68	49,99	52,05
Z2.9	1,00	21,56	71,03	60,17	58,00	59,44
		23,05	71,05	60,43	58,00	59,53
		24,47	71,02	60,66	57,99	59,61
		26,07	70,99	60,91	58,03	59,64
		28,65	70,97	61,09	58,03	59,69

siehe nächste Seite

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		31,22	71,03	61,34	58,01	59,79
Z2.10	1,00	21,56	62,96	52,41	49,98	51,79
		23,05	62,99	52,69	49,98	51,90
		24,47	62,99	52,85	50,01	52,03
		26,07	63,00	52,98	50,02	52,09
		28,65	62,97	53,10	50,00	52,15
		31,22	63,02	53,26	50,03	52,26
Z2.11	1,20	21,56	70,98	59,90	58,01	59,49
		23,05	70,98	60,10	58,01	59,59
		24,47	70,99	60,30	58,00	59,66
		26,07	71,00	60,51	58,02	59,71
		28,65	70,96	60,65	58,02	59,78
		31,22	71,02	60,89	58,01	59,90
Z2.12	1,20	21,56	63,00	52,08	49,98	51,77
		23,05	63,00	52,33	49,98	51,89
		24,47	63,01	52,54	50,02	51,99
		26,07	63,05	52,62	49,99	52,01
		28,65	62,99	52,81	49,99	52,11
		31,22	63,97	53,36	50,01	52,47

Tabelle A.4: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Fallfilmen bei $x_1 = 0,2$, $\Delta T_E = 20$ K und $\dot{M}_{KF} = 103,59$ kg/h

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
Z2.13	0,25	21,56	77,99	62,77	57,96	60,38
		23,05	77,98	63,31	57,97	60,49
		24,47	78,01	63,78	57,96	60,59
		26,07	78,01	64,34	58,00	60,62
		28,65	78,02	64,28	58,02	60,70
		31,22	78,01	64,77	57,99	60,74

siehe nächste Seite

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
Z2.14	0,25	21,56	63,01	47,99	42,99	45,76
		23,05	63,00	48,57	42,98	45,83
		24,47	62,98	49,02	43,00	45,97
		26,07	63,01	49,30	42,98	46,04
		28,65	62,98	49,75	42,96	46,12
		31,22	62,99	50,19	43,01	46,17
Z2.15	0,40	21,56	77,99	63,28	58,00	60,05
		23,05	78,00	63,75	57,98	60,13
		24,47	78,00	64,16	57,98	60,25
		26,07	78,00	64,49	58,00	60,35
		28,65	78,00	64,59	57,98	60,40
		31,22	78,03	65,23	57,98	60,45
Z2.16	0,40	21,56	63,02	48,10	42,96	45,45
		23,05	62,98	48,86	43,01	45,56
		24,47	63,00	49,21	42,99	45,67
		26,07	62,99	49,40	42,99	45,73
		28,65	62,97	49,77	42,99	45,84
		31,22	63,02	50,10	43,01	45,93
Z2.17	0,50	21,56	78,00	62,67	58,01	60,19
		24,47	77,95	63,45	58,01	60,41
		26,07	77,96	64,02	58,00	60,43
		28,65	77,99	63,97	57,99	60,51
		31,22	78,04	64,26	57,98	60,48
Z2.18	0,50	21,56	63,02	47,90	43,02	45,50
		23,05	63,02	48,40	43,01	45,62
		24,47	63,01	48,65	43,02	45,75
		26,07	63,03	49,02	43,02	45,79
		28,65	63,03	49,29	43,01	45,89
		31,22	63,03	49,32	43,00	45,97
Z2.19	0,75	21,56	78,00	62,15	58,00	60,32
		23,05	77,99	62,52	58,03	60,50
		24,47	77,97	62,96	58,01	60,62
		26,07	77,99	63,47	58,03	60,69

siehe nächste Seite

Anhang A Messergebnisse

Versuchsreihe	l_K m	\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
		28,65	78,01	63,52	58,03	60,81
		31,22	77,99	63,79	58,00	60,86
Z2.20	0,75	21,56	63,00	47,46	43,03	45,83
		23,05	62,98	47,79	43,02	45,96
		24,47	63,00	48,02	43,02	46,09
		26,07	63,01	48,26	43,03	46,16
		28,65	62,98	48,41	43,02	46,22
		31,22	63,05	48,60	43,00	46,20
Z2.21	1,00	21,56	77,99	61,68	57,97	60,31
		23,05	77,98	62,02	57,99	60,47
		24,47	77,97	62,39	58,00	60,59
		26,07	77,99	62,78	58,04	60,71
		28,65	77,98	63,10	58,03	60,79
		31,22	78,06	63,34	58,02	60,92
Z2.22	1,00	21,56	63,00	47,14	43,01	45,93
		23,05	62,97	47,51	43,01	46,08
		24,47	63,00	47,83	42,99	46,21
		26,07	63,06	48,06	43,00	46,32
		28,65	62,97	48,35	43,00	46,42
		31,22	63,06	48,56	42,99	46,52
Z2.23	1,20	21,56	78,00	61,32	58,01	60,39
		23,05	77,97	61,56	58,00	60,51
		24,47	77,98	61,90	57,99	60,62
		26,07	78,01	62,22	58,00	60,74
		28,65	77,99	62,41	57,98	60,79
		31,22	78,00	62,74	58,00	60,96
Z2.24	1,20	21,56	63,00	46,91	43,02	45,89
		23,05	62,99	47,25	43,02	46,07
		24,47	62,99	47,47	43,05	46,23
		26,07	62,98	47,67	42,96	46,26
		28,65	62,98	47,95	42,98	46,44
		31,22	63,01	48,30	43,04	46,67

Tabelle A.5: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Fallfilmen bei $x_1 = 0,08$, $T_{TF,E} = 60^\circ\text{C}$, $\dot{M}_{TF} = 32,53 \text{ kg/h}$ und $\dot{M}_{KF} = 103,59 \text{ kg/h}$

Versuchsreihe	l_K m	ΔT_E K	$T_{TF,E}$ $^\circ\text{C}$	$T_{TF,A}$ $^\circ\text{C}$	$T_{KF,E}$ $^\circ\text{C}$	$T_{KF,A}$ $^\circ\text{C}$
Z1.25	0,25	12	60,02	51,99	48,01	49,60
		15	60,03	50,49	44,99	47,36
		18	59,99	48,35	41,97	44,92
		21	59,98	46,50	39,00	42,55
		24	59,98	45,16	36,03	40,39
		27	59,97	43,32	33,11	37,99
Z1.26	0,50	12	60,01	52,01	47,98	49,77
		15	59,99	50,30	45,00	47,47
		18	60,00	48,24	41,99	45,09
		21	60,00	46,31	39,00	42,68
		24	59,99	44,32	35,98	40,20
		27	59,98	42,51	32,97	37,83
Z1.27	1,00	12	60,00	51,10	47,99	50,07
		15	59,95	49,15	45,00	47,74
		18	59,98	47,02	42,00	45,46
		21	59,94	44,87	39,00	43,21
		24	60,01	42,66	36,00	40,86
		27	59,97	40,95	33,21	38,79

Tabelle A.6: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an binären Bernsteinsäuredinitril/Wasser-Fallfilmen bei $x_1 = 0,2$, $T_{TF,E} = 63^\circ\text{C}$, $\dot{M}_{TF} = 31,22 \text{ kg/h}$ und $\dot{M}_{KF} = 103,59 \text{ kg/h}$

Versuchsreihe	l_K m	ΔT_E K	$T_{TF,E}$ $^\circ\text{C}$	$T_{TF,A}$ $^\circ\text{C}$	$T_{KF,E}$ $^\circ\text{C}$	$T_{KF,A}$ $^\circ\text{C}$
Z2.25	0,25	7	63,00	57,77	55,99	56,83
		10	63,01	55,96	53,00	54,34
		13	62,99	54,27	50,01	51,91
		16	62,99	52,40	46,96	49,50
		19	62,98	50,65	43,99	47,19
		22	62,98	48,74	41,01	44,88
Z2.26	0,50	7	63,04	57,61	56,00	56,83
		10	62,99	55,44	52,99	54,27
		13	63,00	53,63	49,97	51,84
		16	63,00	51,97	46,99	49,29
		19	63,00	50,26	44,00	46,83
		22	62,99	48,43	41,01	44,36
Z2.27	0,75	7	63,03	57,11	55,99	56,74
		10	63,03	55,17	52,96	54,33
		13	63,03	53,34	49,98	51,95
		16	63,02	51,26	46,98	49,53
		19	63,04	49,37	44,03	47,19
		22	63,01	47,31	41,00	44,73

A.2 Versuche an gekühlten Wasserfilmen

Tabelle A.7: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen bei $T_{TF,E} = 60^\circ\text{C}$, $T_{KF,E} = 35^\circ\text{C}$, $\dot{M}_{KF} = 85,51 \text{ kg/h}$ und $l_K = 0,2 \text{ m}$

\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
Messreihe 1				
14,08	56,51	39,17	34,97	37,87
15,16	56,72	39,59	34,98	38,12
16,03	56,71	40,09	35,01	38,37
18,38	56,79	40,57	35,01	38,56
20,36	56,98	41,15	35,00	38,78
21,84	57,10	41,69	35,00	38,95
24,10	57,29	42,39	35,00	39,17
25,52	57,34	42,69	35,01	39,32
26,89	57,46	43,27	35,00	39,51
29,44	57,58	43,78	35,02	39,64
31,47	57,63	44,40	35,02	39,85
33,70	57,73	44,86	35,03	40,10
Messreihe 2				
14,08	56,64	39,27	35,04	37,92
15,16	56,83	39,70	35,04	38,15
16,03	56,78	40,27	35,04	38,38
18,38	56,90	40,65	35,05	38,56
20,36	57,01	41,27	35,05	38,79
21,84	57,17	41,77	35,07	38,96
24,10	57,35	42,33	35,05	39,15
25,52	57,46	42,92	35,06	39,27
26,89	57,50	43,28	35,04	39,41
29,44	57,58	43,82	35,05	39,55
31,47	57,65	44,21	35,02	39,70
33,70	57,72	44,91	35,02	39,87

Tabelle A.8: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen bei $T_{TF,E} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{KF,E} = 35^{\circ}\text{C}$, $\dot{M}_{KF} = 85,51 \text{ kg/h}$ und $l_K = 0,3 \text{ m}$

\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{TF,A}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,A}$ $^{\circ}\text{C}$
Messreihe 1				
14,08	56,29	38,72	35,08	38,22
16,03	56,68	39,41	35,09	38,74
20,36	56,81	40,32	35,13	39,24
24,10	57,02	41,27	35,09	39,70
25,52	57,20	41,66	35,14	39,90
26,89	57,39	42,05	34,94	40,07
29,44	57,37	42,47	35,07	40,33
31,47	57,48	42,83	35,09	40,57
33,70	57,56	43,62	35,14	40,71
Messreihe 2				
14,08	56,23	38,59	35,07	38,14
16,03	56,65	39,32	35,06	38,69
20,36	56,82	40,26	35,02	39,19
24,10	56,97	41,18	35,11	39,66
25,52	57,21	41,63	35,16	39,87
26,89	57,27	42,01	35,11	40,07
29,44	57,35	42,40	35,12	40,25
31,47	57,39	42,85	35,15	40,50
33,70	57,47	43,57	35,04	40,66

Tabelle A.9: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen bei $T_{TF,E} = 60^\circ\text{C}$, $T_{KF,E} = 35^\circ\text{C}$, $\dot{M}_{KF} = 85,51 \text{ kg/h}$ und $l_K = 0,4 \text{ m}$

\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ °C	$T_{TF,A}$ °C	$T_{KF,E}$ °C	$T_{KF,A}$ °C
Messreihe 1				
14,08	56,29	38,42	35,12	38,12
15,16	56,56	38,74	35,12	38,39
16,03	56,49	39,10	35,13	38,67
18,38	56,75	39,55	35,13	38,97
20,36	56,85	40,03	35,15	39,19
21,84	56,96	40,48	35,18	39,46
24,10	57,12	40,95	35,16	39,62
25,52	57,23	41,35	35,09	40,12
26,89	57,41	41,76	35,18	40,04
29,44	57,45	42,01	35,20	40,26
31,47	57,55	42,51	35,20	40,52
33,70	57,66	43,09	35,17	40,82
Messreihe 2				
14,08	56,37	38,57	35,03	38,26
15,16	56,59	38,88	35,09	38,55
16,03	56,55	39,29	35,16	38,85
18,38	56,79	39,69	35,17	39,12
20,36	56,89	40,19	35,14	39,39
21,84	57,01	40,64	35,17	39,65
24,10	57,16	41,12	35,07	39,88
25,52	57,34	41,51	35,14	40,05
26,89	57,42	41,80	35,14	40,39
29,44	57,49	42,27	35,13	40,56
31,47	57,51	42,84	35,23	40,88
33,70	57,65	43,35	35,22	41,18

Tabelle A.10: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen bei $T_{TF,E} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{KF,E} = 35^{\circ}\text{C}$, $\dot{M}_{KF} = 85,51 \text{ kg/h}$ und $l_K = 0,5 \text{ m}$

\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{TF,A}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,A}$ $^{\circ}\text{C}$
Messreihe 1				
14,08	56,34	38,31	35,01	38,10
15,16	56,52	38,60	35,03	38,40
16,03	56,60	38,81	34,91	38,55
18,38	56,74	39,17	34,94	38,86
20,36	56,91	39,54	35,06	39,16
21,84	57,03	40,18	35,00	39,47
24,10	57,14	40,52	35,00	39,63
25,52	57,34	40,89	35,04	39,93
26,89	57,45	41,25	35,04	40,12
29,44	57,46	41,64	35,05	40,39
31,47	57,56	41,98	35,04	40,57
33,70	57,55	42,41	35,03	40,88
Messreihe 2				
14,08	56,35	38,08	35,02	38,02
15,16	56,67	38,39	34,87	38,22
16,03	56,64	38,86	35,01	38,61
18,38	56,81	39,25	35,01	38,87
20,36	56,89	39,70	35,00	39,16
21,84	57,00	40,08	35,01	39,44
24,10	57,21	40,55	35,04	39,69
25,52	57,31	40,91	35,04	39,86
26,89	57,39	41,25	35,05	40,13
29,44	57,49	41,64	35,02	40,34
31,47	57,60	41,96	35,04	40,65
33,70	57,68	42,64	35,04	40,92

Tabelle A.11: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen bei
 $T_{TF,E} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{KF,E} = 35^{\circ}\text{C}$, $\dot{M}_{KF} = 85,51 \text{ kg/h}$ und $l_K = 0,75 \text{ m}$

\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{TF,A}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,A}$ $^{\circ}\text{C}$
14,08	56,48	39,40	35,02	37,80
15,16	56,61	39,78	35,04	38,04
16,03	56,76	40,15	34,99	38,25
18,38	56,99	40,52	35,00	38,52
20,36	57,10	40,89	35,00	38,74
21,84	57,18	41,08	35,02	39,02
24,10	57,26	41,82	35,02	39,24
25,52	57,31	42,14	35,02	39,47
26,89	57,36	42,57	35,02	39,67
29,44	57,45	42,96	35,04	39,85
31,47	57,48	43,36	35,06	40,03
33,70	57,58	43,89	35,04	40,22

Tabelle A.12: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Wasserfilmen bei $T_{TF,E} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{KF,E} = 35^{\circ}\text{C}$, $\dot{M}_{KF} = 85,51 \text{ kg/h}$ und $l_K = 1,0 \text{ m}$

\dot{M}_{TF} kg/h	$T_{TF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{TF,A}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,E}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{KF,A}$ $^{\circ}\text{C}$
14,08	56,54	38,48	35,01	37,92
15,16	56,68	38,84	35,02	38,18
16,03	56,72	39,22	34,97	38,44
18,38	56,85	39,69	34,99	38,70
20,36	56,97	40,16	35,01	38,96
21,84	57,09	40,56	35,02	39,21
24,10	57,21	40,96	35,03	39,39
25,52	57,48	41,32	35,04	39,59
26,89	57,56	41,69	35,01	39,80
29,44	57,59	42,05	34,98	39,93
31,47	57,71	42,56	35,04	40,25
33,70	57,79	43,06	35,05	40,56

Anhang B

Ermittlung der Messunsicherheiten

Die Ermittlung der Messunsicherheiten erfolgte nach der Deutschen Vornorm DIN ENV 13005 [55]. Die Unsicherheiten der einzelnen Messgrößen wurden dabei durch die Ermittlungsmethode A bzw. B, die Unsicherheit für den mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} durch die üblichen Gesetzmäßigkeiten der Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Die Unsicherheit des nach der Gl.4.27 bestimmten mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{k} geht auf die Unsicherheiten zurück, die bei der Messung der Ein- und Austrittstemperaturen der beiden Flüssigkeiten u_T und bei der Massenstrommessung der Kühlflüssigkeit $u_{\dot{M}_{KF}}$ entstehen.

B.1 Unsicherheit der Temperaturmessung

Die Unsicherheit der Temperaturmessung u_T setzt sich aus den Unsicherheiten der Kalibrierung u_{kal} und der Ungenauigkeit des Messgerätes u_{MG} zusammen.

Ungenauigkeit des Messgerätes

Die Messunsicherheit des zur Temperaturerfassung eingesetzten Digitalmultimeters (Prema 6047, 7 1/2-stellig) beträgt im Messbereich bis 0,2 mV und bei der Integrationszeit von $t_I = 4$ s nach Angaben des Herstellers $\pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ V, was $\pm 0,005^\circ\text{C}$ entspricht. Somit ergibt sich nach der Gleichverteilung ein Fehler des Digitalmultimeters von

$$u_{MG}^* = \frac{a_{MG}}{\sqrt{3}} = 0,003^\circ\text{C} . \quad (\text{B.1})$$

Bei der Abschätzung der Unsicherheit des Messsystems muss der Fehler in Folge der Verkabelung, der Inhomogenität der Thermosensoren usw. berücksichtigt werden. Dieser Fehler wird erfahrungsgemäß mit ca. $1 \mu\text{V}$ abgeschätzt, was $0,025^\circ\text{C}$ entspricht. Der maximale Fehler des Messgerätes beträgt danach

$$u_{MG} = 0,003^\circ\text{C} + 0,025^\circ\text{C} = 0,028^\circ\text{C} . \quad (\text{B.2})$$

Unsicherheit der Kalibrierung

Die Unsicherheit für die Kalibrierung von Thermosensoren setzt sich zusammen aus der Unsicherheit des Arbeitnormals u_{AN} , des Messgerätes u_{MG} und der Unsicherheit des bei der Kalibrierung eingesetzten Thermostaten u_{TS} .

Nach der vom Hersteller angegebenen Temperaturvarianz des Thermostaten von $\pm 0,01$ K ergibt sich eine Unsicherheit von

$$u_{TS} = \frac{a_{TS}}{\sqrt{3}} = 0,006 \text{ K} . \quad (\text{B.3})$$

Die Unsicherheit der Kalibrierung beträgt somit

$$u_{kal} = \sqrt{u_{TS}^2 + u_{MG}^2 + u_{AN}^2} = 0,031^\circ\text{C} . \quad (\text{B.4})$$

Die kombinierte Messunsicherheit der Ein- und Austrittstemperaturen der Test- und der Kühlflüssigkeit beträgt danach

$$u_T = \sqrt{u_{kal}^2 + u_{MG}^2} = 0,042^\circ\text{C} . \quad (\text{B.5})$$

B.2 Unsicherheit der Massenstrommessung

Bei der Bestimmung der Unsicherheit für die Massenstrommessung der Kühlflüssigkeit $u_{\dot{M}_{KF}}$ wurde der statistische Fehler der Erfassung des Flüssigkeitsstroms am Austritt aus der Kühlstrecke $s_{\dot{M}}$, die Messunsicherheit des Schwebekörper-Durchflussmessers u_{DFM} und die Varianz u_{SK} , die durch Schwankungen des Schwebekörpers verursacht wurde, berücksichtigt.

Die statistische Unsicherheit ausgedrückt in empirischen Standardabweichung beträgt

$$s_{\dot{M}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q})^2} = 0,48 \text{ kg/h} , \quad (\text{B.6})$$

dabei bezeichnet q_i den einzelnen Messwert, \bar{q} den arithmetischen Mittelwert und $n = 10$ die Anzahl der einzelnen Messungen.

Die Messunsicherheit des Schwebekörper-Durchflussmessers liegt nach Angaben des Herstellers bei $\pm 1,4\%$ vom Messwert, was beim Massenstrom der Kühlflüssigkeit von $\dot{M}_{KF} = 103,59 \text{ kg/h}$ einer Ungenauigkeit von $1,45 \text{ kg/h}$ entspricht. Damit beträgt die Messunsicherheit nach der Gleichverteilung

$$u_{DFM} = \frac{a_{DFM}}{\sqrt{3}} = 0,84 \text{ kg/h} . \quad (\text{B.7})$$

Die während der Messungen beobachteten Schwankungen des Schwebekörpers entsprechen einem maximalen Fehler von $\pm 3,62$ kg/h. Die kombinierte Unsicherheit der Massenstrommessung ergibt sich danach zu

$$u_{\dot{M}_{KF}} = \sqrt{s_M^2 + u_{DFM}^2 + u_{SK}^2} = 3,75 \text{ kg/h} , \quad (\text{B.8})$$

was einer relativen Unsicherheit von $u_{\dot{M}_{KF}}$ von 3,62% entspricht.

B.3 Unsicherheit des Wärmedurchgangskoeffizienten

Die Unsicherheit des Wärmedurchgangskoeffizienten u_k ergibt sich entsprechend Gl. 4.27 aus der Beziehung

$$u_k = \sqrt{u_{\Delta T_{KF}}^2 + u_{\Delta T_m}^2 + u_{\dot{M}_{KF}}^2} , \quad (\text{B.9})$$

wobei $u_{\Delta T_{KF}}$ die relative Unsicherheit der Temperaturdifferenz der Kühlflüssigkeit ($\Delta T_{KF} = T_{KF,A} - T_{KF,E}$) und $u_{\Delta T_m}$ die relative Unsicherheit der mittleren Temperaturdifferenz (siehe Gl. 4.25) bezeichnet.

Mit dem absoluten Fehler für die Temperaturdifferenz der Kühlflüssigkeit von

$$u_{\Delta T_{KF}} = \sqrt{2u_T^2} = 0,06^\circ\text{C} \quad (\text{B.10})$$

beträgt die relative Unsicherheit $u_{\Delta T_{KF}}$ 1,1% (bei $\Delta T_{KF} = 5,58$ K) bis 7,9% (bei $\Delta T_{KF} = 0,75$ K).

Der absolute Fehler für die mittlere Temperaturdifferenz beträgt

$$u_{\Delta T_m} = \sqrt{4u_T^2} = 0,084^\circ\text{C} . \quad (\text{B.11})$$

Danach ergibt sich eine relative Unsicherheit $u_{\Delta T_m}$ von 0,62% (bei $\Delta T_m = 13,44$ K) bis 3,7% (bei $\Delta T_m = 2,24$ K).

Der minimale relative Fehler des Wärmedurchgangskoeffizienten $u_{k,min}$ beträgt somit

$$u_{k,min} = \sqrt{1,1^2 + 0,62^2 + 3,62^2} = 3,82\% , \quad (\text{B.12})$$

der maximale relative Fehler $u_{k,max}$ beträgt

$$u_{k,max} = \sqrt{7,9^2 + 3,7^2 + 3,62^2} = 9,46\% . \quad (\text{B.13})$$

Anhang C

Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit

Tabelle C.1: Experimentell ermittelte Gleichgewichtsdaten des Systems Bernsteinsäuredinitril/Wasser [46–50]

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2
283,65	10,50	2,00	-
291,65	18,50	2,50	72,00
293,15	20,00	2,70	70,70
305,00	31,85	3,40	57,90
308,00	34,85	4,00	56,00
310,00	36,85	4,40	54,40
312,15	39,00	-	56,40
313,00	39,85	5,20	51,40
316,00	42,85	6,00	47,30
318,00	44,85	6,40	44,20
318,15	45,00	5,97	-
320,00	46,85	7,20	41,00
323,00	49,85	8,20	36,00
324,00	50,85	8,90	34,60
326,65	53,50	10,04	30,70
327,00	53,85	11,00	25,30
328,00	54,85	13,00	23,00
328,15	55,00	13,20	27,60

siehe nächste Seite

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2
329,00	55,85	18,40	19,90
329,25	56,10	19,50	19,50
329,26	56,11	19,53	19,53

Tabelle C.2: Flüssig/Flüssig-Phasengleichgewichte des Systems Bernsteinsäuredinitril/Wasser berechnet nach dem UNIQUAC-Modell

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2
283,65	10,50	2,000	76,641
283,96	10,81	2,018	76,445
284,26	11,11	2,036	76,248
284,57	11,42	2,054	76,050
284,87	11,72	2,073	75,850
285,18	12,03	2,092	75,648
285,49	12,34	2,110	75,445
285,79	12,64	2,129	75,241
286,10	12,95	2,148	75,035
286,40	13,25	2,168	74,828
286,71	13,56	2,187	74,620
287,02	13,87	2,207	74,410
287,32	14,17	2,227	74,198
287,63	14,48	2,247	73,985
287,94	14,79	2,267	73,771
288,24	15,09	2,287	73,555
288,55	15,40	2,308	73,338
288,85	15,70	2,329	73,119
289,16	16,01	2,350	72,898
289,47	16,32	2,371	72,677
289,77	16,62	2,392	72,453
290,08	16,93	2,413	72,228
290,38	17,23	2,435	72,002

siehe nächste Seite

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2
290,69	17,54	2,457	71,774
291,00	17,85	2,479	71,545
291,30	18,15	2,502	71,314
291,61	18,46	2,524	71,081
291,91	18,76	2,547	70,847
292,22	19,07	2,570	70,611
292,53	19,38	2,593	70,374
292,83	19,68	2,617	70,135
293,14	19,99	2,641	69,895
293,45	20,30	2,665	69,653
293,75	20,60	2,689	69,409
294,06	20,91	2,713	69,164
294,36	21,21	2,738	68,917
294,67	21,52	2,763	68,669
294,98	21,83	2,788	68,419
295,28	22,13	2,814	68,167
295,59	22,44	2,840	67,913
295,89	22,74	2,866	67,658
296,20	23,05	2,892	67,402
296,51	23,36	2,919	67,143
296,81	23,66	2,946	66,883
297,12	23,97	2,974	66,622
297,42	24,27	3,001	66,358
297,73	24,58	3,029	66,093
298,04	24,89	3,058	65,826
298,34	25,19	3,086	65,557
298,65	25,50	3,115	65,287
298,96	25,81	3,145	65,015
299,26	26,11	3,174	64,741
299,57	26,42	3,205	64,465
299,87	26,72	3,235	64,188
300,18	27,03	3,266	63,909
300,49	27,34	3,297	63,628

siehe nächste Seite

Anhang C Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2
300,79	27,64	3,329	63,345
301,10	27,95	3,361	63,060
301,40	28,25	3,394	62,773
301,71	28,56	3,426	62,485
302,02	28,87	3,460	62,195
302,32	29,17	3,494	61,903
302,63	29,48	3,528	61,608
302,93	29,78	3,563	61,312
303,24	30,09	3,598	61,014
303,55	30,40	3,634	60,714
303,85	30,70	3,670	60,413
304,16	31,01	3,707	60,109
304,47	31,32	3,745	59,803
304,77	31,62	3,783	59,495
305,08	31,93	3,821	59,185
305,38	32,23	3,861	58,873
305,69	32,54	3,900	58,559
306,00	32,85	3,941	58,243
306,30	33,15	3,982	57,924
306,61	33,46	4,023	57,604
306,91	33,76	4,066	57,281
307,22	34,07	4,109	56,956
307,53	34,38	4,153	56,629
307,83	34,68	4,197	56,300
308,14	34,99	4,243	55,969
308,44	35,29	4,289	55,635
308,75	35,60	4,336	55,299
309,06	35,91	4,383	54,960
309,36	36,21	4,432	54,619
309,67	36,52	4,482	54,276
309,98	36,83	4,532	53,930
310,28	37,13	4,583	53,582
310,59	37,44	4,636	53,231

siehe nächste Seite

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2
310,89	37,74	4,689	52,878
311,20	38,05	4,744	52,522
311,51	38,36	4,799	52,163
311,81	38,66	4,856	51,802
312,12	38,97	4,913	51,438
312,42	39,27	4,972	51,071
312,73	39,58	5,033	50,702
313,04	39,89	5,094	50,329
313,34	40,19	5,157	49,954
313,65	40,50	5,221	49,576
313,95	40,80	5,287	49,194
314,26	41,11	5,354	48,810
314,57	41,42	5,423	48,422
314,87	41,72	5,493	48,031

Tabelle C.3: Molanteilige spinodale Zusammensetzungen x_1^{sp} des Systems Bernstein-säuredinitril/Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur T , berechnet nach dem NRTL-Modell

$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$	$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$	$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$
20,59	0,070	56,10	0,185	47,39	0,301
22,49	0,072	56,09	0,187	47,13	0,303
24,32	0,074	56,08	0,189	46,87	0,305
26,10	0,076	56,06	0,191	46,60	0,307
27,81	0,078	56,03	0,193	46,34	0,309
29,45	0,080	56,00	0,195	46,07	0,311
31,03	0,082	55,96	0,197	45,80	0,313
32,54	0,084	55,91	0,199	45,52	0,315
33,97	0,086	55,86	0,201	45,25	0,317
35,34	0,088	55,80	0,203	44,97	0,319
36,64	0,090	55,74	0,205	44,68	0,321
37,87	0,092	55,66	0,207	44,40	0,323

siehe nächste Seite

Anhang C Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit

$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$	$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$	$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$
39,03	0,094	55,59	0,209	44,11	0,325
40,14	0,096	55,50	0,211	43,82	0,327
41,18	0,098	55,41	0,213	43,52	0,329
42,17	0,100	55,32	0,215	43,22	0,331
43,10	0,102	55,22	0,217	42,92	0,333
43,97	0,104	55,12	0,219	42,62	0,335
44,80	0,106	55,01	0,221	42,31	0,337
45,58	0,108	54,89	0,223	42,00	0,339
46,32	0,110	54,77	0,225	41,69	0,341
47,02	0,112	54,65	0,227	41,37	0,343
47,67	0,114	54,52	0,229	41,05	0,345
48,29	0,116	54,39	0,231	40,73	0,347
48,87	0,118	54,25	0,233	40,40	0,349
49,42	0,120	54,11	0,235	40,07	0,351
49,93	0,122	53,96	0,237	39,74	0,353
50,42	0,124	53,81	0,239	39,40	0,355
50,88	0,126	53,65	0,241	39,06	0,357
51,30	0,128	53,50	0,243	38,71	0,359
51,71	0,130	53,33	0,245	38,36	0,361
52,09	0,132	53,17	0,247	38,01	0,363
52,44	0,134	53,00	0,249	37,65	0,365
52,77	0,136	52,82	0,251	37,29	0,367
53,08	0,138	52,65	0,253	36,92	0,369
53,38	0,140	52,46	0,255	36,55	0,371
53,65	0,142	52,28	0,257	36,17	0,373
53,90	0,144	52,09	0,259	35,79	0,375
54,14	0,146	51,90	0,261	35,40	0,377
54,36	0,148	51,70	0,263	35,01	0,379
54,56	0,150	51,50	0,265	34,60	0,381
54,75	0,152	51,30	0,267	34,19	0,383
54,92	0,154	51,10	0,269	33,78	0,385
55,08	0,156	50,89	0,271	33,35	0,387
55,23	0,158	50,68	0,273	32,92	0,389
55,36	0,160	50,46	0,275	32,48	0,391

siehe nächste Seite

$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$	$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$	$T/^\circ\text{C}$	$x_1^{sp}/\text{Mol-\%}$
55,48	0,162	50,24	0,277	32,02	0,393
55,59	0,164	50,02	0,279	31,55	0,395
55,68	0,166	49,80	0,281	31,07	0,397
55,77	0,168	49,57	0,283	30,57	0,399
55,84	0,170	49,34	0,285	30,06	0,401
55,91	0,172	49,10	0,287	29,52	0,403
55,96	0,174	48,87	0,289	28,95	0,405
56,01	0,176	48,63	0,291	28,35	0,407
56,04	0,178	48,38	0,293	27,71	0,409
56,07	0,180	48,14	0,295	27,02	0,411
56,08	0,182	47,89	0,297	26,24	0,413
56,09	0,184	47,64	0,299	25,32	0,415

Tabelle C.4: Flüssig/Flüssig-Phasengleichgewichte des Systems Bernsteinsäuredinitril/Wasser berechnet nach Gleichungen 4.21 und 4.22 mit Abweichungen von den nach dem UNIQUAC-Modell berechneten Werten

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%		Abweichungen von UNIQUAC in %	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2	dx_{11}	dx_{12}
283,65	10,50	1,922	76,617	-0,078	-0,024
283,96	10,81	1,947	76,421	-0,071	-0,024
284,26	11,11	1,971	76,230	-0,066	-0,018
284,57	11,42	1,995	76,031	-0,059	-0,018
284,87	11,72	2,019	75,837	-0,054	-0,012
285,18	12,03	2,044	75,635	-0,048	-0,013
285,49	12,34	2,069	75,432	-0,042	-0,014
285,79	12,64	2,092	75,233	-0,037	-0,008
286,10	12,95	2,117	75,027	-0,031	-0,008
286,40	13,25	2,141	74,826	-0,027	-0,003
286,71	13,56	2,166	74,616	-0,022	-0,004
287,02	13,87	2,190	74,405	-0,017	-0,005
287,32	14,17	2,214	74,199	-0,012	0,001
287,63	14,48	2,239	73,985	-0,008	0,000

siehe nächste Seite

Anhang C Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%		Abweichungen von UNIQUAC in %	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2	dx_{11}	dx_{12}
287,94	14,79	2,264	73,769	-0,003	-0,001
288,24	15,09	2,288	73,559	0,000	0,004
288,55	15,40	2,313	73,340	0,005	0,003
288,85	15,70	2,337	73,127	0,008	0,008
289,16	16,01	2,362	72,905	0,012	0,007
289,47	16,32	2,387	72,682	0,016	0,005
289,77	16,62	2,411	72,464	0,019	0,011
290,08	16,93	2,436	72,237	0,022	0,009
290,38	17,23	2,460	72,017	0,025	0,015
290,69	17,54	2,485	71,787	0,028	0,013
291,00	17,85	2,510	71,555	0,031	0,011
291,30	18,15	2,535	71,330	0,033	0,016
291,61	18,46	2,560	71,095	0,036	0,014
291,91	18,76	2,585	70,867	0,038	0,020
292,22	19,07	2,611	70,629	0,041	0,018
292,53	19,38	2,636	70,390	0,043	0,016
292,83	19,68	2,661	70,156	0,045	0,021
293,14	19,99	2,687	69,914	0,047	0,019
293,45	20,30	2,713	69,669	0,049	0,017
293,75	20,60	2,739	69,431	0,050	0,022
294,06	20,91	2,765	69,184	0,052	0,020
294,36	21,21	2,791	68,943	0,052	0,025
294,67	21,52	2,817	68,692	0,054	0,023
294,98	21,83	2,844	68,439	0,055	0,020
295,28	22,13	2,870	68,193	0,056	0,026
295,59	22,44	2,897	67,937	0,057	0,023
295,89	22,74	2,923	67,688	0,057	0,029
296,20	23,05	2,951	67,428	0,058	0,026
296,51	23,36	2,979	67,167	0,059	0,024
296,81	23,66	3,005	66,913	0,059	0,029
297,12	23,97	3,034	66,648	0,060	0,027
297,42	24,27	3,061	66,391	0,060	0,032
297,73	24,58	3,089	66,123	0,060	0,030

siehe nächste Seite

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%		Abweichungen von UNIQUAC in %	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2	dx_{11}	dx_{12}
298,04	24,89	3,118	65,853	0,061	0,027
298,34	25,19	3,146	65,590	0,060	0,033
298,65	25,50	3,175	65,317	0,060	0,030
298,96	25,81	3,205	65,042	0,060	0,027
299,26	26,11	3,234	64,774	0,059	0,032
299,57	26,42	3,264	64,495	0,059	0,029
299,87	26,72	3,293	64,223	0,058	0,035
300,18	27,03	3,324	63,941	0,058	0,032
300,49	27,34	3,355	63,657	0,058	0,029
300,79	27,64	3,386	63,380	0,057	0,035
301,10	27,95	3,417	63,092	0,056	0,032
301,40	28,25	3,448	62,811	0,055	0,038
301,71	28,56	3,481	62,520	0,054	0,035
302,02	28,87	3,514	62,226	0,054	0,031
302,32	29,17	3,546	61,940	0,052	0,037
302,63	29,48	3,580	61,642	0,051	0,034
302,93	29,78	3,613	61,353	0,050	0,040
303,24	30,09	3,647	61,051	0,049	0,037
303,55	30,40	3,682	60,748	0,048	0,033
303,85	30,70	3,717	60,452	0,046	0,040
304,16	31,01	3,753	60,145	0,045	0,036
304,47	31,32	3,789	59,835	0,044	0,032
304,77	31,62	3,825	59,534	0,042	0,039
305,08	31,93	3,863	59,220	0,041	0,035
305,38	32,23	3,900	58,915	0,039	0,042
305,69	32,54	3,939	58,597	0,038	0,038
306,00	32,85	3,978	58,277	0,037	0,034
306,30	33,15	4,017	57,965	0,035	0,041
306,61	33,46	4,057	57,641	0,034	0,037
306,91	33,76	4,097	57,325	0,032	0,044
307,22	34,07	4,140	56,996	0,031	0,040
307,53	34,38	4,182	56,665	0,030	0,036
307,83	34,68	4,225	56,343	0,027	0,043

siehe nächste Seite

Anhang C Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%		Abweichungen von UNIQUAC in %	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2	dx_{11}	dx_{12}
308,14	34,99	4,269	56,007	0,026	0,039
308,44	35,29	4,313	55,680	0,024	0,046
308,75	35,60	4,359	55,340	0,023	0,042
309,06	35,91	4,406	54,998	0,022	0,038
309,36	36,21	4,452	54,664	0,020	0,045
309,67	36,52	4,501	54,316	0,019	0,040
309,98	36,83	4,550	53,966	0,018	0,036
310,28	37,13	4,599	53,625	0,016	0,043
310,59	37,44	4,651	53,270	0,015	0,039
310,89	37,74	4,702	52,924	0,013	0,046
311,20	38,05	4,756	52,564	0,013	0,042
311,51	38,36	4,811	52,201	0,012	0,038
311,81	38,66	4,866	51,847	0,010	0,045
312,12	38,97	4,923	51,479	0,010	0,041
312,42	39,27	4,980	51,119	0,008	0,048
312,73	39,58	5,040	50,745	0,008	0,044
313,04	39,89	5,102	50,368	0,008	0,039
313,34	40,19	5,163	50,001	0,006	0,047
313,65	40,50	5,227	49,618	0,006	0,042
313,95	40,80	5,291	49,244	0,004	0,050
314,26	41,11	5,359	48,855	0,005	0,045
314,57	41,42	5,428	48,463	0,006	0,040
314,87	41,72	5,497	48,080	0,004	0,048
315,18	42,03	5,570	47,681	0,005	0,044
315,49	42,34	5,645	47,278	0,006	0,039
315,79	42,64	5,719	46,885	0,005	0,047
316,10	42,95	5,798	46,476	0,007	0,042
316,40	43,25	5,877	46,076	0,006	0,050
316,71	43,56	5,960	45,659	0,008	0,045
317,02	43,87	6,046	45,238	0,010	0,040
317,32	44,17	6,131	44,827	0,009	0,049
317,63	44,48	6,222	44,398	0,012	0,043
317,93	44,78	6,313	43,978	0,011	0,052

siehe nächste Seite

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%		Abweichungen von UNIQUAC in %	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2	dx_{11}	dx_{12}
318,24	45,09	6,409	43,541	0,014	0,047
318,55	45,40	6,509	43,098	0,017	0,042
318,85	45,70	6,608	42,666	0,018	0,051
319,16	46,01	6,714	42,214	0,021	0,045
319,46	46,31	6,820	41,772	0,022	0,055
319,77	46,62	6,933	41,311	0,026	0,049
320,08	46,93	7,049	40,843	0,031	0,044
320,38	47,23	7,167	40,386	0,032	0,053
320,69	47,54	7,292	39,907	0,037	0,048
321,00	47,85	7,422	39,422	0,042	0,042
321,30	48,15	7,553	38,946	0,044	0,052
321,61	48,46	7,693	38,448	0,050	0,046
321,91	48,76	7,834	37,959	0,052	0,057
322,22	49,07	7,985	37,447	0,059	0,051
322,53	49,38	8,144	36,926	0,066	0,045
322,83	49,68	8,303	36,414	0,069	0,056
323,14	49,99	8,475	35,876	0,077	0,050
323,44	50,29	8,650	35,347	0,080	0,062
323,75	50,60	8,839	34,789	0,088	0,056
324,06	50,91	9,037	34,220	0,098	0,050
324,36	51,21	9,240	33,659	0,101	0,062
324,67	51,52	9,460	33,065	0,111	0,056
324,97	51,82	9,685	32,478	0,114	0,070
325,28	52,13	9,932	31,855	0,124	0,064
325,59	52,44	10,194	31,214	0,136	0,059
325,89	52,74	10,466	30,576	0,138	0,075
326,20	53,05	10,766	29,895	0,150	0,070
326,51	53,36	11,091	29,188	0,161	0,065
326,81	53,66	11,432	28,476	0,162	0,084
327,12	53,97	11,817	27,705	0,173	0,081
327,42	54,27	12,229	26,919	0,169	0,107
327,73	54,58	12,706	26,054	0,176	0,108
328,04	54,89	13,251	25,119	0,181	0,113

siehe nächste Seite

Anhang C Gleichgewichtsdaten der Testflüssigkeit

Temperatur		Molanteil x_1 in Mol-%		Abweichungen von UNIQUAC in %	
T/K	$T/^\circ\text{C}$	Phase 1	Phase 2	dx_{11}	dx_{12}
328,34	55,19	13,870	24,121	0,157	0,160
328,65	55,50	14,659	22,940	0,136	0,193
328,95	55,80	15,695	21,522	0,019	-
329,26	56,11	18,410	18,410	-0,022	-0,021

Anhang D

Stoffwerte

Zur Berechnung von Stoffeigenschaften der reinen Komponenten Bernsteinsäuredinitril und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Extrapolationen aus DAUBERT und DANNER [54] herangezogen.

Zur Berechnung von Stoffwerten der binären flüssigen Mischungen aus Bernsteinsäuredinitril und Wasser wird angenommen, dass das Bernsteinsäuredinitril bei Temperaturen von $T < 58^\circ\text{C}$ als eine stark unterkühlte Flüssigkeit behandelt werden kann.

Im Weiteren werden die Berechnungsgleichungen für die Stoffwerte der reinen Flüssigkeiten und des Testgemisches vorgestellt und die berechneten Stoffeigenschaften als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt.

D.1 Reine Flüssigkeiten

I Dampfdruck [54]

$$p_S = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln T + D T^E\right); \quad p_S \text{ in } 10^{-5} \text{ bar}, T \text{ in K} \quad (\text{D.1})$$

Tabelle D.1: Konstanten zur Berechnung des Dampfdruckes [54]

	BSD(1)	Wasser(2)
min/max [K]	331,16/770,00	273,16/647,13
A	84,799	73,649
B	-11174,0	-7258,2
C	-8,3667	-7,3037
D	$1,9233 \cdot 10^{-18}$	$4,1653 \cdot 10^{-6}$
E	6,0	2,0

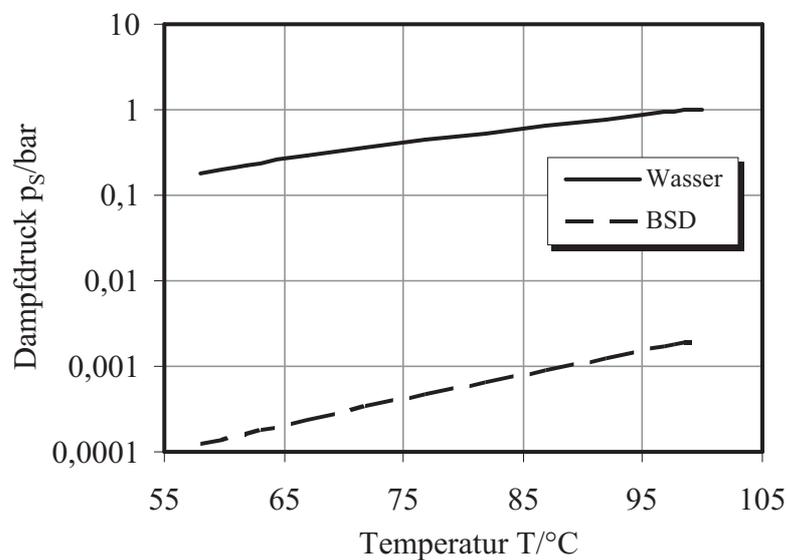


Bild D.1: Dampfdrücke der reinen Komponenten Wasser und Bernsteinsäuredinitril nach Gleichung D.1

II Dichte [54]

$$\rho = \left(A/B^{(1+(1-T/C)^D)} \right) \cdot \tilde{M}; \quad \rho \text{ in kg/m}^3, T \text{ in K} \quad (\text{D.2})$$

Tabelle D.2: Konstanten zur Berechnung der Dichte [54]

	BSD(1)	Wasser(2)
min/max [K]	331,16/770,00	273,16/333,15
A	0,72642	5,459
B	0,21793	0,30542
C	770,0	647,13
D	0,27023	0,081

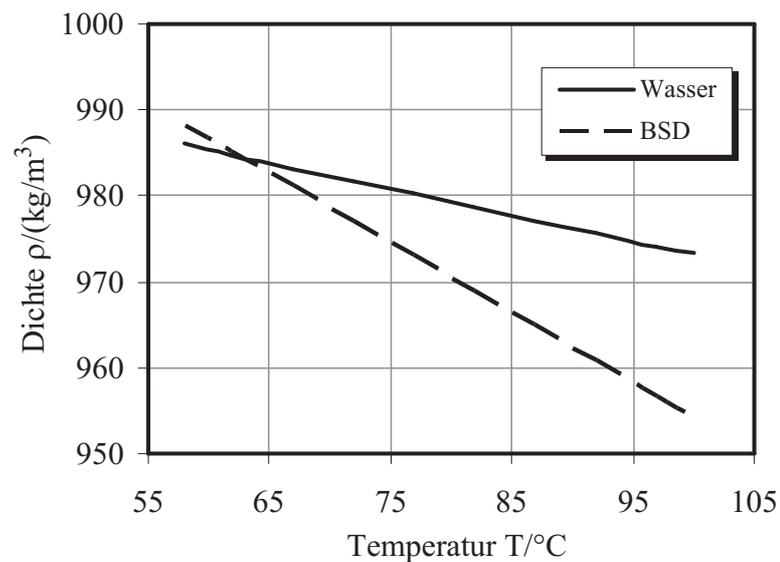


Bild D.2: Dichten der reinen flüssigen Komponenten Wasser und Bernsteinsäuredinitril nach Gleichung D.2

III Spezifische isobare Wärmekapazität [54]

$$c_p = (A + B T + C T^2 + D T^3 + E T^4) / \tilde{M}; \quad c_p \text{ in } 10^{-3} \text{ kJ/kg K}, T \text{ in K} \quad (\text{D.3})$$

Tabelle D.3: Konstanten zur Berechnung der spezifischen isobaren Wärmekapazität [54]

	BSD(1)	Wasser(2)
min/max [K]	331,16/540,15	273,16/533,15
A	144200,0	276370,0
B	135,5	-2090,1
C		8,125
D		-0,014116
E		$9,37 \cdot 10^{-6}$

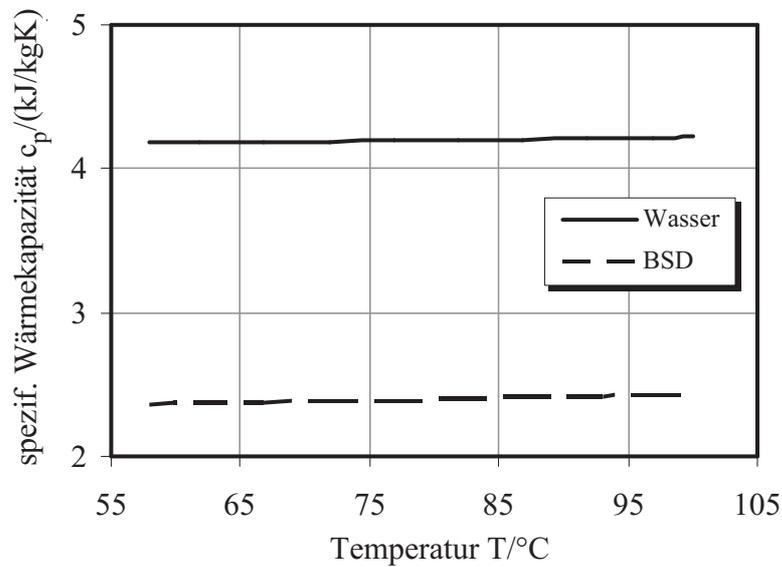


Bild D.3: Spezifische isobare Wärmekapazität der reinen flüssigen Komponenten Wasser und Bernsteinsäuredinitril nach Gleichung D.3

IV Dynamische Viskosität [54]

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln T + D T^E\right); \quad \eta \text{ in Pa s}, T \text{ in K} \quad (\text{D.4})$$

Tabelle D.4: Konstanten zur Berechnung der dynamischen Viskosität [54]

	BSD(1)	Wasser(2)
min/max [K]	331,16/531,15	273,16/646,15
A	-4,864	-52,843
B	1222,0	3703,6
C	-0,82114	5,866
D		$-5,88 \cdot 10^{-29}$
E		10,0

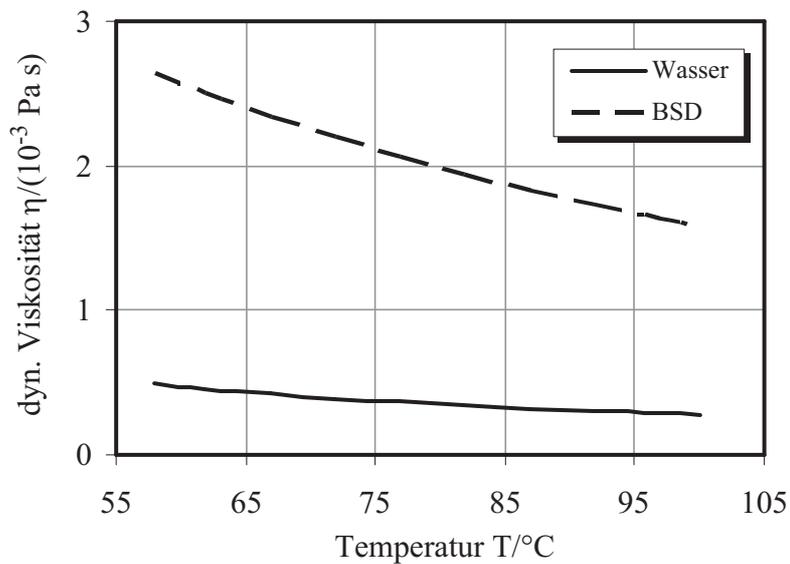


Bild D.4: Dynamische Viskosität der reinen flüssigen Komponenten Wasser und Bernsteinsäuredinitril nach Gleichung D.12

V Wärmeleitfähigkeit [54]

$$\lambda = A + B T + C T^2 + D T^3 ; \lambda \text{ in W/m K , } T \text{ in K} \quad (\text{D.5})$$

Tabelle D.5: Konstanten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit [54]

	BSD(1)	Wasser(2)
min/max [K]	331,16/540,15	273,16/1073,15
A	0,3451	-0,432
B	$-3,237 \cdot 10^{-4}$	$5,726 \cdot 10^{-3}$
C		$-8,08 \cdot 10^{-6}$
D		$1,86 \cdot 10^{-9}$

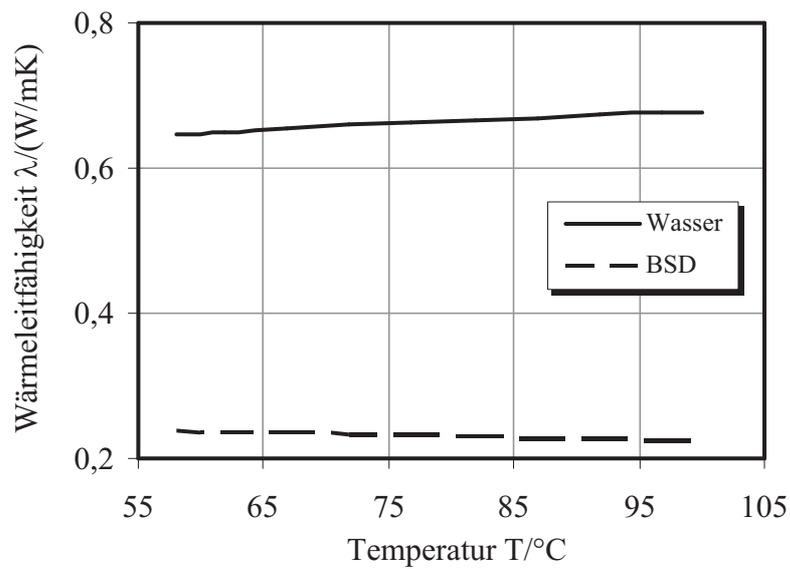


Bild D.5: Wärmeleitfähigkeit der reinen flüssigen Komponenten Wasser und Bernsteinsäuredinitril nach Gleichung D.5

VI Oberflächenspannung [54]

$$\sigma = A(1 - T_r)^{(B+C T_r+D T_r^2)}; \sigma \text{ in N/m} \quad (\text{D.6})$$

T_r bezeichnet die normierte Temperatur $T_r = T/T_{kr}$

Tabelle D.6: Konstanten zur Berechnung der Oberflächenspannung [54]

	BSD(1)	Wasser(2)
min/max [K]	331,16/770,00	273,16/647,13
A	0,10489	0,18548
B	1,3994	2,717
C		-3,554
D		2,047

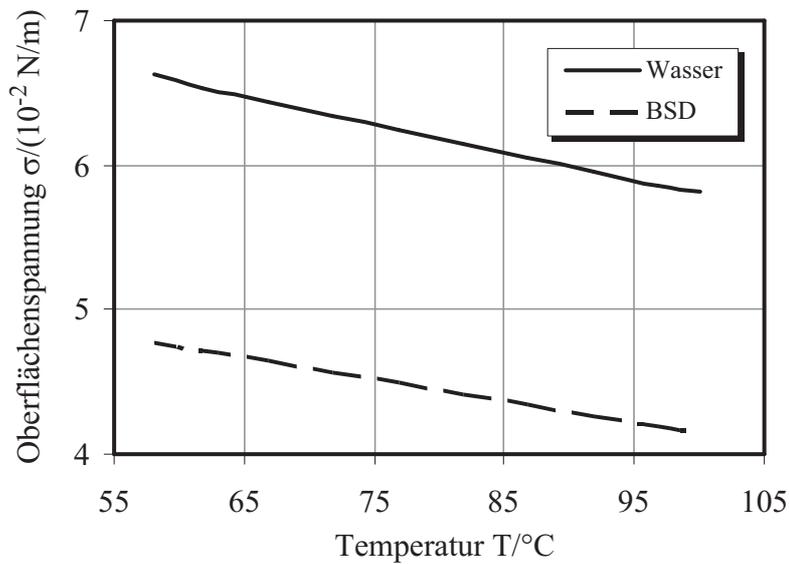


Bild D.6: Oberflächenspannung der reinen Komponenten Wasser und Bernsteinsäuredinitril nach Gleichung D.6

D.2 Flüssigkeitsgemisch

Molanteile der Komponenten in einem binären Gemisch:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (\text{D.7})$$

Massenanteile der Komponenten in einem binären Gemisch:

$$\xi_1 + \xi_2 = 1 \quad (\text{D.8})$$

Umrechnung der Molanteile auf die Massenanteile:

$$\xi_1 = \frac{x_1 \tilde{M}_1}{x_1 \tilde{M}_1 + (1 - x_1) \tilde{M}_2} \quad (\text{D.9})$$

I Dichte

$$\rho_M = \left(\frac{\xi_1}{\rho_1} + \frac{1 - \xi_1}{\rho_2} \right)^{-1}; \quad \rho \text{ in kg/m}^3 \quad (\text{D.10})$$

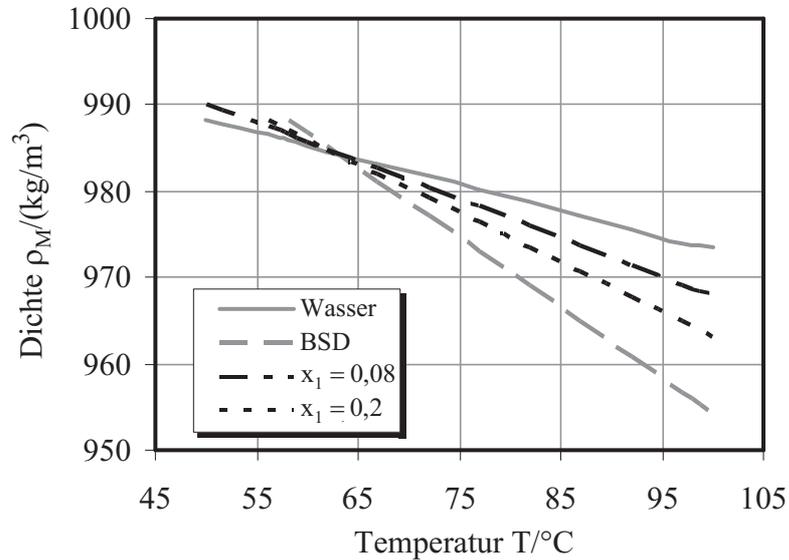


Bild D.7: Dichte der reinen Flüssigkeiten Wasser und Bernsteinsäuredinitril und ihrer Gemische als Funktion der Temperatur nach Gleichung D.10

II Spezifische isobare Wärmekapazität

$$c_{pM} = \xi_1 c_{p1} + (1 - \xi_1) c_{p2} ; \quad c_{pM} \text{ in kJ/kg K} \quad (\text{D.11})$$

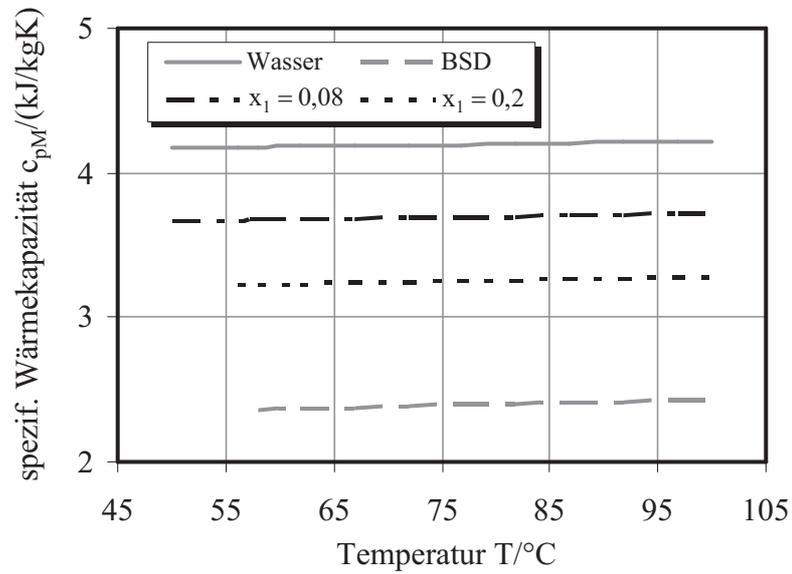


Bild D.8: Spezifische isobare Wärmekapazität der reinen Flüssigkeiten Wasser und Bernsteinsäuredinitril und ihrer Gemische als Funktion der Temperatur nach Gleichung D.11

III Dynamische Viskosität

$$\eta_M = \nu_M \rho_M; \quad \eta_M \text{ in Pa s} \quad (\text{D.12})$$

Kinematische Viskosität des Flüssigkeitsgemisches ν_M [61]:

$$\nu_M = \exp \left[\left(x_1 (\ln \nu_1)^{1/3} + (1 - x_1) (\ln \nu_2)^{1/3} \right)^3 + R^\circ \right]; \quad \nu_M \text{ in m}^2/\text{s} \quad (\text{D.13})$$

mit $\nu_1 = \eta_1/\rho_1$ und $\nu_2 = \eta_2/\rho_2$

Parameter R° [61]:

$$R^\circ = x_1^3 \ln \frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2} + 3x_1^2 x_2 \ln \frac{1 + 2\tilde{M}_1/\tilde{M}_2}{3} + 3x_1 x_2^2 \ln \frac{2 + \tilde{M}_1/\tilde{M}_2}{3} - \ln(x_2 + x_1 \tilde{M}_1/\tilde{M}_2) \quad (\text{D.14})$$

für $x_1 = 0,08$: $R^\circ = -0,0663$

für $x_1 = 0,2$: $R^\circ = -0,1041$

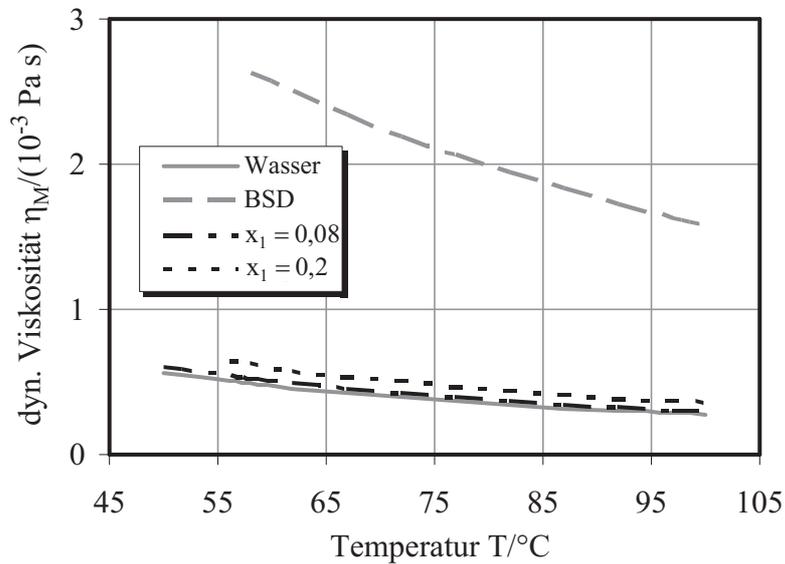


Bild D.9: Dynamische Viskosität der reinen Flüssigkeiten Wasser und Bernsteinsäuredinitril und ihrer Gemische als Funktion der Temperatur

IV Wärmeleitfähigkeit [61]

Power-Law Beziehung für den Fall $\lambda_2/\lambda_1 \approx 2,6$:

$$\lambda_M = \lambda_1^{\xi_1} \cdot \lambda_2^{(1-\xi_1)}; \lambda_M \text{ in W/m K} \quad (\text{D.15})$$

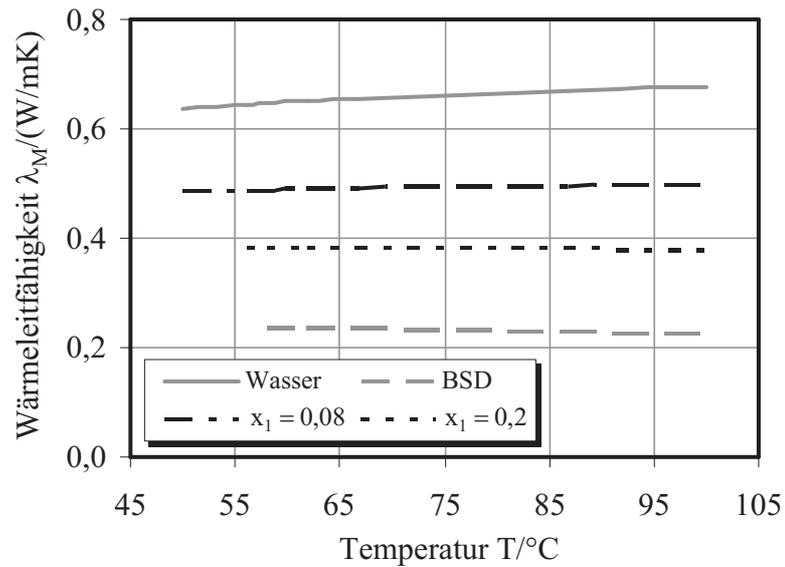


Bild D.10: Wärmeleitfähigkeit der reinen Flüssigkeiten Wasser und Bernsteinsäuredinitril und ihrer Gemische als Funktion der Temperatur nach Gleichung D.15

Anhang E

Ergebnisse der Kalibrierung

Tabelle E.1: Kalibrierkonstanten der Temperatursensoren in Gleichung 4.2 bzw. 4.3

Thermosensor	A_K $^{\circ}\text{C}/\text{mV}^2$	B_K $^{\circ}\text{C}/\text{mV}$	C_K $^{\circ}\text{C}$
ThE 1	-0,207646	24,99152	0,118236
ThE 2	-0,222909	25,00582	0,113191
ThE 3	-0,207616	25,05978	0,067325
ThE 4	-0,211780	25,11623	0,017490
ThE 5	-0,211565	25,08872	0,043528
ThE 6	-0,201656	25,05622	0,071294
ThE 7	-0,208513	25,08680	0,082345
ThE 8	-0,208857	25,07948	0,051931
ThE ZR	-0,215701	25,03825	0,095661
	A_K $^{\circ}\text{C}/\Omega^2$	B_K $^{\circ}\text{C}/\Omega$	C_K $^{\circ}\text{C}$
Pt100 ZR	0,000507	2,47410	-252,769228

Tabelle E.2: Vergleich der Temperatur am Arbeits-Normalthermometer mit den nach Gleichung 4.2 bzw. 4.3 berechneten Temperaturen der einzelnen Temperatursensoren

T_{TS} °C	T_{AN} °C	T_{ThE1} °C	T_{ThE2} °C	T_{ThE3} °C	T_{ThE4} °C	T_{ThE5} °C	T_{ThE6} °C	T_{ThE7} °C	T_{ThE8} °C	$T_{ThE,ZR}$ °C	$T_{Pt100,ZR}$ °C
Messreihe 1											
0	-0,129	-0,109	-0,083	-0,078	-0,081	-0,078	-0,088	-0,085	-0,070	-0,093	-0,216
10	9,844	9,812	9,815	9,822	9,833	9,826	9,817	9,810	9,823	9,821	9,827
20	19,844	19,786	19,782	19,783	19,782	19,785	19,784	19,789	19,782	19,783	19,861
30	29,830	29,801	29,797	29,802	29,803	29,807	29,799	29,803	29,806	29,798	29,881
40	39,823	39,828	39,821	39,823	39,823	39,823	39,823	39,827	39,824	39,825	39,880
50	49,817	49,848	49,846	49,856	49,853	49,849	49,854	49,859	49,857	49,848	49,865
60	59,813	59,856	59,865	59,867	59,873	59,860	59,862	59,862	59,862	59,868	59,828
70	69,798	69,813	69,818	69,818	69,821	69,815	69,813	69,824	69,821	69,817	69,776
80	79,780	79,719	79,724	79,726	79,728	79,724	79,728	79,732	79,727	79,721	79,701
Messreihe 2											
0	-0,112	-0,020	-0,029	-0,038	-0,045	-0,044	-0,033	-0,033	-0,044	-0,030	-0,191
10	9,855	9,827	9,808	9,808	9,817	9,808	9,819	9,817	9,807	9,820	9,834
20	19,855	19,804	19,805	19,797	19,793	19,797	19,799	19,798	19,792	19,800	19,873
30	29,844	29,814	29,813	29,814	29,814	29,816	29,814	29,810	29,812	29,809	29,890
40	39,835	39,839	39,842	39,837	39,834	39,841	39,839	39,835	39,837	39,842	39,887
50	49,831	49,869	49,871	49,865	49,861	49,866	49,868	49,864	49,867	49,866	49,878
60	59,829	59,871	59,878	59,872	59,866	59,872	59,874	59,870	59,873	59,873	59,844
70	69,781	69,810	69,820	69,816	69,824	69,817	69,816	69,811	69,817	69,818	69,770
80	79,765	79,731	79,708	79,709	79,702	79,717	79,712	79,706	79,706	79,714	79,709