

MEDEDELINGEN VAN DE LANDBOUWHOGESCHOOL TE WAGENINGEN,
NEDERLAND 59 (6), 1-78 (1959)

WARMTEOVERDRACHT AAN KOKENDE BINAIRE VLOEISTOFMENGSELS

HEAT TRANSFER TO BOILING BINARY LIQUID MIXTURES

door/by

S. J. D. VAN STRALEN

(Laboratorium voor Natuur- en Weerkunde, Landbouwhogeschool,
Wageningen, Nederland)

(Ontvangen/Received 14.3.'59)

INHOUD

	Blz.
1. De warmteoverdrachtskrommen voor kokende en voor onderkoelde vloeistoffen . . .	3
1.1. De algemene gedaante van de warmteoverdrachtskrommen	3
1.2. Factoren die de warmteoverdrachtskrommen beïnvloeden	7
1.2.1. Verband tussen topflux en draadafmetingen	7
1.2.2. Verschillende verwarmingsoppervlakken	7
1.2.3. Verschillende vloeistoffen	8
1.2.4. Roering, onderkoeling (locaal koken) en geforceerde circulatie	8
1.2.5. De vloeistofoververhitting	12
1.2.6. Invloed van de druk	15
2. Werkwijze en apparatuur voor warmteoverdrachtsmetingen bij atmosferische en lagere druk	16
2.1. Methode	16
2.2. Het kookvat	18
2.3. Uitvoering van de metingen	19
2.4. Nauwkeurigheid van de resultaten	21
3. Experimentele resultaten bij atmosferische en lagere druk	22
3.1. Reproduceerbaarheid van de resultaten	22
3.2. De warmteoverdrachtskrommen	24
3.2.1. Water	24
3.2.2. Binaire systemen: water - methylethylketon en water - 1-butanol . .	25
3.3. De topflux in afhankelijkheid van de samenstelling van binaire mengsels . .	27
3.3.1. Resultaten bij atmosferische druk	27
3.3.2. Oppervlaktespanning, viscositeit en groeisnelheid van dampbellen in bi- naire mengsels	33

401448

	Blz.
3.3.3. Invloed van verschillende verwarmingsdraden op de topflux van water en van binaire mengsels	35
3.3.4. Resultaten bij lagere druk	37
4. <i>Theoretische beschouwingen</i>	38
4.1. De hellingen van de warmteoverdrachtskrommen in het convectiegebied . . .	38
4.2. Qualitatieve verklaring van het optreden van maxima in de topflux bij bepaalde concentraties van binaire systemen met een vluchtigste component	39
4.2.1. Groeisnelheid van dampbellen in een kokende enkelvoudige vloeistof-component	39
4.2.2. Groeisnelheid van dampbellen in kokende binaire mengsels met een vluchtigste component	40
4.2.3. Verband tussen een geringere groeisnelheid van dampbellen en het optreden van een hogere topflux	43
4.2.4. Foto's van dampbellen	44
4.3. Aanvullingen	45
4.3.1. Berekening van de concentraties $x_{0,m}$, waarbij de ΔT -krommen een maximum vertonen in binaire systemen met een vluchtigste component	45
4.3.2. Berekening en interpretatie van de verdampte fractie G bij het bereiken van de topflux	46
4.3.3. Invloed van dampbellen op de warmteoverdracht	48
5. <i>Werkwijze en resultaten bij hogere druk tot 50 ata</i>	50
5.1. Methode en apparatuur	50
5.1.1. De roestvrij stalen drukvaten	50
5.1.2. Meting van de vloeistoftemperatuur in de drukvaten	53
5.1.2.1. Kwikthermometers	53
5.1.2.2. Thermo-element	54
5.1.3. Werkwijze	55
5.2. Experimentele resultaten bij hogere druk	55
5.2.1. Vergelijking van de warmteoverdracht aan water in verschillende kookvaten	55
5.2.2. De topflux in afhankelijkheid van de samenstelling van binaire mengsels	57
5.2.3. De maximaal bereikbare topflux in mengsels bij drukken van 20—50 ata in vergelijking tot de topflux in water bij een geheel willekeurige druk	59
5.2.4. Invloed van verschillende verwarmingsdraden op de topflux in water en in binaire mengsels	60
5.2.5. Verhouding van de maximale topflux in binaire mengsels tot de overeenkomstige waarde in water	61
5.3. Discussie van de resultaten	61
6. <i>Locaal koken</i>	63
6.1. Water	64
6.1.1. Invloed van de onderkoeling op de topflux bij constante (atmosferische) druk	64
6.1.2. Invloed van de druk bij constante vloeistoftemperatuur (263° C)	65
6.2. Binaire mengsels	66
6.3. Invloed van verschillende verwarmingsdraden	69
6.4. Practische toepassing van mengsels als koelvloeistof in kernreactoren	71

1. DE WARMTEOVERDRACHTSKROMMEN VOOR KOKENDE EN VOOR ONDERKOELDE VLOEISTOFFEN

In dit hoofdstuk wordt een beknopt overzicht gegeven van de verschijnselen, die zich voordoen bij de warmteoverdracht van een vaste verwarmingswand aan een kokende vloeistof, en wel voornamelijk aan het grensvlak en in de daaraan grenzende vloeistoflaag. Voor de meeste experimentele resultaten en theoretische beschouwingen uit de hoofdstukken 1 tot 5 geldt, dat de gehele hoeveelheid vloeistof in het kookvat zich, afgezien van een geringe oververhitting, bevindt op de met de heersende druk corresponderende kooktemperatuur („pool boiling”).

Bij de in hoofdstuk 6 beschreven experimenten is het koken daarentegen gelocaliseerd tot een betrekkelijk dunne vloeistoflaag, die in directe aanraking is met het verwarmde oppervlak („surface boiling” of „local boiling”), terwijl de overige vloeistof een lagere temperatuur heeft. De verschijnselen in deze grenslaag zijn evenwel gelijksoortig als bij hoofdstuk 5, doch de relatief te lage vloeistoftemperatuur bij lokaal koken is aansprakelijk voor een geringere groeisnelheid van de dampbellen, die in de onderkoelde vloeistof weer snel condenseren, en voor hogere maximale warmtestroomdichtheden.

Vrijwel alle uit de literatuur bekende verschijnselen en resultaten op dit terrein van onderzoek hebben betrekking op metingen aan zuivere vloeistofcomponenten en wel in hoofdzaak aan water [7, 15, 27, 49, 50, 64, 69]. Uit een publicatie van BONILLA en PERRY [7] en de in hoofdstuk 3 beschreven resultaten blijkt echter, dat de warmteoverdrachtskrommen voor een aantal binaire mengsels dezelfde gedaante hebben als die voor zuivere componenten. Aanzienlijke verschillen in de bij lage wandtemperaturen maximaal te bereiken warmtestroomdichtheid blijken op te treden bij wijziging van de samenstelling van mengsels.

In hoofdstuk 2 wordt een beschrijving van de werkwijze gegeven, waarbij een electrisch gestookte horizontale platinadraad niet alleen dienst doet als warmteoverdragende wand, doch tevens als weerstandsthermometer.

Nagegaan wordt, dat men op deze wijze warmteoverdrachtskrommen nauwkeuriger kan bepalen dan met de op technische schaal tot nu toe veelal gebruikelijke apparatuur met groter proefoppervlak.

1.1. DE ALGEMENE GEDAANTE VAN DE WARMTEOVERDRACHTSKROMMEN

De warmtestroom („rate of heat transfer”) q van een verwarmde vaste wand, bijv. een electrisch gestookte metaaldraad, naar een zich daarmee in directe aanraking bevindende kokende vloeistof is afhankelijk van $\Theta = t_w - T$, het verschil tussen de wandtemperatuur t_w en het kookpunt T van de vloeistof. De warmteoverdrachtskromme („boiling curve”), die de warmtestroomdichtheid $\frac{q(\Theta)}{A}$ voorstelt, waarin A de grootte van het wandoppervlak aangeeft, bestaat bij geleidelijk toenemende waarden van Θ uit enkele opvallend van elkaar verschillende gedeelten, zoals het eerst door NUKIYAMA [69] aan een platinadraad in water werd vastgesteld (fig. 1).

1. Het gedeelte *OP* van natuurlijke of vrije convectie („natural convection”), waarin aan het draadoppervlak geen faseovergang plaats vindt en verdamping

dus slechts aan het vrije vloeistofoppervlak optreedt. Onder convectie wordt hier in het vervolg steeds vrije convectie verstaan, d.w.z. vloeistofstroming die een gevolg is van dichtheidsverschillen door thermische uitzetting van de vloeistof aan het verwarmingsoppervlak,

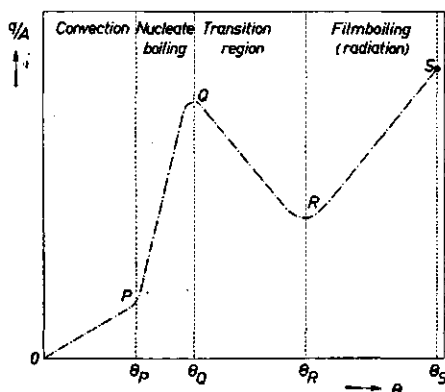


Fig. 1. Schematic graph of a boiling curve.

in tegenstelling tot gedwongen of geforceerde convectie tengevolge van andere uitwendige krachten (pompen, roeren) dan de zwaartekracht. Voor het convectiegebied is uit een groot aantal metingen zowel aan gasen als aan vloeistoffen gebleken [63], dat $\frac{q}{A}$ evenredig is met $\theta^{1.25}$. De

hierbij optredende evenredigheidsfactor hangt slechts af van de diameter van de draad en van bepaalde vloeistofgrootheden, nl. dichtheid, viscositeit, soortelijke warmte, kubieke uitzettingscoëfficiënt en vooral

warmtegeleidingsvermogen, en niet van de samenstelling van de draad. Dit volgt uit verg. (13) van § 4.1.

2. Het gedeelte van kernkoken PQ („nucleate boiling” of „nuclear boiling”), waarin bij stijgende wandtemperatuur dampbelzuilen (dus een periodieke vorming van dampbellen) optreden aan een toenemend aantal werkzame plaatsen van het oppervlak, z.g. kernen („nuclei”). Deze dampbellen ontstaan als gevolg van de oververhitting van de wand en van de laminaire grenslaag. In deze grenslaag vindt het warmtetransport slechts door geleiding plaats. De bellen verlaten de wand, indien zij tot een bepaalde gemiddelde grootte zijn gegroeid, die afhangt van de bevochtiging en van de oppervlaktespanning van de vloeistof, van de druk, en vermoedelijk ook van de vloeistofstroming. De dampbellen verlaten de verwarmingsdraad steeds in loodrechte richting en stijgen daarna omhoog als gevolg van de opwaartse kracht.

Dat ook bij aanwezigheid van kernen voor het ontstaan van dampbellen toch nog een oververhitting van de wand noodzakelijk is, blijkt uit de volgende beschouwing [37]:

Een dampbel die zich in evenwicht bevindt met de omringende vloeistof moet in verband met de oppervlaktespanning een overdruk hebben, die gelijk is aan:

$$\Delta p_1 = \frac{2\sigma}{r_0}, \quad (1)$$

waarin σ de oppervlaktespanning van de vloeistof t.o.v. de damp voorstelt en r_0 de straal van de bolvorming onderstelde bel. Volgens KELVIN is de dampdruk aan de concave belwand een bedrag:

$$\Delta p_2 = \frac{2\sigma}{r_0} \cdot \frac{\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad (2)$$

kleiner dan aan een plat oppervlak. Hierin zijn ϱ_1 en ϱ_2 de dichtheden van

vloeistof resp. damp. Bij afwezigheid van kernen kunnen dus geen dampbellen ontstaan, daar zowel $\Delta p_1 \rightarrow \infty$ als $\Delta p_2 \rightarrow \infty$ voor $r \rightarrow 0$.

Voor het bestaan van een dampbel, waarvan de beginstraal r_0 wordt gegeven door een wandoneffenheid, moet de noodzakelijke dampdrukverhoging

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 = \frac{2\sigma}{r_0} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad (3)$$

worden geleverd door een vloeistofoververhitting, die uit de helling van de dampdruk-kromme te bepalen is, of door de aanwezigheid van aan het wandoppervlak geadsorbeerde lucht.

De toename van het aantal werkzame kernen bij hogere warmtestroomdichtheid volgt volgens JAKOB [46] eveneens uit (3), daar vanwege de hogere temperatuur van de vloeistofgrenslaag ook kleinere wandoneffenheden als werkzame kern dienst kunnen doen.

Tijdens het transport naar het vrije vloeistofoppervlak blijven de bellen in een zuivere component nog groeien, doordat bovendien de gehele vloeistof in het vat enigszins oververhit is *).

Deze vloeistofoververhitting δ bedraagt volgens zorgvuldig uitgevoerde metingen van JAKOB en FRITZ [47, 45] voor water kokend onder atmosferische druk op een metalen verhittingsplaat ongeveer 0,4 °C en blijkt onafhankelijk te zijn van de grootte van de warmtestroomdichtheid, in elk geval in het onderste deel van het traject van kernkoken, waartoe hun metingen zijn beperkt. De waarde van δ is in dit traject dus ook onafhankelijk van de wandtemperatuur en van het aantal reeds werkzame kernen. Daarentegen hangt deze oververhitting wel enigszins af van de ruwheidsgraad van de verwarmingswand. Uit het bij een constante wandtemperatuur grotere aantal werkzame kernen aan een ruwere wand, dat uit verg. (3) volgt, verwacht men een geringere oververhitting van de vloeistof dan bij gebruik van een gladder verwarmingsoppervlak. Dit is experimenteel eveneens door JAKOB en FRITZ [47, 45] bevestigd (zie § 1.2.5).

De gunstige invloed op de warmteoverdracht van de dampbelzuilen komt tot uiting in steilere hellingen van een warmteoverdrachtskromme dan in het convectiegebied. In het algemeen is voor kernkoken $\frac{q}{A}$ evenredig met Θ^m , waarin $3 < m < 4$ [63]. Men neemt aan, dat bij het temperatuurverschil Θ_Q een zodanig grote dichtheid van werkzame kernen op de wand wordt bereikt, dat een samenvloeien van dampbellen in de directe omgeving van de draad plaats vindt [105].

3. Het traject QS , dat als meest opvallende karakteristiek een minimum bij R vertoont. Het maximum voor kernkoken bij Q wordt daardoor soms sterk geprononceerd, bijv. bij gebruik van een koperen verwarmingsoppervlak in ethanol [10]. Met electrisch verhitte draden kan het gedeelte QR , volgens onderzoeken van FARBER en SCORAH [27] aan water, slechts in omgekeerde richting worden doorlopen. Bij toenemende wandtemperatuur in het traject van kernkoken treedt, bij overschrijding van de topflux, dus een temperatuursprong op naar een tussen Θ_R en Θ_S gelegen waarde, indien het materiaal

*) Onder de oververhitting van water verstaat men het temperatuurverschil tussen de kokende vloeistofmassa en de verzadigingstemperatuur van de waterdamp bij de heersende druk.

van de draad een voldoende hoog smeltpunt $\Theta_S + T$ heeft. In verband met de hieruit volgende mogelijkheid van doorbranden van de verwarmingswand noemt men Θ_Q het „kritieke” temperatuurverschil *).

Het traject RQ is op electrisch gestookte draden te realiseren, doordat een gedeelte van de draad kernkoken, en het overige deel filmkoken vertoont. Het oppervlak met kernkoken wordt bij stijgende wandtemperatuur geleidelijk kleiner. Ook aan een platinadraad, bijv. in kokende 1-butanol, hebben wij dit verschijnsel waargenomen, ondanks het grote warmtegeleidingsvermogen van dit metaal.

Op inwendig door condenserende stoom verwarmde buizen treedt daarentegen, volgens filmopnamen (4000 beelden per sec) van WESTWATER en SANT-ANGELO [106, 104], in QR een aparte „transition boiling” op, waarbij op het gehele oppervlak geen directe aanraking tussen vloeistof en wand meer plaats vindt. De scheidende damplaaag is evenwel onstabiel, onregelmatig en in voortdurende heftige beweging, in tegenstelling tot de stabiele damplaaag van constante dikte in het gedeelte RS , waar men van filmkoken („filmboiling”) spreekt.

Een aanvankelijk isolerende werking van de damplaaag blijkt uit de negatieve hellingen van het gedeelte QR . Na R , het z.g. Leidenfrost-punt, vindt niet slechts een toenemend warmtetransport door geleiding en convectie in de damplaaag plaats, doch tevens door straling. Bij draadmateriaal met een voldoende hoog smeltpunt kan men bijv. het geval van een roodgloeiende draad in kokend water realiseren. Als typisch nevenverschijnsel treedt daarbij aan het grensvlak tussen vloeistof en damp een periodieke vorming van dampbellen op, kennelijk vanwege oververhitting van de vloeistof daar ter plaatse.

In de trajecten van convectie en kernkoken zijn de waarden van Θ betrekkelijk klein (Θ_Q overschrijdt in het algemeen 50 °C niet), in tegenstelling dus tot het gebied van filmkoken. De warmteoverdrachtscoëfficiënt $h = \frac{q(\Theta)}{A\Theta}$

neemt diensgevolge slechts in het gedeelte OQ hoge waarden aan. Wij zullen de maximale warmtestroomdichtheid in het gebied van kernkoken, die bij Q wordt bereikt, aanduiden als „topflux” („maximum heat flux for nucleate boiling” of „peak flux”) en door $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$ voorstellen, hoewel men eigenlijk

van „topfluxdichtheid” moet spreken. In het algemeen passeert ook de warmteoverdrachtscoëfficiënt bij het kritieke temperatuurverschil $\Theta_Q = \Theta_{\max.}$ een

maximum $h_{\max.} = \left(\frac{q}{A}\right)_{\max.} / \Theta_{\max.}$. Een uitzondering is hierop geconstateerd

door LYON e.m. [62, 105] voor kwik, dat onder atmosferische druk kookte op een roestvrij stalen buis. Als gevolg van een sterk verbreed maximum in

de warmteoverdrachtskromme treden in dit geval $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$ en $h_{\max.}$ bij een verschillende wandtemperatuur op.

*) Met opzet wordt van „kritiek” temperatuurverschil en van „kritieke” wandtemperatuur gesproken, ter onderscheiding van „kritische” temperatuur.

1.2. FACTOREN DIE DE WARMTEOVERDRACHTSKROMMEN BEINVLOEDEN

De ligging van een warmteoverdrachtskromme en in het bijzonder de waarde van de topflux worden in meerdere of mindere mate bepaald door een aantal, ten dele onderling onafhankelijke omstandigheden en factoren, die nu worden besproken.

1.2.1. Verband tussen topflux en draadafmetingen

Voor een bepaalde combinatie van vloeistof en verwarmingsoppervlak varieert de topflux soms enigszins met de afmetingen van de draad. Zo vond RINALDO [64] voor water, dat kookte onder atmosferische druk op horizontale, electrisch gestookte platinadraden met dikten die uiteenliepen van 0,01 tot 0,06 cm, dat de dunste draden een lagere topflux opleverden dan de overige *). Reeds voor draden met een dikte van 0,02 cm is dit effect, dat vermoedelijk samenhangt met de verhouding van de gemiddelde dampbelgrootte op het moment van loslaten en de draaddiameter, van weinig betekenis meer (minder dan 10 %).

Dunne draden hebben het practische voordeel van een betrekkelijk klein verwarmingsoppervlak, zodat niet te grote maximale electrische vermogens nodig zijn. Om deze redenen is bij het merendeel van onze experimenten een draaddiameter van 0,02 cm gekozen. Volgens MCADAMS e.m. [64] bleken zeer korte platinadraden minder vaak door te branden dan langere. Dit is een gevolg van de grotere relatieve weerstandstoename indien een even groot deel van het oppervlak bij overschrijding van de topflux in filmkoken overgaat.

1.2.2. Verschillende verwarmingsoppervlakken

Bij gegeven vloeistof en druk zijn zowel de topflux als de wandtemperaturen in het gebied van kernkoken afhankelijk van de samenstelling en de aard van het verwarmingsoppervlak. FARBER en SCORAH [27] vonden voor water kokend onder atmosferische druk een aanmerkelijk hogere topflux bij gebruik van – eveneens in water, maar dan in het traject van filmkoken – geoxydeerde nichroomdraden (in het bijzonder chromel C) dan bij gebruik van blanke metaaldraden. Ook voor kokende vloeistofmengsels, die water in overmaat bevatten, blijkt dit verschijnsel op te treden (§ 3.3.3). Verschillende gladgeschuurde blanke metalen gaven aan ethanol kokend bij atmosferische druk uiteenlopende maximale warmteoverdrachtscoëfficiënten volgens BONILLA en PERRY [7].

Volgens MCADAMS e.m. [65] en JAKOB e.m. [47, 49, 50] verschuiven de wandtemperaturen die corresponderen met constante warmtestroomdichtheden bij langdurig koken van water naar wat hogere waarden (tenminste in het begintraject van kernkoken), als gevolg van het feit, dat de gasadsorptie aan het verwarmingsoppervlak daarbij geleidelijk terugloopt, waardoor het aantal werkzame kernen voor de vorming van dampbelzuilen vermindert. Bij metingen van CORTY en FOUST [16, 105] bleek een soortgelijk effect op te treden, als een vernikkelde verwarmingsplaat in ether, dat onder atmosferische druk kookte, in verschillende mate ruw gemaakt wordt met schuurpapier van toenemende grofheid. Aan een ruwere wand zijn blijkbaar kleinere overver-

*) De kritieke wandtemperatuur bleek niet af te hangen van de afmetingen van de verwarmingsdraad (vergelijk § 1.2.4).

hittingen vereist om eenzelfde warmtestroomdichtheid in het onderste deel van het traject van kernkoken te bereiken. Dit volgt ook uit verg. (3).

Experimenten van AVERIN [2, 25] aan water, dat kookte onder atmosferische druk voeren echter tot het resultaat, dat de ruwheid van de verwarmingswand in het bovenste gedeelte van het traject van kernkoken geen invloed meer heeft op de ligging van de warmteoverdrachtskromme (vergelijk § 6.3).

1.2.3. *Verschillende vloeistoffen*

De topflux is voor eenzelfde verwarmingsoppervlak en bij constante druk afhankelijk van de vloeistof, zoals uit een aantal in de literatuur beschreven metingen volgt, o.a. uit die van DREW en MUELLER [21], BONILLA en PERRY [7] en CICHELLI en BONILLA [15]. De topflux van water overtreft, vooral bij hogere drukken in verband met de grote kritische druk (empirische relatie van CICHELLI en BONILLA, § 1.2.6), de topflux van organische vloeistoffen aanzienlijk, doch is kleiner dan die van vloeibare metalen, zoals kwik – met een bevochtigingsmiddel – en natrium op een roestvrij stalen buis volgens experimenten van LYON e.m. [62, 105]. Dit is te begrijpen door de thermische eigenschappen van de verschillende vloeistoffen bij de betreffende temperaturen met elkaar te vergelijken, in het bijzonder het warmtegeleidingsvermogen [79], dat ook van belang is voor de hellingen van een warmteoverdrachtskromme in het convectiegebied (§ 1.1 en § 4.1).

Van het geringe aantal uit de literatuur bekende onderzoeken aan mengsels *) zijn de resultaten van BONILLA en PERRY [7] aan water – ethanol en water – 1-butanol (bij atmosferische druk) het meest interessant. Zij vonden nl. een verhoging van de topflux van ongeveer 20 %, indien 2,5 mol. % 1-butanol aan water wordt toegevoegd. Hun onderzoek is tot enkele samenstellingen van de genoemde binaire systemen beperkt en de door hen vermelde topfluxen zijn slechts geschat (zie § 2.1).

1.2.4. *Roering, onderkoeling (locaal koken) en geforceerde circulatie*

Een hogere warmteoverdracht verkrijgt men in het convectiegebied en/of in het traject van kernkoken door: 1. intensieve roering van een kokende vloeistof; 2. geforceerde convectie toe te passen bij een kokende vloeistof; 3. de vloeistofmassa te onderkoelen; 4. geforceerde convectie toe te passen bij een onderkoelde vloeistof.

1. PRAMUK en WESTWATER [80, 105] toonden dit effect aan bij methanol, dat onder atmosferische druk kookte op een horizontale, inwendig door condenserende stoom verwarmde koperen buis. Zij maakten gebruik van een driebladige schroef met rotatiesnelheden van 0 tot 16 omwentelingen per sec. Als meest interessant resultaat werd gevonden, dat de topflux geleidelijk steeg bij toenemend toerental van de schroef, waarbij de kritieke wandtemperatuur vrijwel constant bleef.

2. SCHWEPPE en FOUST [88, 105] vonden voor water, dat kookte onder drukken van 1 tot 2,5 ata en met verschillende snelheden door een verwarmde verticale buis werd gepompt, dat de waarden van de warmteoverdrachtscoëfficiënt in het convectiegebied en in het onderste deel van het traject van

*) Voor literatuuropgave wordt verwezen naar [110]. Van latere datum zijn de experimenten van GRIGORIEV en USMANOV [36] o.a. aan water – ethanol mengsels.

kernkoken bij grotere pompsnelheid toenemen. De door hen verkregen warmteoverdrachtskrommen convergeren voor stijgende warmtestroomdichtheid. Hun onderzoek is evenwel beperkt gebleven tot waarden, die aanzienlijk beneden de te verwachten topfluxen liggen.

Een gunstige invloed van de toepassing van geforceerde circulatie werd ook door MCADAMS [63] geconstateerd uit warmteoverdrachtsmetingen van ADOMS [1] en BEECHER [4] in het convectiegebied van kokend water.

3. In de uit de literatuur bekende resultaten voor onderkoelde vloeistoffen vervangt men, ook bij toepassing van geforceerde convectie (zie 4.), de variabele Θ in de warmteoverdrachtskrommen door een overeenkomstige, experimenteel rechtstreeks te bepalen, grootheid:

$\Theta^* = \text{wandtemperatuur} - \text{vloeistoftemperatuur} = (\text{wandtemperatuur} - \text{kookpunt vloeistof}) + (\text{kookpunt vloeistof } T - \text{vloeistoftemperatuur } T_0)$.

Volgens experimenten van MOSCIKI en BRODER [66, 63] en van NUKIYAMA [69] aan een verticale, resp. horizontale platinadraad in water bij atmosferische druk, doorloopt een vloeistoflaagje (dat zich in directe aanraking bevindt met het verwarmingsoppervlak) een temperatuurtraject, dat aan de bovenkant wordt begrensd door eenzelfde kritieke wandtemperatuur, die onafhankelijk is van de onderkoeling $T - T_0$. Dit geldt ook in het geval, dat de gehele vloeistofmassa zich op het kookpunt bevindt, d.w.z. als $T_0 = T$. Men kan dus schrijven:

$$\Theta^* = \Theta + (T - T_0),$$

waarbij de kritieke wandtemperatuur:

$$\Theta^*_{\text{max.}} + T_0 = \Theta_{\text{max.}} + T = (t_w)_{\text{max.}}$$

onafhankelijk is van T_0 .

Ons eigen onderzoek op dit terrein is uitgevoerd aan water en aan binaire mengsels, voor atmosferische en hogere drukken. Onze metingen zijn beperkt tot het bepalen van de topfluxen. De resultaten worden in § 6.1, § 6.2 en § 6.3 beschreven.

4. Het meest uitvoerig is de invloed op de warmteoverdracht van geforceerde convectie door MCADAMS e.m. [65] onderzocht. Zij maakten gebruik van ontgast water, dat 10 tot 100 °C was onderkoeld bij uiteenlopende drukken (tot 140 ata). Een deel van deze metingen en de daarbij voor betrekkelijk lage drukken gemaakte filmopnamen (2000 beelden per sec) is later door ROHSENOW en CLARK [86, 85] nader uitgewerkt.

Bij de experimenten van MCADAMS e.m. [65] werd de vloeistof met snelheden van 0,3 tot 9 m sec⁻¹ omhoog gepompt door een verticale cylindermantel, en langs een in de as daarvan opgestelde electrisch verwarmde roestvrij stalen buis. De uit dit onderzoek verkregen resultaten kan men het beste analyseren door de effecten van de gedwongen circulatie en van de onderkoeling, op de warmtestroomdichtheid bij constante druk, afzonderlijk te beschouwen.

In het convectiegebied blijkt de gunstige invloed van een hogere vloeistof-snelheid aanzienlijk te overwegen op die van een sterkere onderkoeling. Als gevolg hiervan vallen de warmteoverdrachtskrommen $\frac{q(\Theta^*)}{A}$ voor verschillende onderkoelingen, doch voor een constante pompsnelheid, in het convectiegebied vrijwel samen. In het traject van kernkoken is de onderkoeling daarentegen de belangrijkste variabele, die de warmtestroomdichtheid bepaalt. In

dit traject vallen de warmteoverdrachtskrommen bij een vaste onderkoeling praktisch samen. Analoge resultaten werden door KREITH en SUMMERFIELD [57] gevonden.

De topflux blijkt toe te nemen, zowel bij sterkere onderkoeling als bij hogere vloeistofsnelheid. In verband met de steile hellingen van de warmteoverdrachtskrommen in het traject van kernkoken, kan men vaststellen, dat de kritieke wandtemperatuur, ook bij toepassing van geforceerde circulatie, niet van de onderkoeling afhangt.

De resultaten van PRAMUK en WESTWATER [80], MOSCIKI en BRODER [66], NUKIYAMA [69], MCADAMS e.m. [65] en RINALDO [64] kan men als volgt generaliseren: „Bij een willekeurige constante druk bestaat voor iedere (kokende of onderkoelde) vloeistof een bepaalde kritieke wandtemperatuur voor het traject van kernkoken. Deze kritieke wandtemperatuur geeft de overgang naar filmkoken aan, en is onafhankelijk van de afmetingen en de vorm van de verwarmingswand *) en van het kookvat. Toepassing van geforceerde convectie, roering of onderkoeling heeft geen invloed op de kritieke wandtemperatuur.”

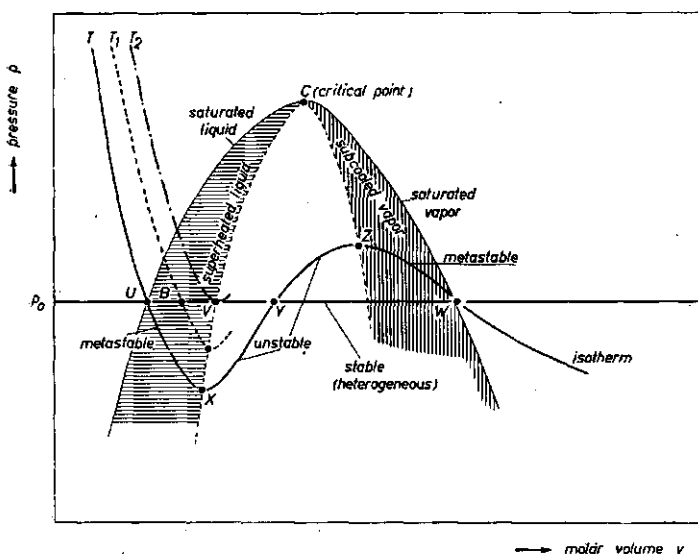


Fig. 2. Schematic graph of VAN DER WAALS' equation of state, showing metastable regions of superheated liquid and subcooled vapor. $T_2 - T$ denotes the maximum superheating of liquid with usual boiling point T at pressure p_0 .

stelt T het kookpunt bij de druk p_0 voor. Voert men onder deze constante druk warmte aan de damploze vloeistof toe, dan is oververhitting van de vloeistof zonder verdamping mogelijk. Bij deze toestandsverandering in de richting

Het optreden van de experimenteel aangetoonde kritieke wandtemperatuur kan in principe ook theoretisch worden voorspeld. Uit de toestandsvergelijking van v. D. WAALS kan men nl. als metastabiele toestand het bestaan van oververhitte vloeistof (en als analogie dat van onderkoelde damp, voordat condensatie noodzakelijk door overschrijding van een kritieke temperatuu-
daling zal moeten optreden) afleiden [89]. In figuur 2

*) In sommige gevallen blijkt uit de literatuur, dat de experimenteel bepaalde waarden van $\Theta_{\max}$, bij gebruik van dezelfde vloeistof en druk voor verwarmingswanden uit verschillende materiaal uiteenlopen; dit volgt bijv. uit de resultaten van FARBER en SCORAH [27]. In andere gevallen is de overeenstemming evenwel goed, zoals bijv. blijkt uit metingen van AVERIN [2, 25] (zie § 6.3).

UW worden isothermen van geleidelijk hogere temperaturen gesneden, zoals de isotherm T_1 in B . De isotherm T_2 , die in V raakt aan UW geeft hiervoor evenwel een bovengrens aan, daar bij passeren van V plotseling volledige verdamping van de vloeistof moet optreden. D.w.z. dat $T_2 - T$ de kritieke oververhitting $\Theta_{\max}$ voorstelt, waarboven slechts damp en dus geen oververhitte vloeistof meer kan bestaan (optreden van filmkoken) [105].

Uit het (p, v) -diagram kan men ook rechtstreeks concluderen, dat $\Theta_{\max}$ bij toenemende druk geleidelijk afneemt tot nul bij het kritische punt C . Dit is in fraaie overeenstemming met de experimentele resultaten van ADDOMS [1, 63, 85] aan water kokend onder drukken tot 170 ata op een electrisch verhitte horizontale platinadraad.

Het bestaan van het begrensde metastabiele onderkoelingsgebied voor vloeistoffen werd door verschillende onderzoekers experimenteel aangetoond. Ethyl-ether met een kritische temperatuur van 194 °C werd door WISMER [107] onder druk tot 143 °C verwarmd en bleef gedurende tenminste 1 sec vloeibaar als de druk plotseling tot 1 atmosfeer (kookpunt 37 °C) werd gereduceerd, waardoor dus een metastabiele oververhitting van 106 °C werd gerealiseerd. Uit de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS berekent men hiervoor als vergelijkbare waarde 86 °C. Bij voldoende lage waarden van p_0 correspondeert het minimum van isotherm T (punt X in fig. 2) met een negatieve druk. BRIGGS [11] vond daarvoor aan water bij kamertemperatuur een waarde van -280 ata, die hij bepaalde uit de grootte van de centrifugaalkracht, die nodig was om cavitatie van de vloeistof te veroorzaken bij rotatie van een horizontale waterkolom om de verticale, centraal gelegen as. Ook het bestaan van onderkoelde damp is uitvoerig onderzocht en voor waterdamp aangetoond door VOLMER en FLOOD [99], voor zwaarwaterdamp door FLOOD en TRONSTAD [30] en voor water - methanol- en water - ethanol-dampmengsels door FROEMKE, BLOOMQUIST en ANDERSON [34] resp. FLOOD [29], mede met het oog op toepassing in het Wilsonvat [56]. Als algemene methode werd door hen gebruik gemaakt van snelle afkoeling d.m.v. adiabatiscche expansie, waarbij de minimale expansiegraad (die correspondeert met de kritieke mate van onderkoeling) wordt bepaald, waarbij nog juist spontane condensatie, bij afwezigheid van kernen in de vorm van ionen, optrad. Het bestaan van een kritieke temperatuur voor oververhitte vloeistof, waarboven slechts damp aanwezig kan zijn, volgt eveneens uit de kernvormingstheorie van VOLMER [98], BECKER en DÖRING [3], BERNATH [5] en FISHER [28], daar de kernvormingssnelheid dan asymptotisch tot oneindig nadert. WESTWATER [105] wijst erop, dat dit ook het geval is met de statistische dichtheidsfluctuatietheorie van EINSTEIN [22], REISS [83] e.a.

In verband met het bovenstaande is het van belang reeds hier vast te stellen, dat de kritieke wandtemperatuur, die het traject van kernkoken begrenst, op een platinadraad voor de bij atmosferische druk kokende vloeistofmengsels, die 4,1 gew. % M.E.K. resp. 1,3 gew. % 1-butanol in water bevatten, vrijwel gelijk is aan de waarde voor water (§ 3.2.2, figuren 11, 12 en 14). Deze overeenkomst blijkt voor 4,1 gew. % M.E.K. en water eveneens bij een druk van 42 cm Hg te gelden (fig. 13), terwijl $\Theta_{\max}$ tevens geleidelijk afneemt bij toenemende druk, zoals ook nog volgt uit de figuren 10 en 43 voor water kokend bij verschillende drukken.

In hoofdstuk 4 wordt de theorie van VAN WIJK [110, 108] over het verloop van de groeisnelheid van dampbellen voor kokende binaire mengsels in af-

hankelijkheid van de samenstelling behandeld. Als criterium voor het optreden van filmkoken wordt daarbij gesteld, dat de direct aan de verwarmingswand verdampte molaire fractie G een bepaalde waarde bereikt. Deze als parameter ingevoerde grootheid G wordt achteraf empirisch vastgelegd. Deze opvatting komt praktisch, zij het niet quantitatief, op hetzelfde neer als het hierboven gegeven criterium voor filmkoken, dat uit het (p, v) -diagram in fig. 2 volgde. Het verdampen van een molaire fractie G gaat nl. gepaard aan een toename van het molaire volume, d.w.z. men gaat onder de constante druk p_0 van het punt U naar een punt B tussen U en W .

1.2.5. *De vloeistofoververhitting*

De topflux wordt in sterke mate beïnvloed door de groeisnelheid, de frequentie en de gemiddelde grootte van de dampbellen op het moment dat deze de verwarmingswand loslaten en door de daarmee samenhangende maximaal mogelijke kerndichtheid op de wand. Hierop zal in de hoofdstukken 4 en 5 nader worden ingegaan, zodat hier kan worden volstaan met een bespreking van enkele aspecten.

In een zuivere component blijkt de groeisnelheid van de dampbellen evenredig te zijn met de oververhitting δ en met de vierkantswortel uit de groeitijd t , zoals theoretisch door FORSTER en ZUBER [31] en door PLESSET en ZWICK [78] werd afgeleid voor een vrije, zich bolvormig uitbreidende dampbel, onder verwaarlozing van de opwaartse kracht. Een experimentele bevestiging hiervan werd bij verschillende oververhittingen door DERGARABEDIAN [19] geleverd met behulp van filmopnamen (1000 beelden per sec) aan water, dat verwarmd werd door infraroodstralers. Door FANEUFF, McLEAN en SCHERRER [26] is daarna aangetoond, dat ook gedurende de aanvang van hun kortstondige groeiperiode de groeisnelheid van dampbellen, die worden gevormd op een verwarmingsoppervlak bij lokaal koken, volledig overeenstemt met de theorie van PLESSET en ZWICK, indien van het bestaan van een geschikt gekozen, tot de directe omgeving van de wand gelocaliseerde gemiddelde vloeistofoververhitting wordt uitgegaan.

De grootte van de experimenteel bereikbare maximale vloeistofoververhitting hangt op zijn beurt weer af van de zuiverheid en gladheid van de wanden van het kookvat (afwezigheid van kernen voor dampbelvorming, in de vorm van storende elektrische velden van vreemde atomen of van gunstige krommingen) en van de vloeistof (ontgassing door langdurig uitkoken). Indien werkzame kernen volledig ontbreken, kunnen bij atmosferische druk oververhittingen van de orde van grootte van 100 °C optreden (§ 1.2.4), zoals experimenteel ook nog door enkele andere onderzoekers, o.a. KENDRICK e.m. [53] aan verschillende vloeistoffen in een tevoren zorgvuldig gereinigde glazen capillair werd gevonden.

Ook in vloeistoffen kokend in een vat met een metalen verwarmingswand treedt nog een geringe vloeistofoververhitting op. Deze oververhitting δ bedraagt voor water kokend bij atmosferische druk volgens nauwkeurige metingen van JAKOB en FRITZ [47, 45, 46] gemiddeld 0,5 °C voor een gladde en 0,3 °C voor een ruwe verhittingswand (fig. 3), in overeenstemming met wat men kwalitatief uit verg. (3) van § 1.1 zou verwachten. De dauwtemperatuur van de aan het vrije, platte vloeistofoppervlak ontwikkelde waterdamp bleek steeds precies te corresponderen met de heersende druk. JAKOB en

FRITZ [47] vonden tevens het belangrijke resultaat, dat de vloeistofoververhitting in het gebied van kernkoken, dat onderzocht werd tot $1,1 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, vrijwel geheel onafhankelijk was van de grootte van de warmtestroomdichtheid van de verwarmende bodemplaat. Een warmteflux van slechts $0,007 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ veroorzaakte reeds een zodanig intensieve convectie, dat een volledige temperatuuruitwisseling in de gehele vloeistof was bereikt, met uitzondering van dunne grenslagen aan de verhittingwand en aan het vrije vloeistofoppervlak. Ook een te verwachten temperatuurverschil van enkele tienden $^{\circ}\text{C}$ als gevolg van een verschil in hydrostatische druk ontbrak bij deze geringe warmtestroomdichtheid al volkomen. Het temperatuurverloop in de door opstijgende dampbellen voortdurend in heftige beweging gebrachte grenslaag, met dikte d , aan het vrije vloeistofoppervlak, kon niet worden bepaald.

PRÜGER [81] heeft daarom temperatuurmetingen uitgevoerd aan onder atmosferische druk kokend water resp. tetrachloorkoolstof, in beide gevallen door verwarming van een tegen warmteverliezen geïsoleerd, glazen kookvat met een in het convectiegebied gelegen waarde van de warmtestroomdichtheid, waardoor dampbellen ontbraken en de grenslaag aan het vrije vloeistofoppervlak dus niet werd gestoord. In deze grenslaag, met een gemiddelde dikte van $0,066 \text{ cm}$ voor water bij een verdampingsbelasting aan het vrije oppervlak van $0,11 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ resp. van $0,032 \text{ cm}$ voor tetrachloorkoolstof bij $0,44 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, bleek tengevolge van de verdamping een lineaire temperatuurval op te treden, wat wijst op warmtetransport door geleiding, geheel analoog aan het warmtetransport in de grenslaag aan de verwarmingswand. De oververhitting van de vloeistof bedroeg ca. 3°C , terwijl de oververhitting van het vloeistofoppervlak slechts $0,04^{\circ}\text{C}$ bij water en $0,001^{\circ}\text{C}$ bij tetrachloorkoolstof bedroeg. Analoge onderzoeken werden door HEIDRICH [41, 46, 85] uitgevoerd, eveneens met behulp van een glazen kookvat. De oververhitting van de vloeistof bleek voor water kokend in het convectiegebied met de warmtestroomdichtheid toe te nemen, terwijl in het traject van kernkoken deze oververhitting daarentegen vrijwel geheel onafhankelijk was van de grootte van de warmteflux volgens de hierboven besproken resultaten van JAKOB en FRITZ.

In feite bepaalden PRÜGER en HEIDRICH niet rechtstreeks de warmtestroomdichtheid in het convectiegebied, doch de verdampingssnelheid aan het vrije vloeistofoppervlak. Volgens HEIDRICH blijkt, zoals te verwachten, bij toenemende verdampingssnelheid de dikte d van de grenslaag aan het vrije opper-

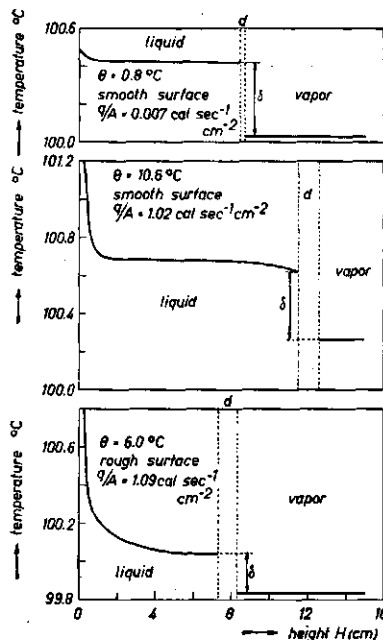


Fig. 3. Water. Temperature distribution above horizontal heating surface for water boiling at atmospheric pressure, according to JAKOB and FRITZ [47, 45]. δ denotes the superheating of bulk liquid and d the thickness of region disturbed by vapor bubbles at the water - level surface.

vlak, waarin slechts warmtetransport door geleiding optreedt, geleidelijk af te nemen. Op deze wijze gaat een hogere warmtestroomdichtheid van de verwarmingswand gepaard aan een grotere verdampingssnelheid aan het vrije vloeistofoppervlak via een hogere vloeistofoververhitting. In het traject van kernkoken verhoogt een snellere periodieke vorming van dampbellen zowel de warmtestroomdichtheid (zie hieronder) als de verdampingssnelheid door groter rechtstreeks damptransport naar het vrije vloeistofoppervlak bij constante vloeistofoververhitting. Er is dus geen tegenspraak aanwezig tussen de resultaten van PRÜGER en HEIDRICH enerzijds en die van JAKOB en FRITZ anderzijds.

BOŠNJAKOVIĆ [9] heeft als eerste aangenomen, dat een geringe oververhitting in een kokende vloeistof optreedt om de benodigde verdampingswarmte voor de groei van dampbellen op te leveren. Hij was in staat de warmteoverdrachtscoëfficiënt aan de dampbellen quantitatief te berekenen op grond van de onderstelling, dat deze ook tijdens het opstijgen worden omgeven door een dunne grenslaag waarin warmtetransport slechts door geleiding plaats vindt en dat temperatuurevenwicht tussen vloeistofoppervlak en damp bestaat. Deze aanname werd achterna door de experimentele resultaten van PRÜGER gerechtvaardigd en vormt een van de grondslagen van latere theorieën [78, 31, 110, 108] over de groeisnelheid van dampbellen. JAKOB [45] en FRITZ en ENDE [33] hebben uit filmopnamen van waterdampbellen een door hen verklaarde afwijking van de door BOŠNJAKOVIĆ berekende warmteoverdrachtscoëfficiënt gevonden. JAKOB [46] heeft tevens opgemerkt, dat als een rechtstreekse consequentie uit de juistheid van de theorie van BOŠNJAKOVIĆ zou volgen, dat de directe warmteoverdracht van de verhittingswand naar de daarop aanwezige dampbellen te verwaarlozen is. De warmteoverdracht aan kokende vloeistoffen valt hierdoor uiteen in twee processen: de warmteoverdracht van de verwarmingswand aan de vloeistof en de warmteoverdracht van de vloeistof aan de damp(bellen). Een essentiële bijdrage werd op dit terrein geleverd door ROHSENOW en CLARK [86] en door ROHSENOW [85] uit een onderzoek aan lokaal kokend water en zal in verband met het eigen onderzoek aan kokende vloeistoffen nader gediscussieerd worden in § 4.

Volgens JAKOB en FRITZ [48, 45] blijkt de oververhitting van water kokend in een roestvrij stalen drukvat bij stijgende druk geleidelijk af te nemen, vermoedelijk in verband met het sterk toegenomen aantal dampbellen, van een beginwaarde van 0,6 °C bij atmosferische druk, tot zij bij de kritische druk (225 ata), zoals te verwachten, geheel was verdwenen.

Een kleinere vloeistofverhitting δ , die te realiseren is door toepassing van hogere druk bij een zuivere component (§ 5), resp. door volgens § 3 en § 4 gebruik te maken van binaire mengsels, die een vluchtigste component in een geschikt gekozen concentratietraject bevatten, resulteert volgens het bovenstaande in een geringere groeisnelheid van de dampbellen. Bij dalende oppervlaktespanning, die eveneens optreedt bij hogere druk resp. in binaire mengsels, neemt ook de gemiddelde dampbelgrootte op het moment waarop deze de verwarmingswand loslaten af – volgens een relatie van FRITZ [32, 46] –, indien een constante randhoek wordt aangenomen. Volgens JAKOB [46] gaat een kleinere gemiddelde grootte van dampbellen op het moment van loslaten gepaard aan een toenemende frequentie van dampbelvorming op een kern. Tevens is bij kleinere dampbellen een grotere kerndichtheid op de ver-

warmingswand mogelijk, voordat filmkoken inzet. De verwarmingswand is omgeven door een dunne laminaire vloeistof-grenslaag, waarin slechts warmte-transport door geleiding plaats vindt. De vorming van iedere dampbel betekent volgens ROHSENOW en CLARK [86] een verstoring van deze laminaire grenslaag, waardoor hogere warmteoverdracht ontstaat door de convectie-stromen die op deze wijze ontstaan. Op deze wijze blijkt een kleinere vloeistof-oververhitting een hogere topflux te veroorzaken (§ 4.2.3).

1.2.6. Invloed van de druk

De geleidelijke stijging van de topflux bij toenemende druk is niet ongelimiteerd, doch aan een bepaalde maximale druk gebonden. Volgens een empirische relatie van CICHELLI en BONILLA [15], die opgesteld werd aan de hand van een groot aantal experimentele resultaten aan organische vloeistoffen*) geldt, dat de verhouding

$$\frac{\text{topflux } \left(\frac{q}{A}\right)_{\text{max.}} \text{ bij druk } p}{\text{kritische druk } p_c} \quad \text{als functie van}$$

de gereduceerde druk $p_r = \frac{\text{druk } p}{\text{kritische druk } p_c}$ voor alle onderzochte vloeistoffen door dezelfde kromme, die een maximum bij $p_r = 0,33$ vertoont, wordt weergegeven. Deze regel hangt ongetwijfeld samen met de wet van de overeenstemmende toestanden.

Het is direct in te zien, dat een maximale topflux voor een bepaalde vloeistof zal optreden, daar zowel een monotoon stijgend beginstuk van de kromme als een relatief lage topflux bij het kritische punt te verwachten zijn. Uit experimentele resultaten, die door ADDOMS [1, 63] en KAZAKOVA [52, 63] met behulp van electrisch gestookte horizontale platinadraden als verwarmend oppervlak werden verkregen, volgt, dat de relatie van CICHELLI en BONILLA ook voor water geldig is, zoals blijkt uit fig. 4, waar de verhouding

$$\frac{\left(\frac{q}{A}\right)_{\text{max.}} \text{ bij druk } p}{\left(\frac{q}{A}\right)_{\text{max.}} \text{ bij atmosferische druk}}$$

als functie van de (gereduceerde) druk is uitgezet.

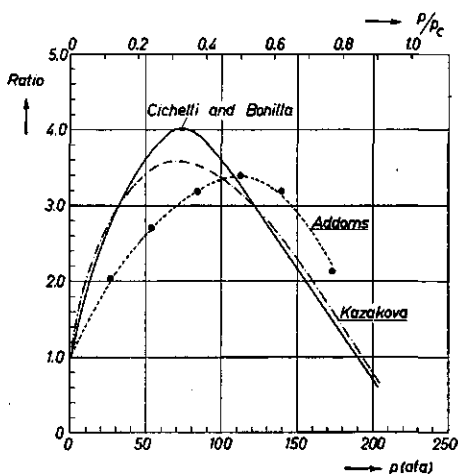


Fig. 4. Water. Ratio of peak flux at pressure p to peak flux at atmospheric pressure as a function of (reduced) pressure, according to data of ADDOMS [1, 63] and KAZAKOVA [52, 63] for water boiling on horizontal platinum heating wires in comparison with the relation of CICHELLI and BONILLA [15] for organic liquids.

*) Semi-theoretische verhandelingen ter verklaring van de relatie van CICHELLI en BONILLA [15] zijn gepubliceerd door KRUSCHLIN [58] en KUTATELADSE [59].

2. WERKWIJZE EN APPARATUUR VOOR WARMTEOVERDRACHTS-METINGEN BIJ ATMOSFERISCHE EN LAGERE DRUK

2.1. METHODE

De warmteoverdrachtskrommen $\frac{q(\Theta)}{A}$ werden o.m. voor enkele kokende vloeistofmengsels van de binaire systemen water – methylethylketon en water – 1-butanol met inbegrip van de zuivere componenten bepaald tot het maximum bij kernkoken volgens een werkwijze, die door McADAMS e.m. [64] werd ontwikkeld voor metingen aan water. Volgens deze methode wordt, ter vermijding van eindeffecten, het middelste gedeelte van een electrisch gestookte platina-draad zowel als warmteoverdragende wand en als weerstandsthermometer gebruikt. De warmtestroomdichtheid wordt hierbij rechtstreeks uit het electrische vermogen van de draad bepaald. De vloeistof, die zich in het kookvat bevindt, wordt door een aparte bodemverhitter tevoren aan de kook gebracht en tijdens de uitvoering van metingen op het kookpunt gehouden. Het is gunstiger de draad horizontaal op te stellen dan verticaal, teneinde op het gehele verwarmingsoppervlak dezelfde hydrostatische druk te hebben. Tevens bestaat bij verticale draden de mogelijkheid dat dampbellen, die in zuilen opstijgen van het onderste gedeelte van de wand af, op het bovenste gedeelte daarvan voortijdig filmkoken veroorzaken, waardoor een te lage waarde voor de maximale warmtestroomdichtheid bij kernkoken wordt bepaald [87].

Ook voor binaire mengsels is deze methode zeer geschikt. Voordelen zijn de snelle uitwisselbaarheid van eventueel doorgebrande draden, en de kleine electrische vermogens die voor niet te grote draden worden vereist. Bovendien is de verhouding „verwarmend oppervlak : vloeistofinhoud van het kookvat” (eigenlijk:

$$\text{„} \frac{\text{verwarmend oppervlak. topflux}}{\text{vloeistofvolume in kookvat}} = \frac{q_{\text{max.}}}{\text{vloeistofvolume}} = \frac{\text{maximaal electrisch vermogen,}}{\text{vloeistofvolume}} \text{”}$$

bij onze apparatuur aanmerkelijk kleiner dan bij de op technische schaal gebruikelijke opstellingen [96]. Hierdoor is de hoeveelheid condensaat, die voortdurend aanwezig is op de wand van de koeler en daardoor aan de kokende vloeistofmassa is onttrokken, gering. Dit condensaat bevat een grotere fractie van de meest vluchtige component dan de vloeistofmassa in het vat, met als gevolg een concentratieverlaging van deze component aan het verwarmingsoppervlak.

Een tweede voordeel van een electrisch verhitte draad is gelegen in de omstandigheid, dat men de hier zeer nauwkeurig bepaalbare warmtestroomdichtheid a priori onbepaald kan opvoeren, in tegenstelling tot bijv. de op technische schaal veelvuldig toegepaste buizen, die inwendig door condenserende stoom worden verwarmd. Een grotere warmtedoorgang door de wand gaat daar noodgedwongen gepaard aan een hogere stoomdruk, dus aan een dikkere buiswand en een grotere temperatuurval over de wand. Men bepaalt met die apparatuur meestal slechts de totale warmtedoorgangscoefficiënt („overall coefficient”), die niet op Θ , doch op de som van Θ en de temperatuurval over de wand is gebaseerd, in plaats van de warmteoverdrachtcoefficient h .

Doordat met door stoom verhitte buizen slechts betrekkelijk lage maximale warmtestroomdichtheden kunnen worden bereikt [43], is die methode zonder meer in feite slechts geschikt om de warmteoverdracht aan zuivere organische vloeistoffen te bepalen, zoals bijv. gedaan is door DREW and MUELLER [21]. Deze methode is daarentegen wel geschikt voor fotografische onderzoeken van kookverschijnselen, ook in het overgangsbied met

„transition boiling”, zoals door WESTWATER en SANTANGELO [106] is uitgevoerd aan een koperen buis met kokende methanol.

BONILLA en PERRY [7] en CICHELLI en BONILLA [15] hebben om hogere warmtestroomdichtheden te verkrijgen gebruik gemaakt van uitwendig met asbest tegen warmteverliezen geïsoleerde elektrische bodemverhitters, die tevens als proefoppervlak dienst deden. De uit het elektrische vermogen berekende warmtestroomdichtheid moest hierbij met het nog resterende warmteverlies aan de omgeving worden verminderd en was daardoor niet zeer nauwkeurig te bepalen. Een belangrijker nadeel is evenwel, dat de maximale warmtestroomdichtheid bij kernkoken niet direct te meten was, doch slechts door extrapolatie kon worden gevonden, met het oog op onverwacht doorbranden van de verhitter, waarvan de mogelijkheid uit fig. 1 volgt.

De keuze van platina is gebaseerd op de grote stabiliteit van dit materiaal en op de goede reproduceerbaarheid van de resultaten, waardoor fysisch zuiver (99,99 %) materiaal bij uitstek geschikt is als weerstandsthermometer (International Temperature Scale). Met behulp van een kwadratische weerstandsvergelijking:

$$R_T = R_0 (1 + BT - CT^2), \quad (4)$$

waarvan de coëfficiënten B en C uiterst nauwkeurig bekend zijn [13], kan men tussen 0 °C en 450 °C temperaturen meten met een nauwkeurigheid van enkele honderdsten °C [56].

Men bepaalt dan eigenlijk de gemiddelde temperatuur van het gehele inwendige van de draad, waaruit men, door de radiale temperatuurgradiënt in de draad in rekening te brengen [64] de gemiddelde oppervlaktetemperatuur kan berekenen. Dit geeft een juist beeld dan de tot de lasplaats gelocaliseerde temperatuurmeting met een thermo-element, waar een enigszins te lage temperatuur bepaald zal worden tengevolge van warmte-afvoer via de draden van het thermo-element, terwijl in de regel ook de spanningsval over de las niet te verwaarlozen zal zijn t.o.v. de thermospanning. Ook bij gebruikmaking van wisselstroomvoeding blijft dit effect hinderlijk. Bovendien bestaat de mogelijkheid, dat juist een gedeelte van de las door oneffenheden geschikt is om als kern voor de vorming van een dampbelzuil te fungeren.

Niettemin hebben FARBER en SCORAH [27] reproduceerbare resultaten met zorgvuldig geselecteerde chromel-alumel thermo-elementen op verschillende, o.a. op geoxydeerde chromel C, verwarmingsdraden verkregen.

Ter bepaling van de warmteoverdrachtskrommen $\frac{q(\theta)}{A}$ werd een geleidelijk toenemende gelijkstroom door de horizontale, slechts in lichte mate gespannen platinadraad met diameter D gestuurd. Het middelste gedeelte van de draad, dat een lengte L heeft, werd als proefoppervlak geïsoleerd door middel van aangelaste, relatief dunne platina potentiaaldraden. Dit gedeelte deed, zoals hierboven beschreven, gelijktijdig dienst als warmteoverdragend oppervlak en als weerstandsthermometer.

De warmtestroomdichtheid werd uit het elektrische vermogen berekend volgens:

$$\frac{q}{A} \text{ (cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}) = 0,07604 \frac{EI}{LD} \text{ (watt cm}^{-2}), \quad (5)$$

waarin I de stroomsterkte en E het spanningsverschil over het middengedeelte voorstellen.

Het verschil in temperatuur tussen het draadoppervlak en het kookpunt T van de vloeistof is uit (4) af te leiden tot:

$$\theta = \varphi(T) \cdot \left(\frac{R}{R_T} - 1 \right) + \frac{C}{B - 2CT} \left\{ \varphi(T) \cdot \left(\frac{R}{R_T} - 1 \right) \right\}^2 - \frac{D}{8k} \cdot \frac{q}{A}, \quad (6)$$

waarin $R = R_T + \Theta = \frac{E}{I}$ de weerstand van het proefgedeelte van de draad bij een oppervlaktetemperatuur $T + \Theta$ voorstelt en R_T een geschikt gekozen referentiewaarde daarvan, nl. de weerstand bij het kookpunt T , die op eenvoudige wijze te bepalen is door een stroom van 5 tot 10 mA [56] door het circuit te sturen terwijl de draad zich in de kokende vloeistof bevindt.

Voor de factor $\varphi(T)$ geldt:

$$\varphi(T) = \frac{1 + BT - CT^2}{B - 2CT} \quad (7)$$

In de derde term $-\frac{D}{8k} \cdot \frac{q}{A}$ uit het rechterlid van (6) is de radiale temperatuurgradiënt in de draad in rekening gebracht. Deze term, waarin k het warmtegeleidingsvermogen van platina ($0,17 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ bij 100°C) voorstelt, houdt slechts een geringe correctie in, daar draden met een diameter van $0,02 \text{ cm}$ werden gebruikt. Voor deze fysisch zuivere draden, die werden betrokken van H. Drijfhout & Zoon's Edelmetaalbedrijven N.V., Amsterdam, is volgens fabrieksopgave $B = 3,9788 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ en $C = 5,88 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$, indien het kookpunt T eveneens in $^\circ\text{C}$ is uitgedrukt. De proefgedeelten hadden een lengte van ongeveer 5 cm bij een totale draadlengte van 7 cm , en de potentiaaldraden een diameter van $0,005 \text{ cm}$. Teneinde spanningen door het opwickelen van de draden ontstaan,

op te heffen werden, eveneens op fabrieksvoorschrift en in overeenstemming met de literatuur [56], de middengedeelten voor gebruik gedurende 15 min. bij 1000°C in lucht uitgegloeid. Deze temperatuur werd eenmaal ingesteld met behulp van een optische pyrometer, waarna steeds werd volstaan met de daartoe benodigde stroomsterkte door de draden te sturen.

Ook de tweede term in het rechterlid van (6) houdt slechts een kleine correctie op de eerste term in en bedraagt voor $T = 100^\circ\text{C}$ slechts $0,5\%$ daarvan, wat voor water kokend onder atmosferische druk op ten hoogste $0,1^\circ\text{C}$ neerkomt. De derde term bedraagt voor een

$\left(\frac{q}{A}\right)_{\text{max.}} = 50 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ minder dan $0,7^\circ\text{C}$.

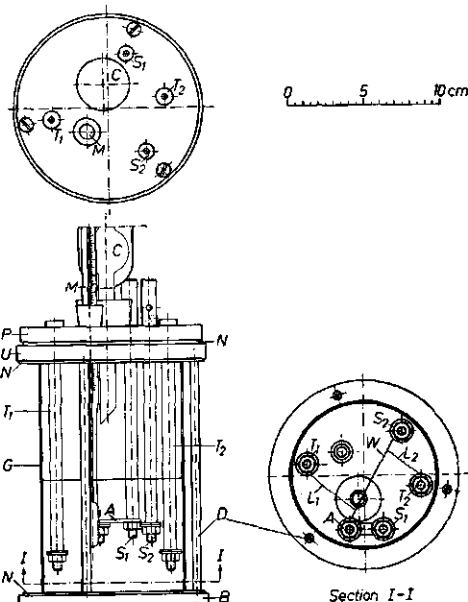
2.2. HET KOOKVAT

Het kookvat (fig. 5) bestond uit een cylinderwand van pyrexglas met afgeslepen uiteinden. De vernikkelde bovenring en bodemplaat werden door middel van neopreenringen als pakking op de cylinder vastgedrukt met behulp van trekstangen.

Fig. 5. Diagram of glass boiling vessel.

A = revolving arm; B = nickel-coated brass base; C = total reflux condenser; D = draw bars; G = pyrex-glass cylinder; M = calibrated thermometer; N = neoprene packing; L_1 and L_2 = potential leads; P = pertinax cover; S_1, S_2, T_1 and T_2 = nickel-coated brass bars; U = nickel-coated covering; W = heating wire.

gen. Een pertinax deksel was voorzien van eveneens vernikkelde messingstaven. De platinadraad werd tussen twee van deze elektroden horizontaal bevestigd en de aan de draad gelaste potentiaaldraden werden naar de beide



overgebleven staven geleid, die zich op een geschikt gekozen afstand van de draad bevonden. Een watergekoelde totale-reflux koeler was op het deksel van het bij alle proeven tot ongeveer halve hoogte met vloeistof gevulde kookvat gemonteerd. De vloeistof in het vat werd met een teclu-brander verwarmd tot het kookpunt bij de gewenste druk. Tijdens de uitvoering van metingen werd voor gelijkmatig koken gezorgd, waarbij een kleine vlam van de brander de warmteverliezen compenseerde. Een waterstraalpomp en een Cartesiaanse manostaat, die met een vacuumslang op het bovineinde van de koeler werden aangesloten, zorgden voor een constante druk bij de proeven onder lagere druk, waardoor de kooktemperatuur in alle gevallen binnen $0,5^{\circ}\text{C}$ constant kon worden gehouden. Voor sommige metingen werd gebruik gemaakt van een wat groter kookvat met een inwendige diameter van 12 cm (§ 2.1), waarmee identieke resultaten werden gevonden.

De samenstelling van mengsels in gewichtsprocenten werd steeds berekend uit de volumeverhouding en de uit de literatuur [97] bekende dichtheden van de zuivere componenten bij kamertemperatuur. In feite bepaalt men op deze wijze een enigszins te grote waarde voor de concentratie van de meest vluchtige component in de kokende vloeistof. Vanwege de geringe dampinhoud van het kookvat en de relatief kleine hoeveelheid condensaat, die zich voortdurend op de wand van de koeler bevindt (§ 2.1), is dit verschil voor niet al te kleine concentraties van de vluchtigste component slechts gering. Bij metingen onder atmosferische druk werd de samenstelling van de mengsels ter controle tevens nog uit het kookpunt bepaald voor die binaire systemen, waarvoor evenwichtsgegevens uit de literatuur bekend waren. Daarbij werd voor mengsels die overwegend uit water bestaan, rekening gehouden met een geringe oververhitting van de kokende vloeistof, die volgens JAKOB en FRITZ [47] voor water ongeveer $0,5^{\circ}\text{C}$ bedraagt. De overeenstemming van de resultaten, volgens beide manieren verkregen, was steeds bevredigend.

De kooktemperaturen werden steeds met geijkte kwikthermometers bepaald. Bij proeven onder lage druk werd de druk, indien beneden 25 cm Hg, rechtstreeks met een kwikmanometer bepaald en in het traject van 25–76 cm Hg voor water uit het kookpunt via de dampdrukkromme [42] en voor het mengsel dat uit 4,1 gew. % methylethylketon in water bestaat, via interpolatie van de door OTHMER en BENENATI [73, 17] gepubliceerde evenwichtsgegevens. Ook hierbij werd rekening gehouden met de vloeistofoververhitting.

2.3. UITVOERING VAN DE METINGEN

Volgens (5) en (6) is de bepaling van een warmteoverdrachtskromme geheel beperkt tot metingen van de spanning E over het middengedeelte van de platinadraad, van de verwarmingsstroom I en van de draadafmetingen L en D , die bij kamertemperatuur werden bepaald.

Hiertoe werd de platinadraad, waarvan de weerstand R_T van het proefgedeelte bij 100°C ongeveer $0,2\ \Omega$ bedraagt, in serie geschakeld met een Hartmann & Braun normaalweerstand R_3 van $0,01\ \Omega$, zoals aangegeven is in het schakelschema (fig. 6). De spanningsval over R_3 is evenredig met de stroomsterkte I . De platinadraad en R_3 zijn voorzien van shunts, resp. $R_1 + R_2$ en $R_5 + R_6$, waardoor reductie tot geschikt gekozen spanningen e_1 en e_2 over R_1 resp. R_5 mogelijk is. Deze gereduceerde spanningen werden geregistreerd op een 12-punts Honeywell Brown ElectroniK Potentiometer, die stroomloze indicatie geeft door middel van de compensatiemethode, mits R_1 en R_5 voldoende klein zijn, nl. kleiner dan $300\ \Omega$ volgens fabrieksopgave. Het schaalgebied van dit registratie-apparaat loopt van 0 tot $2,5\ \text{mV}$.

Men berekent de spanning over het proefgedeelte van de draad uit:

$$E = f_1 e_1$$

en de stroomsterkte uit:

$$I = f_2 e_2.$$

(8)

Teneinde alle meetpunten van een warmteoverdrachtskromme door middel van zo groot mogelijke uitslagen van het registratie-apparaat te verkrijgen,

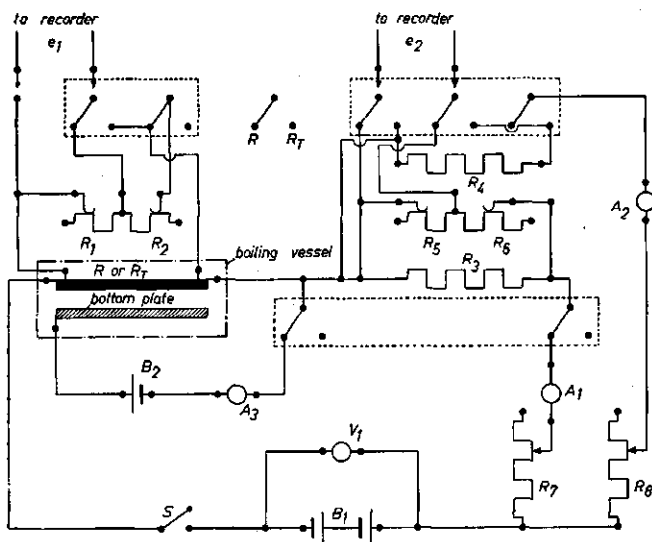


Fig. 6. Wiring - diagram for determination of boiling curves.

R , R_T = resistance section of test section of platinum heating wire; R_3 = standard-resistor 0.01Ω (60 A; 0.1%); R_4 = standard-resistor 0.2Ω (0.2 A; 0.1%); $R_1 + R_2$ and $R_5 + R_6$ = resistance-boxes 1Ω , ..., 10Ω , ..., 1000Ω , ..., 10000Ω (0.2%); R_7 = resistors 3Ω , 30Ω and 300Ω in series with resistor 0.03Ω , ..., 2.5Ω ; R_8 = resistor 3000Ω ; A_1 = ammeter 30 A; A_2 = ammeter 15 mA; A_3 = ammeter 3 mA; V_1 = voltmeter 30 V; B_1 = accumulators 12 V (30 A); B_2 = accumulator 4 V; S = main switch.

een Bleeker normaalweerstand R_4 van $0,2 \Omega$ opgenomen. De spanningen over de platinadraad en over R_4 werden nu rechtstreeks, zonder shunts, op de Potentiometer geregistreerd. Een stroomsterkte van ongeveer 10 mA, die volgens de literatuur [56] en volgens de warmteoverdrachtskrommen (§ 3.2) geen verwarmingsfout van enige betekenis veroorzaakt, werd door het R_T -circuit gestuurd, terwijl de draad zich reeds in de kokende vloeistof bevond. Deze stroomsterkte correspondeert met een vrijwel volledige schaaluitslag van het registratieapparaat.

TABLE 1. Combinations of shuntresistors in fig. 6 for platinum heating wires with a diameter $D = 0.02$ cm and a test section $L = 5$ cm. $E_{\max.}$, $I_{\max.}$ and $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$ are the maximum values, which can be recorded with the given combination.

	Voltage drop				Heating current				Heat flux
	R_1	R_2	f_1	$E_{\max.}$	R_5	R_6	f_2	$I_{\max.}$	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$
	Ω	Ω	V.mV ⁻¹	V	Ω	Ω	A.mV ⁻¹	A	cal sec ⁻¹ cm ⁻²
I	5	1490	0.299	0.75	10	90	1.000	2.5	1.5
II	5	2990	0.599	1.50	10	190	2.000	5	5
III	5	5990	1.199	3.00	10	390	4.000	10	20
IV	5	8990	1.799	4.50	10	590	6.000	15	50

werden de in tabel 1 vermelde combinaties van R_2 en R_6 gebruikt.

Als referentiewaarde voor de weerstandsthermometer kan men in principe de weerstand van het middengedeelte van de platinadraad bij een willekeurige temperatuur nemen. Het meest eenvoudig is de waarde R_T bij het kookpunt van de betreffende vloeistof te bepalen, waarop vergelijking (6) dan ook werd gebaseerd. Voor deze meting was de waarde van R_3 te klein. Daarom werd in een apart circuit (fig. 6)

Naast het R -circuit werd volgens fig. 6 gelijktijdig een hulpcircuit opgenomen [64]. Hierdoor werd de metalen grondplaat van het kookvat op een wat lagere spanning gezet dan de negatieve electrode, teneinde positieve metaalionen, die vanwege de Nernstpotentiaal in de vloeistof in oplossing zijn gegaan, te doen neerslaan zonder dat het negatieve deel van de platinadraad besmet wordt (vergelijk § 3.1). De stroomsterkte in het hulpcircuit bedroeg steeds 0,1–2 mA.

2.4. NAUWKEURIGHEID VAN DE RESULTATEN

Teneinde de meetnauwkeurigheid van de gebruikte apparatuur zo hoog mogelijk op te voeren, werden de volgende voorzorgen getroffen:

1. Alle registratiepunten werden een vijftal keren achter elkaar herhaald en het gemiddelde resultaat als meetpunt opgegeven.

2. Door gebruik te maken van de in tabel 1 vermelde standen werden steeds grote uitslagen op de Brown Potentiometer verkregen en werden bij elkaar behorende waarden van e_1 en e_2 daardoor dicht bij elkaar op het registratiepapier genoteerd, zodat eventuele systematische fouten van het registreerapparaat voor de weerstandsbepaling slechts een geringe rol kunnen spelen.

3. Voor alle metingen werden corresponderende waarden van e_1 en e_2 tevens op direct na elkaar volgende schrijfpunten van het registreerapparaat aangesloten, waardoor een eventuele geleidelijke daling van de emk. van de accu's B_1 geen enkele invloed meer op de resultaten heeft.

4. De oorspronkelijke registratiekruisjes van de Brown Potentiometer werden tot smalle lijntjes bijgeslepen.

5. Afwijkingen tengevolge van rek of krimp van het registratiepapier werden geëlimineerd door lineaire interpolatie van de afwijking van de nullijn.

De geijkte nauwkeurigheid van de Brown Potentiometer bedraagt tenminste $30/_{00}$ van een volle schaaluitslag (2,5 mV), doch vaak is het apparaat volgens fabrieksopgave nauwkeuriger. Door de hierboven genoemde voorzorgen te treffen en door toepassing van de weerstandscombinatie uit tabel 1 bleek het registratieapparaat op $20/_{00}$ van de registratiewaarde nauwkeurig te zijn, zoals bleek door vergelijking met een Hartmann & Braun normaal draaispoelmeter, die op $10/_{00}$ van een volle schaaluitslag was geijkt.

Door de aanwezigheid van de shunts in fig. 6 bepaalt men enigszins te kleine waarden zowel voor E als voor I . Dit effect is het grootst in stand I van tabel 1, waar de shuntweerstand het kleinst zijn, doch bedraagt ook dan slechts $0,10/_{00}$ voor beide grootheden. In de weerstandsbepaling valt deze factor dus geheel weg en in de warmtestroomdichtheid bedraagt zij volgens (5) ten hoogste $0,20/_{00}$.

Bij verwaarlozing van de beide correcties in het rechterlid van (6) vindt men voor de absolute fout in het temperatuurverschil Θ :

$$|\varepsilon(\Theta)| \leq (\Theta + \varphi) \left\{ \frac{|\varepsilon(R)|}{R} + \frac{|\varepsilon(RT)|}{RT} \right\} \quad (9)$$

De weerstandsdecadenbanken en normaalweerstandsen waren nauwkeurig op $0,20/_{00}$ resp. $0,10/_{00}$ en de draadlengte en draaddiameter werden met een schuifpasser en schroefmicrometer bij kamertemperatuur op resp. $40/_{00}$ en $50/_{00}$ gemeten. Hieruit volgt E op $2,50/_{00}$ (voor RT -meting op $2,00/_{00}$) en I op $2,60/_{00}$ (voor RT -meting op $2,10/_{00}$), dus $\frac{|\varepsilon(R)|}{R} = 50/_{00}$ en

$\frac{|\varepsilon(RT)|}{RT} = 40/_{00}$. Volgens (5) blijkt nu, dat de warmtestroomdichtheid $\frac{q}{A}$ op $1,50/_{00}$ werd bepaald.

Voor water kokend onder atmosferische druk is $\varphi(T) \approx 360^\circ\text{C}$ en is $\Theta_{\text{max.}} \approx 20^\circ\text{C}$ bij kernkoken (fig. 10), waardoor uit (9) volgt, dat $|\varepsilon(\Theta)| \leq 3,5^\circ\text{C}$. Uit de kookpunten en de warmteoverdrachtskrommen (§ 3.2) blijkt, dat deze absolute foutengrens ook geldig is voor mengsels van de binaire systemen water – methylethylketon en water – 1-butanol en tevens voor de metingen onder lagere druk, met uitzondering van $1000/_{00}$ 1-butanol bij atmosferische druk, waarvoor een foutengrens van 4°C geldt.

De volgende systematische fouten werden hierbij buiten beschouwing gelaten:

1. De gemeten waarde voor I was ten hoogste $0,20/_{00}$ te groot vanwege stroomgeleiding door de vloeistof.

2. De afmetingen van het middengedeelte van de draad werden bij kamertemperatuur bepaald, waardoor het verwarmingsoppervlak A bij 125°C $0,20/_{00}$ te klein werd aangenomen.

De bepaling van de maximale warmtestroomdichtheid bij kernkoken aan binaire mengsels in afhankelijkheid van de samenstelling (§ 3, 5 en 6) werd steeds met behulp van wisselstroom (50 Hz) uitgevoerd. Daarbij werd E op 1,50% en I op 1,70% door gebruikmaking van een stroomtransformator (0,20%) bepaald, dus de topflux op 40%.

3. EXPERIMENTELE RESULTATEN BIJ ATMOSFERISCHE EN LAGERE DRUK

3.1. REPRODUCEERBAARHEID VAN DE RESULTATEN

De warmteoverdrachtskrommen van methylethylketon en 1-butanol vertoonden aanvankelijk een hysteresislus als gevolg van vervuiling van de platina-draden (fig. 7, krommen 1a en 1b). Deze verontreiniging bestond uit zwavel,

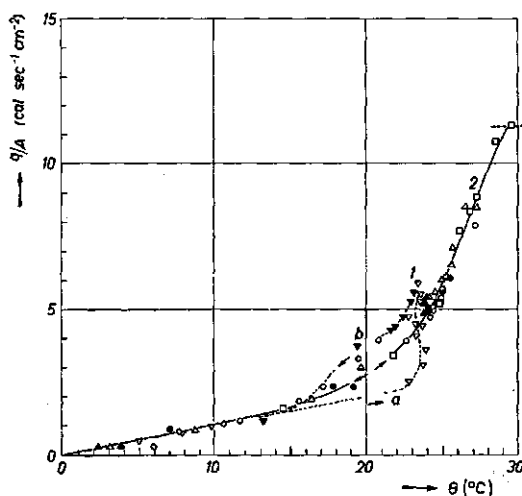


Fig. 7. *Methylethylketone*. Heat flux for convection and nucleate boiling as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid at atmospheric pressure.

A hysteresis effect is shown in the curve 1a (∇) and 1b ($\blacktriangledown$) as a result of a gradually increasing slight contamination of the heating surface. A higher peak flux is obtained with a slightly contaminated wire (curve 2) than with an uncontaminated smooth heating surface (compare Fig. 11).

loslaten, die in verband staat met een betere bevochtiging van de wand (zie verg. (24) van § 4.2.3), en een hogere topflux veroorzaakt. In overeenstemming met § 1.2.4 blijkt de kritieke wandtemperatuur niet af te hangen van de vervuiling van de draad (vergelijk fig. 8 met fig. 10).

De vrije zwavel werd vervolgens verwijderd uit de neopreenrubber door dit uit te koken in geconcentreerde kaliloog [94]. Daarna werden reproduceerbare resultaten verkregen (zie bijv. fig. 10), ook met platinadraden, die van verschillende klossen afkomstig waren.

Aanvankelijk trad een vertraging op in de vorming van de eerste dampbel-

die vrijgekomen was uit de opgezwollen rubberpakking van het kookvat. Na langdurig koken verdween het hysteresiseffect (fig. 7, kromme 2), doch een iets hogere topflux werd bereikt dan bij een blanke draad (vergelijk fig. 11). De zwavelafzetting was geel gekleurd. Rondom de werkzame kernen, waar dampbelzuilen ontstonden, was deze neerslag evenwel bruin gekleurd, wat op een hogere temperatuur wijst, analoog aan filmkoken (§ 1.1).

Nader onderzoek aan water toont aan, dat een geringe neerslag van zwavel de draad ruwer maakt, waardoor het aantal werkzame kernen bij een constante warmtestroomdichtheid stijgt (§ 1.2.2 en verg. (3) van § 1.1). De grotere kern-dichtheid ging gepaard aan een kleinere gemiddelde dampbel-diameter op het moment van

zuil aan een J(ohnson) M(atthey) C(o). platinadraad (99,999 0/0) in water (fig. 9). Zowel een ontbreken van vreemde atomen aan het oppervlak van de draad als een gladdere wand, kan hierbij een rol spelen. Bij hogere warmtestroomdichtheden viel de kromme voor de JMC draad samen met die voor een fysisch zuivere platinadraad en was een vrijwel gelijk aantal kernen werkzaam.

Door overschrijding van de topflux trad filmkoken aan de draad op. Nadat de draad bij een iets lagere warmtestroomdichtheid weer in het traject van kernkoken was teruggebracht, bleek een aantal van de oorspronkelijke kernen niet meer werkzaam te zijn. Na enkele minuten herstelde het aantal werkzame kernen zich, waarbij de wandtemperatuur tot de vroegere waarde daalde (fig. 9).

Ook uit dit experiment blijkt, dat een groter aantal kernen bij een constante warmtestroomdichtheid samenhangt met een lagere wandtemperatuur. MCADAMS e.m. [64] veronderstellen, dat na filmkoken eerst weer opnieuw adsorptie van lucht aan het draadoppervlak plaats moet vinden, voordat het aantal werkzame kernen zich kan herstellen.

Volgens metingen van JAKOB en FRITZ [47] aan een horizontale verwarmingsplaat in water, dat kookte onder atmosferische druk, verschuift de warmteoverdrachtskromme naar hogere wandtemperaturen bij langdurig koken (ongeveer 10 uur). Ook dit verschijnsel wordt vermoedelijk

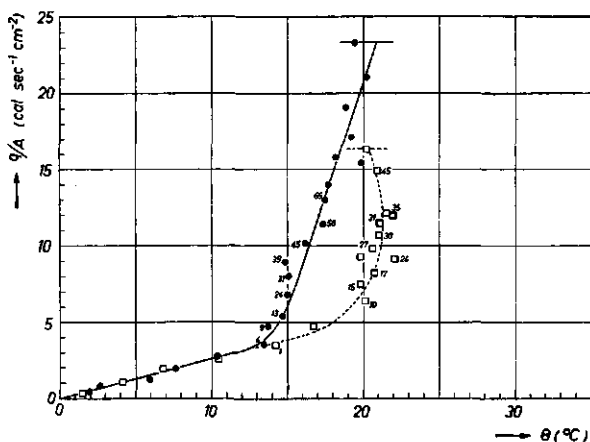


Fig. 8. Water. Heat flux for convection and nucleate boiling as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid at atmospheric pressure. The figures at the curves denote the number of nuclei generating vapor bubbles on the slightly contaminated platinum heating wires with a length of approximately 5 cm and a diameter of 0.02 cm.

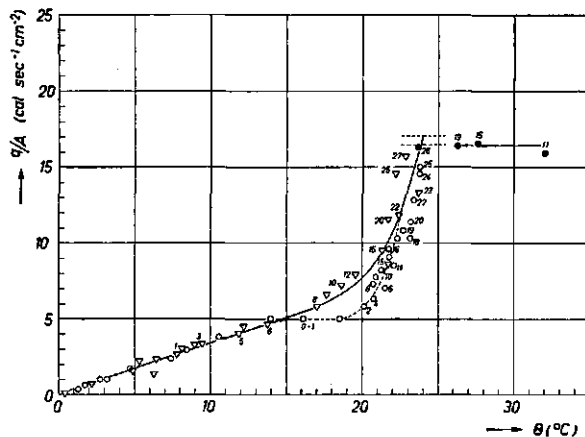


Fig. 9. Water. Heat flux for convection and nucleate boiling as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid at atmospheric pressure. The figures at the curves denote the number of nuclei generating vapor bubbles on the platinum heating wires (99.99 0/0; ∇ ; 99.999 0/0; $\circ$, $\bullet$) with a length of approximately 5 cm and a diameter of 0.02 cm.

veroorzaakt door een geleidelijke vermindering van de hoeveelheid lucht, die aan het verwarmingsoppervlak geadsorbeerd is. Bij ons onderzoek speelt dit effect geen rol, daar een warmteoverdrachtskromme steeds binnen een tijdsverloop van 1 uur werd geregistreerd.

3.2. DE WARMTEOVERDRACHTSKROMMEN

3.2.1. Water

De warmteoverdrachtskrommen voor water werden bepaald bij atmosferische druk en bij drukken van 42, 20 en 10 cm Hg (fig. 10) [90, 91, 92, 93]. De getallen bij de krommen geven het aantal werkzame kernen aan, waar dampbelzuilen ontstaan op een platina verwarmingsdraad met een oppervlak van 0,31 cm². Het aantal werkzame kernen in het traject van kernkoken neemt geleidelijk toe bij stijgende wandtemperatuur, tot een gedeelte van de draad in filmkoken overgaat bij overschrijding van de topflux. De gemiddelde diameter van de dampbellen op het moment van loslaten bedraagt ongeveer 0,2 cm bij atmosferische druk (vergelijk fig. 38-1). De reproduceerbaarheid van de resultaten is goed, zoals volgt uit de resultaten van twee verschillende draden bij atmosferische druk en eveneens uit de fig. 9 en 43.

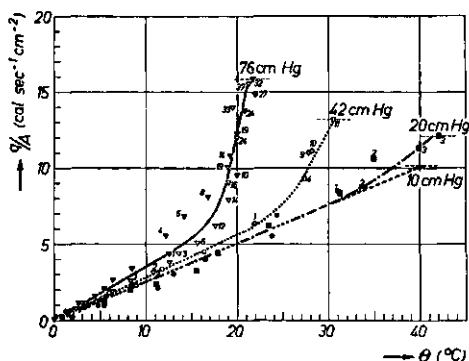


Fig. 10. Water. Heat flux for convection and nucleate boiling to water as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid at atmospheric pressure and at pressures of 42, 20 and 10 cm Hg.

The figures at the curves denote the number of nuclei generating vapor bubbles on the platinum heating wires with a length of approximately 5 cm and a diameter of 0.02 cm. Wire 1: 76 cm Hg (∇), 10 cm Hg ($\bullet$); wire 2: 42 cm Hg ($\circ$), 20 cm Hg ($\blacksquare$); wire 3: 76 cm Hg ($\blacktriangledown$).

kromme in het traject van kernkoken bij lagere druk geleidelijk af; bij een druk van 10 cm Hg valt het traject van kernkoken zelfs geheel samen met het verlengde van het convectiegebied. In verband met de grotere beldiameter daalt de topflux monotoon bij afnemende druk (§ 4.2.3) en nadert tot een waarde van 8 cal sec⁻¹ cm⁻² voor drukken beneden 10 cm Hg (fig. 44); in dit geval trad filmkoken reeds direct op, indien slechts één relatief grote dampbel op de verwarmingsdraad werd gevormd.

Slechts twee kernen voor de vorming van dampbellen met relatief grote diameters van ongeveer 1,1 cm (vergelijk fig. 38-2) waren werkzaam bij een druk van 10 cm Hg. Als gevolg van het geringere aantal werkzame kernen bij lagere druk werd de laminaire vloeistof-grenslaag aan het oppervlak van de verwarmingswand (§ 4.2.3) minder intensief gestoord. Niet slechts het aantal werkzame kernen, maar ook de gemiddelde frequentie van dampbelvorming op een kern stijgt bij toenemende druk, d.w.z. bij afnemende belgrootte [46]. Dit effect springt bij een druk van 10 cm Hg duidelijk in het oog, temeer daar op de werkzame kernen slechts af en toe met tussenpozen een zuil van dampbellen ontstond (vergelijk fig. 38-2). Als gevolg hiervan neemt de helling van de warmteoverdrachts-

3.2.2. Binaire systemen: water – methylethylketon en water – 1-butanol

De warmteoverdrachtskrommen werden tot de topflux in het traject van kernkoken voor enkele kokende vloeistofmengsels van de binaire systemen water – M.E.K. (methylethylketon) en water – 1-butanol met inbegrip van de zuivere componenten bepaald [100, 90, 93].

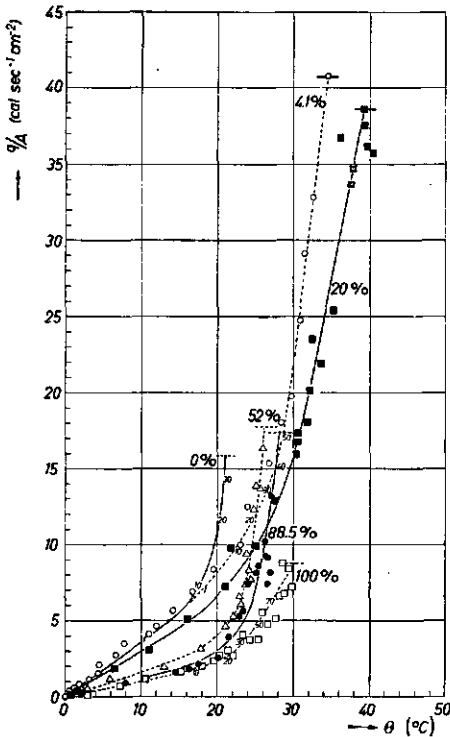


Fig. 11. Water – methylethylketone. Heat flux for convection and nucleate boiling to water and to 4.1 0/0 (○), 20 0/0 (■), 52 0/0 (▽), 88.5 0/0 (●) and 100 0/0 (□) wt of M.E.K. as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid at atmospheric pressure.

The figures at the curves for 0 0/0, 4.1 0/0 and 100 0/0 wt of M.E.K. denote the number of nuclei generating vapor bubbles on the platinum heating wires with a length of approximately 5 cm and a diameter of 0.02 cm.

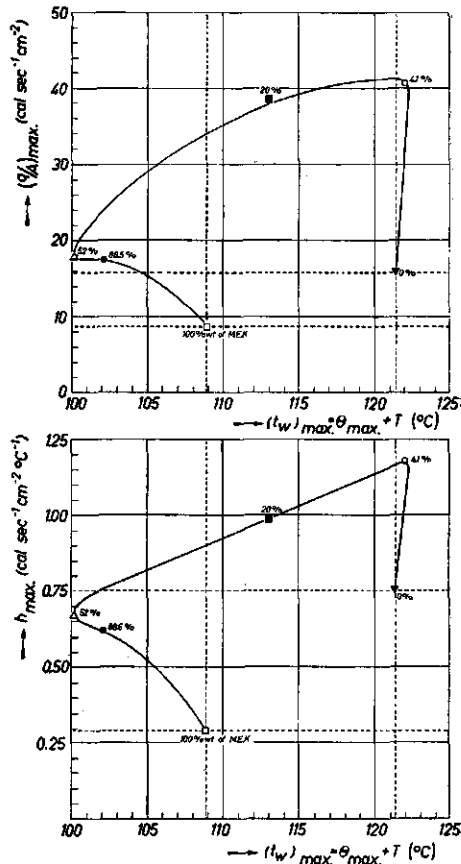


Fig. 12. Water – methylethylketone. Peak flux and maximum coefficient of heat transfer for nucleate boiling as a function of temperature of the heating surface at atmospheric pressure.

The dotted lines serve for a comparison of the mixtures with the pure components; 0/0 denotes 0/0 wt of M.E.K.

In fig. 11 wordt de warmtestroomdichtheid $\frac{q}{A}$ bij atmosferische druk voorgesteld als functie van het temperatuurverschil θ tussen het verwarmingsoppervlak en de vloeistofmassa resp. voor water, 4,1 gew. 0/0 M.E.K., 20 gew. 0/0 M.E.K., 52 gew. 0/0 M.E.K., het azeotrope mengsel 88,5 gew. 0/0

M.E.K. (vergelijk tabel 2) en M.E.K. De krommen hebben steeds dezelfde gedaante (§ 1.1) en de helling in het convectiegebied daalt geleidelijk bij toenemende concentratie M.E.K. (§ 4.1). Een monotone daling van de warmte-

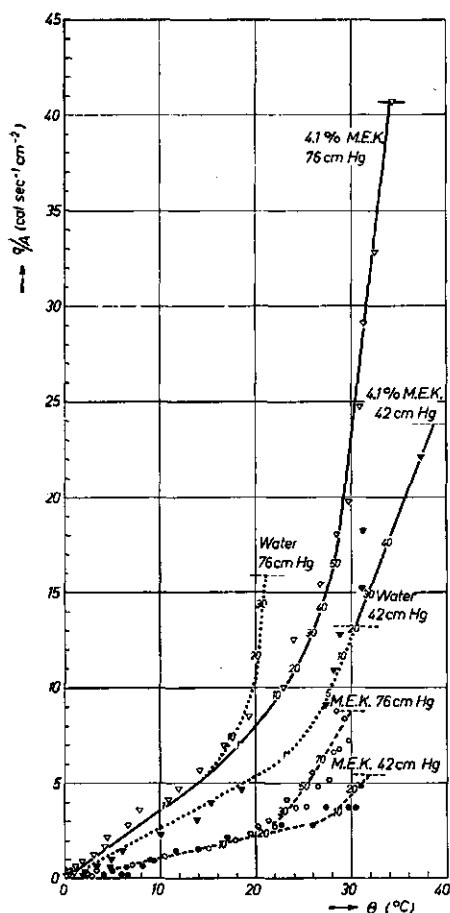


Fig. 13. Water - methylethylketone. Heat flux for convection and nucleate boiling to water and to 4.1 % and 100 % wt of M.E.K. as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid, at atmospheric pressure and at a pressure of 42 cm Hg. The figures at the curves denote the number of nuclei generating vapor bubbles on the platinum heating wires with a length of approximately 5 cm and a diameter of 0.02 cm. Water (.....) wires 1 and 3: 76 cm Hg; wire 2: 42 cm Hg. 4.1 % wt of M.E.K. (—) wire 4: 76 cm Hg (▽); wire 5: 42 cm Hg (▼). M.E.K. (-----) wire 4: 76 cm Hg (○); wire 6: 42 cm Hg (●).

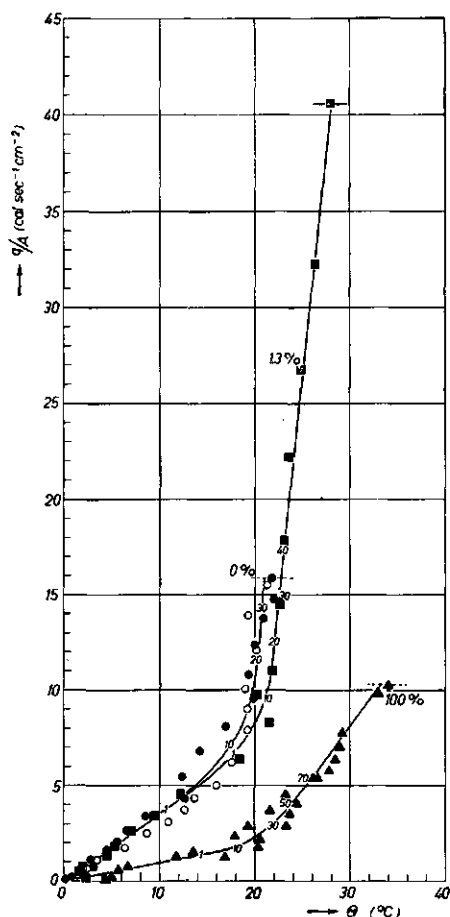


Fig. 14. Water - 1-butanol. Heat flux for convection and nucleate boiling to water (○, ●) and to 1.3 % (■) and 100 % wt of 1-butanol (▲) as a function of temperature difference between heating surface and bulk liquid at atmospheric pressure. The figures at the curves denote the number of nuclei generating vapor bubbles on the platinum heating wires with a length of approximately 5 cm and a diameter of 0.02 cm.

overdracht treedt ook in het traject van kernkoken bij toenemende concentratie M.E.K. op voor mengsels die M.E.K. in overmaat bevatten. De topflux in het traject van kernkoken vertoont daarentegen onderling aanzienlijke verschillen en blijkt in sterke mate afhankelijk te zijn van de samenstelling. De topflux voor het mengsel 4,1 gew. % M.E.K. bedraagt zelfs ruim 2,5 maal die van water en bijna 5 maal die van M.E.K.

In fig. 12 zijn de topflux $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$ en de maximale warmteoverdrachtscoëfficiënt $h_{\max.} = \left(\frac{q}{A}\right)_{\max.} / \Theta_{\max.}$ bij atmosferische druk uitgezet als functie

van de bijbehorende temperatuur van het verwarmde draadoppervlak $(t_w)_{\max.} = \Theta_{\max.} + T$, waarin T het kookpunt van de vloeistof voorstelt. De topflux in 4,1 gew. % M.E.K. treedt bij vrijwel gelijke kritieke wandtemperatuur op als de topflux in water (vergelijk § 1.2.4). In de mengsels, die 52 gew. % en 88,5 gew. % M.E.K. bevatten, verschilt de topflux slechts weinig van die in water, maar de bijbehorende kritieke wandtemperatuur is 20 °C lager, daar het kookpunt T tot ongeveer 75 °C is gedaald (tabel 2). Deze mengsels liggen wat hun samenstelling betreft, evenals het mengsel 20 gew. % M.E.K. in het ontmenggebied (fig. 15), waarbij de tweede vloeistoffase met de grootste concentratie M.E.K. tijdens het koken in de vorm van kleine druppels aanwezig was (emulsie).

De warmteoverdrachtskrommen voor water, voor 4,1 gew. % M.E.K. en voor M.E.K. zijn in fig. 13 weergegeven resp. bij atmosferische druk en bij een druk van 42 cm Hg. Bij afnemende druk verschuiven de krommen voor een vast temperatuurverschil Θ naar lagere warmteoverdracht, terwijl ook de topfluxen dalen. De topflux van 4,1 gew. % M.E.K. overtreft die van de beide zuivere componenten bij de onderzochte drukken aanzienlijk. Dit verschijnsel kon verklaard worden uit het feit, dat de groeisnelheid van de dampbellen in dit mengsel kleiner is dan in water bij dezelfde druk (§ 4.2 en fig. 38-1 en 38-3).

Bij atmosferische druk blijkt het gedrag van 1,3 gew. % 1-butanol in water volkomen analoog te zijn aan dat van 4,1 gew. % M.E.K. (fig. 14).

3.3. DE TOPFLUX IN AFHANKELIJKHEID VAN DE SAMENSTELLING VAN BINAIRE MENGSELS

3.3.1. Resultaten bij atmosferische druk

De invloed op de topflux van de samenstelling van binaire vloeistofmengsels werd systematisch onderzocht voor de volgende systemen, die in een bepaald traject van betrekkelijk kleine concentraties een vluchtigste component bevatten: water - M.E.K. (fig. 15), water - acetone (fig. 16), water - ethanol (fig. 17), water - 1-propanol (fig. 18), water - t-butanol (fig. 19), water - 1-butanol (fig. 20), water - 1-pentanol (fig. 21), water - 1-octanol *) (fig. 22),

*) Deze metingen zijn uitgevoerd door Ir A. S. Vos.

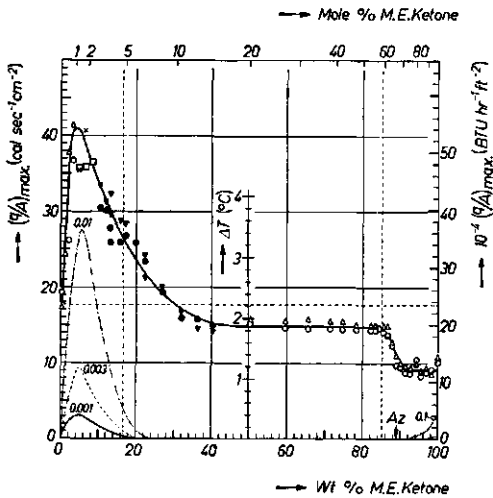


Fig. 15. *Water - methylethylketone*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. *Az* = azeotrope. The dotted vertical lines indicate the boundaries of the region of demixing at azeotropic boiling point. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

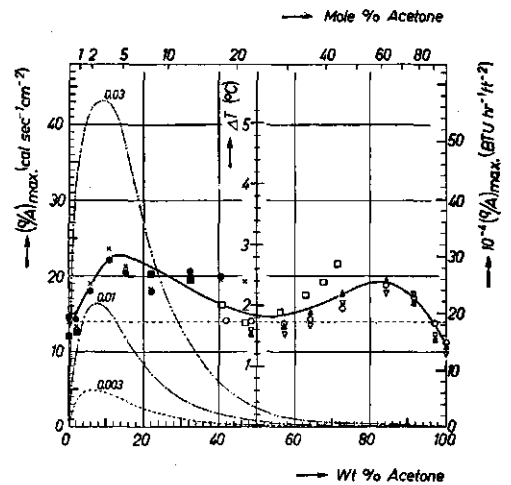


Fig. 16. *Water - acetone*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

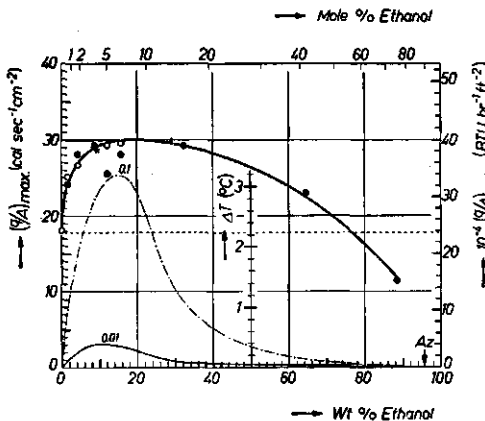


Fig. 17. *Water - ethanol*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. *Az* = azeotrope. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

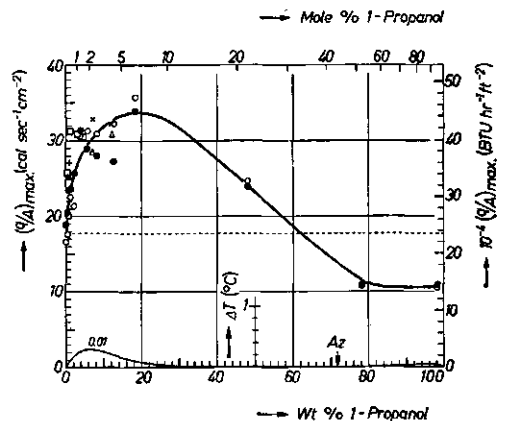


Fig. 18. *Water - 1-propanol*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. *Az* = azeotrope. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

water – ethyleenglycol (fig. 23), water – ammoniak (fig. 24), dioxaan – methanol (fig. 25) en 2-chloorethanol – di-iso-propylether *) (fig. 26) [110, 93].

Gedestilleerd water werd steeds gebruikt; de M.E.K. was chemisch zuiver, evenals de 1-pentanol die tevens vrij van furfural was, de 1-butanol had een kooktraject van 115–117 °C en de overige organische vloeistoffen waren van de normale handelskwaliteit, zoals door de N.V. Brocades-Stheeman & Pharmacia wordt geleverd. De kookvaten werden na gebruik steeds gereinigd met vim en enkele keren nagespoeld met gedestilleerd water.

Voor deze experimenten werden de platinadraden gestookt met wisselstroom (50 Hz) van de secundaire wikkeling van een transformator (5–20 V, 60 A), waarvan de ingangsspanning op de primaire wikkeling tot (220 V) werd geregeld door een regeltransformator. Het temperatuurverschil tussen de verwarmingswand en de kokende vloeistofmassa werd niet bepaald. Slechts de stroomsterkte en de spanningsval over en de afmetingen van de draad werden gemeten. Via verg. (5) werd de warmtestroomdichtheid uit het elektrische vermogen per eenheid van verwarmingsoppervlak berekend. Bij snel doorbranden van de draad kon in enkele gevallen nog slechts de stroomsterkte worden afgelezen, die met de topflux in het traject van kernkoken correspondeert en werd de bijbehorende spanningsval door extrapolatie bepaald uit de reeks voorafgaande waarnemingen bij lagere warmtestroomdichtheid.

De topflux kon ook bij de inzet van filmkoken op een gedeelte van de draad steeds nauwkeurig bepaald worden omdat de weerstand van de draad dan plotseling toeneemt, waardoor de spanningsval over de platinadraad gelijktijdig stijgt en de stroomsterkte daalt.

In een aantal gevallen werd geen gebruik meer gemaakt van aparte potentiaaldraden en deed de gehele platinadraad met een lengte van ongeveer 7 cm dienst als proefoppervlak. Dit wordt gerechtvaardigd door de willekeurige verdeling van de werkzame kernen over de gehele verwarmingswand (vergelijk fig. 38) en doordat de elektrische weerstand van de relatief dikke messingsstaven (fig. 5) te verwaarlozen is in vergelijking tot die van de platina-draad. Bovendien hebben McADAMS e.m. [64] aangetoond, dat de topflux niet afhangt van de draadlengte.

Bij optreden van filmkoken kon dezelfde draad voor een reeks metingen aan mengsels van hetzelfde binaire systeem, doch met verschillende samenstelling, gebruikt worden. Na afloop werd de topflux in water ter controle opnieuw met die draad bepaald. Soms geven platinadraden van een nieuwe klos in geringe mate van de overige afwijkende waarden in water te zien (fig. 15 en 16). De topfluxen van de mengsels blijken dan echter eveneens en in vrijwel gelijke mate te veranderen (§ 3.3.3), zodat de verkregen kromme toch als representatief kan worden beschouwd. Kleine variaties van het vloeistofniveau hebben geen merkbare invloed op een warmteoverdrachtskromme en zijn topflux [46], evenmin als redelijke wijzigingen in de afmetingen van het kookvat [7] volgens § 2.2.

Gemiddelden van betrouwbare waarden uit de literatuur, die de kookpunten van de zuivere componenten en de azeotroop van de onderzochte binaire systemen bij atmosferische druk betreffen, zijn in tabel 2 vermeld. Een uitvoeriger overzicht met literatuuropgave is te vinden in [110].

Voor alle onderzochte systemen blijkt een maximum in de topflux op te treden bij een bepaalde kleine concentratie van de meest vluchtige component B. Bij toenemend aantal koolstofatomen per molecuul in de reeks van de lagere aliphatische alcoholen en in de ketonreeks wordt het maximum naar een lagere concentratie van de component B verschoven. In de alcoholreeks stijgt de maximale topflux tot en met water – 1-pentanol, waar een waarde van $55 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, d.i. meer dan driemaal de topflux in water, wordt bereikt. Het maximum wordt dus bij toenemend rangnummer in deze reeks ook geleidelijk steiler. Voor water – 1-octanol is de maximale topflux echter weer aanzienlijk gedaald. Voor de systemen water – 1-butanol (fig. 20) en water – 1-pentanol (fig. 21) treedt een tweede maximum in de krommen op bij een hoge alcoholconcentratie, waar water de meest vluchtige component is. Analooeg hieraan wordt een maximale topflux voor het systeem ethyleenglycol-water (fig. 23) bij een hoge glycolconcentratie aangetroffen.

Voor alle experimentele maxima in de topflux bleek de groeisnelheid en de gemiddelde grootte op het moment van loslaten van de dampbellen aanmerkelijk kleiner te zijn dan voor de in overmaat aanwezige minst vluchtige component (fig. 38-3 en 38-1). Dit feit is in kwalitatieve overeenstemming met de theorie van § 4.2.2, die gebaseerd is op het verschil in vluchtigheid voor bepaalde concentraties van de componenten.

TABLE 2. Survey of data concerning boiling points, azeotrope and maximum peak flux in binary systems at atmospheric pressure.
Ratio = „maximum $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$ in mixtures / $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$ in component A” and average $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.} = 17.8 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ for water.

Component		Boiling point			Azeotrope		Data at max. peak flux			
A	B	T_A	T_B	T_{Az}	% B		Ratio	T	% B	
		°C	°C	°C	Wt	Mole		°C	Wt	Mole
water	aceton	100.0	56.4		non-azeotrope		2.0	78	12	4
water	methylethylketone	100.0	79.6	73.5	88.7	66.6	2.6	89	4	1.0
water	ethanol	100.0	78.3	78.1	95.6	89.4	1.7	86	20	9
water	1-propanol	100.0	97.2	87.7	71.8	43.3	1.9	91	12	4
water	t-butanol	100.0	82.5	79.9	89.5	67.6	2.2		2.4	0.6
water	1-butanol	100.0	117.8	92.4	62.0	28.4	2.5	97	1.6	0.4
water	1-pentanol	100.0	137.8	95.8	46.1	14.9	3.1	96	1.8	0.35
water	1-octanol	100.0	195.1	99.4	10.5	1.6	1.7	99.7	0.35	0.05
water	ammonia	100.0	-33.2		non-azeotrope		1.6	57	15	16
1-butanol	water	117.8	100.0	92.4	38.0	71.6	1.2	100	6	21
1-pentanol	water	137.8	100.0	95.8	53.9	85.1	1.3		4	16
ethylene-glycol	water	197.6	100.0		non-azeotrope		1.3	174	2	7
dioxane	methanol	101.2	64.6		non-azeotrope		1.3	75	2	5
2-chloro-ethanol	di-iso-propylether	128.0	68.4		non-azeotrope		1.9	91	8	6

Geen invloed op de continuïteit van de krommen is merkbaar bij het overschrijden van de ontmenggrenzen, waar men van homogene op heterogene mengsels overgaat. De binaire mengsels van twee organische componenten, dioxaan - methanol (fig. 25) en 2-chloorethanol - di-iso-propylether (fig. 26) zijn onderzocht om vast te stellen, dat het effect van een verhoogde topflux bij een bepaalde samenstelling niet noodzakelijk van de aanwezigheid van water als bestanddeel afhangt.

Als voor de hand liggende uitbreiding werden enkele kokende vloeistofmengsels van het ternaire systeem water – ethanol – 1-butanol onderzocht bij atmosferische druk. Ook nu werd een aanzienlijke verhoging van de topflux

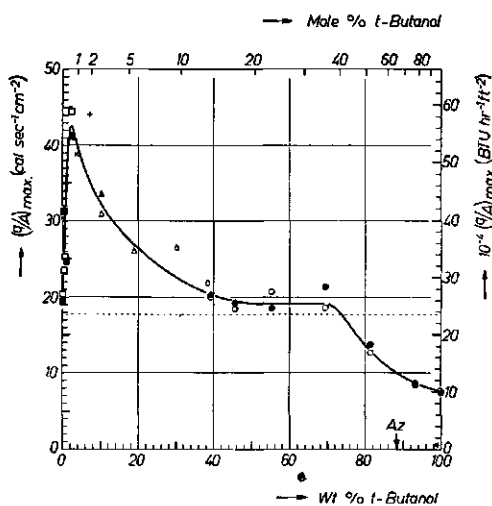


Fig. 19. Water – *t*-butanol. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. Az = azeotrope.

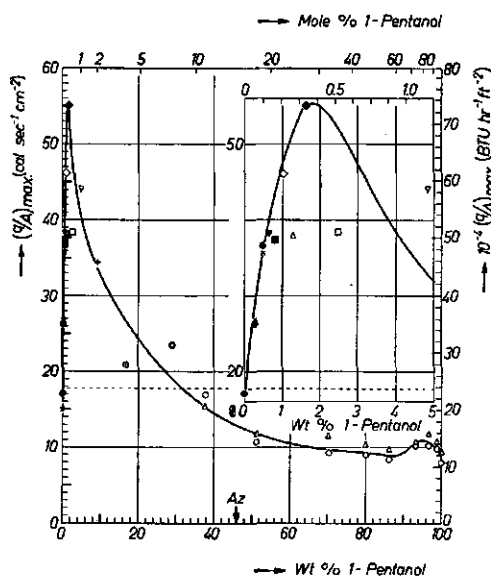


Fig. 21. Water – 1-pentanol. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. Az = azeotrope.

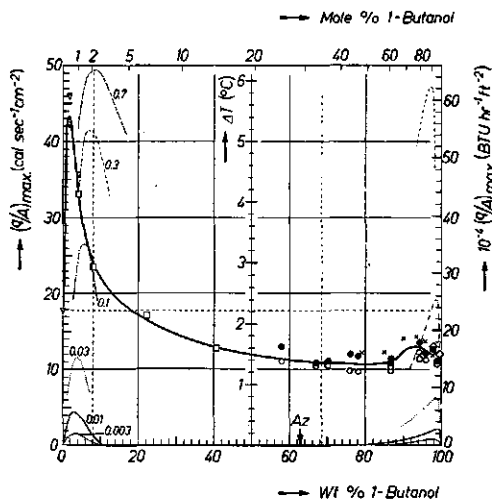


Fig. 20. Water – 1-butanol. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. Az = azeotrope. The dotted vertical lines indicate the boundaries of the region of demixing at azeotropic boiling point. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

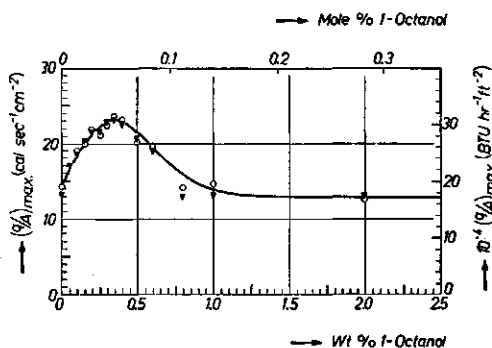


Fig. 22. Water – 1-octanol. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

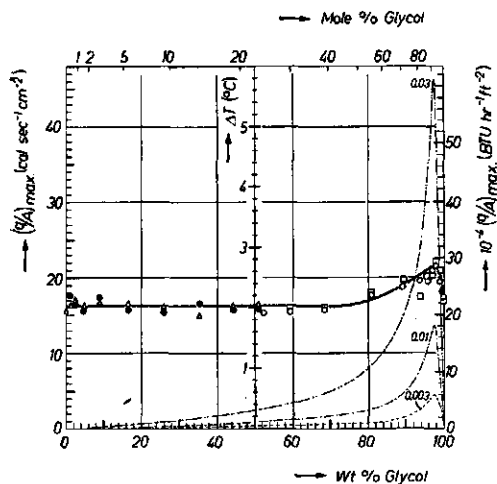


Fig. 23. *Water - ethyleneglycol*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

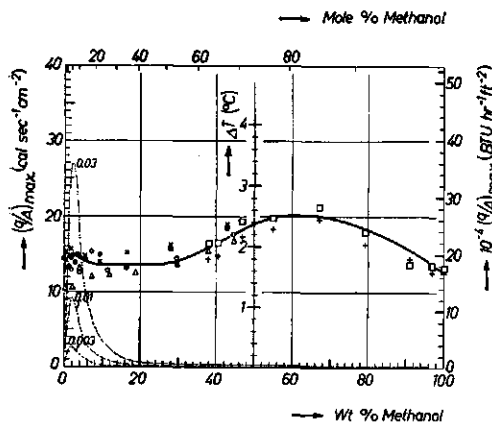


Fig. 25. *Dioxane - methanol*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

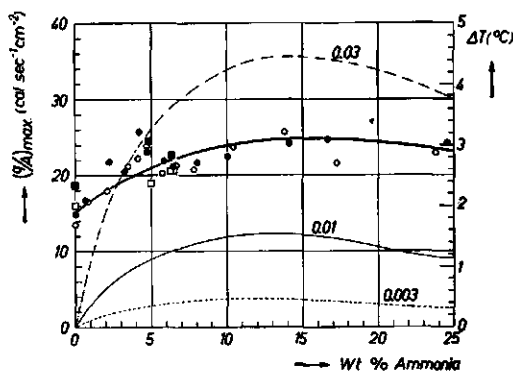


Fig. 24. *Water - ammonia*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

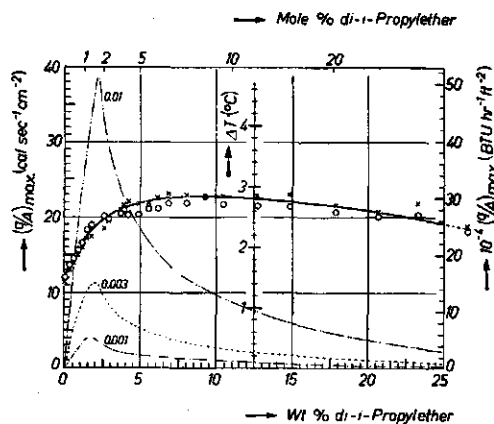


Fig. 26. *2-Chloroethanol - di-iso-propylether*. Peak flux as a function of composition at atmospheric pressure. Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures. The other curves represent ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G . ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near these curves are the values of G .

in vergelijking tot de zuivere componenten met een daaraan gepaard gaande geringere groeisnelheid van de dampbellen waargenomen, die slechts in geringe mate van de samenstelling van de onderzochte mengsels, die water in overmaat bevatten, afhing (tabel 3). Dit onderzoek is evenwel beperkt gebleven tot een te klein aantal metingen om verdere conclusies te rechtvaardigen. Men krijgt evenwel de indruk, dat het steile maximum in water-1-butanol (fig. 20) door een toevoeging van ethanol wordt verbreed. Dit kan voor eventuele praktische toepassingen van belang zijn.

TABLE 3. *Water-ethanol-1-butanol*. Peak flux and boiling point of ternary mixtures at atmospheric pressure.

water	ethanol	1-butanol	T	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$
wt %	wt %	wt %	°C	cal sec ⁻¹ cm ⁻²
100	0	0	100.0	17.80
0	88.8	0	78.6	11.34
0	0	100	116.1	10.58
96.0	2.0	2.0	95.7	42.83
88.9	8.9	2.2	91.2	40.94
84.4	13.5	2.1	88.9	40.98
83.0	13.3	3.7	88.7	40.23

3.3.2. *Oppervlaktespanning, viscositeit en groeisnelheid van dampbellen in binaire mengsels*

Volgens de regel van GIBBS [24] treedt een sterke daling van de oppervlaktespanning van water op bij toevoeging van betrekkelijk kleine hoeveelheden van een der onderzochte

TABLE 4. *Water-methylethylketone and water-1-butanol*. Surface tension of binary mixtures at 25 °C against air [67].

water-methylethylketone		water-1-butanol	
wt % methylethylketone	σ dyn cm ⁻¹	wt % 1-butanol	σ dyn cm ⁻¹
0	71.6	0	71.9
0.4	65.6	0.5	57.8
0.9	62.2	1.0	51.0
2.9	53.4	1.5	46.7
6.8	44.6	3.0	37.7
11.7	37.7	4.9	30.7
17.7	32.4	6.9	26.3
23.8	28.0		
		80.9	25.2
88.6	25.4	84.9	25.4
93.2	25.1	89.6	25.2
97.1	24.4	94.9	25.2
99.3	24.7	99.0	24.8
99.6	24.7	99.5	24.9
100	24.3	100	25.0

meer vluchtige organische vloeistoffen. Het verloop van de oppervlaktespanning als functie van de samenstelling is door MURPHY, LASTOVICA en FALLIS [67] voor mengsels van de binaire systemen water-methylethylketon en water-1-butanol bij enkele temperaturen bepaald met een oppervlaktespanningsmeter, waarvan de gevoeligheid $0,05 \text{ dyne cm}^{-1}$ bedroeg (tabel 4).

Uit de monotone daling van de oppervlaktespanning bij toenemende concentratie van de organische component valt het bestaan van een maximum voor de topflux niet te concluderen. Wel zal de dichtheid van de werkzame kernen voor dampbelzuilvorming op de verwarmingswand bij een vaste waarde van de warmtestroomdichtheid volgens verg. (3) van § 1.1 voor dalende oppervlaktespanning geleidelijk kunnen worden vergroot, dus in het bijzonder in de zuivere organische componenten. Bij lagere druk verwacht men dan een afnemende kerndichtheid. Dit wordt experimenteel bevestigd door de warmteoverdrachtskrommen uit de fign. 11, 13, 14 en 10.

Evenmin als dat de oppervlaktespanningsverlaging zonder meer aansprakelijk gesteld kan worden voor het optreden van maxima in de topflux bij bepaalde concentraties van binaire systemen *), blijkt dit het geval te zijn voor een verandering van de viscositeit. In fig. 27 is de viscositeit η bij het betreffende kookpunt als functie van de samenstelling van water-ethanol mengsels uitgezet. Deze waarden werden verkregen uit rechtstreekse metingen van FURNAS en TAYLOR [35] en van SUROWIEC en FURNAS [95] resp. door extrapolatie van gegevens bij lagere temperaturen uit Int. Crit. Tables [103]. In het traject van 0-20 gew. % ethanol stijgt de topflux bij toenemende concentratie van de alcohol, terwijl men daarentegen uit de eveneens snel toenemende viscositeit juist een verlaging van de warmteoverdracht verwacht.

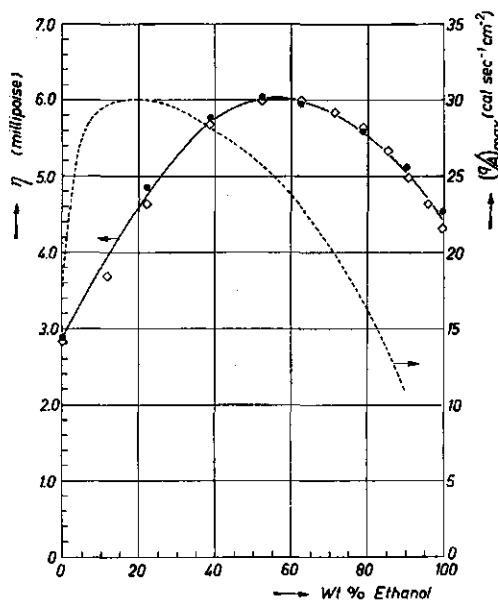


Fig. 27. Water - ethanol. Viscosity (—) and peak flux (----) as a function of composition for binary mixtures boiling at atmospheric pressure (● according to FURNAS et al. [35, 95]; ◇ extrapolated from data at lower temperatures in Int. Crit. Tables [103]).

*) KIRSCHBAUM [54] schrijft een hogere warmteoverdrachtscoëfficiënt, die werd verkregen door toevoeging van 20 gew. % glycerol aan water, toe aan schuimen. Uit experimenten aan water met een schuimmiddel [92] is gebleken, dat deze bewering niet algemeen juist is. Ook WESTWATER [105] wijst er op, dat het meer op de bevochtiging aankomt (vergelijk § 4.2.3).

3.3.3. Invloed van verschillende verwarmingsdraden op de topflux van water en van binaire mengsels

Met het oogmerk vast te stellen, dat de aanwezigheid van maxima in de topflux bij bepaalde concentraties van binaire systemen toegeschreven kan worden aan fysische eigenschappen van de vloeistofmengsels en niet aan een toevallige combinaties van verwarmingswand en vloeistof, werden een aantal metingen uitgevoerd met verschillende, elektrisch gestookte, metalen verhitingsdraden met in enkele gevallen enigszins uiteenlopende diameters [100].

De bij atmosferische druk waargenomen topfluxen voor de mengsels 4,2 gew. $\%$, 20 gew. $\%$ en 23 gew. $\%$ M.E.K. van het binaire systeem water - M.E.K. zijn in fig. 28 aangegeven in vergelijking tot de met dezelfde draden in water bereikte topfluxen. De verhoudingsfactoren blijken voor verschillende materialen slechts weinig uiteen te lopen, in tegenstelling tot de absolute waarden die aanzienlijke onderlinge verschillen vertonen. Met een nichroom V (80 Ni; 20 Cr) draad met een diameter van 0,08 cm, die tevoren in lucht was geoxydeerd, werd de zeer hoge topflux van 75 cal $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in 4,2 gew. $\%$ M.E.K. verkregen. De maximale topflux in water was voor deze soort draden ook aanmerkelijk hoger dan voor de andere, nl. 40 cal $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (fig. 28-11). FARBER en SCORAH [27] bepaalden de warmteoverdracht aan kokend water met draden met een diameter van 0,1 cm, die tevoren d.m.v. filmkoken in water waren uitgegloeid en geoxydeerd bij een temperatuur van 1000-1200 $^{\circ}\text{C}$. Zij vonden bij atmosferische druk een topflux in het traject van kernkoken van 47 cal $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ voor chromel A (80 Ni; 20 Cr) en een gemiddelde waarde van 72 cal $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ voor chromel C (57 Ni; 14-18 Cr; 23-28 Fe), waarvan het smeltpunt ongeveer 1400 $^{\circ}\text{C}$ bedraagt.

OGDEN en SCORAH [71] toonden aan, dat de oorspronkelijk vrij gladde draden door de oxydatie bij hoge temperatuur in water in sterke mate verruwd werden. Zij schrijven dit effect toe aan een sterke moleculaire attractie tussen water en chroomoxyde, waardoor het begin van filmkoken vertraagd zou worden tot een hogere kritieke wandtemperatuur is bereikt. Men kan beter zeggen, dat een sterkere adhesie tussen vloeistof en wand (betere bevochtiging) correspondeert met een kleinere randhoek. Volgens de verg. (24) van FRITZ [32] gaat dit gepaard aan een kleinere gemiddelde dampbeldiameter op het moment van loslaten en volgens § 4.2.3 wordt de topflux daardoor verhoogd.

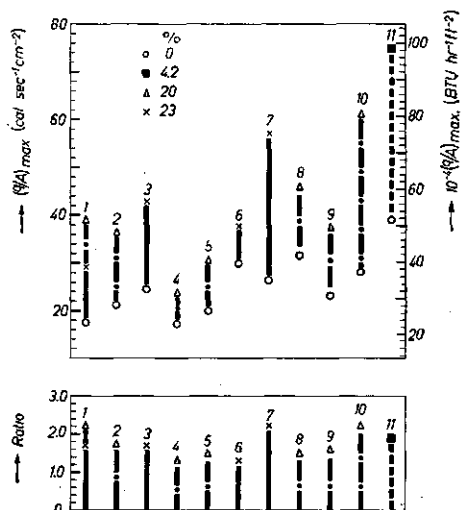


Fig. 28. Water - methylethylketone. Peak flux of different heating wires at atmospheric pressure to 4.2 $\%$, 20 $\%$ and 23 $\%$ wt of M.E.K. in comparison with peak flux to water.

1. Pt ($D = 0.02$ cm); 2. Ag (0.02); 3. Cu (0.025); 4. Ni (0.02); 5. oxidised Ni (0.02); 6. Fe (0.025); 7. W (0.04); 8. constantan (0.02); 9. nichrome V (0.02); 10. oxidised nichrome V (0.02); 11. oxidised nichrome V (0.08).

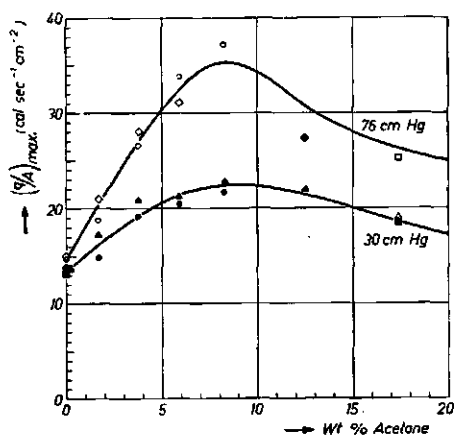


Fig. 29. Water - acetone. Peak flux as a function of composition at 76 cm Hg ($\circ$, $\diamond$, $\square$) and 30 cm Hg ($\blacksquare$, $\triangle$, $\bullet$). Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

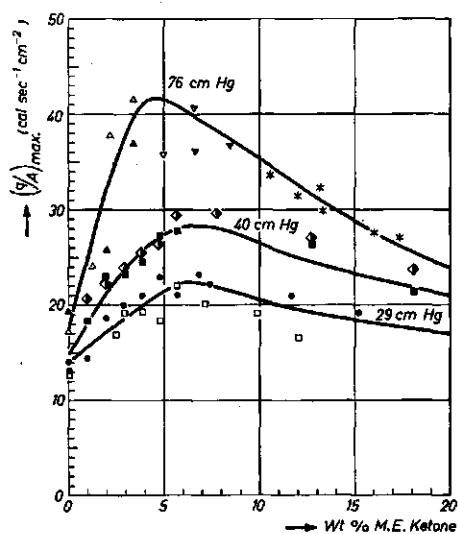


Fig. 30. Water - methylethylketone. Peak flux as a function of composition at 76 cm Hg ($\triangle$, $\blacktriangle$, ∇ , $\blacktriangledown$, $\star$), 40 cm Hg ($\blacksquare$, $\blacklozenge$) and 29 cm Hg ($\bullet$, $\square$). Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

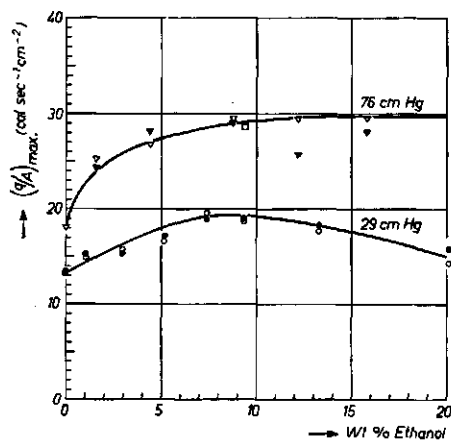


Fig. 31. Water - ethanol. Peak flux as a function of composition at 76 cm Hg (∇ , $\blacktriangledown$, $\square$) and 29 cm Hg ($\bullet$, $\circ$). Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

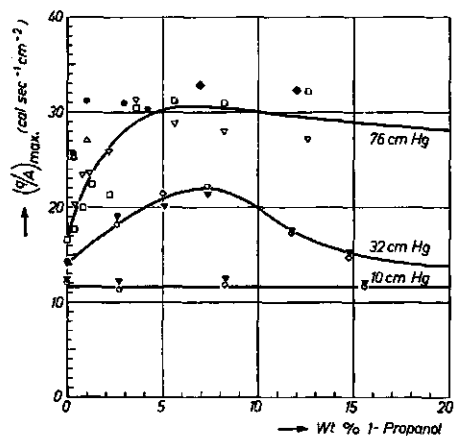


Fig. 32. Water - 1-propanol. Peak flux as a function of composition at 76 cm Hg (∇ , $\blacktriangledown$, $\square$, $\blacklozenge$, $\bullet$, $\triangle$), 32 cm Hg ($\circ$, $\blacktriangledown$) and 10 cm Hg ($\circ$, $\blacktriangledown$). Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

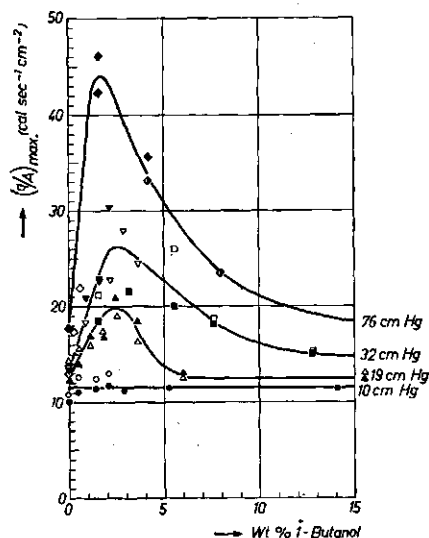


Fig. 33. Water - 1-butanol. Peak flux as a function of composition at 76 cm Hg ($\blacklozenge$, $\blacklozenge$), 32 cm Hg ($\blacksquare$, $\square$, ∇ , ∇ , $\diamond$), 19 cm Hg ($\triangle$, $\triangle$) and 10 cm Hg ($\circ$, $\bullet$). Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

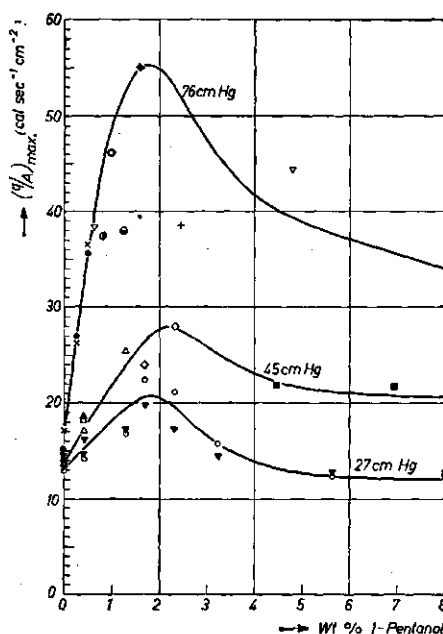


Fig. 34. Water - 1-pentanol. Peak flux as a function of composition at 76 cm Hg ($\times$, $\bullet$, ∇ , $\bullet$, $\bullet$, $\bullet$, $\bullet$), 45 cm Hg ($\blacktriangle$, $\square$, $\triangle$, $\diamond$, $\blacksquare$) and 27 cm Hg ($\circ$, ∇). Measurements carried out with the same wire are represented by the same figures.

Metingen van de topflux van zilverdraden met een diameter van 0,02 cm leverde voor het water - ethanol een kromme op, die vrijwel identiek was aan de met platindraden bepaalde kromme uit fig. 17, in goede overeenstemming met fig. 28-1 en 28-2.

3.3.4. Resultaten bij lagere druk

De invloed van de samenstelling op de topflux van binaire mengsels is eveneens systematisch onderzocht bij lagere druk voor de systemen water - acetone (fig. 29), water - M.E.K. (fig. 30), water - ethanol (fig. 31), water - 1-propanol (fig. 32), water - 1-butanol (fig. 33) en water - 1-pentanol (fig. 34). Gezien de ligging van de maxima bij atmosferische druk werd het onderzoek nu beperkt tot mengsels die water in overmaat bevatten [90, 93].

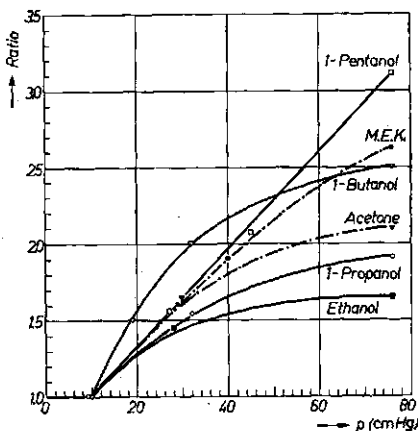


Fig. 35. Ratio of maximum peak flux for binary mixtures to corresponding value for water as a function of pressure.

Voor al deze systemen treedt ook nu een maximale topflux op bij een bepaalde lage concentratie van de organische component, die vrijwel onafhankelijk is van de druk. De absolute waarden van de maxima daalden geleidelijk bij afnemende druk. Bij een druk van 10 cm Hg waren geen maxima in de krommen (fign. 32 en 33) meer aanwezig, daar de afmetingen van de dampbellen op de verwarmingsdraad zodanig sterk waren toegenomen (vergelijk de fign. 38-2 en 38-1), dat het draadoppervlak reeds bij het ontstaan van slechts één bel in filmkoken overging.

Niet slechts de absolute waarden van de maxima in de topflux namen in het onderzochte traject van 10-76 cm Hg bij hogere druk geleidelijk toe, doch ook hun verhouding tot de topflux in water bij dezelfde druk (fig. 35). De krommen die betrekking hebben op de alcoholen resp. op de ketonen hebben allen dezelfde gedaante en de mate, waarin de verhoging van de topflux optreedt, wordt voor beide reeksen kennelijk voornamelijk bepaald door het aantal koolstofatomen per molecuul.

4. THEORETISCHE BESCHOUWINGEN

4.1. DE HELLINGEN VAN DE WARMTEOVERDRACHTSKROMMEN IN HET CONVECTIE- GEBIED

De warmteoverdracht van een horizontale verwarmingscylinder met diameter D aan een vloeistof of aan een gas is te karakteriseren met behulp van de dimensieloze kengetallen van NUSSELT $Nu = \frac{q \cdot D}{A \cdot k \Theta}$, van PRANDTL $Pr = \frac{c\eta}{k}$, van REYNOLDS $Re = \frac{\rho v D}{\eta}$ (bij gedwongen convectorie) en van GRASHOF, $Gr = \frac{\rho g \beta \Theta D^3}{\eta v D}$. Re (bij vrije convectorie). Hierin zijn k = warmtegeleidingsvermogen, c = soortgelijke warmte, ρ = dichtheid, η = viscositeit, β = kubieke uitzettingscoëfficiënt en v = snelheid van vloeistof resp. gas, die bij vrije convectorie onbekend is en daarom in Gr is geëlimineerd.

Het kengetal van NUSSELT is ook te schrijven als

$$Nu = \frac{D}{s}, \quad (10)$$

waarin de dikte van de laminaire grenslaag

$$s = \frac{k}{h} \quad (11)$$

de verhouding van het warmtegeleidingsvermogen k en de warmteoverdrachtscoëfficiënt h voorstelt.

Het kengetal Re geeft de verhouding van de traagheidskracht $\rho v^2 D^2$ tot de wrijvingskracht $\eta v D$ aan. De term $\frac{\rho g \beta \Theta D^3}{\eta v D}$ in Gr geeft de verhouding aan van de opwaartse kracht tengevolge van thermische uitzetting en wrijvingskracht. Pr vergelijkt de viscositeit met het warmtegeleidingsvermogen.

In het algemeen geldt voor vrije convectorie:

$$Nu = C_1 (Gr \cdot Pr)^m, \text{ met } C_1 = \text{constant en } 0 < m < 1. \quad (12)$$

Volgens MCADAMS [63], die een groot aantal resultaten van verschillende onderzoekers heeft samengevat, geldt voor vrije convectie aan horizontale verwarmingscilinders: $C_1 = 0,53$ en $m = 0,25$. Voor (12) is dus te schrijven:

$$\frac{q}{A} = 0,53 \frac{k\theta}{D} \left\{ \frac{\rho g \beta \theta D^3}{\eta \nu D} \cdot \frac{\rho \nu D}{\eta} \left(\frac{c\eta}{k} \right) \right\}^{0,25},$$

waaruit volgt:

$$\frac{q}{A} = C_2 \left(\frac{\rho^2 \beta k^3 c}{\eta} \right)^{0,25} \theta^{1,25}. \quad (13)$$

met

$$C_2 = 0,53 \left(\frac{g}{D} \right)^{0,25}.$$

Voor alle hier bepaalde warmteoverdrachtskrommen is $D = 0,02$ cm genomen, dus $C_2 = \text{constant}$, waardoor een vergelijking van de hellingen in het convectiegebied voor verschillende vloeistoffen via (13) mogelijk is geworden. Bij draden met verschillende diameter neemt de warmtestroomdichtheid in het convectiegebied bij een vaste waarde van θ toe bij kleinere D ; dit is voor water bij 100°C direct experimenteel bevestigd door MCADAMS e.m. [64].

De ρ , c en vooral k van water zijn bij dezelfde temperatuur groter dan van de meeste organische vloeistoffen, de η is kleiner, wat eveneens een gunstige omstandigheid is en de β eveneens, dus enigszins ongunstig. Indien men de helling van de experimentele warmteoverdrachtskrommen $\frac{q(\theta)}{A}$ in het convectie-

gebied bij gelijk temperatuurverschil θ en onder atmosferische druk met elkaar vergelijkt, blijkt in overeenstemming met (13), dat deze voor water die van M.E.K. (fig. 11) en van 1-butanol (fig. 14) aanzienlijk overtreft. Voor binaire mengsels van de systemen water - M.E.K. en water - 1-butanol vindt men tussenliggende waarden.

Bij een lagere druk van 10 cm Hg ($T \approx 50^\circ\text{C}$) is de warmteoverdracht door convectie bij water verminderd in vergelijking tot atmosferische druk (fig. 10). Dit wordt veroorzaakt door de gestegen η en de gedaalde k [84, 63].

4.2. QUALITATIEVE VERKLARING VAN HET OPTREDEN VAN MAXIMA IN DE TOPFLUX BIJ BEPAALDE CONCENTRATIES VAN BINAIRE SYSTEMEN MET EEN VLUCHTIGSTE COMPONENT

4.2.1. Groeisnelheid van dampbellen in een kokende enkelvoudige vloeistof-component

Volgens de theorie van FORSTER en ZUBER [31] nadert de straal van een vrije, zich belvormig uitbreidende dampbel in een kokende enkelvoudige vloeistofcomponent bij verwaarlozing van de opwaartse kracht asymptotisch tot:

$$r = \frac{\sqrt{\pi k c \rho_1}}{\lambda \rho_2} \cdot \delta \sqrt{t} = F \delta \sqrt{t}, \quad (14)$$

waarin r = straal dampbel op tijdstip t na passeren van een zeer kleine evenwichtsstraal, k = warmtegeleidingsvermogen vloeistof, c = soortelijke warmte vloeistof, ρ_1 en ρ_2 = dichtheid van vloeistof resp. damp, λ = latente verdampingswarmte en δ = oververhitting vloeistof. Verg. (14) is geldig nadat een zeer kleine kritieke evenwichtsstraal r_0 is overschreden, waarbij de bel in on-

stabiel evenwicht is met de omringende vloeistof, waarvan de oververhitting δ bedraagt. Deze evenwichtsstraal vindt men uit (3) van § 1.1, bij verwaarlozing van (2):

$$r_0 = \frac{2\sigma}{\Delta p}, \quad (15)$$

waarbij de vergelijking van CLAUSIUS-CLAPEYRON kan worden gebruikt om de overdruk te berekenen:

$$\Delta p = \frac{\lambda q_2}{T + 273} \cdot \delta, \quad (16)$$

waarin T de dauwtemperatuur van de damp in $^{\circ}\text{C}$ voorstelt.

Uit (15) en (16) volgt de evenwichtsstraal:

$$r_0 = \frac{2\sigma(T + 273)}{\lambda q_2 \delta}. \quad (17)$$

Tot een geheel analoog resultaat komen PLESSET en ZWICK [78], terwijl DERGARABEDIAN [19] een fraaie experimentele bevestiging leverde aan water, kokend bij atmosferische druk. Als meest essentieel punt is in de theorie rekening gehouden met de afkoeling van de belwand door verdamping tijdens de groei van de bel. Bij verwaarlozing van dit effect zou men volgens RAYLEIGH [82] een veel sneller aangroeien van de dampbel vinden, nl. evenredig met t i.p.v. met $\sqrt{t}$. Kenmerkend is het geheel ontbreken van de oppervlaktespanning σ in (14), terwijl de vloeistofoververhitting δ een overheersende rol speelt.

4.2.2. Groeisnelheid van dampbellen in kokende binaire mengsels met een vluchtigste component

De volgende beschouwing over het optreden van een verlaagde *effectieve oververhitting* bij bepaalde concentraties van binaire systemen is afkomstig van VAN WIJK [110, 108]. Uit deze theorie volgt, dat de gemiddelde grootte van de dampbellen in een kokend binair mengsel, waarvan een component de vluchtigste is in een bepaald concentratietraject met inbegrip van lage concentraties, kleiner is dan in de zuivere minder vluchtige component.

Als gevolg van een verschil in samenstelling tussen de vloeistof-grenslaag aan de belwand en de enigszins oververhitte vloeistofmassa, wordt de oververhitting δ ten opzichte van de dauwtemperatuur van de dampbellen verminderd met een bedrag:

$$\Delta T = T(x) - T(x_0), \quad (18)$$

waarbij onder aanname van verdamping bij temperatuurevenwicht tussen belwand en damp (§ 1.2.5) geldt [20]:

$$x = \frac{x_0}{1 + \{K(x) - 1\}G} \quad (19)$$

In deze vergelijkingen is x = concentratie van de vluchtigste component in de grenslaag, x_0 = concentratie van deze component in de oververhitte vloeistofmassa en $K(x)$ = evenwichtsconstante van deze component. Verder is $T(x)$ = kookpunt van de grenslaag = dauwpunt van de dampbellen en $T(x_0)$ = kookpunt van de vloeistofmassa (fig. 36).

Volgens JAKOB en FRITZ [47] bedraagt δ 0,2 tot 0,8 $^{\circ}\text{C}$ voor water kokend

bij atmosferische druk in een metalen kookvat (§ 1.2.5 *); in een zuivere component geeft δ het verschil in temperatuur aan tussen de oververhitte vloeistof en de damp. Tijdens hun transport naar het vrije vloeistofoppervlak groeien de dampbellen volgens (14) als gevolg van deze vloeistofoververhitting.

ΔT hangt volgens (18) en (19) af van de molaire fractie G , die rechtstreeks aan de verwarmingswand verdampst. Deze fractie blijkt van de orde van grootte van 10^{-2} tot 10^{-3} te zijn, waardoor de warmteoverdracht door verdamping soms slechts een betrekkelijk klein gedeelte van de totale warmteoverdracht van de wand bedraagt [46, 86].

De krommen, die $\Delta T(x_0)$ bij een constante waarde van G voorstellen, vertonen maximum bij een bepaalde lage concentratie $x_{0,m}$ van de meest vluchtige component (fig. 15-18, 20, 23-26), omdat:

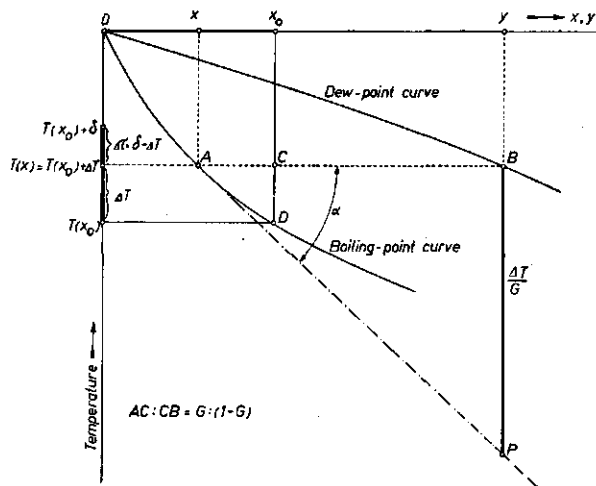


Fig. 36. Equilibrium-diagram for a nonideal binary system with minimum boiling point and completely or partially miscible components.

x_0 = concentration of most volatile component in the slightly superheated bulk liquid; x = concentration of this component in the boundary layer surrounding a vapor bubble; y = concentration of this component in the vapor;

$K(x) = \frac{y}{x}$ = equilibrium-constant of this component;

$T(x_0)$ = boiling point of bulk liquid; $T(x)$ = dew point of vapor bubbles; $\Delta T = T(x) - T(x_0)$; δ = superheating of bulk liquid, determining the ultimate growth of vapor bubbles in the pure less volatile component; $\Delta\tau = \delta - \Delta T$ = effective superheating, determining the ultimate growth of vapor bubbles in the binary mixture with concentration x_0 of most volatile component.

The diagram can be used as well with wt % as with mole %.

$$\Delta T(0) = \Delta T(\text{azeotroop}) = 0. \quad (20)$$

Als aanname wordt verondersteld, dat de waarde van δ in een zuivere component niet verandert door de toevoeging van een betrekkelijk geringe hoeveelheid van een vluchtiger component. De krommen, die de effectieve oververhitting

$$\Delta\tau(x_0) = \delta - \Delta T(x_0) \quad (21)$$

in een binair systeem voorstellen, zullen dus een minimum vertonen bij dezelfde concentratie $x_{0,m}$, die afhangt van de evenwichtsgegevens van het systeem en van de waarde van G . Achteraf wordt de waarde van de als parameter ingevoerde grootte G bepaald door invoering van de voorwaarde:

$$\Delta\tau(x_{0,m}) = 0. \quad (22)$$

*) Volgens eigen metingen m.b.v. een thermo-element bedroeg δ voor water kokend resp. in de kookvaten met metalen bodemplaat 0,6 tot 0,8 °C en in de stalen drukvaten (§ 5) 0,6 °C, in goede overeenstemming met JAKOB en FRITZ [48], die daarvoor dezelfde waarde opgaven.

Bij verwaarlozing van de geringe wijzigingen in de evenredigheidsfactor in het rechterlid van (14) bij toevoeging van betrekkelijk kleine hoeveelheden van een tweede component, vindt men uit (14) en (21) een geringere groeisnelheid $\frac{dr}{dt}$ van de dampbellen voor bepaalde concentraties van binaire systemen, daar δ volgens (21) door de kleinere effectieve oververhitting $\Delta\tau(x_0) = \delta - \Delta T(x_0)$ wordt vervangen. Bij de concentraties $x_{0,m}$ treedt een minimale groeisnelheid op; hier kunnen de bellen nog slechts groeien als gevolg van diffusie van de vluchtigste component uit de oververhitte vloeistof naar de belwand, daar $\Delta T(x_0)$ hierdoor nl. weer wordt verkleind.

In het algemeen zijn de experimentele evenwichtsgegevens uit de literatuur met meetfouten behept. Met het oog hierop werd het dauwpunt van de dampbellen, dat gelijk is aan het kookpunt $T(x)$ van de grenslaag aan de belwand, uit de kooklijn afgelezen, hoewel de dauwlijn via de evenwichtsconstante $K(x)$ wel benut werd. Bij rechtstreekse aflezing van het dauwpunt uit de dauwlijn werden nl. voor het systeem water-1-butanol (fig. 20) bij gebruikmaking van evenwichtsgegevens uit PERRY [76] in een bepaald concentratietraject negatieve waarden van ΔT gevonden, hetwelk onmogelijk is.

Uit de betrekking (22) vindt men bij een oververhitting $\delta = 0,6^\circ\text{C}$ bij atmosferische druk: voor de systemen water-ethanol, water-1-propanol en water-1-butanol gemiddeld $G = 0,015$, voor water-aceton $G = 0,003$, voor water-M.E.K. $G = 0,002$ en voor water-ammoniak $G = 0,004$. Voor de

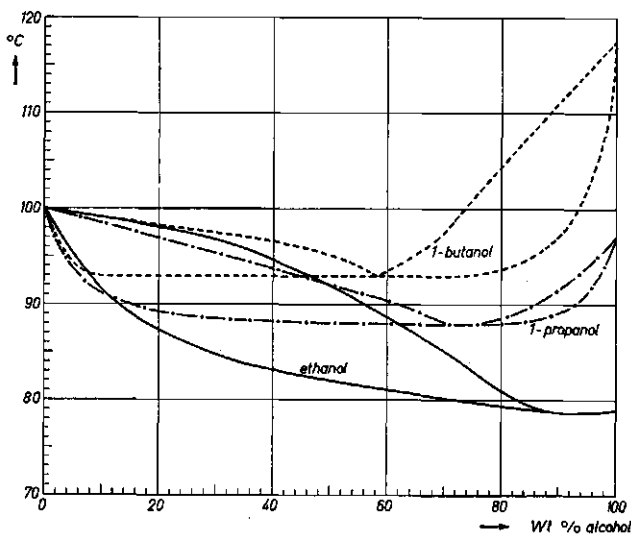


Fig. 37. Equilibrium - diagrams for water-ethanol, water-1-propanol and water-1-butanol. Dew point and boiling point as a function of composition in binary systems at atmospheric pressure.

de literatuur bekende gegevens zijn principieel vrij van oververhittingen, omdat men in evenwichtsapparaten van OTHMER [72] e.a. voor de temperaturen steeds de dauwpunten bepaalt. Uit het verloop van de evenwichtsgegevens ziet men, dat de concentratie $x_{0,m}$ van minimale belgroeisnelheid (waarbij $\frac{\Delta T}{x_0}$

overige onderzochte systemen ontbreken evenwichtsgegevens of is een schatting van de oververhitting niet geoorloofd. In verband met het reeds eerder (§ 1.2.5) geciteerde werk van PRÜGER [81] krijgt men de indruk, dat $G \approx 0,001$ ook in die gevallen een redelijke waarde is.

Infig. 37 zijn de evenwichtsgegevens voor de systemen water-ethanol, water-1-propanol en water-1-butanol (vergelijk tabel 2) bij atmosferische druk weergegeven. De kookpunten van deze uit

maximaal is bij een vaste waarde van G) voor een hogere alcohol naar een kleinere waarde verschuift (fign. 17–22).

4.2.3. Verband tussen een geringe groeisnelheid van dampbellen en het optreden van een hogere topflux

Zoals reeds uit de wet van POISEUILLE volgt en in § 4.1 is uiteengezet, is een verwarmingsoppervlak omgeven door een dunne vloeistof-grenslaag, waarin warmtetransport slechts door geleiding plaats vindt. Uit de experimenteel bepaalde warmteoverdrachtskromme voor water bij atmosferische druk kan men uit verg. (11) reeds een schatting maken van de dikte s van deze grenslaag. Daar bij een temperatuur van $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $k = 0,00163\text{ cal sec}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [84, 56] en uit fig. 10 volgt $h = 0,34\text{ cal sec}^{-1}\text{ cm}^2\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ bij $\theta = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$, vindt men $s = 5 \times 10^{-3}\text{ cm}$. De periodieke vorming van dampbellen op de wand betekent volgens ROHSENOW en CLARK [86] een storing van deze laminaire grenslaag, dus hogere warmteoverdracht als gevolg van de verhoogde vloeistof-circulatie. Men neemt aan (zie § 1.1), dat filmkoken ontstaat bij het passeren van de maximale topflux voor kernkoken, doordat het aantal werkzame kernen voor de vorming van dampbellen een bepaalde waarde n overschrijdt, die kennelijk toeneemt bij afnemende gemiddelde grootte van de bellen op het moment van loslaten. Het maximaal werkzame aantal kernen per cm^2 verwarmingsoppervlak bedraagt dus $\frac{n}{A}$.

Volgens metingen van JAKOB [46] aan water en tetrachloorkoolstof geldt:

$$\nu D_b = 9,3\text{ cm sec}^{-1} = \text{constant}, \quad (23)$$

dus onafhankelijk van de dampbeldiameter D_b op het moment van loslaten, als ν de frequentie van dampbelvorming op de betreffende kern voorstelt. Het maximale aantal dampbellen (storingen van de laminaire grenslaag) per cm^2 verwarmingsoppervlak en per sec bij kernkoken neemt dus om twee redenen toe, grotere n en grotere ν volgens (23), bij afnemende gemiddelde belgrootte. De topflux in het traject van kernkoken stijgt dus bij dalende D_b .

Uit een berekening en experimenten van FRITZ [32] volgt, dat voor $0^\circ < \alpha < 100^\circ$ geldt:

$$\nu \bar{V}_b = 0,0119 \sqrt{\frac{2\sigma}{g(\rho_1 - \rho_2)}} \cdot \alpha, \quad (24)$$

waarin $\bar{V}_b$ het afbreekvolume van de bel en α de tijdens de groei constant gedachte randhoek voorstelt, die de bevochtiging karakteriseert.

Voor de concentraties $x_{0,m}$ van de vluchtigste component in binaire systemen, waarbij een minimale groeisnelheid van de dampbellen optreedt, is de oppervlaktespanning σ reeds aanzienlijk gedaald t.o.v. de waarde in de zuivere minst vluchtige component die in overmaat aanwezig is (vergelijk tabel 4). Volgens (24) is $\bar{V}_b$, dus ook D_b , bij gelijkblijvende randhoek voor de concentraties $x_{0,m}$ gedaald t.o.v. de belafmetingen in de zuivere minst vluchtige component, waaruit volgens het bovenstaande een hogere topflux volgt.

De concentratie $x_{0,m}$ van het maximum in de topflux bij verschillende lagere drukken bleek voor een binair systeem vrijwel niet van de druk af te hangen (fign. 29–34). Dit experimentele resultaat is eveneens in goede overeenstemming met de theorie, daar de verhouding van de evenwichtsconstante

van de vluchtigste component tot de evenwichtsconstante van water, bij een vaste concentratie slechts in geringe mate van de druk afhangt in het traject van 10–76 cm Hg (zie ook fig. 54). Voor de systemen water – M.E.K. en water – aceton bijv. volgt dit uit de evenwichtsgegevens van OTHMER en BENENATI [73, 17].

Geheel analoog blijkt ook een grotere gemiddelde dampbelgrootte op het moment van loslaten bij lagere druk zowel met een geringere frequentie van dampbelvorming per kern als met een afnemende topflux gepaard te gaan (plate I). In goede overeenstemming met de theorie is eveneens het verschijnsel, dat ook met verwarmingsdraden uit verschillend materiaal hogere topfluxen in binaire mengsels werden verkregen (§ 3.3.3). Ook voor meervoudige mengsels verwacht men volgens de theorie maxima in de topflux (vergelijk § 3.3.1).

De theorie kan slechts de ligging van de maxima in binaire systemen voorspellen en niet de absolute waarden van de topflux, tenzij de juistheid van de voorwaarde (22) in twijfel wordt getrokken. Voor een diepergaande beschouwing zullen zowel de factor F uit het rechterlid van (14) en de oververhitting δ als functie van de concentratie van de onderzochte binaire systemen nauwkeurig bekend moeten zijn. Ook de diffusiesnelheid van de vluchtigste component naar de belwand, als gevolg waarvan de dampbellen in binaire mengsels tijdens het transport naar het vrije vloeistofoppervlak alsnog weer sneller zullen groeien, zal exact berekend dienen te worden in overeenstemming met de benodigde hoeveelheid latente verdampingswarmte per sec. Deze berekeningen worden momenteel uitgevoerd door BRUIJN en GOEDKOOP [12], die op deze wijze absolute groeisnelheden van dampbellen in kokende binaire mengsels bepalen als uitbreiding van (14), waardoor de voorwaarde (22) komt te vervallen. Voor het systeem water – 1-butanol werden door hen minima in de groeisnelheid gevonden bij dezelfde concentraties als waarbij de experimentele maxima in de topflux optreden.

De betrekking (24) van FRITZ is niet geheel vrij van bedenkingen, omdat het moment waarop de dampbellen een verwarmingswand loslaten niet slechts door de opwaartse kracht hoeft te worden bepaald, doch tevens door de druk van de stromende vloeistof kan worden beïnvloed. Dit werd reeds door KLÜSENER [55] opgemerkt, die er tevens op wees, dat slechts het bovenste gedeelte van de bel, waarvan de contacthoek tijdens de groei aan het oppervlak niet constant is, wordt afgesnoerd. LEPPERT, COSTELLO en HÖGLUND [61] vonden een kleinere gemiddelde diameter op het moment van loslaten voor dampbellen in lokaal kokende mengsels, die bestonden uit 1,5 gew. % iso-propanol in water resp. 2,6 gew. % methanol in water, dan volgens (24) werd berekend.

4.2.4. Foto's van dampbellen

Voor het systeem water – methylethylketon zijn in fig. 38 een aantal foto's weergegeven, die de geringere groeisnelheid en de kleinere gemiddelde grootte op het moment van loslaten van dampbellen in 4,1 gew. % M.E.K. en 12,7 gew. % M.E.K. demonstreren. Deze opnamen werden gemaakt met behulp van een elektronenflitser (0,001 sec).

De figuren 38–1 en 38–2 (pl. I) laten de toenemende grootte van de dampbellen in kokend water zien bij afnemende druk; fig. 38–3 en 38–4 (pl. II) geven dit effect voor 4,1 gew. % M.E.K. weer. Uit de fig. 38–1, 38–3 en 38–5 volgt, dat de dampbellen het kleinst zijn in 4,1 gew. % M.E.K. bij atmosferische druk (vergelijk fig. 15). De fig. 38–6 en 38–5 (pl. III) illustreren het toenemend aantal werkzame kernen bij toenemend temperatuurverschil Θ tussen verwarmingswand en vloeistofmassa (vergelijk § 1.1).

Een toenemende gemiddelde frequentie van dampbelvorming op een kern bij kleinere beldiameter, zoals volgt uit (23), kan eveneens uit de fig. 38-2 en 38-1 voor water kokend bij verschillende drukken worden geconcludeerd. Dit verschijnsel volgt ook uit de fig. 38-1 en 38-3 voor 4,1 gew. % M.E.K. in vergelijking tot water (§ 4.3.3). Bij atmosferische druk is de opstijgsnelheid van de kleinere dampbellen (§ 4.3.2) in 4,1 gew. % M.E.K. geringer dan in water; dit volgt uit GRASSMANN, P., Chem. Ing. Technik 31, 148 (1959).

4.3. AANVULLINGEN

4.3.1. Berekening van de concentraties $x_{0,m}$, waarbij de ΔT -krommen een maximum vertonen in binaire systemen met een vluchtigste component

Uit (19) volgt voor voldoende kleine waarden van de verdampte molfractie G :

$$x - x_0 = -x_0 \frac{(K-1)G}{1 + (K-1)G} \approx -x_0(K-1)G. \quad (25)$$

De machtreeksontwikkeling van (18) naar opklimmende machten van $x - x_0$ wordt hierdoor:

$$\Delta T(x_0) = T(x) - T(x_0) = -x_0(K-1)G \cdot T'(x_0) + \dots, \quad (26)$$

met

$$T'(x_0) = \frac{dT(x_0)}{dx_0} < 0.$$

In een interval van voldoende kleine waarden van x_0 zijn $K-1$ en $T'(x_0)$ als constant te beschouwen en is ΔT bij een vaste waarde van G dus evenredig met x_0 . Voor grote x_0 (azeotroop) gaan zowel $K(x_0) - 1 \rightarrow 0$ als $T'(x_0) \rightarrow 0$, dus $\Delta T \rightarrow 0$, waardoor de $\Delta T(x_0)$ -krommen een maximum bij de vloeistofconcentratie $x_{0,m}$ vertonen, waarvan de hoogte evenredig is met G .

Uit (22) en (26) volgt nu, onder aanname van een oververhitting $\delta = 0,6^\circ\text{C}$ in water kokend bij atmosferische druk, dat:

$$x_{0,m} = - \frac{0,6}{(K-1)GT'(x_{0,m})}. \quad (27)$$

Voor de binaire systemen, die bestaan uit water en een alcohol uit de reeks van de alifatische alcoholen gerangschikt naar opklimmend aantal koolstofatomen per molecuul, stijgt K snel bij opklimmend rangnummer en verschuift $x_{0,m}$ dus naar een lagere waarde, in overeenstemming met § 3.3.1 daar hier $G = 0,015$ is. Voor de systemen vanaf water - 1-octanol is $T(0) - T(\text{azeotroop}) \leq 0,6^\circ\text{C}$ (tabel 2) en kan dus de voorwaarde (22) niet meer vervuld

worden, waardoor betrekkelijk lage maxima in de topflux kunnen worden verwacht (fig. 22).

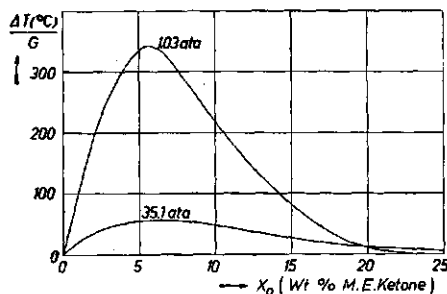


Fig. 39. Water - methylethylketone. Ratio $\frac{\Delta T}{G}$ as a function of composition at different pressures. ΔT = difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid; G = vaporised molar fraction at heating surface.

Uit (26) volgt door $\Delta T'(x_0) = 0$ te stellen, dat $x_{0,m}$ onafhankelijk van G is voor voldoende kleine waarden van G . Dan is tevens $\frac{\Delta T(x_0)}{G}$ onafhankelijk van G . VAN WIJK [109] heeft een grafische methode ontwikkeld om $\frac{\Delta T(x_0)}{G}$ rechtstreeks uit de evenwichtsgegevens van het betreffende binaire systeem te construeren, waardoor het niet meer nodig is om ΔT -krommen bij verschillende waarden van de parameter G te bepalen. Deze methode kan men ook uit fig. 36 en verg. (26) vinden, daar voor voldoende kleine waarden van G geldt:

$$BP = -AB \cdot T'(x) = -(y - x)T'(x) = -x(K - 1)T'(x) = \frac{\Delta T}{G}.$$

Voor water - methylethylketon is het resultaat in fig. 39 weergegeven bij 1,03 en bij 35,1 ata (vergelijk § 5.3).

4.3.2. Berekening en interpretatie van de verdampte fractie G bij het bereiken van de topflux

Indien de gemiddelde straal van de bolvormig onderstelde dampbellen op het moment van loslaten door r_b wordt voorgesteld en het maximale aantal werkzame kernen op het oppervlak bij de inzet van filmkoken door n , geldt voor water kokend bij atmosferische druk volgens fig. 10: $\frac{n}{A} = \frac{35}{0,31} = 110$ kernen cm^{-2} . Als schatting volgt uit een aantal fotografische opnamen (vergelijk fig. 38-1), dat

$$r_b \approx 0,1 \text{ cm.} \quad (28)$$

Uit (23) vindt men dan voor de gemiddelde frequentie van de dampbelvorming per kern

$$\nu = 45 \text{ sec}^{-1}.$$

Het dampvolume, dat per sec en per eenheid van verwarmingsoppervlak aan de wand wordt ontwikkeld, bedraagt

$$\frac{n}{A} \nu \cdot \frac{4}{3} \pi r_b^3 \approx 21 \text{ cm}^3. \quad (29)$$

Daar de latente verdampingswarmte van water bij het kookpunt $\lambda = 539$ cal g^{-1} , betekent (29), dat bij het bereiken van de topflux aan de dampbellen op de wand wordt toegevoerd ongeveer 9 cal $\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, d.i. 50 % van de topflux, die 17,8 cal $\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bedraagt.

Voor 4,1 gew. % M.E.K. werd bij benadering gevonden (vergelijk fig. 38-3) $r_b \approx 0,03 \text{ cm}^*$ bij atmosferische druk en daardoor wordt $\nu = 150 \text{ sec}^{-1}$.

Door extrapolatie vindt men uit fig. 11, dat $n = 140$, dus $\frac{n}{A} = 440$. In dit geval volgt uit (29) een kleiner maximaal dampvolume, nl. van 7,5 cm^3 per sec en per cm^2 wandoppervlak en wordt aan de bellen ongeveer 3,5 cal $\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ toegevoerd, d.i. ongeveer 8 % van de topflux van 41 cal $\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$,

* In overeenstemming met LEPPERT, COSTELLO en HOGLUND [61] (§ 4.2.3) is deze waarde kleiner dan men uitgaande van (28) uit de betrekking (24) van FRITZ zou verwachten, indien men de oppervlaktespanningen in tabel 4 van § 3.3.2 tot de kookpunten extrapoleert.

die volgens fig. 11 bij een $\Theta_{\max.} = 34^\circ \text{C}$ wordt bereikt. Door 4,1 gew. % M.E.K. en water met elkaar te vergelijken, ziet men dat een geringere verdamping aan de wand in de energiebalans met een hogere topflux gepaard gaat. Dit bewijst, dat de gunstige invloed van dampbellen op de overdracht niet in hun rechtstreekse verdampingsbijdrage is gelegen (vergelijk § 4.2.3). Tot dezelfde conclusie zijn ROHSENOW en CLARK [86] gekomen aan de hand van filmopnamen (§ 1.2.4) aan lokaal kokend, d.w.z. onderkoeld water, waarvoor de maximale dampbelgrootte aanmerkelijk geringer is dan de gemiddelde belgrootte op het moment van loslaten bij een kokende vloeistof, waar de gehele vloeistofmassa zich op het kookpunt bevindt (§ 6.1.1). Het verhoogde warmte-transport van de wand naar het vrije vloeistofoppervlak, waar snellere verdamping moet optreden, vindt dus via de vloeistof plaats door verhoogde circulatie.

Bij het systeem water - M.E.K. werd, in verband met het feit, dat de voorwaarde (22) voor het mengsel 4,1 gew. % M.E.K. was ingevoerd, als criterium voor de inzet van filmkoken gevonden, dat de direct aan de verwarmingswand verdampende molaire fractie G de waarde 0,002 bij atmosferische druk bereikte (§ 4.2.2). Hieruit volgt de energiebalans:

$$(0,998 c \Theta_{\max.} + 0,002 \lambda) \rho v = 41, \quad (30)$$

waaruit voor de gemiddelde stroomsnelheid v van de vloeistof een ondergrens van $1,2 \text{ cm sec}^{-1}$ volgt onder aanname dat de toestromende vloeistof geheel tot de maximale waarde $\Theta_{\max.}$ wordt verwarmd *). Uit (30) vindt men:

$$\text{verdampingsbijdrage : topflux} = 0,002 \lambda \rho v : 41 \approx 3 \%,$$

in redelijk goede overeenstemming met de hierboven uit de gemiddelde belgrootte afgeleide waarde van 8 %, temeer daar de opgegeven r_b slechts geschat was. Hierdoor wordt de invoering van de conditie (22) achteraf gerechtvaardigd en is plausibel gemaakt, dat men G kan interpreteren als de verdampende molaire fractie betrokken op de gemiddelde dampbelgrootte op het moment van loslaten.

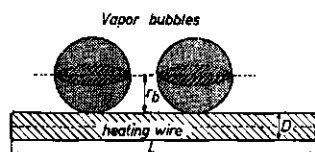


Fig. 40. Spherical vapor bubbles released from a platinum heating wire with $L = 5 \text{ cm}$, $D = 0.02 \text{ cm}$ and $A = 0.31 \text{ cm}^2$. For water and for 4.1 % wt of M.E.K. is $r_b = 0.1 \text{ cm}$ and $r_b = 0.03 \text{ cm}$ respectively at atmospheric pressure.

Het oppervlak van de cylinder met straal $\frac{D}{2} + r_b$ in fig. 40 is voor kokend water bij atmosferische druk gelijk aan

$$2\pi \left(\frac{D}{2} + r_b \right) L = 3,5 \text{ cm}^2.$$

Het maximale doorsnijdingsoppervlak van de cylinder met n dampbellen, die in fase op verschillende kernen groeien, is bij benadering voor te stellen door:

$$n \cdot \pi r_b^2 = 1,1 \text{ cm}^2,$$

d.w.z. bij het bereiken van de topflux wordt maximaal ongeveer 30 % van dit cylinderoppervlak door damp bezet. Men vindt voor 4,1 gew. % M.E.K. resp. $1,3 \text{ cm}^2$ en $0,4 \text{ cm}^2$, dus eveneens maximaal 30 % voordat filmkoken ontstaat. Deze overeenstemming is van belang

*) De voor de vorming van de bellen benodigde energie per sec en per cm^2 verwarmingsoppervlak is volgens ROHSENOW en CLARK [86] te verwaarlozen.

in verband met een van de criteria voor de inzet van filmkoken (§ 1.1 en § 1.2.4).

Uit de minimale stroomsnelheid van $1,2 \text{ cm sec}^{-1}$ voor 4,1 gew. % M.E.K. kan men een schatting maken van de opstijgsnelheid van de dampbellen op het moment van afsnoeren. Indien als vereenvoudigd model de bellen door kubussen (of door bollen) worden voorgesteld, waarbij de vloeistof via de zijvlakken van de door de bel te verlaten positie toestroomt en rekening wordt gehouden met de hierboven vermelde, slechts gedeeltelijke bezetting van het oppervlak door damp, vindt men voor de initiële opstijgsnelheid waarden van de orde van grootte van 10 cm sec^{-1} . Deze eenvoudige voorstelling is in bevredigende overeenstemming met filmopnamen van JAKOB [46] aan water, die hiervoor een gemiddelde waarde van 17 cm sec^{-1} vond.

4.3.3. Invloed van dampbellen op de warmteoverdracht

Volgens § 4.2.1 geldt voor de straal van een dampbel in een zuivere component:

$$r = f \frac{\sqrt{kc\rho_1}}{\lambda\rho_2} \delta \sqrt{t} \quad (14)$$

waarin de constante $f = \sqrt{\pi}$ volgens FORSTER en ZUBER [31] en $f = \sqrt{\frac{6}{\pi}}$ volgens PLESSET en ZWICK [78].

Voor water is bij een temperatuur van 100°C [42]: $k = 0,00163 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $c = 1,00697 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\rho_1 = 0,95838 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 538,7 \text{ cal g}^{-1}$, $\rho_2 = 0,000598 \text{ g cm}^{-3}$ en $\sigma = 58,9 \text{ dyn cm}^{-1}$, waaruit volgt:

$$\begin{cases} r = 0,22\delta\sqrt{t} \text{ cm volgens FORSTER en ZUBER} \\ r = 0,17\delta\sqrt{t} \text{ cm volgens PLESSET en ZWICK.} \end{cases} \quad (31)$$

Voor de evenwichtsbels in water kokend onder atmosferische druk geldt volgens (17):

$$r_0 = \frac{2\sigma(T + 273)}{\lambda\rho_2\delta} = 3,3 \times 10^{-3} \cdot \frac{1}{\delta} \text{ cm.} \quad (32)$$

Voor dampbellen, die aan een verwarmingswand ontstaan, moet de oververhitting van de vloeistofmassa δ in (32) gedurende de korte beginperiode van hun ontstaan worden vervangen door de aanzienlijk grotere oververhitting Θ van de laminaire grenslaag met dikte s aan de wand, dus:

$$r_0 = 3,3 \times 10^{-3} \cdot \frac{1}{\Theta} \text{ cm.} \quad (33)$$

Volgens § 4.2.3 is voor water kokend op een platinadraad bij atmosferische druk $s = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ bij $\Theta = 14^\circ\text{C}$, zodat de diameter van de evenwichtsbels slechts 10 % van de dikte van de laminaire grenslaag bedraagt. In overeenstemming met JAKOB [46] (§ 1.1) zijn volgens (33) bij hogere wandtemperatuur geleidelijk kleinere oneffenheden aan de wand geschikt om als kern voor de vorming van dampbelzuilen op te treden.

Uit (31) vindt men voor de radiale groeisnelheid van de bel:

$$\dot{r} = \frac{0,1}{\sqrt{t}} \delta \text{ cm sec}^{-1}. \quad (34)$$

Na overschrijding van de evenwichtsstraal groeien de bellen aanvankelijk in de sterk verhitte laminaire grenslaag volgens (34) zeer snel, daar ook in deze verg. δ door een tussen Θ en δ gelegen waarde moet worden vervangen en

vanwege de zeer kleine t . Als de belwand gedeeltelijk de laminaire grenslaag verlaat, daalt de groeisnelheid aanzienlijk en wordt dan niet meer door de wandoververhitting θ doch in een zuivere component door de oververhitting δ van de vloeistof bepaald, die in binaire mengsels volgens verg. (21) van § 4.2.2 tot de effectieve waarde $\Delta t = \delta - \Delta T$ is gereduceerd.

Naast de opvatting van GUNTHER en KREITH [39] en van ROHSENOW en CLARK [86], die volgens § 4.2.3 de gunstige invloed op de warmteoverdracht van de aanwezigheid van dampbelzuilen aan een verwarmingswand toeschrijven aan een periodieke verstoring van de laminaire grenslaag, veroorzaakt door de *afsnoring van de bellen*, staat die van FORSTER en ZUBER [31, 105]. Zij beschouwen de *initiële groeisnelheid van de dampbellen aan de wand* als bepalend voor de warmteoverdracht in het traject van kernkoken. Uit (14) en (33) volgt:

$$r\dot{r} = \frac{\pi k c \rho_1}{2 \lambda^2 \rho_2^2} \theta^2. \quad (35)$$

Hieruit is een getal van REYNOLDS te definiëren, waarin als karakteristieke afmeting de beldiameter $2r$ voorkomt volgens

$$Re = 2 \frac{r\dot{r} \rho_1}{\eta} = \frac{\pi k c \rho_1^2}{\eta \lambda^2 \rho_2^2} \theta^2. \quad (36)$$

Opvallend is het ontbreken van de tijd in het rechterlid van (36), d.w.z. kleine bellen groeien sneller en grote langzamer, doch de door de belgroei veroorzaakte circulatie in de vloeistof blijft constant bij gelijkblijvende oververhitting.

Als aansluiting op de in het convectiegebied geldende betrekking (12) stelden FORSTER en ZUBER vervolgens voor het traject van kernkoken een relatie van een analoge gedaante op:

$$Nu = C_3 (Re)^{m_1} (Pr)^{m_2}, \quad (37)$$

waarin $C_3 = \text{constant}$. Als karakteristieke afmeting in het kengetal van NUSSELT is hier eveneens de belstraal r genomen, terwijl met het kengetal van REYNOLDS i.p.v. dat van GRASHOF kon worden volstaan door $v = \dot{r}$ te stellen. Als uiteindelijk resultaat werd gevonden:

$$C_3 = 0,0015, m_1 = 0,62 \text{ en } m_2 = 0,33.$$

De theorie van FORSTER en ZUBER werd zowel via (14) als via (37) experimenteel getoetst. Als belangrijk punt is te vermelden dat de verg. (14), die aanvankelijk slechts was opgesteld voor de groei van vrije dampbellen in een oververhitte vloeistof, ook volledig bevestigd is voor bellen die ontstaan aan een verwarmingswand nl. door ELLION [23, 105] aan water en tetrachloorkoolstof en door FANEUFF, MCLEAN en SCHERRER [26] aan water. In beide gevallen werd gebruik gemaakt van een horizontale electrisch gestookte verwarmingsdraad en lokaal kokende vloeistof.

ELLION werkte bij water met een wandoververhitting van 27 °C en een vloeistofonderkoeling van 43 °C, waardoor in (31) en (34) een initiël temperatuurverschil van 70 °C optreedt en de belwand een beginsnelheid van enkele m sec⁻¹ verkrijgt; deze snelheid overtreft de opstijgsnelheid van de bellen op het moment van loslaten (§ 4.3.2), die volgens ROHSENOW en CLARK van essentieel belang is, ongeveer tienvoudig. FANEUFF, MCLEAN en SCHERRER maakten filmopnamen van dampbellen met een effectieve snelheid van 500000 beelden per sec. Zij stookten een nichroom verwarmingsdraad met 128 pulsen per sec met een pulsenergie van 0,108 watt sec. De benodigde tijd voor hernieuwde kernvorming na het verlaten van de vorige dampbel bleek zeer kort te zijn, vermoedelijk als gevolg van de aanwezigheid van geadsorbeerd gas aan de verwarmingswand. Belvorming trad steeds enige tijd na een verwarmingspuls op, kennelijk omdat de vloeistof plaatselijk

eerst weer opnieuw moet worden oververhit. Dit is een fraai experimenteel bewijs, dat aan de damp in de bel rechtstreeks vrijwel geen energie van de wand wordt toegevoerd, doch hoofdzakelijk via de belwand.

Ter directe experimentele bevestiging van (37) vergeleken FORSTER en ZUBER de topfluxen van kokende ethanol, pentaan en benzeen, die experimenteel waren bepaald door CICHELLI en BONILLA [15] en de topflux van water kokend bij drukken van 20 tot 180 ata, die bepaald was door KAZAKOVA [52, 63] (vergelijk fig. 4). Hierbij dient evenwel opgemerkt te worden, dat (37) geschikt kan zijn om topfluxen en bijbehorende waarden van $\Theta_{\max}$ achteraf te vergelijken uit bekende experimentele gegevens, doch dat deze relatie geen criterium voor de inzet van filmkoken bevat, m.a.w. slechts bij tevoren, uit experimenten bekende, $\Theta_{\max}$ en vloeistof- en dampgrootheden eventueel in staat is de topflux te voorspellen.

Indien men bij de topflux van water kokend onder atmosferische druk ($17 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) het maximaal aantal werkzame kernen $n = 35$ op een platina verwarmingsdraad met een oppervlak van $0,31 \text{ cm}^2$ vergelijkt met dat in 4,1 gew. $\%$ M.E.K. (fig. 11), waar $n = 45$ en met 1,3 gew. $\%$ 1-butanol (fig. 14), waar $n = 35$, valt op dat steeds een vrijwel even groot aantal kernen bij een gelijke oververhitting van de wand $\Theta \approx 25^\circ \text{C}$ werkzaam is, vermoedelijk mede in verband met eenzelfde ruwheid van de verschillende draden.

Dit resultaat is in fraaie overeenstemming met de theorie van FORSTER en ZUBER, daar volgens (36) de invloed van de dampbellen op het kengetal van REYNOLDS, bij dezelfde waarde van Θ , praktisch gelijk is voor deze beide mengsels en voor water.

Daar volgens JAKOB en FRITZ [47] de oververhitting van de vloeistof in het traject van kernkoken vrijwel niet beïnvloed wordt door de waarde van de warmtestroomdichtheid (§ 1.2.5), vindt men volgens (14) een constante gemiddelde dampbelgrootte op een bepaalde hoogte boven de verwarmingswand, die niet zal afhangen van de warmteflux. Dit wordt fotografisch bevestigd door een vergelijking van de fig. 38-5 en 38-6 (pl. III) voor 12,7 gew. $\%$ M.E.K. bij een warmtestroomdichtheid van 16,9 resp. 6,4 $\text{cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. De onafhankelijkheid van de vloeistofoververhitting $\Delta\tau = \delta - \Delta T$, (die een essentiële rol speelt in § 4.2.2) en dus ook van δ , van de warmteflux blijkt in dit voorbeeld ook uit het constante kookpunt van $76,7^\circ \text{C}$.

5. WERKWIJZE EN RESULTATEN BIJ HOGERE DRUK TOT 50 ATA

5.1. METHODE EN APPARATUUR

5.1.1. De roestvrij stalen drukvaten

Twee roestvrij stalen kookvaten, die verwant zijn aan het glazen kookvat uit fig. 5, werden voor warmteoverdrachtsmetingen onder hogere druk ontworpen. Als materiaal werd V2A-staal *) (18% Cr, 8% Ni en $0,1\%$ C) gebruikt. De inwendige middellijn van het eerste stalen drukvat (fig. 41) bedraagt 12 cm. Dit vat werd ontworpen voor een maximale werkdruk van 50 ata, waarvoor een wanddikte van 0,5 cm volgens de literatuur [8, 44, 101] voldoende is.

*) Deze staalsoort wordt volgens Amerikaanse code aangeduid als type 304.

Ook nu werden weer fysisch zuivere platina verwarmingsdraden met een diameter van 0,02 cm gebruikt, maar het proefoppervlak werd tot nu toe de gehele draadlengte van ongeveer 6 cm uitgebreid, waarbij de aparte potentiaaldraden zijn vervallen. Dit is geoorloofd wegens de toevallige verdeling van werkzame kernen over het gehele verwarmingsoppervlak (vergelijk fig. 38) en omdat de elektrische weerstand van de relatief dikke roestvrij stalen elektroden gering is in vergelijking tot die van de draden. Bovendien hebben McADAMS e.m. [64] geen merkbare invloed van de draadlengte op de topflux aan water bij atmosferische druk gevonden (§ 1.2.1). Uit fig. 43 volgt eveneens, dat geen indeffect van betekenis door het weglaten van de potentiaaldraden werd geïntroduceerd.

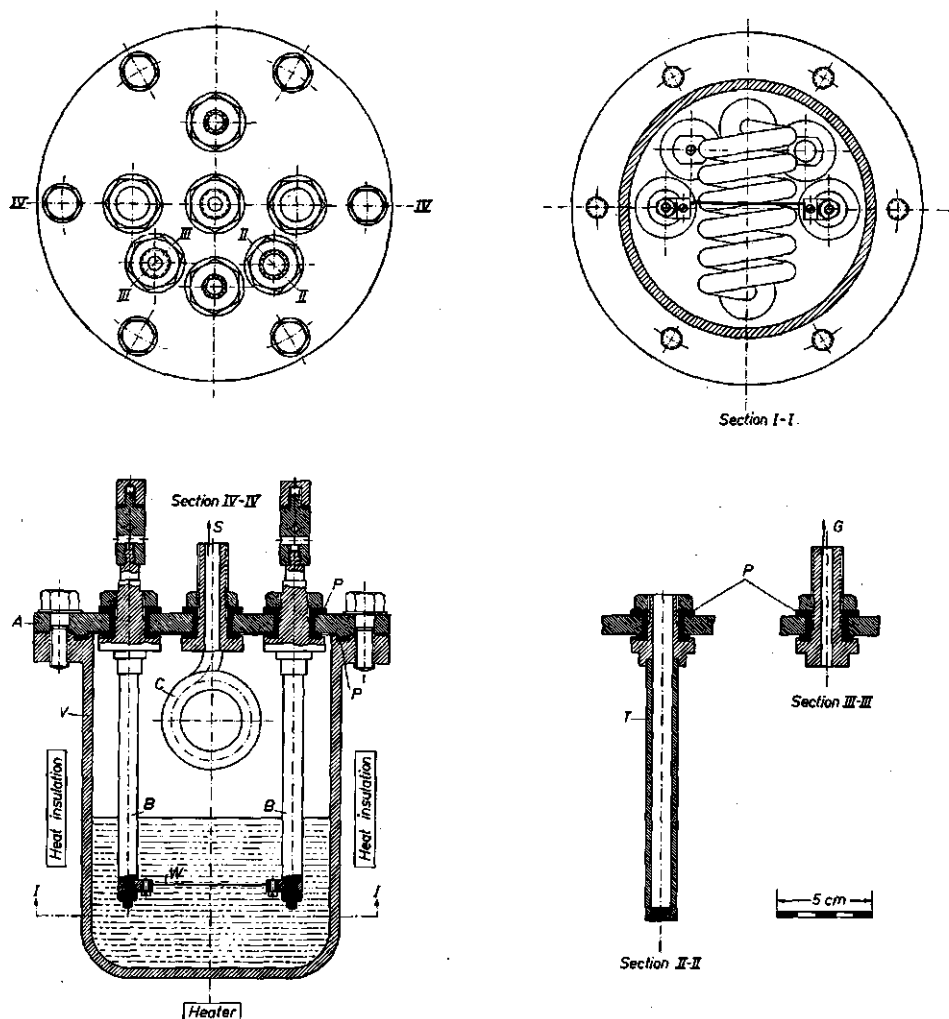


Fig. 41. Diagram of first stainless steel boiling vessel.

A = stainless steel (s.s.) cover; B = s.s. electrodes; C = s.s. water cooled total reflux condenser; G = s.s. pressure gage, nitrogen cylinder and s.s. Cartesian manostat (at pressures below 4 ata); P = polytetrafluoroethylene packing; S = s.s. safety valve; T = s.s. thermometer tube; V = s.s. vessel; W = heating wire.

Het eerste stalen vat was door een losse isolatiemantel uit asbest omgeven en werd door een elektrische bodemverhitter, waarvan het vermogen met behulp van een transformator is te regelen, verwarmd. De maximaal te bereiken temperatuur voor water in het vat bedroeg 183°C , wat overeenkomt met een dampdruk van 11 ata [42]. Deze maximale waarde werd niet bepaald door de constructie van het vat, maar door het beperkte maximale vermogen van de bodemverhitter (1200 watt).

Het tweede stalen drukvat (fig. 42) werd uit een roestvrij stalen cylinder uit één stuk gedraaid teneinde eventuele verzwakking als gevolg van lassen te voorkomen. De inwendige diameter bedroeg 8 cm. Het vat werd ontworpen voor een maximale werkdruk van 250 ata, waartoe een wanddikte van 1,0 cm werd genomen en een bodemdikte van 1,5 cm. Met behulp van een moment-sleutel werden de 8 stalen bouten, die het vat tegen de bovenplaat bevestigen,

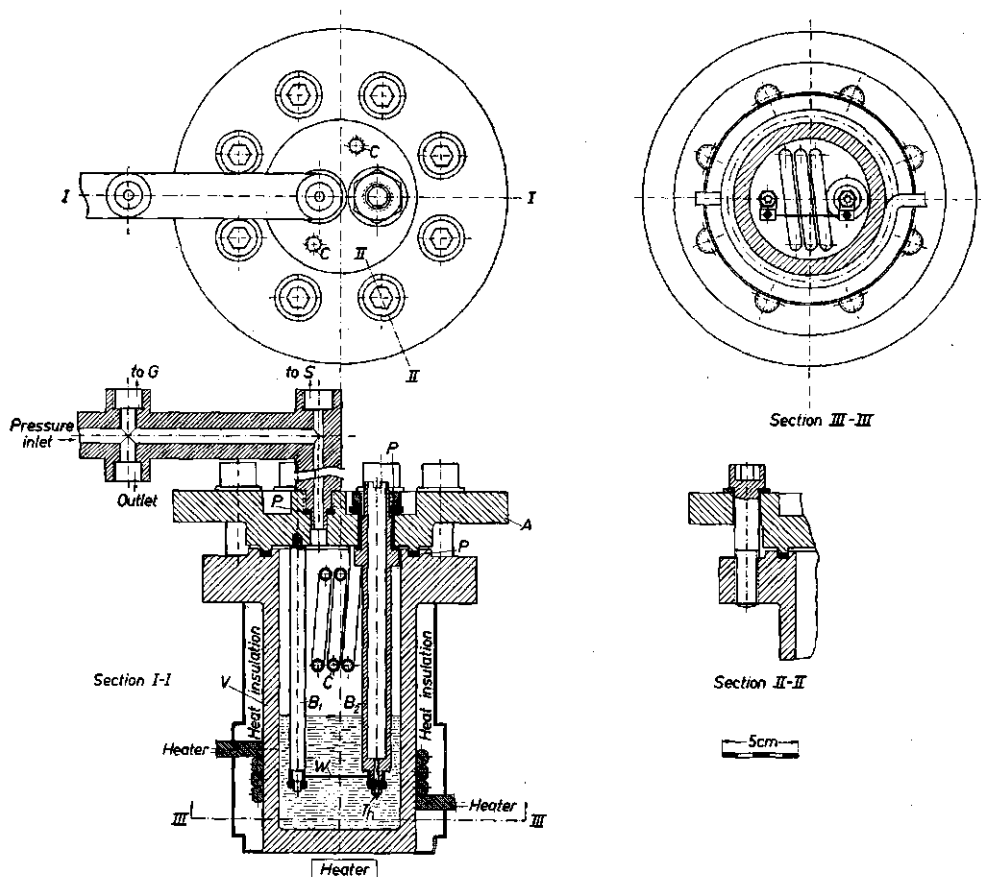


Fig. 42. Diagram of second stainless steel boiling vessel.

A = s.s. cover; B_1 = s.s. electrode; B_2 = s.s. electrode and thermometer tube; C = s.s. water cooled total reflux condenser; G = s.s. pressure gage; P = polytetrafluoroethylene packing; S = s.s. safety valve; T_h = copper - constantan thermocouple; V = s.s. vessel; W = heating wire.

gelijkmatig aangezet. Het vat werd tevoren met 250 ata waterdruk beproefd.

De lengte van de verwarmingsdraden bedroeg nu ongeveer 4 cm. De topflux van water blijkt in het druktraject van 1–10 ata goed met de meetresultaten van het eerste stalen drukvat overeen te komen (fig. 44). De bodemverhitter van het tweede stalen vat had een maximaal vermogen van 1450 watt en het vermogen van de uitwendige verwarmingspiraal, die om het onderste deel van de stalen mantel was gewikkeld, bedroeg maximaal 1150 watt. Het vat was door een vaste isolatiemantel uit asbestkoord omgeven, evenals de onderkant van de bodemverhitter. In dit vat werd een maximale watertemperatuur van ongeveer 265 °C, corresponderend met 52 ata, bereikt (§ 5.1.2.2). Vanwege de goede thermische (tot 300 °C) en chemische bestendigheid werd voor beide drukvaten polytetrafluoretheen als pakkingsmateriaal gebruikt, waardoor – behalve in sommige gevallen als gevolg van een thermische ontleding van de organische vloeistofcomponent – draadbesmettingen geheel werden vermeden.

Het eerste en tweede stalen drukvat werden steeds gedeeltelijk gevuld met ongeveer 900 resp. 375 cm³ vloeistof, wat overeenkomt met een vloeistofhoogte van 7,5 cm bij kamertemperatuur. De deksels van de drukvaten, waaraan de vaste toevoerleidingen waren verbonden, werden permanent vastgeschroefd op een horizontale ring, die aan een metalen driepoot was gelast. De verhitter van het eerste vat werd met behulp van drie houten wiggen tegen de bodem van het vat gedrukt. Bij het tweede vat werd voor dit doel gebruik gemaakt van drie stofzuigerklemmen met sterke veren.

5.1.2. *Meting van de vloeistoftemperatuur in de drukvaten*

5.1.2.1. *Kwikthermometers*

De vloeistoftemperaturen werden bepaald met een serie kwikthermometers met onderverdelingen van ten hoogste 0,2 °C, die op de gebruikelijke wijze waren geijkt bij volledige onderdompeling en in een aparte thermometerbuis van de stalen drukvaten (fign. 41 en 42) werden geplaatst. Ter verbetering van het contact tussen kwikreservoir en buiswand werd de thermometerbuis bij het eerste drukvat gedeeltelijk met loodkogeltjes gevuld en bij het tweede drukvat met een siliconenolie, waarvan het kookpunt ongeveer 450 °C bedraagt en de dampdruk bij 275 °C nog slechts gering is.

De afgelezen temperaturen van de hier als slechts gedeeltelijk ondergedompeld te beschouwen kwikthermometers werden op de gebruikelijke wijze gecorrigeerd [56, 14].

De druk werd bepaald met roestvrij stalen manometers met schaalgebied van 0–5, 0–15, 0–30, 0–60, 0–120 resp. 0–225 ato. Indien T_p de kooktemperatuur van water voorstelt, die volgens de dampdruk-kromme [42] correspondeert met de verzadigingsdruk p en T_c de gecorrigeerde temperatuurwaarde van de kwikthermometer, dan blijkt uit tabel 5 (§ 5.2), dat de gemiddelde fout in $T_p - T_c$ voor de metingen aan water in het eerste drukvat 3,4 °C bedraagt in het traject van 1,8–10 ata en 2,1 °C voor het tweede drukvat in het traject van 4–50 ata. De vloeistofoververhitting (§ 5.3) is hierbij verwaarloosd. De positieve gemiddelde afwijking in $T_p - T_c$ kan ten dele worden toegeschreven aan een temperatuurval in de stalen wand van de thermometerbuis en ten dele veroorzaakt worden door schaalverdelings- en afleesfouten van de manometers. Volgens (11) blijkt een warmtestroomdichtheid van slechts 0,3 cal sec⁻¹ cm⁻² reeds een temperatuurval van 2,1 °C in de 0,25 cm dikke wand van de thermometerbuis in het tweede drukvat tengevolge te hebben.

5.1.2.2. Thermo-element

Aan de voet van de thermometerbuis, tevens electrode, B_2 van het tweede stalen drukvat (fig. 42) werd met zilver-soldeer een Honeywell koper-constantan thermo-element bevestigd, waarvan de draden door de bodem van B_2 zijn gevoerd. Met dit thermo-element kan men volgens fabrieksopgave temperaturen met een nauwkeurigheid van $0,2^\circ\text{C}$ bepalen uit een bijgeleverde ijktafel. Ter controle werd tot een aparte ijkning overgegaan.

Ijkning van het thermo-element. Dit werd als volgt uitgevoerd *): een glazen kolf werd vrijwel geheel gevuld met een zoutmengsel, bestaande uit het eutecticum 54 gew. $\%$ NaNO_2 en 46 gew. $\%$ KNO_3 , dat bij ongeveer 150°C smelt [60] en in een thermostaat-oven tot ruim 300°C werd verhit. Deze kolf werd daarna op een elektrische verhitter in een houten bak geplaatst, die ter isolatie met droog zand van 350°C was gevuld. Een maximale vloeistof-temperatuur van ongeveer 350°C werd bereikt en voor geregelde roering werd gezorgd.

B_2 en een kwikthermometer werden gedeeltelijk in de kolf geplaatst. De koude las van het thermo-element werd in smeltend ijs gezet. De thermospanning werd op $0,10/_{00}$ nauwkeurig, hier overeenkomende met $0,04^\circ\text{C}$, bepaald met een uit vijf decaden bestaande Diesselhorst-compensator. Via de ijktafel van de fabriek werd hieruit de vloeistof-temperatuur afgeleid. Deze waarde T_i werd met de gecorrigeerde waarde T_c van de kwikthermometer vergeleken. De afwijking $T_i - T_c$ bedroeg in het traject van 100 – 350°C steeds minder dan 1°C en het gemiddelde verschil slechts enkele tienden $^\circ\text{C}$.

Metingen aan water. Met de thans van het thermo-element voorziene electrode B_2 werden vervolgens enkele metingen aan water in het tweede drukvat uitgevoerd. Ook op deze wijze bleek de betrouwbaarheid van de in tabel 5 (§ 5.2) opgegeven temperaturen. Als voorbeeld werd gevonden: $p = 23,13$ ata, $T_i = 217,0^\circ\text{C}$ en $T_p = 218,9^\circ\text{C}$, waaruit voor de gebruikte manometer in dit traject een fout van $-0,7$ ata, d.w.z. 3% volgt. *Het koken van de vloeistoffen voor de warmteoverdrachtsmetingen bij drukken tot 50 ata is dus verzekerd.*

Voor de bij hogere drukken maximaal te bereiken temperatuur van water in het tweede drukvat werd met het thermo-element $261,9^\circ\text{C}$ gevonden; ook deze waarde is goed in overeenstemming met de door de kwikthermometer bepaalde temperatuur van $262,8^\circ\text{C}$, die uit tabel 6 van § 6.1 volgt (vergelijk § 5.1.1). In dit geval is het koken tot een dunne vloeistoflaag om de verwarmingsdraad beperkt (locaal koken) terwijl de overige vloeistof in het kookvat zich op een lagere temperatuur bevindt (vergelijk § 1 en § 6).

In het geval van lokaal koken worden hogere topfluxen bereikt dan aan een zich volledig op het bij de betreffende druk corresponderende kookpunt bevindende vloeistofmassa. Voor niet te sterke onderkoelingen zijn de aldus verkregen waarden evenwel ook representatief voor een kokende vloeistof (vergelijk fig. 58 van § 6.1). Om deze beide redenen is geen moeite gedaan om het elektrische verwarmingsvermogen voor het tweede drukvat te vergroten, bijv. door gebruikmaking van een gunstiger gelegen inwendige verhitter. Dit zou grotere afmetingen en een dikkere wand van het vat vereisen, waardoor de hanteerbaarheid moeizaam zou worden.

De in de tabellen 5 en 6 opgegeven temperaturen T_p zijn rechtstreeks van de dampdruk-kromme van water [42] ontleend. Hierbij is het feit verwaarloosd, dat de dampspanning van water, voor een constante temperatuur, bij aanwezigheid van een inert gas in de dampruimte van een drukvat (§ 5.1.3) in zeer geringe mate wordt verhoogd [51]. De oververhitting van kokend water

*) Door R. ALTMANN van de „Stichting Landbouw-Fysisch Technische Dienst” te Wageningen.

(§ 5.3) is in dit geval eveneens buiten beschouwing gelaten. Indien men deze twee effecten combineert, blijkt dat de opgegeven waarden van T_p niet meer dan 0,5 °C te hoog zijn.

5.1.3. Werkwijze

Een gewenste kooktemperatuur van de vloeistof in een drukvat kan men, uitgaande van een voldoende groot effectief verwarmingsvermogen, dus van een bepaalde verdampingssnelheid, bereiken door de condensatiesnelheid aan de wand van de koeler aan te passen. Dit is op twee manieren te verwezenlijken, nl. door het koelwaterdebiet op een bepaalde waarde af te stellen of door een geschikt gekozen hoeveelheid van een inert gas (stikstof) tevoren in de dampruimte van het vat te brengen. In het laatste geval speelt de diffusie van de damp door het inerte gas een essentiële rol [70, 37]. Onder aanname van filmcondensatie, die experimenteel ook is waargenomen voor mengsels met volledig mengbare componenten, zoals door WALLACE en DAVISON [102] voor het binaire systeem water - ethanol, stelt zich aan de dampzijde van het condensaat op de koeler als temperatuur het dauwpunt in, dat overeenkomt met de daar ter plaatse heersende partiële dampdruk. Bij een grotere dichtheid van het inerte gas dalen deze partiële dampdruk en dauwtemperatuur, waardoor een geringere condensatiesnelheid aan het koeloppervlak optreedt als gevolg van een kleinere temperatuurval over de aangehechte vloeistoflaag. Het voordeel van deze, hier toegepaste, methode ligt in het feit, dat de condensatiesnelheid nauwkeurig kan worden geregeld.

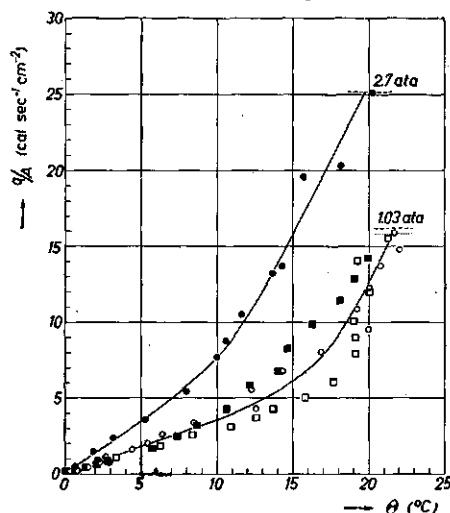


Fig. 43. Water. Heat flux for convection and nucleate boiling as a function of temperature difference between heating surface and liquid at atmospheric pressure ($\square$, $\circ$ glass boiling vessel, $\blacksquare$ first stainless steel boiling vessel) and at a pressure of 2.7 ata ($\bullet$ first stainless steel boiling vessel).

gingen zijn resp. in het glazen kookvat (fig. 5) en in het eerste stalen drukvat (fig. 41) uitgevoerd. De resultaten bij atmosferische druk stemmen goed met

Tijdens de uitvoering van warmteoverdrachtsmetingen stijgt de vloeistofstemperatuur en dus ook de corresponderende dampdruk bij toenemend elektrisch vermogen van de platinadraad enigszins. De gemiddelde toename van T_c bedroeg niet meer dan 1,5 °C. In tabel 5 zijn de gemiddelde waarden van p en T_c opgegeven.

5.2. EXPERIMENTELE RESULTATEN BIJ HOGERE DRUK

5.2.1. Vergelijking van de warmteoverdracht aan water in verschillende kookvaten

In fig. 43 is de experimenteel bepaalde warmteoverdrachtskromme $\frac{q(\theta)}{A}$ voor water kokend onder atmosferische druk en onder een druk van 2,7 ata voorgesteld. Deze metin-

elkaar overeen en de kromme bij 2,7 ata, waarbij de druk constant was gehouden met behulp van een Cartesiaanse manostaat, sluit goed aan bij de krommen van fig. 10.

Fig. 44 geeft de topflux in het gebied van kernkoken aan water weer in afhankelijkheid van de druk. De resultaten, die verkregen werden in verschillende kookvaten, sluiten ook hier bij elkaar aan. De topflux van water neemt in het druktraject tot 50 ata geleidelijk toe bij stijgende druk, in overeenstemming met resultaten van ADDOMS [1, 63] en KAZAKOVA [52, 63] en met de theorie van § 4.2.3 in verband met de geringere dampbelgrootte op het moment van loslaten en met de kleinere groeisnelheid van de bellen als

TABLE 5. *Water*. Peak flux data at atmospheric and higher pressures (fig. 44).

T_c = corrected boiling temperature, measured with mercury thermometer.

T_p = boiling temperature at pressure p , according to vapor pressure table [42].

* A slight superheating δ of the boiling liquid can be concluded from these data, in agreement with accurate measurements of JAKOB and FRITZ [47, 45].

WATER											
First stainless steel boiling vessel						Second stainless steel boiling vessel					
p	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$	film-boiling or burn-out	T_c	T_p	$T_p - T_c$	p	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$	film-boiling or burn-out	T_c	T_p	$T_p - T_c$
ata	cal sec ⁻¹ cm ⁻²		°C	°C	°C	ata	cal sec ⁻¹ cm ⁻²		°C	°C	°C
1.01	16.20	f	100.7*			1.03	17.22	f	100.6*		
1.04	15.04	f	101.2*			1.03	20.81	f	100.7*		
						1.03	19.34	f	100.4*		
1.85	20.69	f	112.5	117.2	4.7	1.03	18.36	f	100.7*		
2.73	25.15	f	128.8	129.7	0.9	1.03	17.27	f	101.1*		
2.74	27.16	f	127.4	129.8	1.4	1.03	18.68	f	100.6*		
3.08	28.93	f	131.8	133.8	2.0	1.03	17.98	f	101.2*		
3.38	27.12	f	130.8	137.0	6.2						
4.05	32.94	f	139.5	143.4	3.9	4.28	34.40	f	141.5	145.3	3.8
4.58	33.37	f	141.1	147.8	6.7	5.03	35.44	f	148.0	151.3	3.3
4.58	35.93	f	144.4	147.8	3.4	5.20	26.94	f	150.6	152.6	2.0
4.84	39.51	f	144.3	149.9	5.6	5.30	31.47	f	151.4	153.3	1.9
4.90	36.55	f	148.3	150.4	2.1	5.60	31.03	f	153.3	155.4	2.1
4.98	35.41	f, b	148.2	151.0	2.8	7.73	43.06	f	164.2	168.2	4.0
6.65	49.49	b	158.2	162.1	3.9	10.65	56.38	b	177.5	181.8	4.3
9.78	50.70	b	177.3	178.1	0.8	12.05	35.50	f	185.6	187.3	1.7
						18.33	38.35	f	207.7	207.1	-0.6
						18.98	56.19	f	207.9	208.8	0.9
						19.45	75.11	b	208.4	210.0	1.6
						20.30	42.26	f	212.7	212.1	-0.6
						20.40	67.44	b	208.7	212.4	3.7
						20.45	58.64	f	210.1	212.5	2.4
						20.48	58.53	b	211.6	212.6	1.0
						24.05	56.87	f	218.5	220.9	2.4
						32.28	59.57	f	235.2	236.9	1.7
						35.93	62.45	f	243.2	243.0	-0.2
						35.93	67.74	b	243.2	243.0	-0.2
						48.73	81.95	b	257.0	261.1	4.1

gevolg van een verminderde vloeistofoververhitting bij hogere druk. Een overzicht van de meetpunten uit fig. 44, zowel wat de topflux en de druk als wat de kooktemperatuur betreft, is gegeven in tabel 5.

Bij de ingebruikname van het tweede drukvat was dit in geringe mate verontreinigd met smeerolie, waardoor de verwarmingsdraad slechter bevochtigd werd [46], d.w.z. de randhoek α toeneemt. Als gevolg hiervan trad een sterke daling van de topflux van dezelfde platinadraad bij atmosferische druk op aan water ($6,4 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) en aan 1,8 gew. % 1-butanol ($19,4 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). AVERIN [2, 25] vond een ruim tienvoudige verlaging van de topflux aan water door vermindering van de bevochtiging van verwarmingsbuizen met turbineolie. Dit effect volgt ook uit de verg. (24) en § 4.2.3. Na reiniging van het vat herstelden de topfluxen zich op de vroeger bepaalde waarden (fig. 44 en tabel 5).

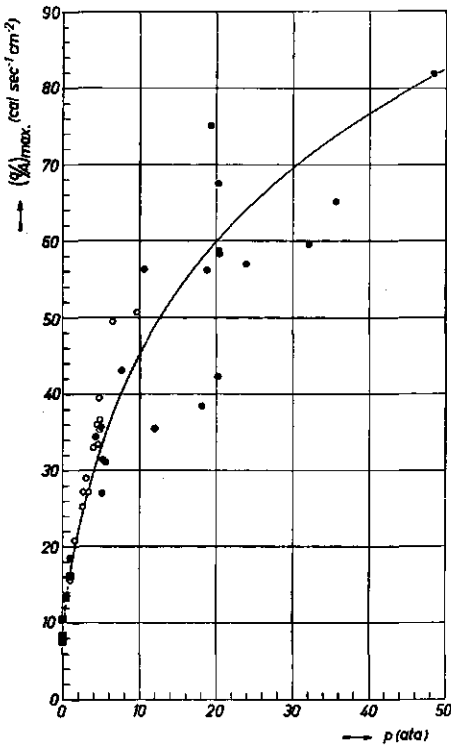


Fig. 44. Water. Peak flux as a function of pressure (■ glass boiling vessel, ○ first stainless steel boiling vessel, ● second stainless steel boiling vessel) (compare table 5).

(fig. 46), water – 1-butanol (fig. 47), water – 1-pentanol (fig. 48), water – acetone (fig. 49), water – M.E.K. (fig. 50) en water – ammoniak (fig. 51) [93, 109]. Deze metingen werden uitgevoerd met behulp van de beide roestvrij stalen drukvaten; de topflux bij atmosferische (§ 3.3.1) en lagere drukken (§ 3.3.4) zijn ter vergelijking in de figuren opgenomen.

5.2.2. De topflux in afhankelijkheid van de samenstelling van binaire mengsels

De topflux is in afhankelijkheid van de vloeistofsamenstelling bepaald in het druktraject van 1 – 50 ata voor de binaire systemen water – ethanol (fig. 45), water – 1-propanol

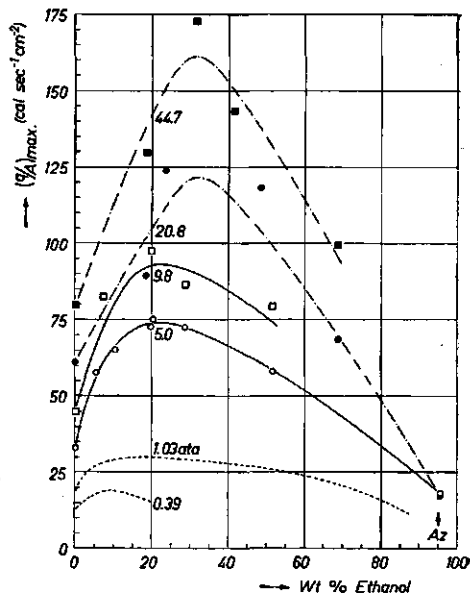


Fig. 45. Water – ethanol. Peak flux as a function of composition at 0.39 ata, 1.03 ata – glass boiling vessel –, 5.0 ata (○), 9.8 ata (□) – first stainless steel boiling vessel –, 20.8 ata (●) and 44.7 ata (■) – second stainless steel boiling vessel –. Az = azeotrope at atmospheric pressure.

Voor het systeem water - aceton (fig. 49) trad bij een druk van 44,4 ata een thermische ontleding van de aceton op in 10,42 gew. $\%$ ($T_c = 245^\circ\text{C}$), 30,16 gew. $\%$, 40,04 gew. $\%$ en 49,15 gew. $\%$ aceton ($T_c = 230^\circ\text{C}$). Slechts in 10,42 gew. $\%$ aceton (fig. 49) werden de verwarmingsdraden hierdoor besmet, waardoor een hogere topflux ontstond, analoog aan § 3.1. In 64,73 gew. $\%$ aceton ($T_c = 225^\circ\text{C}$) ging de draad in filmkoken over, doch de topflux was juist tevoren reeds bepaald. Voor het systeem water - M.E.K. (fig. 50) trad bij een druk van 42,7 ata in geringe mate eveneens een thermische ontleding van de M.E.K. op in 17,77 gew. $\%$ en 32,53 gew. $\%$ M.E.K. ($T_c = 235^\circ\text{C}$), maar de platinadraden werden in dit geval niet verontreinigd. Bij alle overige experimenten trad noch een ontleding van de organische component noch een draadbesmetting op.

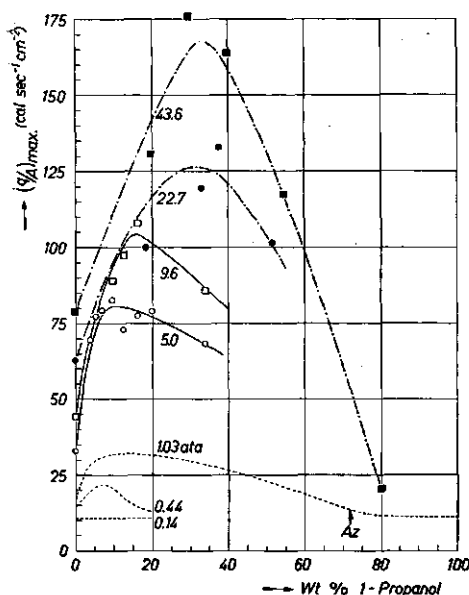


Fig. 46. Water - 1-propanol. Peak flux as a function of composition at 0.14 ata, 0.44 ata, 1.03 ata - glass boiling vessel -, 5.0 ata ($\circ$), 9.6 ata ($\square$) - first stainless steel boiling vessel -, 22.7 ata ($\bullet$) and 43.6 ata ($\blacksquare$) - second stainless steel boiling vessel -. Az = azeotrope at atmospheric pressure.

topflux aan zuiver aceton 10,65 cal $\text{sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$ bij een druk van 18,5 ata en 6,31 cal $\text{sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$ bij een druk van 40,4 ata (fig. 49). Dit is in overeenstemming met de in § 1.2.6 besproken empirische relatie van CICHELLI en BONILLA [15] voor organische vloeistoffen daar de kritische druk van aceton gelijk is aan 48 ata.

De maxima in de krommen verschuiven bij hogere druk naar een grotere concentratie van en organische component (fig. 45-51) en worden gelijktijdig verbreed (§ 5.3). De tweede maxima in de topflux, die bij lage druk

De topflux in het traject van kernkoken van mengsels die overwegend uit water bestaan, neemt in het onderzochte druktraject geleidelijk toe bij hogere druk (fig. 45-51) analoog als bij water (fig. 44). Dit is daarentegen niet het geval voor mengsels, die de organische component in overmaat bevatten. Zo bedraagt de

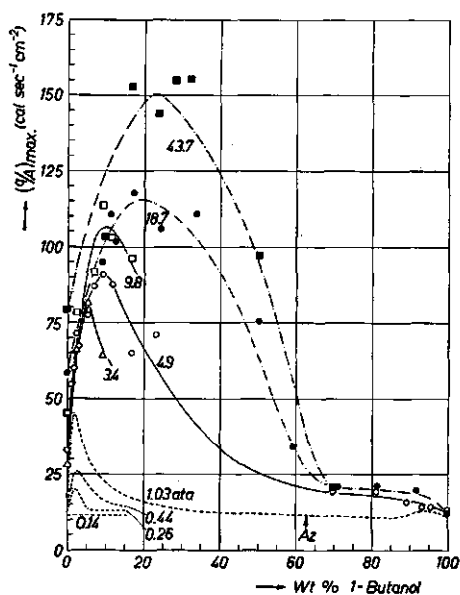


Fig. 47. Water - 1-butanol. Peak flux as a function of composition at 0.14 ata, 0.26 ata, 0.44 ata, 1.03 ata - glass boiling vessel -, 3.4 ata (Δ), 4.9 ata ($\circ$), 9.8 ata ($\square$) - first stainless steel boiling vessel -, 18.7 ata ($\bullet$) and 43.7 ata ($\blacksquare$) - second stainless steel boiling vessel -. Az = azeotrope at atmospheric pressure.

optreden voor een hoge concentratie 1-butanol resp. 1-pentanol (fig. 47 en 48) zijn van ondergeschikt belang.

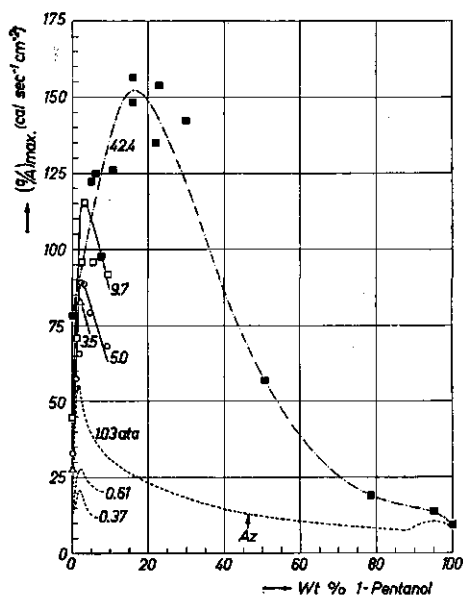


Fig. 48. Water - 1-pentanol. Peak flux as a function of composition at 0.37 ata, 0.61 ata, 1.03 ata - glass boiling vessel -, 3.5 ata (Δ), 5.0 ata ($\circ$), 9.7 ata ($\square$) - first stainless steel boiling vessel - and 42.4 ata ($\blacksquare$) - second stainless steel boiling vessel -. Az = azeotrope at atmospheric pressure.

eens geldig gebleken voor water volgens metingen van ADDOMS [1, 63] en KAZAKOVA [52, 63] met electrisch gestookte platinadraden met diameters van 0,06 resp. 0,15 cm. Voor een verchroomde verwarmingswand in water berekent men uit deze relatie een topflux van $86 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bij een druk van 50 ata en een maximale topflux van $92 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bij een druk van 75 ata (fig. 58), d.i. bij een gereduceerde druk $p_r = 0.33$, daar de kritische druk van water gelijk is aan 225 ata [42]. Uit fig. 44 leest men een waarde van $82 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ voor een platina-draad in water bij een druk van 50 ata, terwijl ADDOMS een maximale topflux van $120 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ vond bij een druk van 115 ata. In de onderzochte

5.2.3. De maximaal bereikbare topflux in mengsels bij drukken van 20-50 ata in vergelijking tot de topflux in water bij een geheel willekeurige druk

Volgens § 1.2.6 (fig. 4) is de relatie voor de topflux, die door CICHELLI en BONILLA [15] werd opgesteld aan de hand van een groot aantal metingen met een verchroomde, horizontale koperen verwarmingsplaat aan zuivere organische vloeistoffen, even-

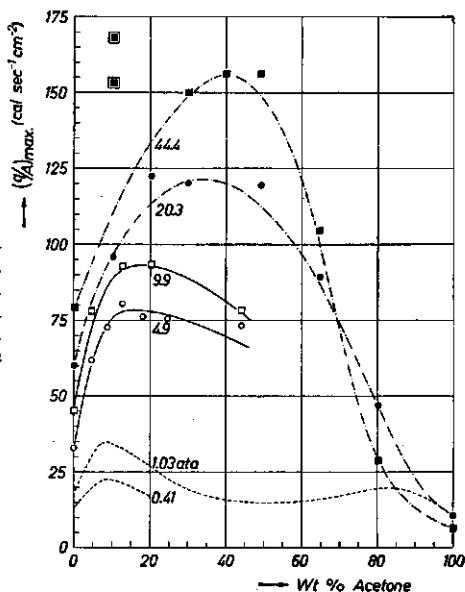


Fig. 49. Water - acetone. Peak flux as a function of composition at 0.41 ata, 1.03 ata - glass boiling vessel -, 4.9 ata ($\circ$), 9.9 ata ($\square$) - first stainless steel boiling vessel -, 20.3 ata ($\bullet$) and 44.4 ata ($\blacksquare$) - second stainless steel boiling vessel -.

The relatively high values of peak flux in 10.42 % wt of acetone at 44.4 ata ($\blacksquare$) can be attributed to contamination of the heating surface due to a heat decomposition of the acetone.

binaire systemen worden bij drukken van ruim 40 ata steeds aanmerkelijk hogere maximale topfluxen aangetroffen; zo bedraagt bijv. de maximale topflux in water – 1-propanol ongeveer $165 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bij een druk van 43,6 ata (fig. 46), d.w.z.:

In binaire systemen worden in het traject van 20–50 ata op dezelfde verwarmingswand maximale topfluxen bereikt, die de topflux in water bij willekeurige druk aanzienlijk overtreffen.

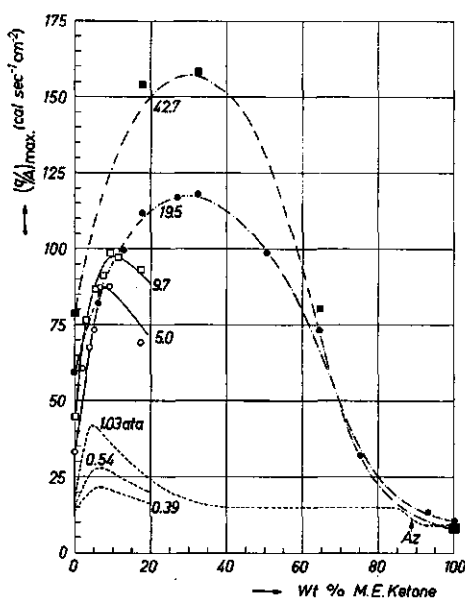


Fig. 50. Water – methylethylketone. Peak flux as a function of composition at 0.39 ata, 0.54 ata, 1.03 ata – glass boiling vessel –, 5.0 ata (○), 9.7 ata (□) – first stainless steel boiling vessel –, 19.5 ata (●) and 42.7 ata (■) – second stainless steel boiling vessel –. Az = maximum heat flux to methylethylketone at 33.8 ata. Az = azeotrope at atmospheric pressure.

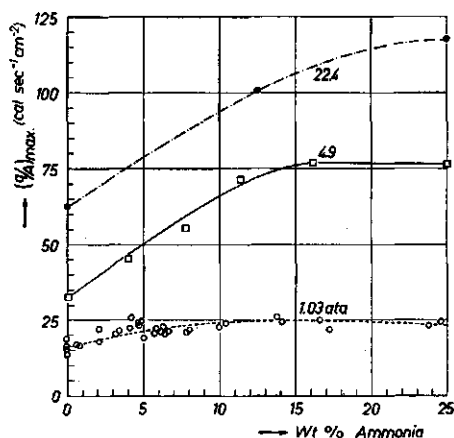


Fig. 51. Water – ammonia. Peak flux as a function of composition at 1.03 ata (○) – glass boiling vessel –, 4.9 ata (□) – first stainless steel boiling vessel – and 22.4 ata (●) – second stainless steel boiling vessel –.

5.2.4. Invloed van verschillende verwarmingsdraden op de topflux in water en in binaire mengsels

Met een geoxydeerde nichroom V draad (diameter 0,05 cm) werd in het tweede stalen drukvat aan water een topflux van $40,79 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ gemeten bij atmosferische druk en een topflux van $98,08 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bij een druk van 13,33 ata ($T_c = 190,4^\circ \text{C}$ en $T_p = 191,9^\circ \text{C}$). In 13,87 gew. % M.E.K. werd met een gelijke nichroom V draad bij een druk van 12,73 ata ($T_c = 168,3^\circ \text{C}$) een topflux van $120,08 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bepaald *).

Ook bij hogere druk treden dus in bepaalde concentraties van binaire systemen met een vluchtigste component grotere topfluxen op dan in de minst vluchtige zuivere component, onafhankelijk van de samenstelling van de verwarmingswand (vergelijk § 3.3.1 en § 3.3.3).

* Men krijgt reeds hier de indruk, dat het effect om hogere absolute topfluxen te bereiken op geoxydeerde verwarmingsdraden terugloopt bij hogere druk, als een bepaalde waarde van de topflux is overschreden (vergelijk § 6.3).

5.2.5. Verhouding van de maximale topflux in binaire mengsels tot de overeenkomstige waarde in water

De afhankelijkheid van de verhouding van de maximale topflux in binaire systemen tot de topflux in water bij dezelfde druk worden door de fig. 52 en 53 voorgesteld. Maximale verhoudingen tussen 2,3 en 3,1 treden voor alle onderzochte systemen op bij betrekkelijk lage drukken tussen 1 en 10 ata. Bij hogere druk naderen alle verhoudingen in het traject van 10-50 ata tot de waarde 2,0.

5.3. DISCUSSIE VAN DE RESULTATEN

In verband met de theorie van § 4.2.2 zijn de ΔT -krommen bij een tweetal waarden van de parameter G voor enkele hogere drukken uitgerekend. Voor het binaire systeem water-ethanol zijn evenwichtsgegevens van OTSUKI en WILLIAMS [75, 18] en voor water-M.E.K. zijn gegevens van OTHMER, CHUDGAR en LEVY [74, 18] uit de literatuur bekend. Deze gegevens zijn in fig. 54 getekend, waar de krommen voor water-ethanol bij 0,48 ata afkomstig zijn van OTHMER en BENENATI [73, 17].

Uit fig. 54 volgt, dat de verhouding van de evenwichtsconstante van M.E.K. tot die van water, voor een voldoende kleine vaste concentratie M.E.K., bij hogere druk geleidelijk daalt. Dit komt tot uitdrukking in een lager maximum van de ΔT -kromme bij een constante waarde $G = 0,01$. In fig. 55 zijn de ΔT -krommen voor het systeem water-M.E.K. bij 35,1 ata ($G = 0,01$ en $0,1$), bij 1,03 ata ($G = 0,001$ en $0,01$) en bij 0,48 ata ($G = 0,001$ en $0,01$) weergegeven. Bij hogere druk wordt het maximum in de krommen enigszins verbreed.

De oververhitting van water kokend in een roestvrij stalen kookvat daalt volgens JAKOB en FRITZ [48, 45] van $0,6^\circ\text{C}$ bij 1,03 ata tot $0,4^\circ\text{C}$ bij 25 ata,

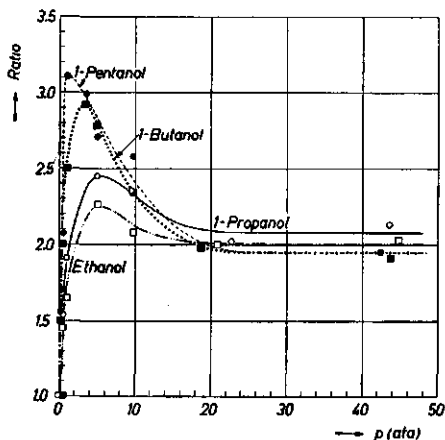


Fig. 52. Water-ethanol ($\square$), water-1-propanol ($\circ$), water-1-butanol ($\blacksquare$) and water-1-pentanol ($\bullet$).

Ratio of maximum peak flux for binary mixtures to corresponding value for water as a function of pressure.

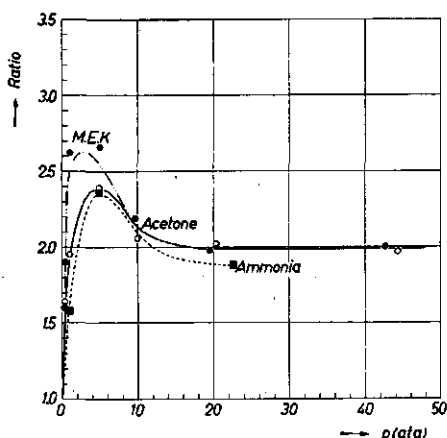


Fig. 53. Water-acetone ($\circ$), water-methyl-ethylketone ($\bullet$) and water-ammonia ($\blacksquare$).

Ratio of maximum peak flux for binary mixtures to corresponding value for water as a function of pressure.

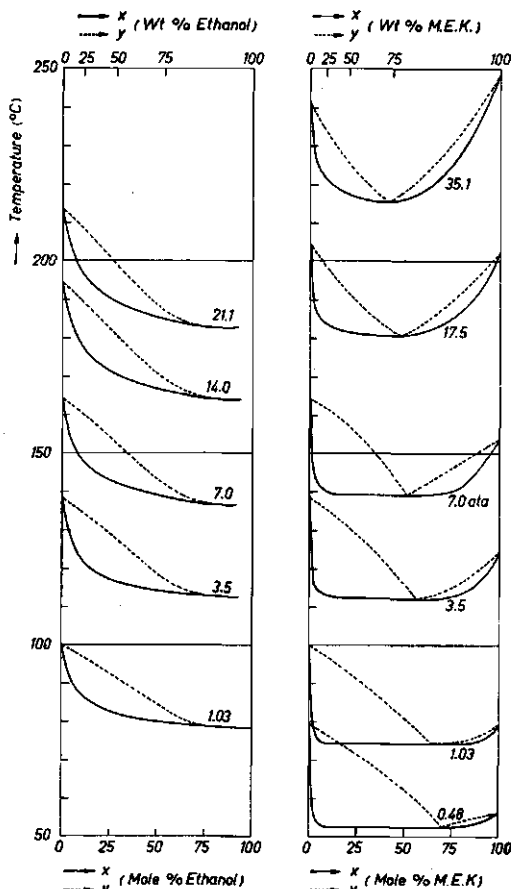
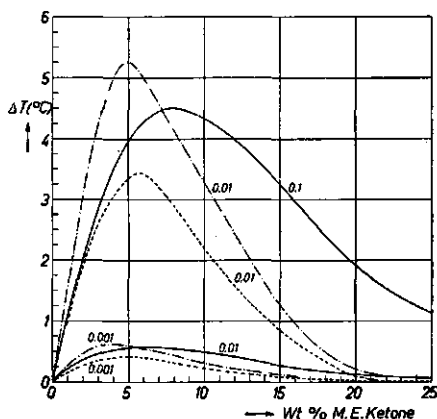


Fig. 54. Water-ethanol and water-methyl ethyl ketone. Isobars for the liquid (—) and vapor (----) phases at different pressures.

systeem (fig. 17), dan vindt men $G < 0,015$ bij 1,03 ata. Ook de resultaten aan dit binaire systeem wijzen dus op een toenemende verdamping bij hogere druk. In overeenstemming hiermee kan men het geleidelijk afnemen van de maxima in

Fig. 55. Water-methyl ethyl ketone. ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G at 0.48 ata (---), 1.03 ata (----) and 35.1 ata (—). ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near the curves are the values of G .



tot $0,3^{\circ}\text{C}$ bij 35 ata en is uiteindelijk bij de kritische druk geheel verdwenen. Dit verschijnsel hangt vermoedelijk samen met (15). Vanwege de gedaalde oppervlaktespanning bij hogere temperatuur kunnen, analoog aan de verlaging van de vloeistof-oververhitting aan een ruwere wand (§ 1.2.5), kleinere oneffenheden aan de verwarmingswand reeds als evenwichtsbel fungeren. In verband hiermee staat, dat ook volgens de kernvormings- en statistische dichtheidsfluctuatietheorie (§ 1.2.4) men bij hogere temperatuur een exponentieel toenemende kernvormingssnelheid verwacht.

Indien de geldigheid van (22) ook bij hogere druk wordt verondersteld, vindt men voor water-M.E.K. $G = 0,001$ bij 0,48 ata, $G = 0,002$ bij 1,03 ata en $G = 0,005$ bij 35,1 ata (vergelijk fig. 39).

Uit (22) en fig. 56 volgt voor water-ethanol $G = 0,015$ zowel bij 1,03 ata als bij 21,1 ata. Indien men geldigheid van (22) voor water-ethanol bij atmosferische druk in twijfel trekt op grond van het betrekkelijk lage maximum in de topflux van dit

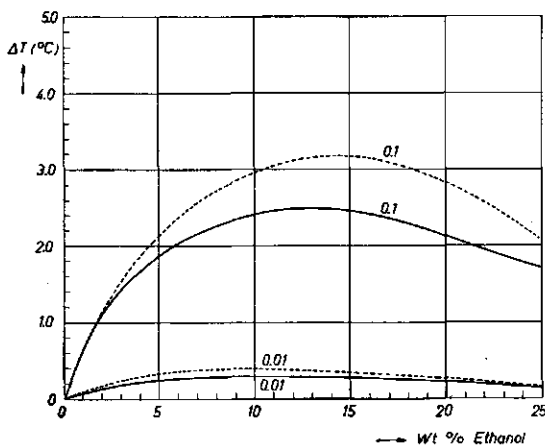


Fig. 56. *Water - ethanol.* ΔT as a function of composition for a constant vaporised molar fraction G at 1.03 ata (-----) and 21.1 ata (—). ΔT is the difference between the dew point of vapor bubbles and the boiling point of bulk liquid. The numbers near the curves are the values of G .

verbreding van de maxima in te topflux-krommen de conclusie versterkt, dat de aan de verwarmingswand verdampde molaire fractie bij hogere druk toeneemt.

6. LOCAAL KOKEN

De invloed op de topflux van de onderkoeling $T - T_0$ en van de stroomsnelheid van de vloeistof bij geforceerde circulatie is reeds in § 1.2.4 besproken. De topflux neemt in het algemeen toe bij sterkere onderkoeling omdat koudere vloeistof de verwarmingswand bereikt (vergelijk (30) van § 4.3.2). Dit volgt ook uit de theorie van ROHSENOW en CLARK (§ 4.2.3) en uit die van FORSTER en ZUBER (§ 4.3.3).

De hoogste uit de literatuur bekende topflux is gevonden door GUNTHER [38], die aan water een waarde van ongeveer $850 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ vond bij een stroomsnelheid van 12 m sec^{-1} , een vloeistoftemperatuur $T_0 = 27^\circ \text{C}$ en een onderkoeling $T - T_0 = 142^\circ \text{C}$, d.w.z. onder een druk van 8 ata. Het meest typerende kenmerk van lokaal koken is het snel weer volledig condenseren van de dampbellen aan of in de directe omgeving van het verwarmend oppervlak, waardoor geen rechtstreeks damptransport van de wand naar het vrije vloeistofoppervlak plaats vindt.

Zo vond GUNTHER [38] aan water onder atmosferische druk bij een warmteflux van $105 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ en een stroomsnelheid van 3 m sec^{-1} , dat een gemiddelde maximale belstraal van $0,051 \text{ cm}$ werd bereikt in $300 \mu\text{sec}$ voor een onderkoeling van 33°C , een gemiddelde maximale belstraal van $0,044 \text{ cm}$ in $225 \mu\text{sec}$ voor een onderkoeling van 50°C en een gemiddelde maximale belstraal van $0,037 \text{ cm}$ in $150 \mu\text{sec}$ voor een onderkoeling van 72°C . Het maximale belvolume neemt dus af bij lagere vloeistoftemperatuur.

Ons onderzoek op dit terrein is beperkt tot lokaal koken met vrije convectorie en werd bij verschillende onderkoelingen voor water uitgestrekt tot

de topflux bij lagere druk verklaren.

Hierbij valt nog op te merken, dat de waargenomen verschuiving van het maximum in de topflux-krommen naar een hogere concentratie van de organische component bij hogere druk ten dele veroorzaakt wordt door de toenemende dampinhoud in de kookvaten. Aan de hand van de evenwichtsgegevens van fig. 54 kan men berekenen, dat het waargenomen maximum van de topflux bij 42,7 ata (fig. 50) in 32,5 gew. % M.E.K. (d.i. de uit de bij kamertemperatuur samengevoegde volumina bepaalde concentratie), in werkelijkheid zal optreden bij een concentratie van ongeveer 31 gew. % M.E.K. in de kokende vloeistof.

Dit effect is van ondergeschikt belang, waardoor ook de

maximaal 165 ata en voor binaire mengsels tot maximaal 140 ata in het tweede stalen drukvat (§ 5.1.1 en fig. 42). De topflux van de platinadraden met een diameter van 0,02 cm werd steeds in zo korte tijd bepaald, dat de opwarming (over de gehele beschikbare hoeveelheid vloeistof gerekend) ten hoogste enkele °C bedroeg, zodat de onderkoeling tijdens de uitvoering van metingen als constant kan worden beschouwd.

De mate van onderkoeling $T - T_0$ kan voor dezelfde vloeistof op twee manieren gevarieerd worden, nl. door de vloeistoftemperatuur T_0 te wijzigen bij constante druk p , dus bij constante corresponderende kooktemperatuur T (§ 6.1.1) of door p , dus ook T , te veranderen bij een vaste T_0 (§ 6.1.2 en fig. 64).

6.1. WATER

6.1.1. Invloed van de onderkoeling op de topflux bij constante (atmosferische) druk

Deze metingen werden uitgevoerd in het glazen kookvat (fig. 5). De topflux van water stijgt geleidelijk bij sterkere onderkoeling $T - T_0$ (fig. 57) tot een ongeveer negenvoudige waarde ($155 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) bij een onderkoeling van 82°C . Bij verwaarlozing van de bijdrage van de verdamping in de energiebalans bij koken zou uit (30) in dit geval een vijfvoudige verhoging volgen, daar $\theta_{\max.} \approx 20^\circ\text{C}$ (fig. 10), indien men de extra invloed van de kleinere dampbellen eveneens niet in aanmerking neemt. Ook hier ligt de situatie blijkbaar analoog aan § 4.2.3.

Volgens § 1.2.4 bedraagt de kritieke wandtemperatuur, waarbij filmkoken of doorbranden van de draad plaatsvindt, ongeveer 120°C , onafhankelijk van de onderkoeling.

Kenmerkend is dat de bellen het verwarmingsoppervlak aan alle zijden in loodrechte richting verlaten, zodat naar beneden gerichte bellen pas na enige tijd als gevolg van de opwaartse kracht omhoogstijgen (vergelijk ook fig. 38-3). De betrekking (24) van FRITZ, die werd afgeleid onder de aanname, dat een bel loslaat onder invloed van de opwaartse kracht, kan dus in feite niet juist zijn, in elk geval niet als het om kleine belafmetingen gaat. Eerder gelooft men met KLÜSNER [55], dat de vloeistofdruk ter plaatse van een insnoering de bel afknijpt. Hoe zo'n insnoering ontstaat is evenwel niet bekend (vergelijk § 6.3).

De dampbellen blijken niet volledig te condenseren, doch zeer kleine belletjes, waarvan de straal naar schatting minder dan 0,001 cm bedraagt, blijven over en stijgen langzaam op naar het vrije vloeistofoppervlak. Dit zijn vermoedelijk de evenwichtsbellen (§ 4.3.3), die kennelijk uit lucht bestaan, die aanvankelijk aan de verwarmingswand was geadsorbeerd en daar als kernen voor de belvorming dienst doen (§ 1.1).

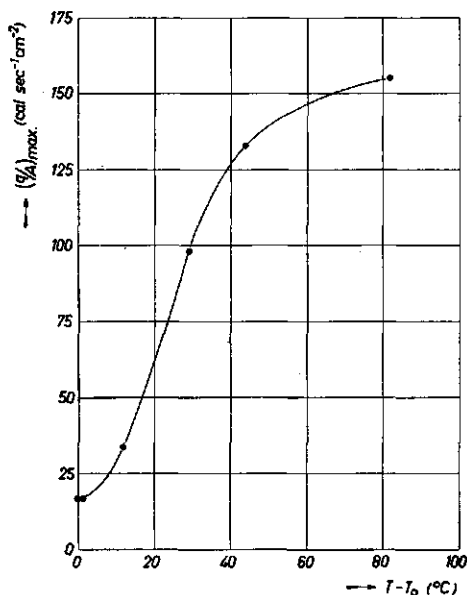


Fig. 57. Water. Peak flux in surface boiling at atmospheric pressure as a function of subcooling.

6.1.2. Invloed van de druk bij constante vloeistoftemperatuur (263 °C)

In fig. 58 is de topflux aan kokend water voorgesteld volgens de relatie van CICHELLI en BONILLA (vergelijk § 1.2.6 en § 5.2.3) voor een verchroomde verwarmingsplaat. De waarden uit fig. 44 (tabel 5), die met platinadraden aan water kokend onder drukken tot 50 ata werden bepaald, zijn hiermede te vergelijken en blijken wat lager te zijn.

Bij een constante watertemperatuur van 263 °C (tabel 6) werd door drukverhoging van 57 tot 163 ata door toevoeging van stikstof in de dampkamer van het tweede stalen drukvat een geleidelijk toenemende onderkoeling van 15 tot 85 °C verkregen. De hierbij behorende topflux volgt geheel het verloop van de relatie van CICHELLI en BONILLA en bereikt een maximum bij de voorspelde druk van 75 ata. De absolute waarden van de topflux zijn echter verhoogd, zoals te verwachten. De

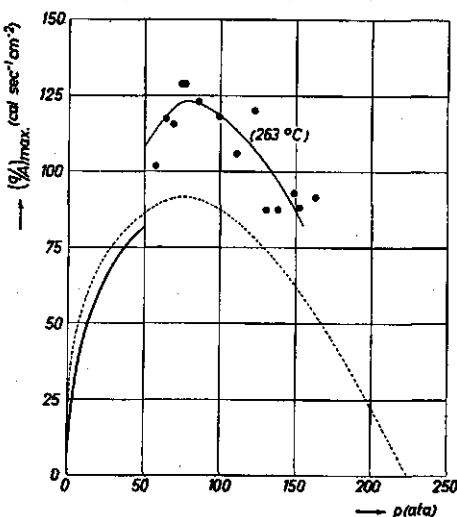


Fig. 58. Water. Peak flux to boiling water according to the relation of CICHELLI and BONILLA (-----) and to own measurements (—) (compare table 5).

Above 50 ata subcooling and surface boiling occurred at a constant liquid temperature (compare table 6).

TABLE 6. Water. Peak flux data of subcooled liquid at a constant average liquid temperature $T_0 = 263$ °C (fig. 58).

T_p = boiling temperature at pressure p , according to vapor pressure table [42].

$T_p - T_0$ = subcooling of bulk liquid.

WATER					
p	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.}$	filmboiling or burnout	T_0	T_p	T_p-T_0
ata	cal sec ⁻¹ cm ⁻²		°C	°C	°C
Second stainless steel boiling vessel					
57.73	101.72	b	257.0	271.8	14.8
64.23	117.35	b	258.6	278.8	20.2
69.03	115.49	b	262.5	283.6	21.1
74.73	128.77	b	263.6	289.0	25.4
76.43	128.77	b	268.0	290.5	22.5
85.73	123.14	b	260.0	298.5	38.5
99.23	118.07	b	260.0	309.0	49.0
111.03	106.00	b	263.6	317.3	53.7
122.53	120.20	b	269.6	324.8	55.2
130.23	87.52	b	264.8	329.5	64.7
138.13	87.62	b	260.5	334.0	73.5
148.73	93.06	b	261.6	339.9	78.3
152.53	88.39	b	265.7	341.9	76.2
163.03	91.65	b	263.5	347.3	83.8

resultaten aan lokaal kokende vloeistoffen zijn dus ook representatief voor kokende vloeistoffen (§ 5.1.2.2).

6.2. BINAIRE MENGSELS

De topflux aan onderkoelde binaire mengsels is onderzocht voor water - ethanol (fig. 59), water - 1-propanol (fig. 60), water - 1-butanol (fig. 61), water - 1-pentanol (fig. 62) en water - M.E.K. (fig. 63). De topfluxen van water bij de betreffende drukken zijn hiervoor aan fig. 58 (tabel 6) ontleend. Voor water - M.E.K. trad bij 83,93 ata ($T_c = 246,3^\circ\text{C}$) een thermische ontleding van de organische component op, waarbij de platinadraad na afloop evenwel niet verontreinigd bleek te zijn.

De verhouding van de maximale topflux in mengsels tot de topflux in water onder dezelfde druk en bij gelijke onderkoeling neemt in het algemeen geleidelijk af bij toenemende druk en is bij 120 ata en bij een onderkoeling van 55°C gemiddeld tot 1,15 gedaald (vergelijk de fign. 52 en 53 voor mengsels kokend onder drukken tot 50 ata). Ook de absolute waarden vertonen een dergelijk verloop (vergelijk fig. 58) en zijn niet hoger dan voor kokende mengsels in het traject van 40-50 ata.

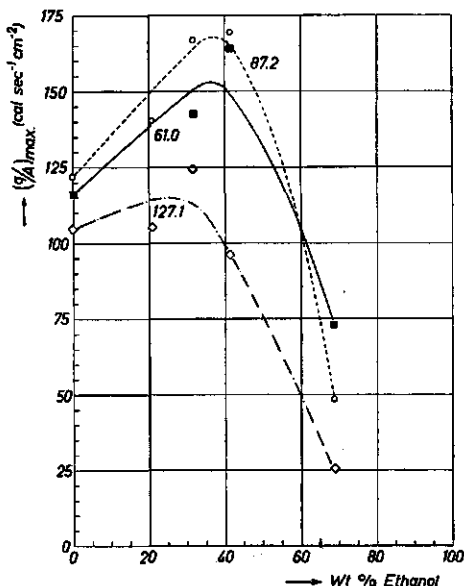


Fig. 59. Water - ethanol. Peak flux to sub-cooled binary mixtures at higher pressures. Subcooling of bulk liquid: 20°C at 61.0 ata, 35°C at 87.2 ata and 55°C at 127.1 ata. Maximum peak flux ratio to peak flux of water: 1.3 at 61.0 ata, 1.4 at 87.2 ata and 1.1 at 127.1 ata. The peak flux data for water have been derived from table 6 (fig. 58).

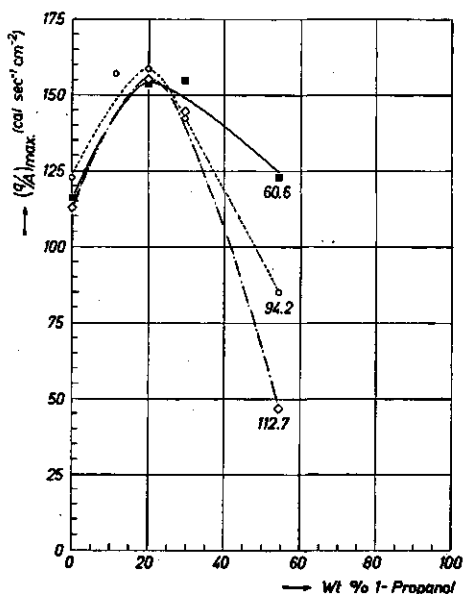


Fig. 60. Water - 1-propanol. Peak flux to sub-cooled binary mixtures at higher pressures. Subcooling of bulk liquid: 15°C at 60.6 ata, 45°C at 94.2 ata and 55°C at 112.7 ata. Maximum peak flux ratio to peak flux of water: 1.3 at 60.6 ata, 1.3 at 94.2 ata and 1.4 at 112.7 ata. The peak flux data for water have been derived from table 6 (fig. 58).

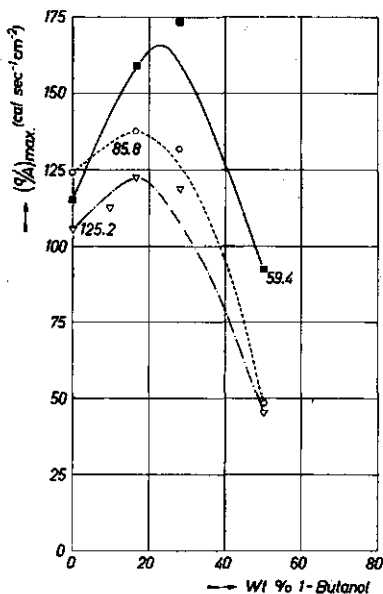


Fig. 61. *Water - 1-butanol*. Peak flux to subcooled binary mixtures at higher pressures.

Subcooling of bulk liquid: 15 °C at 59.4 ata, 40 °C at 85.8 ata and 55 °C at 125.2 ata.

Maximum peak flux ratio to peak flux of water: 1.4 at 59.4 ata, 1.1 at 85.8 ata and 1.2 at 125.2 ata.

The peak flux data for water have been derived from table 6 (fig. 58).

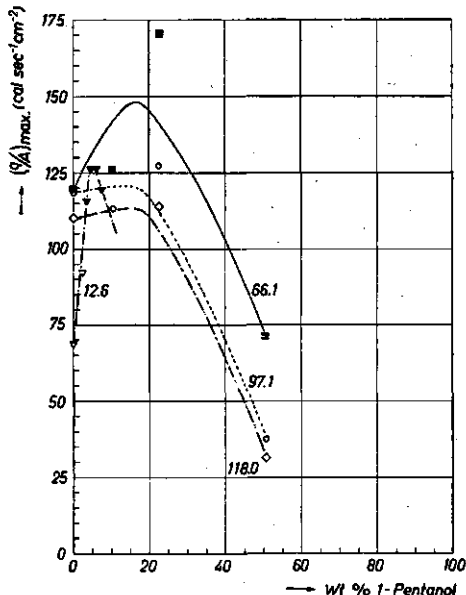


Fig. 62. *Water - 1-pentanol*. Peak flux to subcooled binary mixtures at higher pressures.

Subcooling of bulk liquid: 10 °C at 12.6 ata, 20 °C at 66.1 ata, 40 °C at 97.1 ata and 55 °C at 118.0 ata.

Maximum peak flux ratio to peak flux of water: 1.8 at 12.6 ata, 1.3 at 66.1 ata, and 1.0 at 97.1 and 118.0 ata.

The peak flux data for water have been derived from table 6 (fig. 58).

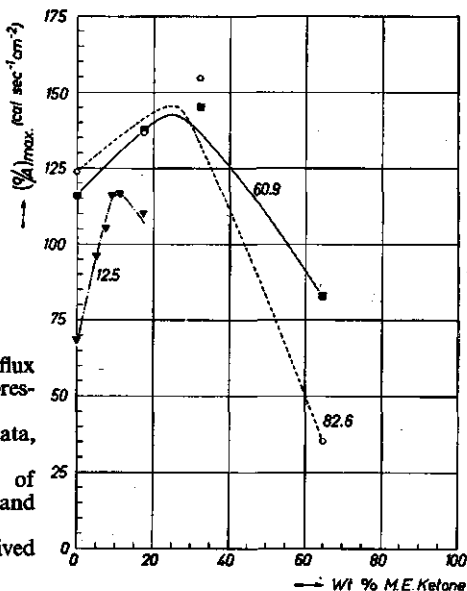


Fig. 63. *Water - methylethylketone*. Peak flux to subcooled binary mixtures at higher pressures.

Subcooling of bulk liquid: 10 °C at 12.5 ata, 20 °C at 60.9 ata and 35 °C at 82.6 ata.

Maximum peak flux ratio to peak flux of water: 1.7 at 12.5 ata and 1.2 at 60.9 and 82.6 ata.

The peak flux data for water have been derived from table 6 (fig. 58).

In fig. 64 zijn de topfluxen van water en van 31,8 gew. % (vergelijk fig. 45) en 95,6 gew. % ethanol (azeotroop) bij kamertemperatuur als functie van de druk met elkaar vergeleken. De topflux van water is, zoals te verwachten, aanzienlijk gestegen in vergelijking tot de waarden bij de hogere vloeistoftemperatuur $T_0 = 263^\circ\text{C}$ en vertoont ook bij $T_0 = 17^\circ\text{C}$ een maximum bij een druk van 75 ata. De kromme die de topflux van 31,8 gew. % ethanol voorstelt, valt praktisch samen met die voor water. Dit betekent evenwel, dat voor het stijgende deel van de kromme een gelijke topflux voor 31,8 gew. % ethanol wordt bereikt bij een geringere onderkoeling $T - T_0$, daar het kookpunt van dit mengsel bij dezelfde druk volgens fig. 54 ongeveer 20°C lager ligt dan dat van water. D.w.z. bij gelijke onderkoeling is de topflux van 31,8 gew. % ethanol in het druktraject tot 75 ata enigszins hoger dan van water.

De kromme voor 95,6 gew. % ethanol bij kamertemperatuur ligt aanzienlijk lager dan die voor water en voor 31,8 gew. % ethanol bij dezelfde temperatuur. Dit is in overeenstemming met het gedrag bij kokende vloeistof (fig. 45). Vanwege de lagere kritische druk van ethanol in vergelijking tot water ligt het maximum in de kromme voor 95,6 gew. % ethanol ook bij een lagere druk dan de overige krommen van fig. 64, die een maximum bij ongeveer 75 ata vertonen (vergelijk § 5.2.2).

Volgens de theorie van § 4.2.3 berust de hogere maximale topflux in bepaalde kokende binaire mengsels met een vluchtigste component eveneens op een (gering) onderkoelingseffect. Als gevolg van de lagere oppervlaktespanning van de betreffende mengsels in vergelijking tot water (§ 3.3.2) kan men volgens de formule (24) van FRITZ een geringere gemiddelde dampbelgrootte op het moment van loslaten verwachten en volgens § 4.3.2 een hogere topflux.

Deze opvatting wordt bevestigd door de krommen van 20 gew. % 1-propanol bij de constante vloeistoftemperatuur $T_0 = 240^\circ\text{C}$ en van water bij 263°C , waarvoor de onderkoeling bij dezelfde druk ongeveer gelijk is, met elkaar te vergelijken. De topflux van 20 gew. % 1-propanol ligt 35 % hoger in het traject van 50–125 ata. Uit fig. 64 volgt ook nog, dat de topflux van 20 % gew. % 1-propanol bij een geringere onderkoeling van 15°C en een druk van 50 ata reeds hoger is dan die van water bij 75 ata, dat 25°C onderkoeld is.

Aan in gelijke mate onderkoelde binaire mengsels van geschikt gekozen samenstelling kan men dus bij dezelfde druk hogere topfluxen bereiken dan

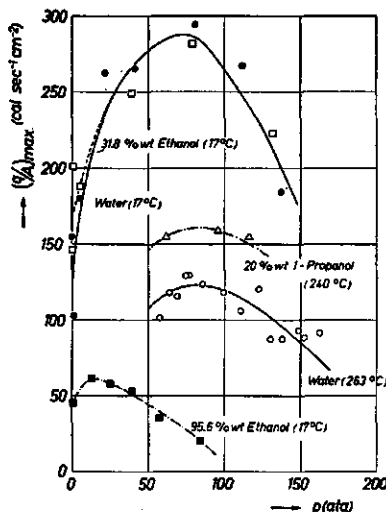


Fig. 64. Water – ethanol and water – 1-propanol. Peak flux to subcooled liquids as a function of pressure.

Water (●) and 31.8 % wt of ethanol (□) at room temperature are compared at equal pressures and temperature of bulk liquid, but somewhat different subcoolings.

Water (○) and 20 % wt of 1-propanol (△) are compared at equal pressures and subcoolings, but different temperatures of bulk liquid.

aan de zuivere componenten. Dit effect berust vermoedelijk op de lagere oppervlaktespanning in vergelijking tot water bij dezelfde druk.

6.3. INVLOED VAN VERSCHILLENDE VERWARMINGSDRADEN

In tabel 7 is de topflux van een fysisch zuivere platinadraad met een diameter van 0.02 cm voor enkele kokende en onderkoelde vloeistoffen vergeleken met die van een geoxydeerde nichroom V draad met een diameter van 0,05 cm (vergelijk voor kokende vloeistoffen § 3.3.3 en § 5.2.4).

TABLE 7. Peak flux of different heating wires compare fig. 28.

*) This value is derived from fig. 44.

**) This value has been estimated from fig. 50.

	platinum			nichrome V			ratio
	p	T_c	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.,1}$	p	T_c	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.,2}$	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.,2}$
	ata	°C	cal sec ⁻¹ cm ⁻²	ata	°C	cal sec ⁻¹ cm ⁻²	$\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.,1}$
boiling liquids							
water	1.03		18.74	1.03		40.79	2.2
water	13.33		49.60*)	13.33	190.4	98.08	2.0
13.87 wt % M.E.K.	12.73		98**)	12.73	168.3	120.08	1.2
subcooled liquids							
water	64.23	258.6	117.35	63.42	237.0	120.41	1.0
41.56 wt % ethanol	60.43	212.2	164.18	60.83	217.9	170.31	1.0
32.53 wt % M.E.K.	60.23	236.3	145.12	63.03	224.1	156.68	1.1

Het effect, dat men hogere topfluxen met geoxydeerde, ruwere, verwarmingsdraden verkrijgt, blijkt voor voldoende hoge waarden (boven 120 cal sec⁻¹ cm⁻² te zijn verdwenen (vergelijk de voetnoot bij § 5.2.4). Ook de afmetingen van de draad spelen daarbij geen rol meer.

Om zo hoog mogelijke topfluxen in binaire mengsels te bereiken heeft men dus vrije keuze van de aard en de afmetingen van de verwarmingswand.

Dit resultaat is (indien men de invloed van de bevochtiging buiten beschouwing laat) wel min of meer te begrijpen uit (15):

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_0}$$

Vanwege de afnemende helling $\frac{dT}{dp}$ van de dampspanningskromme [42] en de dalende oppervlaktespanning σ bij hogere druk, wordt een geringere oververhitting Θ vereist om dezelfde wandoneffenheid met kromtestraal r_0 als kern te doen fungeren. Dit is ook in overeenstemming met het resultaat van Addoms [1, 63] aan kokend water, dat $\Theta_{\max.}$ afneemt bij toenemende druk (§ 1.2.4). De warmteoverdrachtsmetingen aan een gladdere (platina)draad zullen dus boven een bepaalde warmteflux minder gaan verschillen van die aan een ruwere (nichroom V) draad. Ook voor een luchtbel, die als evenwichtsbil dienst doet blijkt deze redenering op te gaan, indien men uitgaat van dezelfde hoeveelheid gas en de geldigheid van de ideale gaswet veronderstelt. Bij hogere druk verkleint men het volume $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ van

de luchtbel, doch de straal r_0 wordt daarbij in minder sterke mate verminderd en kan in eerste benadering als constant worden beschouwd, analoog aan een wandoneffenheid.

Experimenten van AVERIN [2, 25] aan water kokend bij atmosferische druk voeren ook tot het resultaat, dat de ruwheid van de verwarmingswand boven een bepaalde warmteflux geen rol meer speelt. AVERIN maakte gebruik van horizontaal opgestelde, electrisch gestookte verwarmingsbuizen uit roestvrij staal, rood koper, koper met een nikkellaag en aluminium, die verschillend waren bewerkt en daardoor uiteenlopende ruwheden vertoonden. Voor de drie eerstgenoemde oppervlakken bleken zowel $\Theta_{\max.} = 26,5^\circ\text{C}$ als $\left(\frac{q}{A}\right)_{\max.} = 35 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ onafhankelijk te zijn van de ruwheid en van de keuze van het materiaal (vergelijk § 1.2.4 *).

De onafhankelijkheid van de topflux van de samenstelling van de wand volgt ook uit de relatie (37) van FORSTER en ZUBER. De gemiddelde belgrootte op het moment van loslaten wordt door de verg. (24) van FRITZ gegeven en hangt volgens de proeven van AVERIN dus niet van de wandruwheid af, d.w.z. dat de bevochtiging daarvan onafhankelijk is.

Voor aluminium bedroeg het kritieke temperatuurverschil evenwel $32,5^\circ\text{C}$ en de topflux $43 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Voor warmtefluxen beneden $3 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ **) was de invloed van de ruwheid van het verwarmingsoppervlak merkbaar, voor hogere warmtestroomdichtheden niet meer. Uit microscopisch onderzoek bleek, dat de destructie van de wand na 5 tot 6 uur koken optrad, vooral voor aluminium.

In verband met § 3.1 krijgt men de indruk, dat de aantasting van de verwarmingswand het meest intensief zal plaats vinden ter plaatse van de kernen, waar dampbelzuilen ontstaan.

Uit deze resultaten kan men de conclusie trekken, dat de vloeistofverhitting δ (en volgens (14) dus ook de uiteindelijke groeisnelheid van de dampbellen) voor voldoende grote waarden van de warmteflux niet meer van de ruwheid van de verwarmingswand afhangt, in tegenstelling tot het gedrag bij lagere warmtefluxen volgens de in § 1.2.5 besproken metingen van JAKOB en FRITZ [47].

De metingen van AVERIN kunnen evenwel ook nog een andere gevolgtrekking toelaten, nl. dat de groeisnelheid van de bellen niet samenhangt met de gemiddelde dampbelgrootte op het moment van loslaten. De verhoogde topflux in binaire mengsels en het analoge effect bij hogere druk wordt (in § 4.2.3) verklaard door het samengaan van een geringere groeisnelheid van de dampbellen en een kleinere gemiddelde dampbelgrootte op het moment van loslaten als gevolg van de verlaagde oppervlaktenspanning. Het is evenwel momenteel niet mogelijk dieper op een eventuele samenhang van deze beide oorzaken in te gaan, alvorens het loslaatmechanisme van een dampbel nader is bestudeerd (vergelijk § 6.1.1).

*) Een vergroting van A bij toenemende ruwheid van de wand is hierbij niet in aanmerking genomen. FARBER en SCORAH [27] (vergelijk § 3.3.3) hebben dit ook niet gedaan en vonden in het convectiegebied van de warmteoverdrachtskromme voor water, kokend onder atmosferische druk, geen steilere helling bij een ruwere verwarmingsdraad, in overeenstemming met de relatie (13).

**) Voor buizen met hun grotere diameter dan draden is de helling van een warmteoverdrachtskromme in het convectiegebied volgens (13) kleiner. Indien bovendien het oppervlak ruwer is dan van een getrokken platinadraad, treft men volgens (15) een groter aantal kernen per cm^2 aan, waardoor een lagere waarde van de warmteflux op buizen in dit opzicht te vergelijken is met een hogere waarde op gladde draden.

6.4. PRACTISCHE TOEPASSING VAN MENGSELS ALS KOELVLOEISTOF IN KERN-REACTOREN

Voor een eventuele mogelijkheid tot praktische toepassing van de verhoogde topflux voor bepaalde concentraties van binaire of meervoudige (§ 3.3.1) mengsels, bij koken of bij lokaal koken, ligt het voor de hand aan een kernreactor te denken. Juist hier immers is het van belang, bij voorgeschreven afmetingen van de verhittingselementen, voor een zo groot mogelijke warmteafvoer zorg te dragen. In het geval van een reactor met hoge thermische belasting is het misschien mogelijk, bij gebruikmaking van vloeistofmengsels, de afmetingen van de reactor aanzienlijk te verkleinen.

Uitgaande van een tevoren vastgestelde werkdruk, die volgens fig. 4 van § 1.2.6 voor H_2O resp. D_2O en voor geschikt gekozen binaire mengsels met H_2O resp. D_2O in overmaat, 75 ata niet behoeft te overschrijden, is voor een eventuele toepassing vereist, dat de temperatuur van de splijtstof of contactwand enigszins boven het corresponderende kookpunt ligt, teneinde kernkoken van de koelvloeistof, die tevens als moderator dienst kan doen, mogelijk te maken.

In heterogene reactoren is misschien zelfs lokaal koken in combinatie met geforceerde convectie te bereiken. De maximaal toelaatbare oppervlakte-temperatuur van de veelal gebruikte aluminiumhulzen om de uraniumpatronen bedraagt ongeveer $400^\circ C$ [68] en is voor dit doel ruim voldoende. Men zal de koelvloeistof bij voorkeur snel rondpompen teneinde tevens sterke onderkoeling te verkrijgen, waardoor zeer hoge topfluxen kunnen worden bereikt (§ 1.2.4 en § 6). Daarentegen is het van thermodynamisch standpunt met het oog op het rendement wenselijk de pompsnelheid te beperken om een hoge temperatuur van de koelvloeistof te verkrijgen.

Uit een experimenteel bevestigde relatie van ROHSENOW [85, 61] voor lokaal kokende vloeistoffen blijkt, dat de bijdrage in de totale warmtestroomdichtheid tengevolge van geforceerde convectie onafhankelijk is van de bijdrage tengevolge van het koken. Hierdoor is het waarschijnlijk, dat het mengsel bestaande uit 20 gew. % 1-propanol in water (vergelijk fig. 64 van § 6.2) ook bij toepassing van geforceerde convectie hogere topfluxen zal opleveren dan water. Ook voor kokende binaire mengsels (§ 5) kan men dus vermoedelijk hogere topfluxen bij gedwongen circulatie verkrijgen dan voor water, kokend onder dezelfde druk.

Gunstige factoren zijn de onafhankelijkheid van de materiaalk keuze van het verwarmingsoppervlak als hoge topfluxen worden vereist (§ 6.2) en de omstandigheid [6], dat voor geschikt gekozen kokende binaire mengsels een geringer dampvolume per sec en per cm^2 aan dit oppervlak wordt ontwikkeld dan voor water kokend bij dezelfde druk (§ 4.3.2). Volgens foto's die door LEPPERT, COSTELLO en HOGLUND [61] werden gemaakt aan water - iso-propanol en water - methanol geldt dit laatste ook voor lokaal koken, indien men dezelfde mate van onderkoeling bij een constante warmteflux toepast.

Een moeilijkheid bij het gebruik van water in een kernreactor is de mogelijke ontleding onder invloed van de verschillende soorten intensieve straling (vooral β -straling), die afhangt van de zuiverheid van de vloeistof en van de thermische condities [40]. Bij de onderzochte binaire systemen kan ook de ontleding van de organische component bezwaarlijk zijn. Bij hoge temperaturen kan bovendien een thermische ontleding van de organische component optreden (§ 5.2.2).

Voor kernreactoren, waarin vloeibare metalen als koelvloeistof worden gebruikt, biedt de toepassing van binaire metaalmengsels misschien voordelen, tenminste als – in verband met de kookpunten – bij zeer hoge temperaturen wordt gewerkt. De aluminiumhulzen zullen dan door andere materialen met hogere thermische en chemische bestendigheid moeten worden vervangen. Momenteel is men reeds in staat bij temperaturen tot 1000 °C te werken. Men zal dan de samenstelling overeenkomstig de theorie van § 4.2.2 tevoren moeten bepalen.

Weliswaar zijn reeds metaalmengsels praktisch toegepast, zoals 56 % Na en 44 % K, doch voor deze samenstelling werd het eutecticum genomen, waardoor het smeltpunt tot kamertemperatuur werd verlaagd [40].

SUMMARY

CH. 1. The different parts of a boiling curve are discussed (fig. 1). A survey of the conditions and factors, which are of importance with respect to the region of convection and the region of nucleate boiling, is presented on the basis of data derived from literature. Special attention is paid to the behaviour of the nucleate boiling peak flux.

The existence of a critical temperature of the heating surface for the region of nucleate boiling follows from a number of experimental data, and can also be deduced theoretically. It is shown that the criterion for the occurrence of filmboiling, which is used in the theory of CH. 4, is in principle equivalent to the criterion following from VAN DER WAALS' equation of state (fig. 2).

CH. 2. The method, which has been described by MCADAMS et al. [64] for water boiling at atmospheric pressure, has been extended in order to determine the boiling curves for binary mixtures boiling at an arbitrary pressure. For that purpose a central section of a horizontal electrically heated platinum wire was used as a test surface, acting at the same time as a resistance thermometer.

The temperature difference between heating surface and boiling liquid was calculated from equation (6), which has been deduced from the platinum resistance equation (4). The electrical resistance of the test section at the boiling temperature of a liquid mixture can be measured directly (fig. 6) and was used as a reference value for the thermometer.

CH. 3 and CH. 4. Reproducible boiling curves have been determined for water and for water – methylethylketone and water – 1-butanol mixtures, boiling at atmospheric pressure (figs. 10, 43, 11 and 14) and at subatmospheric pressures (figs. 10 and 13). For some mixtures, containing water in excess, a considerably higher peak flux was observed than for water, at the same or at a lower critical temperature of the heating surface (fig. 12).

The peak flux has been determined as a function of concentration at atmospheric pressure for the binary systems: water – methylethylketone (fig. 15), water – acetone (fig. 16), water – ethanol (fig. 17), water – 1-propanol (fig. 18), water – t-butanol (fig. 19), water – 1-butanol (fig. 20), water – 1-pentanol (fig. 21), water – 1-octanol (fig. 22), water – ethyleneglycol (fig. 23), water – ammonia (fig. 24), dioxane – methanol (fig. 25) and 2-chloroethanol – di-iso-propyl-ether (fig. 26), and for some mixtures of the ternary system: water – ethanol –

1-butanol (table 3). For some of these systems the experiments have also been carried out at subatmospheric pressures (figs. 29-34).

A maximum value of the peak flux occurs at a certain low concentration of the most volatile component, e.g. two maxima occur for water - 1-butanol and water - 1-pentanol. This effect is explained qualitatively to be connected with the simultaneous occurrence of a minimum growth rate (theory of VAN WIJK [110, 108]) and the average size of vapor bubbles, released from the heating surface (figs. 38-1, 38-3 and 38-5).

The effect of obtaining higher peak fluxes in binary mixtures is shown to be practically independent on the constitution of the heating surface, though higher absolute values are obtained with oxidised wires (fig. 28).

CH. 5. The influence of pressure on the absolute values of the peak flux maxima and on their ratio to the corresponding value in the less volatile pure component has been determined systematically in the range from 0.1-50 ata.

The absolute values of the maxima increase gradually with increasing pressure in this range. Maximum ratios between 2.3 and 3.1 occur for the systems investigated at higher pressures, i.e. water - ethanol (fig. 45), water - 1-propanol (fig. 46), water - 1-butanol (fig. 47), water - 1-pentanol (fig. 48), water - acetone (fig. 49), water - methylethylketone (fig. 50) and water - ammonia (fig. 51), at relatively low pressures between 1 and 10 ata (figs. 52 and 53). With increasing pressure, all ratios approximated a value of 2.0 in the range from 10-50 ata.

As a consequence heat flux values in nucleate boiling can be obtained with binary mixtures boiling in this range, exceeding considerably the maximum values, which are attainable with water boiling at an arbitrary pressure.

CH. 6. The peak flux in surface boiling has been determined for water (figs. 57, 58 and 64) and (at pressures above 50 ata) for the binary systems: water - ethanol (fig. 59), water - 1-propanol (fig. 60), water - 1-butanol (fig. 61), water - 1-pentanol (fig. 62) and water - methylethylketone (fig. 63).

The absolute values and the ratio of the maximum peak flux for mixtures to the peak flux for water at the same pressure and at equal subcooling, decrease gradually with increasing pressure. An average ratio of 1.15 is obtained at 120 ata for a subcooling of 55 °C.

The peak flux to 20 % wt 1-propanol (at a constant liquid temperature of 240 °C) exceeds the corresponding value to water (at a comparable constant temperature of 263 °C) with 35 % in the range from 50-125 ata (fig. 64).

The effect of obtaining higher peak fluxes with an oxidised heating surface in comparison with a platinum wire, vanishes for values beyond 120 cal sec⁻¹ cm⁻² (table 7).

Dit onderzoek werd aanvankelijk mogelijk gemaakt door financiële bijdragen uit de „MARSHALL-gelden ten behoeve van de Landbouwhogeschool” en van de „Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie” („F.O.M.”) en de „Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek” („Z.W.O.”).

Veel dank ben ik verschuldigd aan Prof. Dr W. R. VAN WIJK voor de suggestie van het onderwerp en voor zijn stimulerende belangstelling, aan Ir A. S. Vos voor de samenwerking gedurende het tijdvak, waarin dit onderzoek gezamenlijk ter hand is genomen en aan de heer R. ALTMANN voor het verrichten van temperatuur-metingen.

NOTATION

A	= area of test surface of heating wire,	cm^2
B, C	= constants in platinum temperature equation,	$^{\circ}\text{C}^{-1}, ^{\circ}\text{C}^{-2}$
c	= specific heat of liquid,	$\text{cal g}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
d	= thickness of region disturbed by vapor bubbles at water-level surface,	cm
D	= diameter of test wire,	cm
D_b	= diameter of vapor bubble released from heating surface,	cm
e_1, e_2	= reduced voltages recorded on potentiometer,	mV
E	= potential drop across test wire,	V
f_1, f_2	= multiplication factors for reduced voltages, recorded on potentiometer,	$\text{V} \cdot \text{mV}^{-1}, \text{A} \cdot \text{mV}^{-1}$
F	= constant in vapor bubble growth equation,	$\text{cm sec}^{-1/2} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
g	= acceleration due to gravity,	cm sec^{-2}
G	= vaporised molar fraction at heating surface,	
$h = \frac{q}{A\theta}$	= coefficient of heat transfer in test surface,	$\text{cal sec}^{-1} \text{cm}^{-2} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
I	= electrical current strength through test wire,	A
k	= thermal conductivity,	$\text{cal sec}^{-1} \text{cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
$K = \frac{y}{x}$	= equilibrium-constant of most volatile component in binary mixture,	
L	= length of test section of heating wire,	cm
max.	= index indicating the maximum of nucleate boiling,	
n	= maximum number of active nuclei in test section of heating wire,	
p	= absolute pressure,	$\text{ata} (= \text{kg}^* \text{cm}^{-2})$
p_c	= critical pressure,	$\text{ata} (= \text{kg}^* \text{cm}^{-2})$
$pr = \frac{p}{p_c}$	= reduced pressure	
q	= rate of heat transfer in test surface,	cal sec^{-1}
$\frac{q}{A}$	= heat flux in test surface,	$\text{cal sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$
r	= radius of spherical vapor bubble,	cm
$\dot{r} = \frac{dr}{dt}$	= growth rate of spherical vapor bubble,	cm sec^{-1}
r_b	= radius of spherical vapor bubble released from platinum heating surface,	cm
r_0	= initial radius of vapor bubble,	cm
R	= electrical resistance of test section of platinum heating wire,	Ω
RT	= electrical resistance of test section of platinum heating wire at boiling temperature of liquid,	Ω
R_0	= electrical resistance of test wire at 0°C ,	Ω
s	= thickness of liquid boundary layer at heating surface,	cm
t	= growing time of vapor bubble before leaving the neighbourhood of the heating surface,	sec
t_w	= temperature of heating surface,	$^{\circ}\text{C}$
T	= boiling temperature of liquid,	$^{\circ}\text{C}$
T_A, T_B, T_{Az}	= boiling temperature of component A, B and azeotropic mixture at atmospheric pressure,	$^{\circ}\text{C}$

T_c	= corrected boiling temperature of liquid, observed with mercury-in-glass thermometer,	°C
T_p	= boiling temperature of water at pressure p according to vapor pressure table,	°C
T_t	= boiling temperature of water, observed with copper-constantan thermocouple,	°C
T_0	= temperature of subcooled bulk liquid,	°C
$T(x)$	= dew temperature of vapor bubbles in a binary mixture,	°C
$T(x_0)$	= boiling temperature of bulk liquid in a binary mixture,	°C
v	= velocity of liquid,	cm sec ⁻¹
V_b	= volume of vapor bubble released from heating surface,	cm ³
x	= molar fraction of most volatile component in liquid boundary layer surrounding a vapor bubble in a binary mixture,	
x_0	= molar fraction of most volatile component in bulk liquid of binary mixture,	
$x_{0,m}$	= molar fraction of most volatile component in bulk liquid of binary mixture, at minimum growth rate of vapor bubbles,	
y	= molar fraction of most volatile component in vapor of binary mixture,	
α	= angle of contact,	
β	= coefficient of cubical expansion,	°C ⁻¹
δ	= superheating of boiling water,	°C
$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2$	= excess pressure required for formation of initial vapor bubble,	dyn cm ⁻²
Δp_1	= excess pressure required in initial vapor bubble due to the existence of surface tension,	dyn cm ⁻²
Δp_2	= difference between vapor pressure at a flat surface and vapor pressure at a curved surface,	dyn cm ⁻²
$\Delta T = T(x) - T(x_0)$	= temperature difference between dew temperature of vapor in bubbles and boiling temperature of bulk liquid in a binary mixture,	°C
$\Delta \tau = \delta - \Delta T$	= effective superheating in binary mixture containing water in excess,	°C
$\varepsilon(R), \varepsilon(R_T), \varepsilon(\Theta)$	= absolute error in R, R_T and Θ ,	$\Omega, \Omega, ^\circ\text{C}$
η	= dynamic viscosity of liquid,	g sec ⁻¹ cm ⁻¹
$\Theta = t_w - T$	= temperature difference between heating surface and boiling liquid,	°C
$\Theta^* = t_w - T_0$	= temperature difference between heating surface and subcooled bulk liquid,	°C
λ	= latent heat of vaporisation,	cal g ⁻¹
ν	= frequency of bubble formation on nucleus	sec ⁻¹
ρ, ρ_1	= density of liquid,	g cm ⁻³
ρ_2	= density of vapor,	g cm ⁻³
σ	= surface tension,	dyn cm ⁻¹
$\varphi(T)$	= multiplication factor in temperature difference equation,	°C

In figs. 7-11, 13, 14 and 43 — for peak flux denotes burnout of the heating wire and ---- occurrence of filmboiling.

LITERATUUR

1. ADDOMS, J. N., Sc. D. Thesis in chemical engineering, Massachusetts Institute of Technology (1948).
2. AVERIN, E. K., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk Nr. 3, 116 (1954); Assoc. Techn. Services: Translations R.J. 305.
3. BECKER, R., en DÖRING, W., Ann. Phys. 24, 719 (1935).
4. BECHER, N., S.M. Thesis in chemical engineering, Massachusetts Institute of Technology (1948).
5. BERNATH, L., Ind. Eng. Chem. 44, 1310 (1952).
6. BONILLA, C. F., „Nuclear engineering”, ch. 9, „Heat removal”, McGraw - Hill, New York/Toronto/London (1957).
7. BONILLA, C. F., en PERRY, C. W., Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 37, 685 (1941).
8. BOSCH, M. TEN, „Vorlesungen über Maschinenelemente”, 1. Heft, „Festigkeitslehre”, Springer, Berlin (1929).
9. BOŠNJAKOVIĆ, F., „Technische Mechanik und Thermodynamik”, 1. Teil, Steinkopff, Dresden/Leipzig (1930).
10. BOSWORTH, R. C. L., „Heat transfer phenomena”, Associated General Publications Pty, Sydney, Wiley, New York (1952).
11. BRIGGS, L. J., J. Appl. Phys. 21, 721 (1950).
12. BRUUN, P. J., en GOEDKOOP, H., wordt gepubliceerd.
13. BURGESS, G. K., en CHATELIER, H. LE, „The measurement of high temperatures” 3. ed., Wiley, New York (1912).
14. BUSSE, J., „Temperature, its measurement and control in science and industry”, ch. 2, 228, Reinhold, New York (1941).
15. CICHELLI, M. T., en BONILLA, C. F., Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 41, 755 (1945); 42, 411 (1946).
16. CORTY, C., en FOUST, A. S., Ann. Meeting Amer. Inst. Chem. Eng., Preprint Nr. 1, St. Louis (1953).
17. CHU, J. C., GETTY, R. J., BRENNKE, L. F., en PAUL, R., „Distillation equilibrium - data”, Reinhold, New York (1950).
18. CHU, J. C., WANG, S. L., LEVY, S. L., en PAUL, R., „Vapor - liquid equilibrium data”, Edwards, Ann Arbor/Michigan (1956).
19. DERGARABEDIAN, P., J. Appl. Phys. 20, 537 (1953).
20. DODGE, B. F., „Chemical engineering thermodynamics”, Mc Graw - Hill, New York/London (1944).
21. DREW, T. B., en MUELLER, A. C., Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 33, 449 (1937).
22. EINSTEIN, A., Ann. Phys. 33, 1275 (1910).
23. ELLION, M. E., Jet Propulsion Lab., Memo. 20-88, California Institute of Technology, Pasadena (1954).
24. EUCKEN, A., „Grundriss der physikalischen Chemie”, 4. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1934).
25. EVERS, P. E. G. M., De Ingenieur, Ch. 64 (1957).
26. FANEUFF, C. E., McLEAN, E. A., en SCHERRER, V. E., J. Appl. Phys. 29, 80 (1958).
27. FARBER, E. A., en SCORAH, R. L., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 70, 369 (1948).
28. FISHER, J. C., J. Appl. Phys. 19, 1062 (1948).
29. FLOOD, H., Zeitschr. phys. Chemie (A) 170, 286 (1934).
30. FLOOD, H., en TRONSTAD, L., Zeitschr. phys. Chemie (A) 175, 347 (1936).
31. FORSTER, H. K., en ZUBER, N., J. Appl. Phys. 25, 474 (1954); Conference on nuclear engineering, University of California, Los Angeles (1955).
32. FRITZ, W., Physik. Zeitschr. 36, 379 (1935).
33. FRITZ, W., en ENDE, W., Physik. Zeitschr. 37, 391 (1936).
34. FROEMKE, J. A., BLOOMQUIST, C. R., en ANDERSON, E. X., Zeitschr. phys. Chemie (A) 166, 305 (1933).
35. FURNAS, C. E., en TAYLOR, M. L., Trans. Amer. Soc. Chem. Eng. 36, 135 (1940).
36. GRIGORIEV, L. N., en USMANOV, A. G., J. Techn. Phys. USSR 28, 325 (1958).
37. GRÖBER, H., ERK, S., en GRIGULL, U., „Die Grundgesetze der Wärmeübertragung”, 3. Aufl., Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1955).
38. GUNTHER, F. C., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 73, 115 (1951).
39. GUNTHER, F. C., en KREITH, F., Proceedings heat transfer and fluid mechanics institute 113, Amer. Soc. Mech. Eng., New York (1949).

40. HAUSNER, H. H., en ROBOFF, S. B., *Materials for nuclear power reactors*, Reinhold, New York (1955).
41. HEIDRICH, A., Diss. Technische Hochschule Aachen (1931).
42. HODGMAN, C. D., „Handbook of chemistry and physics”, 30. ed., Chemical Rubber, Cleveland/Ohio (1946).
43. HOOGESTIJN, H. T., Verslag warmteoverdracht aan kokende water - methylethylketon mengsels m.b.v. een stoomverwarme pijp, Technische Hogeschool Delft (1957).
44. HÜTTE, „Des Ingenieurs Taschenbuch”, 1. Band, 28. Aufl., Ernst, Berlin (1955).
45. JAKOB, M., *Mech. Eng.* 58, 643 (1936).
46. JAKOB, M., „Heat transfer”, vol. 1, Wiley, New York, Chapman & Hall, London (1950).
47. JAKOB, M., en FRITZ, W., *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* 2, 434 (1931).
48. JAKOB, M., en FRITZ, W., *Physik. Zeitschr.* 36, 651 (1935).
49. JAKOB, M., en LINKE, W., *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* 4, 75 (1933).
50. JAKOB, M., en LINKE, W., *Physik. Zeitschr.* 36, 267 (1935).
51. JELLINEK, K., „Lehrbuch der physikalischen Chemie”, 1. Band, 2. Aufl., Enke, Stuttgart (1928).
52. KAZAKOVA, E. A., *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk* Nr. 1, 1377 (1949); *Eng. Digest* 12, 81 (1951).
53. KENDRICK, F. B., GILBERT, C. S., en WISMER, K. L., *J. Phys. Chem.* 28, 1297 (1924).
54. KIRSCHBAUM, E., *Dechema - Monographien* 21, 61 (1952); *Chem. Ing. Technik* 24, 393 (1952).
55. KLÜSENER, O., *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* 5, 118 (1934).
56. KOHLRAUSCH, F., „Praktische Physik”, Band 1, 2, 18. Aufl., Rosenberg, New York (1947).
57. KREITH, F., en SUMMERFIELD, M., *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* 71, 805 (1949); 72, 869 (1950).
58. KRUSCHILIN, G. N., *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk* Nr. 7, 967 (1948); Nr. 5, 701 (1949).
59. KUTATELADSE, S. S., *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk* Nr. 4, 529 (1951).
60. LANDOLT - BÖRNSTEIN, „Zahlenwerte und Funktionen”, 2. Band, 3. Teil, 6. Aufl., Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1956).
61. LEPPERT, G., COSTELLO, C. P., en HOGLUND, B. M., *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., Paper No. 57 - A81* (1957).
62. LYON, R. E., FOUST, A. S., en KATZ, D. L., *Ann. Meeting Amer. Inst. Chem. Eng. St. Louis, Preprint No. 6* (1953).
63. MCADAMS, W. H., „Heat transmission”, 3. ed., McGraw - Hill, New York/London (1954).
64. MCADAMS, W. H., ADDOMS, J. N., RINALDO, P. M., en DAY, R. S., *Chem. Eng. Progr.* 44, 639 (1948).
65. MCADAMS, W. H., KENNEL, W. E., MINDEN, C. S., CARL, R., PICORNELL, P. M., en DEW, J. E., *Ind. Eng. Chem.* 41, 1945 (1949).
66. MOSCIKI, I., en BRODER, J., *Roczniki Chem.* 6, 319 (1926).
67. MURPHY, N. F., LASTOVICA, J. E., en FALLIS, J. G., *Ind. Eng. Chem.* 49, 1035 (1957).
68. MÜNZINGER, F., „Atomkraft”, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1956).
69. NUKIYAMA, S. J., *Soc. Mech. Japan* 37, 367, 553 (1934).
70. NUSSELT, W., *Zeitschr. VDI* 60, 541, 569 (1916).
71. OGDEN, P., en SCORAH, R. L., *University of Missouri Bulletin* 53 No. 16 (1952).
72. OTHMER, D. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.* 20, 763 (1948).
73. OTHMER, D. F., en BENENATI, R. F., *Ind. Eng. Chem.* 37, 299 (1945).
74. OTHMER, D. F., CHUDGAR, M. N., en LEVY, S. L., *Ind. Eng. Chem.* 44, 1872 (1952).
75. OTSUKI, H., en WILLIAMS, F. C., *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. No. 6*, 49, 55 (1953).
76. PERRY, J. H., „Chemical engineers' handbook”, 3. ed., McGraw - Hill, New York (1950).
77. PETUCHOW, B. S., „Experimentelle Untersuchung der Wärmeübertragung”, VEB Verlag Technik, Berlin (1958).
78. PLESSET, M. S., en ZWICK, S. A., *J. Appl. Phys.* 25, 493 (1954).
79. POPPENDIEK, H. F., „Liquid - metal heat transfer”, in *Heat transfer symposium, University of Michigan* (1953).
80. PRAMUK, F. S., en WESTWATER, J. W., *Ann. Meeting Amer. Inst. Chem. Eng. Louisville, Preprint No. 10* (1955).

81. PRÜGER, W., Zeitschr. Phys. 115, 202 (1940); Forsch. Gebiete Ingenieurw. 12, 258 (1941).
82. RAYLEIGH, Lord, Phil. Mag. 34, 94 (1917).
83. REISS, H., Ind. Eng. Chem. 44, 1284 (1952).
84. RIEDEL, L., Chem. Ing. Technik 21, 340 (1949).
85. ROHSENOW, W. M., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 74, 969 (1952); „Heat transfer with evaporation”, in Heat transfer symposium, University of Michigan (1953).
86. ROHSENOW, W. M., en CLARK, J. A., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 73, 609 (1951).
87. SAMBEEK, J. A. VAN, Verslag warmteoverdracht aan kokende binaire vloeistofmengsels, Technische Hogeschool Delft (1956).
88. SCHWEPPE, J. L., en FOUST, A. S., Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. No. 5, 49, 77 (1953).
89. SCHÜLE, W., „Technische Thermodynamik”, 2. Band, Springer, Berlin (1920).
90. STRALEN, S. J. D. VAN, Chem. Eng. Sci. 5, 290 (1956).
91. STRALEN, S. J. D. VAN, Netherl. J. Agric. Sci. 4, 107 (1956).
92. STRALEN, S. J. D. VAN, Meded. Landbouwhogeschool Wageningen/Nederland 56 (3), 1 (1956).
93. STRALEN, S. J. D. VAN, Brit. Chem. Eng. 4, 8, 78 (1959).
94. STRONG, J., „Procedures in experimental physics”, Prentice - Hall, New York (1947).
95. SUROWIEC, A. J., en FURNAS, C. E., Trans. Amer. Soc. Chem. Eng. 38, 53 (1942).
96. TIKTAK, A., Verslag warmteoverdracht aan kokende methylethylketon - water mengsels, Technische Hogeschool Delft (1958).
97. TIMMERMANS, J., „Physico - chemical constants of pure organic compounds”, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels (1950).
98. VOLMER, M., „Kinetik der Phasenbildung”, Steinkopff, Dresden/Leipzig (1939).
99. VOLMER, M., en FLOOD, H., Zeitschr. phys. Chemie (A) 170, 273 (1934).
100. VOS, A. S., en STRALEN, S. J. D. VAN, Chem. Eng. Sci. 5, 50 (1956).
101. VRIES, J. E. DE, „De technische vraagbaak”, deel M, Kluwer, Deventer/Djakarta (1950).
102. WALLACE, J. L., en DAVISON, A., Ind. Eng. Chem. 30, 948 (1938).
103. WASHBURN, E. W., e.m., „International Critical Tables”, vol. 5, McGraw - Hill, New York (1929).
104. WESTWATER, J. W., Sci. Amer. No. 6, 190, 64 (1954).
105. WESTWATER, J. W., „Boiling of liquids”, in „Advances in chemical engineering”, vol. 1, 2, Academic Press, New York (1956, 1958).
106. WESTWATER, J. W., en SANTANGELO, J. G., „Photographic study of boiling” (film), University of Illinois/Urbana (1954); Ind. Eng. Chem. 47, 1605 (1955).
107. WISMER, K. L., J. Phys. Chem. 26, 301 (1922).
108. WIJK, W. R. VAN, Dechema - Monographien 28, 63 (1956).
109. WIJK, W. R. VAN, en STRALEN, S. J. D. VAN, Dechema-Monographien 32, 94 (1959).
110. WIJK, W. R. VAN, VOS, A. S., en STRALEN, S. J. D. VAN, Chem. Eng. Sci. 5, 68 (1956).

PLATE I.

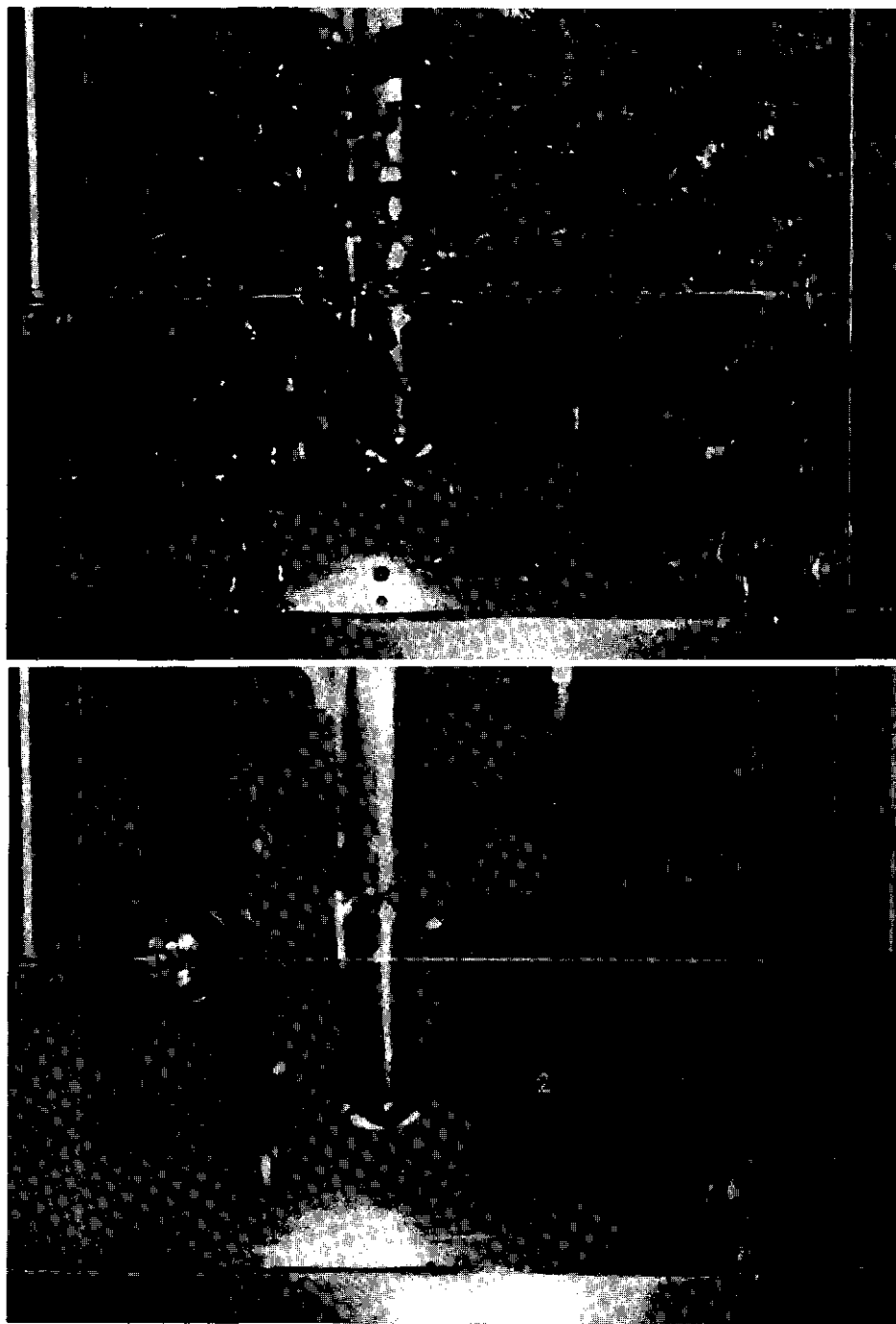
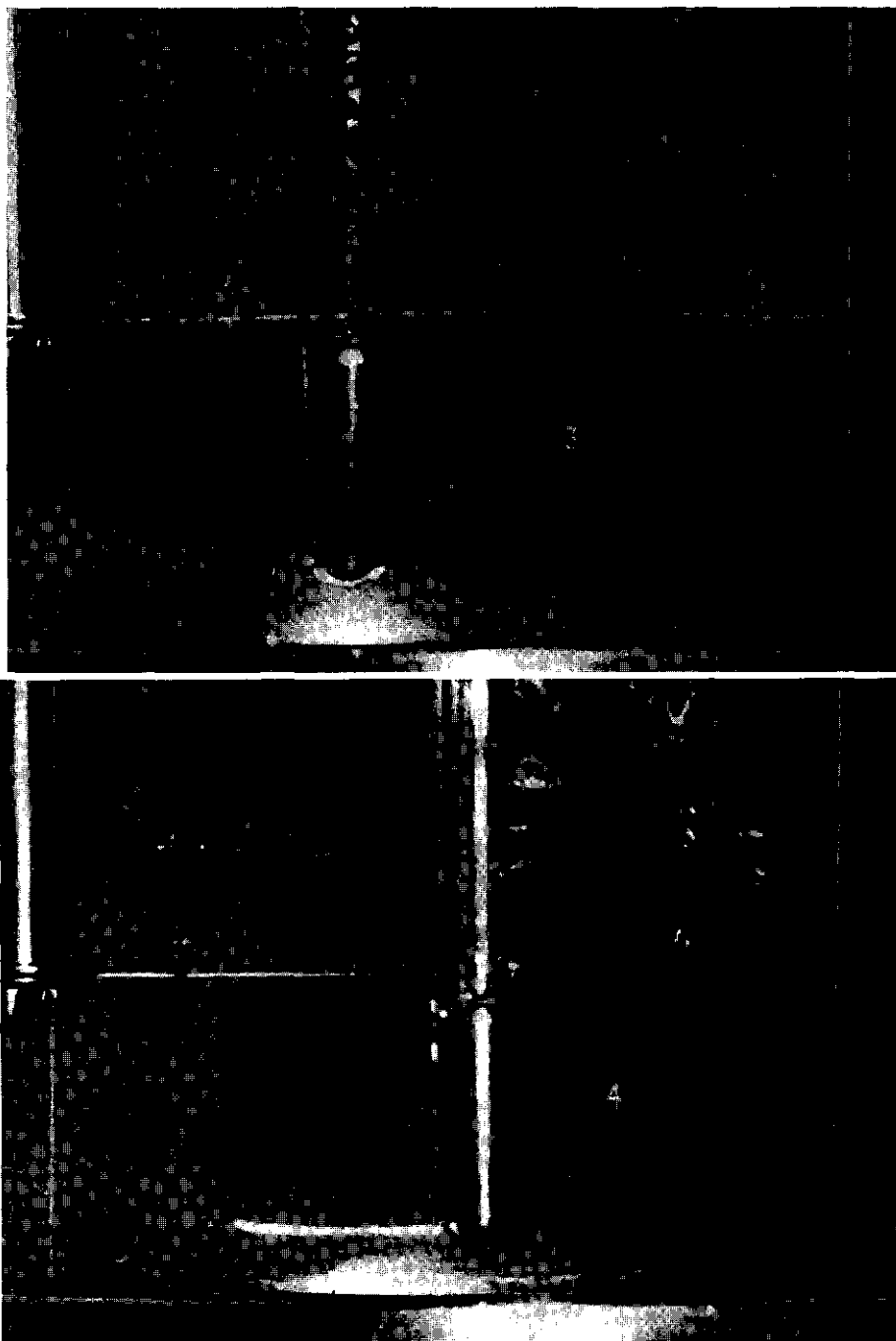


Fig. 38. *Water – methylethylketone*. Photographs showing the size of vapor bubbles and the number of nuclei on a platinum heating wire with a length of 6.4 cm and a diameter of 0.02 cm.

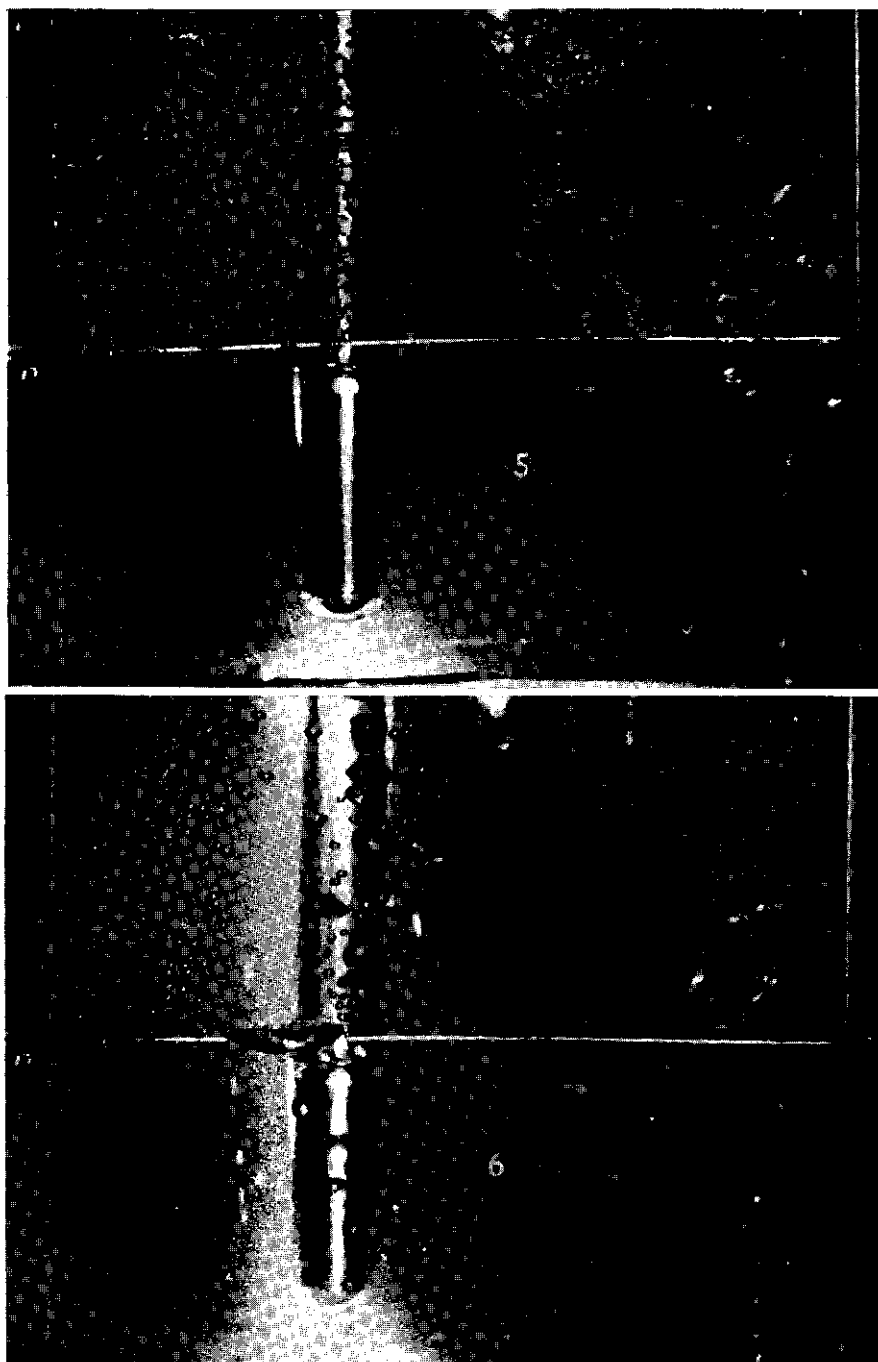
1. *water* at atmospheric pressure (boiling temperature 100.50 °C); heat flux 13.3 cal sec⁻¹ cm⁻².
2. *water* at a pressure of 10 cm Hg (boiling temperature 50.95 °C); heat flux 6.5 cal sec⁻¹ cm⁻².

PLATE II.



3. 4.1 % wt of *M.E.K.* at atmospheric pressure (boiling temperature 87.95 °C); heat flux 17.8 cal sec⁻¹ cm⁻².
4. 4.1 % wt of *M.E.K.* at a pressure of 21 cm Hg (boiling temperature 54.62 °C); heat flux 8.9 cal sec⁻¹ cm⁻².

PLATE III.



5. 12.7% wt of *M.E.K.* at atmospheric pressure (boiling temperature 76.60 °C); heat flux 16.9 cal sec⁻¹ cm⁻².

6. 12.7% wt of *M.E.K.* at atmospheric pressure (boiling temperature 76.73 °C); heat flux 6.4 cal sec⁻¹ cm⁻².