

# Blasen- und Filmsieden von Kohlendioxyd im kritischen Gebiet

Von Ulrich Grigull VDI und Esref Abadzie, München \*)

*Aufnahmen der Vorgänge beim Blasen- und Filmsieden von Kohlendioxyd im kritischen Gebiet zeigen charakteristische Strömungsformen des aufsteigenden Dampfes. Durch Modellversuche mit Flüssigkeiten, die über eine Kante in Luft oder in eine andere leichtere Flüssigkeit abströmten, ließen sich die beobachteten Strömungsformen nachahmen. Dies ermöglichte auch einen quantitativen Vergleich zwischen den beiden Vorgängen.*

Die Untersuchung von Siedevorgängen im kritischen Gebiet einer Flüssigkeit bietet zwei Vorteile. Die die Phasentrennung bewirkenden Kräfte, der Auftrieb und die Oberflächenspannung, haben im kritischen Gebiet verhältnismäßig kleine Werte, so daß alle Vorgänge weniger stürmisch verlaufen als bei niedrigerem Druck und daher leichter beobachtet werden können. Ferner ändern sich im kritischen Gebiet alle maßgebenden Stoffgrößen erheblich mit dem Druck, so daß der bisher nicht genau bekannte Druckeinfluß auf die Wärmeübertragung beim Sieden deutlicher hervortritt.

Andererseits beobachtet man beim Sieden im kritischen Gebiet einige Besonderheiten, auf die im folgenden näher eingegangen sei. Einige der beobachteten Vorgänge lassen sich im hydrodynamischen Modellversuch nachahmen.

## 1. Versuchseinrichtung für die Siederversuche

Als Heizfläche diente bei den Versuchen ein waagrecht ausgespannter, elektrisch geheizter Platindraht von 0,1 mm Dmr. und rd. 10 cm Länge, der sich in einer druckfesten Küvette aus rostfreiem Stahl befand. Durch zwei Fenster aus optischem Glas konnte man die Siedevorgänge im Gegenlicht aufnehmen. Als Lichtquelle diente dabei ein Einzelblitz eines Stroboskops mit etwa 1 ms Belichtungszeit. Außerdem wurden charakteristische Vorgänge mit einer Schnellauf-Kamera bei einer Aufnahmefrequenz von etwa 1200 Bildern je Sekunde gefilmt. Die Heizflächenbelastung  $q$  und die Drahttemperatur  $\vartheta_w$  ließen sich aus den gemessenen Werten der Stromstärke und des Spannungsabfalls am Heizdraht berechnen. Zwei in der Nähe des Heizdrahts angebrachte Thermoelemente zeigten die Flüssigkeitstemperatur an, die bei allen hier besprochenen Versuchen nahezu mit der Sättigungstemperatur  $\vartheta_s$  übereinstimmte. Der Zustand der siedenden Flüssigkeit wurde durch den mit einem Präzisionsmanometer gemessenen Dampfdruck  $p$  gekennzeichnet. Das verwendete Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$  reinst) mußte durch Destillieren von Ölsuren befreit werden. Die kritischen Daten von  $\text{CO}_2$  sind: kritischer Druck  $p_k = 73,8$  bar, kritische Temperatur  $\vartheta_k = 31,1$  °C.

## 2. Aufnahmen vom Blasen- und vom Filmsieden

Bild 1 zeigt eine kennzeichnende Aufnahme vom Blasen-sieden am waagerechten Draht in der Nähe des kritischen Zustands von  $\text{CO}_2$ . Die am Heizdraht entstehenden Blasen haben wegen der kleinen Oberflächenspannung kleinere Abreißdurchmesser (etwa 0,1 mm) als in der Flüssigkeit weit ab vom kritischen Zustand. Solche Blasen bilden sich gelegentlich auch an der Unterseite des Drahts. Sie werden bei großen Heizflächenbelastungen sogar explosionsartig nach unten weggeschleudert. Beim Steigern der Heizflächenbelastung stellt sich Filmsieden ein, Bild 2. Aus einem geschlossenen Dampfteil über dem Heizdraht steigen verhältnismäßig große Dampfblasen in gleichbleibender Frequenz und in festen Abständen nach oben. Die Blasen einer Reihe verlassen den Dampfteil nahezu gleichzeitig; die Blasen der nächsten Reihe bilden sich in der Mitte

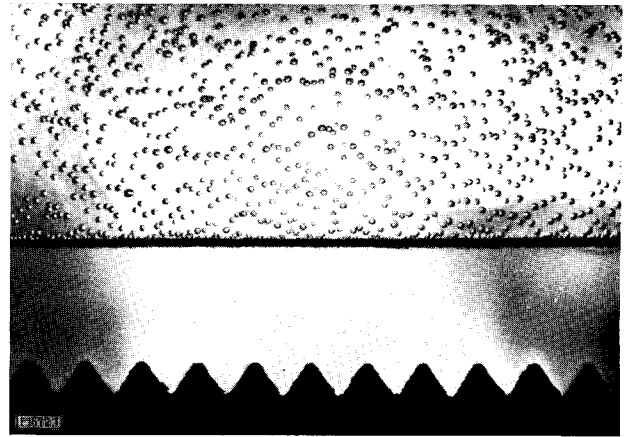


Bild 1. Blasen-sieden von  $\text{CO}_2$ .

Wärmestromdichte  $q = 1,09$  W/cm<sup>2</sup>, Draht-Übertemperatur  $\Delta\vartheta = 0,18$  grad, Druck  $p = 73,4$  bar

zwischen den Entstehungsstellen der vorigen. Offensichtlich besteht kein Kontakt zwischen dem Heizdraht und der Blasenwand.

Bei Dampfdrücken in der Nähe des kritischen Drucks steigt der Dampf, auch schon bei verhältnismäßig kleinen Heizflächenbelastungen  $q$ , in geraden Säulen nach oben, Bild 3, die nach einer bestimmten Strecke in Blasen zerfallen. Diese Säulen haben nahezu gleiche Abstände. Allerdings gibt es auch einige Unterschiede: die Abstände der sechsten bis neunten Säule von links in Bild 3 sind um etwa 14% kleiner als die Abstände der Dampfsäulen in der Mitte der Aufnahme. Bei größerer Wärmestromdichte  $q$  werden die Dampfsäulen sehr ungleichförmig; zwischen ihnen beginnt ein Dampfteil aufzusteigen, Bild 4. Wird  $q$  weiter gesteigert, so hebt sich stellenweise ein Dampfschleier mit girlandenartigen Begrenzungen vom Heizdraht ab, Bild 5, der sich schließlich über das ganze Gesichtsfeld erstreckt, Bild 6, und sogar stellenweise aufreißen kann, wie man es oben rechts an drei Stellen in Bild 6 erkennen kann. Der Dampfschleier hat eine streifige Struktur in lotrechter Richtung, die in Bild 6 deutlich sichtbar ist.

Bei noch größerer Dampferzeugung, also bei höherer Heizflächenbelastung, steigt der Dampf über die ganze Länge des Heizdrahts als Schleier auf, dessen girlandenartige Begrenzungen dann an den Einspannstellen des Drahts außerhalb des Gesichtsfelds aufsitzen. Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich gut reproduzieren.

Wenn man die gemessene Wärmestromdichte  $q$  über der gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta = \vartheta_w - \vartheta_s$  aufträgt, so erhält man bei gleichem Dampfdruck  $p$  des Systems eine glatte Kurve für alle beobachteten Erscheinungsformen des Filmsiedens. Dies läßt darauf schließen, daß der Wärmeübergang am Draht nicht wesentlich davon beeinflußt wird, ob der gebildete Dampf in Form von Blasen (Bild 2), Säulen (Bild 3) oder als dünner Schleier (Bild 5 und 6) abströmt. Es handelt sich offenbar nicht um neue Formen des Siedens, die dem kritischen Gebiet eigentümlich sind, sondern um verschiedene Strömungs-

\*) Mitteilung aus dem Institut für Technische Thermodynamik der Technischen Hochschule München.

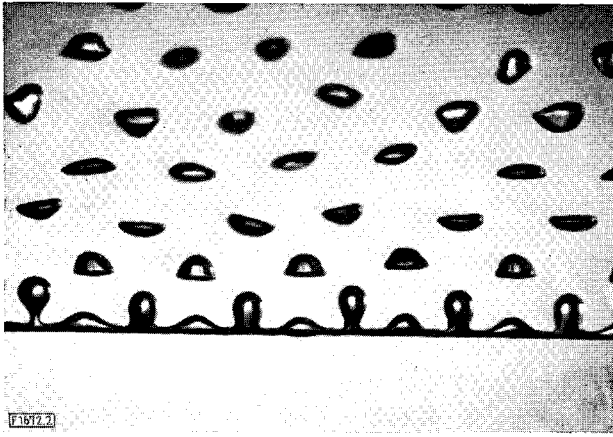


Bild 2. Filmsieden von  $\text{CO}_2$  bei  $q = 66,4 \text{ W/cm}^2$ ,  $\Delta\theta = 348 \text{ grd}$  und  $p = 60,5 \text{ bar}$ .

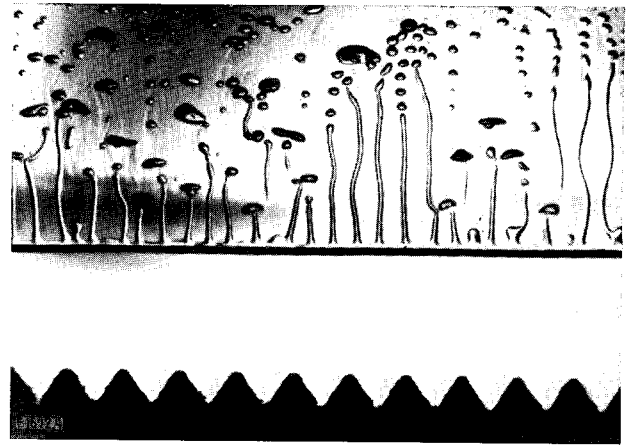


Bild 4. Filmsieden von  $\text{CO}_2$  bei  $q \approx 5,19 \text{ W/cm}^2$ ,  $\Delta\theta = 19,53 \text{ grd}$  und  $p = 73,4 \text{ bar}$ .

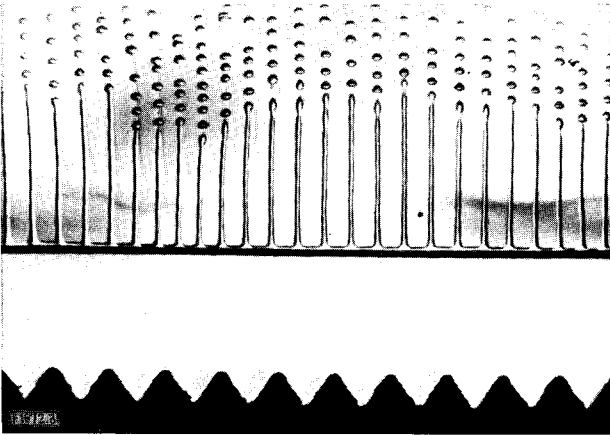


Bild 3. Filmsieden von  $\text{CO}_2$  bei  $q = 3,72 \text{ W/cm}^2$ ,  $\Delta\theta = 12,15 \text{ grd}$  und  $p = 73,4 \text{ bar}$ .

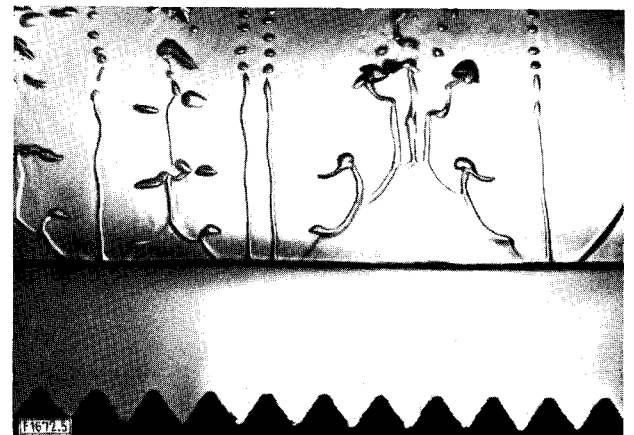


Bild 5. Filmsieden von  $\text{CO}_2$  bei  $q = 5,69 \text{ W/cm}^2$ ,  $\Delta\theta = 24,21 \text{ grd}$  und  $p = 73,4 \text{ bar}$ .

**Bild 2 bis 6.** Filmsieden von  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Werten der Wärmestromdichte  $q$ , der Draht-Übertemperatur  $\Delta\theta$  und des Drucks  $p$ .

Der Spitzenabstand des bei einigen Aufnahmen im unteren Teil sichtbaren Feingewindes beträgt 1 mm.

arten des gebildeten Dampfes. Unter dieser Voraussetzung sollten sich die beobachteten Erscheinungen vorzugsweise hydrodynamisch erklären lassen.

### 3. Modellversuche

Zum Nachprüfen dieser Vermutung dienten Modellversuche mit Flüssigkeiten, die bei beruhigtem Zulauf über eine glatte Messingkante in Luft oder in eine andere, leichtere Flüssigkeit nach unten abfließen. Die Flüssigkeiten wurden so ausgewählt, daß sie einen möglichst großen Bereich der Dichteunterschiede und der Grenzflächenspannungen überdeckten. Mit dieser Anordnung ließen sich alle beim Filmsieden beobachteten Erscheinungen nachahmen. Sofern eine Flüssigkeit in eine andere abfloß, mußte man dafür sorgen, daß die schwerere abströmende Flüssigkeit (die disperse Phase) die Ablaufkante vor Versuchsbeginn gut benetzte, da sie sonst von der leichteren Flüssigkeit (der geschlossenen Phase) verdrängt wurde. Bild 7 zeigt einzelne Wassertropfen, die über die Kante in Luft abfallen. Ähnlich wie die Dampfblasen in Bild 2 bilden sich die Tropfen abwechselnd an gegeneinander versetzten Stellen. Bei größerem Flüssigkeitszulauf entstehen Strahlen, die nach einer bestimmten Länge in Tropfen zerfallen, wie es in Bild 8 für Tetrachlorkohlenstoff in Luft wiedergegeben ist. Diese Aufnahme entspricht etwa Bild 3 für das Filmsieden. Einen Flüssigkeitsfilm mit

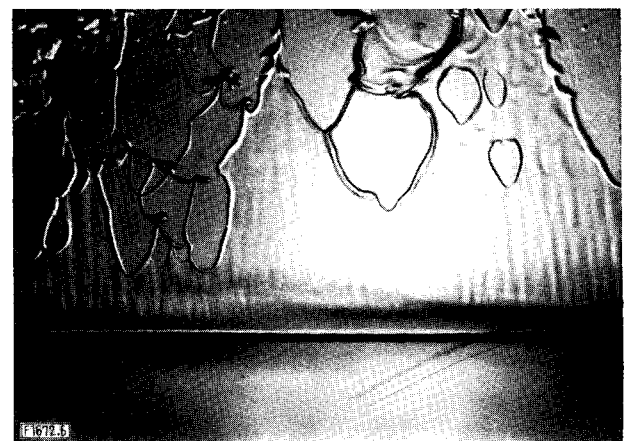


Bild 6. Filmsieden von  $\text{CO}_2$  bei  $q = 4,66 \text{ W/cm}^2$ ,  $\Delta\theta = 15,85 \text{ grd}$  und  $p = 73,45 \text{ bar}$ .

girlandenartigen Begrenzungen (entsprechend Bild 5 beim Filmsieden) zeigt Bild 9 für Äthylalkohol in Luft. Weitere Flüssigkeitspaarungen führten zu ähnlichen Ergebnissen.

### 4. Auswertung der Ergebnisse

Damit man die Erscheinungen beim Filmsieden mit denen der Modellversuche quantitativ vergleichen konnte, wurden die Abstände  $\lambda$  zwischen den Entstehungsstellen der Blasen bzw. der Tropfen oder den einzelnen Dampfstrahlen bzw. Flüssigkeitsstrahlen ausgemessen und auf die Laplace-Konstante  $\alpha$  bezogen, die durch die Gleichung

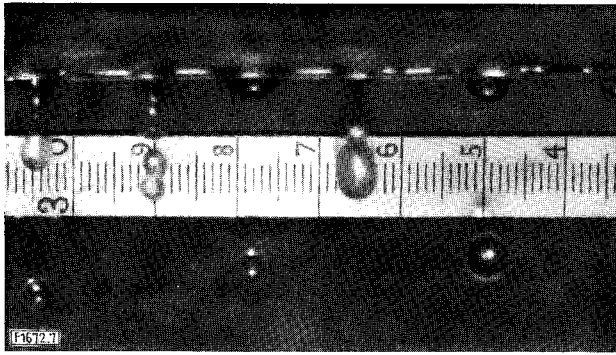


Bild 7. Entstehung einzelner Tropfen beim Ablauf von Wasser in Luft.

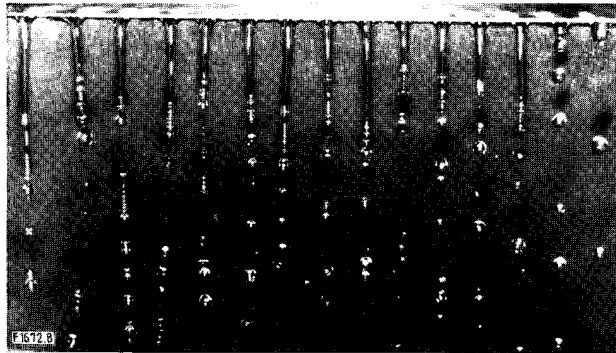


Bild 8. Strahlbildung beim Ablauf von Tetrachlorkohlenstoff in Luft.



Bild 9. Flüssigkeitsfilm mit girlandenartigen Begrenzungen beim Ablauf von Äthylalkohol in Luft.

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_1 - \rho_2)}} \dots \dots \dots (1)$$

mit  $\sigma$  als der Oberflächenspannung bzw. der Grenzflächenspannung,  $g$  als der Fallbeschleunigung sowie  $\rho_1$  und  $\rho_2$  als der Dichte der beteiligten schwereren bzw. leichteren Phase definiert ist. Bei Versuchen mit Flüssigkeiten in Luft kann  $\rho_2 \approx 0$  gesetzt werden. Die Konstante  $a$  hat die Dimension einer Länge.

Die Oberflächenspannung von  $\text{CO}_2$  wurde nach der von L. D. Woljak [1] stammenden Gleichung

$$\sigma = A (v'^2 10^{-k v'} - v''^2 10^{-k v''}) \dots \dots \dots (2)$$

berechnet. In Gl. (2) bedeuten  $v'$  und  $v''$  die spezifischen Volume der Flüssigkeit und des Dampfes im Sättigungszustand sowie  $A$  und  $k$  zwei Konstanten, die für  $\text{CO}_2$  die Werte

$$A = 27\,220 \frac{\text{g}^2}{\text{cm}^6} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad k = 3,54382 \text{ g/cm}^3$$

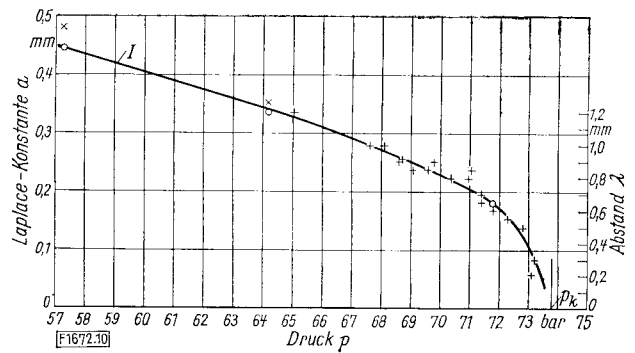


Bild 10. Laplace-Konstante  $a$  von  $\text{CO}_2$  und gemessene Abstände  $\lambda$  zwischen den Entstehungsstellen der Blasen bzw. zwischen den Dampfsäulen beim Filmsieden von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$ .

I Laplace-Konstante  $a$  nach Gl. (1) mit nach Gl. (2) berechneten  $\sigma$ -Werten, Kreise für  $a$  nach Gl. (1) berechnet mit  $\sigma$ -Werten nach Verschaffell [2], liegende Kreuze für  $a$  nach Gl. (1) berechnet mit  $\sigma$ -Werten nach Quin [2], stehende Kreuze für Meßwerte von  $\lambda$ ,  $p_k$  kritischer Druck

haben. In Bild 10 wurden die mit Hilfe von Gl. (2) berechneten Laplace-Konstanten  $a$  nach Gl. (1) über dem Dampfdruck  $p$  aufgetragen und zum Vergleich jene  $a$ -Werte mit eingezeichnet, die sich mit Hilfe von im Schrifttum [2] angegebenen Werten der Oberflächenspannung aus Gl. (1) ergaben. Ferner findet man in Bild 10 die aus den Aufnahmen über das Filmsieden entnommenen Abstände  $\lambda$  zwischen den Entstehungsstellen der Blasen oder zwischen den Dampfsäulen wiedergegeben. Man erhält als arithmetisches Mittel aus 18 Werten das Verhältnis  $\lambda/a = 3,58$  mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,1027$ . Die Abweichungen vom Mittelwert zeigen keinen systematischen Gang mit dem Dampfdruck.

Die aus den Modellversuchen mit Flüssigkeiten entnommenen Abstände  $\lambda$  und die Werte von  $\lambda/a$  sind zusammen mit den zugehörigen Werten der Stoffgrößen in Tafel 1 zusammengestellt worden.

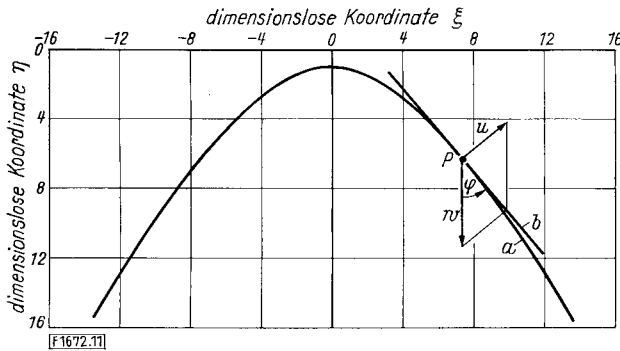
Tafel 1. Ergebnisse der Modellversuche mit Flüssigkeiten.

Stoff 1	Stoff 2	Dichte		Grenzflächenspannung $\sigma$ dyn/cm	Laplace-Konstante $a$ mm	Abstand $\lambda$ mm	Verhältnis $\lambda/a$	Quadrat der Konstante nach Gl. (10) $C^2$
		$\rho_1$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_2$ g/cm <sup>3</sup>					
H <sub>2</sub> O	Luft	1,0	$\approx 0$	74,1	2,74	12,42	4,53	1,05
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Luft	0,79	$\approx 0$	23,6	1,74	7,34	4,21	1,18
C Cl <sub>4</sub>	Luft	1,59	$\approx 0$	26,8	1,31	6,62	5,05	1,26
C Cl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1,59	1,0	46,0	2,82	17,35	6,15	1,15
H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,0	0,88	35,6	5,5	37,7	6,85	1,23

Die Unterschiede zwischen den  $\lambda/a$ -Werten beim Filmsieden und denen aus Tafel 1 dürften u. a. auf die verschiedene Geometrie (Draht und Kante), auf den Einfluß der Viskosität und auf die Unsicherheit in den Stoffwerten in der Nähe des kritischen Punkts zurückzuführen sein. Alle gemessenen  $\lambda/a$ -Werte liegen in der Nähe einer von G. Taylor [3; 4] angegebenen Stabilitätsgrenze für eine ebene Fläche zwischen zwei Flüssigkeiten, die in Richtung der dichteren Flüssigkeit beschleunigt wird. Dem entspricht im Schwerkraftfeld ein System, bei dem die dichtere Flüssigkeit über der weniger dichten liegt. Eine solche ebene Begrenzung wird dann instabil, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  einer kleinen sinusförmigen Störung den Wert  $2 \pi a = 6,24 a$  übersteigt. Die „gefährlichste“ Wellenlänge,

bei der die Amplitude der Störung am schnellsten anwächst, hat den  $\sqrt{3}$ -fachen Wert. Danach müßte immer  $\lambda/a \leq 10,3$  bleiben. Bei Schleuderscheiben sind ähnliche Fadenbildungen wie bei den hier beschriebenen Versuchen beobachtet worden [5]. Mit wäßrigen Flüssigkeiten erhielt man die Werte  $\lambda/a = 5,6$  bis  $8,5$  ohne erkennbaren Einfluß der Viskosität.

Die Form der girlandenartigen Begrenzungen der Dampfschleier und der Flüssigkeitsfilme läßt sich nach der folgenden Näherungsbetrachtung berechnen. Die Geschwindigkeit eines auf der Randlinie gelegenen Punkts sei in zwei Komponenten  $u$  und  $w$  zerlegt, Bild 11. Unter



**Bild 11.** Form der girlandenartigen Begrenzungen von Dampfschleiern und Flüssigkeitsfilmen.

$\xi$  und  $\eta$  dimensionslose Koordinate in waagerechter bzw. in lotrechter Richtung,  $a$  Begrenzungsform nach Gl. (9),  $b$  Tangente an  $a$  in einem betrachteten Punkt  $P$ ,  $u$  und  $w$  Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Randlinie  $a$  bzw. in lotrechter Richtung,  $\varphi$  Winkel zwischen  $w$  und der Tangente  $b$

Vernachlässigung der Reibung ist die abwärts gerichtete Komponente  $w$  gleich der Geschwindigkeit des freien Falls unter Berücksichtigung des Auftriebs, also

$$w = \sqrt{2 y g \left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)} \dots \dots \dots (3)$$

mit  $y$  als dem Abstand vom freien Flüssigkeitsspiegel. Die senkrecht auf der Randlinie stehende Komponente  $u$  bedeutet die Geschwindigkeit, mit der die Oberflächenspannung den Film einzuzsnüren sucht. Diese Geschwindigkeit wird nach dem Ansatz

$$u = C \sqrt{\frac{\sigma}{(\varrho_1 + \varrho_2) \delta}} \dots \dots \dots (4)$$

gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Kapillarwelle im Film mit der örtlichen Dicke  $\delta$  gesetzt. Dabei bedeutet  $C$  eine später aus Versuchen ermittelte Konstante (vgl. Tafel 1). Die Summe  $\varrho_1 + \varrho_2$  wird deshalb eingeführt, weil bei einer Wellenbewegung beide Medien beschleunigt werden müssen.

Die örtliche Filmdicke  $\delta$  erhält man aus der Kontinuitätsgleichung in der Form

$$\delta = \dot{V} / b w \dots \dots \dots (5)$$

mit  $\dot{V}$  als dem Volumstrom und  $b$  als der Breite der Ablaufrinne. Zusammen mit den geometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} \sin \varphi &= u/w, & \text{ctg } \varphi &= dy/dx = y', \\ \sin^2 \varphi &= 1/(1 + y'^2) \end{aligned}$$

zwischen den Geschwindigkeitskomponenten  $u$  und  $w$ , der waagerechten Koordinate  $x$ , der lotrechten Koordinate  $y$ , der Neigung  $y' = dy/dx$  der Randlinie und dem Neigungswinkel  $\varphi$  (vgl. Bild 11) erhält man aus Gl. (3) bis (5) die

Differentialgleichung der Randlinie

$$y' = \sqrt{\frac{y'^2}{h} - 1} \dots \dots \dots (6)$$

mit der Abkürzung

$$h = \frac{C^2 b \sigma}{\dot{V} (\varrho_1 + \varrho_2) \sqrt{2 g \left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)}} \dots \dots \dots (7).$$

Nach Einführen der dimensionslosen Koordinaten  $\xi = x/h^2$  und  $\eta = y/h^2$  läßt sich Gl. (6) auch in der Form

$$d\xi = \frac{d\eta}{\sqrt{\eta'^2 - 1}} \dots \dots \dots (8)$$

schreiben. Mit der Randbedingung  $\eta = 1$  für  $\xi = 0$  lautet die Lösung von Gl. (8)

$$\xi = \frac{4}{3} \sqrt{\eta'^2 + 3\eta - 4} \dots \dots \dots (9).$$

Diese Beziehung wurde in Bild 11 in  $\xi, \eta$ -Koordinaten aufgetragen. Man erkennt die für die girlandenartigen Begrenzungen typische Form. Da beide Koordinaten den gleichen Maßstabsfaktor  $1/h^2$  haben, handelt es sich um eine im Rahmen der Voraussetzungen universelle Kurvenform.

Im Scheitelpunkt der Kurve ist  $\eta = 1$  und  $w = u$ . Am unteren Ende der Ablaufkante, deren Abstand vom freien Flüssigkeitsspiegel  $y_0$  sei, löst sich bei dieser Strömungsgeschwindigkeit  $w$  gerade ein Flüssigkeitsfilm ab. Aus Gl. (3) bis (5) erhält man mit der Bedingung  $w = u$  für die noch unbekannt dimensionlose Konstante  $C$  die Beziehung

$$C^2 = \frac{\dot{V} (\varrho_1 + \varrho_2) \sqrt{2 g y_0 \left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)}}{b \sigma} \dots \dots \dots (10).$$

Bei den Modellversuchen war  $y_0 = 1$  cm. Da sich die Ablösung des Flüssigkeitsfilms einigermaßen sicher beobachten läßt, kann man  $C$  aus dem hierbei gemessenen Volumstrom  $\dot{V}$  berechnen. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 eingetragen. Die Übereinstimmung innerhalb der verschiedenen Flüssigkeitspaarungen ist befriedigend<sup>1)</sup>.

### 5. Schrifttum

- [1] Woljak, L. D.: Eine Gleichung zur Berechnung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten (Orig. russ.). Teploenergetika **5** (1958) Nr. 7 S. 33/37.
- [2] Landolt, H., u. R. Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. Hrsg. von W. A. Roth u. K. Scheel. Erg.-Bd. 2, T. 1 u. 2. Berlin: Springer-Verlag 1931; insbes. S. 165.
- [3] Taylor, G.: The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. Proc. roy. Soc. (A) **201** (1950) Nr. 1065 S. 192/96.
- [4] Bellmann, H., u. R. H. Pennington: Effects of surface tension and viscosity on Taylor instability. Quarterly appl. Mech. **12** (1954/55) Nr. 2 S. 151/52.
- [5] Hege, H.: Flüssigkeitsauflösung durch Schleuderscheiben. Chemie-Ing.-Techn. **36** (1964) Nr. 1 S. 52/59.

Eingegangen am 30. 12. 1964

F 1672

<sup>1)</sup> Die hier als Bild 1 bis 6 wiedergegebenen Aufnahmen stammen aus der Dissertation von E. Abadic, die der Fakultät für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Technischen Hochschule München eingereicht werden soll. Bild 7 bis 9 wurden von O. Föhr angefertigt. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung hat der erstgenannte Verfasser auszugsweise auf der Wärmetagung in Minsk (5. bis 9. Mai 1964) berichtet. Auf dem Thermodynamik-Kolloquium in Trier (29. bis 30. Oktober 1964) wurde ein Forschungsfilm über Siedevorgänge im kritischen Gebiet vorgeführt.