

TEMPERATUR- UND MASSENÄNDERUNG VERDUNSTENDER TROPFEN AUS REINEN FLÜSSIGKEITEN UND WÄSSRIGEN SALZLÖSUNGEN

E. U. SCHLÜNDER†

Technische Hochschule Darmstadt

(Received 29 July 1963)

Zusammenfassung—Für Tropfen aus reinen Flüssigkeiten und Salzlösungen wird der Verdunstungsvorgang während der quasistationären thermischen Beharrung und während des thermischen Anlaufs theoretisch und experimentell untersucht. Es wird gezeigt, dass die Vorausberechnung dieser Vorgänge mit Hilfe geeigneter Näherungslösungen auf relativ einfache Weise möglich ist. Die experimentellen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen. Lediglich die beobachtete Geschwindigkeit der Salzdifffusion im Tropfen zeigt Abweichungen von der Theorie, was durch die Bildung einer Grenzschicht höherer Salzkonzentration in der Tropfenoberfläche erklärt werden kann.

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN SYMBOLE

Indizes

- w , Wasser (Flüssigkeit);
 L , Luft (Gas);
 D , Dampf;
 gl , Gleichgewicht (Beharrung);
 o , Anfangswerte;
 ϑ_o , auch Oberflächentemperatur;
 m , Mittelwerte.
- a , Temperaturleitzahl des Gases, m^2/h ;
 a_V , Absorptionsverhältnis;
 c_p , spezifische Wärmekapazität, $kcal/kg\ degC$;
 c , Salzkonzentration, $kgSalz/m^3$;
 c' , Salzkonzentration, $kgSalz/kgH_2O$ oder %;
 C_{12} , Strahlungszahl, $kcal/m^2hdegK^4$;
 D , Diffusionszahl, m^2/h ;
 F , Oberfläche des Tropfens, m^2 ;
 G , Masse, kg ;
 \dot{G} , Massenstrom, kg/h ;
 H_V , Verdampfungswärme, $kcal/kg$;
 H_L , Verdünnungswärme, $kcal/kg$;
 l' , Anströmlänge, m ;
 P , Druck, kg/m^2 ;

- P'_D , Sattedampfdruck, kg/m^2 ;
 Q , Wärmemenge, $kcal/h$;
 R , Tropfenradius, m ;
 R_D , Gaskonstante des Dampfes, $m\ kg/kg$;
 T , absolute Temperatur, $^{\circ}K$;
 t , Zeit, h ;
 V , Volumen, m^3 ;
 w , Geschwindigkeit, m/h ;
- a , Wärmeübergangszahl, $kcal/m^2hdegC$;
 a_s , äquivalente Wärmeübergangszahl für Strahlung, $kcal/m^2hdegC$;
 β , Stoffübergangszahl, m/h ;
 γ , Spezifisches Gewicht, kg/m^3 ;
 η , dynamische Zähigkeit, $kg\ s/m^2$;

Kennzahlen

- Nu , al'/λ ;
 Nu' , $\beta l'/D$;
 Pr , v/a ;
 Pr' , v/D ;
 Re , wl'/ν ;
 Gr , $l^3g(1 - \gamma_L/\gamma_o)/\nu^2$;
 Pe' , wR/D .

Auf der Temperatur- und Massenänderung verdunstender Flüssigkeitstropfen beruht eine Reihe technischer Verfahren, wie Zerstäubungstrocknung, Wasserrückkühlung, Gasbefeuchtung usw. Solange sich der Wärme- und Stoffaustausch

† Am Institut für Heizungs- und Trocknungstechnik (Thermische Verfahrenstechnik) der Technischen Hochschule Darmstadt, Direktor Prof. Dr.-Ing. O. Krischer.

ausschliesslich an der Tropfenoberfläche abspielt, kann die Temperatur- und Massenänderung der Tropfen mit Hilfe einfacher und allgemein bekannter physikalischer Gesetze beschrieben werden. Eine solche Beschreibung soll im ersten Teil dieses Aufsatzes vorgenommen werden. Im zweiten Teil wird dann über entsprechende Experimente berichtet, die die Theorie für Tropfen aus reinen Flüssigkeiten gut bestätigen. Während bei Tropfen aus reinen Flüssigkeiten der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche ausschliesslich von der Temperatur abhängt und somit bekannt ist, wird er bei Tropfen aus Salzlösungen ausserdem noch von der Salzkonzentration in der Tropfenoberfläche beeinflusst. Hier ist die Verdunstungsgeschwindigkeit gekoppelt mit der Geschwindigkeit der Rückdiffusion des Salzes in das Tropfeninnere. Die beobachtete Geschwindigkeit der Salzdifffusion zeigt Abweichungen von der Theorie, die auf eine Behinderung der Diffusion durch sekundäre Einflüsse schliessen lassen.

I. THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. Temperatur- und Massenänderung von verdunstenden Tropfen aus reinen Flüssigkeiten

1.1 Massenänderung im thermischen Beharrungszustand. Ein Flüssigkeitstropfen möge in einer Gasatmosphäre von konstantem Zustand verdunsten. Im Fall thermischer Beharrung lautet die Wärmebilanz:

$$Q = \dot{G}_w H_V. \quad (1)$$

Die Tropfentemperatur ist konstant.
Die Transportgleichungen lauten:

$$Q = \alpha F (\vartheta_L - \vartheta_{gl}) \quad (2)$$

$$\dot{G}_w = \frac{\beta}{R_D T_m} F (P'_{Dgl} - P_{DL}) \quad (3)$$

Für α and β können folgende Ansätze gemacht werden:

$$Nu = \frac{\alpha l'}{\lambda} = \pi + 0,6 Pr^{1/3} Re^{*1/2} \dagger \quad (4)$$

$$Nu' \rho_m = \frac{\beta l'}{D} \rho_m = \pi + 0,6 Pr^{1/3} Re^{*1/2} \quad (5)$$

worin

$$l' = \pi R$$

und

$$\rho_m = (P'_{Dgl} - P_{DL})/P \ln \frac{P - P_{DL}}{P - P'_{Dgl}} \dagger$$

und

$$Re^* = \frac{wl'}{\nu} + \sqrt{(1/2 Gr)} = Re + \sqrt{(1/2 Gr)} \dagger \quad (6)$$

ist.

Diese Ansätze liefern im Bereich kleiner Re -Zahlen zu hohe Nu -Werte. Nach eigenen, noch unveröffentlichten Experimenten konnte für $Re^* < 0,1$ kein konvektiver Transport mehr nachgewiesen werden. Für $Re^* < 0,1$ gilt demnach $Nu = \pi$.

Der Wert π entspricht dem rein molekularen Transport im ruhenden, unendlich ausgedehnten Medium. Re^* enthält neben dem Einfluss der erzwungenen auch den der freien Konvektion.

Die Gleichungen 4 und 5, die zunächst nur für Kugeln konstanten Durchmessers, d.h. also für stationären Wärme- und Massenfluss gelten, gelten mit hinreichender Genauigkeit auch für schrumpfende Tropfen, da die volumetrische Wärmekapazität von Tropfen um Grössenordnungen über der der umgebenden Gasatmosphäre liegt, so dass quasistationär gerechnet werden darf.

Für die Gleichgewichtstemperatur des Tropfens bei rein konvektiver oder molekularer Wärmezufuhr folgt aus Gl. 1-3:

$$\alpha/\beta \cdot (\vartheta_L - \vartheta_{gl}) = H_V (P'_{Dgl} - P_{DL})/R_D T_m$$

worin

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{\pi/\sqrt{(Re)^* + 0,6Pr^{1/3}}}{\pi/\sqrt{(Re)^* + 0,6Pr^{1/3}}} \cdot \rho_m \quad (5a)$$

ist.

Im Fall $\sqrt{(Re)} \ll \pi$ und $\sqrt{(Re^*)} \gg \pi$ ist α/β unabhängig von der Tropfengrösse.

Für Wasserdampf-Luft-Gemische ist D/a weitgehend temperatur- und druckunabhängig und hat bei niedrigem Dampfgehalt den Zahlenwert 1,22.

Für Wassertropfen, die in Luft verdunsten, gilt, da $(D/a)^{1/3} \cong 1$, stets mit guter Näherung

$$\alpha/\beta = \lambda/D \cdot \rho_m. \quad (7a)$$

† Vgl. [4].

‡ Vgl. [3], S. 142 und S. 252.

Daraus folgt, dass die Tropfentemperatur ϑ_{gl} während des gesamten Verdunstungsvorgangs (von $R = R_0$ bis $R = 0$) konstant bleibt. (Bei der Verdunstung organischer Flüssigkeiten z.B. ist dies im allgemeinen nicht so, da dort $(D/a) \neq 1$.)

Für die Verdunstungsgeschwindigkeit folgt nunmehr aus den Gleichungen 3 bis 6 bei rein konvektiver oder molekularer Wärmezufuhr mit

$$\begin{aligned} \dot{G}_w &= -\gamma_w F \frac{dR}{dt} \\ -\frac{d(R^2)}{dt} &= \frac{2}{\pi} \cdot \frac{Nu' D}{R_D T_m \gamma_w} (P_{Dgl}'' - P_{DL}) \quad (8) \end{aligned}$$

und mit Rücksicht auf Gl. 5

$$\begin{aligned} -\frac{d(R^2)}{dt} &= \left\{ 1 + \frac{0,6}{\pi} Pr'^{1/3} \sqrt{[Re + \sqrt{(1/2) Gr}]} \right\} \\ &\quad \frac{2D}{R_D T_m \gamma_w} P \ln \frac{P - P_{DL}}{P - P_{Dgl}''}. \quad (9) \end{aligned}$$

Für Re und $Gr \rightarrow 0$ folgt unmittelbar

$$-\frac{d(R^2)}{dt} = \frac{2D}{R_D T_m \gamma_w} P \ln \frac{P - P_{DL}}{P - P_{Dgl}''}. \quad (10)$$

Bei Wasser tropfen, die in Luft verdunsten, sind wegen $(D/a)^{1/3} \cong 1$, ϑ_{gl} , P_{Dgl}'' und damit auch— $d(R^2)/dt$ konstant.

Falls in Gl. 9 der Ausdruck $0,6/Pr'^{1/3} \sqrt{[Re + \sqrt{(1/2) Gr}]} = f_1(R^2)$ nicht mehr gegen 1 vernachlässigt werden darf, ist allgemein auch bei konstanter Tropfentemperatur — $d(R^2)/dt \neq \text{const.}$

Wird die Wärme ausser durch Konvektion auch noch durch Strahlung vom Betrag $\Delta Q_s = \alpha_s F (\vartheta_L - \vartheta_{gl})$,

$$\left[\text{worin } \alpha_s \cong 0,04 C_{12} \left(\frac{T_L + T_{gl}}{200} \right)^3 \right]$$

zugeführt, so bleibt die Tropfentemperatur unter keinen Umständen konstant. Für diesen Fall gilt analog Gl. 8:

$$\alpha_s / \beta \cdot (\vartheta_L - \vartheta_{gl}) (1 + \alpha_s / \alpha) = H_V (P_{Dgl}'' - P_{DL}) / R_D T_m \quad (8a)$$

worin $\alpha_s / \alpha = f_2(R^2)$ ist. Im Grenzfall Re und $Gr \rightarrow 0$ ist $f_2 = \text{const.}$ R , d.h. die anteilige

Strahlungswärme nimmt linear mit dem Tropfenradius ab.

Nach Vorgesagtem ist die Massenänderung im thermischen Beharrungszustand ein Grenzfall. Die Veränderung der Tropfentemperatur ϑ_{gl} auf Grund des Einflusses der Faktoren D/a und α_s/α ist jedoch dem Betrag nach meist nicht allzu gross und verläuft relativ zur gesamten Verdunstungszeit (nachweisbar) so langsam, dass auch in diesen Fällen quasistationär gerechnet werden darf. Unterschieden hiervon sind die Fälle, in denen sich die Tropfentemperatur auf Grund einer entsprechenden thermischen Anfangsbedingung in starkem Mass und auch—wie sich zeigen wird—relativ zur Verdunstungszeit sehr schnell ändert. Diese Fälle sollen unter dem Begriff "thermischer Anlauf" behandelt werden.

1.2 Temperaturänderung als Folge der Massenänderung (Thermischer Anlaufvorgang)

Hat der Tropfen zur Zeit $t = 0$ eine von der Gleichgewichtstemperatur ϑ_{gl} abweichende Anfangstemperatur ϑ_o , so findet tropfenseitig zunächst ein thermischer Anlaufvorgang statt, währenddem sich ϑ_o auf ϑ_{gl} ändert. Das vorgegebene Dampfdruckfeld erzwingt hier über die Kupplungsbedingung

$$-\dot{G}_w H_V + Q = G_w c_w \frac{d\bar{\vartheta}}{dt} \quad (11)$$

die Änderung des Temperaturfelds. Da auch hier (nachweisbar) quasistationär gerechnet werden darf, gelten für \dot{G}_w und Q wieder die Gleichungen 2 und 3.

Ferner lässt sich nachweisen, dass selbst unter extremen Verhältnissen im Tropfeninnern praktisch immer vollkommener Temperaturausgleich herrscht, so dass für die Mitteltemperatur $\bar{\vartheta}$ des Tropfens die Oberflächentemperatur ϑ_o gesetzt werden darf.

Aus den Gleichungen 11 und 7a erhält man, wenn man bedenkt, dass im Gleichgewicht— $d\vartheta_o/dt = 0$ ist:

$$\begin{aligned} -\frac{d\vartheta_o}{dt} &= \frac{\alpha F}{c_w G_w} \left[\frac{D}{\lambda} \cdot \frac{H_V}{R_D T_m} \cdot P \ln \frac{P - P_{DL}}{P - P_{Dgl}''} \right. \\ &\quad \left. + (\vartheta_o - \vartheta_{gl}) \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

Diese Gleichung soll integriert werden unter

der Annahme, dass es zulässig ist, für $\alpha F/c_w G_w$ und näherungsweise die Anfangswerte

$$\alpha_0 F_0/c_w G_{w0} = 3 Nu_0 \lambda/c_w \gamma_w R_0^2$$

zu setzen. Mit der relativen Zeit $\tau = t/t_v$, worin

$$t_v = \frac{\pi}{2} \gamma_w H_V R_0^2 / Nu_0 \lambda (\vartheta_L - \vartheta_{gl})$$

diejenige Zeit ist, innerhalb welcher der Tropfen im thermischen Beharrungszustand und bei konstanter Nu -Zahl vollständig verdunstet, und der relativen Temperatur $\theta = (\vartheta_o - \vartheta_{gl})/\vartheta_{o,o} - \vartheta_{gl}$ sowie der aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung und dem idealen Gasgesetz gewonnenen Beziehung

$$P'_{Do}/P'_{Dgl} = (P'_{Do,o}/P'_{Dgl})^{T_{o,o}\theta/(T_{o,i} + (T_{o,o} - T_{o,i})\theta)}$$

geht Gl. 12 über in

$$\begin{aligned} -\frac{d\theta}{d\tau} &= \frac{3}{2} \cdot \frac{H_V}{c_w(\vartheta_L - \vartheta_{gl})} \\ \left\{ \theta + \frac{D}{\lambda} \cdot \frac{H_V}{R_D T_m (\vartheta_{o,o} - \vartheta_{gl})} \cdot P \ln \right. \\ &\left. \frac{P/P'_{Dgl} - 1}{P/P'_{Dgl} - (P'_{Do,o}/P'_{Dgl})^{T_{o,o}\theta/(T_{o,i} + (T_{o,o} - T_{o,i})\theta)}} \right\}. \end{aligned} \quad (12a)$$

Fasst man die Konstanten zusammen und setzt noch zur Abkürzung $P/P'_{Dgl} = \pi$ sowie $P'_{Do}/P'_{Dgl} = \pi''$, so wird aus Gl. (12a)

$$\begin{aligned} -\frac{d\theta}{d\tau} &= A \left\{ \theta + B \pi \ln \frac{\pi - 1}{\pi - (\pi'')^{T_{o,o}\theta/(T_{o,i} + (T_{o,o} - T_{o,i})\theta)}} \right\}. \end{aligned} \quad (12b)$$

Die Konstanten A und B stellen ihrem Wesen nach charakteristische Enthalpieverhältnisse dar, wie man erkennt, wenn man die näherungsweise gültige Beziehung $\lambda/D \simeq \gamma c_p$ sowie anstelle des Dampfdrucks die Dampfdichte $\gamma'_{Dgl} = P'_{Dgl}/R_D T_m$ in Gl. (12a) einführt:

$$\begin{aligned} A &= \frac{3}{2} \cdot \frac{H_V}{c_w(\vartheta_L - \vartheta_{gl})} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma_L c_{pL}}{\gamma_w c_w} \\ &= \frac{\gamma_w H_V}{\gamma_L c_{pL}(\vartheta_L - \vartheta_{gl})} = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_{pL}}{C_w} \frac{\Delta J_{VD}}{\Delta J_L} \end{aligned}$$

$$B = \frac{\gamma'_{Dgl} H_V}{\gamma_L c_{pL}(\vartheta_{o,o} - \vartheta_{gl})} = \frac{\gamma_w c_w}{\gamma_L c_{pL}}$$

$$\frac{\gamma'_{Dgl} H_V}{\gamma_w c_w(\vartheta_{o,o} - \vartheta_{gl})} = \frac{C_w}{C_{pL}} \cdot \frac{\Delta J_{VD}}{\Delta J_w}$$

ΔJ_{Vw} ist die auf das Wasservolumen und ΔJ_{VD} die auf das Dampfvolmen bezogene Verdampfungsenthalpie, ΔJ_L ist die volumetrische Speicherwärme der Luft und ΔJ_w die volumetrische Speicherwärme des Wassers.

Die Integration der Gl. (12b) erfolgt zweckmässig graphisch oder numerisch. Eine geschlossene Näherungslösung lautet

$$\theta = -\frac{1}{\ln \pi''} \ln \left[1 - \frac{\pi'' - 1}{\pi''} \cdot (\pi'')^{-(AB/\rho_m) \cdot \tau} \right] \quad (12c)$$

worin

$$\rho_m = (1 - \pi_L)/\pi \ln \frac{\pi - \pi_L}{\pi - 1}$$

ist.

Abb. 1 zeigt den nach Gl. (12b) (ausgezogen) durch graphische Integration und nach Gl. (12c) (gestrichelt) berechneten Verlauf von θ über τ für drei extreme Fälle, bei denen Wassertropfen in Luft verdunsten.

(α)	(β)	(γ)
$\vartheta_{o,o} = 90^\circ\text{C}$	$\vartheta_{o,o} = 90^\circ\text{C}$	$\vartheta_{o,o} = 10^\circ\text{C}$
$\vartheta_{gl} = 10^\circ\text{C}$	$\vartheta_{gl} = 75^\circ\text{C}$	$\vartheta_{gl} = 75^\circ\text{C}$
$\vartheta_L = 30^\circ\text{C}$	$\vartheta_L = 900^\circ\text{C}$	$\vartheta_L = 900^\circ\text{C}$
$P_{DL} = 0$	$P_{DL} = 0$	$P_{DL} = 0$
$A = 46,5$	$1,44$	$1,10$
$B = 0,212$	$23,7$	$-7,89$

Für T_m wurde bei diesen Rechnungen

$$\frac{1}{2} \left(\frac{T_{o,o} + T_{gl}}{2} + T_L \right)$$

gesetzt.

Zunächst erkennt man, dass die Näherungslösung nach Gl. (12c) im grossen und ganzen recht brauchbar ist. Des weiteren ist zu sehen, dass der thermische Anlauf, d.h. also die Abkühlung oder Erwärmung des Tropfens auf

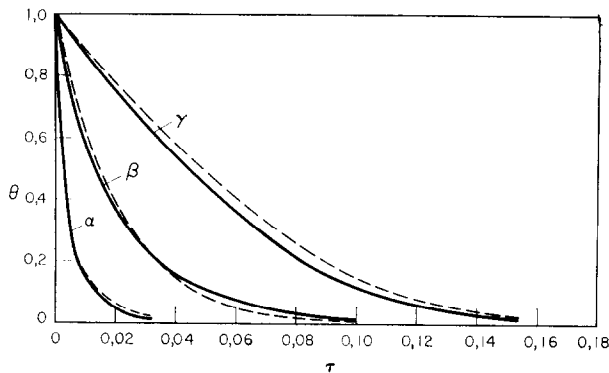


ABB. 1. Zeitlicher Verlauf der Tropfentemperatur.

— nach Gl. (12b), graphisch integriert
 - - - nach Gl. (12c).

Gleichgewichtstemperatur innerhalb weniger Prozent der Verdunstungszeit t_v zum Abschluss gekommen ist. Dabei fällt auf, dass die Tropfen-erwärmung langsamer vor sich geht als die Tropfenabkühlung, ein Ergebnis, das beim Dampfdruck $P_{DL} = 0$ auch zu erwarten war. Beim Erwärmen des Tropfens im Fall (γ) sind Wärme- und Wärmeenergie transportierender Massenfluss stets einander entgegengerichtet und nur die mit steigender Tropfentemperatur rasch abnehmende Differenz beider Energieströme steht zur Aufheizung des Tropfens zur Verfügung. Bei der Abkühlung des Tropfens im Fall (α) sind Wärme- und Massenfluss während des grössten Teils der Anlaufzeit gleichgerichtet und die Summe beider Energieströme kühlt den Tropfen herunter. Hier ist die Anlaufzeit am kürzesten. Dazwischen liegt die Abkühlung nach Fall (β). Hier sind zwar auch Wärme- und Massenfluss entgegengerichtet, doch bleibt zu beachten, dass der für die Abkühlung verantwortliche Massenfluss exponentiell mit der Tropfentemperatur ansteigt. Ein thermischer Anlaufvorgang, bei dem sich die Tropfentemperatur dem Gleichgewichtswert von oben her nähert (Abkühlung), wird daher immer schneller ablaufen als ein Vorgang, bei dem die Gleichgewichtstemperatur von unten her erreicht wird (Aufwärmung). Ein Vergleich der Fälle (β) and (γ) bestätigt dies.

1.3 Einfluss des thermischen Anlaufs auf die mittlere Verdunstungsgeschwindigkeit

Kennt man den Verlauf der Tropfentemperatur

ϑ_o während des thermischen Anlaufs, so ist auch der Verlauf des Dampfdrucks P''_{D_o} an der Tropfenoberfläche und damit der Verlauf der Verdunstungsgeschwindigkeit $-d(R^2)/dt$ bekannt. Aus Gl. (13) folgt:

$$\frac{d\theta}{d\pi''} = \frac{T_{gl} T_{o,o} \ln \pi''_o}{\pi'' [T_{o,o} \ln \pi''_o - (T_{o,o} - T_{gl}) \ln \pi'']^2} \tag{14}$$

Die Gl. (12b) geht damit über in

$$\frac{d\pi''}{d\tau} = \frac{A}{T_{o,o} T_{gl} \ln \pi''_o} \left\{ \pi'' [T_{o,o} \ln \pi''_o - (T_{o,o} T_{gl}) \ln \pi'']^2 \cdot \left[\frac{T_{gl} \ln \pi''}{T_{o,o} \ln \pi''_o - (T_{o,o} - T_{gl}) \ln \pi''} + B\pi \ln \frac{\pi - 1}{\pi - \pi''} \right] \right\} \tag{12d}$$

Eine Näherungslösung hiervon lautet:

$$\frac{1}{\pi''} = 1 - \frac{\pi''_o - 1}{\pi''_o} \cdot (\pi''_o)^{-(AB/\rho_m) \cdot \tau} \tag{12e}$$

Abb. 2 zeigt den Verlauf von π'' , berechnet durch graphische Integration der Gl. (12d) (ausgezogen) und nach der Näherungslösung (12e) (gestrichelt) für die drei Fälle (α), (β), (γ).

Den Einfluss des thermischen Anlaufs auf die mittlere Verdunstungsgeschwindigkeit erhält man in erster Näherung, wenn man das integrale

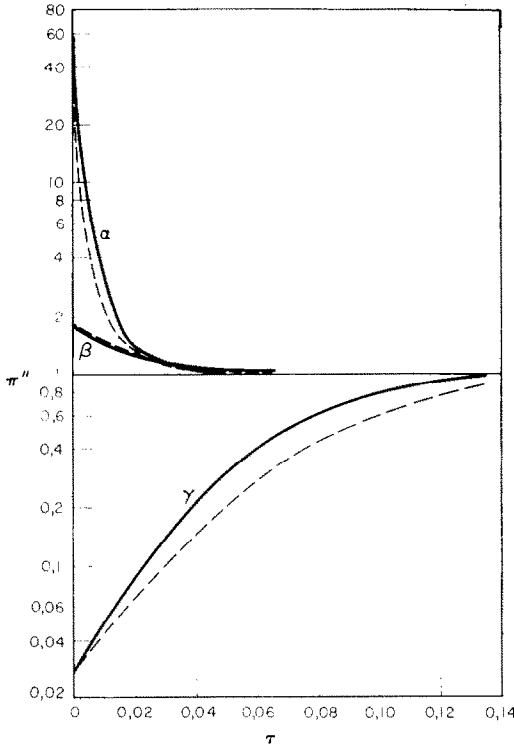


ABB. 2. Zeitlicher Verlauf des Dampfdruckes an der Tropfenoberfläche.
 — nach Gl. (12d), graphisch integriert
 - - - nach Gl. (12e).

Mittel über der Verdunstungszeit t_v bildet. Bezieht man noch auf die Verdunstungsgeschwindigkeit im Beharrungszustand, so folgt:

$$\frac{[d(R^2)/dt]_{\theta_0(t)}}{[d(R^2)/dt]_{\theta_0=\theta_v}} \approx \int_0^1 \frac{\pi'' - \pi_L}{1 - \pi_L} d\tau. \quad (15)$$

Hierin ist mit der Näherungslösung (12e)

$$\int_0^1 \frac{\pi'' - \pi_L}{1 - \pi_L} d = 1 + \frac{\rho_m}{(1 - \pi_L)AB \ln \pi_o''} \ln [\pi_o'' - (\pi_o'' - 1) \cdot (\pi_o'')^{-AB/\rho_m}]. \quad (15a)$$

Wendet man Gl. (15a) auf die drei Fälle (α), (β), (γ) an, so ergibt sich, dass die mittlere Verdunstungsgeschwindigkeit von derjenigen im Beharrungszustand nur um einige Prozent abweicht: im Fall (α): 5,8%; (β): 1,25%;

(γ): 9%. Bedenkt man noch, dass es sich hier um extreme Fälle handelt, so kann man sagen, dass die Versunstungszeit eines Wassertropfens kaum von seiner Anfangstemperatur beeinflusst wird.

2. SALZLOSUNGEN

Bei der Verdunstung von Salzlösungen ist eine Massenänderung der Tropfen im thermischen Beharrungszustand überhaupt nicht möglich, da der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche durch die im Lauf der Verdunstung zunehmende Salzkonzentration mehr und mehr erniedrigt wird. Die Gleichgewichtstemperatur des Tropfens muss daher während des Verdunstungsvorgangs ständig ansteigen. Dieser Temperaturanstieg verläuft jedoch relativ langsam, so dass gaseitig quasistationäres Verhalten vorausgesetzt werden kann.

Um den Verlauf der Massenänderung im quasistationären Beharrungszustand berechnen zu können, muss zunächst die Abhängigkeit der den Dampfdruck bestimmenden Salzkonzentration in der Tropfenoberfläche von der Massenänderungsgeschwindigkeit bekannt sein.

Es sind zwei Grenzfälle denkbar. Im ersten herrscht im Tropfeninnern stets vollkommene Durchmischung. Dann ist die Oberflächenkonzentration stets gleich der Mittelkonzentration und somit leicht aus der Massenänderung berechenbar. Im zweiten Fall muss die von der verdunstenden Flüssigkeit in der Tropfenoberfläche hinterlassene Salzmenge allein durch Diffusion in das Tropfeninnere transportiert werden. Die Oberflächenkonzentration ist in diesem Fall stets höher als die Mittelkonzentration. Unterstellt man, dass die Diffusion der langsamste Transportmechanismus ist, so werden hierbei die grössten Dampfdruckabsenkungen und die kleinsten Massenänderungsgeschwindigkeiten auftreten. Der tatsächliche Verlauf der Massenänderung sollte zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen.

2.1 Verlauf der Salzkonzentration in der Tropfenoberfläche in Abhängigkeit von der Massenänderungsgeschwindigkeit bei rein molekularem Saltztransport

Bei Wahl eines ruhenden Koordinatensystems

(Tropfenmittelpunkt) lautet die das Problem beschreibende Differentialgleichung

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (16)$$

mit den Randbedingungen

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R(t)} = c_R \frac{dR}{dt} \quad (16a)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (16b)$$

und der Anfangsbedingung

$$c(r, 0) = c_0. \quad (16c)$$

Eine geschlossene Lösung mit der Randbedingung nach Gl. (16a) ist nicht möglich wegen $R = R(t)$. Es sei daher in erster Näherung $R(t) = R = \text{const}$ und $dR/dt = w = \text{const}$ gesetzt. dR/dt entspricht dann nicht mehr einer wirklichen Radiusänderung des Tropfens, sondern einer volumetrischen Verdunstungsgeschwindigkeit $G_w/\gamma_w F$. Damit ergibt sich dann das Verhältnis von Oberflächen- zu Mittelkonzentration:

$$\frac{c_R}{c_m} = \frac{Pe' + 1}{3Pe'} \cdot \frac{A_n \exp(-n^2 Dt/\bar{R}^2) \cdot \sinh n + \sum_{K=1}^{\infty} A_K \exp(-m_K^2 Dt/\bar{R}^2) \cdot \sin m_K}{A_n/n \cdot \exp(-n^2 Dt/\bar{R}^2) \cdot \cosh n + \sum_{K=1}^{\infty} A_K/m_K \cdot \exp(-m_K^2 Dt/\bar{R}^2) \cdot \cos m_K} \quad (16d)$$

mit den Bestimmungsgleichungen

$$n/(Pe' + 1) = \tanh n \quad (16e)$$

$$m_K/(Pe' + 1) = \tanh m_K \quad (16f)$$

$$A_n = 2(\sinh n - n \cosh n)/(n - \sinh n \cosh n) \quad (16g)$$

$$A_K = 2Pe'/(Pe' + 1 - m_K^2/\sin^2 m_K) \sin m_K \quad (16h)$$

worin

$$Pe' = w\bar{R}/D \quad (16i)$$

ist.

Für hinreichend grosse Zeiten geht c_R/c_m gegen den asymptotischen Wert

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (c_R/c_m) = (Pe' + 1)^2 \tanh^2 n / 3Pe'. \quad (16k)$$

Im Bereich $0 < Pe' < 5$ kann mit guter Näherung auch

$$Pe' + 1)^2 \tanh^2 n / 3Pe' \cong 1 + Pe'/4 \text{ gesetzt werden.}$$

Die Annahmen $R(t) = \text{const}$ und $w = \text{const}$ sind recht einschneidend. Unterstellt man jedoch, dass es erlaubt sei, das Produkt $w \cdot R$ zusammenzufassen zu $\frac{1}{2} d(R^2)/dt = \text{const}$, so erhält man damit eine Bedingung, die auch im Experiment häufig weitgehend erfüllt ist; vergleiche II, 2.1, Abb. 16 bis 19.

Die Gl. (16d) konvergiert schlecht für kurze Zeiten. Ausserdem sind die für den Anlaufvorgang entscheidenden Einflussgrössen nicht erkennbar. Es soll daher eine zweite, nur für hinreichend kurze Zeiten gültige Lösung angegeben werden.

Eine exakte Lösung des Problems unter gleichzeitiger Berücksichtigung der zeitlichen Wanderung der stoffabgebenden Oberfläche erhält man für den ebenen Halbraum. Zweckmässig wählt man ein bewegtes Koordinatensystem mit Ursprung in der Oberfläche.

Die Differentialgleichung erhält dann noch ein konvektives Glied:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + w \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (17)$$

Randbedingung:

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = wc(0, t) \quad (17a)$$

$$c(\infty, t) = c_0 = c(x, 0). \quad (17b)$$

Die Lösung für die zeitliche und örtliche Konzentrationsverteilung findet man mit Hilfe der Laplace-Transformation (Dämpfungs- und Faltungssatz):

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = 1 + \int_0^t \left\{ \frac{w}{\sqrt{(\pi D \tau)}} \exp \left[-\frac{x}{2\sqrt{(D \tau)}} - \frac{w}{2} \sqrt{\left(\frac{\tau}{D}\right)^2} + \frac{w^2}{2D} \exp \left(-\frac{wx}{D} \right) \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{(D \tau)}} - \frac{w}{2} \sqrt{\left(\frac{\tau}{D}\right)} \right] \right\} d\tau. \quad (17c)$$

Die Integration ist durchführbar für die Stelle $x = 0$ und liefert:

$$\frac{c(0, t)}{c_o} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{w}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{t}{D}\right)} \exp\left(-\frac{w^2 t}{4D}\right) + \operatorname{erf} \frac{w}{2} \sqrt{\left(\frac{t}{D}\right)} + \frac{w^2 t}{2D} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{w}{2} \sqrt{\left(\frac{t}{D}\right)}\right]. \quad (17d)$$

Überträgt man die Lösung—unter Ausserachtlassung des Einflusses der Flächenkrümmung—auf die Kugel, so ist mit $w = dR/dt$

$$\frac{w^2 t}{2D} = \frac{1}{2} Pe'^2 \frac{Dt}{R^2}$$

und man erhält aus Gl. (17d)

$$\frac{c_R}{c_o} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} Pe' \sqrt{\left(\frac{Dt}{R^2}\right)} \exp\left(-\frac{1}{4} Pe'^2 \frac{Dt}{R^2}\right) + \operatorname{erf} \frac{1}{2} Pe' \sqrt{\left(\frac{Dt}{R^2}\right)} + \frac{1}{2} Pe'^2 \cdot \frac{Dt}{R^2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{1}{2} Pe' \sqrt{\left(\frac{Dt}{R^2}\right)}\right] + 1. \quad (17e)$$

Für hinreichend kleine Zeiten geht die Fehlerfunktion gegen ihr Argument und es wird aus Gl. (17e)

$$\frac{c_R}{c_o} = 1 + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) Pe' \sqrt{\left(\frac{Dt}{R^2}\right)} = \frac{c_R}{c_m}. \quad (17f)$$

Danach ist der Verlauf des Konzentrationsverhältnisses am Anfang der Pe' -Zahl direkt proportional und steigt mit \sqrt{t} an. Wenn bei dieser Betrachtung auch der Einfluss der Flächenkrümmung ausser Betracht gelassen wurde, so kann dieser auf den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen c_R/c_m , Pe' und Dt/R^2 keinen nennenswerten Einfluss haben; Gl. (17f) wird lediglich etwas zu hohe Werte liefern.

Wie man Abb. 3 entnimmt, geht auch tatsächlich Gl. (16d) für kleine Dt/R^2 in Gl. (17f) über.

2.2 Tropfengleichgewichtstemperaturen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Die Berechnung der Gleichgewichtstemperaturen erfolgt wieder nach Gl. (7) und (7a), wobei jetzt allerdings der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche nicht nur von der Tropfentemperatur,

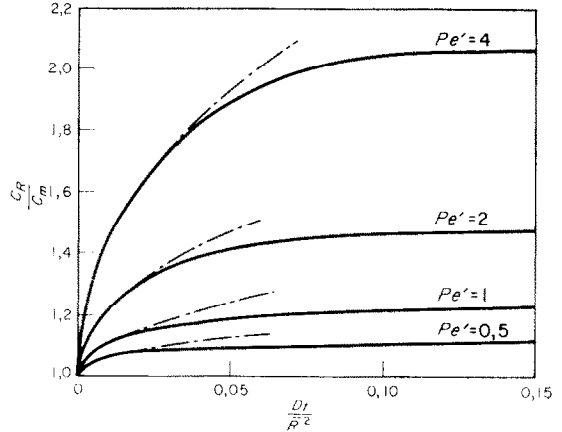


ABB. 3. Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsverhältnisses c_R/c_m .

— nach Gl. (16d)
- - - - nach Gl. (17f).

sondern auch noch von der Oberflächenkonzentration c_R abhängt. Ausserdem ist zur Verdampfungswärme H_V noch die von der Mittelkonzentration c_m abhängige Verdünnungswärme H_L hinzuzufügen.

$$\alpha/\beta \cdot (\vartheta_L - \vartheta_{gl})_{c_R} = [H_V + H_L(c_m)] \cdot [P'_{Dgl}(\vartheta_{gl}, c_R) - P_{DL}]/R_D T_m. \quad (18)$$

In diese Gleichung geht der von den äusseren, willkürlich wählbaren Bedingungen (Pe') abhängige Zusammenhang zwischen c_R und c_m ein. Es erscheint zweckmässig, zunächst eine von den äusseren Bedingungen unabhängige Lösung aufzusuchen, indem man vollständige Durchmischung im Tropfen voraussetzt und $c_R = c_m = c$ setzt. Der Einfluss von $c_R \neq c_m$ kann dann nachträglich durch einen einfachen multiplikativen Ansatz berücksichtigt werden. Ein solches Vorgehen erscheint gerechtfertigt, da $c_R = f(c_m)$ ohnehin nur näherungsweise bekannt ist.

Die Gleichgewichtstemperaturen sollen nun am Beispiel von LiCl-Lösungen, die in Luft verdunsten, berechnet werden für den Fall, dass der Dampfdruck der Luft $P_{DL} = 240 \text{ kg/m}^2$ (Versuchsbedingungen) beträgt. Der Zusammenhang zwischen P'_D , c' und ϑ wurde nach eigenen Messungen [6], die z.B. mit denen von [7] recht gut übereinstimmen, festgelegt; vergleiche Abb. 4.

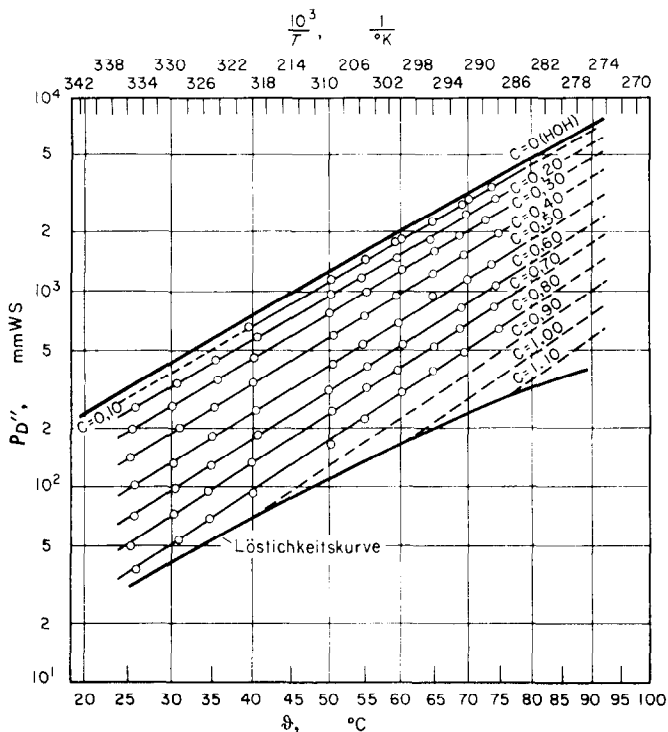


Abb. 4. Dampfdruck über wässrigen LiCl-Lösungen nach [6]. c in g LiCl/g H_2O (im übrigen Text c').

Bezieht man Gl. (18) auf Gl. (7), so gilt mit

$$\frac{(a/\beta)_c}{(a/\beta)_{c=0}} = \frac{(\rho_m)_c}{(\rho_m)_{c=0}} \quad (19)$$

die Beziehung

$$\frac{(\vartheta_L - \vartheta_{gl})_c}{(\vartheta_L - \vartheta_{gl})_{c=0}} = \left(1 + \frac{H_L}{H_V} \right) \frac{[\ln(P - P_{DL})/(P - P''_{Dgl})]_c}{[\ln(P - P_{DL})/(P - P''_{Dgl})]_{c=0}} \quad (20)$$

Für H_L erhält man aus der Steigung der Dampfdruckkurven in Abb. 4 folgende Werte:

Der Verlauf der Gleichgewichtstemperatur für reines Wasser in der Form $(\vartheta_L - \vartheta_0)_{c=0} = f(\vartheta_0, P_{DL})_{c=0}$ ist in [3] angegeben und wird hier für $P = 10\ 200\ \text{kg/m}^2$ und $P_{DL} = 240\ \text{kg/m}^2\text{h}$ übernommen. Die Auswertung der Gl. (20) erfolgt zweckmässig so, dass man jeweils für $c = \text{const}$ den Dampfdruck $P''_{D,c} = P''_{D,c=0}$ setzt, aus dem Dampfdiagramm $\vartheta_{gl,c}$ entnimmt und aus Gl. (20a)

$$\frac{(\vartheta_L - \vartheta_{gl})_c}{(\vartheta_L - \vartheta_{gl})_{c=0}} = 1 + \frac{H_L}{H_V} \quad (20a)$$

$(\vartheta_L - \vartheta_{gl})_c$ berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abb. 5.

c' kg Salz/kg H_2O	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
H_L	0	4,5	32	56	79	98	110
$\frac{H_L}{H_V}$	0	0,007	0,053	0,093	0,132	0,163	0,183

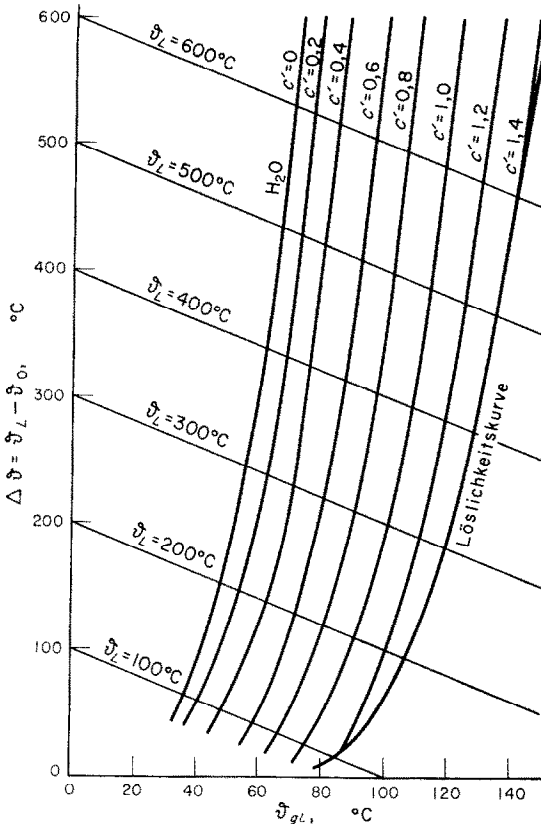


Abb. 5. Kühlgrenzdiagramm für wässrige LiCl-Lösungen. Gesamtdruck $P = 10\ 200\ \text{kg/m}^2$, Wasserdampfdruck der Luft $P_{DL} = 240\ \text{kg/m}^2$, Salzkonzentration c' in g LiCl/g H_2O .

2.3 Massenänderung von Lösungstropfen in Abhängigkeit von der mittleren Salzkonzentration

Der Tropfen wird zunächst wieder als vollkommen durchmischt angesehen, also $c_R = c_m = c$.

Vorerst sei der Zusammenhang zwischen Massen- und Volumenänderung betrachtet. Es ist

$$\frac{dG}{dt} = \gamma \frac{dV}{dt} + V \frac{d\gamma}{dt}. \quad (21)$$

Mit

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c}{V} \cdot \frac{dV}{dt}. \quad (22)$$

wird dann aus Gl. (21):

$$\frac{dG}{dt} = \left(\gamma - c \frac{d\gamma}{dc} \right) \frac{dV}{dt}. \quad (21a)$$

Für alle Salzlösungen, deren spezifisches Gewicht γ linear von der Konzentration $c\ \text{kg Salz/m}^3$ in der Form $\gamma = \gamma_{c=0} \cdot (1 + ac)$ abhängt, ist $\gamma - c \frac{d\gamma}{dc} = \gamma_{c=0}$. Daraus folgt, dass für solche Lösungen die Gewichtsänderung gleich der Volumenänderung, multipliziert mit dem spezifischem Gewicht des reinen Wassers ist (ideale Schwindung).

Für wässrige Lösungen von LiCl trifft der lineare Ansatz für γ zu, wie man aus Abb. 6 erkennt.

Als Mass für die Massenänderung kann daher, genau wie bei reinen Wassertropfen, die Oberflächenänderung $-d(R^2)/dt$ benutzt werden. Bezieht man letztere auf ihren Anfangswert, so erhält man mit

$$(\mu^2)^* = \frac{d(R^2)/dt}{[d(R^2)/dt]_{R=R_0}} \quad (23)$$

$$(\mu^2)^* = \frac{1 + H_L(c)/H_V}{1 + H_L(c_0)/H_V} \cdot \frac{(\vartheta_L - \vartheta_{gl})c}{(\vartheta_L - \vartheta_{gl})c_0}. \quad (24)$$

Beim nicht vollkommen durchmischten Tropfen ist nun $c = c_R$. Die zusammengehörigen Werte von c_R und c_m erhält man dann z.B. nach Gl. (16k), wenn man unterstellt, dass das asymptotische Konzentrationsverhältnis schon nach kurzer Zeit erreicht ist.

Den auf eine solche Weise berechneten Verlauf von $(\mu^2)^*$ als Funktion von c'_0/c'_m zeigt Abb. 7 für $c'_0 = 0,4\ \text{g Salz/g H}_2\text{O}$ und verschiedene Lufttemperaturen [$c' = (c/\gamma - c) = \text{Gewichtskonzentration g Salz/g H}_2\text{O}$].

II. EXPERIMENTE

1. Reine Flüssigkeiten

1.1. Massenänderung im thermischen Beharrungszustand bei Temperaturen im Trockenmittel zwischen 20°C und 700°C

1.1.1. Beschreibung der Versuchsanordnung. Messprinzip: In einer Klimakammer wird der Tropfen an der Lötperle eines Thermolements aufgehängt. Der Tropfendurchmesser und die Durchbiegung der Thermoschleife werden in bestimmten Zeitintervallen mikrophotographisch festgehalten und anschliessend auf einem Bildschirm ausgemessen. Hieraus erhält man den Verlauf des Tropfenvolumens und des Tropfengewichts über der Zeit. Gleichzeitig erhält man

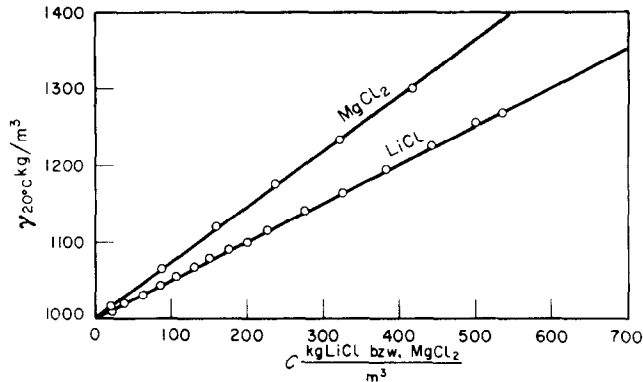


ABB. 6. Verlauf des spezifischen Gewichtes wässriger LiCl- und MgCl₂-Lösungen über der Konzentration nach 8.

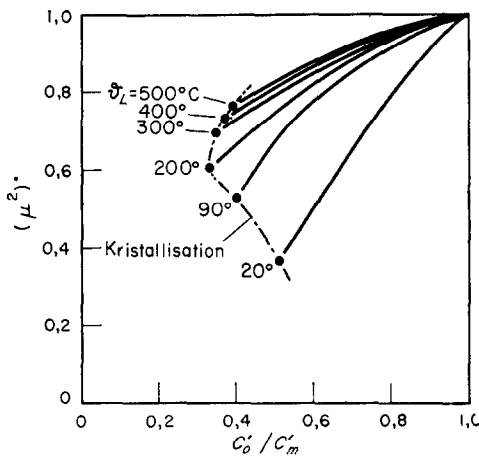


ABB. 7. Berechneter Verlauf der Verdunstungsgeschwindigkeit von LiCl-Lösung, ausgedrückt durch (μ^2).
 Für $200^\circ\text{C} < \vartheta_L < 700^\circ\text{C}$: $P_{DL} = 240 \text{ kg/m}^2$
 Für $20^\circ\text{C} < \vartheta_L < 90^\circ\text{C}$: $P_{DL} = 0$
 (Versuchsbedingungen).

mit der Thermokraft der Lötperle den zeitlichen Verlauf der Tropfentemperatur.

Die Versuche wurden an zwei Anlagen durchgeführt: In der Anlage I wurden die Tropfen bei ruhender Luft ($w_L = 0$) über P_2O_5 ($P_{DL} = 0$) und Lufttemperaturen von 20°C bis 160°C verdunstet, während in der Anlage II die Verdunstung bei schwach bewegter, in einer nassen Gasuhr abgesättigten Luft ($w_L = 0,03 \text{ m/s}$, $P_{DL} = 240 \text{ kg/m}^2$) und Lufttemperaturen von 200°C bis 700°C erfolgte.

Anlage I: Abb. 8 zeigt die doppelwandige, beheizte und mit Beobachtungsfenstern versehene Messkammer dieser Anlage. Die Thermospannung der Schleife, die die Temperaturdifferenz zwischen Luft- und Tropfentemperatur angab, wurde mit einem elektronischen Kompensationsschreiber (Messbereich 1 mV und 5 mV) und die Temperatur der Kammerluft über eine Lindeck-Rothe-Kompensationsschaltung gemessen. Der Tropfen wurde von oben auf die Thermoschleife aufgespritzt.

Messkammer samt Beobachtungsmikroskop wurden federnd aufgehängt, um die Schleife gegen Gebäudeschwingungen abzuschirmen. Die Eigenfrequenz der Aufhängung betrug etwa 1 Hz . Alle Verstellbewegungen am Mikroskop werden mit Hilfe kleiner Elektromotoren vorgenommen, um jede Fremderregung des Systems zu vermeiden.

Anlage II bestand im wesentlichen aus einem Leitz-Erhitzungsmikroskop, dessen Ofen durch einen elektrisch beheizten Luftvorwärmer verlängert wurde.

1.12. *Verdunstung reiner Wassertropfen in Luft.* Bei rein konvektiver Wärmezufuhr bleibt—wegen $(D/a)^{1/3} \cong 1$ —die Temperatur von Wassertropfen, die in Luft konstanten Zustands verdunsten, ebenfalls konstant.

Kommt Strahlungswärme hinzu, wie das bei den Experimenten wegen der Strahlung der Kammerwände stets der Fall war, so muss die Tropfentemperatur ϑ_{gl} entsprechend Gl. (8a), in der man $a_s/\alpha = \text{const} \cdot R$ setzen kann, im

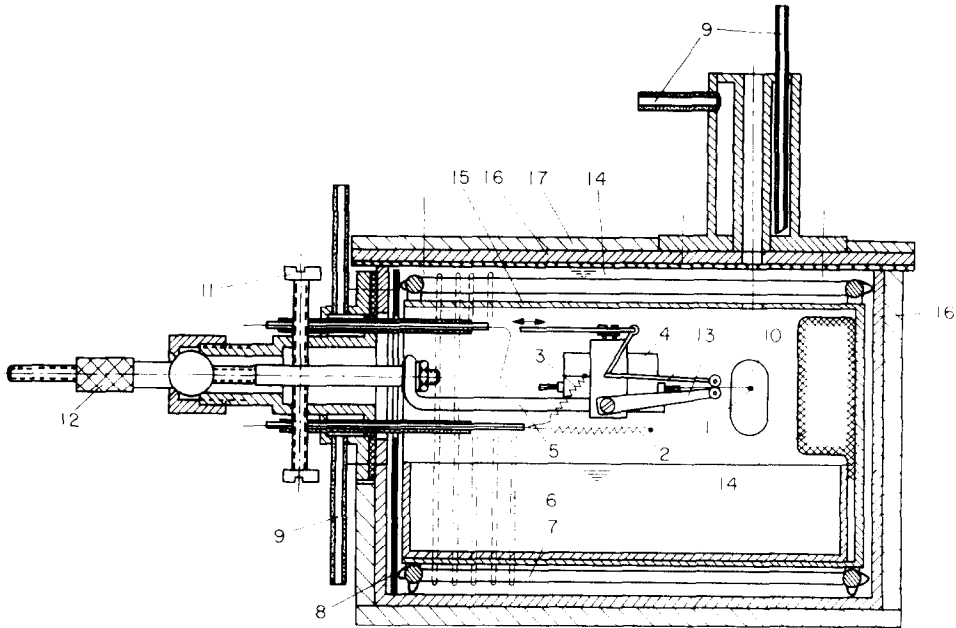


ABB. 8. Messkammer.

1 Thermoschleife, 2 Thermoelement für Lufttemperatur, 3 Thermoelement für Nullstellentemperatur, 4 Halterung, 5 Glasbügel, 6 Heizwicklung, 7 Heizdrahtträger, 8 Heizplatte, 9 Kühlung, 10 Beobachtungsfenster, 11 und 12 Verstellungen, 13 Arretierung, 14 Trockenmittel, 15 Kupfermantel, 16 Stahlgehäuse, 17 Asbestisolation.

Lauf der Verdunstung ständig fallen und gegen Ende die Gleichgewichtstemperatur des rein konvektiven Austausches erreichen. Abb. 9 zeigt auf einem Originalschreibstreifen den Verlauf der Tropfentemperatur für drei Versuche bei 405°C Lufttemperatur. Verwendet wurde hier ein schreibendes Galvanometer von Kipp u. Zonen, Delft (Holland); kleinster Messbereich 50 μ V. Die Nullstelle des Thermoelements (Ultrathermostat) wurde auf die zu erwartende Tropfentemperatur eingestellt, so dass der Schreiber zu erwartende Tropfentemperatur eingestellt, so dass der Schreiber nur geringe Abweichungen von dieser Temperatur aufzuzeichnen brauchte und die Anwendung entsprechend hoher Empfindlichkeit möglich war.

Man erkennt zunächst den thermischen Anlauf, während dessen sich der Tropfen auf die seinem Anfangsradius entsprechende Gleichgewichtstemperatur erwärmt. Anschliessend nimmt die Tropfentemperatur wegen des Rück-

gangs der Strahlungswärme wieder ab, um dann am Ende steil gegen die Lufttemperatur anzusteigen. Mit dem Verlauf der Tropfentemperatur korrespondiert gemäss Gl. 8 der Verlauf der Verdunstungsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch die Oberflächenänderung, wie Abb. 10 zeigt.

Bezieht man die Verdunstungsgeschwindigkeit jeweils auf ihren Anfangswert (bei einem einheitlichen Anfangsradius R_0), so erhält man Abb. 11. Je höher die Lufttemperatur, desto höher der Strahlungseinfluss und desto grösser die relative Abnahme der Verdunstungsgeschwindigkeit.

Aus den gemessenen Verdunstungsgeschwindigkeiten, Temperaturen und Dampfdrücken lassen sich die Wärme- und Stoffübergangszahlen sowie das Verhältnis a_s/a berechnen nach den Beziehungen:

$$Nu' = -\frac{\pi}{2} \cdot \frac{R_D T_m \gamma_w}{D} \cdot \frac{1}{P'_{D_0} - P_{DL}} \cdot \frac{d(R^2)}{dt} \quad (25)$$

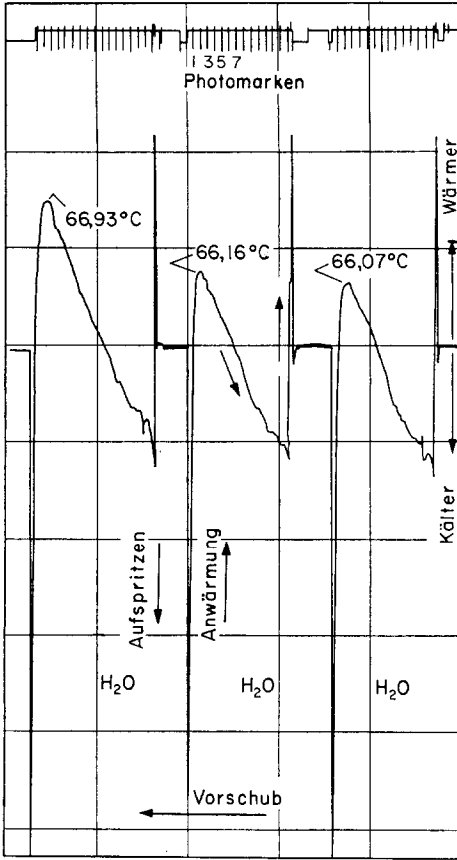


ABB. 9. Zeitlicher Verlauf der Tropfentemperatur auf einem Originalschreibstreifen für drei Verdunstungsversuche an reinen Wassertropfen bei $\vartheta_L = 405^\circ\text{C}$ und $P_{DL} = 286 \text{ kg/m}^2$. Temperatur der Vergleichsstelle $65,45^\circ\text{C}$. Schreiberausschlag $9,75 \text{ Skt}/^\circ\text{C}$.

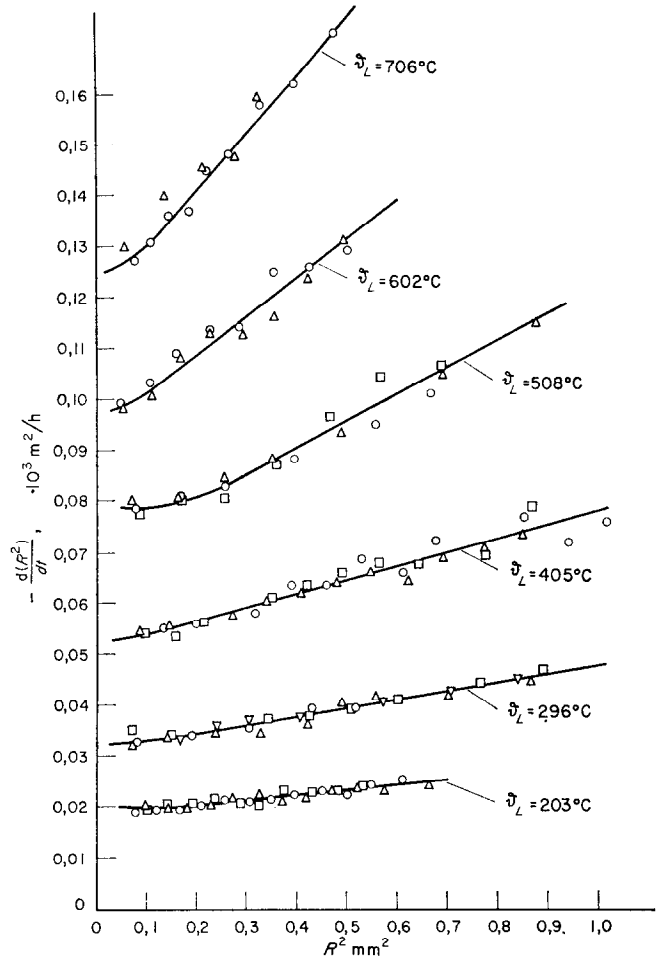


ABB. 10. Verdunstungsgeschwindigkeit reiner Wassertropfen, ausgedrückt durch die Oberflächenänderung $-d(R^2)/dt$.

$$Nu = -\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\gamma_w H_V}{\lambda} \cdot \frac{1}{(1 + a_s/a)(\vartheta_L - \vartheta_o)} \cdot \frac{d(R^2)}{dt} \quad (26)$$

$$Nu' \rho_m = Nu. \quad (27)$$

[Gl. (27) ist streng gültig für Re und Gr gegen null, näherungsweise auch für Re und Gr grösser null, da $(D/a)^{1/3} \cong 1$.]

Trägt man zunächst einmal die Differenz zwischen gemessener Temperatur der Lötperle im Tropfen ϑ_P und der für rein konvektive Wärmezufuhr gültigen Kühlgrenztemperatur ϑ_K ,

berechnet nach [3], S. 355, über der Lufttemperatur ϑ_L auf (Abb. 12), so stellt man zwischen 500°C und 600°C eine sprunghafte Zunahme dieser Differenz fest. Bei so hohen Temperaturen ist der Tropfen schon zu einem beträchtlichen Teil strahlungsdurchlässig. Ferner ist bekannt, dass die Strahlungszahl von Metallen etwa in diesem Temperaturbereich sprunghaft ansteigt (vergl. Abb. 13). Dann aber absorbiert die Lötperle die vom Tropfen durchgelassene Strahlungswärme und gibt sie durch Wärmeleitung wieder an die Tropfenoberfläche ab. Hierdurch entsteht ein Temperaturunterschied zwischen gemessener Lötperlentemperatur ϑ_P

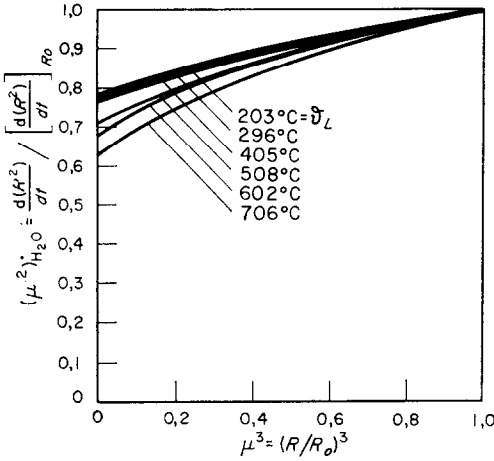


ABB. 11. Verlauf von $(\mu^2)_{H_2O}$ über μ^3 für H_2O -Tropfen bei verschiedenen Lufttemperaturen. Tropfenanfangsradius $R_0 = 0,705$ mm, $P_{DL} = 240$ kg/m².

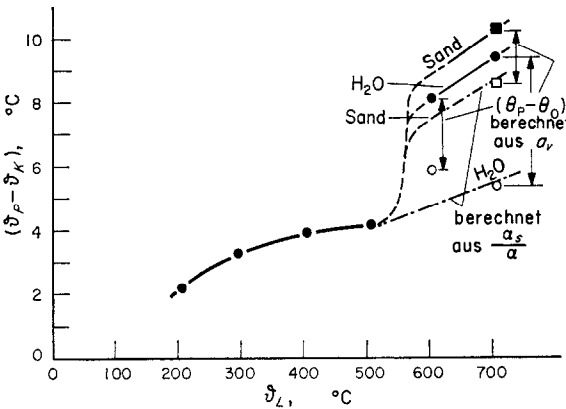


ABB. 12. Differenz zwischen gemessener Lötperlen-temperatur ϑ_P und berechneter Kühlgrenztemperatur ϑ_K . Tropfenradius $R = 0,707$ mm. ● gemessen, ○ berechnet.

und tatsächlicher Tropfenoberflächentemperatur ϑ_o . Unterhalb 500°C kann $\vartheta_P = \vartheta_o$ gesetzt werden. Die Wärmeleitung der Thermodrähte und der damit verbundene Fehler in der Temperaturmessung waren geringfügig. Die Wärme- und Stoffübergangszahlen Nu und Nu' sowie das Verhältnis a_s/a sind dann unmittelbar aus den Gleichungen (25), (26), (27) berechenbar. Setzt man noch für den strahlungsundurchlässigen Tropfen die Strahlungszahl $c \cong 4,6$ an, so kann ebenfalls aus diesen Gleichungen die darauf bezogene Strahlungsabsorption des Trop-

fens, ausgedrückt als Verhältnis

$$a_V = \frac{a_s}{a_s, \text{ undurchlässig}},$$

berechnet werden. In Abb. 14 sind Nu , a_s/a und a_V über ϑ_L aufgetragen.

Extrapoliert man zunächst a_s/a und a über 500°C hinaus, so erhält man den Verlauf von ϑ_o , wie er in Abb. 12 strichpunktiiert eingetragen ist. Damit folgen dann auch die Nu -Zahlen oberhalb 500°; vergl. Abb. 14. Schliesslich kann man noch die Übertemperatur der Lötperle ($\vartheta_P - \vartheta_o$) unter der Annahme reiner Wärmeleitung im Tropfen berechnen. Man erhält auch

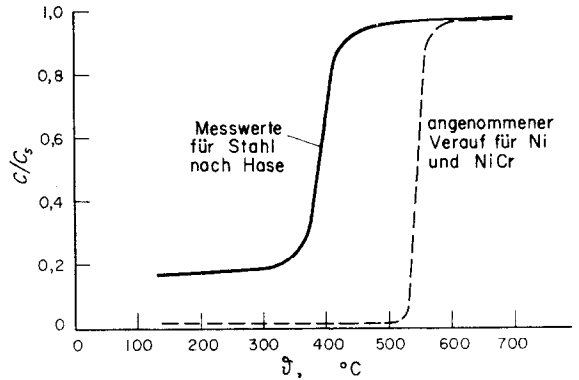


ABB. 13. Verlauf der Strahlungszahl der Lötperle.

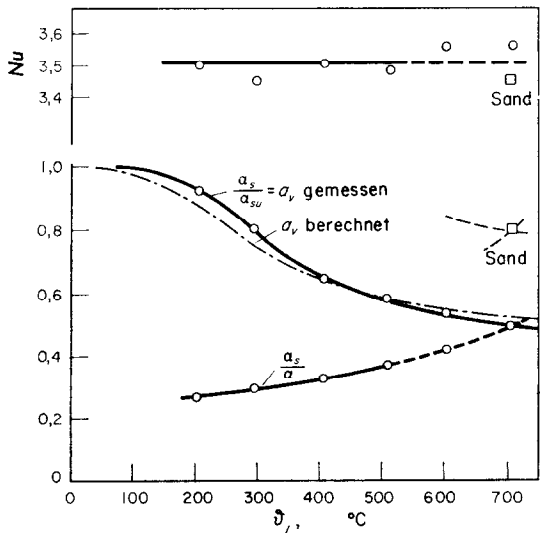


ABB. 14. Verlauf von a_s/a , a_V und Nu über der Lufttemperatur ϑ_L .

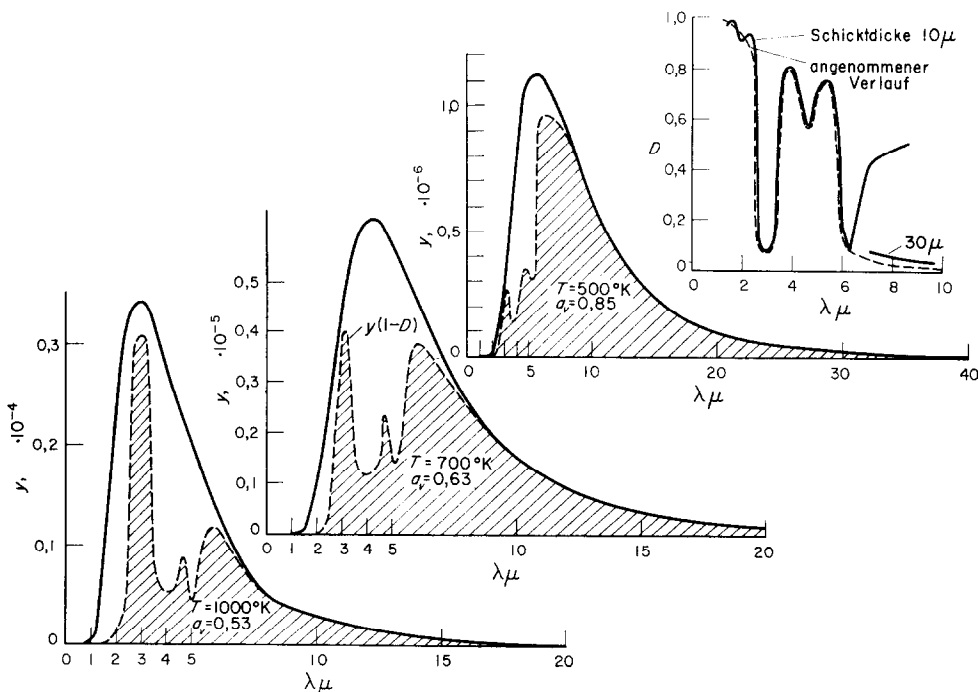


ABB. 15. Berechnung der Strahlungsabsorption a_V von H_2O -Tropfen. $y = [\lambda^5 (\exp 0,01432/\lambda T - 1)]^{-1} \mu^{-5}$.

hiermit Oberflächentemperaturen, die in der Nähe des aus dem extrapolierten Verlauf von a_s/a berechneten Verlaufs von ϑ_o liegen.

Eine Kontrolle des gemessenen Verlaufs der Strahlungsabsorption a_V kann mit Hilfe der von Brügel [1] angegebenen Strahlungsdurchlässigkeit dünner Wasserschichten vorgenommen werden. Legt man für die spektrale Verteilung der Durchlässigkeit die in Anlehnung an den Verlauf für eine 10μ dicke Schicht in Abb. 15 eingezeichnete Kurve zugrunde und betrachtet man ausserdem die Kammerwände (Schamotte) als ideale Graustrahler, dann lässt sich das integrale Absorptionsverhältnis a_V durch Planimetrieren der entsprechenden Intensitätsverteilungskurven ermitteln; vergl. Abb. 15. Der so berechnete Verlauf von a_V ist ebenfalls in Abb. 14 eingetragen und deckt sich gut mit den Messwerten. Eine Bestätigung dafür, dass der Tropfen bei höheren Temperaturen in starkem Mass strahlungsdurchlässig ist, erhält man aus Trocknungsversuchen mit dünnen Sandsuspensionen. Oberflächentemperatur und Verdunstungsgeschwindigkeit liegen hier höher als bei

reinem Wasser, die Strahlungsdurchlässigkeit erheblich niedriger. Letztere beträgt bei 706°C Lufttemperatur nur etwa 20% gegenüber 50% bei reinem Wasser; vergl. hierzu die Abb. 12 und 14. Eine Zusammenstellung der Mess- und Rechenwerte gibt die Tabelle 1.

Als Ergebnis der Verdunstungsversuche von reinen Wassertropfen kann festgehalten werden, dass bei Re -Zahlen zwischen ~ 1 und 2 die Nu -Zahlen im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen $\vartheta_L = 200^\circ\text{C}$ und $\vartheta_L = 700^\circ\text{C}$ den unveränderlichen Wert $Nu = 3,5$ haben. Hierbei ist als Stoffwertbezugstemperatur das arithmetische Mittel zwischen Luft und Tropfentemperatur zu nehmen.

Dieses Ergebnis erscheint insofern bemerkenswert, als die Nu -Zahlen aus der Beziehung

$$Nu = -\frac{\pi}{2} \cdot \frac{R_D T_m \cdot \gamma_w}{D} \cdot \frac{1}{P'_{D_o} - P_{DL}} \cdot \rho_m \frac{d(R^2)}{dt}$$

berechnet wurden und in starkem Mass von der temperaturabhängigen Diffusionszahl D beeinflusst werden. In obige Gleichung geht die

Tabelle 1. Verdunstung von Wassertropfen in Luft. Zusammenstellung der Mess- und Rechenwerte

θ_L (°C)	R (mm)	θ_K (°C)	θ_P (°C)	$\theta_{P-\theta_K}$ (°C)	θ_o (°C)	P_{D_o} (kg/m ²)	P_{DL} (kg/m ²)	$\frac{dR^2}{dt}$ (m ² /h)	$\frac{\gamma_w R_D T_m}{D_m}$ (kg/h/m ²)	Nu'	ρ_m	Nu	$\frac{H_V D_m}{\rho_m \lambda_m T_m R_D}$ (m ³ kg/deg C)	$\frac{\alpha_{gH}/\alpha}{Nu = 3,5}$ $c = 4,6$	α_V	$\frac{\theta_{P-\theta_o}}{\text{berech. aus } \alpha}$	$\frac{\theta_{P-\theta_o}}{\text{berech. aus } \alpha_{g/\alpha}}$
203	0,707	48,4	50,6	2,2	50,6	1296	238	$\cdot 10^{-4}$ 0,221	$\cdot 10^8$ 1,15	3,78	0,925	3,50	0,1830	0,28	0,925	—	—
296	0,707	55,6	58,9	3,3	58,9	1930	286	0,390	1,04	3,90	0,892	3,45	0,1875	0,30	0,80	—	—
405	0,707	61,6	65,5	3,9	65,5	2610	286	0,650	0,94	4,10	0,857	3,51	0,1940	0,33	0,65	—	—
508	0,707	66,4	70,5	4,1	70,5	3250	253	0,940	0,866	4,26	0,818	3,48	0,202	0,38	0,59	—	—
602	0,707	69,9	78,0	8,1	74,8	3900	269	1,290	0,816	4,55	0,782	3,56	0,209	0,43	0,54	2,2	3,2
706	0,707	72,9	82,3	9,4	78,4	4525	238	1,73	0,755	4,80	0,745	3,56	0,220	0,50	0,50	4,0	3,9
706	0,707	72,9	83,2	10,3	81,5	5130	238	1,97	Sandsuspension 0,753	4,78	0,717	3,44	0,229	0,80	0,80	1,6	1,7

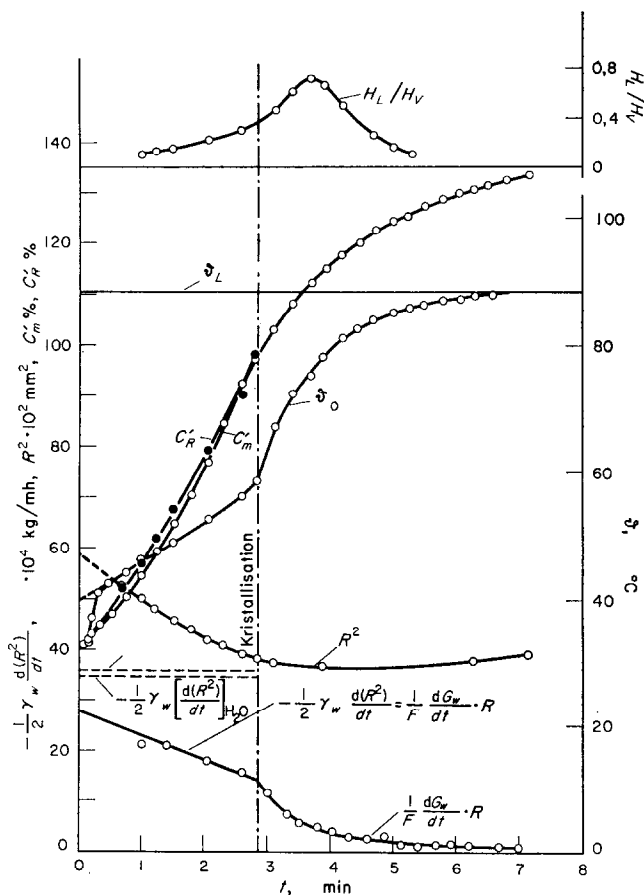


Abb. 16. Verdunstung wässriger LiCl-Lösung bei $\vartheta_L = 89^\circ\text{C}$, $P_{DL} = 0$, $c_o' = 0,40$ g LiCl/g H_2O .

Stoffwertbezugstemperatur unter Verwendung der Schirmer'schen Gleichung für D mit dem Exponenten 0,81 ein. Als mögliche Grenzfälle für die Wahl der Stoffwertbezugstemperatur kommen die Oberflächentemperatur ϑ_o und die Lufttemperatur ϑ_L in Betracht. Bei $\vartheta_L = 706^\circ\text{C}$ z.B. erhalte man im ersten Fall $Nu = 5,82$, im letzteren $Nu = 2,55$. Der letztere Wert ist physikalisch nicht sinnvoll, da er unter dem theoretischen Minimum bei reiner Wärmeleitung liegt. $Nu = 5,82$ scheidet aber ebenfalls aus, da sich mit diesem Wert bei der Sandsuspension eine negative Strahlungsdurchlässigkeit von -34% ergeben würde, was physikalisch nicht möglich ist. Gabelt man die mögliche Stoffwertbezugstemperatur mit dem minimalen Nu -Wert $Nu_{\min} = \pi$ und der minimalen Strahlungs-

durchlässigkeit $a_V = 0$ ein, so zeigt sich, dass die Grenzwerte nicht allzuweit von der arithmetischen Mitteltemperatur entfernt sind, womit die Wahl des arithmetischen Mittels gerechtfertigt sein soll. Bemerkenswert ist ferner, dass sich überhaupt aus allen Versuchen zwischen 200°C und 700°C sinnvolle und ausserdem konstante Nu -Zahlen mit einer für alle Versuche in gleicher Weise der arithmetischen Mitteltemperatur zwischen Tropfen und Luft zugeordneten Diffusionszahl ergeben; denn zunächst gilt ja die Schirmer'sche Gleichung nur für die isotherme Diffusion, während hier die Diffusion in einem Temperaturfeld mit extrem grossen Temperaturgradienten (maximal etwa $3000^\circ\text{C}/\text{mm}$) erfolgte [$d\vartheta/dr = (\vartheta_L - \vartheta_o)/R$].

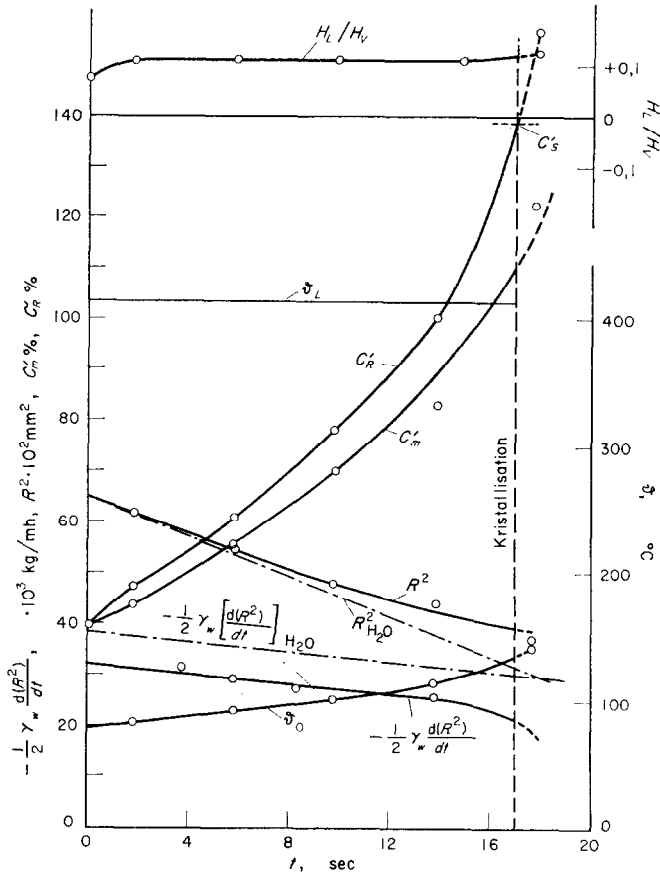


ABB. 17. Verdunstung wässriger LiCl-Lösung bei $\vartheta_L = 414^\circ\text{C}$, $P_{DL} = 240 \text{ kg/m}^2$, $c_o' = 0,40 \text{ g LiCl/g H}_2\text{O}$.

2. Salzlösungen am Beispiel von wässrigen LiCl-Lösungen

2.1. Verlauf der Oberflächenkonzentration; Vergleich mit der Theorie. Abb. 16 zeigt die Auswertung eines Verdunstungsversuchs mit einem LiCl-Lösungstropfen von $0,40 \text{ g LiCl/g H}_2\text{O}$ Anfangskonzentration bei 89°C Lufttemperatur. Am Tropfen wurden R^2 , $-d(R^2)/dt$ und ϑ_o gemessen. Aus $-d(R^2)/dt$ und ϑ_o kann, da Nu aus den Versuchen mit reinem Wasser bekannt ist, P''_{Do} aus Gl. (25) berechnet werden. Mit dem Wertepaar ϑ_o und P''_{Do} lässt sich dann in Abb. 4 die Oberflächenkonzentration c'_R ablesen. Die Mittelkonzentration c'_m folgt unmittelbar aus der Gewichtsänderung des Tropfens. Aus den Versuchen mit reinem Wasser ist ebenfalls das Verhältnis α_s/α bekannt, so dass sich aus den

Messwerten auch der Verlauf der auftretenden Wärmetönung, in Abb. 16 als H_L/H_V aufgetragen, berechnen lässt. Die so ermittelten Werte für H_L liegen in der erwarteten Grössenordnung.

Die Abb. 17 bis 19 zeigen entsprechende Versuche bei jeweils hoher und niedriger Anfangskonzentration sowie hoher und niedriger Lufttemperatur. Insgesamt wurden mehr als 200 Versuche dieser Art durchgeführt.

Den Abb. 16 bis 19 entnimmt man, dass bei hoher Anfangskonzentration das Verhältnis c'_R/c'_m auch bei hoher Lufttemperatur (also scharfer Trocknung) nicht allzusehr vom Wert 1 abweicht. Bei niedriger Anfangskonzentration ist jedoch (auch bei sehr langsamer Trocknung) das Verhältnis c'_R/c'_m , insbesondere zu Beginn,

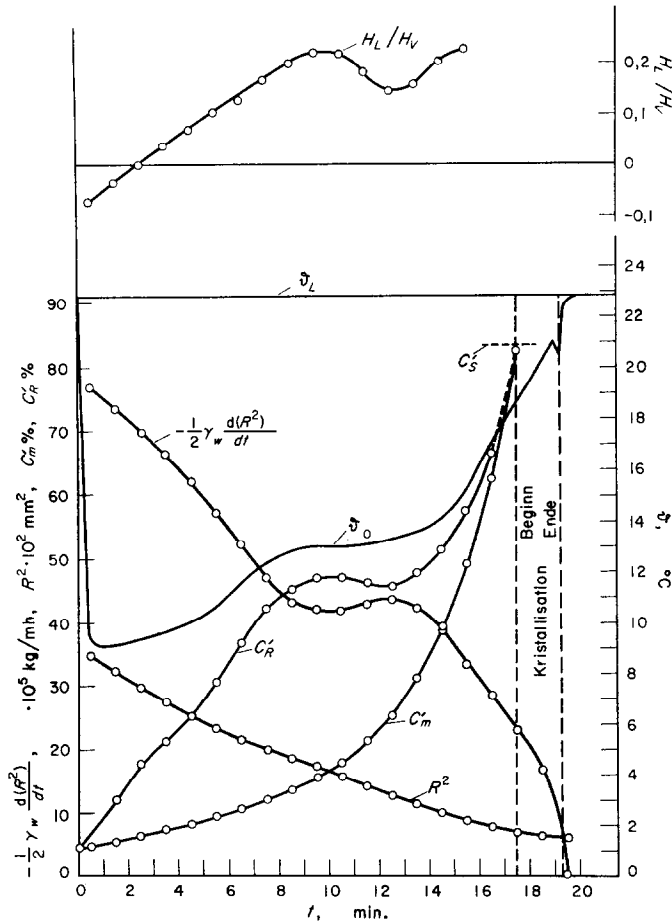


ABB. 18. Verdunstung wässriger LiCl-Lösung bei $\vartheta_L = 23^\circ\text{C}$, $P_{DL} = 0$, $c_o' = 0,05 \text{ g LiCl/g H}_2\text{O}$.

wesentlich grösser als 1. In den Abb. 20 und 21 ist der Verlauf von c'_R/c'_m über der reduzierten Zeit $D_m t/R^2$ für den Fall hoher und niedriger Anfangskonzentration dargestellt. Man sieht, dass die gemessenen Kurven zwar die mit einer als Konzentrationsunabhängig angenommenen Diffusionszahl D_m und einer mittleren Pe' -Zahl nach Gl. (16k) berechneten Asymptoten etwa erreichen, dass sie im übrigen aber eine Reihe von Eigentümlichkeiten aufweisen, die einer quantitativen Analyse schwer zugänglich sind.

Alle gemessenen Kurven haben eine etwa ähnliche Charakteristik: Das Konzentrationsverhältnis steigt zunächst an, durchläuft ein Maximum, anschliessend ein Minimum, um schliesslich gegen Ende noch einmal anzusteigen.

Dieser Verlauf kann so gedeutet werden, dass zu Anfang das Salz durch reine Diffusion transportiert wird, etwa in der Mitte des Versuchs eine konvektive Durchmischung des Tropfens einsetzt, gegen Ende aber wieder molekulare Diffusion vorherrscht. Die konvektive Durchmischung kann z.B. durch Einsinken der aufkonzentrierten und dadurch schwerer gewordenen Randzonen des Tropfens entstehen. Im übrigen muss sie den Salztransport gegenüber der rein molekularen Diffusion beschleunigen und zu hohe Diffusionszahlen vortäuschen. Letzteres ist auch tatsächlich der Fall, wie sich bei der Berechnung des Konzentrationsverhältnisses am Ende $(c'_R/c'_m)_{\text{Krist}}$ nach Gl. (16k) als Ergebnis eines rein molekularen Diffusions-

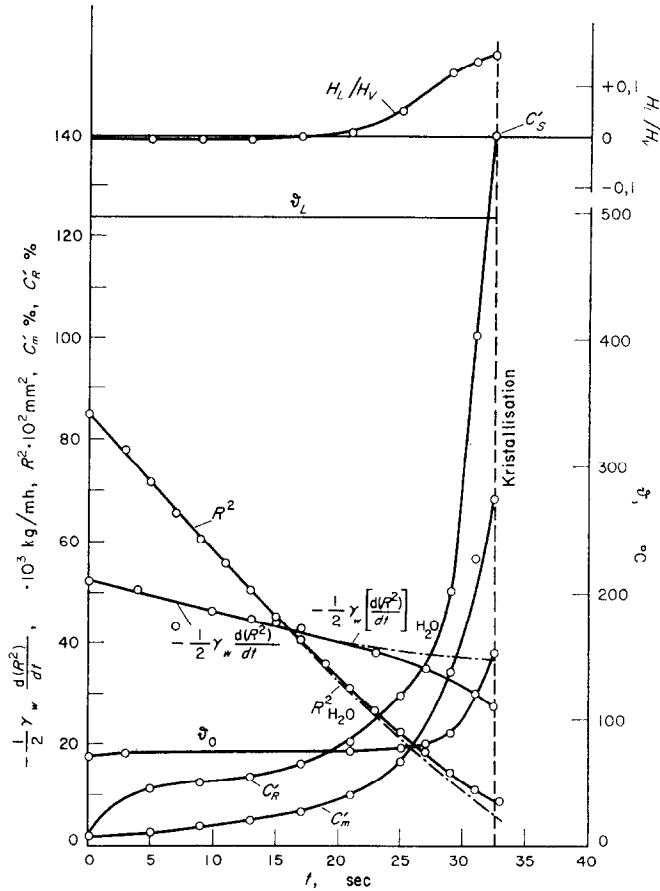


ABB. 19. Verdunstung wässriger LiCl-Lösung bei $\vartheta_L = 495^\circ\text{C}$, $P_{DL} = 240 \text{ kg/m}^2$, $c_o' = 0,020 \text{ g LiCl/g H}_2\text{O}$.

vorgangs zeigte. Die Diffusionszahlen mussten hierbei mit $0,37 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$ bzw. $0,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$ um 20% bzw. 70% höher angesetzt werden, als nach den Literaturwerten zu erwarten war; vergl. Abb. 20 und 21.

Während bei den 40%igen Lösungen der Anstieg der Oberflächenkonzentration c_R am Anfang etwa dem mit $D_o = 0,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$ berechneten Verlauf folgt, steigt die Oberflächenkonzentration bei den 2,15%igen Lösungen zu Beginn wesentlich steiler, fast sprunghaft an; vergl. Abb. 23.† Daraus ist zu

† Anm.: Zur experimentellen Ermittlung dieses steilen Anstiegs der Oberflächenkonzentration muss noch folgendes bemerkt werden: Gewöhnlich wurde der Messbereich des Temperaturschreibers für die Tropfentemperatur so eingestellt, dass mit ihm jeweils der

vermuten, dass die Diffusion des Salzes zu Beginn behindert ist. Es scheint so, als ob sich in der Tropfenoberfläche zunächst eine Grenz-

gesamte Bereich zwischen Tropfenanfangstemperatur und Lufttemperatur durchfahren werden konnte. Dabei war naturgemäss der Anlauf, bei dem sich die Tropfentemperatur nur um wenige Grad änderte, nicht mehr zu verfolgen. Es wurde daher separat ausschliesslich der Anlauf mit einem Messbereich des Schreibers von 10°C (1 Teilstrich = $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$) gemessen, indem abwechselnd ein Wassertropfen und ein Lösungstropfen verdunstet wurde. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur des Lösungstropfens von Anfang an höher liegt als die des Wassertropfens; vergl. Abb. 22. Geht man mit dieser Temperaturdifferenz in das Dampfdruckdiagramm, so ist deutlich zu sehen, dass die Oberflächenkonzentration schon zu Beginn des Versuchs auf ein Mehrfaches der Anfangskonzentration angestiegen sein musste.

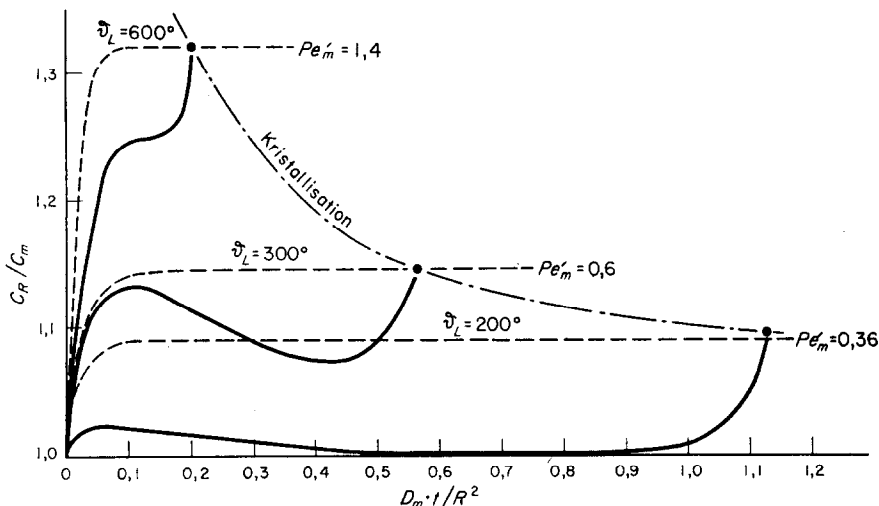


ABB. 20. Verlauf des Konzentrationsverhältnisses c_R/c_m bei einer Anfangskonzentration von $c_o' = 0,40$ g LiCl/g H_2O über $D_m \cdot t/R^2$. Angenommene Diffusionszahl bei $+9^\circ C$: $D_o = 0,53 \cdot 10^{-5}$ m²/h, Literaturwert [8]: $D_o = 0,31 \cdot 10^{-5}$ m²/h für $c' \rightarrow 0$. Umrechnung auf die jeweilige mittlere Tropfentemperatur nach der Beziehung $D_m = D_o \eta_o / \eta \cdot T/T_o$.

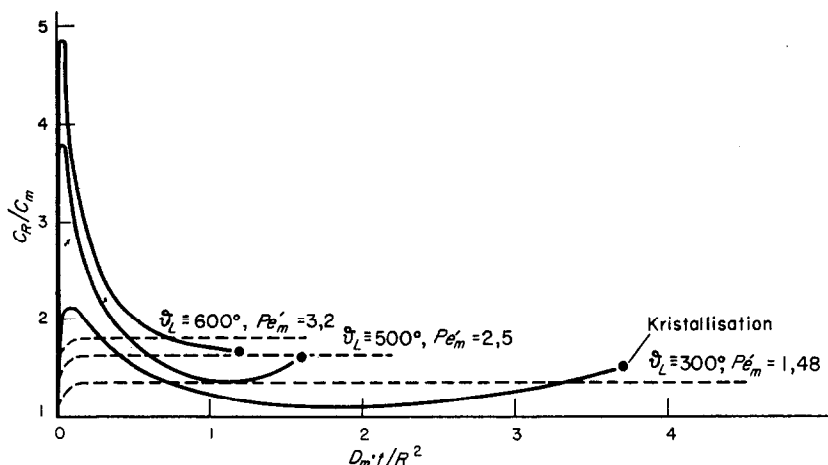


ABB. 21. Wie Abb. 20, jedoch $c_o' = 0,020$ g LiCl/g H_2O . Angenommene Diffusionszahl bei $+9^\circ C$: $D_o = 0,37 \cdot 10^{-5}$ m²/h.

schicht von bestimmter Konzentration ausbildet, ehe die Diffusion ins Tropfeninnere einsetzt.

In Abb. 23 ist der gemessene Verlauf des Konzentrationsverhältnisses c_R/c_m für verschiedene Anfangskonzentrationen c_o' bei $22^\circ C$ Lufttemperatur über der reduzierten Zeit t/R_o dargestellt. Das Maximum von c_R/c_m wird mit steigender Anfangskonzentration kleiner und etwa ab $c_o' = 20\%$ ist dann der Kurvenverlauf so, wie man ihn für unbehinderte Diffusion erwartet. Man kann daraus schliessen, dass die

Konzentration der fraglichen Grenzschicht in der Grössenordnung von 20% liegen dürfte.

2.2. Massenänderung von Tropfen aus wässrigen LiCl-Lösungen verschiedener Anfangskonzentration als Funktion der mittleren Salzkonzentration; Vergleich mit der Theorie

Als Mass für die Massenänderung wird wieder $-d(R^2)/dt = (\mu^2)^*$, bezogen auf einen einheitlichen Anfangsradius von $R_o = 0,707$ mm, gewählt. Um den beträchtlichen Strahlungsein-

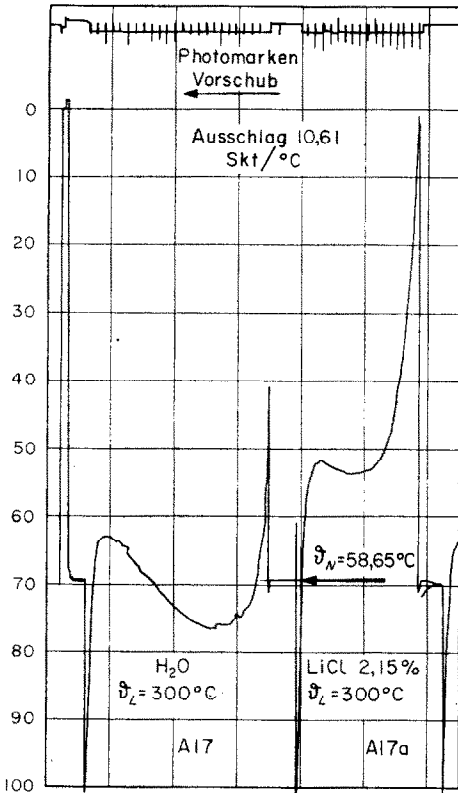


Abb. 22. Zeitlicher Temperaturverlauf bei einem H_2O - und einem LiCl -Lösungstropfen niedriger Anfangskonzentration $c'_0 = 0,02 \text{ g LiCl/g H}_2\text{O}$. $\vartheta_L = 300^\circ\text{C}$. Temperatur der Vergleichsstelle $58,65^\circ\text{C}$. Schreiberausschlag $10,61 \text{ Skt}/^\circ\text{C}$.

fluss zu eliminieren, wurde $(\mu^2)^*$ auf den nämlichen Wert reiner Wassertropfen, wie er Abb. 11 entnommen werden kann, bezogen. In Abb. 24 sind die aus den Experimenten gewonnenen Verlaufskurven von $(\mu^2)^*/(\mu^2)^*_{\text{H}_2\text{O}}$ über dem Konzentrationsverhältnis c'_0/c'_m aufgetragen. Ein Vergleich dieser gemessenen Kurven mit den unter der Voraussetzung rein konvektiver Wärmezufuhr berechneten und in Abb. 7 dargestellten Kurven zeigt, dass die Übereinstimmung recht gut ist. Man kann demnach den Verlauf von $(\mu^2)^*$ für Salzlösungen allein mit Hilfe bekannter physikalischer Daten, nämlich $P''_D(\vartheta, c')$, H_L und D_m für den Fall rein konvektiver Wärmezufuhr mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit auf relativ einfache Weise vorausberechnen. Eine gewisse Unsicherheit besteht lediglich

hinsichtlich der Diffusionszahl D_m . Sie liegt beim ruhenden Tropfen etwas über den bekannten Werten, vermutlich infolge einer zusätzlichen konvektiven Durchmischung im Tropfen.

Für den Grenzfall vollkommener Durchmischung, wie er z.B. beim fallenden Tropfen, bei dem an der Oberfläche unter Umständen starke Reibungskräfte angreifen, denkbar wäre, ist $D_m = \infty$, d.h. $c_R = c_m$ zu setzen. Hierfür würde man Maximalwerte von $(\mu^2)^*$ erhalten, da stets $P''_{D_0}(\vartheta_0, c_m) > P''_{D_0}(\vartheta_0, c_R)$ ist. Bei den durchgeführten Versuchen mit $c'_0 = 0,4 \text{ g LiCl/g H}_2\text{O}$ Anfangskonzentration lagen die mit $c_R = c_m$ berechneten Maximalwerte von $(\mu^2)^*$ höchstens 10% über den gemessenen Werten. De-Einfluss von D_m ist hier also nicht von allzu grosser Bedeutung.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Temperatur- und Massenänderung verdunstender Tropfen können mit Hilfe der bekannten Gesetzmässigkeiten des Wärme- und Stoffaustausches an feuchten Oberflächen berechnet werden, solange die Verdunstung ausschliesslich an der Tropfenoberfläche stattfindet† und der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche bekannt ist.

Bei den in Teil I mitgeteilten Berechnungen wurde unterschieden zwischen der Verdunstung eines Tropfens im thermischen Beharrungszustand und während des thermischen Anlaufs. Im ersteren Fall hat der unter konstanten Bedingungen verdunstende Tropfen während des gesamten Verdunstungsvorgangs eine ebenfalls konstante Gleichgewichtstemperatur; im letzteren ist die Anfangstemperatur des Tropfens willkürlich vorgegeben.

Der thermische Beharrungszustand ist nur unter folgenden Bedingungen möglich:

1. Der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche hängt nur von der Tropfentemperatur, nicht vom Feststoffgehalt ab
2. Alleiniger Wärmeträger ist das Gas (keine Strahlung)
3. $D/a = 1$.

† Anm.: Bei feststoffhaltigen Tropfen verdunstet die Flüssigkeit gegen Ende aus dem Tropfen- bzw. Korninnern. Über eingehende Untersuchungen hierüber ist in [5] berichtet.

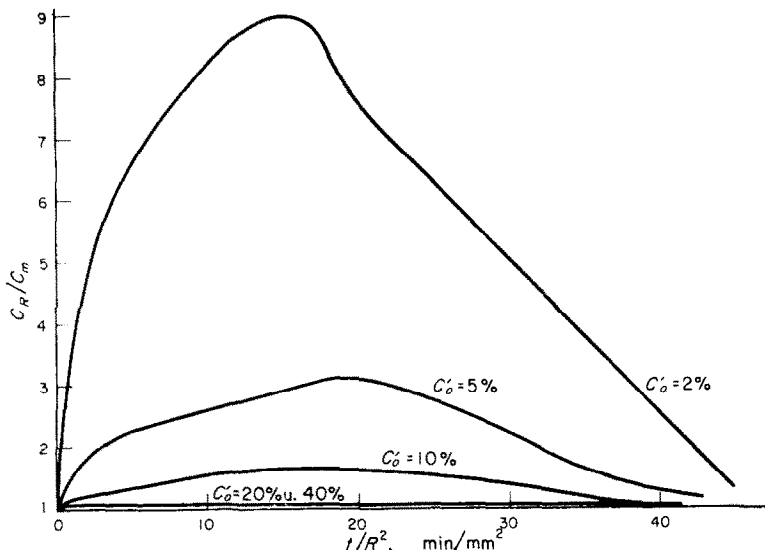


ABB. 23. Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsverhältnisses c_R/c_m bei verschiedenen Anfangskonzentrationen c_o' . $\vartheta_L = +22^\circ\text{C}$, $P_{DL} = 0$.

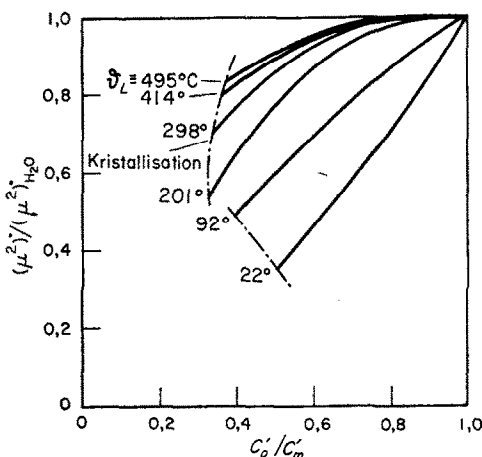


ABB. 24. Gemessener, auf $(\mu^2)_{\text{H}_2\text{O}}$ bezogener Verlauf von (μ^2) für LiCl-Lösung; $c_o' = 0,40$ g LiCl/g H_2O . $R_o \approx 0,7$ mm; $P_{DL} = 240$ kg/m²; für $\vartheta_L = 92^\circ\text{C}$ und 22°C jedoch $P_{DL} = 0$.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so nimmt für $Re \ll \pi^2$ die Tropfenoberfläche linear mit der Zeit ab: $-d(R^2)/dt = \text{const}$. Die lineare Oberflächenabnahme errechnet sich unter der nachweisbar zulässigen Voraussetzung quasistationären Verhaltens des Temperatur- und Dampfdruckfeldes in der umgebenden Gasatmosphäre.

Sind die Bedingungen nicht erfüllt, so sind

die Tropfentemperatur und $-d(R^2)/dt$ mit der Zeit veränderlich. Die Veränderungen verlaufen jedoch relativ langsam, so dass auch hier quasistationär gerechnet werden darf.

Die Differentialgleichung, die den thermischen Anlaufvorgang beschreibt [Gl. (12)], kann integriert werden, wenn man unterstellt, dass sich der Tropfenradius während dieses Vorgangs nur geringfügig ändert. Diese Unterstellung erweist sich nachträglich als zulässig, da die thermische Anlaufzeit selbst unter extremen Verhältnissen nur wenige Prozent der gesamten Verdunstungszeit beträgt. Hieraus folgt auch, dass die gesamte Verdunstungszeit nur unwesentlich von der Tropfenanfangstemperatur beeinflusst wird. Für die Integration, die im allgemeinen Fall nur numerisch oder graphisch ausführbar ist, wurden einfache Näherungslösungen angegeben, die sich dem genaueren Verlauf gut anschliessen.

Bei der Verdunstung von Salzlösungen spielt die von der Salzkonzentration abhängige Dampfdruckerniedrigung an der Tropfenoberfläche eine Rolle. Die hierfür massgebliche Oberflächenkonzentration c_R hat ihren niedrigsten Wert bei vollkommener Durchmischung des Tropfens ($c_R = c_m$) und ihren höchsten bei rein molekularem Salztransport ($c_R > c_m$). Der

unterste Grenzwert ist leicht berechenbar. Die für den oberen Grenzwert massgebliche Differentialgleichung ist unter den gegebenen Randbedingungen nur näherungsweise lösbar. Es werden zwei Näherungslösungen angegeben; eine konvergiert gut für lange Zeiten, die andere für kurze. Das Verhältnis von Oberflächen- zu Mittelkonzentration c_R/c_m strebt für hinreichend grosse Zeiten gegen einen asymptotischen Grenzwert, der nur von der Wasserentzugsgeschwindigkeit und der Diffusionszahl des Salzes abhängt.

Die Tropfengleichgewichtstemperaturen lassen sich berechnen, wenn die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Temperatur und Konzentration sowie die Verdünnungswärme bekannt sind. Eine solche Berechnung ist am Beispiel wässriger LiCl-Lösungen durchgeführt. Sind die Gleichgewichtstemperaturen des Tropfens und das Verhältnis c_R/c_m bekannt, so kann der Verlauf der Verdunstungsgeschwindigkeit über der mittleren Salzkonzentration berechnet werden. Diese Berechnungen sind ebenfalls für wässrige LiCl-Lösungen durchgeführt.

Im experimentellen Teil der Untersuchungen wurden zunächst aus Verdunstungsversuchen mit reinen Wassertropfen die Wärme- und Stoffübergangszahlen ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Werte Nu und Nu' , ρ_m bei $Re^* \cong 1$ bis 3 im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 200°C bis 700°C den unveränderlichen Wert von 3,5 haben. Dieser Wert liegt knapp über dem für rein molekularen Transport gültigen Minimalwert π . Wichtig ist dabei, dass als Stoffwertbezugstemperatur das arithmetische Mittel aus Luft- und Tropfentemperatur eingesetzt wird. Es lässt sich zeigen, dass man aus den experimentellen Ergebnissen nur mit einer solchen Mitteltemperatur zu physikalisch sinnvollen Zusammenhängen kommt.

Es wurde ferner nachgewiesen, dass bei hohen Lufttemperaturen Wassertropfen bereits in starkem Mass strahlungsdurchlässig sind.

Bei den Versuchen treten unmittelbar am Tropfen Temperaturgradienten bis zu 3000 °C/mm auf. Hier erhebt sich die Frage, ob Thermodiffusion bei der Verdunstung eine

Rolle spielt. Im einzelnen wurde hierauf nicht eingegangen.

Die Verdunstungsversuche an wässrigen LiCl-Lösungen bestätigen sehr gut die theoretischen Berechnungen über den Verlauf der Verdunstungsgeschwindigkeit als Funktion der mittleren Salzkonzentration im Tropfen. Dagegen weist der Verlauf des Konzentrationsverhältnisses c_R/c_m , der indirekt gemessen werden konnte, einige Besonderheiten auf, die mit Hilfe der Diffusionsgesetze für den Salztransport allein nicht erklärt werden können. So ist z.B. bei schwach konzentrierten Lösungen zu Beginn eine deutliche Behinderung der Salzdifusion in der Tropfenoberfläche festzustellen. Bei höher konzentrierten Lösungen verschwindet diese Erscheinung. Man könnte daraus schliessen, dass sich in der Tropfenoberfläche zunächst eine höher konzentrierte Grenzschicht ausbildet, ehe die Diffusion ins Tropfeninnere einsetzt. Die Konzentration dieser fraglichen Grenzschicht dürfte etwa bei 20% liegen. Eine abschliessende Klärung dieser Frage steht noch aus. Im übrigen hat jedoch diese Diffusionsbehinderung keinen allzu grossen Einfluss auf den Verlauf der Verdunstungsgeschwindigkeit bis zur Kristallisation, auf den es bei technischen Rechnungen im wesentlichen ankommt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. W. BRÜGEL, *Physik und Technik der Ultrarotstrahlung*. Hannover (1951).
2. D. H. CHARLESWORTH und W. R. MARSHALL, JR., Evaporation from droplets containing dissolved solids, *A.I.Ch.E. J.* 6, 1 (1960).
3. O. KRISCHER, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*, Bd. I, 2. Aufl. Springer, Berlin (1963).
4. E. W. RANZ und W. R. MARSHALL, JR., Evaporation from drops, *Chem. Engng. Progr.* 48, 3 (1952).
5. E. U. SCHLÜNDER, Über die Trocknung ruhender Einzeltropfen und fallender Sprühnebel. Diss. TH Darmstadt (1962).
6. E. U. SCHLÜNDER, Einfaches Verfahren zur Messung von Dampfdrucken über wässrigen Salzlösungen, *Chem.-Ing.-Technik* 7, 482 (1963).
7. F. JOHNSON und C. MOLSTAD, Thermodynamic properties of aqueous lithium chloride solutions, *J. Phys. Chem.* 55, 257 (1951).
8. J. D'ANS und E. LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, Berlin (1943).

Abstract—This is a theoretical and experimental investigation on evaporation from droplets of pure liquids and salt solutions under steady and unsteady state conditions. Calculations can be simplified

by application of proper approximations. Experiments and theoretical calculations show good agreement. The observed salt diffusion rate in the droplet, however, differs from theory. An explanation for this may be the formation of a boundary layer with higher salt concentration in the surface of the droplet.

Résumé—Cet article concerne une recherche théorique et expérimentale sur l'évaporation de gouttelettes de liquides purs et de solutions, dans des conditions d'état d'équilibre stable et instable. Des approximations choisies permettent de simplifier les calculs. Calculs expérimentaux et théoriques sont en bon accord. Toutefois, le taux de diffusion du sel dans la gouttelette que l'on mesure est différent de celui que donne la théorie. Ceci peut s'expliquer par la formation d'une couche limite à la surface de la gouttelette où la concentration est plus élevée.

Аннотация—Работа представляет собой теоретическое и экспериментальное исследование испарения капель чистых жидкостей и растворов соли при стационарных и нестационарных условиях. Расчёты можно упростить, применяя соответствующие аппроксимации. Показано хорошее совпадение экспериментальных данных с теоретическими. Однако, наблюдаемая скорость диффузии соли в капле отличается от теоретической, что можно объяснить образованием пограничного слоя с большей концентрацией соли на поверхности капли.