

STOFOVERDRACHT
DOOR
BEWEEGLIJKE GRENSVLAKKEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOGE-
SCHOOL TE DELFT OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
IR H. J. DE WIJS,
HOOGLERAAR IN DE AFDELING DER MIJNBOUWKUNDE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 21 NOVEMBER 1962 DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

WIERO JAN BEEK
NATUURKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE 'S GRAVENHAGE

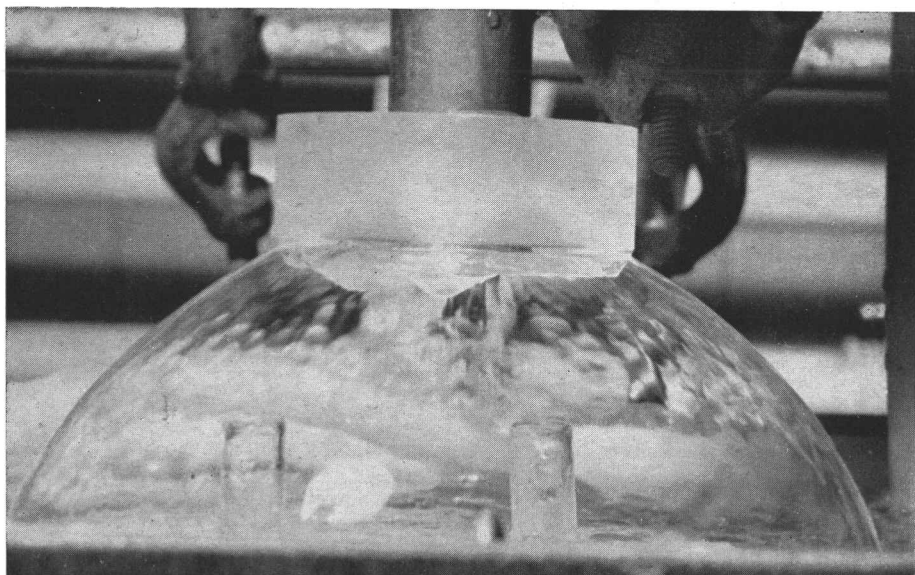


NIJGH EN VAN DITMAR
ROTTERDAM / 'S GRAVENHAGE

**DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF. IR. H. KRAMERS**

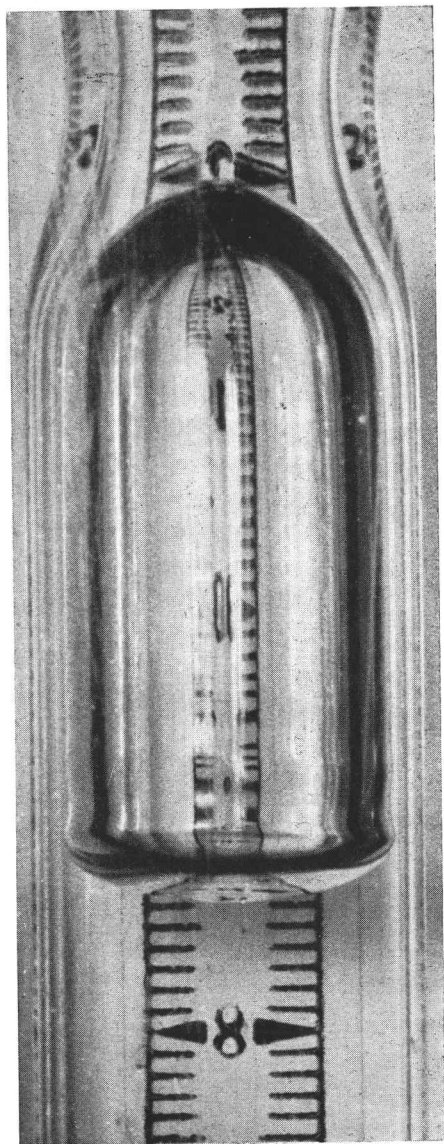
foto's

0 1 2 3 4 5,06 cm

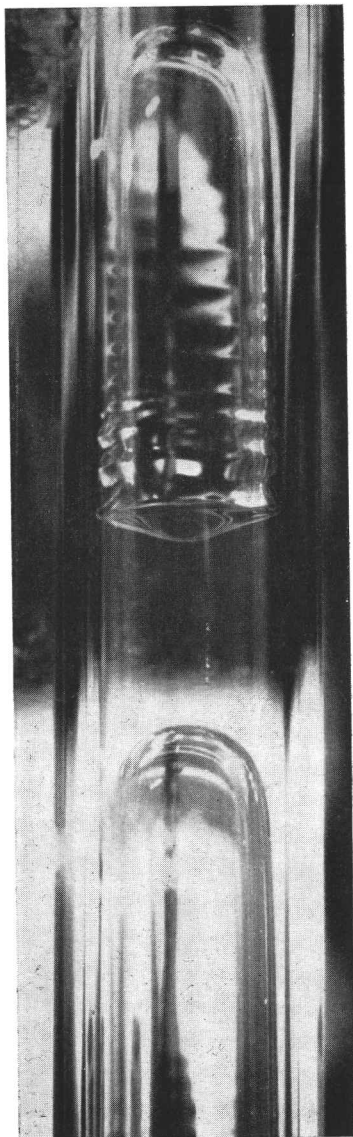


1. Het parapluievormig watervlies

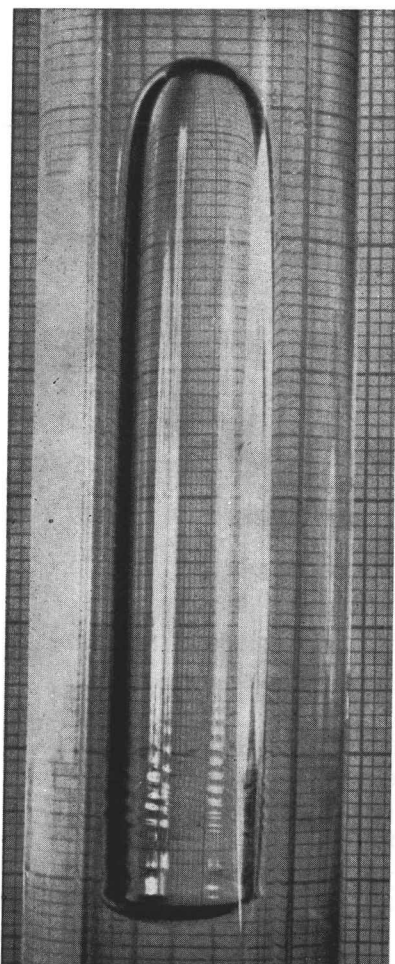
0 0,48 1 cm



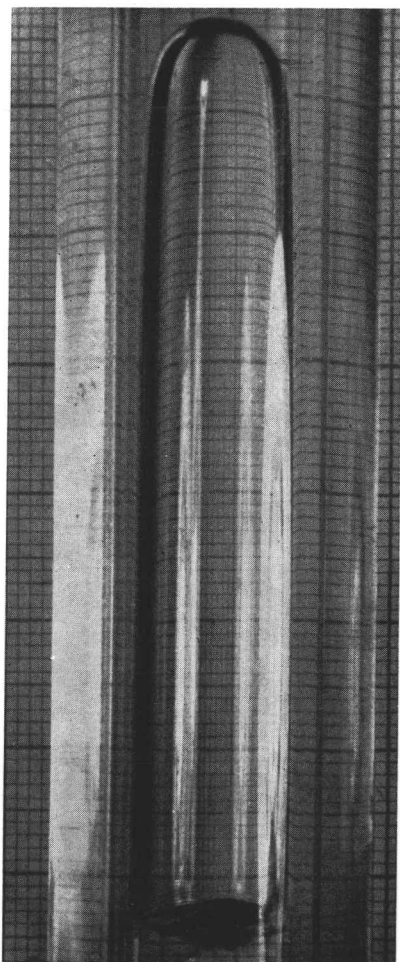
2. De bel, die door een neerwaartse vloeistofstroom voor een insnoering in een buis wordt vastgehouden.



3. De bel in de gaslift.



4a. De bel in een gesloten buis ($a = 10,0$ mm), gevuld met water.



4b. De bel in een gesloten buis ($a = 10,0$ mm), gevuld met methylalcohol.

Je me trouvai l'autre jour dans une compagnie où je vis un homme bien content de lui. Dans un quart d'heure, il décida trois questions de morale, quatre problèmes historiques, et cinq points de physique. Je n'ai jamais vu un décisionnaire si universel; son esprit ne fut jamais suspendu par le moindre doute. Mon parti fut bientôt pris; je me tus, je le laissai parler, et il décide encore.

Rica à Usbek, le 8 de la lune de Zilcadé, 1715
Montesquieu, Lettres Persanes.

INHOUDSOPGAVE

Inhoudsopgave	VII
Summary	IX
Lijst van de meest gebruikte symbolen	XIV
Inleiding en probleemstelling	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Specifieke problemen bij het voorspellen van plaatselijke stofoverdrachtssnelheden	2
1.3 Probleemstelling	3
1.4 Opzet van het proefschrift	4
1.5 Beperkingen van het onderzoek	5
2. Basisgegevens	6
2.1 Beschrijving van de stofoverdracht	6
2.2 Stofoverdracht in het geval van een laminaire stroming langs een bewegend grensvlak	7
i Stofoverdracht tussen een bewegend grensvlak en een half-oneindige Couette-stroming	8
ii Stofoverdracht tussen een vlak, bewegend grensvlak en een grenslaagstroming	9
2.3 Stofoverdracht van een wand naar een laminaire stroming met een transversale snelheidscomponent	14
Stofoverdracht tussen een beweeglijk grensvlak en een stroming met een transversale snelheidscomponent	17
3.1 Mechanistische theorie	17
i De leeftijdsverdeling van de grensvlakelementen	18
ii De stofstroom door het grensvlak	19
iii Discussie	21
3.2 Exacte theorie	21
i Het verband tussen $(\partial v / \partial y)_{y=0}$ en $A(\tau)$	22
ii Een oplossing van de stofbalans	24
iii Vergelijking van de gegeven theorieën	28
3.3 Voorbeeld: Stofoverdracht tussen het grensvlak van een druppel en een stroming om de druppel	29
4. Fysische absorptie in niet ideale vloeistof stralen	34
4.1 De hydrodynamica van de straal	35
i De contour van een niet ideale straal	35
ii De grensvlaksnelheid	38
4.2 Fysische absorptie in niet ideale stralen	39
i De invloed van de zwaartekrachtsversnelling op de absorptiesnelheid ($1_a = 0$)	39

ii De invloed van de grenslaag op de absorptiesnelheid ($g = 0$)	40
iii De invloed van grensvlakgolven op de absorptiesnelheid ($1_a = 0, g = 0$)	42
iv Samenvatting voor fysische absorptie in stralen	43
4.3 Bewerking van literatuurgegevens over fysische absorptie in laminaire stralen	43
5. Experimentele toetsing van de theorie over stofoverdracht naar zich strekkende grensvlakken	49
5.1 Fysische gasabsorptie in een zich over een kegel, een diabol of een halve bol uitbreidende vloeistoffilm	49
i Apparatuur en techniek van de absorptiemetingen	49
ii Theorie voor de absorptie in dunne vloeistoflagen, die over een kegel, een diabol of een halve bol stromen	50
iii Resultaten, correcties en discussie	53
5.2 Fysische gasabsorptie in een parapluievormig water-vlies	57
i Apparatuur en meettechniek	57
ii Theorie	58
iii Meetresultaten	60
5.3 Fysische absorptie uiteen bel, die door een neerwaartse vloeistofstroom voor een insnoering in een buis wordt vastgehouden	61
i Apparatuur en meettechniek	61
ii Theoretische voorspelling van de absorptiesnelheid	62
iii Experimentele resultaten	64
5.4 Gasabsorptie in een nauwe gaslift	67
i Experimentele procedure	67
ii Theorie	68
iii Experimentele resultaten	69
5.5 Fysische absorptie uit een bel, die in een gesloten, nauwe buis heen en weer wordt bewogen	74
i Experimentele procedure	74
ii Stijgsnelheid van bellen in nauwe buizen	75
iii Theorie over de absorptie uit de bel	76
iv Experimentele resultaten	78
Appendices	80
Appendix 1	80
Appendix 2	82
Literatuuropgave	85
Figuren (afzonderlijk)	

SUMMARY

The subject of this thesis is mass transfer through a mobile interface.

A large part of chemical engineering practice is concerned with the transfer of matter across the mobile interface between two fluid phases. In absorption, distillation and extraction processes in particular one of the phases is brought into contact with the other phase which may be in the form of bubbles or drops, thin liquid layers or jets; in many instances, near the interface the flow is laminar.

The research studies in this field can be divided into three classes:

1. Experiments on mass transfer through a mobile interface under well-defined hydrodynamic conditions. Among these are the techniques for measuring the rate of gas absorption by laminar liquid jets. These techniques have been developed to such an extent that physical and chemical quantities can be derived from measured absorption rates with a high degree of accuracy. This is particularly true when the non-ideal flow behaviour (nozzle drag and contraction due to gravity) is taken into account.
2. Determinations of the extent and the distribution of the interfacial area in contacting equipment on industrial scale or in pilot plants.
3. Studies on the influence of the local hydrodynamics on the mass transfer rate.

The present study belongs to class 3.

A theory on mass transfer across a mobile interface has to take full account of the flow pattern in the neighbourhood of the interface. The mass transfer rate is mainly determined by the following hydrodynamic magnitudes:

- i the velocity of the interface,
- ii the transverse velocity near the interface, and
- iii the normal gradient of the velocity along the interface.

The velocity of the interface itself, which is of main importance with regard to the transfer of matter, is properly dealt with in most theoretical considerations on the transfer rate through steady surfaces. The influence of the transverse velocity and of the normal gradient of the longitudinal velocity has not yet been treated in a more general way. In the present thesis it is attempted to do so for those cases of mass transfer where the transverse velocity is caused by a change in interfacial area. When the fluid at the interface is accelerated or when the width of the interface increases in the direction of flow, the elements of the interface are stretched. This is the case e. g. with the flow around the upper part of a bubble or drop. Due to this stretching of the interface fresh fluid elements are sup-

plied from the bulk to the interface and the corresponding transverse flow affects the mass transfer rate.

Strictly speaking, the influence on the transfer rate of the different aspects of the velocity distribution can not be treated separately. However, a separation appears to be practical when the normal gradient of the longitudinal velocity at the interface is sufficiently small. In chapter 2 two cases of mass transfer with a moving interface are reviewed, viz. Couette flow with an established velocity gradient, and boundary layer flow. From the results (which were already published elsewhere [20]) it can be concluded under what conditions the normal gradient of the longitudinal velocity is relatively unimportant for mass transfer.

Chapter 3 deals with the theory of mass transfer between a mobile interface and a flow having a transverse velocity component, under the assumption that the normal gradient of the longitudinal velocity is zero at the interface. An approximate, but general solution of the mass transfer rate proves to be possible for high values of the Sc-number; it is valid irrespective of the shape of the interface (eq. 3.32). For the application of this theory only the shape and the velocity of the interface have to be known.

This theory is compared with a so-called "mechanistic" theory, which is an extension of the "penetration"-theory. * The formulation of this mechanistic theory is different when parts of originally created interface disappear (eq. 3.10) and when parts of the interface are formed during the transfer process (eq. 3.9). In the former situation the transfer rate is underestimated; in the latter situation it is overestimated since here every newly formed part of the surface is considered to be entirely fresh. For the application of this theory the shape of the interface and the age history of the interfacial elements have to be known. Accordingly, this theory has the disadvantage, that it cannot be used for flow with a stagnation point; with this kind of flow it is not possible to attribute an age to the interfacial elements. A mechanistic theory can also be developed when the interface is not stationary (e. g. with an expanding or a contracting bubble); see [17].

Chapter 3 concludes with some examples of mass transfer between the surface of a spherical drop or bubble and a potential or creeping flow around it. The predicted mass transfer rates are equal to those, which were already known for each specific case. With the developed general theory it is possible to systematize these results.

* This is the well known solution for the mass transfer rate in the case of non stationary diffusion in a stagnant, semi-infinite medium as a consequence of a stepwise change in the concentration at the boundary.

Chapter 4 is entirely devoted to the physical absorption of a gas by a non-ideal liquid jet. The nozzle drag and the contraction of the jet due to gravity are taken into account in order to provide corrections to be applied when physical properties are calculated from measured absorption rates. The effect of the nozzle drag is predominant. The ratio between the absorption rate in the non-ideal jet and that in the comparable ideal jet is given in the figures 4.5 and 4.6 as a function of the jet length. The effect of the contraction of the jet is negligible because of the following counteracting effects: due to the acceleration of the jet the age of the surface elements is diminished, which would enhance the absorption rate; on the other hand, due to the contraction the interfacial area is diminished, from which a decrease in the absorption rate would result.

The data on gas absorption in jets, as reported by several authors are compared with the presented theory in section 4.3. Figure 4.10 shows a good agreement between the experimental data and the theory.

In chapter 5 we report on 5 experimental studies, in which the influence of the transverse velocity on the mass transfer rate is illustrated. The first experiment (section 5.1) deals with the physical absorption of a carbon dioxide by a thin water layer, which flows on a concave object. The objects used are cones having different top angles, a "diabolo" and half a sphere. As a consequence of the increase in circumference of these objects in the direction of flow, the surface elements of the liquid are stretched. A complication in these experiments is a considerable end-effect, which is treated theoretically in appendix 2. The experimental absorption rates show the best agreement with the theoretical absorption rates according to eq. (3.32), when in this theory the end-effect is taken into account.

The second experiment is concerned with the absorption of CO_2 -gas by the inside of an umbrella-like sheet of water (section 5.2). This sheet originates from an annular slit. The shape of the sheet is known from photographs. The measured absorption rates are somewhat greater than the rates predicted by eq. (3.32). This discrepancy can be explained by the difficulty to perform an ideal experiment in this set-up (e. g. waves on the interface and desorption from the outside surface of the bubble).

Section 5.3, 5.4 and 5.5 are concerned with gas absorption by a liquid from bubbles in narrow tubes. In all these experiments precautions were taken in order that the bubbles had a constant size during absorption. The shape of the bubbles is obtained from photographs. In the first experiments of this group (section 5.3) CO_2 -gas is absorbed from a long bubble which is trapped before a contraction in a tube, through which water flows downwards. Gas is added to the bubble at a rate equal to the absorption rate. Due to the great length of the bubble and to the relatively low liquid flow

rate steady viscous flow is established along nearly the whole length of the bubble. At the top of the bubble, the shape of which is nearly identical to a segment of a sphere, a potential flow exists. An end-effect, similar to that reported in section 5.1, is investigated. A theory according to eq. (3.32), which takes both the viscous flow region and the potential flow region into account and in which the end-effect is corrected for, fairly well predicts the measured absorption rate.

Gas absorption from short bubbles in a gaslift is treated in section 5.4. Here, the gas phase is a mixture of a poorly (N_2) and a slightly (CO_2) soluble gas; the liquid is water. The relative depletion of CO_2 after passage through the lift is measured. From this experiment the product, $\overline{k_V O}$, of the mean mass transfer coefficient and the interfacial area of one bubble can be calculated. The flow along the bubbles appears to be nearly entirely potential flow. Using this information in eq. (3.32) and taking into account an end-effect, which is equally observed in these experiments, a comparison is made between the calculated and the measured values of $\overline{k_V O}$.

Experiments on the absorption of N_2 -gas from long bubbles, which move upwards in a long closed tube filled with liquid, are reported in section 5.5. Mainly water is used as the liquid, and in a few cases methanol. Values of $\overline{k_V O}$ for these bubbles are obtained from the measurement of the decrease of pressure in the bubble as a function of time. The theoretical treatment by means of eq. (3.32) is involved since the flow along the bubble is complicated. Around the upper part of the bubble potential flow exists, whereas around the lower part the flow is viscous. The absorption rates in both parts are of equal order of magnitude for the bubbles used. The velocities at the top part and consequently the rising velocities of the bubbles in these narrow tubes depend on the surface tension at the liquid-gas interface. A separate study on this phenomenon is made. When the hydrodynamics are properly taken into account (including the end-effect) the calculated values of $\overline{k_V O}$ agree well with the measured values for the system N_2 -water. The absorption rates found with the system N_2 -methanol are about 3 times greater than the calculated values. With this system no end-effect is observed. The large absorption rates are presumably the result of additional mass transfer between the bottom surface of the bubble and the wake behind it.

In reviewing section 5 the question may arise whether the experiments have supported the theory given in chapter 3 or whether our

confidence in the theory made it possible to draw conclusion with respect to hydrodynamic effects in the systems investigated. In all situations the hydrodynamics proved to be more complex than was originally assumed. Only in a few cases separate information about the hydrodynamics could be obtained. Our conclusion is that the total amount of information confirms the theory, although in some cases we had to reconsider the hydrodynamic and surface effects in order to reconcile the theory with the measurements.

The theoretical and experimental part of the study is restricted to mass transfer between a mobile interface and a forced laminar flow. Turbulence, free convection and spontaneous interfacial movements due to variations in surface tension have not been considered.

LIJST VAN DE MEEST GEBRUIKTE SYMBOLEN

$A(\tau)$	grootte van dat deel van een stationair grensvlak, dat een leeftijd kleiner dan τ heeft	$[L^2]$
a	$\frac{dv}{dy} \Big _{y=0}$, snelheidsgradiënt	$[t^{-1}]$
a	diameter van een buis	$[L]$
b_s	amplitude van een s^{de} cilindrisch harmonische trilling	$[L]$
$b(x)$	$\delta(x) / r_0$	
b_0	δ_0 / r_0	
c	concentratie	$[ML^{-3}]$
c_0	grensvlakconcentratie	$[ML^{-3}]$
$\langle c \rangle$	gemiddelde concentratie volgens vgl. (2.2)	$[ML^{-3}]$
D	diffusiecoëfficiënt	$[L^2 t^{-1}]$
d	karakteristieke afmeting loodrecht op het grensvlak (b.v. buisdiameter of afstand tussen twee evenwijdige vlakken)	$[L]$
F	oppervlak van een doorsnede	$[L^2]$
F_1^t	correctiefactor waarmee de theoretische absorptiesnelheid in een ideale straal moet worden vermenigvuldigd om voor de niet ideale straal met de invloed van de hydrodynamische grenslaag aan het begin van de straal rekening te houden	
F_2	correctiefactor waarmee de theoretische absorptiesnelheid in een ideale straal moet worden vermenigvuldigd om voor de niet ideale straal met de contractie t.g.v. de zwaartekrachtsversnelling rekening te houden	
$f(\theta)$	leeftijdsverdelingfunctie; $f(\theta)d\theta$ is de fractie van een grensvlakelement met een leeftijd tussen θ en $\theta + d\theta$	$[t^{-1}]$

$f(\tau)$	"penetratie"-diepte in vgl. (3. 25)	$[L]$
g	versnelling van de zwaartekracht	$[L^2 t^{-1}]$
H	verdelingscoëfficiënt; $c_g = H c_v$ bij evenwicht	
h_r	hoogte van het eindeffect	$[L]$
I_s	gemodificeerde Bessel-functie van de 1 ^e soort en orde s	
K_{w-v}	kracht door de begrenzingen van de stroming op de stroming uitgeoefend	$[ML t^{-2}]$
k	plaatselijke stofoverdrachtscoëfficiënt	$[L t^{-1}]$
k	$2\pi/\lambda$ (appendix 1)	$[L^{-1}]$
$\langle k \rangle$	over een oppervlak gemiddelde stofoverdrachtscoëfficiënt	$[L t^{-1}]$
L	totale lengte van een bel	$[L]$
l	lengte van het cilindrisch deel van een bel; lengte van een vloeistofstraal	$[L]$
l_p	lengte van dat deel van een bel, waarover een potentiaalstroming optreedt	$[L]$
l_a	lengte van een aangestroomde plaat; aanstroomlengte van een straalmond volgens vgl. (4. 3)	$[L]$
$\bar{l}_a$	gemiddelde waarde van de aanstroomlengte van een straalmond, berekend uit absorptiemetingen	$[L]$
M_n	n ^{de} moment naar y van de concentratieverdeling (vgl. (3. 22))	$[L^{n+1}]$
N	aantal bellen in gaslift	
N	aantal termen, $m = 1, 2, \dots, N$	
O	oppervlak	$[L^2]$
p	druk	$[ML^{-1} t^{-2}]$

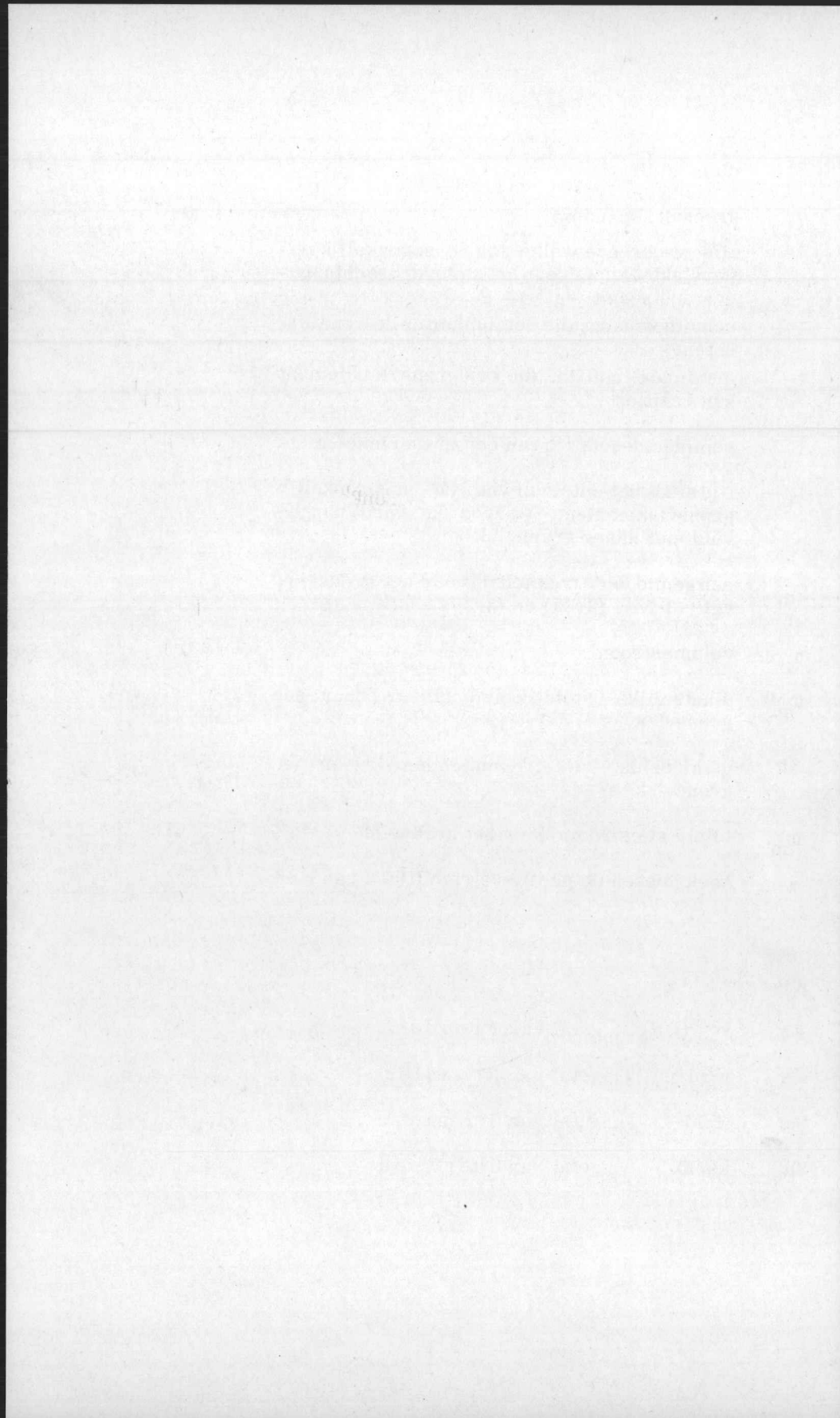
R	straal van een bol ($d/2$)	$[L]$
R^1, R	kromtestraal	$[L]$
$\bar{R}^{-1}$	som van de reciproke waarden van de hoofdkromtestralen in een punt van een grensvlak	$[L^{-1}]$
r	radiale coördinaat bij cilindersymmetrie	$[L]$
r	halve diameter van een vloeistofstraal	$[L]$
r	straal van de bol waarmee de top van een bel kan worden benaderd	$[L]$
r'	radiale coördinaat in de beschrijving van een vloeistofstraal	$[L]$
r_o	halve diameter van een straaltuit of een belvormer	$[L]$
r_e	straal van een grondvlak	$[L]$
T	verhouding tussen stofoverdrachtscoëfficiënten in aanwezigheid en in afwezigheid van een transversale snelheid	
T	temperatuur	$[T]$
t	tijd	$[t]$
u	stijgsnelheid van een bel in een gesloten buis	$[Lt^{-1}]$
v_n	transversale snelheid van een niet stationair grensvlak	$[Lt^{-1}]$
v_∞	snelheid op grote afstand van een grensvlak; aanstroomsnelheid	$[Lt^{-1}]$
v_x	snelheid in de x-richting; snelheid langs het grensvlak	$[Lt^{-1}]$
$\langle v_x \rangle$	gemiddelde snelheid in de x-richting; vgl. (2.4)	$[Lt^{-1}]$
v_o	snelheid van het grensvlak; gemiddelde snelheid in straalmond	$[Lt^{-1}]$
v_y	snelheid loodrecht op het grensvlak	$[Lt^{-1}]$

v_r	radiale snelheid bij bolsymmetrie	$[L t^{-1}]$
v_θ	tangentiële snelheid bij bolsymmetrie	$[L t^{-1}]$
v_m	snelheid in het hart van een vloeistofstraal	$[L t^{-1}]$
x	afstand gemeten langs het grensvlak	$[L]$
y	afstand gemeten loodrecht op het grensvlak	$[L]$
z	$y/\sqrt{x}$	$[L^{1/2}]$
z	afstand in de z -richting; afstand gemeten van een voorste stuwpunt in de hoofdstroomrichting	$[L]$
$\alpha(\tau)$	$\frac{\partial v_y}{\partial y} \Big _{y=0}$, vgl. (3.14)	$[t^{-1}]$
α	$-\frac{\delta^2}{6\eta\Gamma_v} \frac{d\sigma}{dx}$, vgl. (B.5)	
β	halve tophoek van een kegel; hoek	
Γ_v	volumestroom per eenheid van breedte	$[L^2 t^{-1}]$
δ	hydrodynamische grenslaagdikte	$[L]$
δ	dikte van een dunne vloeistoflaag	$[L]$
δ_0	hydrodynamische grenslaagdikte in de vloeistofstraal bij de straaltuit	$[L]$
δ_p	grenslaagdikte voor de concentratieverdeling	$[L]$
η	dynamische viscositeit	$[ML^{-1} t^{-1}]$
θ	$(\tau - \tau_1)$	$[t]$
θ	hoek tussen de voerstraal naar een punt en de hoofdstroomrichting; hoek	
λ	golflengte	$[L]$
ν	kinematische viscositeit	$[L^2 t^{-1}]$

ρ	dichtheid	$[ML^{-3}]$
σ	grensvlakspanning	$[Mt^{-2}]$
τ	tijd, gedurende welke een oorspronkelijk oppervlakteëlement aan het stofoverdrachtsproces deelneemt; vgl. (3.1)	$[t]$
τ_{v-w}	schuifspanning, die het fluïdum op de wand uitoefent	$[ML^{-1}t^{-2}]$
τ_e	maximale leeftijd, die een grensvlakelement kan bezitten	$[t]$
$\bar{\tau}$	gemiddelde leeftijd van een grensvlakelement	$[t]$
τ_1	tijd sinds het ontstaan van een oorspronkelijk grensvlakelement, waarop dat wordt aangevuld met nieuw grensvlak	$[t]$
τ_m	een gemiddelde contacttijd voor het grensvlak vgl. (3.34), (3.35) en (3.36)	$[t]$
Φ_v, Φ	volumestroom	$[L^3t^{-1}]$
Φ_m''	plaatselijke stofstroomdichtheid door het grensvlak	$[ML^{-2}t^{-1}]$
$\langle \Phi_m' \rangle$	gemiddelde stofstroomdichtheid door het grensvlak	$[ML^{-2}t^{-1}]$
Φ_m	totale stofstroom door het grensvlak	$[Mt^{-1}]$
ϕ	hoek tussen de positieve richtlijnen van r en y ; fig. 3.2	

Kengetallen

Fr	$v_m^2(O)/gl$	, getal van Froude
Re _d	$v_\infty d/\nu$	, getal van Reynolds
Sc	ν/D	, getal van Schmidt
Sh _x	kx/D	, getal van Sherwood



1. INLEIDING EN PROBLEEMSTELLING

1.1 Inleiding

In de chemische techniek komt het veelvuldig voor dat de snelheid, waarmee materie door een beweeglijk grensvlak tussen twee fluïde fasen wordt getransporteerd, bepalend is voor de snelheid waarmee het beoogde proces zich voltrekt. Voorbeelden hiervan zijn te vinden bij vrijwel alle werkwijzen, die de chemische industrie voor het behandelen van gasen en vloeistoffen kent, in het bijzonder bij absorptie-, destillatie- en extractieprocessen.

In al deze gevallen wordt één van de fasen in de vorm van stralen, dunne laagjes, druppels of bellen met de andere in aanraking gebracht. Het materietransport tussen de fasen wordt bepaald door de voorwaarden van het thermodynamisch evenwicht aan het grensvlak, door de fysische eigenschappen van de beide fasen, door de stromingstoestanden aan weerszijden van het grensvlak, door de grootte van het grensvlak en door de concentratieverschillen.

Over de evenwichtsrelaties tussen de fasen en over de fysische eigenschappen van gasen en vloeistoffen met praktische betekenis is reeds veel bekend. Het inzicht in de moleculaire structuur van de stof is echter in het algemeen onvoldoende om deze grootheden voor nieuwe systemen uit fundamentele overwegingen, zonder hulp van metingen, kwantitatief te kunnen voorspellen. Dit geldt vooral voor de vloeistoffen.

Ook is het tot nu toe niet mogelijk gebleken om in andere dan de zeer eenvoudige stromingsgevallen de grootte van het grensvlak en de stromingstoestand in de buurt van het grensvlak te voorspellen uit de drijvende hydrodynamische krachten, de afmetingen van het toestel waarin de fasen met elkaar in contact worden gebracht en de fysische eigenschappen van beide media. Alle proeven over stofoverdracht in technische of semi-technische apparaten resulteren in een uitspraak over de verhouding van de gemiddelde, per tijdseenheid overgedragen hoeveelheid stof en een gemiddeld concentratieverschil in afhankelijkheid van de procesvariabelen en soms van de stoffeigenschappen. Zulk een uitspraak, die van specifiek belang kan zijn voor één uitvoering van het apparaat tussen nauwe grenzen van de procesgrootheden, is van weinig algemeen belang. Algemeen geldende regels over de stofoverdracht, b.v. vergrotingsregels, zijn op grond van deze metingen niet op te stellen, zolang niet tevens inzicht is verkregen in de structuur van de stroming.

Het valt op, dat met de stromingsleer vele van de hierbij gestelde vragen niet kunnen worden beantwoord, tenminste niet in kwantitatieve zin. Zelfs bij de oudste specialisatie binnen de moderne stromingsleer, de grenslaagtheorie, is vrijwel geen aandacht geschonken aan bewegende oppervlakken.

Het onderzoek naar de stofoverdracht door beweeglijke grensvlakken kan van drie zijden worden aangepakt:

1. het meten van fysisch-chemische grootheden onder goed gedefinieerde stromingscondities. Hiermee zijn in het jongste verleden grote vorderingen gemaakt; zie o. a. de onder leiding van Davidson [1, 2, 3], Kramers [4, 5, 6] en Toor [7, 8] verrichte onderzoeken, en ook die van Emmert en Pigford [9] en van Vielstich [10].
2. het bepalen van de grootte en de verdeling van het grensvlak in technische of semi-technische apparatuur, b. v. door stofoverdrachtssnelheden te meten in gevallen, waarin de stofoverdrachtssnelheid per eenheid van oppervlak en de concentratieverschillen bekend verondersteld mogen worden; zie o. a. het werk van Van Krevelen [11] Westerterp [12, 13], Calderbank [14] en Vermeulen [15].
3. de bestudering van de plaatselijke stofoverdrachtssnelheid per eenheid van oppervlak in afhankelijkheid van de stromingstoestand.

Dit proefschrift vormt een bijdrage tot het laatst genoemde onderwerp.

1.2 Specifieke problemen bij het voorspellen van plaatselijke stofoverdrachtssnelheden

De theorie van de stofoverdracht heeft zich ontwikkeld met steun van de theorie van de warmteoverdracht, die eerder systematisch werd opgebouwd. Sinds de eerste theoretische beschouwingen over stofoverdracht is gewezen op de overeenkomst in de wiskundige beschrijving van deze beide verschijnselen. Hierop zijn de analogietheorieën gebaseerd. In die gevallen, waarin analoge formuleringen niet in beide gebieden op praktische situaties slaan, spreekt men zelfs van analogiedefecten.

In enkele belangrijke opzichten verschilt de stofoverdrachtstechniek van de warmteoverdrachtstechniek. In de eerste plaats beperkt de warmteoverdrachtstechniek zich voornamelijk tot de al dan niet stationaire warmtegeleiding in vaste lichamen en de overdracht tussen vaste wanden en stromende media, terwijl in de stofoverdrachtstechniek juist de beweeglijke grensvlakken veel meer voorkomen. Bij het laatste speelt de voortdurende vorming van nieuw grensvlak een grote rol.

In de tweede plaats kan de stofstroom loodrecht op een grensvlak bestaan uit een bijdrage van een diffusiestroom én die van een convectiestroom. Deze systematische materiestroom kan het gevolg zijn van het diffusietransport (in alle gevallen, waarin geen zg. "wederzijdse" diffusie optreedt) of van een gelijktijdig warmtetransport (in gevallen van faseovergang). Voor beide verschijnselen is geen analogie in de zuivere warmteoverdracht aan te wijzen.

Ten derde kan het optreden van een chemische reactie het stof-

overdrachtsprobleem compliceren. Dit geeft aanleiding tot een grote verscheidenheid van vraagstukken, die in de warmteoverdrachtstechniek onbekend zijn. Een systematische studie over stofoverdracht met chemische reactie bestaat nog niet. Wel is voor een aantal eenvoudige reacties nagegaan, hoe het optreden van de reactie het stoftransport door het grensvlak beïnvloedt t.o.v. het geval waarin er geen reactie optreedt. Het blijkt, dat deze beïnvloeding in het algemeen wel sterk van het reactietype en de kinetiek afhangt, maar weinig van de stromingsomstandigheden [16] .

Vormen, William Langley

3 Probleemstelling

In dit proefschrift wordt de invloed van een transversale convectiestroom op de plaatselijke stofoverdrachtssnelheid behandeld. Er zal weinig aandacht gegeven worden aan die situaties, waarbij diffusietransport zelf, of het gelijktijdig warmtetransport oorzaak is van een systematische transversale stroming. De nadruk ligt in dit onderzoek op het gelijktijdig impulstransport als oorzaak van een convectiestroom loodrecht op het grensvlak.

Ook hier doet zich een kenmerkend verschil voor tussen de stofoverdracht en de warmteoverdracht. Bij vaste oppervlakken verdwijnt aan het oppervlak niet alleen de transversale snelheid (per definitie van grensvlak), maar ook de verandering van deze snelheid met de afstand tot het oppervlak. Bij vrije grensvlakken behoeft deze verandering niet gelijk aan nul te zijn. Indien er versnellingen in de stroming aan het grensvlak optreden of indien de omtrek van het grensvlak gemeten loodrecht op de stroming verandert in de richting van de stroming, treedt er een strekking van de fluïdium elementen aan het grensvlak op. Hierdoor wordt er materie in de richting van dit vlak toegevoerd of onttrokken. Aangezien deze transversale materiestroom tot aan het grensvlak reikt, kan men verwachten dat de invloed hiervan op de stofoverdracht belangrijk kan zijn. Als voorbeelden van overdracht in aanwezigheid van deze stroming zijn te noemen: stofoverdracht van een groeiende druppel of bel in een stilstaand medium, stofoverdracht van een niet starre druppel of bel naar een stromend medium en stofoverdracht van een gas naar een vloeistof stromend over een gekromd oppervlak. Het is gewenst om voor deze gevallen onderscheid te maken tussen niet-stationaire grensvlakken (b.v. een uitdijende of samentrekkende bel of druppel) en stationaire grensvlakken (b.v. het grensvlak van een vloeistof, die in een dunne laag over een bol stroomt); zie figuur 1.1. De overdracht door een niet-stationair grensvlak is beschreven in [17] en zal hier niet verder worden behandeld.

Ook zal de invloed van een chemische reactie op de stofoverdracht in de te behandelen stromingssituatie onbesproken blijven. Uit berekeningen hierover werd bevestigd, dat voor eenvoudige homogene reacties het reactietype en niet de stromingstoestand bepaalt hoeveel de absorptiesnelheid wordt vergroot t.o.v. de fysische

absorptiesnelheid. Alleen voor een homogene aflopende 1e-orde reactie blijkt onder bepaalde stromingsomstandigheden de vergrotingsfactor van de hydrodynamica afhankelijk te zijn [18].

1.4 Opzet van het proefschrift

De invloed van een transversale snelheid op de stofoverdracht en die van een niet uniforme verdeling van de langssnelheid zijn niet te scheiden. In vele gevallen is echter wel een praktische scheiding te bereiken door de minst belangrijke invloed te verwaarlozen. In hoofdstuk 2 wordt een beknopt overzicht gegeven van hetgeen er theoretisch bekend is van de overdracht bij stroming langs een grensvlak en bij stroming loodrecht erop. Met deze gegevens kan een schatting worden gemaakt of de verdeling van de langssnelheid aan het grensvlak vrijwel uniform verondersteld mag worden en of er een duidelijke invloed van de transversale snelheid op de stofoverdracht te verwachten is. Hoofdstuk 3 geeft de theorie van de stofoverdracht tussen een beweeglijk grensvlak en een stroming met een transversale snelheidscomponent. De theorie beperkt zich tot gevallen waarin de normale gradient van de langssnelheid te verwaarlozen is en waarin de transversale snelheid het gevolg is van een versnelling van de fluïdumelementen aan het grensvlak of van een kromming van het grensvlak in de stromingsrichting. Een benaderde, maar algemene oplossing blijkt mogelijk voor grote waarden van Sc^* , ongeacht de vorm van het grensvlak. Een vergelijking met een in de technologische literatuur gangbare, eenvoudige theorie toont aan dat de laatste, afgezien van een beperkter toepasbaarheid, stofoverdrachtssnelheden voorspelt die meetbaar verschillen van die volgens de hier gegeven theorie. In hoofdstuk 4 wordt de theorie van hoofdstuk 3 toegepast op de fysische absorptie van een gas in een niet ideale vloeistofstraal wegens het belang ervan voor het meten van fysisch-chemische grootheden. In hoofdstuk 5 wordt een aantal proeven beschreven die de invloed van een transversale snelheidscomponent op de stofoverdracht illustreren. Als voorbeelden zijn gekozen: absorptie van een zuiver gas in een waterfilm die over een kegel stroomt, gasabsorptie in een parapluievormig waternetvlies en stofoverdracht van langgerekte bellen in nauwe buizen. Deze proeven zijn voor het merendeel verricht in samenwerking met 4e en 5e jaars studenten in de fysische technologie. Hun aandeel wordt ter plaatse genoemd.

Er is ter wille van duidelijkheid en bondigheid afgezien van het geven van één overzicht van de betreffende literatuur. In ieder hoofdstuk wordt de aansluiting met ander werk genoemd.

* Zie de symbolenlijst.

1.5 Beperkingen van het onderzoek

De studie beperkt zich tot stofoverdracht in gevallen van een gedwongen, laminaire, isotherme stroming. Turbulentie, vrij convectorie, grensvlakverschijnselen zoals het Maragnoni-effect, hoe belangrijk ook voor de stofoverdracht door beweeglijke grensvlakken, komen dus niet ter sprake.

Er wordt steeds uitsluitend op de weerstand voor stoftransport in één fase gelet. Daarbij wordt aangenomen, dat er op het grensvlak evenwicht met de andere fase heerst. zodat de grensvlakconcentratie bekend verondersteld mag worden. Aan de zeldzame situaties waarbij een grensvlakweerstand tot de mogelijkheden zou kunnen behoren, wordt geen aandacht gegeven.

Ook de proeven zijn zo ingericht dat slechts de weerstand in één fase wordt gemeten. Ze zijn gedaan met eenvoudige systemen, waarvan de fysische eigenschappen goed bekend zijn

2. BASISGEGEVENS

2.1 Beschrijving van de stofoverdracht

Om praktische redenen zijn we geïnteresseerd in de stofoverdrachtscoëfficiënt k (of de over een geschikt oppervlak gemiddelde waarde $\langle k \rangle$), die gedefinieerd is als de verhouding tussen de stofstroomdichtheid aan de wand Φ_m'' (of $\langle \Phi_m'' \rangle$) en het verschil tussen de concentratie aan het grensvlak c_0 en de gemiddelde concentratie in de stroming $\langle c \rangle$:

$$k \equiv \frac{\Phi_m''}{c_0 - \langle c \rangle} \quad \text{en} \quad \langle k \rangle \equiv \frac{\langle \Phi_m'' \rangle}{c_0 - \langle c \rangle} \quad (2.1)$$

De definitie van de gemiddelde concentratie in de stroming is zo gekozen, dat deze grootte direct experimenteel is te bepalen en dat berekeningen over het totale convectief transport eenvoudig worden:

$$\langle c \rangle = \frac{\int_0^{y_b} c v_x dy}{\int_0^{y_b} v_x dy} \quad (2.2)$$

De afstand y_b wordt genomen in overeenstemming met het stofoverdrachtsprobleem; voor overdracht naar een uitgestrekt medium neemt men $y_b = \infty$ zodat $\langle c \rangle = c_\infty$, voor een begrensde stroming neemt men voor y_b de afstand tussen het grensvlak en de andere begrenzing van de stroming.

De stofoverdrachtscoëfficiënten k en $\langle k \rangle$ zijn te berekenen uit de oplossing van de stofbalans met bijbehorende randvoorwaarden [16, 19]. Het resultaat van zulk een berekening kan in het geval van stationaire diffusie en bij afwezigheid van chemische reacties steeds worden weergegeven in de vorm:

$$Sh_x \equiv \frac{kx}{D} = f \left\{ \frac{\langle v_x \rangle x}{\nu}, \frac{ax^2}{\nu}, \frac{x}{d}, \frac{\nu}{D} \right\} \quad (2.3)$$

De gemiddelde snelheid $\langle v_x \rangle$ wordt overeenkomstig aan de definitie van $\langle c \rangle$ gegeven door :

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{y_b} \int_0^{y_b} v_x dy \quad (2.4)$$

De theoretische gegevens over de stofoverdracht naar een laminaire stroming langs een bewegend grensvlak worden besproken in § 2.2 en de tot dusver bekende theorieën over de stofoverdracht tussen een grensvlak en een laminaire stroming met een transversale snelheidscomponent in § 2.3.

2.2 Stofoverdracht in het geval van een laminaire stroming langs een bewegend grensvlak

De vraag zal worden beantwoord in hoeverre stroming langs het grensvlak de stofoverdracht beïnvloedt. Hiervoor wordt eerst een vlak grensvlak beschouwd, dat met eenparige snelheid beweegt en waarlangs een laminaire stroming met een ingestelde snelheidsverdeling stroomt. Nieuw grensvlak wordt gevormd langs een lijn loodrecht op deze stroming. Voorbeelden van overdracht naar een dergelijke stroming kunnen zijn: stofoverdracht van een bewegend vast oppervlak naar een geleide stroming (b.v. behandeling van vellen nat papier in een droogkamer) of stofoverdracht tussen twee gezamenlijk stromende vloeistofflagen (b.v. extractie uit vloeistoffilms). Deze situaties zijn aangegeven in figuur 2.1.

Praktisch zal de snelheidsverdeling zich, op de plaats waar het grensvlak wordt gevormd, moeten aanpassen aan de snelheid van het grensvlak. In de gevallen van figuur 2.1 is aangenomen, dat dit geschiedt over een lengte die zeer klein is t.o.v. de totale lengte van het grensvlak. Dit komt voor in slanke apparaten, waarin de transversale diffusie van longitudinale impuls de meevoering van deze impuls belangrijk overtreft. Indien aan deze voorwaarden niet is voldaan moet de verandering van de snelheidsverdeling in de beschouwing van de stofoverdracht worden betrokken. Hiertoe wordt de stofoverdracht bestudeerd tussen een eenparig bewegend, plat grensvlak en een zich ontwikkelende grenslaagstroming. De voorbeelden van overdracht bij deze stromingstoestand komen overeen met de reeds genoemden. In het bijzonder kunnen nog worden vermeld de stofoverdracht tussen een bewegende plaat of draad en zijn omgeving en de stofoverdracht van een gas naar een vloeistof in een natte wand kolom; zie figuur 2.2.

Bij de grenslaagstroming treedt er ook convectie loodrecht op het grensvlak op. Er vindt voortdurend impulsoverdracht tussen het grensvlak en de stroming plaats, waardoor steeds verder van het grensvlak liggende fluïdumlagen versneld of vertraagd worden.

De invloed van een transversale convectiestroom is het onderwerp van § 2.3.

i Stofoverdracht tussen een bewegend grensvlak en een half-oneindige Couette-stroming

Een medium, waarin de snelheidsgradient constant is, stroomt langs een vlak, bewegend grensvlak (figuur 2.3a). Deze stromings-toestand is reeds aanwezig op $x = 0$, waar het medium met het grensvlak in contact komt. De stofbalans, waarin de longitudinale diffusie wordt verwaarloosd, luidt :

$$(v_0 + ay) \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial x}$$

$$x = 0, \quad y > 0, \quad c = 0, \quad (2.5)$$

$$y = 0, \quad x \geq 0, \quad c = c_0,$$

$$y = \infty, \quad x > 0, \quad c = 0.$$

Voor de stofoverdrachtscoëfficiënt kunnen twee asymptotische oplossingen worden gegeven (Beek, Bakker [20]) :

$$k\left(\frac{x}{v_0 D}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{4} \left(\frac{a^2 D x}{v_0^3}\right)^{1/2} \dots, \text{ voor } \frac{a^2 D x}{v_0^3} \ll 1, \quad (2.6)$$

en

$$k\left(\frac{x}{v_0 D}\right)^{1/2} = 0,538 \left(\frac{a^2 D x}{v_0^3}\right)^{1/6} \left\{ 1 + 0,375 \left(\frac{v_0^3}{a^2 D x}\right)^{1/3} \dots \right\},$$

voor $\frac{a^2 D x}{v_0^3} \gg 1. \quad (2.7)$

Vergelijking (2.6) voorspelt voor $a^2 D x / v_0^3 \rightarrow 0$ de stofoverdrachtscoëfficiënt voor overdracht naar een medium, dat met uniforme snelheid v_0 stroomt. Het is gangbaar om te zeggen dat in deze situatie de "penetratietheorie" voldoet [16, 19] wegens de formele overeenkomst met de niet-stationaire penetratie van materie in een stilstaand, half-oneindig medium. In het andere grensgeval, waarin $a^2 D x / v_0^3 \rightarrow \infty$, volgt uit vergelijking (2.7) de oplossing, die

Lévéque [21] heeft gegeven voor overdracht tussen een vaste wand en een stroming met een constante snelheidsgradiënt.

In figuur 2.4 is $k(\frac{x}{v_0 D})^{1/2}$ als functie van $(\frac{a^2 D x}{v_0^3})$ gegeven. Het blijkt dat de beide benaderingen (2.6) en (2.7) het gehele gebied voldoende nauwkeurig beschrijven. Voor $a^2 D x / v_0^3 < 10^{-2}$ is de "penetratietheorie" bruikbaar om de stofoverdrachtscoëfficiënt nauwkeuriger dan op 10% te berekenen. Voor $10^{-2} < a^2 D x / v_0^3 < 1$, d.w.z. dicht bij het instroompunt of in het geval van een kleine snelheidsgradiënt, voldoet vergelijking (2.6). Op grote afstand stroomafwaarts of in het geval van een grote snelheidsgradiënt, d.w.z. voor $a^2 D x / v_0^3 > 1$, is vergelijking (2.7) geldig. Indien $a^2 D x / v_0^3 > 10^2$ voorspelt de oplossing van Lévéque de stofoverdrachtscoëfficiënt binnen 10%.

In praktische situaties, waarbij het grensvlak beweegt ($v_0 \neq 0$), zal men in de regel in het gebied $a^2 D x / v_0^3 < 1$ werken. Stelt men $a \approx v_0 / d$, waarin d een karakteristieke afmeting loodrecht op het grensvlak is, dan is voor $a^2 D x / v_0^3$ te schrijven $(D / v_0 x) \cdot (x^2 / d^2)$. Wegens de lage waarde van de diffusiecoëfficiënt zal $D / v_0 x$ van de orde 10^{-8} zijn voor vloeistoffen en van de orde 10^{-4} voor gassen. Dit betekent dat de invloed van de snelheidsgradiënt in vloeistoffen merkbaar wordt indien $x > 10^3 d$ en in gassen indien $x > 10 d$.

ii Stofoverdracht tussen een vlak, bewegend grensvlak en een grenslaagstroming

De stofoverdracht tussen een bewegend grensvlak en een grenslaagstroming geeft aanleiding tot twee problemen: dat, waarin de grensvlaksnelheid kleiner is dan de snelheid van de hoofdstroom en dat waarin deze groter is. Op het praktische belang van dit laatste geval wees onlangs Sakiaadis [22]. De gevallen, waarin de stroomrichtingen van grensvlak en hoofdstroom tegengesteld zijn, worden zo gecompliceerd, dat van de behandeling ervan moet worden afgezien. De onoverkomelijke moeilijkheid in het geval van tegenstroom is, dat de condities op de plaats waar de media met elkaar in contact komen slecht zijn gedefinieerd.

De snelheidsverdeling voor de grenslaagstroming van fig. 2.3b kan worden weergegeven door:

$$v_x = v_\infty, \quad v_y = 0, \quad \text{voor } y > \delta \quad (2.8)$$

en

$$\frac{v_x}{v_\infty} = \frac{v_0}{v_\infty} + \left(1 - \frac{v_0}{v_\infty}\right) \left\{ 2\left(\frac{y}{\delta}\right) - 2\left(\frac{y}{\delta}\right)^3 + \left(\frac{y}{\delta}\right)^4 \right\},$$

$$\frac{v_y}{v_\infty} = \left(1 - \frac{v_0}{v_\infty}\right) \left\{ \frac{y^2}{2x\delta} - \frac{3y^4}{4x\delta^3} + \frac{2y^5}{5x\delta^4} \right\},$$

$$\text{voor } 0 < y < \delta. \quad (2.9)$$

Deze benadering van de snelheidsverdeling is gegeven door Pohlhausen (P4-methode)*. De dikte van de hydrodynamische grenslaag volgt uit Von Kármán's integraalvergelijking voor het impulstransport, waarvan het resultaat is:

$$\delta^2 = \frac{4 v_x}{v_\infty} \frac{630}{74 + 115 \frac{v_0}{v_\infty}}. \quad (2.10)$$

Het valt op, dat deze grenslaagdikte bij gelijkblijvende v_∞ kleiner wordt naarmate v_0 groter wordt. De grondslagen van de grenslaagtheorie voor bewegende oppervlakken zijn onlangs ook door Potter [23] uitgewerkt.

Het stoftransport in dit systeem wordt nu beschreven door het volgende stelsel van differentiaalvergelijkingen:

$$v_\infty \frac{\partial c_1}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2}, \quad y \geq \delta, \quad v_\infty \neq 0,$$

$$v_x \frac{\partial c_2}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_2}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2}, \quad 0 < y < \delta,$$

$$x = 0, \quad y > 0, \quad c_1 = 0,$$

$$y = \infty, \quad x \geq 0, \quad c_1 = 0,$$

$$y = \delta, \quad x > 0, \quad c_1 = c_2, \quad \frac{\partial c_1}{\partial y} = \frac{\partial c_2}{\partial y},$$

$$y = 0, \quad x > 0, \quad c_2 = c_0.$$

(2.11)

* In deze benadering is v_y niet continu op $y = \delta$. In de meeste toepassingen is dit geen bezwaar gebleken. De 4e term in de reeksontwikkeling heeft, gezien de nauwkeurigheid van de benadering, in de regel weinig betekenis.

Dit stelsel blijkt invariant te zijn voor de transformatie $z = y / \sqrt{x}$, waardoor een analytische oplossing mogelijk is [24]. De stof-overdrachtscoëfficiënt die uit deze oplossing is af te leiden wordt gegeven door:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{v_o D}{x} \right)^{\frac{1}{2}} = 2 \left[\int_0^s \exp \left\{ -q^2 + \frac{v_\infty - v_o}{v_o} q^2 \left(\frac{2}{3} \frac{q}{s} - \frac{8}{5} \left(\frac{q}{s} \right)^3 + \frac{32}{5} \left(\frac{q}{s} \right)^4 \right) \right\} dq + \left(\frac{v_o}{v_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{67}{15} \frac{v_\infty - v_o}{v_o} s^2 \right) \int_s^\infty \exp -q^2 dq \right], \quad (2.12)$$

$$\text{met } s = \left\{ \frac{630 v_o}{74 v_\infty + 115 v_o} \frac{v}{D} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.13)$$

Indien $v_\infty = v_o$ volgt hieruit de oplossing van de "penetratietheorie":

$$\frac{1}{k} \left(\frac{v_o D}{x} \right)^{\frac{1}{2}} = 2 \int_0^\infty \exp -q^2 dq = \sqrt{\pi}. \quad (2.14)$$

Voor $v_o = 0$ vindt men, na op de variabele $t = q (v_\infty / v_o)^{\frac{1}{2}}$ over te zijn gegaan:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{v_\infty D}{x} \right)^{\frac{1}{2}} = 2 \left[\int_0^{s_o^t} \exp - \left(\frac{2}{3} \frac{t^3}{s_o^t} - \frac{8}{5} \frac{t^5}{s_o^t{}^3} + \frac{32}{5} \frac{t^6}{s_o^t{}^4} \right) dt + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp - \frac{67}{15} s_o^t{}^2 \right], \quad (2.15)$$

$$\text{met } s_o^t = \left\{ \frac{630 v}{74 D} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

Voor hoge waarden van Sc gaat vgl. (2.15) over in de bekende P_4 -oplossing voor overdracht tussen een grenslaagstroming en een vaste wand [25] :

$$\frac{1}{k} \left(\frac{v_\infty D}{x} \right)^{1/2} = 2 \int_0^\infty \exp - \left(\frac{2}{3} \frac{t^3}{s_o^t} \right) dt = 2,92 \left(\frac{v}{D} \right)^{1/6}$$

of

$$\frac{kx}{D} = 0,343 \left(\frac{v_{\infty} x}{v} \right)^{1/2} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3} \quad (2.17)$$

Meer in het algemeen kan men volgens (2.15) voor de overdracht van een aangestroomde vaste wand schrijven:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{v_{\infty} D}{x} \right)^{1/2} = 3,01 \left(\frac{v}{D} \right)^{1/6} f^{-1} \left(\frac{v}{D} \right) \quad (2.18)$$

De functie $f(v/D)$ is in tabel 1 gegeven. De waarden ervan zijn in overeenstemming met die welke Merk [26] opgeeft.

Tabel 1 $f(v/D)$ als functie van $v/D = Sc$.

Sc	0,1	0,5	1	5	10	50	10^2	$\geq 10^3$
f(Sc)	0,900	0,985	1,000	1,010	1,015	1,020	1,023	1,023

Om het uitrekenen van de stofoverdrachtscoëfficiënt te vergemakkelijken is de eerste integraal uit vgl. (2.12) getabelleerd voor een aantal waarden van Sc en v_0/v_{∞} (tabel 2). Hierbij is i.p.v. q de grootheid $\bar{x} = q/s$ als variabele gekozen. Met behulp van deze tabel is fig. 2.5 gemaakt, waarin $k \left(\frac{x}{v_{\infty} D} \right)^{1/2}$ is uitgezet tegen v_0/v_{∞}

voor de gekozen waarden van Sc . Het valt op dat de stofoverdrachtscoëfficiënt sterk toeneemt indien het oppervlak gaat bewegen. Voor grote waarden van Sc wordt al bij kleine waarden van v_0/v_{∞} de situatie van de "penetratietheorie" bereikt met v_0 als karakteristieke snelheid. Potter [23] komt tot de conclusie dat deze situatie een goede benadering is voor alle gevallen van vloeistof-vloeistof extractie. Dit houdt tevens in dat in deze systemen k evenredig met $D^{1/2}$ en niet met $D^{1/3}$ zal veranderen. Voor zeer lage waarden van Sc wordt ook de "penetratietheorie" benadert, nu met v_{∞} als karakteristieke snelheid.

Acrivos [27] heeft het gebied van lage Sc -waarden eveneens bestudeerd. Hij leidt voor dit gebied een benadering voor k af, waarbij hij de snelheidsverdeling benadert met de P3-methode. De door hem verkregen resultaten voor $Sc = \frac{1}{2}$ en $Sc = 1$ zijn ook in fig. 2.5 opgenomen. Daarnaast maakt hij voor $Sc = 1$ gebruik van de complete analogie tussen stof- en impulsoverdracht aan vlakke lagen. Hierdoor kan hij enkele numerieke uitkomsten van de exacte

Tabel 2* Waarden van:

$$i\left(\frac{v}{D}, \frac{v_o}{v_\infty}\right) = \int_0^1 \exp - \left\{ \frac{630 v_o}{74 v_\infty + 115 v_o} \frac{v}{D} \bar{x}^2 \left[1 + \frac{v_\infty - v_o}{v_o} \left(\frac{2}{3} \bar{x} - \frac{8}{5} \bar{x}^3 + \frac{32}{5} \bar{x}^4 \right) \right] \right\} d\bar{x}$$

$\frac{v_o}{v_\infty} \backslash Sc$	0.5	1.0	2.0	10.0	50.0	100	500
0.05	0.5100	0.4328	0.3599	0.2174	0.1299	0.0923	0.0485
0.10	0.5135	0.4323	0.3560	0.2074	0.1102	0.0825	0.0406
0.15	0.5172	0.4323	0.3527	0.1994	0.1025	0.0749	0.0358
0.20	0.5211	0.4325	0.3500	0.1928	0.0966	0.0702	0.0330
0.30	0.5295	0.4342	0.3460	0.1826	0.0881	0.0634	0.0292
0.40	0.5387	0.4367	0.3434	0.1751	0.0824	0.0591	0.0269
0.50	0.5489	0.4401	0.3413	0.1697	0.0783	0.0560	0.0254
1.00	0.6399	0.4806	0.3431	0.1535	0.0687	0.0486	0.0218
1.10	0.6761	0.5060	0.3495	0.1517	0.0676	0.0478	0.0216
1.20	0.7245	0.5560	0.3783	0.1504	0.0667	0.0471	0.0213

bewegingsvergelijkingen gebruiken om stofoverdrachtscoëfficiënten te berekenen. Deze exacte waarden zijn eveneens in de figuur weergegeven. De resultaten van Acrivos voorspellen lagere waarden van k dan de hiergegeven berekeningen. De redenen hiervoor zijn de volgende: 1. Acrivos past zowel voor de impuls-grenslaag als voor de concentratiegrenslaag benaderingen in polynomen toe. Dit heeft tot gevolg dat te lage waarden van k gevonden worden. Voor $v_o/v_\infty = 0$ is de afwijking - 3% en voor $v_o/v_\infty = 1$ is deze - 6%. In onze analyse worden voor deze waarden van v_o/v_∞ de juiste waarden van k gevonden. 2. Acrivos' benadering van de snelheidsverdeling is een andere, hetgeen niet veel verschil maakt voor v_x en de afgeleiden hiervan, maar wel voor v_y . Hieruit kan men concluderen, dat de gebruikelijke benaderingen voor de snelheidsverdeling in de grenslaag bij toepassing op stofoverdrachtsproblemen een onzekerheid van ongeveer 10% in de overdrachtssnelheid kunnen geven.

Voor grote waarden van Sc doen zich daarentegen geen compli-

*De tabel werd samengesteld door Mevrouw R. van Heusden-Skjaeggstadt van de Wiskundige Dienst, T.R.H. - Delft.

caties voor, indien k met behulp van een benadering voor de snelheidsverdeling wordt berekend. In dat geval gaat (2.12) over in:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{v_o D}{x} \right)^{\frac{1}{2}} = 2 \int_0^{\infty} \exp \left[-q^2 \left\{ 1 + \frac{2}{3} \frac{v_{\infty} - v_o}{v_o} \frac{q}{s} \right\} \right] dq. \quad (2.19)$$

Deze betrekking is behandeld in [20]. Het is in te zien dat $k \left(\frac{x}{v_o D} \right)^{\frac{1}{2}}$ voor $Sc \gg 1$ een eenduidige functie is van $\frac{2}{3} \left(\frac{v_{\infty} - v_o}{v_o} \right) \frac{1}{s}$. Deze functie is gegeven in fig. 2.6. De asymptoten van deze functie zijn ook in de figuur opgenomen. Voor $\frac{2}{3} \left(\frac{v_{\infty} - v_o}{v_o} \right) \frac{1}{s} > 10$ is Pohlhausen's P4-theorie voldoende nauwkeurig en voor $\frac{2}{3} \left(\frac{v_{\infty} - v_o}{v_o} \right) \frac{1}{s} < 10^{-1}$ voldoet de "penetratietheorie" met v_o als karakteristieke snelheid. Met behulp van fig. 2.6 is fig. 2.7 samengesteld, waarin $k \left(\frac{x}{v_o D} \right)^{\frac{1}{2}}$ is gegeven als functie van de relatieve grensvlaksnelheid voor $Sc = 2000, 1000$ en 500^* . Hieruit blijkt nogmaals dat voor hoge Sc -waarden de "penetratietheorie" gebruikt kan worden om k te berekenen, indien $v_o/v_{\infty} > 0.2$. Het valt op dat Pohlhausen's theorie slechts in de limiet $v_o \rightarrow 0$ geldig is en dat de stofoverdrachtscoëfficiënt bij $v_o/v_{\infty} = 0.1$ reeds ongeveer $2 \times$ zo groot is als deze theorie voorspelt. Dit is in overeenstemming met de proeven van Heertjes, Holve en Talsma [28] en ook met die van anderen [29, 30, 31, 32], die in essentie de "penetratietheorie" verifieerden voor stofoverdracht uit druppels waarvan het grensvlak beweeglijk is.

2.3 Stofoverdracht van een wand naar een laminaire stroming met een transversale snelheidscomponent

Indien men in het geval van de vlakke grenslaagstroming de snelheid loodrecht op de wand (hier van de wand af gericht) zou hebben verwaarloosd bij de berekening van de stofoverdrachtscoëfficiënt, dan zou hiervoor een te grote waarde gevonden zijn. In het limietgeval van grote waarden van Sc bijvoorbeeld, wordt het resultaat voor een vaste wand [16] :

* De exacte krommen voor $Sc = 100, 50$ en 10 zijn hier eveneens aangegeven.

$$\frac{kx}{D} = 0,426 \left(\frac{v_{\infty}}{v} \right)^{1/2} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3} \quad (2.20)$$

De exacte berekening voorspelt waarden die 22% lager liggen; zie vgl.(2.17). In het algemeen wordt de stofoverdrachtscoëfficiënt verlaagd door een stroming van het oppervlak af en verhoogd door een stroming er naar toe. Dit wordt bevestigd in studies over de invloed van hoge stofstroomdichtheden op de overdrachtscoëfficiënt en in studies over de overdracht tussen een stromend medium en een in de stromingsrichting gekromd grensvlak.

Boussinesq [33] heeft in een verhandeling over de warmte-overdracht van een bol naar een stromend medium gewezen op de invloed van snelheidsgradiënten in de buurt van het oppervlak. Hij behandelde

a. een hypothetische stroming met de snelheidscomponenten

$$v_{\theta} = -\frac{3}{2} v_{\infty} \sin \theta, \quad v_r = \frac{3}{2} v_{\infty} \left\{ 1 - \frac{R^2}{r^2} \right\} \cos \theta, \quad \text{en}$$

b. de potentiaalstroming.

Het verschil tussen beide stromingen in de buurt van de bol is dat in geval a de gradiënt van v_{θ} in de r -richting verdwijnt en in geval

b niet. Beide stromingssituaties zijn vermeld bij fig. 2.8. Daar is ook een stroming c volgens Ruckenstein [32] weergegeven, waarmee tussen de potentiaalstroming b en de kruipende stroming om een starre bol geïnterpoleerd kan worden. Van deze stroming zal in § 3.3 gebruik worden gemaakt. Geformuleerd voor het stofoverdrachtsprobleem wordt de oplossing van Boussinesq in geval a:

$$\frac{\langle k \rangle}{D} d = 1,13 \left(\frac{v_{\infty} d}{D} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.21)$$

en in geval b:

$$\frac{\langle k \rangle}{D} d = 1,41 \left(\frac{v_{\infty} d}{D} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.22)$$

Opvallend is de numerieke overeenkomst tussen vgl. (2.21) en de "penetratietheorie" met de karakteristieke afmeting d . Deze overeenkomst is te danken aan de volgende balans van invloeden: over de voorste helft van de bol ($\pi > \theta > \pi/2$) is de radiale snelheid naar het oppervlak toe gericht, maar over de achterste helft ($\pi/2 > \theta > 0$) er van af, zodat het totale effect van deze stroming op de overdracht gering blijft. Weliswaar zijn de plaatselijke stofoverdrachtscoëfficiënten aan de voorzijde groter dan aan de achterzijde, zodat men een netto vergroting van de gemiddelde

coëfficiënt zou verwachten, maar aan de achterzijde is de indringdiepte van de stof groter dan aan de voorzijde, waardoor daar grotere radiale snelheden een rol spelen. Het blijkt dat deze 2e orde effecten elkaar vrijwel opheffen. De invloed van de gradiënt van de langssnelheid in de richting loodrecht op het oppervlak volgt uit een vergelijking van (2.21) en (2.22). Deze gradiënt is steeds positief, zodat een vergroting van de stofoverdrachtssnelheid is te verwachten; deze vergroting blijkt 25% te bedragen. Uit de schaarse metingen onder condities, waarbij men potentiaalstroming mag aannemen blijkt echter dat (2.21) beter voldoet dan (2.22); zie Griffith [34]

De invloed van de radiale snelheid in deze voorbeelden blijkt niet groot te zijn óf door de symmetrie van het probleem (stofoverdracht aan een bol), óf door de kleine waarde van de radiale snelheid in de buurt van een vaste wand (stofoverdracht naar een grenslaagstroming). Er zijn echter nog niet onder dit gezichtspunt bestudeerde gevallen, waarbij de transversale snelheid de stofoverdrachtssnelheid in belangrijke mate bepaalt. Hieronder valt de stofuitwisseling met paddestoelvormige bellen, met langgerekte bellen of druppels in nauwe buizen of met vloeistoffilms, die van convexe oppervlakken afstromen. Deze gevallen zijn in de volgende hoofdstukken onderwerp van studie.

De invloed op de stofoverdracht van een transversale convectiestroom, die aan de wand niet verdwijnt, is oorspronkelijk nagegaan door Lewis [35], Ackerman [36] en Colburn en Drew [37] voor verdamping en condensatie en door Stewart [38, 39] voor een "transpirerende" wand. De uitkomsten van hun onderzoek zijn samen te vatten door de factor T , die de verhouding weergeeft tussen de stofoverdrachtscoefficiënten met en zonder normale snelheid, te geven als functie van $v_y(y=0)/k$, de verhouding van de normale snelheid aan het grensvlak en de stofoverdrachtscoefficiënt zonder transversale stroming; zie de fig. 2.9, die ontleend is aan Stewart. Uit deze figuur is ook een kwalitatief inzicht te verkrijgen over de invloed van een transversale stroming in het voor ons interessante geval dat weliswaar aan het grensvlak $v_y(y=0)/k = 0$, maar de waarde van v_y/k in de buurt van het grensvlak snel kan toenemen. De invloed van deze stroming zal merkbaar zijn indien op een afstand van het grensvlak, die van de orde van de indringdiepte van de over te dragen stof is, de snelheid v_y van de orde $0,1 k$ of groter is.

STOFOVERDRACHT TUSSEN EEN BEWEEGLIJK GRENVLAK EN EEN STROMING MET EEN TRANSVERSE SNELHEIDSCOMPONENT

In dit hoofdstuk wordt de invloed op de stofoverdracht van een stroming loodrecht op het oppervlak bestudeerd. Er wordt verondersteld dat deze stroming reeds door de hydrodynamica van de beschouwde situatie is gegeven.

De stroming loodrecht op het grensvlak kan verschillende oorzaken hebben : een groei van het oppervlak (bijvoorbeeld de kwikdruppel in de polarografie), een versnelling van de vloeistof langs een stationair grensvlak en een verandering in de stromingsrichting van de omtrek van het grensvlak. De invloed van de eerste oorzaak, die samengaat met een niet-stationair grensvlak, wordt hier niet gezien. De invloed van de beide overige oorzaken is bij stationaire grensvlakken in één theoretisch verband te bestuderen voor het veel voorkomende geval dat $Sc \gg 1$. Eerst wordt in § 3.1 een mechanistische theorie ontwikkeld, waarin wordt verondersteld dat al het nieuw gevormde grensvlak vers is. Vervolgens wordt in § 3.2 een benaderde oplossing gegeven van de exacte probleemstelling. Deze theorie laat zich voor specifieke gevallen uitbreiden tot lage waarden van Sc ; hieraan wordt echter geen aandacht besteed. Het hoofdstuk wordt besloten met een voorbeeld, waarin de theorie wordt toegepast (§ 3.3).

1 Mechanistische theorie

We beschouwen een vrij, rotatiesymmetrisch grensvlak A , waarlangs een fluïdum stroomt en we nemen aan dat de afgeleiden van de langssnelheid v_x in de richting y loodrecht op het grensvlak nul zijn. Dit houdt o.a. in dat de schuifspanning aan het grensvlak verdwijnt. Om de tijd te karakteriseren, gedurende welke een oorspronkelijk grensvlakelement aan het stofoverdrachtsproces deelneemt, wordt de tijd τ ingevoerd :

$$\tau \equiv \int_0^x \frac{dx'}{v_x(x')} \quad (3.1)$$

Deze tijd wordt gerekend van het punt $x = 0$ af, waar oorspronkelijk grensvlak wordt gemaakt. In figuur 3.1, die een uitwerking is van voorbeeld 2 uit figuur 1.1, wordt de situatie geschetst. De grootte van het grensvlak met een leeftijd kleiner dan τ wordt gegeven door $A = A(\tau)$. De totale grootte van het grensvlak is $A(\tau_e)$, waarin τ_e de maximale leeftijd is die een grensvlakelement kan bezitten.

De mechanistische theorie nu beschouwt al het grensvlak dat tijdens het afstromen van het oorspronkelijke element extra wordt gevormd als geheel vers. De stroming loodrecht op het grensvlak blijft

hierbij buiten beschouwing en de stofoverdracht naar de grensvlakelementen wordt beschreven met de "penetratie"-theorie. Er wordt verondersteld, dat er geen stofoverdracht plaats vindt tussen naburige elementen van verschillende leeftijd. De totale stofstroom door het grensvlak wordt met behulp van dit model berekend, nadat eerst de leeftijdsverdeling van de grensvlakelementen is bestudeerd.

i De leeftijdsverdeling van de grensvlakelementen

Een "oorspronkelijk" oppervlakte-element, dat op $\tau = 0$ is ontstaan, en dat langs een zich strekkend grensvlak beweegt, heeft op het tijdstip τ een vergroting ondergaan. Daar een gedeelte van dit oppervlakte-element in de loop van de tijd ontstaat, kan men aan de onderdelen van dit element een leeftijdsverdeling toekennen: de fractie met een leeftijd tussen θ en $\theta + d\theta$ is $f(\theta)d\theta$. Deze fractie is ontstaan op het tijdstip $\tau_1 \equiv \tau - \theta$. De leeftijdsverdelingsfunctie $f(\theta)$ hangt samen met de reeds gedefinieerde functie $A(\tau)$. Aangezien $2\pi r(\tau) v_x(\tau)$ de oppervlaktestroom voorstelt op de plaats waar de grootst mogelijke leeftijd τ is, kan men voor $f(\theta)d\theta$ schrijven:

$$f(\theta)d\theta = \frac{1}{2\pi r(\tau)v_x(\tau)} \frac{d}{d\tau_1} \left\{ 2\pi r(\tau_1)v_x(\tau_1) \right\} d(-\tau_1), \quad (3.2)$$

hetgeen met:

$$\frac{dA}{d\tau} = 2\pi r(\tau)v_x(\tau), \quad (3.3)$$

overgaat in:

$$f(\theta)d\theta = f(\tau - \tau_1)d(-\tau_1) = \left(\frac{d^2 A}{d\tau^2} \right) \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} d(-\tau_1), \quad (3.4)$$

voor $0 \leq \theta \equiv (\tau - \tau_1) < \tau$. Tevens is er van de leeftijd $\theta = \tau$ een fractie

$$\frac{2\pi r(0)v_x(0)}{2\pi r(\tau)v_x(\tau)} = \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1}. \quad (3.5)$$

Tot dusver werd verondersteld dat het grensvlak zich strekt:

$$\frac{d^2 A}{d\tau^2} > 0. \text{ Indien het grensvlak samentrekt, } \frac{d^2 A}{d\tau^2} < 0, \text{ kan vgl. (3.4)}$$

niet worden opgevat als een uitdrukking voor de leeftijdsverdelingsfunctie, maar kan hij slechts worden gelezen als de oppervlaktestroom die tussen τ_1 en $\tau_1 - d\tau_1$ verdwijnt, uitgedrukt als fractie van de oppervlaktestroom op τ . Voor het volgende maakt dit verschil; voorlopig beperken we ons echter tot een zich strekkend grensvlak.

Uit de leeftijdsverdelingsfunctie leidt men af:

$$\begin{aligned} \int_0^\tau f(\theta) d\theta &= \int_0^\tau f(\tau - \tau_1) d\tau_1 = \\ &= \int_0^\tau \left(\frac{d^2 A}{d\tau_1^2} \right) \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} d\tau_1 + \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} = 1 \quad (3.6) \end{aligned}$$

en

$$\begin{aligned} \bar{\tau} \equiv \int_0^\tau \theta f(\theta) d\theta &= \int_0^\tau (\tau - \tau_1) \left(\frac{d^2 A}{d\tau_1^2} \right) \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} d\tau_1 + \\ &+ \tau \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} = A(\tau) \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1}. \quad (3.7) \end{aligned}$$

Volgens vgl. (3.7) is de gemiddelde leeftijd $\bar{\tau}$ van een grensvlakelement alleen dan gelijk aan de grootste mogelijke leeftijd τ op de plaats van het element, indien $A \sim \tau$. In dat geval is ook $\frac{d^2 A}{d\tau^2} = 0$

d.w.z. de oorspronkelijke grensvlakelementen behouden hun vorm, er treedt geen strekking op en de normale snelheidscomponent is afwezig. Voorts bevestigt vgl. (3.7) dat in het geval van een zich strekkend grensvlak $\bar{\tau} < \tau$, wat ook fysisch is in te zien.

In het geval van een samentrekkend grensvlak hebben de oppervlakte-elementen die verdwijnen de leeftijd τ van het oorspronkelijke element en is $\bar{\tau} = \tau$.

ii De stofstroom door het grensvlak

Beschouw nu de absorptie in de zich strekkende grensvlakelementen met behulp van de theorie over niet stationaire diffusie in een half oneindig medium. De stofstroombichtheid door een oppervlakte-element, dat de leeftijd $\theta = \tau - \tau_1$ heeft, is:

$$\Phi_m'' = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \theta^{-\frac{1}{2}} = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} (\tau - \tau_1)^{-\frac{1}{2}}$$

De bijdrage tot de totale stofstroom, $d\Phi_m$, door het grensvlak-element $dA(\tau)$ wordt dan gegeven door:

$$\begin{aligned} d\Phi_m &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[dA(\tau) \int_0^\tau (\tau - \tau_1)^{-\frac{1}{2}} f(\tau - \tau_1) d\tau_1 \right] = \\ &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} dA(\tau) \left[\int_0^\tau (\tau - \tau_1)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{d^2 A}{d\tau_1^2} \right) \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} d\tau_1 + \right. \\ &\quad \left. + \tau^{\frac{1}{2}} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} \right], \end{aligned} \quad (3.8)$$

en de stofstroom door het totale grensvlak door:

$$\begin{aligned} \Phi_m &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[\int_0^\tau e^{-\tau} d\tau \int_0^\tau (\tau - \tau_1)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{d^2 A}{d\tau_1^2} \right) d\tau_1 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \int_0^\tau \tau^{-\frac{1}{2}} d\tau \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Een mechanische theorie over de absorptie in een samentrekkend grensvlak wordt gevonden door aan alle onderdelen van een grensvlakelement de grootst mogelijke leeftijd τ toe te kennen, dus $f(\theta) = 0$ voor $\theta \neq \tau$. Het resultaat van deze theorie kan uit vgl. (3.9) worden verkregen door daarin $\theta = \tau - \tau_1$ te vervangen door :

$$\begin{aligned} \Phi_m &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[\int_0^\tau e^{-\tau} d\tau \int_0^\tau \tau^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{d^2 A}{d\tau_1^2} \right) d\tau_1 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \int_0^\tau \tau^{-\frac{1}{2}} d\tau \right] = \\ &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[\int_0^\tau e^{-\tau} \tau^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{dA}{d\tau} \right) d\tau \right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Voor een grensvlak dat zich niet strekt of samentrekt gaan (3.9) en (3.10) over in:

$$\phi_m = 2 c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi \tau_e}} A(\tau_e), \quad (3.11)$$

hetgeen de gebruikelijke vorm is waarin de "penetratietheorie" meestal wordt gebruikt als het uitgangspunt voor berekeningen over de absorptie in dunne vloeistoflagen en in laminaire stralen.

iii Discussie

Dikwijls wordt in technologische literatuur [4, 17] de stofoverdracht door een zich strekkend grensvlak berekend met de mechanistische theorie voor een samentrekkend grensvlak. Vgl. (3.10) voorspelt dan een lagere totale stofstroom dan vgl. (3.9), omdat aan het grensvlak te oude leeftijden worden toegekend. Anderzijds zal vgl. (3.9) een te hoge stofstroom voorspellen wegens de overschatting dat al het nieuw gecreëerde grensvlak vers is. Voorlopig zou men op intuïtieve gronden kunnen besluiten dat de werkelijk optredende stofstroom tussen beide berekende in ligt; na de behandeling van de exactere theorie komt dit weer ter discussie.

Een nadeel van de mechanistische theorieën is, dat de leeftijd van een oorspronkelijk grensvlakelement afzonderlijk moet worden berekend. In alle gevallen, waarin gedacht moet worden dat dit element in een stuwput is ontstaan, is τ onbepaald en is de berekening ervan volgens (3.1) onmogelijk. In deze grote klasse van gevallen falen de mechanistische theorieën dan ook.

2 Exacte theorie

De beschrijving van het grensvlak zoals die in fig. 3.1 werd geschetst blijft in gebruik. We volgen opnieuw een oppervlaktelement, dat langs een zich strekkend grensvlak beweegt. De gradiënt $\partial v_x / \partial y$ wordt verwaarloosbaar klein verondersteld. Dit betekent dat in een oppervlaktelaagje ter dikte van de penetratiediepte δ_p de snelheid v_x nagenoeg uniform moet zijn. In hoeverre dit waar is, kan voor specifieke gevallen met de resultaten van hoofdstuk 2 worden nagegaan.

De stofbalans - opgeschreven voor een langs het grensvlak meebewegend coördinatensysteem - luidt nu:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial \tau}, \quad (3.12)$$

met

$$\left. \begin{aligned} c &= 0, \quad y > 0, \quad \tau = 0, \\ c &= 0, \quad y = \infty, \quad \tau \geq 0, \\ c &= c_0, \quad y = 0, \quad \tau > 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

Voor de transversale snelheid v_y in de buurt van het grensvlak wordt geschreven:

$$v_y = y \frac{\partial v}{\partial y} \Big|_{y=0} \equiv -\alpha(\tau) y. \quad (3.14)$$

Vgl. (3.14) is te zien als het begin van een reeksontwikkeling voor v_y om $y = 0$, waarin er rekening mee is gehouden dat $v_y = 0$ voor $y = 0$. We bepalen deze analyse tot gevallen, waarin vgl. (3.14) nog geldt. Dit houdt in dat de penetratiediepte van de over te dragen stof klein moet blijven ten opzichte van de afstand, waarop de transversale snelheid gaat afwijken van de benadering volgens (3.14):

$$\delta_p \ll 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_{y=0} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right)^{-1}_{y=0}. \quad (3.15)$$

In de regel wordt hieraan voldaan bij grote waarden van het getal van Sc en/of bij grote waarden van $(v_\infty d / \mathbb{D})^*$.

De normale gradiënt van de transversale snelheid aan het grensvlak hangt samen met de vorm en de leeftijd van het grensvlak. Deze samenhang zal eerst worden bestudeerd. Daarop zal een benaderde, maar algemene oplossing van de stofbalans met de gegeven rand- en beginvoorwaarden worden behandeld. Tenslotte wordt de uit deze oplossing berekende totale stofstroom vergeleken met die, welke in § 3.1 werden gegeven.

- i Het verband tussen $(\partial v / \partial y)_{y=0}$ en $A(\tau)$

Beschouw een gedeelte van een stationair, rotatiesymmetrisch grensvlak (fig. 3.2). We stellen nu de continuïteitsvergelijking op voor het dicht bij het grensvlak gelegen, in de figuur gearceerde volume-element. Indien de kromtestraal van het grensvlak in het vlak van de tekening R' is, geldt voor alle $y \ll R'$:

* d is een karakteristieke afmeting in de y -richting van het lichaam.

$$\begin{aligned}
& 2 \pi (r + y \cos \varphi) v_x dy - 2 \pi (r + \frac{dr}{dx} dx + y \cos \varphi + y \frac{d \cos \varphi}{dx} dx) \\
& (v_x + \frac{\partial v_x}{\partial x} dx) dy + 2 \pi (r + \frac{1}{2} \frac{dr}{dx} dx + y \cos \varphi + \frac{1}{2} y \frac{d \cos \varphi}{dx} dx) v_y dx \\
& - 2 \pi (r + \frac{1}{2} \frac{dr}{dx} dx + y \cos \varphi + \frac{1}{2} y \frac{d \cos \varphi}{dx} dx + dy \cos \varphi + \\
& + \frac{1}{2} dy \frac{d \cos \varphi}{dx} dx) (v_y + \frac{\partial v_y}{\partial y} dy) dx = 0 \quad . \quad (3.16)
\end{aligned}$$

Hierin is φ de hoek tussen de positieve richtingen van r en y . Uit (3.16) volgt:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ (r + y \cos \varphi) v_x \right\} + v_y \cos \varphi + (r + y \cos \varphi) \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (3.17)$$

Dus op $y = 0$, waar $v_y = 0$, geldt:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r v_x) + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad . \quad (3.18)$$

Nu is:

$$\frac{dA}{d\tau} = 2\pi r v_x \Big|_{y=0} \quad , \quad (3.3)$$

zodat

$$\frac{d^2 A}{d\tau^2} = 2 \pi \left(\frac{\partial r v_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{d\tau} \right) \Big|_{y=0} = - 2 \pi v_x r \frac{\partial v_y}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad , \quad (3.19)$$

waarin van (3.18) gebruik is gemaakt. Combinatie van (3.3) en (3.19) geeft:

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} \Big|_{y=0} \equiv - \alpha(\tau) = - \frac{d^2 A}{d\tau^2} \cdot \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} \quad . \quad (3.20)$$

Deze uitkomst kan b.v. worden toegepast op de in fig. 2.8 onder a genoemde stroming, waarvoor $v_\theta = -\frac{3}{2} v_\infty \sin \theta$. Voor de bol geldt $\frac{dA}{d\theta} = 2\pi R^2 \sin \theta$, zodat voor (3.20) geschreven mag worden:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_{y=0} &= - \frac{\frac{d^2 A}{d\theta^2} \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)^2 + \frac{dA}{d\theta} \frac{d^2 \theta}{d\tau^2}}{\frac{dA}{d\theta} \frac{d\theta}{d\tau}} = \\
&= - \frac{\frac{v_\theta^2}{R} \cos \theta + \frac{dv_\theta}{d\tau} \sin \theta}{v_\theta \sin \theta} = \\
&= - \frac{1}{R} \left\{ v_\theta \frac{\cos \theta}{\sin \theta} + \frac{dv_\theta}{d\theta} \right\} = \frac{3v_\infty}{R} \cos \theta. \quad (3.21)
\end{aligned}$$

Hetzelfde resultaat vindt men uit de bij fig. 2. 8a gegeven verdeling van de radiale snelheid.

ii Een oplossing van de stofbalans

Gevraagd wordt uit het stelsel (3.12), (3.13) en (3.14) een uitdrukking voor $\Phi_m'' \equiv -D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0}$ af te leiden, die niet beperkt is tot een bepaalde functie $\alpha(\tau)$. Voor de oplossing kan gebruik worden gemaakt van de methode van de momenten. Hierbij beschouwt men niet de afhankelijk variabele (c) als functie van de onafhankelijk variabelen (y en τ), maar de rij van de momenten naar één der onafhankelijk variabelen als functie van de overige variabelen. In ons geval zullen we alle momenten

$$M_n \equiv \int_0^\infty y^n \frac{c}{c_0} dy, \quad n=0, 1, 2, 3 \dots \quad (3.22)$$

als functie van τ bestuderen.

De methode van de momenten is sinds lang in de toegepaste wetkunde in gebruik. In 1894 toonde Boltzmann [40] aan, dat de gemiddelde waarde van een van de concentratie afhankelijke diffusiecoëfficiënt op eenvoudige wijze samenhangt met de momenten van de concentratieverdeling, zoals die wordt gemeten bij niet stationaire diffusie in een stilstaand medium. Later past Pohlhausen [41] de methode toe om benaderingen voor de snelheidsverdeling in een grenslaag te vinden. Inmiddels was door Stieltjes [42] onderzocht in hoeverre een functie bepaald wordt door zijn momenten. In het recente verleden is de methode vaak met succes gebruikt bij het oplossen van niet-lineaire problemen in de warmte- en stofoverdracht [43, 44, 45, 46]. Dit was voor Yamada [47] aanleiding om de grondslagen van de theorie nogmaals te onderzoeken.

Indien $c = c(y, \tau)$ de exacte oplossing is van het stelsel (3.12) en (3.13), dan is:

$$\int_0^{\infty} y^n \left\{ \mathbb{D} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \alpha(\tau) y \frac{\partial c}{\partial d} - \frac{\partial c}{\partial \tau} \right\} dy \equiv 0, \quad n=0, 1, 2, 3 \dots \quad (3.23)$$

Vinden we een functie $c_1 = c_1(y, \tau)$, waarvoor

$$\int_0^{\infty} y^n \left\{ \mathbb{D} \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} + \alpha(\tau) y \frac{\partial c_1}{\partial y} - \frac{\partial c_1}{\partial \tau} \right\} dy = 0, \quad n=0, 1, 2, \dots, N-1, \quad (3.24)$$

dan wordt $\left\{ \mathbb{D} \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} + \alpha(\tau) y \frac{\partial c_1}{\partial y} - \frac{\partial c_1}{\partial \tau} \right\}$ nul op tenminste N plaatsen in het gebied $y > 0$. Het gevolg is dat c_1 een des te betere benadering voor c is naarmate N groter is.

We nemen nu als benadering van de oplossing van het stelsel (3.12) en (3.13) de functie:

$$c_1 = c_0 \sum_{m=2}^{\infty} A_m \left(1 - \frac{y}{f(\tau)}\right)^m, \quad m=2, 3, 4, \dots, y < f(\tau), \quad (3.25)$$

$$c_1 = 0, \quad y \geq f(\tau),$$

$$\text{met } f(0) = 0 \text{ en } \sum_{m=2}^{\infty} A_m = 1.$$

Deze benadering is zo gekozen, dat hij:

1. aan de randvoorwaarden (2.13) voldoet,
2. continu is, ook met betrekking tot de eerste afgeleide,
3. kwalitatief overeenkomt met de fysisch te verwachten oplossing, en
4. zo eenvoudig mogelijk is.

We onderzoeken vervolgens welke momenten M_n van (3.25), gerekend van $n=0$ af, gelijk gemaakt kunnen worden aan de overeenkomstige momenten van de exacte oplossing. Uit (3.23) leidt men af dat deze momenten aan die van de oplossing gelijk zijn, indien ze voldoen aan de volgende betrekkingen:

$$\frac{dM_0}{d\tau} = -\alpha(\tau) M_0 + \frac{\mathbb{D}c_0}{f(\tau)} \sum_2^{\infty} A_m \cdot m, \quad (3.26a)$$

$$\frac{dM_1}{d\tau} = -2 \alpha(\tau) M_1 + D c_0, \quad (3.26b)$$

$$\frac{dM_n}{d\tau} = - (n+1) \alpha(\tau) M_n + n(n-1) D M_{n-2}, \quad n > 2 \quad (2.26c)$$

De momenten van (3.25) worden gegeven door:

$$M_n = c_0 f^{n+1} \sum_2^{\infty} A_m \frac{n! m!}{(n+m+1)!} \quad (3.27)$$

Met (3.27) gaat het stelsel (3.26) over in:

$$\frac{df^2}{d\tau} = -2 \alpha(\tau) f^2 + 2 D \sum_2^{\infty} (A_m \cdot m) \left\{ \sum_2^{\infty} \frac{A_m}{m+1} \right\}^{-1}, \quad (3.28a)$$

$$\frac{df^2}{d\tau} = -2 \alpha(\tau) f^2 + D \left(\sum_2^{\infty} \frac{A_m}{(m+1)(m+2)} \right)^{-1}, \quad (3.28b)$$

$$\begin{aligned} \frac{df^2}{d\tau} = & -2 \alpha(\tau) f^2 + \frac{2n(n-1)}{n+1} D \sum_2^{\infty} A_m \frac{(n-2)! m!}{(n+m-1)!} \\ & \left\{ \sum_2^{\infty} A_m \frac{n! m!}{(n+m+1)!} \right\}^{-1}, \quad n > 2. \end{aligned} \quad (3.28c)$$

Hieruit volgt één differentiaalvergelijking voor $f^2(\tau)$ indien de coëfficiënten A_m , behalve aan $\sum_2^{\infty} A_m = 1$, voldoen aan de volgende relaties:

$$2 \sum_2^{\infty} (A_m \cdot m) \sum_2^{\infty} \frac{A_m}{(m+1)(m+2)} = \sum_2^{\infty} \frac{A_m}{m+1} \quad (3.29a)$$

en

$$\begin{aligned} & \sum_2^{\infty} A_m \frac{n! m!}{(n+m+1)!} = \\ & = \frac{2n(n-1)}{(n+1)} \sum_2^{\infty} \frac{A_m}{(m+1)(m+2)} \sum_2^{\infty} A_m \frac{(n-2)! m!}{(n+m+1)!}, \\ & \quad n > 2. \end{aligned} \quad (3.29b)$$

Het aantal momenten van (3.25) dat gelijk gemaakt kan worden aan de momenten van de exacte oplossing is gelijk aan het aantal termen N , dat in (3.25) wordt meegenomen. Voor $N=1$ vindt men $A_2 = 1$

en $A_m = 0$ voor $m > 2$; voor $N = 2$ volgt uit (3.29) ook $A_2 = 1$. $A_3 = 0^*$ en $A_m = 0$ voor $m > 3$. Het zal blijken dat het aantal termen N , dat wordt meegenomen, alleen van invloed is op een numerieke factor in de oplossing van de totale stofstroom. We vervolgen derhalve de analyse door $f(\tau)$ uit vgl. (3.28b) op te lossen met de beginvoorwaarde $f(\tau) = 0$. De oplossing is:

$$f^2(\tau) = \frac{D}{\sum_{m=2}^{\infty} A_m / (m+1)(m+2)} \exp \left[- \int_0^{\tau} 2 \alpha(\theta) d\theta \right] \int_0^{\tau} \exp \left[\int_0^{\tau'} 2 \alpha(\theta) d\theta \right] d\tau' ,$$

welke na de substitutie:

$$\alpha(\tau) = \frac{d^2 A}{d\tau^2} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} , \quad (3.20)$$

overgaat in:

$$f^2(\tau) = \frac{D}{\sum_{m=2}^{\infty} A_m / (m+1)(m+2)} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-2} \int_0^{\tau} \left(\frac{dA}{d\tau'} \right)^2 d\tau' . \quad (3.30)$$

We stellen

$$\left\{ \sum_{m=2}^{\infty} \frac{A_m}{(m+1)(m+2)} \right\}^{-1} = i_m \left\{ \sum_{m=2}^{\infty} A_m \cdot m \right\}^2$$

en we berekenen tenslotte met (3.30) uit (3.25) de stofstroomdichtheid:

$$\Phi_m''(\tau) \equiv -D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{D c_0}{f(\tau)} \sum_{m=2}^{\infty} A_m \cdot m = c_0 \sqrt{\frac{D}{i_m}} \frac{dA}{d\tau} \left\{ \int_0^{\tau} \left(\frac{dA}{d\tau'} \right)^2 d\tau' \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

* Er doet zich het probleem voor dat uit (3.29) een vierkantsvergelijking voor A_3 wordt gevonden. Yamada [47] wees erop dat dit probleem algemeen is bij deze rekenmethode. Hij gaf aan langs welke weg men de juiste wortel kan zoeken. Hier was het geen ernstig probleem omdat de tweede wortel A_3 tot negatieve waarden van de concentratie in de buurt van $y = f(\tau)$ aanleiding geeft.

Voor de totale stofstroom volgt hieruit:

$$\Phi_m \equiv \int_0^{A(\tau_e)} \Phi_m'' dA = 2 c_o \sqrt{\frac{D}{i_m}} \left\{ \int_0^{\tau_e} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^2 d\tau \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3.32)$$

De waarde van i_m hangt af van het aantal termen N dat in de reeksontwikkeling (3.25) wordt gebruikt. Voor $N = 1$ en $N = 2$ is $i_m = 3$. Voor $N \rightarrow \infty$ moet i_m naderen tot π , wat te verwachten is met het oog op de bekende oplossingen voor het bijzondere geval $\alpha(\tau) = (n-1)/\tau$, d.w.z. voor $A \sim \tau^n$, $n > \frac{1}{2}$ [17]; voor $n = 1$ is deze oplossing gegeven in vgl. (3.11).

iii Vergelijking van de gegeven theorieën

De theorieën, waarmee de stofstroom door een zich strekkend grensvlak kan worden berekend, zijn samen te vatten volgens:

$$\Phi_m = c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\tau_e} \frac{dA}{\tau_m^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.33)$$

De tijd τ_m is een op een bepaalde wijze gemiddelde contacttijd voor het oppervlak $A(\tau)$. Voor de 3 gegeven theorieën is $1/\tau_m^{\frac{1}{2}}$ als volgt gedefinieerd:

mechanistische theorie voor een zich strekkend grensvlak (vgl.(3.9))

$$1/\tau_m^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{dA}{d\tau} \right)^{-1} \left[\int_0^{\tau} \frac{d\tau_1}{(\tau - \tau_1)^{\frac{1}{2}}} \frac{d^2 A}{d\tau_1^2} + \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau=0} \frac{1}{\tau^{\frac{1}{2}}} \right], \quad (3.34)$$

mechanistische theorie voor een samentrekkend grensvlak (vgl. (3.10))

$$1/\tau_m^{\frac{1}{2}} = 1/\tau^{\frac{1}{2}}, \quad (3.35)$$

exacte theorie (vgl. (3.32))

$$1/\tau_m^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{dA}{d\tau} \right) \left[\int_0^{\tau} \left(\frac{dA}{d\theta} \right)^2 d\theta \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.36)$$

In tabel 3 zijn voor een grensvlak dat voldoet aan $A \sim \tau^n$ de waarden van $(\tau/\tau_m)^{\frac{1}{2}}$ volgens de 3 theorieën als functie van n vermeld.

Voor $n > 1$ heeft men te maken met een zich strekkend grensvlak, voor $n < 1$ met een samentrekkend grensvlak. In het laatste geval neemt de stofstroom sterk af met afnemende n (voor $n \leq \frac{1}{2}$ wordt de singuliere situatie bereikt dat er geen stof wordt overgedragen). Uit de tabel is het duidelijk, dat de exacte theorie stofstromen

Tabel 3 $(\tau/\tau_m)^{1/2}$ als functie van n voor $A \sim \tau^n$ volgens de 3 gegeven theorieën

$(\tau/\tau_m)^{1/2} =$	vgl. (3.34)	vgl. (3.35)	vgl. (3.36)
	$\frac{\sqrt{\pi} \Gamma(n)}{\Gamma(n-1/2)}$	1	$\sqrt{2n-1}$
$n = 4$	3,20	(1)	2,65
3	2,66	(1)	2,24
2	2	(1)	1,74
1	1	1	1
3/4	(0,58)	1	0,71
2/3	(0,42)	1	0,58
1/2	(0)	1	0

voorspelt, die tussen de uitkomsten van beide mechanistische theorieën in liggen. In het volgende zal de exacte theorie (vgl. 3.32) worden gebruikt als de meest betrouwbare voorstelling van de stofoverdracht. Deze theorie heeft het voordeel dat hij ook bij aanwezigheid van een stuwpunt kan worden gebruikt; dit is het gevolg van een limietovergang in de afleiding van vgl. (3.30), waarvan de juistheid voor $n > \frac{1}{2}$ kan worden aangetoond. Een ander voordeel van vgl. (3.32) is dat deze uitdrukking eenvoudig kan worden gehanteerd voor grensvlakken, die wegens hun ingewikkelde geometrische vorm in gedeelten moeten worden behandeld (zie b.v. §5.3 en §5.5)

3.3 Voorbeeld: Stofoverdracht tussen het grensvlak van een druppel en een stroming om de druppel

Als toepassing van de exacte theorie behandelen we de overdracht tussen een druppel van een zuivere vloeistof en zijn stromende omgeving. De snelheidsverdeling om de druppel is die welke Ruckenstein (zie fig. 2.8c) heeft gegeven:

$$v_\theta = - \left\{ v_\infty - \frac{3v_\infty - 2v_0}{4} \frac{R}{r} - \frac{v_\infty - 2v_0}{4} \frac{R^3}{r^3} \right\} \sin \theta, \quad (3.37a)$$

$$v_r = \left\{ v_\infty - \frac{3v_\infty - 2v_0}{2} \frac{R}{r} + \frac{v_\infty - 2v_0}{2} \frac{R^3}{r^3} \right\} \cos \theta . \quad (3.37b)$$

In principe is de overdracht van de druppel naar deze stroming niet met de gegeven theorie te berekenen, omdat $\frac{\partial v_\theta}{\partial r} \neq 0$. In § 2.2 hebben we echter gezien dat de invloed van deze snelheidsgradiënt op de stofoverdracht te verwaarlozen is, indien:

$$\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right)^2 \frac{Dx}{v_0^3} = \left(\frac{3v_\infty - 4v_0}{v_0} \right)^2 \frac{Dx}{4R^2 v_0} < 10^{-2} , \quad (3.38)$$

dus in de buurt van $v_0 = 3/4 v_\infty$. In die paragraaf is ook geconstateerd dat voor een grenslaagstroming de stofoverdracht bij hoge waarden van Sc te beschrijven is met de "penetratietheorie" met v_0 als karakteristieke snelheid, indien $v_0 > 1/5 v_\infty$. Men kan dus verwachten dat van de invloed van de normale gradiënt in de langssnelheid afgezien kan worden, indien v_0 niet meer dan één grootteorde kleiner is dan v_∞ . Tot dit geval zullen we ons beperken.

Eerst wordt de plaatselijke stofstroombichtheid berekend met vgl. (3.31), waarin c_0 de oplosbaarheid van de vloeistof uit de druppel in het omstromende medium is. Hierbij wordt gebruik gemaakt van:

$$\begin{aligned} A &= 2 \pi R z , \\ v_x &\equiv -v_\theta = v_0 \sin \theta = v_0 \left\{ 1 - (1-z/R)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} , \\ x &= R \cos (1-z/R) = -R \theta . \end{aligned} \quad (3.39)$$

Volgens (3.31) wordt nu de plaatselijke stofstroombichtheid:

$$\begin{aligned} \Phi_m'' &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{dA}{dz} \cdot \frac{dz}{d\tau} \left\{ \int_0^z \left(\frac{dA}{dz} \right)^2 \frac{dz}{d\tau} dz \right\}^{-\frac{1}{2}} = \\ &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{v_x \frac{dz}{dx}}{\left\{ \int_0^z v_x \frac{dz}{dx} dz \right\}^{\frac{1}{2}}} = \\ &= c_0 \sqrt{\frac{Dv_0}{\pi R}} \frac{1 - (1-z/R)^2}{z/R (1-z/3R)^{\frac{1}{2}}} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{of } \Phi_m'' &= c_o \sqrt{\frac{Dv_o}{\pi R}} \frac{\sin^2 \theta}{\{2/3 + \cos \theta - 1/3 \cos^3 \theta\}^{1/2}} = \\ &= c_o \sqrt{\frac{3 Dv_o}{\pi R}} \left\{ \frac{(1 - \cos \theta)^2}{2 - \cos \theta} \right\}^{1/2} \quad (3.40) \end{aligned}$$

Deze uitkomst is in overeenstemming met wat Levich [48] en Baird en Davidson [49] op een andere wijze berekenen. Vgl. (3.40) is grafisch weergegeven in fig. 3.3. Deze figuur illustreert duidelijk hoezeer de plaatselijke stofstroombichtheid in de buurt van het achterste stuwpunt door inkrimping van het grensvlak is afgenomen. Voor de totale stofoverdrachtssnelheid is uit (3.32) te berekenen:

$$\begin{aligned} \Phi_m &= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left\{ \int_0^{2R} \left(\frac{dA}{dz} \right)^2 v_z dz \right\}^{1/2} = \\ &= 2 c_o \sqrt{\frac{Dv_o}{\pi}} \pi R \left\{ \int_0^{2R} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2 \right\} dz \right\}^{1/2} = \\ &= 2 c_o \sqrt{\frac{Dv_o}{3\pi R}} 4\pi R^2 \quad (3.41) \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\langle k \rangle d}{D} = 0,925 \left(\frac{v_o d}{D} \right)^{1/2}, \quad (3.42)$$

hetgeen in overeenstemming is met het resultaat van Ruckenstein [32] en voor $v_o = 3/2 v_\infty$ met het eerste resultaat van Boussinesq (vgl. 2.21).

De betrekking (3.41) is algemeen bruikbaar om stofoverdrachtssnelheden te berekenen, indien de grensvlaksnelheid bekend verondersteld mag worden*.

Vindt er b.v. een kruipende stroming om de druppel plaats ($Re_d \equiv v_\infty d/\nu < 1$) dan zijn de snelheden v_o en v_∞ volgens Hadamard (zie Kronig en Brink [51]) gelijk aan:

$$v_o = \frac{\eta_2}{2(\eta_2 + \eta_1)} v_\infty = \frac{\Delta \rho g R^2}{3(2\eta_2 + 3\eta_1)}, \quad (3.43)$$

waarin $\Delta \rho$ = dichtheidverschil tussen de twee media,

* Omgekeerd heeft Ruckenstein [32] laten zien dat men goede metingen over de extractiesnelheid van druppels kan gebruiken om een gemiddelde grensvlaksnelheid te berekenen. Zij interpreteerde metingen van Boye-Christensen en Terjesen [50] op deze manier om met grote waarschijnlijkheid aan te tonen dat de aanwezigheid van oppervlakte-actieve stoffen de overdracht vermindert doordat de grensvlaksnelheid afneemt en niet door fysisch-chemische effecten.

- η_1 = viscositeit van de vloeistof in de druppel,
 η_2 = viscositeit van de vloeistof buiten de druppel.

In dat geval kan men voor (3.41) schrijven:

$$\Phi_m = 2 c_o \sqrt{\frac{D v_\infty}{3 \pi R}} \left\{ \frac{\eta_2}{2(\eta_2 + \eta_1)} \right\}^{1/2} 4 \pi R^2. \quad (3.44)$$

In deze vorm geeft Griffith [34] het resultaat van zijn analyse, waarbij hij resumeert dat (3.44) geldig is in het geval van:

- i. een kruipende stroming ($Re_d < 1$) met een bewegend oppervlak,
- ii. een kleine verhouding van de indringdiepte tot de straal van de druppel, $\delta_p \ll R$,
- iii. een van nul verschillende verhouding van de grensvlak-snelheid tot de relatieve snelheid ($v_o \geq 0, 2 v_\infty$).

De invloed van de verhouding van de viscositeiten, zoals deze door (3.44) wordt voorspeld, werd experimenteel gevonden door Heertjes, Holve en Talsma [28].

Indien $Re_d > 1$ en $\eta_1 \ll \eta_2$ is de potentiaalstroming volgens Boussinesq (fig. 2.8b) een goede benadering voor het snelheidsveld om de druppel. In dat geval is $v_o = 3/2 v_\infty$ en leidt (3.41) weer tot (2.21). Levich [48] echter toonde aan dat deze benadering in de buurt van het achterste stuwpunt onjuist is. De viskeuze krachten spelen in de vertraagde stroming een overheersende rol. In een tweede approximatie vond Levich voor de snelheid aan het druppelgrensvlak:

$$v_o = \frac{3}{2} v_\infty - \frac{3}{4 \sin^2 \theta} \left(\frac{3 v_\infty}{2 \pi R} \right)^{1/2} \int_0^{1+\cos \theta} \left\{ \frac{1-(1-u)^2}{1+\cos \theta - u} \right\}^{1/2} du. \quad (3.45)$$

In de buurt van het voorste stuwpunt wijkt de grensvlaksnelheid inderdaad maar weinig af van die welke de potentiaalstroming voorspelt:

$v_o/v_\infty = 3/2 (1 - \sqrt{3\pi/Re_d})$. In de buurt van het achterste stuwpunt ($\theta \rightarrow 0$) groeit de afwijking echter onbeperkt en neemt v_o veel sneller af dan de potentiaaltheorie aangeeft. De stroming laat van de druppel los, d.w.z. de radiale snelheden worden veel groter dan de tangentiële snelheden. De plaats waarop dit gebeurt is

ongeveer $\theta_1 = 2\pi - 1/\sqrt{\text{Re}_d}$, dus voor $\text{Re}_d = 100$ op ongeveer 6° van het achterste stuwpunt. Herhaalt men nu de berekening voor de gemiddelde stofoverdrachtscoëfficiënt met de grensvlaksnelheid volgens (3.45) dan is het resultaat volgens (3.41):

$$\frac{\langle k \rangle d}{\text{ID}} = 1,13 \left(\frac{v_\infty d}{\text{ID}} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \left(\frac{v}{v_\infty d} \right)^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (3.46)$$

Voor grote waarden van Re_d , waarvoor (3.46) werd afgeleid, is de correctie dus weinig belangrijk. De reden hiervoor is dat de snelheidsverdeling pas van die van de potentiaalstroming gaat afwijken in een gebied waar de radiale snelheid van het grensvlak af is gericht. Hierdoor is daar de stofstroombichtheid al gering, zodat een vergroting van de radiale stroming van weinig invloed meer is op de totale stofoverdracht.

4. FYSISCHE ABSORPTIE IN NIET IDEALE VLOEISTOFSTRALen

Gasabsorptie in laminaire vloeistofstralen is een veel gebruikte techniek om diffusiecoëfficiënten van gassen in vloeistoffen of om reactiesnelheidsconstanten te meten.*

De ideale straal is een vloeistofcilinder (lengte l) van constante doorsnede (straal r_0), waarin alle vloeistofdelen dezelfde axiale

snelheid v_0 hebben. Voor praktische contacttijden, $\tau_e = l/v_0$, beschrijft vgl. (3.11) de fysische absorptiesnelheid in deze straal :

$$\Phi_m \equiv \langle k \rangle_{c_0} 2\pi r_0 l = 2 c_0 \sqrt{\frac{D v_0}{\pi l}} 2\pi r_0 l = 4 c_0 (D l \Phi_v)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Een ideale straal is moeilijk te maken. De voornaamste afwijkingen van de idealiteit zijn :

- i. bij het vormen van de straal is de snelheidsverdeling in de straal niet uniform, doordat zich in de straaltuit een grenslaag heeft gevormd.
- ii. de straal wordt in het zwaartekrachtsveld versneld, waardoor hij samentrekt.

De meettechniek bij deze absorptieproeven is zozeer ontwikkeld, dat het niet ideale gedrag van de straal in rekening gebracht moet worden om de gevraagde fysische en chemische grootheden nauwkeurig uit de gemeten absorptiesnelheid te kunnen berekenen.

In het volgende wordt eerst een overzicht gegeven van reeds bekend werk over absorptie in niet ideale stralen. Vervolgens worden de hydrodynamica (4.1) van en de fysische absorptie (4.2) in deze stralen behandeld. Tenslotte worden de resultaten van enkele onderzoekers gezien in het licht van de gegeven theorie.

Literatuuroverzicht

De fysische absorptie in een niet ideale vloeistofstraal is besproken door Cullen en Davidson [1], door Raimondi en Toor [7] en door Scriven en Pigford [52].

De laatsten geven een correctiefactor, waarmee de plaatselijke stofoverdrachtssnelheid volgens de "penetratietheorie" vermenigvuldigd moet worden om met de niet uniforme snelheidsverdeling in de straalpijp rekening te houden. Liever zal men willen beschik-

* In feite worden produkten van elementaire fysische grootheden berekend ($c_0 \sqrt{D}$, $c_0 \sqrt{Dk}$), zodat aanvullende proeven nodig zijn om de individuele grootheden te vinden.

ken over een correctiefactor voor de totale stofoverdrachtssnelheid; deze zal worden gegeven in 4.2. Ook Raimondi en Toor berekenen deze factor, maar zij overschatten het effect, dat de hydrodynamische grenslaag op de stofoverdracht heeft.

Scriven en Pigford vinden dat de contractie van de straal (door de versnelling van de zwaartekracht) de fysische absorptiesnelheid in belangrijke mate beïnvloedt, indien $Fr \equiv v_m^2(0)/gl < 1$.

Dit wordt tegengesproken door Cullen en Davidson. Tengevolge van de contractie wordt het totale oppervlak van de straal verkleind en daardoor ook de absorptiesnelheid; daar tegenover staat dat tengevolge van de versnelling de leeftijd van het grensvlak jonger is, waardoor de absorptiesnelheid wordt vergroot. Cullen en Davidson berekenen dat deze twee effecten elkaar juist opheffen in het geval van fysische absorptie. Lynn [53] bevestigt dit en ook onze theorie geeft deze uitkomst (zie 4.2). In het geval van chemische absorptie echter is de correctie voor de contractie van de straal niet te verwaarlozen [18] .

Bij dergelijke absorptieproeven treden ook andere dan hydrodynamische moeilijkheden op. In veel gevallen zal men rekening moeten houden met een warmte-effect ten gevolge van de absorptie of van een chemische reactie, met een verandering van de oplosbaarheid en van de diffusiecoëfficiënten als de samenstelling van de vloeistof verandert en bij zeer lage gasdrukken met een grensvlakweerstand [54] . Over deze moeilijkheden wordt hier niet gesproken. In de literatuur komt het echter vaak voor dat men afwijkingen tussen theorie en experiment eerder aan deze onzekerheden meent te moeten toeschrijven, dan aan hydrodynamische onvolkomenheden. Zo wordt de grensvlakweerstand te vaak naar voren gebracht om te lage, gemeten absorptiesnelheden te interpreteren [8, 9, 55] .

1.1 De hydrodynamica van de straal

De symbolen, welke worden gebruikt om de straal te beschrijven, zijn in fig. 4.1 verklaard. Achtereenvolgens behandelen we nu de contour en de grensvlaksnelheid van de niet ideale straal.

i De contour van een niet ideale straal

Hoewel het oppervlak van de in wezen niet stabiele straal golfjes zal vertonen (zie appendix 1), beschouwen we de straal in het volgende als glad. Gevraagd wordt nu de vorm van een straal, die op $x=0$ geen uniforme snelheidsverdeling bezit en die in het zwaartekrachtsveld samentrekt. De snelheidsverdeling op $x=0$ wordt nu benaderd door (zie fig. 4.1):

$$\frac{v_x(r')}{v_m(0)} = - \left(\frac{r_0 - r'}{\delta_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_0 - r'}{\delta_0} \right), \quad r_0 - \delta_0 < r' < r_0,$$

$$\frac{v_x(r')}{v_m(0)} = 1, \quad 0 < r' < r_0 - \delta_0. \quad (4.2)^*$$

Nu blijkt het in de praktijk mogelijk te zijn de straalpijp zo te dimensioneren dat $\delta_0 < 0,15 r_0$. Het is dan geoorloofd de snelheidsverdeling bij het straaloppervlakte beschouwen als een vlakke stroming, zoals deze zich ook voordoet bij een aangestroomde vlakke plaat met lengte l_a . Deze snelheidsverdeling, die is uitgerekend door Blasius [25], wordt in fig. 4.2 vergeleken met die volgens vgl. 4.2; de snelheidsverdeling na de plaat is in deze figuur betrokken op de uniforme snelheid v_m buiten de grenslaag.

Gezien de goede overeenkomst tussen beide krommen kan aan de grenslaagdikte δ_0 bij de mond van de straalpijp een aanstroamlengte l_a worden toegevoegd, volgens:

$$l_a = \frac{v_m(0) \delta_0^2}{25 v} \quad (4.3)$$

De aldus gedefinieerde lengte l_a heeft voor een afgeronde straalpijp geen nauwkeurig aanwijsbare geometrische betekenis.

De stof- en de energiebalans voor een stuk van de straal, dat door vloeistof met een uniforme snelheidsverdeling verlaten wordt ($x > x'$), luiden:

$$\begin{aligned} \pi r^2 v(x) = \pi (r_0 - \delta_0)^2 v_m(0) + \int_{r_0 - \delta_0}^{r_0} \left\{ - \left(\frac{r_0 - r'}{\delta_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_0 - r'}{\delta_0} \right) \right\} v_m(0) 2\pi r' dr' \end{aligned} \quad (4.4)$$

en

* Vgl. (4.2) voldoet aan: $v_x = 0$ voor $r' = r_0$, $v_x = v_m(0)$ en $\frac{dv_x}{dr'} = 0$ voor $r' \leq r_0 - \delta_0$. Verder geeft (4.2) voor $\delta_0 = r_0$ de parabolische snelheidsverdeling. Aan de voorwaarde, dat $\frac{d^2 v_x}{dr'^2} = 0$ voor $r' = r_0$, wordt niet voldaan.

$$\begin{aligned} \pi r^2 v^3(x) = & \pi (r_0 - \delta_0)^2 v_m^3(0) + \int_{r_0 - \delta_0}^{r_0} \left\{ - \left(\frac{r_0 - r'}{\delta_0} \right)^2 + \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{r_0 - r'}{\delta_0} \right) \right\}^3 v_m^3(0) 2\pi r' dr' + \\ & + 2\pi r^2 v(x) g x - 2\pi r^2 v(x) \frac{\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

In (4.5) is aangenomen, dat de kromming van het oppervlak in de stromingsrichting klein is ($1/R \ll 1/r$) en dat de energiedissipatie door wrijving kan worden verwaarloosd. Uitwerking van (4.4) en (4.5) geeft:

$$r^2 v(x) = v_m(0) \left(r_0^2 - \frac{2}{3} r_0 \delta_0 + \frac{1}{6} \delta_0^2 \right) \equiv r_0^2 v_0, \quad (4.4a)$$

en

$$\begin{aligned} r^2 v^3(x) = & v_m^3(0) \left(r_0^2 - \frac{38}{35} r_0 \delta_0 + \frac{47}{140} \delta_0^2 \right) + \\ & + 2 r^2 v(x) g x - 2 r^2 v(x) \frac{\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right). \end{aligned} \quad (4.5a)$$

$$\therefore \frac{r_0^4}{r^4} = f(b_0) + \frac{2gx}{v_0^2} - \frac{2\sigma}{\rho v_0^2 r_0} \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right), \quad (4.6)$$

$$\text{met } b_0 \equiv \delta_0/r_0 \text{ en } f(b_0) = \frac{1 - \frac{38}{35} b_0 + \frac{47}{140} b_0^2}{\left(1 - \frac{2}{3} b_0 + \frac{1}{6} b_0^2\right)^3}, \text{ voor } x > x'.$$

Volgens Nysing [6] geeft Scriven een verband $r=r(x)$, dat van (4.6) verschilt. Scriven's resultaat, zoals dat door Nysing wordt weergegeven, wordt verkregen door het volume van een stuk van de straal te benaderen door dat van een afgeknotte kegel. Dit is een slechte benadering, vooral indien $Fr < 1$.

De term in (4.5), die rekening houdt met de energie voor de vorming van vrij grensvlak aan de mond van de straalpijp, is in het algemeen klein; hij kan verwaarloosd worden behalve bij zeer kleine snelheden. Met behulp van Tollmien's snelheidsverdeling voor de stroming na een vlakke plaat (bruikbaar voor $x > 3 l_a$, $b_0 < 0.35$, zie vgl. (4.7)) kan men berekenen, dat (4.6) voor

* $f(0) = 1$, $f(1) = 2$

$3 l_a < x < x'$ binnen 3% juist is; derhalve zal met (4.6) de contour van de gehele straal worden beschreven.

ii De grensvlaksnelheid

Om de absorptiesnelheid in de straal te kunnen berekenen moet behalve de grootte van het oppervlak van de straal ook de leeftijd van de grensvlakelementen bekend zijn (zie vgl. 4.1). Deze leeftijd hangt af van de snelheid waarmee de grenslaag, die op $x=0$ aanwezig is, verdwijnt. Het is niet mogelijk om dit probleem analytisch te behandelen. In fig. 4.3 worden numerieke oplossingen gegeven voor de snelheidsverdeling na een vlakke plaat in opeenvolgende vlakken $x = \text{constant}$ [25]. Asymptotische oplossingen zijn mogelijk voor kleine en voor grote afstanden achter de plaat. Tollmien [56] geeft een oplossing, waaruit men voor de snelheid aan het grensvlak $v_x(r)$ afleidt:

$$\frac{v_x(r)}{v_m} = 1 - 0,664 \sqrt{\frac{1}{\pi x}} = 1 - \sqrt{\frac{0,14 l_a}{x}}, \text{ voor } \frac{x}{0,14 l_a} > 21, \quad (4.7)^*$$

terwijl uit een berekening van Goldstein [57, 58] afgeleid kan worden:

$$\frac{v_x(r)}{v_m} = 0,400 \left(\frac{x}{0,14 l_a} \right)^{1/3}, \text{ voor } \frac{x}{0,14 l_a} < 1,5, \quad (4.8a)$$

en

$$\frac{v_x(r)}{v_m} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{x}{0,14 l_a} + 3,7 \right)^{1/2}} - \frac{0,500}{\left(\frac{x}{0,14 l_a} + 3,7 \right)}, \text{ voor } \frac{x}{0,14 l_a} > 4. \quad (4.8b)$$

Deze uitdrukkingen zijn weergegeven in fig. 4.4 samen met de punten die Schlichting [25] geeft (zie fig. 4.3).

Om moeizame interpolaties te vermijden maken we in het volgende gebruik van de benadering:

$$\frac{v_x(r)}{v_m(x)} = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{0,14 l_a} + \sqrt{x}}, \quad (4.9)$$

* De factor $1/7 \approx 0,14$ wordt in de analyse meegenomen om praktische redenen (vergelijk (4.8)).

die ook in fig. 4.4 is getekend. Uit de figuur is te zien dat (4.9) een te snel verdwijnen van de grenslaag en zo een te jonge leeftijd van het grensvlak voorspelt. Berekent men deze leeftijd volgens (4.9) en volgens (4.8), daarbij gebruik makend van een grafische interpolatie, dan blijkt dat het verschil in leeftijd hoogstens 15% is. Het grootste verschil wordt bereikt voor $x = 1,4 l_a$; voor grotere waarden van x neemt dit verschil snel af. Vgl. (4.9) kan zonder bezwaar worden gebruikt, omdat

1. er een correctie berekend wordt, die zelf niet met grote nauwkeurigheid bekend behoeft te zijn,
2. de waarde van l_a voor een kelkvormige opening slechts bij benadering bekend is,
3. de grenslaag ten gevolge van de samentrekking van de straal en ten gevolge van de rotatiesymmetrie sneller verdwijnt dan achter een vlakke, horizontale plaat.

4.2 Fysische absorptie in niet ideale stralen

De invloed op de absorptiesnelheid van de zwaartekrachtsversnelling, de invloed van de grenslaag en de invloed van oppervlaktegolven worden afzonderlijk besproken.

- i De invloed van de zwaartekrachtsversnelling op de absorptiesnelheid ($l_a = 0$)

Met behulp van (4.6), waarin nu $f(b_0) = 1$, berekent men voor de grootte van het grensvlak van de straal:

$$\begin{aligned}
 A(x) &= \int_0^x 2\pi r \left\{ 1 + \left(\frac{dr}{dx} \right)^2 \right\}^{1/2} dx \simeq \int_0^x 2\pi r dx = \\
 &= 2\pi r_0 \int_0^x \left(1 + \frac{2gx'}{v_0^2} \right)^{-1/4} dx = \frac{4\pi r_0 v_0^2}{3g} \left\{ \left(1 + \frac{2gx}{v_0^2} \right)^{3/4} - 1 \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

Hieruit volgt met (3.32) voor de absorptiesnelheid:

$$\begin{aligned}
\Phi_m &= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left\{ \int_0^1 \left(\frac{dx}{dx} \right)^2 \frac{dx}{d\tau} dx \right\}^{1/2} = \\
&= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} 2\pi r_o \left\{ \int_0^1 \left(1 + \frac{2gx}{v_o} \right)^{-1/2} v_o \left(1 + \frac{2gx}{v_o} \right)^{1/2} dx \right\}^{1/2} = \\
&= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} 2\pi r_o \sqrt{v_o}.
\end{aligned} \quad (4.11)$$

In eerste benadering is dus de absorptiesnelheid in een samentrekkende straal gelijk aan die in een ideale straal met dezelfde beginsnelheid en dezelfde lengte (vergelijk (4.1)). Cullen en Davidson [1] en Lynn [53] komen ook tot deze conclusie.

Indien het niet geoorloofd is om $\left(\frac{dr}{dx} \right)^2$ ten opzichte van 1 te verwaarlozen, kan men met behulp van (3.32) en (4.6) berekenen, dat de absorptiesnelheid volgens (4.11) met een factor F_2 moet worden vermenigvuldigd:

$$F_2 = \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{2gr_o}{v_o} \right)^2 \frac{v_o^2}{2gl} \left\{ \left(1 + \frac{2gl}{v_o} \right)^{-3/2} - 1 \right\} \right]^{1/2}, \quad (4.12a)$$

of

$$F_2 = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{2gr_o}{v_o} \right)^2, \text{ voor } \frac{gr_o}{v_o} \ll 1. \quad (4.12b)$$

Scriven en Pigford [52] geven:

$$F_2 = \left[1 + \frac{1}{24} \left(\frac{2gl}{v_o} \right)^2 \dots \right]^{1/2},$$

waarmee het effect wordt overschat.

ii De invloed van de grenslaag op de absorptiesnelheid ($g=0$)

Uit (4.9) en (4.4a) is af te leiden:

$$\frac{v_x(r)}{v_o} = \frac{v_x(r)}{v_m(x)} \times \frac{v_m(x)}{v_o} = \frac{1}{1 - \frac{2}{3}b + \frac{1}{6}b^2} \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{0,141}_a + \sqrt{x}}, \quad (4.13)$$

met $b(x) = \delta(x)/r_0$. We beperken ons tot die gevallen, waarin snelheid in het hart van de straal vrijwel niet vermindert als gevolg van het verdwijnen van de grenslaag: $v_m(x) \simeq v_0$ voor $x > 0$. Een praktische eis is $v_m(0) \lesssim 1,1 v_0$, d.w.z. $b \lesssim 0,15$.

De uitwerking van de absorptiesnelheid volgens vgl. (3.32) wordt nu, met $A(x) \simeq 2\pi r_0 x$:

$$\begin{aligned} \Phi_m &= 2 c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} 2\pi r_0 \left\{ v_0 \int_0^1 \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{0,14 l_a} + \sqrt{x}} dx \right\}^{1/2} = \\ &= 2 c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} 2\pi r_0 \sqrt{v_0 l} \left\{ 1 - 2 \left(\frac{0,14 l_a}{l} \right)^{1/2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(\frac{0,14 l_a}{l} \right) \ln \left(1 + \sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}} \right) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Vergeleken met de absorptie in een ideale straal is een correctiefactor F_1^t nodig, die gegeven wordt door:

$$F_1^t = \left\{ 1 - 2 \left(\frac{0,14 l_a}{l} \right)^{1/2} + 2 \left(\frac{0,14 l_a}{l} \right) \ln \left(1 + \sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}} \right) \right\}^{1/2}. \quad (4.15)$$

Hoe belangrijk het is om ook hier met de invloed van de transversale snelheid rekening te houden blijkt uit een vergelijking van deze uitkomst met die van de mechanistische theorie volgens vgl. (3.10):

$$\begin{aligned} F_1^t &= \frac{\left\{ \frac{l}{0,14 l_a} + 2 \sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}} \right\}^{1/2}}{\sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}}} - \\ &= \frac{\ln \left\{ 1 + \sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}} + \left(\frac{l}{0,14 l_a} + 2 \sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}} \right)^{1/2} \right\}}{\sqrt{\frac{l}{0,14 l_a}}}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

De factoren F_1^t volgens (4.15) en volgens (4.16) zijn in de figuren 4.5 en 4.6 gegeven als functie van $l/0,14 l_a$. In fig. 4.5 vindt men F_1^t voor korte stralen ($l/0,14 l_a < 50$), in fig. 4.6 voor langere stralen ($50 < l/0,14 l_a < 1000$). Als $l > 100 l_a$, kan F_1^t volgens (4.15) binnen 1% benaderd worden door:

$$F_1^t = 1 - \left(\frac{0,14 l_a}{l} \right)^{1/2} \quad (4.17)$$

Uit deze figuren blijkt dat de mechanistische theorie, de correctie met ongeveer een factor 2 overschat. Raimondi en Toor [7] overschatten de invloed van de grenslaag nog ernstiger. Ook hun uitkomst is in de figuren 4.5 en 4.6 gegeven, evenals enkele punten die Scriven en Pigford [52] berekenden.

iii De invloed van grensvlaktgolven op de absorptiesnelheid ($l_a = 0$, $g = 0$)

Wij bespreken kort het resultaat van een analyse over de invloed van grensvlaktgolven op de absorptiesnelheid. Hiertoe beschouwen we een straal, die aan een straalpijp van ellipsvormige doorsnede wordt gemaakt (assen van de ellips a en b , $a < b$). Het oppervlak van deze straal wordt beschreven door vgl. (A.6) in appendix 1. Hiermee berekent men uit vgl. (3.32):

$$\Phi_m = 2 c_0 \sqrt{\frac{Dv_0}{\pi}} \frac{1}{2\pi\bar{\rho}} \left\{ 1 + \frac{b_2^2}{8\bar{\rho}^2} + \frac{b_2^2}{48\bar{\rho}^2 k l} + \frac{k^2 b_2^2}{8} \right\}, \quad (4.18)$$

waarin $\bar{\rho} \left(1 + \frac{1}{6} \frac{b_2^2}{\bar{\rho}^2} \right) = \frac{1}{2} (b+a)$ en $b_2 = \frac{1}{2} (b-a)$ en waarbij is aange-

nomen dat $b_2^2 / \bar{\rho}^2 \ll 1$. Het blijkt dat de invloed van deze capillaire golven op de stofoverdracht tot een 2e orde effect aanleiding geeft, waarmee men in de regel geen rekening behoeft te houden. Dit is experimenteel bevestigd door Raimondi en Toor [7].

De tegengestelde conclusie komt men ook dikwijls in de literatuur tegen, bijvoorbeeld bij Davies en Rideal [59]. Zij schrijven in hun boek: "a ripple causes a small velocity component normal to the surface so facilitating absorption". Daarbij zien zij over het hoofd dat deze normale snelheid over een halve golflengte naar het grensvlak is toegericht en over de andere helft van de golf

ervan af. Wat er in de eerste halvegolf meer wordt geabsorbeerd, wordt ongeveer minder geabsorbeerd in de tweede helft. Het netto effect is van de 2e orde, zoals uit vgl. (4.18) blijkt. De situatie is natuurlijk anders als men niet met harmonische golven maar met rollende golven heeft te doen. Hierover is echter te weinig bekend om een berekening van de stofoverdracht op te baseren. Men kan verwachten dat de absorptiesnelheid naar de vloeistof in deze golven hoog is wegens de hoge snelheid van deze golven (dus korte contacttijden) en wegens de interne circulatie in deze golven.

iv Samenvatting voor fysische absorptie in stralen

De enige hydrodynamische oorzaak, waardoor de fysische absorptiesnelheid in zorgvuldig gemaakte, laminaire stralen kan afwijken van die in een ideale straal, is de aanwezigheid van een grenslaag op $x=0$. De factor F_1^t waarmee de berekende absorptiesnelheid voor een ideale straal vermenigvuldigd moet worden om de invloed van de grenslaag te verdisconteren is gegeven in de figuren 4.5 en 4.6 (vgl. 4.15).

4.3 Bewerking van literatuurgegevens over fysische absorptie in laminaire stralen

De correctiefactor F_1^t kan met de gegeven theorie worden voorspeld, indien de waarde van b_0 bekend is. Slechts Cullen en Davidson [1], Scriven [52] en Nysing [6] hebben aan een directe methode gedacht om b_0 te bepalen. De mogelijkheid hiertoe bestaat door de straaldiameter als functie van x te meten. Zet men vervolgens $(r_0/r)^4$ tegen $2gx/v_0^2$ uit dan verwacht men een rechte die de ordinaat tussen de waarden 1 en 2 snijdt (zie vgl. (4.6)); de waarde van dit snijpunt is een eenduidige functie van b_0 , zodat daaruit b_0 kan worden bepaald. In fig. 4.7 zijn voor 2 stralen de omgerekende gegevens van Cullen en Davidson uitgezet. Voor de eerste straal, die aan een afgeronde straalmond werd gemaakt, gaat de rechte door het punt (0,1), d.w.z. $b_0 \simeq 0$ ($l_a \simeq 0$); bij absorptie in deze straal behoeft er dus nauwelijks voor een beginneffect te worden gecorrigeerd, $F_1^t \simeq 1$. De rechte voor de tweede straal, die uit een lange straalpijp werd gevormd, gaat door het punt (0,2), d.w.z. $b_0 = 1$ ($\delta_0 = r_0$); de correctiefactor F_1^t , die in dit geval voor stralen van een normale lengte (≤ 6 cm) aanzienlijk is, kan met onze theorie (geldig voor $b_0 \lesssim$

0,15) niet worden berekend. De metingen van de straaldiameter door Scriven zijn weergegeven in fig. 4.8. Zijn stralen werden gevormd aan een kelkvormige straalmond. Uit de snijpunten met de ordinaat zijn de bijbehorende waarden van b_0 berekend. Hierbij werd gebruik gemaakt van fig. 4.9, waarin $f(b_0)$ tegen b_0 is uitgezet. Het blijkt dat Scriven's straaluit wordt gekarakteriseerd met $l_a = 0,60 \pm 0,3$ mm. In tegenstelling tot wat hij zelf rapporteert is l_a binnen de meetfout onafhankelijk van de snelheid; zijn conclusie is gebaseerd op een onjuiste theoretische benadering van de contour van de straal (zie § 4.1i). De verhoudingen van de door Scriven waargenomen absorptiesnelheden $\Phi_{m \text{ waarg.}}$ en de met vgl. (4.1) berekende absorptiesnelheden $\Phi_{m \text{ ber.}}$ zijn als functie van $l/0,14 l_a$ gegeven in fig. 4.10 (symbool ∇); in deze figuur is ook F_1^t getekend. Kwalitatief is de overeenstemming tussen beiden goed. De door Nysing vermelde straaldiameters geven, indien men $(r_0/r)^4$ tegen $2gx/v_0^2$ uitzet, geen rechte te zien. Met de onjuiste theorie van Scriven berekent hij voor de door hem gebruikte straalmond $l_a \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ m. De grootte-orde hiervan zal goed zijn, zodat zijn proeven in het gebied $50 < l/0,14 l_a < 1400$ liggen. Uit zijn experimenten volgt $F_1^t \simeq 1$, waarschijnlijk doordat hij de metingen aan de lange stralen zwaarder liet wegen.

De proeven van die onderzoekers, die b_0 niet direct bepaalden, kunnen worden bestudeerd door voor iedere straallengte de verhouding $\Phi_{m \text{ waarg.}} / \Phi_{m \text{ ber.}}$ te berekenen en deze verhouding gelijk te stellen aan F_1^t . Uit de grafieken 4.5 en 4.6 is dan voor iedere proef $l/0,14 l_a$ en dus l_a te bepalen. Worden vervolgens deze waarden van l_a gemiddeld tot $\bar{l}_a$, dan is $\Phi_{m \text{ waarg.}} / \Phi_{m \text{ ber.}}$ uit te zetten tegen $l/0,14 \bar{l}_a$. Indien de aldus berekende punten zich groeperen om de theoretische lijn $F_1^t(l/0,14 \bar{l}_a)$, pleit dit voor de gegeven theorie. De gegevens van een aantal auteurs zijn aldus bewerkt. De resultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 4.10*; enkele hoofdlijnen van de uitgevoerde berekeningen zijn gegeven in tabel 4. Tabel 5 is een voorbeeld van een dergelijke uitwerking; deze tabel bevat niet eerder gepubliceerde gegevens van Westerterp, waarvan hij in zijn proefschrift gebruik maakte [13].

In fig. 4.10 is te zien dat de bewerkte metingen zich inderdaad

* Tabellen van deze bewerking kunnen op verzoek worden toegezonden.

om de theoretische lijn groeperen. De maximale afwijking tussen theorie en experiment is ongeveer 3%; de correctiewegens het niet ideaal zijn van de straal bedraagt 5 - 10% in het gebied $300 \geq 1/0,14 l_a \geq 60$. Het belang om deze correctie voor korte stralen toe te passen blijkt indien men uit absorptiemetingen de diffusiecoëfficiënt wil bepalen. Corrigeert men niet, dan berekent men diffusiecoëfficiënten die systematisch 10 - 20% te laag zijn. Corrigeert men wel, dan blijkt de statistisch mogelijke fout ongeveer 6% te zijn.

Uit de bewerking van de meetgegevens voor stralen aan kelkvormige tuiten (tabel 4 no's 1 t/m 3) blijkt dat l_a alleen door de vorm van de tuit wordt bepaald. Ondanks de grote spreiding is de berekende waarden van l_a , kan men besluiten dat l_a niet van de snelheid v_0 afhangt. Dit moet ook het geval zijn, wil het principieel juist zijn om l_a in te voeren als een voor de tuit karakteristieke lengte.

Een grote spreiding in gemeten waarden van l_a is geen bezwaar voor het bepalen van de correctiefactor F_1^t . Een aanzienlijke fout in l_a heeft slechts een geringe afwijking van de juiste waarde van F_1^t tot gevolg (zie de figuren 4.5, 4.6 en 4.10). Het is dus mogelijk om met behulp van absorptiemetingen met een bekend gas een straalpijp te "ijken" voor absorptieproeven met een gas, waarvoor de diffusiecoëfficiënt onbekend is. Deze "ijking" verdient wellicht de voorkeur boven de methode om l_a uit de contour van de straal te bepalen. De serie proeven van Scriven en Pigford, waarvoor l_a reeds uit b_0 werd berekend, is ook nog eens geanalyseerd alsof l_a niet op een onafhankelijke wijze werd gevonden. De uit de absorptiemetingen bepaalde waarde van $\bar{l}_a$ is ongeveer $1\frac{1}{2}$ maal zo groot als de uit de straalvorm bepaalde waarde (tabel 4 no 1b): in het eerste geval werd berekend $l_a = (0,60 \pm 0,04)$ mm, in het tweede geval $l_a = (0,9 \pm 0,3)$ mm. De punten in fig. 4.10, die uit Scriven's proeven zijn berekend met $l_a = 0,9$ mm (symbool ∇), sluiten beter aan bij de theoretische lijn dan die, welke zijn berekend met $l_a = 0,6$ mm (symbool ∇). Dit zou kunnen betekenen dat voor de numerieke factor in vgl. (4.3) beter een lagere waarde dan 25 kan worden gekozen, b.v. de met de P_3 -methode gevonden waarde $280/13 = 21,5$ [52, 25] .

Voor de proeven van Chiang en Toor (tabel 4 no 4), die hun straal maakten aan een gat in een schijf die een wijd capillair af-

Tabel 4 Gegevens bij fig. 4.10

Referentie	Systeem	Aantal metingen	T °C	r_o 10^{-3} m	D^* 10^{-9} m ² /s	c_o^* kg/m ³	$\bar{I}_a$ 10^{-3} m	b_o	Symbool	no.
[52]	CO ₂ -H ₂ O	6	25	0,767	1,95	1,50	(0,60±0,04)	0,10 - 0,13	∇	1a
"	"	"	"	"	"	"	0,9 ± 0,3	(0,12-0,16)	∇	1b
[13]	SO ₂ -H ₂ O	9	20,0	0,505	1,59	98,5	2,1 ± 0,6	(0,20-0,25)	×	2
[7]	CO ₂ -H ₂ O	19	22,2	0,38	1,81	1,62	1,0 ± 0,3	(0,25-0,40)	○	3a
"	"	3	"	0,425	"	"	1,5 ± 0,5	"	⊙	3b
[8]	O ₂ -H ₂ O	3	22,2	0,457	2,20	0,0430	13 ± 3	(0,7 - 1)	+	4
[60]	CO ₂ -H ₂ O	6	20?	0,20	1,69	1,73	5,5 ± 0,3	1	•	5
[1]	CO ₂ -H ₂ O	6	25	1,55	1,95	1,50	4 ± 1	1	×	6

De tussen haakjes geplaatste waarden zijn afgeleide grootheden

** Dewaarden van D en c_o voor CO₂ en SO₂ zijn ontleend aan Nysing's proefschrift. Ze zijn een gewogen gemiddelde van zijn resultaten en van andere literatuurgegevens. Voor het systeem O₂-H₂O zijn de door Chiang en Toor [8] vermelde waarden van D en c_o aangehouden.

Tabel 5 Absorptie van SO_2 in water onder atmosferische druk volgens Westerterp [13]

$$T = 20,0^\circ\text{C}, D = 1,59 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, H = \frac{Mp}{RTc_o} = 0,0270 \times 44 = 1,11$$

Φ_v $10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	l 10^{-2} m	Φ_m waarg. 10^{-6} kg/s	Φ_m ber. 10^{-6} kg/s	$\frac{\Phi_m \text{ waarg.}}{\Phi_m \text{ ber.}}$	$\frac{l}{0,14 \bar{l}_a}$	$\bar{l}_a$ 10^{-3} m	$\frac{l}{0,14 \bar{l}_a}$
1,69	4,15	3,888	4,163	0,935	145	2,04	148
1,69	2,95	3,240	3,500	0,925	112	1,88	105
2,34	3,90	4,482	4,749	0,942	180	1,55	140
2,34	2,45	3,496	3,762	0,927	118	1,48	88
2,70	5,40	5,490	5,878	0,931	130	2,97	192
2,70	4,80	5,140	5,548	0,925	112	3,06	171
2,70	3,85	4,687	4,814	0,941	180	1,53	137
2,70	2,80	3,920	4,245	0,923	105	1,90	110
2,70	1,75	3,010	3,358	0,899	60	2,08	63

$$\bar{l}_a = (2,1 \pm 0,6) 10^{-3} \text{ m}$$

sloot, wordt een onwaarschijnlijk grote aanlooplenge l_a gevonden.

Zij geloven zelf dat de lage absorptiesnelheden niet aan een groot inloopeffect zijn te wijten, maar aan een grensvlakweerstand. In hun voorgaande studie [7] tonen deze auteurs echter aan dat een grensvlakweerstand zeer onwaarschijnlijk is.

In fig. 4.10 (en in tabel 4) zijn ook enkele proeven geanalyseerd met stralen, die uit een lang capillair werden gemaakt (tabel 4, no's 5 en 6). In principe geldt de theorie niet voor deze stralen (waarvoor $b \gg 0,15$), maar het valt te bezien in hoeverre een extrapolatie geoorloofd is. De resultaten van het pionierswerk van Dirken en Mook* [60] stemmen zeer goed met de theorie overeen. De aanlooplenge voor hun proeven wordt beschreven met:

$$l_a = \frac{v_o r_o^2}{36 v} \quad (4.19)$$

Dit resultaat wordt ook gevonden uit de absorptieproeven met langzame stralen, die door Chiang en Toor werden verricht (zie hiervoor). Indien dit resultaat algemeen bevestigd zou worden, zou de theorie uitgebreid mogen worden tot de straal, die met een volledig ontwikkelde snelheidsverdeling de tuit verlaat. Om dit te verifiëren zou men de afhankelijkheid van l_a en v_o of v willen onderzoeken voor deze stralen. Dirken en Mook werkten maar met één snelheid. Cullen en Davidson (tabel 4 no 6) deden proeven met 2 snelheden, maar de uit hun waarnemingen berekende waarden van l_a zijn erg laag, mogelijk doordat zij gas meesleurden in hun opvangcapillair zoals zij zelf rapporteren. Andere absorptiemetingen aan deze stralen zijn alleen nog verricht door Matsuyama [61] , die hoofdzakelijk met één straallengte werkte. Hij was de eerste "chemical engineer" die de absorptie van CO_2 gas in water op deze fundamentele wijze bestudeerde in het temperatuurgebied van 20-60 °C. Alhoewel zijn metingen kwalitatief goed met de "penetratie"-theorie overeenstemmen, is de spreiding in zijn resultaten toch te groot om hieruit significante conclusies over l_a te kunnen trekken. Het blijft dus een open vraag of een extrapolatie van de gegeven theorie inderdaad geoorloofd is.

* Zij waren de eersten, die de "penetratie"-theorie op beweeglijke grensvlakken toepasten; Zernike bracht hen op dit idee.

5. EXPERIMENTELE TOETSING VAN DE THEORIE OVER STOFOVERDRACHT NAAR ZICH STREKKENDE GRENSVLAKKEN*

In § 5.1 wordt de in hoofdstuk 3 behandelde theorie toegepast op de absorptie van een zuiver gas in een vloeistoffilm, die over een gekromd oppervlak (kegel, halve bol, diabol) stroomt; het theoretische resultaat wordt vergeleken met de waarnemingen. § 5.2 behandelt de absorptie in een watervlies, dat aan een ringvormige spleet is gevormd. Absorptie uit een bel, die voor een contractie wordt vastgehouden, is het onderwerp van § 5.3. De absorptie uit bellen in een nauwe gaslift wordt behandeld in § 5.4. In § 5.5 wordt de theorie getoetst voor de absorptie uit gasbellen, die in een nauwe buis heen en weer worden bewogen. In al deze proeven is aan de voorwaarde voldaan dat de invloed van de normale gradiënt van de langssnelheid op de stofoverdracht is te verwaarlozen.

1 Fysische gasabsorptie in een zich over een kegel, een diabol of een halve bol uitbreidende vloeistoffilm**

Achtereenvolgens worden besproken: de apparatuur en de techniek van de metingen, de theoretische voorspelling van de absorptiesnelheid in een dunne film die over een van de gebruikte voorwerpen stroomt en de experimentele resultaten.

i Apparatuur en techniek van de absorptiemetingen

De experimentele opzet komt in grote lijnen overeen met die welke door Nysing [3] is gebruikt. De meetopstelling is weergegeven in fig. 5.1; hij bestaat uit een absorptietoestel en hulptoestellen voor het instellen van de meetcondities (zie legenda bij fig. 5.1). In het absorptietoestel kunnen de verschillende lichamen (kegels, diabol, halve bol) worden gemonteerd. De vloeistof wordt aan het toestel toegevoerd uit een 5 m hoger staand voorraadvat door een regelkraan, een rotameter en een voorwarmer. Het voorraadvat wordt gevuld door water aan te zuigen door een verstuiver; daarbij wordt de vloeistof ontluicht. Het zuiver CO_2 gas komt uit een stalen gasfles. Voordat het gas het absorptietoestel bereikt, is het verzadigd met waterdamp bij de temperatuur van het experiment. Alle gasruimten en gasleidingen na de verzadiger zijn om-

* De experimentele resultaten worden in het volgende zoveel mogelijk in grafieken gegeven. Tabellen met waarnemingen zijn afzonderlijk verkrijgbaar.

** Aan de metingen werkten F.J.G. Kwanten en J.C. Segers mee.

geven door mantels, waarin water van deze temperatuur wordt rondgepompt. Er wordt voor gezorgd dat de vloeistof bij het binnenstromen van de absorptieruimte de temperatuur van het gas heeft.

De meting van de absorptiesnelheid berust op de meting van een volumeverandering bij constante omgevingsdruk. Achter het absorptietoestel bevindt zich een gasburet, waarin zeepvliezen kunnen worden gemaakt. Voor de meting worden een aantal van deze vliezen door de ontsnappende CO_2 -stroom omhoog gestuwd. Stopt men de CO_2 -toevoer naar de absorptieruimte op het moment dat een laatste van een rij vliezen de buret zou verlaten, dan wordt dit vlies teruggezogen. De snelheid waarmee het omlaag beweegt is een directe maat voor de absorptiesnelheid.

De voorwerpen, waarmee wordt geëxperimenteerd, zijn met hun afmetingen gegeven in fig. 5.2. Het zijn 4 kegels (halve tophoeken 15° , 30° , 45° en 60°), een diabloo bestaande uit 3 kegels, en een halve bol (respectievelijk fig. 5.2a, b en c). Het grondvlak van al deze lichamen is een cirkel met 34,4 mm straal. De voorwerpen staan op een kogelgewricht aan het uiteinde van een as door de bodem. Ze zijn op het gewricht zo te fixeren dat het grondvlak zuiver horizontaal staat. In dat geval is er tussen het grondvlak van de lichamen en het huis van het toestel een smalle spleet (≈ 2 mm), waarin met behulp van een overloop in de waterafvoer een constant niveau wordt gehandhaafd. De lange, in het deksel beweegbare toevoerbuis van het water (diameter 7 mm) is afzonderlijk te centrereren, zodat de waterstraal precies op de top van het lichaam terecht komt. Bij de discussie van de meetresultaten wordt besproken welke invloed op de absorptie de afstand van de straalmond tot de top heeft.

Bij iedere meting werd het volgende opgenomen:

1. de tijd, die het zeepvlies nodig heeft om een zeker volume te doorlopen,
2. de stand van de vloeistofrotameter,
3. de temperaturen van de vloeistof en van het gas en
4. de barometerstand.

Alle metingen zijn in 5-voud gedaan. Uit de gemiddelde waarden van deze meetgegevens is één absorptiesnelheid berekend.

- ii. Theorie voor de absorptie in dunne vloeistoflagen, die over een kegel, een diabloo of een halve bol stromen

De symbolen, die worden gebruikt om de stroming over een kegelvormig oppervlak te beschrijven, worden gegeven in fig. 5.2d. De snelheidsverdeling in iedere doorsnede van de film wordt half-parabolisch verondersteld. Dit houdt in dat de vertraging van de

vloeistofelementen tengevolge van het feit, dat de volumestroom per eenheid van omtrek afneemt, niet in rekening wordt gebracht in de impulsbalans. Aangetoond kan worden, dat deze verwaarlozing geoorloofd is.

De gemiddelde vloeistofsnelheid op een plaats waar de filmdikte δ is, bedraagt dan:

$$\langle v_x \rangle = \frac{\rho g \delta^2 \cos \beta}{3\eta} \quad (5.1)$$

De oppervlaktesnelheid is $\frac{1}{2}$ x de gemiddelde snelheid. Uit vgl. (5.1) volgt met de continuïteitsvergelijking, dat de filmdikte δ als functie van x wordt gegeven door:

$$\delta = \left\{ \frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Phi v}{\rho g r \cos \beta} \right\}^{1/3} = \left\{ \frac{3}{\pi} \frac{\eta \Phi v}{\rho g x \sin^2 \beta} \right\}^{1/3} \quad (5.2)$$

Verder is $dA = 2\pi(r + \delta \cos \beta)dx \approx 2\pi r dx$

en $dx/dt = v_x(0)$, zodat de voorspelling van de absorptiesnelheid volgens de exacte theorie (vgl. (3.32)) wordt:

$$\begin{aligned} \Phi_m &= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left\{ \int_0^1 \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 v_x dx \right\}^{1/2} = \\ &= 2,56 \frac{\cos^{1/6} \beta}{\sin^{1/2} \beta} c_o D^{1/2} g^{1/6} v^{-1/6} \Phi_v^{1/3} r_e^{7/6} \quad (5.3)^* \end{aligned}$$

Het resultaat voor de absorptiesnelheid volgens beide mechanistische theorieën is eenvoudig af te leiden. De leeftijd van een oorspronkelijk grensvlakelement is:

$$\tau \equiv \int_0^x \frac{dx'}{v_x} \sim \int_0^x \frac{dx}{\delta^2} \sim \int_0^x x^{2/3} dx \sim x^{5/3}$$

dus

$$A \sim x^2 \sim \tau^{6/5}$$

$$* 2,56 = 2^{7/6} 3^{5/6} \pi^{1/6} / 7^{1/2}$$

In § 3.2 iii (tabel 3) zijn de 3 gegeven theorieën voor het geval $A \sim \tau^n$ vergeleken. Het resultaat voor $n = 6/5$ is, dat de mechanistische theorie voor een zich strekkend grensvlak een absorptiesnelheid voorspelt zoals in vgl. (5.3) is gegeven, maar nu met een numerieke factor 2,70* in plaats van 2,56 (d.i. + 6% verschil) en dat de mechanistische theorie voor een inkrimpend grensvlak de factor 2,16** in plaats van 2,56 (d.i. - 15% verschil) geeft.

Indien men niet de verwaarlozing maakt, waarbij $r + \delta \cos \beta \simeq r$ wordt gesteld, dan vindt men dat de absorptiesnelheden worden vergroot met een factor, die ongeveer gelijk is aan:

$$\left\{ 1 + \frac{\delta}{r_e} \cos^{-4/3} \beta \right\};$$

in de regel is deze factor 1 te stellen. **

Voor de absorptiesnelheid in een film, die over de diabolostroomt, vindt men op een overeenkomstige wijze volgens de exacte theorie:

$$\Phi_m = 2,56 \left\{ 2 \frac{\cos^{1/3} \pi/3}{\sin \pi/3} + \frac{\cos^{1/3} \pi/6}{\sin \pi/6} \right\}^{1/2} c_o D^{1/2} g^{1/6} v^{-1/6} \Phi_v^{1/3} r_e^{7/6} \quad (5.4)$$

De absorptiesnelheid in een film, die om een bol stroomt is reeds elders gegeven [17]. Het resultaat voor een halve bol wordt volgens de exacte theorie:

$$\Phi_m = 2,74 c_o D^{1/2} g^{1/6} v^{-1/6} \Phi_v^{1/3} r_e^{7/6} \quad (5.5)***$$

Voor een film, die een gehele bol omsluit, wordt de factor 5,10 in plaats van 2,74 gevonden. In dat geval vindt dus 54% van de totale absorptie in de bovenste helft van de bol plaats. De mechanistische theorie voor een inkrimpend grensvlak, toegepast op een film die een gehele bol beslaat, levert de factor 4,55 in plaats van 5,10 [4].

$$* 2,70 = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1,2)}{\Gamma(0,7) \sqrt{1,4}} \times 2,56 \text{ en } 2,16 = \frac{2,56}{\sqrt{1,4}}$$

** Voor de hoogste vloeistofbelastingen en voor de stompste kegel is deze factor maximaal, nl. 1,03.

$$*** 2,74 = \frac{4\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/3} \left\{ \int_0^{\pi/2} \sin^{5/3} \varphi d\varphi \right\}^{1/2}$$

iii. Resultaten, correcties en discussie

De resultaten van 3 series absorptiemetingen aan de kegel met een tophoek van 15° , zijn weergegeven in fig. 5.3, waarin Φ_m tegen $\Phi_v^{1/3}$ is uitgezet. De 3 theoretische lijnen voor de 3 besproken theorieën zijn ook in de figuur weergegeven.* Afgezien van afwijkingen bij hoge en bij zeer lage vloeistofbelastingen liggen de waargenomen absorptiesnelheden tussen de berekende snelheden volgens de exacte theorie en die volgens de mechanistische theorie voor een zich strekkend grensvlak.

De afwijkingen bij een hoge vloeistofbelasting worden veroorzaakt door rollende golven, die bij deze vloeistofsnelheden duidelijk zijn te zien. Hierop gaan we niet verder in. De afwijkingen bij de lage vloeistofbelastingen zijn het gevolg van het feit, dat zich aan het eind van de kegel een starre vloeistoffilm opbouwt, die tegen de stroming in opkruipt. Dit verschijnsel is ook door anderen bij absorptieproeven met water waargenomen; zie o.a. [1, 4]. De oorzaak hiervan moet zijn dat er aan de basis van de kegel een negatieve gradiënt van de oppervlaktetension in de richting van de stroming bestaat: water met een geringe oppervlaktetension in de spleet tussen kegel en huis spreidt zich uit over de afstromende waterfilm. De oppervlaktetensionsgradiënt is het gevolg van een ophoping van verontreinigingen aan het vrije grensvlak in de spleet, die de grensvlaktetension enigszins verlagen.

De hoogte waarover deze starre film opklimt wordt bepaald door de gradiënt in de oppervlaktetension en door de schuifspanningen in het grensvlak van de afstromende film: bij grote vloeistofsnelheden is deze hoogte gering. In de appendix 2 wordt een theoretische analyse van het verschijnsel gemaakt. De uitkomst hiervan is, dat de lengte van de starre film h_r wordt gegeven door:

$$h_r \left\{ \frac{\rho g \Phi_v \cos \beta}{2 \pi r_e v \sigma} \right\}^{1/2} \approx 15 \quad (5.6)$$

Deze lengte is ongeveer gelijk aan de afstand - gemeten vanaf het vloeistofoppervlak in de spleet -, waarop een verdikking van de film wordt waargenomen. In fig. 5.4 is deze lengte uitgezet op de

* Voor μ en c_o zijn wederom de door Nysing [6] gegeven waarden gebruikt:

$$\begin{aligned} T = 24,5^{\circ}\text{C}, \quad \mu &= 1,93 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, \quad c_o = 1,52 \text{ kg/m}^3, \\ T = 25,5^{\circ}\text{C}, \quad \mu &= 1,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, \quad c_o = 1,50 \text{ kg/m}^3, \\ T = 26,0^{\circ}\text{C}, \quad \mu &= 1,99 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, \quad c_o = 1,49 \text{ kg/m}^3. \end{aligned}$$

door vgl. (5.6) aangegeven wijze voor metingen bij verschillende vloeistofdebieten aan de 4 gebruikte kegels. Uit de figuur blijkt dat vgl. (5.6) binnen de meetnauwkeurigheid wordt bevestigd.

In eerste instantie is nu voor dit eindeffect te corrigeren door te veronderstellen dat er in deze starre film niets wordt geabsorbeerd. Dit betekent dat de effectieve lengte, gemeten langs een beschrijvende van de kegel, $(1 - h_r)$ is geworden. De correctiefactor, die hiervoor op de absorptiesnelheid volgens vgl. (5.3) moet worden toegepast, is dan $(1 - h_r/l)^{7/6}$. In de figuren 5.5 t/m 5.8, waarin de gemeten absorptiesnelheden als functie van $\Phi_{v1}^{1/3}$ zijn uitgezet voor de 4 kegels, zijn naast de uitkomsten van de 3 ongecorrigeerde theorieën ook die voor de gecorrigeerde theorieën gegeven. Daarbij werd de factor $(1 - h_r/l)^{7/6}$ berekend met behulp van vgl. (5.6). Het blijkt dat deze correctie voor het eindeffect de overeenstemming tussen experiment en theorie aanzienlijk verbetert, vooral voor de kegels met de grotere tophoeken.

De in de figuren met een ∇ aangegeven meetpunten onderscheiden zich van de anderen (aangegeven met 0 en x). In de laatstgenoemde series bevond de top van de kegel zich in het vlak van de mond van de straalpijp. In de eerstgenoemde series was de straalpijp over de kegel heengeschoven, zodat er een spleet van ongeveer de filmdikte overbleef; om het resultaat van deze series toch met dat van de anderen te kunnen vergelijken, zijn de aldus gemeten absorptiesnelheden op een absorptiesnelheid voor het totale kegeloppervlak omgerekend door ze met een factor $(1 - r_o/r_e)^{-7/6}$

te vermenigvuldigen. Desondanks liggen deze ∇ -punten lager dan de overigen, ook weer vooral bij de kegels met een grote tophoek. De reden hiervoor is, dat er een aanzienlijk beginneffect is als de film uit een nauwe spleet wordt gemaakt. In dat geval is de oppervlaktesnelheid van de film in de buurt van de straalmond vrij gering; er is vooral bij kleine hellingen een grote lengte nodig, voordat zich de half-parabolische snelheidsverdeling heeft ingesteld. De leeftijden van het grensvlak zijn dus hoger dan we in de berekening hebben verondersteld, de absorptiesnelheid is geringer (vergelijk het analoge effect, besproken in 4.2 ii). Er is geen analyse bekend voor de snelheid waarmee het uiteindelijk snelheidsprofiel wordt bereikt, uit metingen blijkt dat de oppervlaktespanning van de vloeistof en de bevochtigbaarheid van de straalmond de snelheid van deze aanpassing in sterke mate bepalen. We hebben deze meting genomen voor wat ze weergeven en we beperken de bespreking verder tot beide andere meetseries (symbolen 0 en x).

Ook in deze meetseries trad een beginneffect op: er wordt het begin van een straaltje gevormd, waardoor extra grensvlak wordt gemaakt en ook hier moet de snelheidsverdeling zich aanpassen.

We veronderstellen dat dit begineffect gering is. Het is in de gegeven opstelling niet experimenteel te bepalen en het is evenmin te berekenen. De instelling bij deze proeven is het best bereikbare compromis tussen een gering aanloopeffect en een geringe grensvlakvergroting.

Vergelijken we nu in figuren 5.5 t/m 5.8 de meetpunten van deze series (0 en x) met de voor het eindeffect gecorrigeerde theorie dan vallen toch nog de afwijkingen bij de zeer lage vloeistofbelastingen op. Voor de kegel met een tophoek van 15° liggen de meetpunten lager dan de theoretische uitkomst. Een berekening toont aan dat dit te wijten zal zijn aan een partiële verzadiging van de film, waardoor deze niet meer als half-oneindig mag worden beschouwd. Bij alle andere kegels zijn de gemeten absorptiesnelheden bij lage vloeistofdebieten groter dan de berekenen; de afwijking is weer groter naarmate de tophoek stomper is. De reden hiervoor is dat we de correctie voor de starre film overdreven hebben door te veronderstellen dat daarin niets wordt geabsorbeerd. Dit valt des te meer op naarmate deze film een groter deel van het oppervlak beslaat (d.w.z. bij lage snelheden en een stompe hoek).

In fig. 5.9 geven we het resultaat van een analyse voor de kegel van 60° , waarbij we veronderstellen dat de absorptie in de starre film wordt beschreven met de stofoverdrachtscoëfficiënt $k = 3,76 D/\delta$. Deze waarde van de stofoverdrachtscoëfficiënt is de asymptotische ondergrens van k voor stofoverdracht naar een stroming tussen twee evenwijdige platen [9]. * Zolang de starre film de gehele kegel beslaat neemt de absorptiesnelheid eerst toe met Φ_v en daarna af. Indien de film de kegel nog zou bevochtigen bij extreem lage waarden van Φ_v , dan wordt de vermeerdering in dit gebied gegeven door $\Phi_m = c_o \Phi_v$. Een maximum in Φ_m wordt bereikt doordat bij toenemende Φ_v de filmdikte toeneemt en dus volgens de veronderstelling de stofoverdrachtscoëfficiënt afneemt. Indien de starre film slechts een gedeelte van de kegel beslaat neemt de absorptiesnelheid in de film daarenboven nog af, doordat de filmhoogte met toenemende vloeistofbelasting afneemt. Het resultaat van deze analyse is, dat de som van de theoretische absorptiesnelheden in het vrije en in het starre grensvlak de gemeten absorptiesnelheden dicht benaderen.

In fig. 5.10 zijn de meetresultaten voor de diablo gegeven; de gecorrigeerde theorie is uitgewerkt voor die vloeistofbelastingen, waarbij de starre film niet boven de onderste kegel uit klimt.

Fig. 5.11 geeft de resultaten voor de halve bol. De correctie

* δ is de spleetbreedte tussen de platen; deze breedte is $4^{1/3} x$ zo groot als de filmdikte die in vgl. (5.2) wordt gegeven.

voor het eindeffect is met vgl. (3.32) te berekenen; de correctiefactor blijkt ongeveer $\left\{ 1 - \frac{4h_r}{\pi r_e} - \frac{1}{\pi} \sin \frac{2h_r}{r_e} \right\}^{1/2}$ te zijn. De gecorrigeerde theorie is opgenomen voor die waarden van Φ_v , waarbij h_r uit vgl. (5.6) kan worden berekend door daarin $\beta = 0$ te stellen.

De conclusie uit deze metingen is dat de 3 gegeven theorieën de stofoverdracht kwalitatief juist voorspellen in het gebied, waarin geen neveneffecten overheersen (starre film, rollende golven). * De metingen komen kwantitatief het best overeen met de exacte theorie.

Naar aanleiding van deze proeven zijn nog twee opmerkingen te maken. Ten eerste is het uit de grafieken duidelijk, dat neveneffecten aan het gemeten verband tussen Φ_m en $\Phi_v^{1/3}$ een concaaf verloop geven, zodat Φ_m sterker met Φ_v toeneemt dan de theorie voorspelt. Uit vele proeven over stofoverdracht in besproeide stapelingen van lichamen blijkt dat de stofoverdrachtscoëfficiënt voor de vloeistofzijde evenredig is met $\Phi_v^{0,5-0,9}$ [63] in plaats van met $\Phi_v^{1/3}$, zoals de theorie voorspelt. Lynn wees erop dat in deze stapelingen de bij één lichaam waargenomen verschijnselen herhaald optreden [4].

Ten tweede verschaffen de metingen een mogelijkheid om een criterium te vinden voor het optreden van rollende golven op dunne vloeistoflagen. Uit tabel 6 blijkt dat dit criterium voor stroming over een kegel is:

$$\left(\frac{4 \Gamma_v}{v} \right)_{r=r_e} \cos \beta > (94 \pm 7) . \quad (5.7)$$

In § 4.2 iii is aangetoond, dat lineaire golven niet tot de stofoverdracht bijdragen. Vgl. (5.7) geeft de voorwaarde voor het ontstaan van niet lineaire golven. Deze voorwaarde is moeilijk te berekenen. Een analyse met de methode van de kleine storingen toont aan dat het grensvlak van een stromende vloeistoffilm altijd instabiel is, Hanratty [64], Brooke Benjamin [65] en Binnie [66]. Bij stroming langs verticale platen groeiende

instabiliteiten tot waarneembare golven voor $\frac{4 \Gamma_v}{v} > 25$,

* Bij het lezen van de grafieken, waarin Φ_m tegen $\Phi_v^{1/3}$ is uitgezet, is te bedenken dat de overeenstemming met de theorie over een groot gebied van vloeistofbelastingen is geverifieerd.

Tabel 6 De waarden Φ_v krit. waarbij rollende golven op de kegels voorkomen.

β	$10^2 \Phi_v \text{ krit.}^{1/3}$ [m ³ /s] ^{1/3}	$\cos \beta$	$10^6 \Phi_v \text{ krit.}$ m ³ /s	$\left(\frac{4 \Gamma_v}{v}\right)_{r=r_e} \cos \beta$
15°	1,7	0,966	5,0	89
30°	1,85	0,866	6,3	102
45°	1,95	0,707	7,5	98
60°	2,1	0,500	9,3	87

gemiddeld 94 ± 7

Grimley [67] en Jackson [68]. De vloeistofbelasting moet dan dus nog ongeveer 4 x worden verhoogd, voordat de amplitude van de golven zo groot is, dat de golftoppen merkbaar sneller gaan dan de golfdalen.

5.2 Fysische gasabsorptie in een parapluie-vormig watervlies*

Deze paragraaf is als volgt ingedeeld: apparatuur en meettechniek, theorie, en experimentele resultaten.

i Apparatuur en meettechniek

Een gesloten watervlies wordt gevormd aan een cirkelvormige spleet tussen twee kegelvormige oppervlakken (zie fig. 5.13a). De spleet maakt een hoek van 60° met de verticaal. Het watervlies, dat de vorm van een geopende parapluie heeft, staat boven een wateroppervlak. Er wordt voor gezorgd dat de aldus gevormde bel is gevuld met CO₂ gas. Dit gas wordt in het watervlies geabsorbeerd. De absorptiesnelheid wordt gemeten.

De meetopstelling met bijbehorende apparatuur is gegeven in fig. 5.12. Het water wordt uit de bak, waarboven de bel wordt gemaakt, door een rotameter en een voorwarmer naar de belvormer gepompt. Om de drukschommelingen tegen te gaan is in dit circuit een windketeltje opgenomen. Het gas stroomt uit een stalen gasfles door een verzadiger in de bel; het verlaat de bel door een gasburet. De toe- en afvoerleidingen van het gas in de bel zijn gevat in een kurk, die vrijwel het gehele bodemoppervlak van de bel beslaat. De bak met inhoud staat in een thermostatische ruimte: deze ruimte is tevens zo goed mogelijk tegen stof afgesloten.

De meetmethode is dezelfde als die, welke in de vorige para-

* De metingen zijn verricht door P. Noordsij.

graaf is beschreven. Met behulp van een gasburet wordt de volume-verandering bij constante druk gemeten.

Bij iedere meting worden de volgende meetgegevens opgenomen:

1. de tijd, die nodig is om een bepaald volume gas te absorberen,
2. de temperatuur van het water vlak voor de belvormer,
3. de barometerstand,
4. de hoogte van de bel en
5. de vorm van de bel (uit een foto; zie b.v. foto 1).

Het eist enige voorzorg om de lucht, die aanvankelijk in de bel aanwezig is, door CO_2 gas te vervangen. Het vlies is maar tegen een geringe overdruk bestand, zodat de lucht langzaam verdrongen moet worden.

ii Theorie

1. De vorm van de bel

Voor de beschrijving van de hydrodynamica worden de symbolen van fig. 5.13b gebruikt. We veronderstellen dat de druk in de bel gelijk is aan de omgevingsdruk. De vorm van de bel wordt nu het eenvoudigst gevonden door de energiebalans en de impulsbalans in de r -richting voor een stukje dz van het vlies op te stellen. De energiebalans levert voor een plaats waar de snelheidsverdeling uniform is:

$$v_x^2 = \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle} + 2gz, \quad (5.8)$$

waarin er rekening mee is gehouden dat de gemiddelde druk in het vlies de omgevingsdruk is. De impulsbalans is te schrijven in de vorm:

$$d(v_x \rho \Phi_v \frac{dr}{dx}) - dK_{w-v} = 0. \quad (5.9)$$

Hierin is K_{w-v} de kracht die op de begrenzings van het vlies in de r -richting wordt uitgeoefend. Deze kracht op het vlies wordt veroorzaakt door het feit, dat de druk in de vloeistof aan de buitenzijde van het vlies groter is dan die in de vloeistof aan de binnenzijde; hij is een gevolg van de capillaire werking (zie de inzet van fig. 5.13b):

$$-dK_{w-v} = 2\pi r \times 2 \frac{\sigma}{R} dz = 4\pi r \sigma dz \left(\frac{1}{r} \frac{dz}{dx} - \frac{d}{dz} \frac{dr}{dx} \right). \quad (5.10)$$

Combinatie van de vergelijkingen (5.8), (5.9) en (5.10) geeft een differentiaalvergelijking, die de vorm van de bel beschrijft:

$$\frac{d}{dz} \left[\left\{ \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle} + 2gz \right\}^{1/2} \rho \Phi_v \frac{dr}{dx} \right] + 4\pi\sigma \frac{d}{dz} (x - r \frac{dr}{dx}) = 0, \quad (5.11)$$

waarbij gebruik is gemaakt van $dx^2 = dr^2 + dz^2$. De randvoorwaarden bij deze vergelijking zijn $r = r_0$ en $dr/dx = \sin \beta$ voor $z = 0$.

Na één keer integreren gaat vgl. (5.11) over in:

$$\begin{aligned} & \left[\left\{ \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle} + 2gz \right\}^{1/2} \rho \Phi_v - 4\pi r \sigma \right] \frac{dr}{dx} + 4\pi \sigma x = \\ & = \left[\left\{ \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle} \right\}^{1/2} \rho \Phi_v - 4\pi r_0 \sigma \right] \sin \beta. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Boussinesq [71] bespreekt aan de hand van deze vergelijking de vorm van de bel in afwezigheid van een zwaartekrachtsveld ($g=0$). Indien anderzijds het effect van de oppervlaktespanning van de vloeistof verwaarloosbaar klein is, vindt men de contour uit:

$$\left\{ \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle} + 2gz \right\}^{1/2} \frac{dr}{dx} = \left\{ \frac{v_x^3(0)}{v_x(0)} \right\}^{1/2} \sin \beta. \quad (5.12a)$$

$$\therefore z = (r - r_0) \cotg \beta + \frac{g}{2 \sin^2 \beta} \frac{\langle v_x(0) \rangle}{\langle v_x^3(0) \rangle} (r - r_0)^2. \quad (5.13)$$

Deze oplossing is ook rechtstreeks te verkrijgen door te veronderstellen dat de vloeistofdeeltjes van het punt $(0, r_0)$ vrij vallen met

$$\text{de beginsnelheid } \left\{ \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle} \right\}^{1/2}.$$

In het algemeen is het bovenstuk van de bel te benaderen met een kwadratische vergelijking van de vorm:

$$z = (r - r_0) \cotg \beta + b(r - r_0)^2 \quad (5.14)$$

Deze betrekking voldoet aan de algemene vgl. (5.12) in het gebied waarin de kubische termen nog onbelangrijk zijn, indien:

$$b = \frac{g}{2 \sin^2 \beta} \frac{\langle v_x(0) \rangle}{\langle v_x^3(0) \rangle} \frac{1 + \frac{4 \pi \sigma \langle v_x^3(0) \rangle}{\Phi_m g \langle v_x(0) \rangle^2} \cotg \beta}{1 - \frac{4 \pi \sigma r_o \langle v_x(0) \rangle^2}{\Phi_m \langle v_x^3(0) \rangle}} \quad (5.15)$$

2. De absorptie in de bel

We berekenen de absorptie in de bel met behulp van de exacte theorie. De snelheid van het grensvlak wordt door vgl. (5.8) gegeven, de contour door vgl. (5.14). Uit vgl. (3.32) volgt dan:

$$\frac{\Phi_m}{4 c_o \left(\frac{\pi D \langle v_x(0) \rangle}{r_o} \right)^{1/2} r_o^2} = I \left(\frac{r_e}{r_o} \right), \quad (5.16a)$$

$$I^2 \left(\frac{r_e}{r_o} \right) = \int_0^{r_e/r_o} \left(\frac{r}{r_e} \right)^2 \left\{ \frac{\langle v_x^3(0) \rangle}{\langle v_x(0) \rangle^3} + \frac{2gr_o}{\langle v_x(0) \rangle^2} \frac{z}{r_o} \right\}^{1/2} \left\{ 1 + (\cotg \beta + 2br_o \left(\frac{r}{r_o} - 1 \right)^2) \right\}^{1/2} d \frac{r}{r_o}. \quad (5.16b)^*$$

De functie $I(r_e/r_o)$, die door numerieke integratie is verkregen, wordt in fig. 5.15 gegeven.

iii Meetresultaten

De theorie kan slechts in een beperkt gebied van snelheden geverifieerd worden. Voor lage snelheden is de benadering van de contour van de bel door een kwadratische vergelijking onvoldoende over de hoogte, die de bel minimaal moet hebben. Voor hoge snelheden treden er rollende golven op het grensvlak op. Derhalve zijn er slechts experimenten bij een debiet van $62 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ gedaan. De vorm van de bel bij dit debiet, zoals deze is opgemeten van foto's, is gegeven in fig. 5.14*. Uit deze figuur volgt dat $br_o = 0,283$, waaruit met vgl. (5.15) volgt dat

* $\langle v_x^3(0) \rangle = 1,543 \langle v_x(0) \rangle^3$ voor een ingestelde laminaire stroming tussen twee vlakke platen.

** $\cotg 60^\circ = 0,5774$.

$$\left\{ \langle v_x^3(0) \rangle / \langle v_x(0) \rangle \right\}^{1/2} = 1,37 \text{ m/s}$$

Bij de absorptieproeven is de hoogte van de bel gevarieerd tussen 3,0 en 4,5 cm. Daar de bel door oorzaken van buitenaf dikwijls breekt, zijn van lange series waarnemingen alleen die geaccepteerd waarbij de tijd om een gegeven volume te absorberen minimaal is. De resultaten zijn in een dimensieloze vorm, waarin ze vergelijkbaar zijn met $I(r_e/r_o)$, uitgezet in fig. 5.15.* De gemeten absorptiesnelheden liggen systematisch ongeveer 10% te hoog vanwege: een geringe meesleuring van gas door de vloeistof, wanneer deze het wateroppervlak treft, het optreden van enkele rollende golven op het grensvlak, absorptie in de vloeistofring tussen de kurk en het vlies en desorptie aan de buitenzijde van het vlies. Houdt men met deze drie factoren rekening, dan is er, gezien de ligging van de meetpunten, te besluiten dat de theorie de stofoverdracht juist voorspelt in een situatie, waarin de hydrodynamica ingewikkeld is.

5.3 Fysische absorptie uit een bel, die door een neerwaartse vloeistofstroom voor een insnoering in een buis wordt vastgehouden**

We bespreken achtereenvolgens: de apparatuur en de techniek van de metingen, de theorie voor de gasabsorptie uit de bel en de experimentele uitkomsten.

i Apparatuur en techniek van de metingen

Aan een bel van CO_2 gas, die door een neerwaartse waterstroom op zijn plaats wordt gehouden, wordt juist zoveel gas toegevoerd dat het volume van de bel constant blijft. De per tijdseenheid toegevoerde hoeveelheid gas is dan gelijk aan de absorptiesnelheid. Om de stabiliteit van de hydrodynamische situatie te verzekeren is in de glazen buis van 1,53 cm diameter, waarin het experiment plaatsvindt, een insnoering aangebracht.

De meetopstelling is geschetst in fig. 5.16. Het water is afkomstig uit een hoog staand voorraadvat; bij de opslag in dit vat is het ontlucht (zie § 5.1). Het stroomt uit dit vat door een warmtewisselaar naar de buis, waarin de bel zich bevindt, waarna het door een rotameter wordt afgevoerd. Het CO_2 gas wordt uit een bombe via een warmtewisselaar en een verzadiger in een gasburet gebracht. In de buret kan een waterniveau worden ingesteld met be-

* De diffusiecoëfficiënt en de oplosbaarheid zijn weer ontleend aan het proefschrift van Nysing [6].

** De proeven zijn gedaan in samenwerking met R. van de Berge.

hulp van een constant-niveau-vat, dat langs een verticale schroef-draad beweegbaar is.

Bij het begin van een meting staat dit vat in zijn laagste stand. De buret en de leiding, die de buret met de bel verbindt, zijn dan geheel met CO_2 gas gevuld en de toevoerkraan na de verzadiger is gesloten. Door nu de snelheid te regelen, waarmee het constant-niveau-vat omhoog beweegt, wordt bereikt dat er per tijdseenheid juist zoveel gas door het water uit de buret wordt verdrongen als er per tijdseenheid uit de bel wordt geabsorbeerd. Deze regeling geschiedt uit de hand door voortdurend de lengte van de bel waar te nemen op een maatverdeling, die op de buis is aangebracht. Als er een stationaire situatie is ontstaan, worden er gelijktijdig een toerenteller en een elektrische klok ingeschakeld. De teller noteert het aantal omwentelingen van de schroefdraad. Teller en klok worden gelijktijdig afgezet, indien aan het eind van het experiment de toevoerkraan onderaan de buret wordt afgesloten.

Tijdens de proef wordt er een foto van de bel gemaakt, waarop ook de rotameter voorkomt. Aldus worden voor ieder experiment de volgende meetgegevens verzameld:

1. het verdrongen volume gas (uit de verschilstand van de toerenteller),
2. de tijd waarin dit volume is verdrongen,
3. de rotameterstand (uit de foto),
4. de voornaamste afmetingen van de bel (zie b.v. foto 2) en
5. de temperatuur van het water (gemiddelde waarde van de aflezingen van de thermometer in de toevoer vóór en ná de proef).

Het vereist enige behendigheid om in deze opstelling een bel van ongeveer de gewenste lengte te maken. De eenvoudigste procedure is om bij een hoog waterdebiet een zo groot mogelijke bel te vormen en vervolgens het teveel aan gas met de waterstroom af te voeren. Tenslotte worden dan het gewenste debiet en de atmosferische druk in de bel gelijktijdig ingesteld door de regelafluiters in de toevoer- en de afvoerleiding van het water simultaan te bedienen. De druk in de bel is atmosferisch indien het waterniveau in de buret gelijk is met dat in het constant-niveau-vat.

ii Theoretische voorspelling van de absorptiesnelheid

Het water valt langs de top van de bel vrij naar beneden. Er heerst in dit gebied een potentiaalstroming. De top is dan vrijwel bolvormig. Door de versnelling van de vloeistof neemt de dikte van de waterlaag langs de bel in de richting van de stroming af.

Aan de buiswand bouwt zich een grenslaag op, die aan het eind van de top de dikte van de waterlaag heeft bereikt. Hier beneden heerst een vrijwel geheel ingestelde, viskeuze stroming. De dikte van de waterlaag langs de bel blijft dan stroomafwaarts een con-

stante waarde behouden, die voor één vloeistof alleen wordt bepaald door het debiet en de omtrek van de buis.

De theorie over de absorptie uit de bel zal met beide stromingsgebieden rekening moeten houden. Hiertoe wordt de bel geschematiseerd tot een bolschijf, waarop een cilinder aansluit. Er wordt aangenomen dat de vloeistof langs het boloppervlak vrij valt en dat de stroming langs de cilinder een ingestelde viskeuze stroming is. Door deze veronderstelling wordt de absorptiesnelheid in de top overschat, daar de snelheid iets te hoog en de leeftijd van het grensvlak dus iets te laag wordt verondersteld. Voor onze proeven, waarbij met lange bellen werd geëxperimenteerd, is deze benadering echter geoorloofd, omdat in de top maar een kleine fractie van de totale absorptie ($< 10\%$) plaats vindt.

We berekenen nu de absorptiesnelheid met de exacte theorie (vgl. (3.32))* . Daarbij maken we gebruik van de notatie van fig. 5.17 en van vgl. (5.1), die de snelheid van een viskeus stromende vloeistoflaag beschrijft. De snelheid langs het grensvlak aan de top van de bel wordt gegeven door:

$$v_x = (2gz)^{1/2} .$$

$$5.1 \quad \langle v_x \rangle = \frac{\rho g L^2 \cos \theta}{2 \eta} \quad (5.17)$$

Dus:

$$\Phi_m = 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left\{ \int_0^L \left(\frac{dA}{dz} \right)^2 v_z dz \right\}^{1/2} =$$

$$= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[\int_0^{L-1} (2\pi r)^2 (2gr)^{1/2} \left(\frac{z}{r} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{z}{r} \right)^2 \right\}^{1/2} dz + \right.$$

$$\left. + \int_{L-1}^L \pi^2 (a - 2\delta)^2 \left\{ \frac{9}{8} \frac{\rho g}{\eta} \frac{\Phi_v^2}{(\pi a)^2} \right\}^{1/3} dz \right]^{1/2} =$$

$$= 2 c_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[4\pi^2 r^3 (2gr)^{1/2} \int_0^{\frac{L-1}{r}} u (2-u)^{1/2} du + \right.$$

$$\left. + \pi^2 (a - 2\delta)^2 \left\{ \frac{9}{8} \frac{\rho g}{\eta} \frac{\Phi_v^2}{(\pi a)^2} \right\}^{1/3} 1 \right]^{1/2} . \quad (5.18)$$

* De beide mechanistische theorieën zijn niet bruikbaar, doordat we met een stuwpuntstroming te maken hebben.

De integraal in vgl. (5.18) is uitgewerkt:

$$\int_0^r u \left(2-u\right)^{1/2} du = \frac{16}{15} \sqrt{2 - \frac{2}{3} \left(2 - \frac{L-1}{r}\right)^{3/2}} - \frac{4}{15} \left(2 - \frac{L-1}{r}\right)^{5/2} + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{L-1}{r}\right) \left(2 - \frac{L-1}{r}\right)^{3/2} \quad (5.19)$$

Deze theorie vertoont enige overeenkomst met de absorptie in de waterfilm die over een kegel stroomt. De in § 5.1 behandelde theorie is echter niet geldig voor $\beta \rightarrow 0$, zodat een vergelijking op theoretische grondslag tussen beide gevallen niet goed mogelijk is, ook al verwaarloost men de absorptie in de beltop volledig. Van de gegevens uit § 5.1 betreffende het eindeffect zullen we echter in het volgende wel gebruik maken.

iii Experimentele resultaten

De vloeistoflaag die langs de bel afstroomt vertoont eenzelfde eindeffect als de laag, die van de kegel afstroomt. Aan het eind van iedere bel worden enkele staande golven waargenomen, waarvan de golflengte in stroomopwaartse richting afneemt. Deze golflengten zijn voor de proeven met lage vloeistofdebieten ($\lambda \gtrsim 4$ mm) opgemeten. De uitkomsten zijn verzameld in tabel 7; hierin hebben λ_1 en λ_2 de betekenis die in fig. 5.17 aan hen is gegeven.

Ook is in de tabel opgenomen de lengte van de golf, die volgens vergelijking (B.10) op een vrij grensvlak ontstaat. Het valt op dat de golflengte λ_1 steeds groter is dan λ_2 . De oppervlaktensnelheid neemt dus aan het beleinde in de stromingsrichting af. Dit wordt bevestigd door proeven, waarbij er in de vloeistofstroom lycopodium-poeder of aluminium-poeder is gesuspenderd. Het blijkt dat het poeder, dat aan het beleinde terecht komt, zich aldaar verzamelt. De metingen uit de tabel vertonen een grote spreiding, die niet alleen uit meetfouten is te verklaren. Het verschijnsel zelf heeft een statistisch karakter. Verder blijkt dat λ_2 lager is dan de golflengte, die voor een vrij bewegend grensvlak wordt berekend. De reden hiervoor wordt genoemd in appendix 2: de benaderde theoretische oplossing voorspelt te grote golflengten indien $\lambda < 4$ mm.

Deze resultaten passen kwalitatief goed in het beeld dat we in § 5.1 hebben ontworpen. De toevallige aanwezigheid van verontreinigingen heeft een grote invloed op de stroming aan het eind van de bel. Vloeistof met een lage oppervlaktespanning spreidt zich over de neerstromende laag, waardoor zijn oppervlaktensnelheid wordt verlaagd. Ook de bodem van de bel bestaat uit verontreinig-

Tabel 7 De lengte van de golven aan het eind van de bel

$10^6 \Phi_v$ m ³ /s	λ_1 mm	λ_2 mm	$2\pi \left\{ \frac{5}{2} \frac{\pi a v \sigma}{2 \rho g \Phi_v} \right\}^{1/2}$ mm
2,3	4,4	3,0	3,7
2,4	4,0	2,4	3,65
2,4	4,4	2,8	3,65
2,5	6,0	2,8	3,6
2,5	3,2	2,4	3,6
2,5	5,2	2,8	3,6
2,6	4,0	2,8	3,55
2,6	3,9	2,0	3,55
2,6	4,4	2,8	3,55
2,7	3,2	2,4	3,5
2,8	5,2	2,8	3,4
2,9	4,1	2,9	3,4
2,9	4,0	2,6	3,4
3,0	5,6	2,2	3,35
3,1	4,0	3,0	3,3
3,2	2,8	2,4	3,3

de vloeistof, zodat de grensvlakverversing aldaar gering zal zijn. In de theoretische behandeling (vgl. (5.18)) hebben we hiermee reeds rekening gehouden door de absorptie in dit deel van het grensvlak te verwaarlozen.

Uit de gegevens van de tabel is een schatting te maken van de gemiddelde oppervlaktespanningsgradiënt over de lengte λ_1 . Uit de gemeten waarde $\lambda_1 = 4.0$ mm berekent men met behulp van vgl. (B.10) $\alpha \approx 0,16$ en $-d\sigma/dx \approx 0,5 \text{ kg/ms}^2$, d.w.z. over de lengte λ_1 verandert de oppervlaktespanning $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}^2$.

De hoogte h_r van het eindeffect is weer ongeveer de hoogte, waarover golven zijn te zien. De golven met kleine lengte nemen zo snel in amplitude af dat ze nauwelijks meetellen als h_r op deze wijze wordt bepaald. In fig. 5.18 is de aldus gemeten waarde van h_r in dimensieloze vorm uitgezet tegen Φ_v . Het resultaat is:

$$h_r \left\{ \frac{\rho g \Phi_v}{\pi a v \sigma} \right\}^{1/2} \approx 38 . \quad (5.20)$$

De getalwaarde in deze betrekking wijst erop dat het eindeffect ongeveer twee golflengten beslaat: de lengte van de laatste, enigszins vervormde golf en λ_1 .

De meetresultaten met bellen, waarvan het cilindrisch deel ongeveer $l_1 = 5,2$ cm lang is, zijn gegeven in fig. 5.19. Doordat de bellen geen van allen precies deze lengte hebben, zijn de experimentele uitkomsten op de gegeven lengte herleid door vermenigvuldiging met de factor $(l_1 - h_r)^{1/2} / (l - h_r)^{1/2}$, waarin l de werkelijke lengte van de bel is en h_r door vgl. (5.20) wordt gegeven. In de figuur zijn ook de volgende theoretische uitkomsten opgenomen:

1. de exacte theorie voor de gehele bel (vgl. (5.18)),
2. de exacte theorie indien de absorptie in de top wordt verwaarloosd,
3. de exacte theorie voor de gehele bel, maar gecorrigeerd voor het eindeffect door de absorptie over de lengte h_r geheel te verwaarlozen, en
4. de exacte theorie gecorrigeerd voor het eindeffect, indien de absorptie in de top wordt verwaarloosd.

Het blijkt uit deze figuur dat de metingen het best overeenkomen met de theorie, die zowel rekening houdt met het eindeffect als met de absorptie in de top.

De resultaten van het klassieke werk van Higby [72] geven eenzelfde beeld te zien. Hij beschouwde theoretisch alleen de absorptie in het cilindrisch deel van de bel en hij vond experimenteel absorptiesnelheden die systematisch ongeveer 20% lager waren dan zijn theorie voorspelde. Als verklaring voor het verschil voerde hij een grensvlakweerstand in, waarbij hij aantekende "that a resistance of this general type is improbable on physico-chemical grounds". De biochemici Dirken en Mook [60] hadden toen reeds experimenteel aangetoond, dat een dergelijke weerstand inderdaad zeer onwaarschijnlijk is.

De resultaten met bellen, waarvan het cilindrisch deel korter is dan 5 cm, zijn weergegeven in fig. 5.20. Het is te zien dat de spreiding in de waarnemingen groter wordt naarmate er met kleinere bellen wordt geëxperimenteerd. Toch is te concluderen dat de experimenten goed overeenstemmen met de theorie, die zowel met de absorptie in de top als met het eindeffect rekening houdt. De lijnen behorende bij deze theorie zijn ook in de figuur getekend.

Voor grote vloeistofdebieten liggen de waargenomen absorptiesnelheden systematisch lager dan de theoretisch berekende. Dit verschijnsel is geanalyseerd in fig. 5.21, waarin voor een laag en voor een hoog debiet Φ_m tegen $(l - h_r)^{1/2}$ is uitgezet. De experimentele uitkomsten zijn op één debiet Φ_{v1} herleid door vermenig-

vuldiging met de factor $(\Phi_v / \Phi_{v1})^{1/3}$. Het blijkt dat de meetresultaten voor de lage vloeistofbelasting goed met de theorie overeenstemmen. Voor de hoge vloeistofbelasting zijn de meetresultaten laag vergeleken met de theorie. De oorzaak van deze afwijking is, dat de beltop bij hoge vloeistofbelastingen niet rotatiesymmetrisch wordt vervormd tengevolge van het feit, dat de contractie in de glazen buis niet geheel rond is. We hebben dan ook waargenomen, dat de vloeistofverdeling om de bel in dat geval niet meer uniform is.

De conclusie is dat de exacte theorie (vgl. (3.32)) de stofoverdrachtssnelheid voor deze bellen goed voorspelt, indien op de juiste wijze met de hydrodynamica om de bel rekening wordt gehouden.

5.4 Gasabsorptie in een nauwe gaslift*

i Experimentele procedure

In verschillende gasliften (diameters 0,48 en 0,238 cm, lengten 0,5 en 1 m) is de absorptiesnelheid gemeten. De vloeistof is ge-distilleerd en ontlucht water. Het gas is een mengsel van CO_2 (ongeveer 20 volume-%) en N_2 . Een mengsel van een matig oplosbaar gas (CO_2) en een slecht oplosbaar gas (N_2) is gekozen om twee redenen. Ten eerste is het hierdoor mogelijk dat de volume-vermindering van de bellen tengevolge van de absorptie wordt gecompenseerd door de volume-vergroting tengevolge van de drukval in de lift. Ten tweede kan de samenstelling van dit mengsel nauwkeurig worden bepaald met een katharometer.

De figuren 5.22 en 5.23 geven een schets van de opstelling. De meetopstelling is een Wheatstone-brug, waarin twee katharometercellen zijn opgenomen. Tijdens de meting bevat een van de cellen een monster van het ingaande gas, de andere een monster van het uitgaande gas. De opstelling is geijkt met 9 mengsels van verschillende samenstelling. Deze mengsels zijn geanalyseerd met een massaspectrometer en door het CO_2 gas uit te vriezen. ** Beide methoden gaven hetzelfde resultaat. Bij iedere proef zijn de volgende gegevens verzameld:

1. de relatieve uitputting van het gas $(c_g^o - c_g^u) / c_g^o$ (uit de aflezing van de brugweerstand),
2. de volumestroom van het gas Φ_g (gemeten met een natte gasmeter),

* De proeven zijn verricht door ir. J. W. van Heuven.

** Deze bepalingen zijn verricht in het F. O. M.-laboratorium voor Massascheiding te Amsterdam.

3. de volumestroom van de vloeistof Φ_v (door opvangen in een maatcilinder),
4. de afmetingen en het aantal van de bellen in de lift.

De onder punt 4 genoemde gegevens worden uit foto's verkregen (zie o.v. foto 3). In één proef hebben alle bellen ongeveer dezelfde lengte (afwijking $< 5\%$). Er is geëxperimenteerd met bellengten variërend van 0,88 tot 1,73 cm in de buis van 0,48 cm diameter en van 0,39 tot 0,94 cm in de buis van 0,238 cm diameter. De onderdompeldiepte L_0 van de stijgbuis is bij alle proeven zo ingesteld dat de bellen vrijwel een constant volume behouden tijdens hun verblijf in de buis.

De temperatuur in de lift en de bijbehorende toestellen is bij alle metingen $25,0^\circ\text{C}$. *

ii Theorie

1. Absorptie in de gaslift

De stofoverdracht in de gaslift wordt beschreven door deze optevatten als een continue gelijkstroom-stofwisselaar, waardoor de beide fasen zonder longitudinale menging stromen. Het produkt van de stofoverdrachtscoëfficiënt k_v en het totale uitwisselend oppervlak in de buis is $\overline{k_v O}$. N. Het resultaat van deze beschrijving is:

$$\frac{c_g^o - c_g^u}{c_g^o} = \frac{\Phi_v}{\Phi_v + H \Phi_g} \left\{ 1 - \exp - \left(\frac{\Phi_v + H \Phi_g}{H \Phi_v \Phi_g} \overline{k_v O} \right) \right\}. \quad (5.21)$$

De veronderstelling dat het gas zich als een propstroom door de buis beweegt is uiteraard juist. Dat dit met de vloeistof bij benadering het geval is, is experimenteel geverifieerd door de verblijftijdspreiding van de vloeistof te meten. Deze spreiding is zo gering, dat de veronderstelling geheel gerechtvaardigd is.

Het is ook mogelijk om de stofoverdracht in de lift te beschrijven met een model, waarin rekening wordt gehouden met de discontinue verandering van de gassamenstelling van de ene bel op de andere. Het resultaat van deze theorie is echter binnen 3% gelijk aan dat van de vorige. Dit komt doordat het verschil in samenstelling tussen twee opeenvolgende bellen zeer gering is. Vgl. (5.21) wordt in het vervolg dan ook gebruikt om uit de gemeten relatieve concentratieverandering de bijbehorende waarde van $\overline{k_v O}$ te berekenen.

* De diffusiecoëfficiënt van CO_2 gas in water is bij deze temperatuur $D = 1.94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ en de verdelingscoëfficiënt van het gas is $H = 1,24 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{m}^3/\text{kg}$.

2. Absorptie uit één bel

De vorm van de bellen was gelijk aan die, welke Davies en Taylor [73] voor hun bellen vonden. De overeenkomst is zo goed dat we, evenals zij gedaan hebben, mogen aannemen dat er langs vrijwel de gehele lengte van de bel een potentiaalstroming bestaat.

De proeven zijn zo ingericht dat de gasfaseweerstand te verwaarlozen is ten opzichte van de weerstand in de vloeistoffase. We kunnen dus weer de exacte theorie voor stofoverdracht naar een zich strekkend grensvlak toepassen (vgl. (3.32)). Daartoe moeten we de snelheid langs het grensvlak en de vorm van het grensvlak kennen. De snelheid van de vrij vallende vloeistof wordt gegeven door vgl. (5.17). De vorm van het grensvlak, zoals het uit de foto's wordt opgemeten, is te benaderen door een deel van een bol aan de top van de bel (met straal $r = 0,70a$) en een daarop aansluitende omwentelingshyperboloïde. Indien we de notatie van fig. 5.24 aanhouden, worden de uitdrukkingen voor deze beide delen respectievelijk:

$$(2z/a)^2 - 1,40 \, 2z/a + (1 - 2\delta/a)^2 = 0 \quad (5.22)$$

en

$$(2z/a + 0,30) \, 2\delta/a + (0,49/2 + 1 - 0,70\sqrt{2}) = 0 \quad (5.23)$$

De beide oppervlakken passen ook met betrekking tot hun afgeleide bij elkaar aan op het punt $z/a = 0,70 (1 - 1/\sqrt{2}) = 0,205$

Met deze gegevens is vgl. (3.32) uit te werken tot het resultaat:

$$\frac{\Phi_m}{4 c_o (\pi D)^{1/2} \left(\frac{g}{a}\right)^{1/4} a^2} \equiv \frac{\overline{k_v O}}{4 (\pi D)^{1/2} \left(\frac{g}{a}\right)^{1/4} a^2} = I(L/a) \quad (5.24a)$$

$$I(L/a) = \left[\int_0^{L/a} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\delta}{a} \right\}^2 \left\{ 1 + \left(\frac{d\delta/a}{dz/a} \right)^2 \right\}^{1/2} \left(\frac{2z}{a} \right)^{1/2} d \frac{z}{a} \right]^{1/2} \quad (5.24b)$$

De functie $I(L/a)$ wordt verkregen door een numerieke integratie. Hij wordt later in een grafiek gegeven.

ii Experimentele resultaten

Uit de gemeten relatieve concentratievermindering en uit de overige meetgegevens is met vgl. (5.21) het gemiddelde produkt van

de stofoverdrachtscoëfficiënt en het oppervlak van één bel berekend. Deze uit de metingen gevonden waarde van $\overline{k_v O}$ is in fig. 5.25 in dimensieloze vorm uitgezet tegen de dimensieloze bellengte L/a . De verwachting is dat de aldus uitgezette meetpunten binnen de meetfout op de lijn $I(L/a)$ liggen (zie vgl. (5.24)). Het blijkt dat ook hier de gemeten absorptiesnelheden lager zijn dan de berekende.

De afwijking kan evenals in § 5.3 verklaard worden door aan te nemen dat de snelheid aan het onderende van de bel lager is dan werd verondersteld. Indien men aluminium-poeder of lycopodium-poeder in het water suspendeert, blijkt weer dat dit zich onder aan de bel kan ophopen. De hoogte h_r , waarover het poeder opkruipt, is ongeveer de hoogte waarover rimpels worden gezien ($h_r \approx 0,40 L$). De situatie is niet gelijk aan die welke in appendix 2 wordt besproken, daar we hier met een versnelde potentiaalstroming te maken hebben en niet met een laminaire, viskeuze stroming. We hebben de procedure gevolgd om uit iedere serie foto's van één proef een gemiddelde hoogte h_r op te meten, waarover golfjes worden waargenomen. Vervolgens is van de lengte L de hoogte h_r afgetrokken, omdat we veronderstellen dat het grensvlak over de lengte h_r zo weinig beweeglijk is dat de absorptie in dit deel te verwaarlozen klein is. Het resultaat wordt gegeven in fig. 5.26. Alhoewel na deze correctie de overeenstemming tussen experiment en theorie redelijk goed is geworden, is het verschijnsel hiermee niet verklaard.

Meer informatie over de oppervlaktesnelheid aan het eind van de bel wordt verkregen door de lengten van de golven λ_n te meten en te veronderstellen dat het zuiver capillaire golven zijn. De gemiddelde snelheid $\overline{v_x}$ over de lengte λ_n en over een dunne vloeistoflaag aan het grensvlak (ongeveer $\lambda_n/10$ dik [74]) wordt dan gegeven door:

$$\rho \lambda_n \overline{v_x}^2 = 2 \pi \sigma, \quad \lambda < a. \quad (5.28)$$

Deze vergelijking is in essentie vgl. (A.2) voor golflengten die klein zijn ten opzichte van de afmeting van de buis. De lengten van de golven 1 en 2 (zie fig. 5.24), zoals die zijn gemeten op vergrotingen van foto's voor 11 experimenten, worden gegeven in tabel 8. Deze foto's zijn niet bruikbaar om de lengten van de meer stroomopwaarts voorkomende golven te meten. Uit de gemeten waarden van λ_1 en λ_2 zijn met vgl. (5.25) de gemiddelde snelheden op de plaats van de golven berekend. Daarbij is in eerste benadering verondersteld dat de oppervlaktespanning van het water aan het

Tabel 8 De grensvlaksnelheid aan het eind van de bel, berekend uit de gemeten golflengten en uit de de vrije val ($T = 25,0^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 73,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}^2$).

No. proef	l cm	λ_1 mm	λ_2 mm	$(2\pi\sigma/\rho\lambda_1)^{1/2}$ m/s	$(2\pi\sigma/\rho\lambda_2)^{1/2}$ m/s	$\sqrt{2gl}$ m/s	$\sqrt{2g(l-\lambda_1)}$ m/s
1	1,62	1,61	1,50	0,50	0,52	0,56	0,53
2	1,26	2,20	1,96	0,43	0,46	0,49	0,45
3	1,08	2,08	1,75	0,44	0,48	0,46	0,42
4	1,46	1,83	1,71	0,47	0,49	0,54	0,50
5	1,57	1,72	1,49	0,49	0,52	0,55	0,51
6	0,88	2,24		0,43		0,42	
7	1,23	1,82	1,64	0,47	0,51	0,49	0,45
8	1,73	1,43	1,36	0,53	0,55	0,59	0,56
9	1,47	1,86	1,72	0,47	0,49	0,54	0,50
10	1,28	1,86	1,79	0,47	0,48	0,50	0,44
11	1,04	2,14		0,44		0,45	
		$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

eind van de bel gelijk is aan de oppervlaktespanning van zuiver water. De hiermee berekende snelheden zijn ook in de tabel opgenomen, evenals de snelheden die uit de vrije val worden verwacht (vgl. (5.17)).

Uit de tabel volgt dat de snelheden aan het eind van de bel iets lager zijn dan uit de vrije val volgt en dat de versnelling aldaar nul is of zelfs negatief. Dit betekent dat in dit gebied de viskeuze krachten of een gradiënt in de oppervlaktespanning een rol spelen.

Om de mogelijkheid van een negatieve gradiënt van de oppervlaktespanning te onderzoeken, hebben we foto's van bellen in de lift gemaakt, waarop meer dan twee golflengten zijn te meten. De resultaten van 4 series, aangeduid met a, b, c en d, zijn gegeven in tabel 9. Het is hieruit duidelijk dat de vloeistof aan het grensvlak wordt vertraagd als het eind van de bel wordt bereikt. De maximale snelheid aan het grensvlak treedt 2 à 3 golflengten van het eind op. Hieruit volgt het bestaan van een negatieve oppervlaktespanningsgradiënt in de richting van de stroming aan de onderkant van de belwand.*

De berekeningen van de snelheden uit de golflengten in de beide tabellen zouden herhaald moeten worden door een lagere oppervlaktespanning aan te nemen. Dit zou betekenen dat er nog lagere grensvlaksnelheden worden berekend en dat het maximum in de snelheid meer wordt geprononceerd. Indien dus een tweede ronde in de berekeningen mogelijk zou zijn, zou dit a fortiori tot de reeds getrokken conclusie leiden.

Deze conclusie is dat de grensvlaksnelheid aan het eind van de bel lager is dan uit de vrije val volgt en dat daar de stroming aan het grensvlak wordt vertraagd. Daardoor is de leeftijd van de grensvlakelementen hoger dan we tot dusver hebben aangenomen en treedt er een stroming loodrecht op het grensvlak op, die van het grensvlak af is gericht. Beide feiten verklaren een lage absorptiesnelheid in dit deel van de bel (vergelijk § 3.2 iii). Hiermee is het duidelijk dat de correctie die in fig. 5.26 is aangebracht tot zulk een bevredigende uitkomst leidt. Ook in deze paragraaf is het slotoordeel dat de exacte theorie (vgl. (3.32)) de stofoverdracht aan kogelvormige lichamen goed beschrijft, indien maar op de juiste wijze de hydrodynamica van het grensvlak in rekening wordt gebracht.

* Bij bellen in methylalcohol daarentegen hebben we maar een of twee golven van geringe lengte waar kunnen nemen. De grensvlaksnelheid, die daaruit berekend wordt, stemt goed overeen met de snelheid die uit de vrije val wordt gevonden.

Tabel 9 De grensvlaksnelheid over een hoogte h_r aan het eind
van de bel ($T = 25,0^\circ\text{C}$, $\sigma = 73,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}^2$)

Serie a. ($l = 1,96 \text{ cm}$)

λ_n	mm	$(2 \pi / \rho \lambda_n)^{1/2} \text{ m/s}$	$\left[2g \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i - \frac{1}{2} \lambda_n \right) \right]^{1/2} \text{ m/s}$
λ_1	1,34	0,57 ⁵	0,63 ₅
λ_2	1,27	0,60	0,60 ⁵
λ_3	1,41	0,58	0,58
λ_4	1,63	0,53	0,55
λ_5	1,85	0,50	0,52

Serie b. ($l = 1,73 \text{ cm}$)

λ_1	1,57	0,53 ₅	0,59
λ_2	1,40	0,57 ⁵	0,56 ₅
λ_3	1,33	0,58	0,53 ⁵
λ_4	1,23	0,61 ⁵	0,51
λ_5	1,50	0,55 ⁵	0,48

Serie c. ($l = 1,91 \text{ cm}$)

λ_1	1,52	0,55	0,62
λ_2	1,24	0,61	0,60 ₅
λ_3	1,40	0,57	0,57 ⁵
λ_4	1,37	0,57	0,55
λ_5	1,57	0,54	0,52 ₅
λ_6	1,81	0,50	0,48 ⁵

Serie d. ($l = 2,22 \text{ cm}$)

λ_1	2,18	0,45	0,66
λ_2	1,57	0,54	0,63
λ_3	1,40	0,56	0,61
λ_4	1,30	0,58	0,58
λ_5	1,40	0,56	0,56
λ_6	1,60	0,54	0,53
	$\pm 0,07$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$

5.5 Fysische gasabsorptie uit een bel, die in een gesloten, nauwe buis heen en weer wordt bewogen*

Deze paragraaf is als volgt ingedeeld:

- i experimentele procedure,
- ii stijgsnelheid van bellen in nauwe buizen,
- iii theorie over de absorptie uit de bel, en
- iv experimentele resultaten.

i Experimentele procedure

Een buis (lengte 1 m) van constante diameter ($a = 10,0$ of $8,2$ mm) wordt in zijn zwaartepunt scharnierend opgehangen. Eén eind van de buis is voorzien van een 2-weg-kraan, het andere eind van een gewone kraan. De buis is omgeven door een mantel, waardoor water uit een thermostaat ($T = 29^\circ\text{C}$) kan worden gepompt.

Bij het begin van een proef is de buis gevuld met een uitgekookte vloeistof (water of methylalcohol). Daarna wordt er uit een bombe en via een verzadiger, die in de thermostaat hangt, een stikstofbel in de buis onder de 2-weg-kraan gedrukt.

Eén aftakking van deze kraan is een capillair, dat verbonden wordt met een open vloeistof manometer. De verbinding is een flexibele rubberslang. Hierdoor is het open been van de manometer vrij te bewegen, zodat de druk in de bel bij een constant volume van de bel kan worden gemeten. Door de andere aftakking van de 2-weg-kraan kan men nu zoveel gas uit de bel laten ontsnappen, dat de druk in de bel vrijwel atmosferisch is.

Vervolgens wordt de kraan gesloten en wordt de buis omgedraaid. De verbindingen met de manometer en de thermostaat zijn voldoende beweeglijk en lang om dit toe te laten. Als de bel boven is gekomen, wordt de buis teruggedraaid en als de bel de buis weer doorlopen heeft, wordt de druk in de bel gemeten. Deze drukmeting wordt na iedere dubbele passage van de bel herhaald, totdat de verandering van de druk met de tijd niet meer te meten is.

Uit het verloop van de druk in de bel als functie van de tijd, is een waarde van het produkt van de stofoverdrachtscoëfficiënt en het beloppervlak, $\overline{k_V O}$, te berekenen. Aan de meetmethode ligt ten grondslag, dat het volume van een bel in een gesloten buis niet af kan nemen. Het produkt $\overline{k_V O}$ is met vgl. (3.32) ook te berekenen, indien de hydrodynamica en de afmetingen van de bel bekend zijn. De stijgsnelheid van bellen in nauwe buizen wordt daarom eerst behandeld.

* De metingen zijn gedaan door D. J. Prakke en Mej. P. H. Meyer.

? $dw^2 J_{\text{gas}} \ll J_{\text{vloeistof}}$?

ii De stijgsnelheid van bellen in nauwe buizen

Davies en Taylor [73] vonden dat de stijgsnelheid u van de top van een gasbel, die vloeistof uit een nauwe, van boven gesloten en verticaal staande buis verdringt, wordt gegeven door:

$$u = C \sqrt{ga/2} . \quad (5.26)$$

De evenredigheidsfactor C bleek voor hun proeven met water in buizen met een diameter van 1 cm of groter ongeveer constant te zijn: $C \approx 0,475$. Voor de kleinere buisdiameters was de waarde van C iets lager dan voor de grotere, wat deze auteurs toeschreven aan de toenemende invloed van de viscositeit voor stroming in nauwere buizen. In tabel 10 zijn onze metingen van de snelheid u voor 5 vloeistoffen en voor 4 buisdiameters van ongeveer 1 cm of kleiner gegeven. Uit deze tabel blijkt dat de viscositeit en de dichtheid, die bij deze proeven respectievelijk een factor 6 en een factor 2 verschillen, van weinig invloed zijn voor het leegstromen van de buizen. Het valt op dat voor iedere buisdiameter, ook voor de kleinste, de stijgsnelheid in alle vloeistoffen behalve water nagenoeg dezelfde is. Ook is de oppervlaktespanning voor alle beschouwde stoffen behalve water nagenoeg gelijk. Het ligt dus voor de hand om de verklaring voor de lage snelheden bij water in de grotere oppervlakte-krachten te zoeken, zoals ook door Dumitrescu [75] werd verondersteld.

De voorwaarde voor de druk aan het grensvlak, die door Davies en Taylor in termen van de snelheidspotentialiaal werd geformuleerd als *:

$$\left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial \delta} \right\}^2 = 2gz , \quad (5.27)$$

luidt eigenlijk:

$$\left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial \delta} \right\}^2 = 2gz - 2 \frac{\sigma}{\rho R} . \quad (5.28)$$

Neemt men nu evenals in [73] van een reeksontwikkeling van Φ maar 1 term mee, dan is aan (5.28) op één plaats te voldoen, b.v. op $r/a = 0,25$, d.w.z. $x/a = 0,0655$. Vgl. (5.28) luidt dan voor die plaats:

$$1,22 u^2 = 2 \times 0,0655 ga - 0,286 \frac{2 \sigma}{\rho a}$$

of

$$u = 0,464 \sqrt{ga/2} \left(1 - 1,1 \frac{4 \sigma}{\rho ga} \right)^{1/2} \quad (5.29)$$

* Zie fig. 5.28 voor de beschrijving van het bovenste deel van de bel.

Tabel 10 De stijgsnelheid u (cm/s) van een luchtbel, die vloeistof uit een van onderen geopende buis verdringt
($T = 18 \pm 2^\circ \text{C}$)

72.10 $\rightarrow N/m$

	σ kg/s ² N/m $\times 10$	ρ kg/m ³	η kg/ms Ns/m^2 $\times 10^3$	a mm			
				6,7	7,8	10,5	12,6
H ₂ O	72,8	1000	1,0	2,02	4,02	8,00	10,55
i-C ₄ H ₁₀ O	22,0	804	3,0	6,04	7,70	10,10	11,18
C ₇ H ₈	27,4	866	0,6	5,94	7,95	10,31	11,88
CCl ₄	25,7	1595	1,0	7,92	9,08	10,92	11,89
CH ₄ O	22,5	790	0,5	6,34	7,95	10,61	11,89

$1/2 \sim ksp/kst$

Voor grote buisdiameters voldoet (5.26) met $C \simeq 0,475$. De constanten in vgl. (5.29) zijn er dus nog iets naast. De in tabel 10 vermelde proeven laten zich beter samenvatten door:

$$U = 0,475 \sqrt{ga/2} \left(1 - 1,5 \frac{4\sigma}{\rho ga^2} \right)^{1/2} \quad (5.30)$$

$0,336 \sqrt{ga}$

Deze betrekking wordt in fig. 5.27 met de metingen vergeleken. In deze figuur zijn ook de metingen van Davies en Taylor en die van Dumitrescu opgenomen. Vgl. 5.30 vertoont ook een goede overeenkomst met metingen van de stijgsnelheid van bellen in nauwe buizen, die White en Beardmore [77] onlangs publiceerden.

iii Theorie over de absorptie uit de bel

1. Het absorptieproces als functie van de tijd

Stel het vloeistofvolume in de buis V_v en het volume van de gasbel V_g . De concentraties van de stikstof in de vloeistof en in de bel zijn respectievelijk c_v en c_g . De totale hoeveelheid stikstof in de buis blijft constant, dus:

$$V_g c_g (0) = V_g c_g + V_v c_v \quad (5.31)$$

De stofbalans voor de bel wordt gegeven door:

$$-V_g \frac{dc_g}{dt} = \frac{\overline{k_v O}}{H} (c_g - H c_v) \quad (5.32)$$

Uit (5.31) en (5.32) volgt de concentratie in de bel als functie van de tijd:

$$\frac{c_g(O) - c_g}{c_g(O)} = \frac{p_g(O) - p_g}{p_g(O)} = \frac{V_v}{V_v + HV_g} \times \left\{ 1 - \exp - \frac{V_v + HV_g}{HV_v V_g} \overline{k_v O} t \right\}. \quad (5.33)$$

Door de logaritme van de gemeten waarden van $-\frac{1}{p_g(O)} \frac{dp_g}{dt}$ tegen de tijd t uit te zetten, vindt men een rechte, waarvan de helling evenredig met de waarde van $\overline{k_v O}$ is. De evenredigheidsconstante wordt alleen door de gemeten volumina V_v en V_g en door de bekende verdelingscoëfficiënt H bepaald. De op deze wijze verkregen $\overline{k_v O}$ -waarden worden in het volgende de gemeten waarden genoemd.

2. De theoretische voorspelling van de $\overline{k_v O}$ -waarden voor de bel

De theorie zal rekening moeten houden met een potentiaalstroming langs het bovenste deel van de bel en een viskeuze stroming langs het onderste deel van de bel (zie fig. 5.28).

De snelheden in het gebied, waarin de potentiaalstroming heerst, hangen nauw samen met de stijgsnelheid van de bel. Derhalve veronderstellen we, dat de grensvlaksnelheid op een afstand z van de top wordt gegeven door:

$$v_x = \sqrt{2gz} \left(1 - 1,5 \frac{4\sigma}{2} \right)^{1/2}. \quad (5.34)$$

Een ruwe schatting van de plaats $z = l_p$, waar de potentiaalstroming in een viskeuze stroming is overgegaan, wordt verkregen door te berekenen over welke afstand de vloeistof moet vallen om de uiteindelijke grensvlaksnelheid te bereiken:

$$\frac{\rho g \delta^2}{2\eta} = \sqrt{2gl_p} \left(1 - 1,5 \frac{4\sigma}{2} \right)^{1/2} \quad (5.35)$$

De dikte δ van de film volgt uit de continuïteitsvergelijking:

$$\frac{\rho g \delta^3}{3\eta} \pi a \approx u \frac{1}{4} \pi a^2. \quad (5.36)$$

Uit (5.30), (5.35) en (5.36) is dan af te leiden:

$$\frac{l_p}{a} \approx 2 \cdot 10^{-2} \left(1 - 1,5 \frac{4\sigma}{\rho g a^2}\right)^{1/6} \left(\frac{g a^3}{2}\right)^{1/3}. \quad (5.37)$$

De waarde van $\overline{k_V O}$ ($= \Phi_m / c_o$) kan nu met vgl. (3.32) worden berekend:

$$\begin{aligned} \overline{k_V O} = 4 \sqrt{\pi D} \left[\left(\frac{g}{a}\right)^{1/2} \left(1 - 1,5 \frac{4\sigma}{\rho g a^2}\right)^{1/2} a^4 I^2(l_p/a) + \right. \\ \left. + \frac{\rho g \delta^2}{2\eta} \frac{a^2}{4} (1 - l_p - h_r) \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Hierin is rekening gehouden met een eindeffect. $I(l_p/a)$ wordt gegeven door vgl. (5.24b). De lengte l_p wordt berekend met vgl. (5.37) en de filmdikte δ met vgl. (5.36) en vgl. (5.30).

Experimentele resultaten

In fig. 5.29 worden de $\overline{k_V O}$ -waarden, die voor verschillende bel-
len uit metingen van Adeney en Becker [76] zijn te bere-
kenen, met de theorie vergeleken.* Zij gebruikten de besproken
methode om de absorptiesnelheid uit luchtbellen in water te bepa-
len. Over een eindeffect van de bellen vermelden zij niets. Indien
men aanneemt dat dit eindeffect 2 cm besloeg, is de theorie in
overeenstemming met de metingen te brengen.

De resultaten van eigen metingen met het systeem stikstof-water,
zijn voor de twee gebruikte buisdiameters gegeven in fig. 5.30.
De gemeten en berekende $\overline{k_V O}$ -waarden komen overeen** indien
met een eindeffect wordt rekening gehouden dat beschreven wordt
door:

$$* T = 25^\circ\text{C}, D = 2,22 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}, H = 62,5.$$

$$** T = 29^\circ\text{C}, D = 2,44 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}, H = 90,9$$

$$h_r \left\{ \frac{\rho g \Phi}{\pi a v \sigma} \right\}^{1/2} = h_r \left\{ \frac{\rho g}{4 v \sigma} u a \right\}^{1/2} \approx 40 \quad (5.39)$$

Dit betekent, dat het eindeffect weer bijna twee golflengten beslaat, zoals ook blijkt uit foto's (zie b.v. foto 4a), waarop twee lange golven en een aantal kortere zijn te zien.

Bij de stikstofbellen in methylalcohol neemt men andere verschijnselen aan het eind van de bel waar (zie b.v. foto 4b). Er treden daar wegens de geringe grensvlakspanning van methylalcohol maar enkele korte golven op, die onderling niet verschillen. Ook gedraagt de bodem van de bel zich anders dan in het geval van water; er treedt meer beweging op aan het bodemoppervlak en er komen grotere vervormingen voor.

De aan dit systeem gemeten $\overline{k_v O}$ -waarden zijn gegeven in fig. 5.31.

In deze figuur is ook opgenomen wat de theorie volgens vgl. (5.38) voorspelt*, indien van ieder eindeffect wordt afgezien. De geme-

ten $\overline{k_v O}$ -waarden zijn veel groter dan de berekende. Een verklaring

hiervoor zou kunnen zijn dat het stoftransport door het bodemoppervlak van de bel groot is. Dat dit het geval kan zijn werd ook gemeten aan grote vrij opstijgende bellen door Baird en Davidson [49]. Men krijgt de indruk dat voor bellen met zulk een lengte, dat zich aan de wand een stationaire, laminaire stroming heeft kunnen instellen ($l_p > l_p \approx 6$ cm), deze extra bijdrage constant is.

$$\frac{l_p}{a} = 2 \cdot 10^{-2} (1.15 \frac{45}{\rho g a^2})^{-1/2} (\frac{g a^2}{v})^{1/2}$$

* $T = 29^\circ \text{C}$, $D = 2.74 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (berekend volgens [78]), $H = 186$ (gemeten).

Appendix 1. Het gedrag van een oscillerende straal

Indien de lengte ($\lambda \equiv 2\pi/k$) van de golven op het straaloppervlak groot is in vergelijking met de omtrek van de straal, kan de stroming in het vlak van een doorsnede bij benadering als 2-dimensionaal worden beschouwd. In dat geval wordt het oppervlak van een niet viskeuze straal in een omgeving van zeer geringe dichtheid volgens Bohr [62] gegeven door:

$$r = \bar{\rho} + \sum_{s=1}^{\infty} b_s \cos(s\theta) \cos(kx) - \frac{b_s^2}{8\bar{\rho}} \frac{2s^3 - 7s^2 - 2s + 4}{2s^2 + 1} \cos(s\theta) \cos(2kx) + \frac{b_s^2}{8\bar{\rho}} \frac{s^2 + 2s - 2}{2s - 1} \cos(2s\theta) - \frac{b_s^2}{8\bar{\rho}} \cos(2kx) - \frac{b_s^2}{8\bar{\rho}} \dots, \quad (\text{A. 1})$$

met

$$k^2 v_m^2(O) = \frac{k \bar{\rho} I_s^* (k \bar{\rho})}{I_s (k \bar{\rho})} (k^2 \bar{\rho}^2 + s^2 - 1) \frac{\sigma}{\rho r_o^3} f' \left(\frac{b_s^2}{\bar{\rho}^2} \right). \quad (\text{A. 2})$$

Hierin is b_s de amplitude van de s^{de} cilindrisch harmonische en is $f'(b_s^2/\bar{\rho}^2)$ een kleine correctiefactor voor de eindige amplituden. De amplituden b_s kunnen worden gevonden uit de vorm van de mond van de straalpijp, die ook door (A. 1) wordt gegeven:

$$r(x=0) = \bar{\rho} + \sum_{s=1}^{\infty} b_s \cos(s\theta) - \frac{b_s^2}{8\bar{\rho}} \frac{s^4 - 10s^3 + 3s^2 + 4s - 1}{(2s^2 + 1)(2s - 1)} \cos(2s\theta) - \frac{b_s^2}{4\bar{\rho}}. \quad (\text{A. 3})$$

Voor een ellipsvormige opening (assen a en b , $a < b$) bijvoorbeeld wordt om redenen van symmetrie de omtrek van de opening gegeven door:

$$r(x=0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(2n\theta), \quad (\text{A. 4})$$

waaruit volgt dat in dit geval vooral de 2e harmonische optreedt. Vergelijking van (A. 4) met (A. 3) levert op:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\rho} \left(1 + \frac{1}{6} \frac{b_2^2}{\bar{\rho}^2} \right) &= \frac{1}{2} (b+a) , \\ b_2 &= \frac{1}{2} (b-a) , \\ b_n &= 0 , \quad n \neq 2 . \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.5})$$

Een straal, die uit een ellipsvormige opening stroomt, wordt dus beschreven door:

$$\begin{aligned} r = \bar{\rho} - \frac{b_2^2}{8\bar{\rho}} + b_2 \cos(2\theta) \cos(kx) + \frac{b_2^2}{6\bar{\rho}} \cos(4\theta) \cos(2kx) + \\ + \frac{b_2^2}{4\bar{\rho}} \cos(4\theta) - \frac{b_2^2}{8\bar{\rho}} \cos(2kx) . \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Het golfgetal k volgt uit (A.2) met $s = 2$ en

$$f'(b_2^2/\bar{\rho}^2) = 1 + \frac{37}{24} b_2^2/\bar{\rho}^2 .$$

Appendix 2. Golven op dunne vloeistoflagen

We beschouwen een vlakke, laminaire stroming, die aan de volgende randvoorwaarden voldoet (zie fig. B. 1a):

$$\left. \begin{aligned} y = 0, \quad -\eta \frac{dv_x}{dy} &= \frac{d\sigma}{dx}, \\ y = \delta, \quad v_x &= 0, \\ \int_0^\delta v_x dy &= \Gamma_v. \end{aligned} \right\} \quad (B.1)$$

De parabolische snelheidsverdeling wordt dan gegeven door:

$$v_x = \frac{3}{2} \frac{\Gamma_v}{\delta} \left(1 - \frac{y^2}{\delta^2}\right) + \frac{\delta}{\eta} \frac{d\sigma}{dx} \left(\frac{1}{4} - \frac{y}{\delta} + \frac{3}{4} \frac{y^2}{\delta^2}\right). \quad (B.2)$$

Vervolgens stellen we een impulsbalans in de x-richting op voor een filmsegment dx (zie fig. B. 1b):

$$-\Delta \left\{ \frac{\langle v_x^2 \rangle}{\langle v_x \rangle} \right\} + \vec{\Phi}_v + p\vec{F} \left\{ -\vec{K}_{v-w} + \vec{Mg} = 0, \right.$$

of:

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dx} \left\{ \rho \delta \langle v_x^2 \rangle + \delta p \right\} - \tau_{v-w} \Big|_{y=\delta} - \tau_{v-w} \Big|_{y=0} + p_0 \frac{d\delta}{dx} + \rho g \delta \cos \beta &= 0. \end{aligned} \quad (B.3)$$

Hierin is de kracht, die de vloeistof per eenheid van oppervlak op de wanden uitoefent, K''_{v-w} gelijk gesteld aan:

$$K''_{v-w} = \tau_{v-w} \Big|_{y=\delta} + \tau_{v-w} \Big|_{y=0} - p_0 \frac{d\delta}{dx}. \quad (B.4)$$

De druk p wordt in eerste benadering gegeven door:

$$p = p_0 - \sigma \frac{d^2 \delta}{dx^2}$$

We stellen

$$\alpha \equiv - \frac{\delta^2}{6 \eta \Gamma_v} \frac{d\sigma}{dx}, \quad (\text{B.5})^*$$

waarna de uitwerking van de impulsbalans (B.3) met behulp van de snelheidsverdeling (B.2) levert:

$$\begin{aligned} & + \frac{3}{10} (4 - \alpha + \alpha^2) \frac{\Gamma_v^2}{g} \frac{d\delta}{dx} + \delta^3 \cos \beta - 3(1 + 3\alpha) \frac{\eta \Gamma_v}{\rho g} + \\ & + \frac{\sigma \delta^3}{\rho g} \frac{d^3 \delta}{dx^3} + \frac{\sigma \delta^2}{\rho g} \frac{d^2 \delta}{dx^2} \frac{d\delta}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Bretherton [69] vindt een vergelijkbare uitkomst; de eerste ende laatste term komen echter in zijn analyse niet voor. De eerste term, die de verandering van de impulsstroom door meevoering beschrijft, is belangrijk zodat het te begrijpen is dat Bretherton's analyse tot onjuiste conclusies leidt. Wilkes en Nedderman [70] vergeten alleen de laatste term in vgl. (B.6). Deze term is in een gebied van kleine kromming (dus o.a. voor grote golflengten) klein ten opzichte van de voorlaatste term. Daaruit valt te verklaren dat de metingen van deze laatste auteurs slechts voor grote golflengten met de theorie overeenstemmen. Voor kleine golflengten voorspelt hun theorie te lage uitkomsten.

De berekening van de lengte van golven van kleine amplitude is mogelijk door vgl. (B.6) te lineariseren. We beperken ons tot niet te kleine golflengten (voor water $\lambda > 3 \cdot 10^{-3}$ m) en we veronderstellen tevens dat α over een golflengte nagenoeg constant is. De karakteristieke vergelijking voor (B.6) wordt dan:

$$\begin{aligned} & \frac{\sigma}{\rho g} \left\{ \frac{\rho g \cos \beta}{3(1+3\alpha) \eta \Gamma_v} \right\}^{2/3} m^3 + \frac{3}{10} \frac{4 - \alpha + \alpha^2}{3(1+3\alpha)} \frac{\rho \Gamma_v}{\eta} \times \\ & m \cos \beta + 3 \cos \beta = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

De filmdikte wordt gegeven door:

$$\delta = \left\{ \frac{3(1+3\alpha)}{\cos \beta} \frac{\eta \Gamma_v}{\rho g} \right\}^{1/3} + \sum_{n=1}^3 C_n \exp \left[m_n \left\{ \frac{3(1+3\alpha)}{\cos \beta} \frac{\eta \Gamma_v}{\rho g} \right\}^{-1/3} x \right] \quad (\text{B.8})$$

* $\alpha = 0$ voor een vrij grensvlak, $\alpha = 1$ voor een volledig star grensvlak; zie vgl. (B.2) voor $V_x(0) = 0$.

De eerste wortel m_1 van vgl. (B.7) is negatief; de daarbij behorende term in vgl. (B.8) beschrijft een uitstervend beginneffect. De beide andere wortels, m_2 en m_3 , zijn complex met een gelijk positief reëel deel en een tegengesteld irreëel deel. De daarbij behorende termen in vgl. (B.8) beschrijven een golvend eindeffect, dat stroomafwaarts afneemt. De lengte van de golven volgt uit een schatting van het irreële deel van de wortels m_2 en m_3 van vgl. (B.7):

$$I(m_2) = -I(m_3) \approx \left\{ \frac{3}{10} \frac{4 - \alpha + \alpha^2}{3(1 + 3\alpha)} \frac{\rho g \Gamma_v \cos \beta}{v \sigma} \right\}^{1/2} \times$$

$$\left\{ \frac{3(1 + 3\alpha)}{\rho g \cos \beta} \frac{\eta \Gamma_v}{v} \right\}^{1/3}, \quad (\text{B.9})$$

dus:

$$\lambda = 2 \pi \left[\frac{10}{3} \frac{3(1 + 3\alpha)}{4 - \alpha + \alpha^2} \frac{v \sigma}{\rho g \Gamma_v \cos \beta} \right]^{1/2}. \quad (\text{B.10})$$

Uit vgl. (B.10) blijkt dat de golflengte op een star grensvlak ($\alpha=1$) 2x zo groot is als die op een vrij grensvlak ($\alpha=0$). Ook is het duidelijk dat het bestaan van golven zonder meer niets zegt over de aard van het grensvlak (vrij of star). In de literatuur is hier nog wel eens verwarring over.

De situatie aan het eind van een vrij en van een star grensvlak is getekend in fig. B.1c. De hoogte waarover golven zijn te zien is een aantal malen (ongeveer 3x) de golflengte. Bij de absorptieproeven met water wordt aan het onder einde van het lichaam één dikke rimpel waargenomen, zonder dat er verder nog golfdalen of -toppen zijn te zien. We stellen ons voor dat de situatie daar is, zoals in de meest rechtse tekening B.1c is weergegeven. Door het afnemen van de oppervlaktetensionsgradiënt in stroomopwaartse richting worden de snelheden aan het grensvlak groter en wordt de film dunner. Hierdoor ontstaat een beeld, dat zich voordoet als één verdikking. De hoogte van deze rimpel wordt dan ongeveer gegeven door de som van een halve lengte van een golf aan een star grensvlak en een halve lengte van een golf aan een vrij grensvlak, dus door:

$$h_r \left\{ \frac{\rho g \Gamma_v \cos \beta}{v \sigma} \right\}^{1/2} = \pi \left[\left(\frac{5}{2} \right)^{1/2} + (10)^{1/2} \right] \approx 15. \quad (\text{5.6})$$

LITERATUURLIJST

- 1 E.J. Cullen, J.F. Davidson Trans. Far. Soc. 52 (1956) 113
- 2 J.F. Davidson, E.J. Cullen Trans. Inst. Chem. Engrs. 35 (1957) 51
- 3 J.F. Davidson, E.J. Cullen Trans. Inst. Chem. Engrs. 37 (1959) 122
- 4 S. Lynn, J.R. Straatemeyer, H. Kramers Chem. Eng. Sci. 4 (1955) 49, 63
- 5 R.A.T.O. Nijsing, R.H. Hendriks, H. Kramers Chem. Eng. Sci. 10 (1959) 88
- 6 R.A.T.O. Nijsing Absorptie van gassen in vloeistoffen zonder en met chemische reactie, diss. Delft 1957
- 7 P. Raimondi, H.L. Toor A.I.Ch. E.J. 5 (1959) 86
- 8 S.H. Chiang, H.L. Toor A.I.Ch. E.J. 5 (1959) 165
- 9 R. Emmert, R.L. Pigford Chem. Eng. Progr. 50 (1954) 87
- 10 W. Vielstich Chem. Ing. Techn. 28 (1956) 543
- 11 D.W. van Krevelen, P.J. Hoftijzer Rec. Trav. Chim. 66 (1947) 49
- 12 K.R. Westerterp, L.L. van Dierendonck, L.A. Abspoel-Choufoer De Ing. 41 (1961) Ch 79
- 13 K.R. Westerterp Het specifieke grensvlak ingeroerde gas-vloeistof-reactoren, diss. Delft 1962
- 14 P.H. Calderbank Trans. Inst. Chem. Engrs. 36 (1958) 443
- 15 T. Vermeulen, G.M. Williams, G.E. Langois Chem. Eng. Progr. 51 (1955) 85 F
- 16 W.J. Beek, H. Kramers Stofoverdracht zonder en met chemische reactie, collegedictaat b.o. T.H. Delft 1961
- 17 W.J. Beek, H. Kramers Chem. Eng. Sci. 17 (1962) 909
- 18 W.J. Beek Chem. Eng. Sci. te verschijnen

- 19 H. Kramers, W.J. Beek *Alta Tecnologia Chimica*,
V^o Corso Estivo di Chimica,
Accademia Nazionale
dei Lincei, Varese 1960,
blz. 25
- 20 W.J. Beek, C.A.P. Bakker *Appl. Sci. Res.* 110 (1961)
241
- 21 M. Lévêque *Ann. des Mines* 13 (1928)
201, 305, 381
- 22 B.C. Sakiadis *A.I.Ch.E.J.* 7 (1961) 26,
221, 467
- 23 O.E. Potter *Chem. Eng. Sci.* 6 (1956)
170
- 24 W.J. Beek, C.A.P. Bakker *Appl. Sci. Res.* te ver-
schijnen
- 25 H. Schlichting *Grenzschichttheorie*,
Braun Karlsruhe 1951
- 26 H.J. Merk *Appl. Sci. Res.* 18 (1958)
237, 261,
J. Fluid Mech. 5 (1959) 460
- 27 A. Acrivos *Chem. Eng. Sci.* 9 (1958)
242
- 28 P.M. Heertjes, W.A. Holve,
H. Talsma *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954)
122
- 29 A.I. Johnson e.a. *Can J. Chem. Eng.* 36
(1958) 221, 39 (1961) 9 en
40 (1962) 164
- 30 F.H. Garner, A. Foord,
M. Teyeban *J. Appl. Chem.* 9 (1959)
315
- 31 H.G. Könnecke, M. Leutert *Z. Phys. Chem.* 211 (1959)
101
- 32 E. Ruckenstein *Rev. de Chimie de l'Aca-*
démie de la Rép. pop.
Roumaine 6, 2 (1961) 221
- 33 J. Boussinesq *J. de Math. pur et app.* 6,
1 (1905) 285
- 34 R.M. Griffithn *Chem. Eng. Sci.* 12 (1960)
198
- 35 W.K. Lewis, K.C. Chang *Trans. A.I.Ch.E.* 21
(1928) 127
- 36 G. Ackerman *V. D. I. Forschungsheft*
382 (1937) 1

STELLINGEN

1. De snelheid, waarmee de fysische absorptie van een zuiver gas plaats vindt in een vloeistof die als een dunne laag over een kegel stroomt, is bij gelijk vloeistofdebiet onafhankelijk van het feit of de top zich boven of onder bevindt.

2. Uit het gegeven dat een functie $c_1 = c_1(y, \tau)$ voldoet aan:

$$\int_0^{\infty} y^n L_{y, \tau} (c_1) dy = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

waarin $L_{y, \tau}$ een differentiaaloperator weergeeft, volgt niet dat $L_{y, \tau} (c_1) \equiv 0$, zoals Fujita beweert.

H. Fujita Mem. Coll. Agr. Kyoto Un. 59 (1951) 31

3. Het is in het algemeen mogelijk om met behulp van de methode van de momenten de berekeningen over stofoverdracht in een kolom met geleidelijk contact te vervangen door berekeningen aan een modelkolom bestaande uit evenwichtssecties.

J. B. Butt A. I. Ch. E. J. 8 (1962) 553

W. J. Beek Chem. Wbl. 27, 58 (1962) 327

4. Ook uit de meetresultaten van Scriven en Pigford zelf volgt dat de betrekking waarmee zij de contour van een niet ideale straal beschrijven:

$$b_o \equiv \frac{\delta_o}{r_o} \simeq 2,094 \left\{ \left(\frac{r_o}{r} \right)^2 - 1 - \frac{gx}{4v_o^2} \left(1 + \frac{r}{r_o} \right)^2 \right\},$$

onjuist is.

L. E. Scriven, R. L. Pigford A. I. Ch. E. J. 5 (1959) 397

5. Baird en Davidson besteden in een studie over gasabsorptie uit expanderende, in een vloeistof vrij opstijgende bellen geen aandacht aan de invloed, die de vorming van nieuw grensvlak door expansie op de overdracht heeft. De verschillen tussen hun gemeten en berekende stofoverdrachtssnelheden zijn beter te verklaren door met deze extra vorming van grensvlak rekening te houden dan door aan te nemen dat het zog achter de bel wordt verzadigd, zoals zij veronderstellen.

M. H. I. Baird, J. F. Davidson Chem. Eng. Sci. 17 (1962) 87

6. Ratcliff en Holdcroft bestuderen gasabsorptie met 1^e orde chemische reactie in een vloeistoffilm, die laminair over een bol stroomt. Zij berekenen dat bij voldoende hoge waarden van de reactiesnelheids-constante de absorptiesnelheid hiermee evenredig zou zijn. Dit kan om duidelijke fysische redenen niet juist zijn.
 G. A. Ratcliff, J. G. Holdcroft Chem. Eng. Sci. 15 (1961) 100
 G. Astarita, W. J. Beek Chem. Eng. Sci. 17 (1962) 665
 G. Astarita Chem. Eng. Sci. 17 (1962) 708

7. De juistheid van de intuïtieve aanbeveling om ($v_{\infty} + v_0$) te gebruiken als de karakteristieke snelheid in correlaties voor de gasfaseweerstand bij absorptie in besproeide kolommen kan voor het geval van meestroom worden bewezen.
 G. A. Morris, J. Jackson Absorption Towers, Londen, Butterworth 1953
 H. F. Johnstone, R. L. Pigford Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 38 (1942) 25
 R. F. Taylor, F. Roberts Chem. Eng. Sci. 5 (1956) 168
 N. A. Warner Chem. Eng. Sci. 11 (1959) 130

8. Voor een thermisch ingestelde, laminaire stroming wordt de warmteoverdrachtssnelheid bepaald door de afstand waarover warmte moet worden getransporteerd om het zwaartepunt van de stroming te bereiken. Het Nu_{∞} -getal, betrokken op deze afstand, is nagenoeg onafhankelijk van de snelheidsverdeling.
 W. J. Beek, R. Eggink De Ing. 74, 35 (1962) Ch 81

9. Het komt in de laatste tijd vaak voor dat de WBK-methode om een benadering te vinden voor de hogere eigenwaarden van een eigenwaardeprobleem wordt gebruikt voor het bepalen van de laagste eigenwaarde. Dit gebruik leidt tot onbetrouwbare resultaten.
 Chi Tien Can. J. Chem. Eng. 40 (1962) 130
 R. Whiteman, W. B. Drake Trans. A.S.M.E. 80 (1958) 728
 J. R. Sellars, M. Tribus, J. S. Klein Trans. A.S.M.E. 78 (1956) 441

10. In de leerboeken over de stofeigenschappen van vloeistoffen en gasen wordt wel uitgelegd waarom met de kinetische gastheorie geen diffusiecoëfficiënten in vloeistoffen kunnen worden voorspeld, maar niet waarom met de theorieën van Nernst, Sutherland, Einstein en Stokes de diffusiecoëfficiënten in vloeistoffen wel, maar

in gassen niet zijn te schatten. Toch is voor het laatste een eenvoudige fysische verklaring te geven; om didactische en historische redenen is zulk een verklaring ook gewenst.

R.C. Reid, T.K. Sherwood The properties of liquids and gases, New York, McGraw Hill 1958

J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird Molecular theory of gases and liquids, Londen, Wiley 1954

A. Einstein Investigations on the theory of brownian movement, New York, Dover 1956

H.A. Lorenz Kinetische problemen, Leiden, Brill 1921

11. In een artikel over de impuls- en de energievergelijking voor een homogene stroming van twee fasen verwaarloost Hinze de correlatie tussen porositeits- en snelheidsfluctuaties. Uit metingen van Kramers e.a. over de longitudinale dispersie van de vloeistof in een gefluïdiseerd bed kan de conclusie worden getrokken, dat deze correlatie een grotere invloed heeft op het dispersieverschijnsel dan de correlatie tussen de longitudinale snelheidsfluctuaties. De beperking, die Hinze aan zijn theorie oplegt, is dan ook een ernstige.

J.O. Hinze Appl. Sci. Res. A11 (1962) 33

H. Kramers e.a. Third Congress of the European Federation of Chemical Engineering, paper B1

12. Voor de gedachte van Bok dat de hersenfuncties van levende wezens voortgebracht worden door een levend "printed circuit" geeft het werk van Schade geen bewijs.

J.P. Schade diss. Amsterdam G.U. 1957

S.T. Bok Cybernetica, Utrecht, Spectrum 1958

13. Wanneer Oedipus, nadat hij zich de ogen heeft uitgestoken, weer verschijnt laat Sophocles hem in Bouten's vertaling zeggen:

"(...)nog eens wee mij: hoe dringt in mij tegelijk de steek der prikkels en der rampen heugenis"

Deze vertaling staat dicht bij de oorspronkelijke tekst en is ook begrijpelijker dan die van Straat:

"(...) nogmaals wee mij. Want door mij schiet de schicht de bliksem der gedachte aan mijn kwaad".

P.C. Boutens Koning Oidipous, Amsterdam, Wereldbibliotheek 1926

E. Straat Koning Oidipous, Maatstaf okt. - nov. 1961

14. De volgende vragen die Sir Thomas Browne zich over de vorm van een ei stelde:

1. Waarom is de ene pool van het ei puntiger dan de andere?
2. Waarom verschijnt de stompe pool bij het leggen eerst? en
3. Waarom zijn sommige eieren minder langwerpig dan andere?, zijn te beantwoorden, indien men gebruik maakt van de overeenkomst tussen de vorm van het ei en die van de hangende druppel. Ook is hiermee Horatius' bewering dat langwerpige eieren smakelijker en voedzamer zijn dan ronde te weerleggen.

T. Browne *Pseudoxia Epidemica, or inquiries into very many received Tenents and commonly presumed Truths*, Londen 1646

G. Fordham *Proc. Roy. Soc. A* 194 (1948) 1

H. Bouasse *Capillarité*, Parijs 1924

Q. Horatius *Epistulae* II, 4 (-10) 22