

UNTERSUCHUNG DES STOFFAUSTAUSCH-ANLAUFGEBIETES IN EINEM ROHR BEI VOLLAUSGEBILDETER HYDRODYNAMISCHER STRÖMUNG MIT EINER ELEKTROCHEMISCHEN METHODE

G. SCHÜTZ

Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik,
Maschinenlaboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(Eingegangen 9. April 1964)

Zusammenfassung—Es wird ein kurzer Bericht über eine elektrochemische Methode gegeben, mit deren Hilfe das Stoffaustausch-Anlaufgebiet in einem Rohr mit kreisförmigem Querschnitt untersucht wurde. Damit war es möglich, lokale Messungen so nahe am Eintritt durchzuführen, wie es sich mit konventionellen Verfahren kaum verwirklichen lässt. Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit neueren Theorien überein.

ABKÜRZUNGEN

- c , Elektrolytkonzentration [kMol/m³];
 c_0 , Konzentration an der Elektrodenoberfläche;
 d_i , Innendurchmesser des Rohres [m];
 D , Diffusionskonstante [m²/s];
 F , Faraday-Konstante = $96.500 \cdot 10^3$ As/kg Äquivalent;
 I , Stromstärke [A];
 i_{Gr} , Grenzstromdichte [A/m²];
 U , Spannung [V];
 \bar{u} , mittlere Durchflussgeschwindigkeit [m/s];
 u^* , Schubspannungsgeschwindigkeit $\sqrt{(\tau_0/\rho)}$ [m/s];
 x^+ , dimensionslose Längenkoordinate $\frac{x \cdot u^*}{\nu}$;
 z , Wertigkeit der Elektrodenreaktion;
 Pr , Prandtl-Zahl $\frac{\nu}{k}$;
 Re , Reynolds-Zahl $\frac{\bar{u} \cdot d}{\nu}$;
 Sc , Schmidt-Zahl $\frac{\nu}{D}$;
 St , Stanton-Zahl $\frac{\beta}{\bar{u}}$;
 β , Stoffübergangszahl [m/s];
 ρ , Dichte [kg/m³];

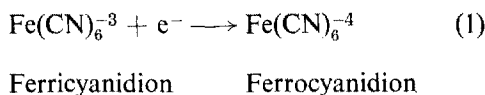
- τ_0 , Wandschubspannung [kg/ms²];
 ν , kinematische Viskosität [m²/s].

EINLEITUNG

SCHON von verschiedenen Autoren [1-6] wurde gezeigt, dass sich viele Stoffaustauschprobleme verhältnismässig leicht mit der elektrochemischen Methode lösen lassen. Sie beruht darauf, dass der in einer Elektrolytlösung zwischen zwei Elektroden fließende Strom nicht nur durch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld bestimmt wird, sondern auch abhängig ist von den Diffusions- und Konvektionsverhältnissen im Gefäss. Das elektrische Feld kann jedoch durch Zugabe eines sogenannten Leitelektrolyten, der die Leitfähigkeit der Lösung stark erhöht, eliminiert werden. Sein Abscheidungspotential liegt so, dass er an den Elektroden nicht reagieren kann, und damit ist nur noch der Antransport der reagierenden Ionen durch Diffusion und Konvektion für die im äusseren Stromkreis gemessene Stromstärke verantwortlich. Als weitere Bedingung muss die Fläche der einen Elektrode viel kleiner sein als die der anderen, so dass nur noch die Transportverhältnisse an der kleineren Elektrode für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend werden.

Besitzt die Elektrode die Form eines beliebigen Versuchskörpers, so werden die mit dieser Methode erhaltenen Resultate unmittelbar mit solchen aus konventionellen Messungen vergleichbar. Da die im äusseren Stromkreis gemessene Stromstärke der ausgetauschten Stoffmenge direkt proportional ist, ergeben sich einfache Messanordnungen. Wird auf der Versuchselektrode ein kleines Flächenstück vom übrigen Teil elektrisch isoliert, so lassen sich durch eine Stromdichtemessung auf dieser Fläche genaue lokale Stoffübergangszahlen bestimmen.

Einer Anregung von Prof. Spalding (Imperial College, London) folgend, wurde mit dieser Methode das Stoffaustausch-Anlaufgebiet in einem Rohr mit kreisförmigem Querschnitt untersucht. Der Elektrolyt, der sich aus Kaliumferricyanid, Kaliumferrocyanid und Natronlauge als Leitelektrolyt zusammensetzte, strömte zuerst durch eine zugleich als Anode dienende hydrodynamische Anlaufstrecke und trat dann in den kathodischen Teil des Mess-Systems ein. Hier fand an der Rohrwand die folgende Reaktion statt:



Damit baute sich an der Elektrode eine an Ferricyanidionen verarmte Konzentrationsgrenzschicht auf, und der Stoffaustausch nahm mit wachsendem Abstand vom Kathodenanfang ab. Die örtliche Stoffübergangszahl wurde durch Messung der Stromdichte auf isolierten Plättchen, die über die ganze Kathode verteilt waren, erhalten.

Da die Ferricyanidion an der Kathode nur umgeladen, nicht aber entladen werden, treten keine Abscheidungen auf, und die Elektrodenoberfläche verändert sich während der Versuche nicht. An der Anode läuft der Vorgang (1) in umgekehrter Richtung ab: Ferrocyanid wird in äquivalenter Menge zu Ferricyanid oxydiert, die anfängliche Zusammensetzung des Elektrolyts bleibt somit erhalten.

Gearbeitet wurde stets im Grenzstrombereich, d.h. die Spannung wurde so gewählt, dass sämtliche sich in Elektrodennähe befindlichen Ionen sofort reagierten und ihre Konzentration

c_0 zu vernachlässigen war ($c_0 = 0$). Der Grenzstrombereich kann sofort aus einer Strom-Spannungskurve ermittelt werden; hier ist dI/dU Null, weil keine überzähligen Ionen vorhanden sind, die entsprechend der Spannungserhöhung den Strom anwachsen lassen könnten. Damit erhält man für die Stoffübergangszahl

$$\beta = \frac{i_{cr}}{z F c} \quad (2)$$

EXPERIMENTELLES

Die Versuche wurden in der leicht abgeänderten Anlage nach P. Grassmann *et al.* [2] durchgeführt. Die Zusammensetzung sowie die Stoffkonstanten des Elektrolyten für $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ gehen aus der folgenden—ebenfalls von [2] übernommenen—Zusammenstellung hervor:

$$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 = 0,025 \text{ normal}$$

$$\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6 = 0,025 \text{ normal}$$

$$\text{NaOH} = 2 \text{ normal}$$

$$\nu = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D = 0,580 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Sc = 2170$$

Die hydrodynamische Anlaufstrecke mit einer Länge von 50 Durchmessern sowie die Kathode waren aus demselben Nickelrohr ($d_i = 40 \text{ mm}$) angefertigt. Der übrige Teil der Anlage bestand aus Cr/Ni/Mo-Stahl. Die Konstruktion der Kathode ist aus Abb. 1 ersichtlich. Sie setzte sich aus drei je 80 mm langen, voneinander elektrisch isolierten Rohrstücken zusammen. Für $Re < 10^4$ waren alle Teile miteinander verbunden; für $10^4 < Re < 5 \cdot 10^4$ musste Teil 3 als Anode geschaltet werden, und für $Re > 5 \cdot 10^4$ konnte zur Erreichung des Grenzstromes nur noch Teil 1 als Kathode benützt werden, während die Teile 2 und 3 Anode waren. In verschiedenen Abständen x_i wurden in die drei Rohre Schlitze gefräst, und in diese dann die Nickelplättchen mit Araldit eingefügt. Um eine gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden, waren sie spiralförmig über die ganze Elektrode verteilt. Die Länge 1 aller Plättchen betrug 20 mm, ihre

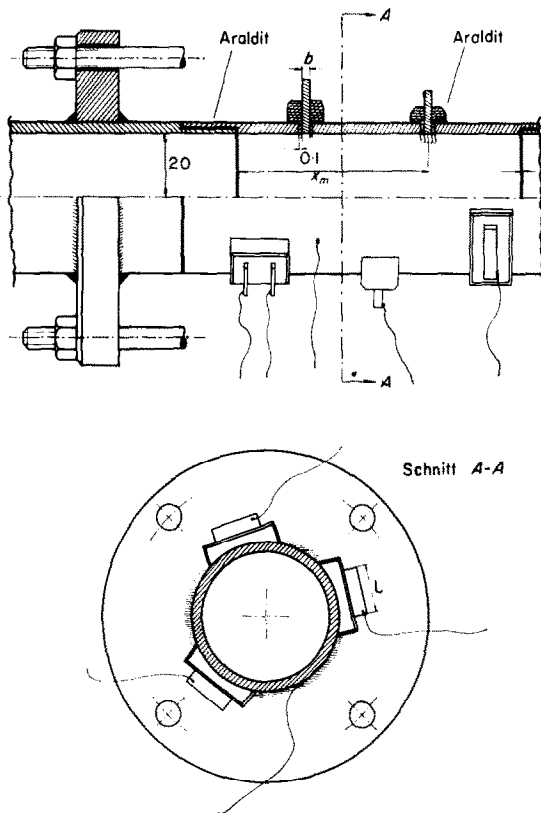


ABB. 1. Aufbau der Kathode. Dicke der Aralditinsolation = 0,1 mm.

Breite b war je nach ihrem Abstand x_i verschieden:

No 1–6 $b = 1$ mm

No 7–12 $b = 2$ mm

No 13–18 $b = 3$ mm

Die Abstände x_m der Sondenmittellinien vom Einlauf gehen aus den Resultateblättern hervor.

Zur Beseitigung aller Unebenheiten wurde die Elektrode vor ihrer Verwendung ausgeschliffen und poliert. Da die Grenzstromdichte durch die Vergiftung der Elektrode während der Versuche stets ganz langsam abnahm, wurde die Kathode jeden Tag neu gereinigt und dann nach [4] kathodisch in 5 prozentiger Natronlauge behandelt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen lag damit innerhalb ± 5 Prozent.

Die Konzentration des Elektrolyten an Ferri-

cyanid wurde durch ständige jodometrische Titration geprüft.

RESULTATE

Da der Schreiber auch die turbulenten Schwankungen registrierte, wurde für die Auswertung der Versuchsergebnisse der zeitliche Mittelwert der Grenzstromkurven verwendet. Als Bezugsfläche für die Berechnung der Grenzstromdichte wurde zur metallischen Plättcheninnenfläche noch die halbe Fläche der Isolation addiert. Eine eingehende Untersuchung des lokalen Stoffaustausches an horizontalen Zylindern bei freier Konvektion hat nämlich gezeigt, dass auch bei stark variierender Isolationsbreite ($0,05 < \delta < 0,33$ mm) mit diesem Berechnungsverfahren sämtliche Kurven übereinstimmen.

Um einen guten Überblick über die einzelnen Messpunkte zu erhalten, wurde in Abb. 2 die Grenzstromdichte als Funktion von x/d für $Re = 5000$ bis $50\,000$ aufgetragen. Jeder Punkt stellt das Mittel aus 6 an verschiedenen Tagen erhaltenen Messungen dar. Die Kurven wurden von Hand durch die experimentell ermittelten Punkte gelegt, und es ist bezeichnend, dass es für alle Re -Zahlen stets dieselben Punkte sind, die zu tief oder zu hoch liegen. Eine Ursache ist möglicherweise darin zu suchen, dass die vor dem Einbau ausgemessene Oberfläche durch die Schlussbearbeitung des Rohres kleine Veränderungen erlitt, die nicht mehr festgestellt werden konnten.

In Abb. 3 ist St über x/d mit Re als Parameter eingezeichnet. Für kleine x/d und $Re > 20\,000$ ist die Neigung der Kurven ($-1/3$), wie es auch von den meisten Theorien vorausgesagt wird [5, 10]. Aus Abb. 2 und 3 ist übrigens ersichtlich, dass die Stoffübergangszahlen für No 16, 17 und 18 stets zu hoch sind. Da diese drei Punkte auf der Kathode 2 liegen, könnte eine Störung der Strömung im Übergang von 1 auf 2 dafür verantwortlich sein, und sie sind deshalb mit Vorbehalt anzunehmen.

Für $Re > 20\,000$ gilt das universelle Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, und damit sind nach Spalding sämtliche Resultate in der allgemeinen Form

$$\frac{\beta}{u^*} = f(Sc, x^+) \quad (3)$$

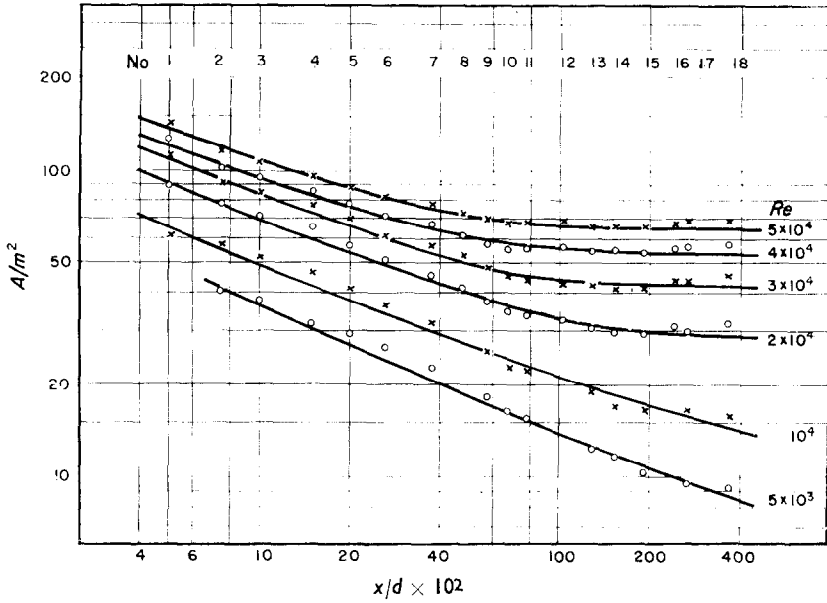


ABB. 2. Grenzstromdichte i_{Gr} als Funktion vom dimensionslosen Abstand x/d . $Re =$ Parameter.

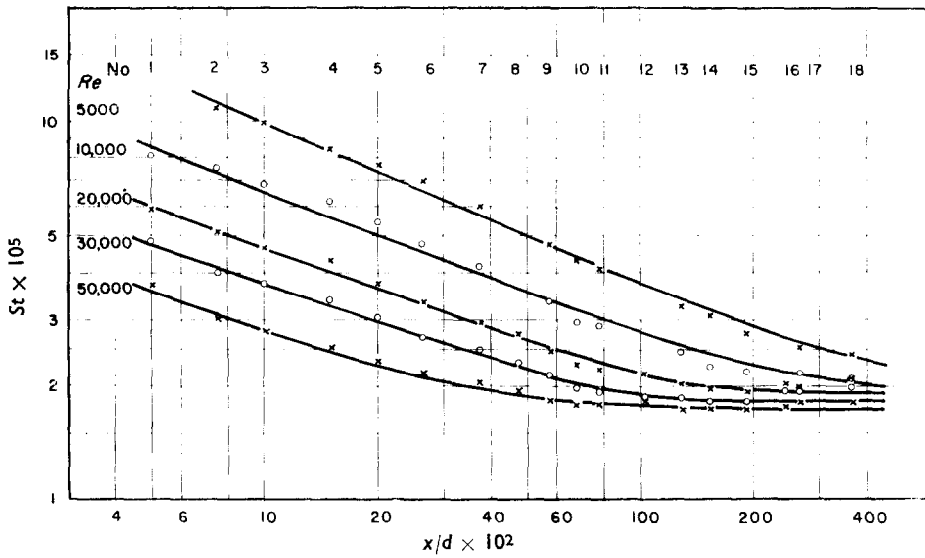


ABB. 3. $St = f(x/d)$; $Re =$ Parameter.

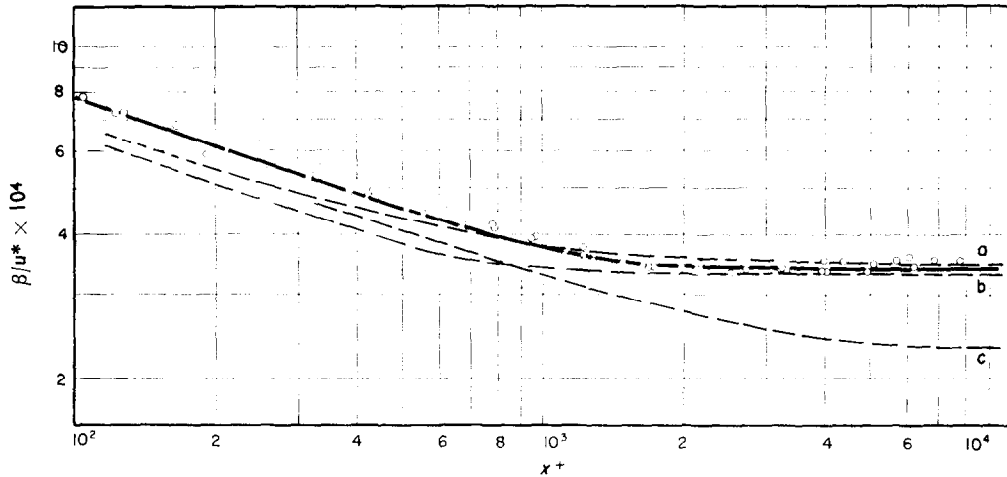


ABB. 4. Zusammenfassende Darstellung aller Messresultate und Vergleich mit Kurve
 (a) nach Deissler (theoretisch);
 (b) nach van Shaw (experimentell);
 (c) nach Spalding, Gardner und Kestin (theoretisch).

darstellbar; β/u^* wird demnach unabhängig von Re . Trägt man also β/u^* über x^+ mit $Sc = \text{konst.}$ auf, so sollten alle Messpunkte in einer Kurve liegen. Diese Darstellungsart wurde in Abb. 4 gewählt, wobei für die Berechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit das Blasius'sche Gesetz diente:

$$\frac{\tau_0}{\rho} = \frac{0,3164}{8 \cdot Re^{1/4}} \rho \bar{u}^2 \quad (4)$$

Die Messpunkte für $Re < 20\,000$ wurden hier nicht eingetragen. Neben der durch experimentellen Punkte gelegten Ausgleichskurve wurden zum Vergleich noch die folgenden Kurven gestrichelt eingetragen:

- (a) Kurve berechnet nach Deissler [9]. Auf der rechten Seite geht sie asymptotisch über in $\beta/u^* = 0,1116 \cdot Sc^{-3/4}$.
- (b) Experimentelle Kurve von [5] korrigiert für unsere Sc -Zahl.
- (c) Lösung der von Spalding [7] aufgestellten Differentialgleichungen, wie sie von Gardner und Kestin [8] für $Pr > 1$ berechnet wurde. Ihre Asymptote ist $\beta/u^* = 0,0746 \cdot Sc^{-3/4}$.

Unsere von Hand durch die Messpunkte gelegte Kurve stimmt recht gut mit der Lösung von

Deissler überein. Allerdings wäre es verfrüht, hier von einer endgültigen Abklärung des Problems zu sprechen, denn bereits ein Vergleich mit der verhältnismässig stark abweichenden Kurve b), die auch auf elektrochemischem Wege, aber nicht durch lokale, sondern globale Messungen über Rohrstücke verschiedener Länge erhalten wurde, zeigt, dass auf diesem Gebiet noch weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich sind.

ANNERKENNUNG

Zum Schluss möchte ich noch Herrn Prof. Dr. P. Grassmann für seine Unterstützung sowie sein reges Interesse während der Durchführung dieser Arbeit danken. Die Finanzierung wurde durch einen Arbeitsbeschaffungs- und Forschungskredit des Bundes ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

1. C. S. LIN, E. B. DENTON, H. S. GASKILL and G. L. PUTNAM, Diffusion-controlled electrode reactions, *Ind. Engng Chem.* **43**, 2136 (1951).
2. P. GRASSMANN, N. IBL and J. TRÜB, Elektrochemische Messung von Stoffübergangszahlen, *Chem.-Ing.-Techn.* **33**, 529 (1961).
3. L. P. REISS und TH. J. HANRATTY, Measurement of instantaneous rates of mass transfer to a small sink on a wall, *J. Amer. Inst. Chem. Engrs* **8**, 245 (1962).
4. L. P. REISS and TH. J. HANRATTY, An experimental

- study of the unsteady nature of the viscous sublayer, *J. Amer. Inst. Chem. Engrs* **9**, 154 (1963).
5. P. VAN SHAW, L. P. REISS and TH. J. HANRATTY, Rates of turbulent transfer to a pipe wall in the mass transfer entry region, *J. Amer. Inst. Chem. Engrs* **9**, 362 (1963).
 6. G. SCHÜTZ, Natural convection mass-transfer measurements on spheres and horizontal cylinders by an electrochemical method, *Int. J. Heat Mass Transfer* **6**, 873 (1963).
 7. D. B. SPALDING, Heat transfer to a turbulent stream from a surface with a step-wise discontinuity in wall temperature, *International Developments in Heat Transfer* part II, 439 (1961).
 8. G. O. GARDNER and J. KESTIN, Calculation of the Spalding function over a range of Prandtl numbers, *Int. J. Heat Mass Transfer* **6**, 289 (1963).
 9. R. G. DEISSLER, *NACA—Report 1210* (1955) oder in J. P. HARTNETT, *Recent Advances in Heat and Mass Transfer*, p. 263. McGraw-Hill, New York (1961).
 10. K. ELSE, Der Wärmeübergang in der thermischen Anlaufstrecke bei hydrodynamisch ausgebildeter turbulenter Zuströmung im Rohr, *Schweizer Arch.* **15**, 359 (1949).

Abstract—A short report is given on an electrochemical method by which the entrance region for mass transfer in a tube of circular cross-section is investigated. Thus it was possible to perform local measurements so close to the entrance as scarcely could be realized by conventional methods. The results obtained are in good agreement with recent theories.

Résumé—Un court rapport est donné sur une méthode électrochimique pour laquelle on cherche le transport de masse dans la région d'entrée d'un tube de section circulaire. Il fut possible ainsi d'effectuer des mesures locales si voisines de l'entrée que cela ne pouvait presque pas être réalisé par des méthodes classiques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les théories récentes.

Аннотация—Дается краткое описание электрохимического метода, с помощью которого исследуется массообмен во входном участке трубы с круглым поперечным сечением. Таким образом можно проводить локальные измерения так близко от входного участка, насколько позволяют обычные методы. Полученные данные хорошо согласуются с современными теориями.