

УДК 541.138.3:546

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ

Р. Ш. Нигматуллин, Б. А. Кадер, В. С. Крылов, Л. А. Соколов

Изложены теоретические основы электрохимического метода исследования закономерностей переноса массы и количества движения в системах твердая фаза — жидкость. Дан обзор литературы по основным направлениям использования метода, включающим электрохимическое моделирование процессов тепло- и массообмена, измерение осредненных и спектральных гидродинамических характеристик взаимодействия между потоком жидкости и твердой поверхностью, исследование тонкой структуры турбулентных пограничных слоев. Обсуждены вопросы теории и практического применения электрохимических датчиков.

Библиография — 135 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2008
II. Принципы измерения скорости электрохимического массопереноса в условиях стабилизированного режима течения	2009
III. Возможности и преимущества электрохимического метода	2012
IV. Общие вопросы теории	2013
V. Электрохимическое моделирование массообменных процессов	2020
VI. Электрохимические методы исследования гидродинамики	2023
VII. Исследование структуры турбулентности	2030
VIII. Некоторые практические проблемы	2030

I. ВВЕДЕНИЕ

Для современных научных исследований характерна тенденция к поискам и разработке принципиально новых аппаратных средств получения информации, которые не были бы связаны с использованием датчиков, искажающих в той или иной степени картину изучаемого явления. К числу таких новых средств в области исследования гидродинамики и конвективного тепло- и массопереноса, т. е. процессов, представляющих первостепенный интерес для химической и электрохимической технологии, относятся лазерная анемометрия, методика радиоактивных индикаторов, способы теневого фотографирования, визуализация потоков и др. Особое место среди них занимает электрохимический метод, основанный на использовании электрического тока в качестве меры скорости массопередачи между потоком раствора электролита и проводящей твердой поверхностью — электродом.

Первые работы по электрохимическому моделированию массообменных процессов в системах с заданной конфигурацией гидродинамических потоков относятся к концу 40-х — началу 50-х годов^{1,2}. В дальнейшем многочисленными коллективами исследователей были продемонстрированы и детально исследованы возможности метода, доказаны преимущества его использования для изучения закономерностей процессов переноса и межфазного обмена в системах жидкость — твердая фаза и в газожидкостных потоках. Электрохимический метод позволяет зон-

дировать строение ламинарных и турбулентных пограничных слоев, в которых сосредоточено основное сопротивление тепло- и массообмену, получать информацию о тонкой структуре турбулентности в вязком подслое турбулентного пограничного слоя, измерять локальные значения напряжения трения и интенсивности массопереноса, исследовать пространственные и временные корреляции между локальными свойствами гидродинамических, концентрационных и температурных полей, моделировать динамические характеристики многих типов гетерогенных процессов, представляющих практический интерес. Помимо высокой точности и хорошей воспроизводимости результатов электрохимический метод измерений обладает такими важными преимуществами, как отсутствие тепловых утечек, неизменность поверхности контакта фаз в процессе эксперимента, простота и удобство.

В последние годы электрохимический метод измерения вязкого трения и моделирования тепло-и массообменных процессов в турбулентных и ламинарных потоках привлекает все большее внимание исследователей во многих странах мира, в том числе в СССР, США, ФРГ, Франции, Японии и др. Целью настоящей работы является обзор основных направлений использования электрохимического метода измерений и электрохимического моделирования, изложение наиболее интересных и важных результатов, обсуждение вопросов теории электрохимических датчиков и причин, затрудняющих использование этого перспективного метода исследований.

II. ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО РЕЖИМА ТЕЧЕНИЯ

Электрохимический способ исследования массопереноса основан на измерении плотности тока окислительно-восстановительной реакции на поверхности электрода, вмонтированного в обтекаемую стенку или введенного в поток иным способом; при этом величина тока реакции определяется гидродинамическими условиями процесса подвода реагирующих ионов к рабочему электроду (режим концентрационной поляризации). В этом случае все процессы на рабочем электроде и, следовательно, величина тока в электрохимической ячейке, образованной источником тока, анодом, катодом и протекающим электролитом, с достаточной точностью описываются системой уравнений гидродинамики, дополненной уравнениями конвективного массопереноса. При этом скорость реакции, как правило, намного превышает скорость доставки ионов к поверхности электрода механизмами конвективной диффузии и миграции, так что с большой точностью можно считать концентрацию ионов-реагентов на поверхности датчика равной нулю ($c_w = 0$). Поэтому движущая сила ионного массопереноса ($c_0 - c_w$) равна концентрации ионов вдали от электрода (c_0). Для обеспечения режима чисто диффузионного механизма массопереноса в рабочий раствор обычно вводят избыток индифферентного электролита, который, не принимая участия в электрохимических реакциях на электроде, позволяет свести к минимуму роль миграционного переноса ионов-реагентов. Типичная вольт-амперная характеристика процесса с участком концентрационной поляризации приведена на рис. 1 вместе с принципиальной схемой ее измерения. В большинстве случаев механический импульс участвующих в электрохимической реакции веществ мал по сравнению с механическим импульсом растворителя. Поэтому наличие электрохимической реакции практически не сказывается на свойствах гидродинамического потока, обтекающего электрод.

Очень часто размер электрода в направлении обтекания (вдоль оси x) может быть сделан значительно меньше характерного гидродинамического размера, например диаметра поперечного сечения обтекаемого тела или расстояния от места расположения электрода до точки набегания гидродинамического потока. Поэтому, за исключением некоторых специальных случаев (например, при очень больших градиентах давления), в зоне расположения электрода напряжение вязкого трения остается практически постоянным вдоль поверхности электрода. Условие

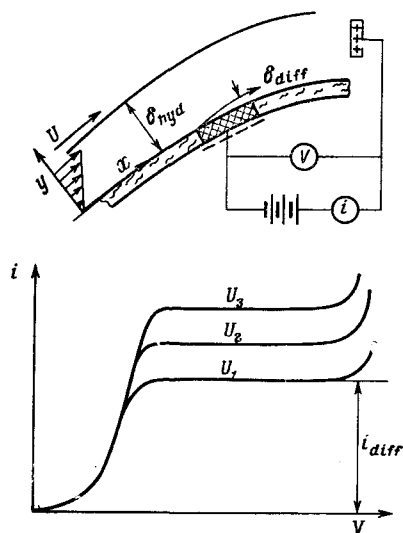


Рис. 1. Принципиальная схема электрохимического способа измерения и вольт-амперные характеристики, соответствующие различным скоростям потока раствора ($U_1 < U_2 < U_3$); x — координата, отсчитываемая в направлении потока; y — координата в направлении, перпендикулярном направлению потока; δ_{hyd} — эффективная толщина гидродинамического пограничного слоя; δ_{diff} — эффективная толщина диффузионного пограничного слоя; i — измеряемый ток; V — напряжение, приложенное к измерительной ячейке; i_{diff} — величина предельного диффузионного тока

постоянства касательного напряжения на стенке характерно для систем с телами, погруженными в поток жидкости. Одна из таких систем была изучена в работе³, где электрохимический метод впервые был использован для изучения закономерностей отрыва потока при поперечном обтекании круглого цилиндра.

При практическом использовании электрохимического метода следует иметь в виду следующие ограничения, накладываемые на электрохимическую реакцию и выбираемый электролит.

1. Реакция должна происходить без выделения веществ, искажающих гидродинамику вблизи рабочего электрода.

2. При заданной величине концентрационной поляризации на измерительном электроде не должно протекать побочных реакций, искажающих величину предельного диффузионного тока.

3. Скорость реакции должна быть достаточно большой, чтобы химическая кинетика не оказывала влияния на результаты измерений.

4. Важно, чтобы реакции на аноде и катоде были взаимно обратимы, с тем чтобы концентрация ионов, реагирующих на рабочем электроде, не изменялась в растворе в процессе опыта.

5. Состав электролита желательно подбирать таким образом, чтобы вклад миграционного механизма ионного массопереноса был сведен к минимуму.

6. Желательно, чтобы в состав электролита входили легко получаемые в химически частом виде вещества, достаточно устойчивые в растворе и допускающие широкое варьирование таких физических свойств электролита, как вязкость и коэффициент молекулярной диффузии.

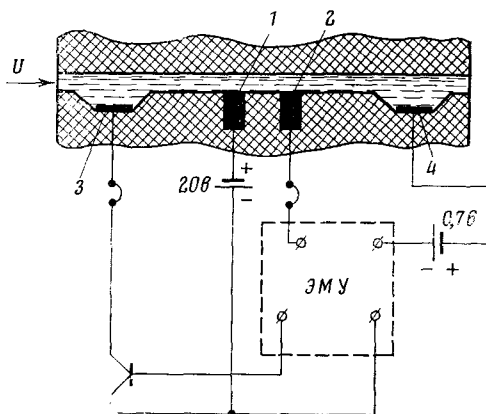
7. Физические свойства электролита (плотность, вязкость, коэффициент диффузии и т. д.), а также их зависимость от температуры и со-

става электролита должны быть известны с точностью, достаточной для расчетов.

8. Состав электролита и выбранная реакция должны обеспечить возможность надежного измерения величины предельного диффузионного тока в режиме концентрационной поляризации.

В настоящее время известны две модификации электрохимического метода. Первая модификация основана на использовании одиночного измерительного электрода-датчика, образующего с электролитом обратимую окислительно-восстановительную систему (см. рис.1). Выходным сигналом такого датчика служит предельный диффузионный ток.

Рис. 2. Принципиальная схема электрохимического метода, основанного на использовании двух измерительных электродов; 1 — электрод, осуществляющий ввод электроактивного вещества в раствор; 2 — электрод, регистрирующий скорость переноса электроактивного вещества потоком раствора; 3 и 4 — вспомогательные электроды



Таким способом проведено большинство исследований по гидродинамике и массообмену, результаты которых имеются в литературе. Однако указанный способ имеет ряд недостатков, наиболее существенными из которых являются следующие: сильная зависимость градуировки датчика от концентрации вещества, ответственного за межфазный перенос заряда, высокая чувствительность датчика к возможной блокировке его поверхности в процессе эксперимента.

Другая разновидность электрохимических измерительных систем содержит два электрода, расположенных в различных участках потока (рис. 2). Впервые двухэлектродная проточная ячейка в виде «диска с кольцом» была предложена для электроаналитических измерений в работе⁴. Идея метода состоит в регистрации электроактивных продуктов реакции, протекающей на центральной круговой части вращающегося диска, при помощи периферийного кольцевого электрода, расположенного на том же диске. В дальнейшем были разработаны многочисленные модификации этой системы применительно к задачам исследования транспортных свойств жидкостей и газов и закономерностей гомогенных и гетерогенных процессов, осложненных ионным массопереносом в растворах⁵.

Рядом преимуществ перед системой «диск с кольцом» (связанных главным образом с более простым конструктивным оформлением и с возможностью теоретического описания профилей скоростей и концентраций в аналитической форме) обладает ячейка в виде плоскопараллельного канала, в одну из стенок которого вмонтированы два параллельных пластинчатых электрода с узкой гранью, помещенной поперек потока⁶. Если расстояние между электродами подобрано таким образом, что происходит перекрывание приэлектродных диффузионных пограничных слоев, то по снимаемым с электродов плотностям электрического тока можно получить информацию о гидродинамической структу-

ре пристенных слоев в условиях как ламинарного, так и турбулентного режима. В тех случаях, когда известна в аналитическом виде связь между измеряемой величиной предельного диффузионного тока и параметрами, характеризующими пристенный профиль скоростей, оказывается возможным определить с высокой степенью точности локальные гидродинамические параметры потока (такие, как распределение среднего касательного напряжения на стенке, спектральные характеристики турбулентных пульсаций скорости и поверхностного трения и др.). Аналитические решения задач об установившемся конвективном массопереносе к электродам, используемым для корреляционных измерений в условиях ламинарного режима течения, получены для обеих описанных выше разновидностей конструкций измерительных ячеек⁷⁻¹².

III. ВОЗМОЖНОСТИ И ПРЕИМУЩЕСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

Наиболее эффективно электрохимические датчики используются для целей моделирования процессов конвективного тепло- и массопереноса в жидкостях¹⁻¹², а также для измерения напряжения вязкого трения на границе раздела турбулентная жидкость — твердая стенка¹³⁻¹⁸. При электрохимических измерениях не возникают многие из тех трудностей, которые присущи методам, издавна применяемым в экспериментальной гидродинамике, теплофизике и химической технологии. Так, например, уже первые эксперименты по моделированию массообмена¹⁻³ позволили обнаружить и эффективно использовать ряд преимуществ электрохимического метода. В практическом отношении наиболее существенными из этих преимуществ являются следующие.

1. Отсутствие температурного поля, которое в тепловых экспериментах обуславливает непостоянство физических свойств жидкости по толщине пограничного слоя.

2. Возможность распространить экспериментальный анализ на область существенно больших чисел Прандтля (именно в этой области зависимость свойств жидкости от температуры становится, как правило, особенно значительной).

3. Неизменность поверхности электрода в процессе эксперимента, в отличие от опытов, основанных на растворении стенки и последующем определении убыли веса.

4. Возможность локальных (получаемых в результате усреднения по электродам с размерами порядка несколько десятков микрон в направлении течения) замеров интенсивности массопереноса.

В работах по измерению пристенного трения была убедительно доказана перспективность электрохимического метода и выявлены его преимущества перед более традиционным термоанемометрическим методом¹⁹⁻²³. Во-первых, в электрохимических датчиках трения практически отсутствуют тепловые утечки на корпус, являющиеся одним из самых трудно учитываемых факторов для термоанемометрических (особенно пленочных) датчиков. Во-вторых, обтекающая твердое тело жидкость является рабочим электролитом для электрохимического метода, а не инородной и часто весьма агрессивной средой, как в случае термоанемометрического метода. В-третьих, и это очень существенно, коэффициент диффузии растворенных веществ, как правило, на несколько порядков меньше коэффициента температуропроводности, и, следовательно, в случае электрохимического метода информация о гидродинамическом потоке, при прочих равных условиях, поступает из более близких к твердой поверхности слоев жидкости, чем это имеет место в случае термоанемометрического метода. Именно по этой причине электрохимический

метод был использован для решения ряда фундаментальных вопросов, касающихся тонкой структуры вязкого подслоя. Одним из таких вопросов является установление функционального вида закона изменения эффективных коэффициентов турбулентного переноса вблизи твердой стенки.

На основе принципа электрохимических измерений разработаны оригинальные методы изучения процессов переноса в пристенных слоях газожидкостных потоков²⁴. Большое значение для решения проблемы моделирования трубчатых теплообменников и реакторов электрохимического синтеза имеет проведенное в работе²⁵ электрохимическое исследование взаимодействия диффузионных слоев на поверхности близко расположенных горизонтальных цилиндров, оси которых параллельны друг другу и находятся в одной вертикальной плоскости. Кроме того, электрохимический метод находит успешное применение при измерениях крупномасштабных турбулентных пульсаций скорости и давления в объеме потока²⁶ и в зонах отрыва пограничного слоя²⁷.

IV. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

Разработке теории электрохимического метода измерения скоростей переноса массы и количества движения посвящено сравнительно большое количество публикаций^{2, 3, 9-18, 28-33}. Поскольку наибольший теоретический и практический интерес представляет случай турбулентного течения, то ниже мы обсудим современное состояние теории электрохимических датчиков, работающих в условиях турбулентного режима течения раствора электролита.

1. Описание работы электрохимических датчиков в рамках теории диффузионного пограничного слоя

Целям измерения локальных характеристик пограничных слоев в наибольшей степени отвечают датчики, имеющие малую протяженность в направлении усредненного течения. Еще более важной является проблема уменьшения размеров датчиков, предназначенных для измерения пульсационных характеристик пограничного слоя, поскольку при пульсационных измерениях чувствительность датчика уменьшается с увеличением его размера вследствие случайного характера изменения пристенного трения по длине датчика. Эффект уменьшения чувствительности с увеличением размера датчика объясняется еще и тем, что в процессе измерений происходит усреднение (по поверхности датчика) пульсаций тока, обусловленных возмущениями, масштаб которых меньше характерного размера (длины) массообменного участка. По этой причине в указанной области масштабов электродиффузионный датчик нечувствителен к структуре спектра турбулентных пульсаций. В связи со сказанным мы обсудим в первую очередь вопросы, касающиеся режимов работы датчиков достаточно малого (в направлении течения) размера.

Рассмотрим заделанный в обтекаемую поверхность электрод в виде полосы шириной h и длиной l , расположенный в области однородного распределения касательных напряжений, причем будем считать выполненным условие $l \ll h$, так что влиянием концевых эффектов в направлении, перпендикулярном течению, можно пренебречь. Такому условию, например, удовлетворяет кольцо, вмонтированное заподлицо со стенкой трубы в области гидродинамически стабилизированного течения. Предположим, что жидкость, омывающая датчик, содержит равномерно рас-

пределенную пассивную (т. е. не влияющую на динамику течения) примесь с концентрацией c_0 . Поместим начало координат на передней кромке датчика, ось x направим по течению, ось y — перпендикулярно плоской стенке. Уравнение стационарной диффузии для плоского турбулентного двумерного течения, справедливое в областях, не содержащих стоков и источников пассивной примеси, запишется в виде

$$\overline{u_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \overline{u'_x c'} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} - \overline{u'_y c'} \right), \quad (1)$$

где штрихами обозначены пульсации мгновенных величин относительно их средних значений. Для решения этого уравнения используются те или иные способы его замыкания, простейший из которых, предполагающий линейную связь между турбулентными потоками $\overline{u'_x c'}$, $\overline{u'_y c'}$ и градиентом средней концентрации примеси, принадлежит Буссинеску³⁴. В общем случае анизотропного поля скоростей гипотеза Буссинеска формулируется следующим образом:

$$\overline{u'_x c'} = -K_{xx} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - K_{xy} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}, \quad \overline{u'_y c'} = -K_{yx} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - K_{yy} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}, \quad (2)$$

где коэффициенты тензора турбулентной диффузии K_{ij} являются функциями координат x и y . В большинстве опубликованных теоретических работ, которые основаны на использовании гипотезы (2), предполагается, обычно без каких-либо обоснований, что оси x и y являются главными осями тензора K_{ij} , т. е. что $K_{xy} = K_{yx} = 0$. Кроме того, постулируются дополнительные условия, согласно которым либо $K_{xx} = 0$, либо $K_{xx} = K_{yy}$. В некоторых работах предположение о диагональном характере тензора K_{ij} обосновывается тем, что направления осей x и y выделены самими условиями гидродинамически стабилизированного течения. Такая аргументация не может, однако, считаться вполне строгой³⁵. Можно лишь утверждать, что в условиях стабилизированного течения вблизи стенки, когда напряжение вязкого трения τ_w не изменяется в направлении потока, компоненты тензора K_{ij} не зависят от продольной координаты x , т. е. что $K_{ij} = K_{ij}(y)$.

При очень больших значениях диффузионного числа Прандтля (что для массопереноса в капельных жидкостях является обычным условием) основное сопротивление массопереносу сосредоточено в тонком пристенном слое, распределение скорости в котором можно считать линейным по поперечной координате y :

$$\bar{u}_x(y) = \frac{u_*^2}{\nu} y. \quad (3)$$

Здесь u_* — характеристическая скорость турбулентных пульсаций, связанная с напряжением трения на стенке τ_w соотношением $u_* = (\tau_w/\rho)^{1/2}$, где ρ — плотность жидкости; ν — молекулярная кинематическая вязкость. Компоненты тензора коэффициентов турбулентной диффузии в пристенном слое могут быть с достаточной точностью описаны первым членом разложения в ряд Тэйлора по степеням y :

$$K_{ij} = \nu b_{ij} \left(\frac{y u_*}{\nu} \right)^{n_{ij}} = \nu b_{ij} y_+^{n_{ij}}.$$

Как показал анализ уравнения (1), проведенный в работе³⁶ с учетом соотношений (2), при числах Прандтля, существенно превышающих еди-

ницу, структура диффузионного слоя вблизи поверхности датчика такова, что все компоненты тензора K_{ij} , кроме K_{yy} , не вносят заметного вклада в скорость массопереноса. По этой причине уравнение (1) можно упростить, оставив в нем только компоненту

$$K_{yy} = \nu b y_+^n, \quad (4)$$

где показатель степени n имеет смысл некоторой эффективной величины (при конечных числах Прандтля разложение коэффициента K_{yy} в ряд Тэйлора должно содержать, вообще говоря, более одной степени безразмерного расстояния y_+), усредненной по толщине диффузионного пограничного слоя, и в принципе может зависеть от числа Прандтля. Вопрос о возможности экспериментального определения численного значения параметра n неоднократно обсуждался в литературе³⁵⁻⁴⁰, однако в настоящее время единой точки зрения по этому вопросу нет. Можно только утверждать, что большинство имеющихся данных свидетельствует о существовании интервала наиболее вероятных значений показателя $n: 3 \leq n \leq 4$. Так, например, в электрохимических исследованиях⁴¹⁻⁴⁵, предпринятых специально с целью определения «предельного закона затухания турбулентности», было получено $n \approx 3$. В то же время результаты работ^{46, 47} приводят к выводу о том, что $n \approx 4$.

Общие граничные условия, обеспечивающие однозначность решения уравнения (1), постулируют постоянство концентрации пассивной примеси вдали от электрода-датчика:

$$\bar{c}(x, \infty) = c_0; \quad \bar{c}(-\infty, y) = c_0$$

и выполнение балансового соотношения между скоростью электрохимической реакции k и массовым потоком ионов j_w к поверхности диффузионного пленочного датчика, определяемым скоростью диффузии в условиях, когда миграцией ионов под действием электрического поля можно пренебречь:

$$D \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \Big|_w = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \text{ и } x > l; \\ kF(c_w) & \text{при } 0 \leq x \leq l. \end{cases}$$

Вид функции $F(c_w)$ определяется кинетикой реакции на поверхности. В дальнейшем будем предполагать, что на поверхности протекает реакция первого порядка, т. е. что $F(c_w) = c_w$, где индексом w обозначены условия на стенке (при $y=0$).

В безразмерных переменных теории пограничного слоя

$$\vartheta = \frac{c_0 - \bar{c}}{c_0}, \quad X = \frac{x}{l}, \quad Y = \frac{y}{l} \left(\frac{u_*^2 l^3}{9 D \nu x} \right)^{1/3} = \frac{1}{\alpha} \frac{y}{l}$$

уравнение (1), с учетом сделанных выше упрощений, при $\alpha \ll 1$ принимает вид

$$(1 + \chi X^{n/3} Y^n) \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial Y^2} + 3Y^2 \left(1 + \frac{\chi n}{3} X^{n/3} Y^{n-3} \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial Y} - 9XY \frac{\partial \vartheta}{\partial X} = 0, \quad (5)$$

где $\chi = b \text{Pr}^{(3-n)/n} (9lu_*/\nu)^n$ — безразмерный параметр задачи. Граничные условия в безразмерных переменных записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \vartheta(-\infty, Y) &= 0; \quad \vartheta(X, \infty) = 0; \\ \frac{\partial \vartheta}{\partial Y}(X, 0) &= \begin{cases} 0 & \text{при } X < 0 \text{ и } X > 1; \\ KX^{1/3} [\vartheta(X, 0) - 1] & \text{при } 0 \leq X \leq 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь символом $K = k(9\nu/u_*^* D)^{1/2}$ обозначена безразмерная константа скорости электрохимической реакции. Если величину этой константы формально устремить к бесконечности, то последнее из граничных условий (6) перейдет в соотношение

$$\vartheta(0 \leq X \leq 1, 0) = 1, \quad (7)$$

отвечающее предельному случаю полностью поляризованного датчика. Для этого случая в работе³⁶ было получено аналитическое решение уравнения (5).

2. Проблемы описания датчиков малого размера

Анализ уравнения (5) показывает, что при достаточно малых значениях продольной координаты x турбулентный механизм диффузии не играет сколько-нибудь существенной роли. Этот факт имеет простой физический смысл: пульсации гидродинамического и концентрационного полей резко затухают вблизи стенки, так что в непосредственной близости от стенки (в пределах диффузионного пограничного слоя) влияние пульсаций не должно сказываться на скорости массопереноса. Представляет практический интерес оценить длину электрода, на которой допустимо пренебрежение вкладом турбулентного механизма массопереноса в вязком подслое (с учетом, однако, реального профиля скоростей, отличного от чисто ламинарного, куэттовского профиля). Точное решение этой задачи при произвольных значениях n и b было получено в работе³⁶. Согласно результатам этой работы, критическая длина датчика l_1 , при которой влиянием турбулентного механизма переноса еще можно пренебречь, определяется соотношением

$$l_1 = \left[\frac{3r_*(2n+3)\Gamma(1/3)\Gamma(2n/3)}{bn\Gamma^2(n/3)\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)} \right]^{n/3} \frac{\nu}{9u_*} \text{Pr}^{\frac{n-3}{3}}, \quad (8)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функции, а величина r_* представляет собой выраженную в процентах точность экспериментального определения величины касательного напряжения на стенке.

Наиболее простой вид формула (8) приобретает при $n=3$ (для этого случая анализ экспериментальных данных позволяет оценить величину b , которая, как показано в³⁶, приблизительно равна 10^{-3}):

$$l_1 = 30 \frac{\nu r_*}{u_*}. \quad (8a)$$

Для того чтобы получить представление о порядке величины критических длин l_1 , характерных для практических условий, рассмотрим случай датчика, вмонтированного в стенку трубы диаметром $d=1$ см. Если предположить, что датчик позволяет определять касательное напряжение с точностью $r_*=10\%$, то критическая длина l_1 , рассчитанная по формуле (8a), будет изменяться с числом Рейнольдса Re для потока, движущегося по трубе ($Re=Ud/\nu$, где U — средняя скорость потока), в следующем интервале:

$Re \cdot 10^{-3}$	5	10	50	100	500	1000
$l_1, \text{ см}$	8,82	4,84	1,18	0,632	0,149	0,079

Для электродов с длиной, меньшей чем l_d , возникает другая трудность, связанная с влиянием передней и задней кромок датчика. В большинстве из цитированных выше работ теория диффузионных датчиков рассматривалась в приближении пограничного слоя, и при этом постулировалось, что датчик поляризован по всей длине. Между тем хорошо известно, что приближение пограничного слоя не дает адекватного описания реального распределения концентрации вблизи кромок датчика, т. е. в местах резкого изменения условий на стенке, где молекулярная диффузия в направлениях, параллельных стенке, может внести заметную погрешность в расчеты, основанные на этом приближении. Таким образом, рассматриваемая погрешность окажется наиболее существенной именно для малых датчиков. Кроме того, поскольку поверхность электрода не является равнодоступной, а скорость реакции имеет конечное значение, то концентрация реагирующих заряженных частиц на поверхности датчика в окрестности его передней кромки изменяется от начального значения до нуля, т. е. электрод в какой-то своей части не поляризован. Ввиду того что влияние конечной скорости реакции сказывается особенно сильно также вблизи кромок диффузионного датчика, влияние обоих эффектов необходимо рассматривать совместно.

Однако в известной нам литературе делались оценки лишь отдельного влияния указанных эффектов. Численный анализ влияния краевых эффектов для малых, полностью поляризованных датчиков был проделан в работе⁴⁸, а распределение концентраций вдоль поверхности датчика в приближении пограничного слоя изучалось в работах^{9, 32}. Лишь сравнительно недавно в³³ был проделан полный численный анализ влияния краевых эффектов в системах, предназначенных для измерения стационарных характеристик массопереноса и трения. В работах же, посвященных аналитическому исследованию чувствительности электрохимических датчиков к пульсациям в вязком подслое турбулентного пограничного слоя^{15, 16, 31, 49}, ни один из указанных эффектов не учитывался вовсе.

В работе³³ задача о массопереносе к поверхности электрохимического датчика, имеющего очень малую длину в направлении потока, решалась с использованием профиля усредненной скорости, описываемого формулой (3), в пренебрежении влиянием турбулентных пульсаций на массоперенос, но с учетом вклада молекулярной диффузии в продольном направлении. На рис. 3, заимствованном из этой работы, приведены линии постоянной концентрации вблизи поверхности диффузионных датчиков одинаковой длины $l = (v/u_*) (50/Pr)^{1/2}$ при различных значениях безразмерного комплекса $K_0 = k\sqrt{Pr}/u_*$ ($0,01 \leq K_0 < \infty$). Там же показана условная граница диффузионного пограничного слоя, соответствующая $\phi = 0,01$.

Влияние продольной молекулярной диффузии приводит к изменению концентрации реагирующих ионов перед датчиком. Ясно видно, что у передней кромки электрода диффузионный пограничный слой имеет конечную толщину. Однако степень влияния продольной молекулярной диффузии в этой области снижается с уменьшением величины K_0 . Отмеченный эффект связан с особенностями поляризации пленочных диффузионных датчиков: степень поляризации уменьшается с понижением K_0 , и при $K_0 = 0,01$ условная граница диффузионного пограничного слоя ($\phi = 0,01$) обрывается на самой поверхности датчика. Градиент поверхностной концентрации в этих условиях почти не изменяется по длине датчика³³. Таким образом, проведенные расчеты показали, что даже для малых датчиков, работающих в режиме кинетического кон-

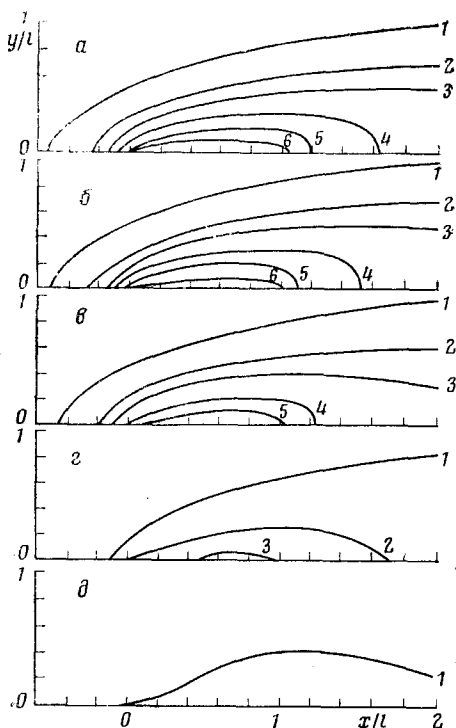


Рис. 3

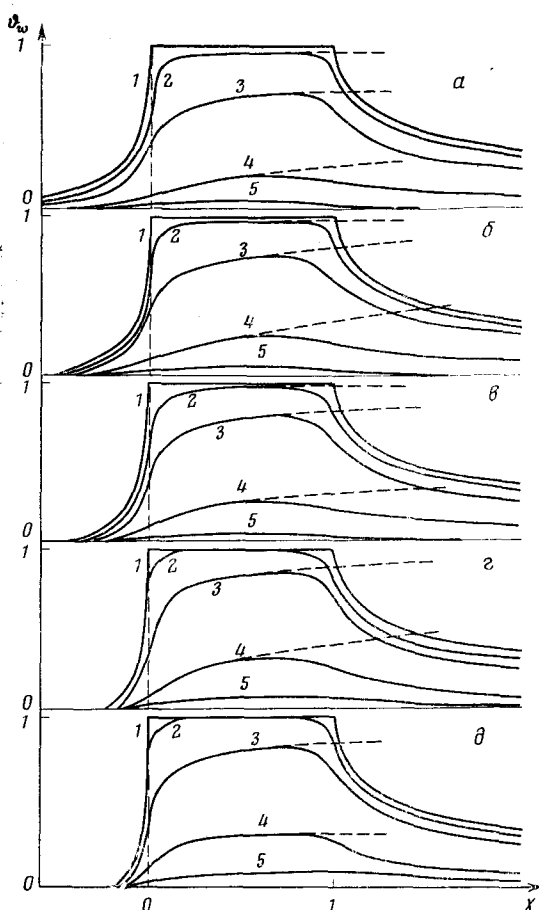


Рис. 4

Рис. 3. Поле концентраций над пленочным диффузионным датчиком безразмерной длины $L = u_* l \sqrt{\text{Pr}} / \nu = \sqrt{50}$ при изменении безразмерной скорости электрохимической реакции K_0 ; а) $K_0 = \infty$; б) $K_0 = 10$; в) $K_0 = 1$; г) $K_0 = 0,1$; д) $K_0 = 0,01$; кривые 1–6 отвечают значениям Φ , равным соответственно 0,01; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8

Рис. 4. Распределение концентрации на поверхности пленочного диффузионного датчика; сплошные линии — результаты численного решения, штриховые линии — результаты аналитического расчета в приближении пограничного слоя; а) $L = 5$; б) $L = \sqrt{50}$; в) $L = 10$; г) $L = \sqrt{500}$; д) $L = \sqrt{5000}$; кривые 1–5 отвечают значениям безразмерного комплекса K_0 , равным соответственно ∞ ; 10; 1; 0,1 и 0,01

троля, влияние продольной молекулярной диффузии оказывается пренебрежимо малым.

Важной характеристикой эффективности работы пленочного диффузионного датчика является величина локального диффузионного потока на передней кромке датчика (при $x=0$, $y=0$). Из результатов анализа, проведенного в работе³³, следует, что этот поток (j_{wf}) определяется выражением

$$j_{wf} = A \frac{u_* c_0}{\nu} \text{Pr}^{-1/2}, \quad (9)$$

где коэффициент A конечен при любых значениях длины датчика* и зависит от величины K_0 . Ниже приведены численные значения коэффициента A для нескольких характерных значений K_0 :

K_0	0,01	0,1	1,0	10	∞
A	0,0099	0,091	0,575	1,65	2,40

3. Об относительной роли кинетических и диффузионных эффектов для датчиков различного размера

Из приведенных выше результатов следует, что даже при $K_0=10$ датчик не полностью поляризован ($\phi_w \neq 1$) по всей своей длине. Этот факт проиллюстрирован на рис. 4, где показано распределение безразмерной поверхностной концентрации на диффузионных датчиках разных размеров ($5 \leq (u l \sqrt{Pr/v}) \leq \sqrt{5000}$) при различных скоростях реакции ($0,01 \leq K_0 < \infty$). Как можно заключить из этих графиков, степень поляризации датчика возрастает с увеличением его длины и значения K_0 , что согласуется с представлениями о том, что роль концевых эффектов должна уменьшаться по мере увеличения длины пленочных датчиков. На этом же рисунке нанесены результаты аналитического решения, полученного в приближении пограничного слоя (пунктирная линия). Как и следовало ожидать, это решение плохо описывает реальное поле концентраций в непосредственной близости от передней и задней кромок датчика, но очень хорошо согласуется с численным расчетом в средней области датчика, причем ширина этой области, как это следует из общетеоретических положений теории пограничного слоя, растет с увеличением безразмерной длины датчика $L = u l \sqrt{Pr/v}$. Интересно отметить, что характер различия аналитического и численного решений (более низкие теоретические значения ϕ_w у передней кромки и завышенные значения предсказываемого теорией ϕ_w у задней кромки) позволяет полагать, что осредненные по длине датчика значения $\langle \phi_w \rangle$, получаемые из машинного расчета и в приближении пограничного слоя, не должны сильно различаться даже для датчиков сравнительно малой длины. Мы ограничимся здесь лишь оценкой влияния этих эффектов.

Как можно видеть из уравнения (5), в зависимости от величины L роль краевых эффектов может меняться. Разумеется, при любом значении L всегда найдутся значения x столь малые, что произведение $\alpha^2 \partial^2 \phi / \partial x^2$ не может считаться малым. В этом находит свое отражение тот факт, что вблизи передней кромки датчика членом $\partial^2 \bar{c} / \partial x^2$ в уравнении (1) пренебречь нельзя, и приближение пограничного слоя ($\partial^2 \bar{c} / \partial x^2 = 0$) здесь неприемлемо. Однако доля поверхности датчика, для которой этот эффект играет роль, уменьшается с ростом величины L .

* Вытекающий из точного решения диффузионной задачи (с учетом продольной диффузии) вывод о конечности значения диффузионного потока на передней кромке датчика противоречит результатам приближенных аналитических расчетов, проведенных в последнее время (см. ^{134, 135}). Это противоречие обусловлено, на наш взгляд, тем, что упомянутые аналитические исследования были проведены для модифицированного профиля скоростей, удовлетворяющего условию скольжения жидкости на твердой стенке. Переход же к пределу (при скорости скольжения, стремящейся к нулю) в конечной аналитической формуле для диффузионного потока на передней кромке некорректен, поскольку на достаточно малых расстояниях от поверхности датчика конвективный массоперенос, обусловленный скольжением, доминирует над переносом, осуществляемым куэттовским потоком в вязком подслое.

Можно поэтому полагать, что при

$$\langle \alpha^2 \rangle = \int_0^1 \alpha^2(X) dX = \left(\frac{9}{L^2} \right)^{1/2} \int_0^1 X^{1/2} dX \ll 1$$

влияние краевых эффектов в общем массовом потоке на диффузионный пленочный датчик пренебрежимо мало. Таким образом, можно считать, что для датчиков с длиной

$$l \gg l_2 = 12 \frac{V\sqrt{D}}{u_*} \quad (10)$$

анализ в приближении пограничного слоя становится вполне корректным. Интересно, что точный результат, полученный Лингом⁴⁸ в предположении $k \rightarrow \infty$, довольно хорошо соответствует оценке (10).

Аналогичным образом может быть оценена длина датчика l_3 , на которой существенную роль будет играть скорость электрохимической реакции. Для этой цели воспользуемся последним из граничных условий (6). Электрохимический датчик можно считать полностью поляризованным в случае, когда

$$\langle KX^{1/2} \rangle = \frac{k}{u_*} (9L \text{Pr}^{1/2})^{1/2} \int_0^1 X^{1/2} dX \gg 1,$$

т. е.

$$l_3 = 260 \frac{u_*^2 D^2}{k^3 \nu} \quad (11)$$

Из полученной оценки можно сделать следующие интересные выводы. С ростом скорости трения, т. е. с увеличением средней скорости потока, омывающего датчик, при прочих равных условиях длина l_3 изменяется, причем это изменение в зависимости от величины комплекса K_0 может быть весьма резким. Для электрохимических реакций с малой величиной константы k при рабочей величине перенапряжения даже весьма длинные в абсолютном измерении датчики могут оказаться неполяризованными по всей их длине.

V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Благодаря своим многочисленным достоинствам, о которых уже было сказано выше, электрохимический метод оказался весьма плодотворным при изучении закономерностей массопереноса и межфазного обмена в системах жидкость — твердая фаза. Первые работы в этой области были посвящены поиску наиболее удачных составов растворов и соответствующих электродных реакций и, как правило, основывались на использовании конструкций измерительных ячеек с хорошо изученной гидродинамикой (вращающийся диск^{50, 51}, вращающийся цилиндр⁵², плоская пластина⁵³, круглая труба⁵⁴ и др.). К настоящему времени в литературе накоплен обширный материал по электрохимическому моделированию массообменных процессов, представляющих большой практический интерес (в частности, процессов химической и нефтехимической технологии). Многие из полученных экспериментальных результатов способствовали совершенствованию и углублению физических представлений о механизме массопередачи и стимулировали целый ряд теоретических работ в этой области.

При электрохимическом изучении закономерностей массопередачи используются как стационарные, так и нестационарные методы. Для них характерны свои особенности, поэтому целесообразно обсудить стационарную и нестационарную методики измерений в отдельности.

1. Стационарные методы

Посредством электрохимического моделирования были изучены, при этом с точностью, недоступной другим методам, коэффициенты массоотдачи на начальном участке круглой трубы как функции длины участка и диффузионного числа Прандтля^{54–56}. Использование тонких кольцевых электродов дало возможность определить коэффициенты массоотдачи на чрезвычайно малых (порядка тысячных долей радиуса трубы) расстояниях от начала массообменного участка. Ни один из известных ранее методов не мог обеспечить подобной точности измерений.

Тщательному анализу был подвергнут случай массопереноса в зазоре между двумя вращающимися цилиндрами^{57–59}. Варьируя в широких пределах значения геометрических параметров ячейки и скорости вращения цилиндров и изучив влияние степени шероховатости поверхностей на интенсивность межфазного массообмена, авторы указанных работ получили количественные эмпирические соотношения, определяющие не только кинетику стационарной массопередачи, но также и условия, при которых возможна потеря гидродинамической устойчивости течения.

Интересный и неожиданный результат был получен при применении электрохимической техники моделирования к шероховатым поверхностям. Уже первые исследования⁶⁰ показали, что при увеличении скорости движения у таких поверхностей относительная интенсификация массоотдачи по сравнению с гладкой стенкой, вопреки общепринятым представлениям, не только не возрастает, но, напротив, уменьшается и даже может стать меньше единицы⁶¹. Позднее эти результаты были подтверждены более точными экспериментами⁴⁵. Недавно удалось теоретически объяснить этот важный факт и создать количественную теорию для его описания^{62, 63}.

Большое количество работ посвящено электрохимическим исследованиям на вращающемся диске^{42, 64–72}. В части этих работ^{64–67}, связанных с чисто ламинарным режимом течения у поверхности диска, авторы ставили своей целью измерение коэффициентов диффузии ионов в растворах электролитов. Работы с турбулентным режимом размешивания посвящены изучению закона затухания турбулентности в непосредственной близости от стенки^{42, 68}, влиянию шероховатости диска на интенсивность массопереноса^{69, 70}, измерениям локальных скоростей массоотдачи от малых участков различной формы, расположенных на поверхности диска^{71, 72}.

Следует отметить также интересные работы, проведенные с целью изучения свободной конвекции на вертикальных и наклонных пластинах с гладкой и шероховатой поверхностью^{73, 74}, вблизи цилиндров в условиях, когда кривизна поверхности цилиндров может влиять на скорость массоотдачи при турбулентном режиме свободной конвекции⁷⁵, для изучения ионного массопереноса в условиях свободной конвекции, сопровождаемой теплопереносом⁷⁶.

Стационарный метод успешно применялся к системам с поперечным обтеканием цилиндров^{3, 77, 78}, для целей измерения мгновенных локальных скоростей массопередачи между волновой пленкой жидкости и твердой стенкой в условиях прямотока и противотока с газом⁷⁹, при

исследовании массообмена в турбулентном потоке за участком резкого расширения круглой трубы⁸⁰. В работе⁸¹ стационарный электрохимический метод был использован для исследования массопереноса в жидкостях с особыми свойствами.

2. Нестационарные методы

Теоретические оценки показывают⁸², что на поверхности плоской пластины при нулевом угле атаки время стабилизации концентрационного пограничного слоя, возникающего после резкого изменения концентрации на ее поверхности, составляет по порядку величины

$$t_c \approx \text{Pr}^{1/2} x / U$$

и в обычных условиях измеряется миллисекундами. Длительность же переходного электрического процесса отвечает времени релаксации t_{el} электротехнической цепи, состоящей из емкости двойного слоя C_d и омического сопротивления электролита R_{el} ⁸³:

$$t_{el} \approx R_{el} C_d.$$

В большинстве практически важных случаев время t_{el} имеет порядок микросекунд⁸⁴. Поэтому правомерно предполагать, что диффузионный режим реакции устанавливается практически мгновенно. Эти соображения служат основной предпосылкой для электрохимического моделирования нестационарных массообменных процессов: нестационарность моделируется либо резким изменением потенциала электрода, либо резким изменением гидродинамики.

Теоретические основы методов моделирования нестационарных процессов были заложены Лайтхиллом⁸⁵, который исследовал влияние малых периодических возмущений основного гидродинамического потока на коэффициенты поверхностного трения и теплопередачи на границе раздела жидкость — твердая стенка. В работах^{86–89} был проведен теоретический анализ процессов тепло- и массопереноса применительно к телам простейшей формы (сфере и цилиндру), совершающим в жидкости периодические колебания малой (по сравнению с характерным размером) амплитуды. Основным результатом этих работ было получение количественных зависимостей, характеризующих степень чувствительности электрода к механическим колебаниям в измерительной системе. Важное значение для обоснования методики моделирования нестационарных процессов переноса массы и количества движения в пристенных слоях турбулентных потоков имеют численные расчеты, проведенные в работе⁴⁵, где было найдено решение уравнения конвективной диффузии к стенке круглой трубы в условиях периодического возмущения градиента давления. Теоретическое рассмотрение задачи о конвективной диффузии пассивной примеси в случайном поле скоростей, проведенное в работах^{90,91}, открывает один из возможных путей к обоснованию корреляционного метода измерения крупномасштабных пульсаций скорости. Нахождению аналитического вида функции отклика поверхности вращающегося металлического диска на периодическое возмущение концентрации ионов-реагентов в глубине раствора посвящена работа⁹².

Из экспериментальных работ по нестационарному массопереносу следует отметить, прежде всего, систематические исследования закономерностей развития диффузионного пограничного слоя на металлической пластине, обтекаемой стационарным потоком раствора электролита под различными углами атаки^{93–95}, а также работы по массопе-

редаче к поперечно обтекаемому цилиндру^{96, 97} и к стенке круглой трубы⁹⁸. Массоперенос в нестационарных потоках был экспериментально изучен для случая течения вблизи поверхности вибрирующего диска⁹⁹, а также для случая пульсирующего течения в трубе^{100, 101}. Многие из этих исследований в значительной степени были стимулированы потребностями новой, быстро развивающейся отрасли техники — химотронного приборостроения (т. е. конструирования приборов для электрохимического преобразования неэлектрических величин^{102–105}). Большое значение нестационарные методы имеют и для решения другой практически важной проблемы — создания электродиффузионных анемометров, принципы работы которых детально изложены в работах^{28–32, 49}.

VI. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ

Разработка прецизионных способов экспериментального определения гидродинамической структуры потоков различных конфигураций (в частности, профилей усредненных скоростей и касательных напряжений, флуктуационных характеристик турбулентности и т. п.) важна как с точки зрения получения объективной информации о механизме турбулентного переноса вблизи твердой поверхности (что, в частности, обеспечивает возможность проверки имеющихся в литературе многочисленных гипотез о тонкой структуре пристенных пограничных слоев), так и с точки зрения создания надежных методов инженерного расчета гидравлических параметров турбулентных потоков, при активном участии которых осуществляются процессы переноса в большинстве конструкций промышленных массообменных аппаратов, химических реакторов, теплофизических установок и других систем.

Как уже отмечалось выше, электрохимический способ открывает в этой области заманчивые перспективы. В большом количестве проведенных исследований было показано, что этот способ позволяет получить весьма точные результаты при измерении как усредненных, так и спектральных характеристик потоков в пристенных слоях внутри каналов и вблизи затопленных тел. В случае каналов с газожидкостными потоками принцип электрохимических измерений вообще оказывается единственным возможным средством для определения истинного касательного напряжения на стенке^{32, 106}, поскольку все другие известные методы (например, метод перепада давления, метод плавающего элемента, методы трубки Стэнтона и др.) в этом случае либо неприменимы принципиально, либо не дают сколько-нибудь приемлемой точности. С помощью электродиффузионных датчиков удалось провести прямые измерения поверхностного трения и пульсаций трения для различных режимов течения двухфазных сред в вертикальных и горизонтальных трубах, уточнить «режимные карты» параметров, обеспечивающих тот или иной режим течения двухфазной смеси, исследовать гидродинамическую аналогию между барботажем и кипением в условиях вынужденного режима течения^{24, 32}.

Для измерения профилей скоростей в ламинарных потоках весьма эффективным оказался метод сферического электрохимического датчика^{107, 108}. Основу датчика составляет изготовленный из платины сферический электрод диаметром от 0,5 до 1,0 мм, который помещается в исследуемую область потока и работает в режиме концентрационной поляризации. С целью исключения концентрационной и температурной погрешностей измерений внутрь потока вводится также вспомогательный микроэлектрод, выходной ток которого не зависит от скорости потока, а определяется концентрацией деполяризатора (кислорода) и температу-

рой. Указанный датчик позволяет измерять локальные скорости потока с разрешающей способностью, определяемой шириной гидродинамически возмущенной зоны. При $Re < 1$ последняя охватывает пространство, приблизительно равное шести радиусам электрода по обе стороны от датчика. При более высоких числах Рейнольдса ширина возмущенной зоны уменьшается.

Значительные успехи были достигнуты в области конструирования и практического использования электрохимических датчиков поверхностного трения. Ниже мы обсудим более детально теоретические аспекты работы таких датчиков.

1. Измерение средних касательных напряжений

Для полностью поляризованных датчиков, работающих в условиях ламинаризованного диффузионного слоя (т. е. в условиях, когда турбулентные пульсации скорости и давления не играют роли в ионном массопереносе), уравнение (5) с граничными условиями (6) переходит в известную задачу Левека¹⁰⁹:

$$\frac{d^2\phi}{dY^2} + 3Y^2 \frac{d\phi}{dY} = 0; \quad \phi(\infty) = 0; \quad \phi(0) = 1. \quad (12)$$

Решение этой задачи, имеющее вид

$$\phi(Y) = 1 - \frac{3}{\Gamma(1/3)} \int_0^Y \exp(-x^3) dx, \quad (13)$$

позволяет установить связь между массовым потоком ионов j_w на электрод (этот поток пропорционален величине электрического тока в измерительной цепи) и касательным напряжением τ_w на стенке:

$$j_w = 0,807 c_0 \left(\frac{D^2 \tau_w}{\rho \nu l} \right)^{1/3}. \quad (14)$$

Следует иметь в виду, что длина датчика l должна быть меньше величины l_1 , определяемой соотношением (8) (это соотношение ограничивает область размеров, в которой возможно пренебрежение вкладом турбулентного механизма массопереноса). В то же время длина датчика должна быть достаточно большой, с тем чтобы можно было не учитывать краевых эффектов и считать поверхность датчика полностью поляризованной. В соответствии с оценками, проведенными выше, должно выполняться условие $l \geq \max(l_2, l_3)$, где l_2 и l_3 — характеристические длины, определяемые соотношениями (10) и (11).

Условия проведения экспериментов по измерению усредненного трения на стенке и оптимальные конструкции измерительных ячеек описаны в работах^{13–15, 30, 110–115}. В этих работах измерены значения касательного напряжения на стенках цилиндрической трубы, плоскопараллельного канала, двумерной каверны в жидкостных и газожидкостных потоках, изучены закономерности взаимодействия между жидкостью (как ламинарной, так и турбулентной) и твердой стенкой в условиях пленочного течения. Электрохимический метод позволил детально исследовать процесс стабилизации локального трения на начальном участке плоскопараллельного канала¹¹⁶, в течениях с продольным градиентом давления¹¹⁷, в потоках, характеризующихся наличием сложных вихревых зон³⁰.

Принципиальный и практический интерес представляет корреляционный метод измерения усредненных характеристик турбулентных потоков в пристенных пограничных слоях³⁰. В одном из вариантов этого метода производится регистрация корреляционной зависимости случайных пульсаций плотностей потоков на двух плоских электродах, расположенных параллельно друг другу на поверхности обтекаемой пластины и ориентированных своими кромками перпендикулярно потоку. Измеряемая корреляционная функция R связана с пульсациями токов на электродах i_1 и i_2 соотношением

$$R(|x_1 - x_2|, \tau) = \frac{1}{T} \int_0^T i_1(x_1, t) i_2(x_2, t - \tau) dt, \quad (15)$$

где τ — переменное время запаздывания тока i_2 относительно i_1 , T — время измерения ($T \gg \tau$), x_1 и x_2 — координаты электродов (линейные размеры электродов предполагаются малыми по сравнению с расстоянием $l = x_1 - x_2$). Функция R достигает максимума при значении $\tau = \tau_m$, определяемом соотношением $\tau_m = l/V$, где V — средняя скорость турбулентных вихрей, возмущающих диффузионные пограничные слои на электродах. Таким образом, регистрируя время τ_m , можно измерять скорость V , характеризующую движение турбулентных вихрей в пристенной области.

Корреляционный метод позволяет производить измерение касательного напряжения и в ламинарном потоке путем введения концентрационных меток с помощью дополнительного, третьего электрода, располагаемого на некотором расстоянии перед первым электродом.

Характерной особенностью корреляционного способа измерения является принципиальная независимость погрешности измерений от степени размытости концентрационной волны в области первого и второго электродов и от степени их блокировки.

2. Измерение спектральных характеристик трения на стенке

Турбулентные пульсации поверхностного трения могут быть количественно охарактеризованы величиной среднеквадратичной флуктуации трения $(\overline{\Delta\tau_w})^2$, которая связана с функцией распределения спектральной плотности $\varepsilon_\tau(\omega)$ соотношением¹¹⁸

$$(\overline{\Delta\tau_w})^2 = \int_0^\infty \varepsilon_\tau(\omega) d\omega, \quad (16)$$

где интегрирование ведется по всем частотам пульсаций ω . Аналогично функции $\varepsilon_\tau(\omega)$ может быть определена функция спектральной плотности пульсаций электрического тока $\varepsilon_i(\omega)$. Функции $\varepsilon_\tau(\omega)$ и $\varepsilon_i(\omega)$ связаны между собой посредством соотношения

$$\varepsilon_i(\omega) = |\xi(i\omega)|^2 \varepsilon_\tau(\omega), \quad (17)$$

где $\xi(i\omega)$ — так называемая функция отклика диффузионного слоя на гармоническую пульсацию скорости жидкости данной частоты ω (через i обозначена мнимая единица). Если среднее во времени значение напряжения трения на стенке обозначить через τ_w , то из соотношений (16) и (17) вытекает следующая взаимосвязь между средними квадратичными флуктуациями напряжения трения $(\overline{\Delta\tau_w})^2$ и полного электрического тока $(\overline{\Delta I})^2$, снимаемого с электрода:

$$\frac{\sqrt{(\Delta \bar{\tau}_w)^2}}{\bar{\tau}_w} = \frac{\sqrt{(\Delta I)^2}}{\bar{I}} \left(\int_0^\infty \frac{\varepsilon_t(\omega) d\omega}{|\xi(i\omega)|^2} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

где \bar{I} — средний (во времени) ток. В случае электрода прямоугольной формы с площадью S и длиной l средний ток может быть выражен через массовый поток ионов, определяемый формулой (14), посредством следующего простого соотношения: $\bar{I} = mFSj_w$, где m — число электронов, переносимых через границу раздела металл — раствор в элементарном акте электрохимической реакции, F — число Фарадея.

Из выражений (17) и (18) следует, что для определения спектральной и усредненной характеристик пульсационного поля касательных напряжений достаточно знать функцию отклика диффузионного слоя $\xi(i\omega)$. Последняя может, в принципе, быть найдена путем решения уравнения нестационарного диффузионного пограничного слоя с профилем скоростей, представленным в виде первого не исчезающего члена разложения по степеням расстояния от стенки:

$$u_x = \frac{\bar{\tau}_w y}{\rho \nu} (1 + \lambda f(t)), \quad u_y = 0, \quad (19)$$

где $f(t)$ — гармоническая функция времени, λ — безразмерная амплитуда пульсационного поля скоростей.

Анализ решения уравнения нестационарной конвективной диффузии в поле скоростей, описываемом формулами (19) с $f(t) = \exp(i\omega t)$, показывает⁸⁵, что с точностью до членов, квадратичных по безразмерной амплитуде λ , функция отклика $\xi(i\omega)$ может быть представлена в виде следующего выражения:

$$\xi(i\omega) = 1 + \lambda \xi_{1,1} e^{i\omega t} + \frac{\lambda^2}{2} (\xi_{2,0} + \xi_{2,2} e^{2i\omega t}) + O(\lambda^3), \quad (20)$$

где $\xi_{1,1}$, $\xi_{2,0}$ и $\xi_{2,2}$ — функции продольной координаты x .

В ряде работ^{15, 30, 119, 120} предприняты попытки расчета функций $\xi_{1,1}$, $\xi_{2,0}$ и $\xi_{2,2}$ на основе тех или иных упрощающих предположений. Были, в частности, получены аналитические выражения для функции $\xi_{1,1}(x)$ при малых и больших значениях параметра $\varepsilon = (\rho \nu l \omega^{3/2} / \bar{\tau}_w D^{1/2})^{2/3}$, имеющего смысл отношения квадратов толщин стационарного (в отсутствие пульсаций скорости) и периодического диффузионных пограничных слоев^{30, 120}. Проведены также оценки вклада членов, квадратичных по амплитуде, и показано, что как высокочастотные, так и низкочастотные пульсации приводят к уменьшению среднего по времени и по поверхности электрода коэффициента массоотдачи^{119, 120}.

На основе имеющихся в литературе аналитических выражений для функций отклика разработаны методы экспериментального определения пульсационных характеристик турбулентного поля скоростей в пристенных пограничных слоях³⁰.

Сравнительно простой по аппаратному оформлению и в то же время весьма эффективный способ определения поверхностного трения основан на нестационарных импульсных измерениях¹²¹. Принципиальная схема измерений по этому методу не отличается от схемы, изображенной на рис. 2. На расположенном выше по потоку измерительном электроде 1 (электроде записи, см. рис. 2) за счет электрохимической реакции в гидродинамический поток вводится импульс электроактивного вещества. Этот импульс переносится потоком к измерительному электроду 2 (условно его называют электродом считывания, или индикаторным

электродом). Между моментом подачи импульса на электрод записи и приходом импульса на электрод считывания проходит некоторое время. Это время (называемое временем задержки t_l) зависит от гидродинамического режима и может служить мерой его интенсивности.

Оценку времени задержки можно провести на основе следующих соображений. Полное время переноса складывается из времени диффузии электроактивного вещества поперек потока на некоторое расстояние y и времени гидродинамического переноса к индикаторному электроду. Диффузионное время включает в себя как диффузию от электрода записи, так и диффузию к электроду считывания. С точностью до числового множителя для диффузионного времени справедливо выражение

$$t_{diff} \sim \frac{y^2}{D}. \quad (21)$$

Гидродинамическое время можно оценить следующим соотношением:

$$t_{hyd} \sim \frac{\rho v x}{\tau_w y}, \quad (22)$$

где x — расстояние между электродами записи и считывания. Таким образом, общее время переноса равно

$$t_{tot} \sim \frac{y^2}{D} + \frac{\rho v x}{\tau_w y}. \quad (23)$$

Из выражения (23) следует, что существует некоторое расстояние y_{min} , которому отвечает наименьшее время переноса. Ясно, что наименьшее время переноса совпадает с временем задержки. Отсюда непосредственно получим, что толщина диффузионного слоя, в котором происходит перенос электроактивного вещества от одного электрода к другому, по порядку величины равна

$$y_{min} \sim \left(\frac{\rho v x D}{\tau_w} \right)^{1/3}, \quad (24)$$

т. е. совпадает с толщиной стационарного диффузионного слоя. Следовательно, время задержки по порядку величины совпадает с временем релаксации диффузионного слоя и равно

$$t_l \sim \left(\frac{\rho v x}{D^{1/2} \tau_w} \right)^{3/2}. \quad (25)$$

Следовательно, время задержки обратно пропорционально касательному напряжению трения в степени $2/3$. Такое аналитическое рассмотрение (в пренебрежении протяженностью собственно электродов) позволяет получить численное значение множителя в выражении (25). Проведенные расчеты¹²⁰ дают следующий результат:

$$t_l = 2 \left(\frac{\rho v x}{D^{1/2} \tau_w} \right)^{3/2}. \quad (26)$$

С время-импульсным методом измерения тесно связан частотный метод¹²¹. Если электроды 1 и 2 включить в цепь обратной связи усилителя, то в соответствии с законами электротехники на некоторой частоте возникнут незатухающие колебания. Условием их возникновения служит сдвиг по фазе между сигналами на электроде записи и электроде считывания, равный 180° . Используя соотношение (26), для частоты генери-

руемых колебаний можно написать:

$$f = \frac{1}{2t_l} = \frac{1}{4} \left(\frac{D^{1/2} \tau_w}{\rho \nu x} \right)^{2/3}. \quad (27)$$

Таким образом, частота генерируемых колебаний прямо пропорциональна касательному напряжению вязкого трения в степени $2/3$.

Проведенный анализ будет справедлив и в случае турбулентного пограничного слоя, если диффузионный перенос в нормальном направлении будет происходить в пределах ламинизированного диффузионного слоя. Так как толщина диффузионного слоя растет только до начала индикаторного электрода, то оценку допустимой протяженности электродной системы (см. формулу (8)) следует проводить, понимая под x сумму протяженности электрода записи и протяженности межэлектродного промежутка. Протяженность индикаторного электрода должна оказывать заметно меньшее влияние на чувствительность электрохимической системы регистрации.

Поскольку между частотой генерируемых электрических колебаний и касательным напряжением трения в степени $2/3$ существует линейная связь, то чувствительность η электрохимического датчика удобно определить в соответствии с уравнением

$$\eta_{2/3} = f \tau_w^{-2/3} = \frac{D^{1/3}}{4} (\rho \nu x)^{-2/3}, \quad (28)$$

где индекс « $2/3$ » указывает на нелинейность преобразования.

Весьма интересная ситуация возникает при больших значениях касательного напряжения, когда толщина турбулентного диффузионного слоя становится меньше толщины ламинарного диффузионного слоя. Если в случае ламинарного диффузионного слоя время задержки импульса определялось как временем диффузии электроактивного вещества в нормальном направлении, так и временем гидродинамического переноса в тангенциальном направлении, то теперь, в условиях турбулентного диффузионного слоя, единственной замедленной стадией переноса является перенос через турбулентный диффузионный слой. Электроактивное вещество, прошедшее через турбулентный диффузионный слой, заведомо быстро будет перенесено на нужное расстояние в тангенциальном направлении. Оставляя в стороне вопрос о необходимой чувствительности индикаторного электрода для улавливания концентрационного импульса, можно утверждать, что и в случае турбулентного диффузионного слоя возникнут незатухающие колебания, причем частота этих колебаний по порядку величины будет совпадать с частотой релаксации турбулентного диффузионного слоя.

Если принять, что эффективный показатель степени n в законе затухания турбулентных пульсаций вблизи твердой стенки, определяемом формулой (4), равен четырем, то с помощью соотношения $f \sim D \delta_{hyd}^{-2}$ можно оценить частоту генерируемых колебаний:

$$f \sim \frac{\tau_w}{\rho \nu} \text{Pr}^{-1/2}. \quad (29)$$

Частота генерируемых колебаний при преобладающем влиянии турбулентного диффузионного слоя пропорциональна касательному напряжению трения в первой степени и в широком интервале не зависит от протяженности межэлектродного промежутка.

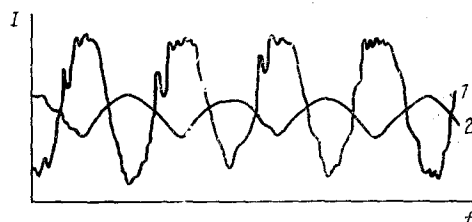
Согласно выражению (29), чувствительность датчика удобно определить уравнением

$$\eta_1 = f/\bar{\tau}_w = D^{1/2}/\rho v^{3/2}; \quad (30)$$

Индекс «1» указывает на линейность преобразования.

Экспериментальная проверка частотного электрохимического метода измерения трения проводилась на макете электрохимического датчика

Рис. 5. Осциллограмма для определения частоты генерируемых электрических колебаний в экспериментах, основанных на частотном электрохимическом методе измерения касательного напряжения; 1 — ток записи; 2 — ток считывания



касательного напряжения трения¹²¹. Макет датчика состоял из корпуса, изготовленного из электроизоляционного материала. Заподлицо с поверхностью, омываемой потоком жидкости, была встроена электродная система. Последняя состояла из трех параллельных линейных электродов, изготовленных из платины и установленных перпендикулярно направлению скорости течения жидкости. Электроды были расположены в следующем порядке по направлению потока: электрод записи — электрод считывания — общий электрод. В качестве электролита использовали морскую воду. При подаче на электрод записи положительного потенциала на поверхности электрода протекала электрохимическая реакция окисления ионов хлора до атомов хлора. На электрод считывания было подано постоянное напряжение отрицательной полярности, величина которого обеспечивала режим предельного тока окислительно-восстановительной системы хлор — хлорид. Электрическая схема была реализована таким образом, что вход усилителя включался в цепь считывания, а выход усилителя подключался к цепи записи. При определенных соотношениях между токами в цепях записи и считывания возникал режим автогенерации. Угол сдвига фаз между токами записи и

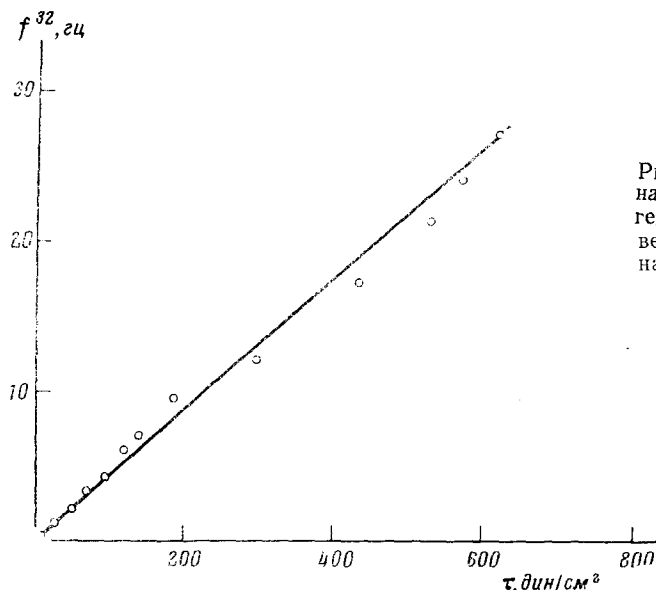


Рис. 6. Экспериментальная зависимость частоты генерации колебаний от величины касательного напряжения на твердой стенке, $f^{3/2}$ от τ

третей, изготовленных из платины и установленных перпендикулярно направлению скорости течения жидкости. Электроды были расположены в следующем порядке по направлению потока: электрод записи — электрод считывания — общий электрод. В качестве электролита использовали морскую воду. При подаче на электрод записи положительного потенциала на поверхности электрода протекала электрохимическая реакция окисления ионов хлора до атомов хлора. На электрод считывания было подано постоянное напряжение отрицательной полярности, величина которого обеспечивала режим предельного тока окислительно-восстановительной системы хлор — хлорид. Электрическая схема была реализована таким образом, что вход усилителя включался в цепь считывания, а выход усилителя подключался к цепи записи. При определенных соотношениях между токами в цепях записи и считывания возникал режим автогенерации. Угол сдвига фаз между токами записи и

считывания, а следовательно, и частота автоколебаний зависели от величины касательного напряжения трения.

На рис. 5 и 6 представлены результаты проведенных экспериментов. Частота генерации определялась по осциллограммам, одна из которых представлена на рис. 5. На рис. 6 приведена экспериментальная зависимость частоты генерации от касательного напряжения трения при ламинарном режиме течения. Из рис. 6 следует, что показатель степени экспериментально определенной зависимости близок к теоретическому значению.

В последнее время все более широкое распространение получают электрохимические датчики для измерения распределения локальных скоростей в потоке. Эти устройства, имеющие форму клина, сферы или круга, расположенного перпендикулярно потоку электролита, вводятся непосредственно в поток электролита и принципиально не отличаются от описанных выше пристеночных электродов.

VII. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Электрохимический метод позволяет изучать механизм переноса количества движения и массы в пристенных слоях толщиной порядка нескольких десятков микрон. Поэтому электрохимический метод может быть использован в качестве уникального и чрезвычайно эффективного средства для зондирования тонкой структуры турбулентности в вязком подслое турбулентного пограничного слоя. Выше уже упоминалось о работах⁴¹⁻⁴⁴, посвященных экспериментальному изучению предельного закона затухания турбулентности у твердой стенки. Структура турбулентности изучалась и в ряде других работ^{13-18, 38, 122-124}. В этих работах была исследована конфигурация турбулентных вихрей, конвективная скорость их распространения по потоку, микро- и макромасштабы турбулентности.

В настоящее время ведется интенсивная разработка новых, более совершенных разновидностей электрохимического метода применительно к проблемам изучения структуры гидродинамических потоков, измерения усредненных и локальных скоростей массопереноса¹²⁵. К числу таких новых методик относится, например, электрохемилюминесценция, интенсивность которой пропорциональна локальной скорости массопереноса. Интересные результаты удается получить, используя свойство электролитов изменять свой цвет при локальных изменениях pH. На этом явлении основана методика визуального наблюдения и исследования поля скоростей.

VIII. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

На пути практической реализации метода электрохимического моделирования стоит ряд нерешенных научных и инженерных проблем, важнейшими из которых являются, на наш взгляд, следующие: 1) подбор электролитических систем с требуемыми физическими и транспортными свойствами; 2) теория и практическое решение вопроса о блокировке датчиков в процессе работы, а также об активации датчиков; 3) учет особенностей корреляционных и других измерений с помощью системы малых датчиков (в частности, решение проблемы измерения поперечных пульсаций скорости); 4) учет влияния турбулентности в слое электролита в датчиках больших размеров. Некоторые из этих проблем неоднократно обсуждались в литературе, на их решение были направлены специальные исследования. Так, например, подбору электролитов и электродных реакций, наиболее эффективных с точки зрения моделирования массообмена, посвящены работы⁵². Здесь мы кратко остановимся на другой, не менее важной проблеме блокировки датчиков.

При электрохимических измерениях, производимых в течение длительного времени, возникает проблема очистки поверхности датчиков от различного рода загрязнений (например, адсорбированных поверхностно-активных веществ, нерастворимых продуктов электродных реакций, окисных пленок, пузырьков газов, выделяющихся при реакциях, и др.), которые препятствуют доставке реагента к рабочему электроду и тем самым эффективно уменьшают константу скорости индикаторной электрохимической реакции. Дополнительное сопротивление, оказываемое ионному массопереносу со стороны поверхностных слоев, образованных загрязняющими агентами, затрудняет интерпретацию данных по электрохимической массопередаче и обуславливает необходимость введения соответствующих поправок в экспериментально определяемые характеристики. Именно частичной блокировкой поверхности объясняются, на наш взгляд, часто встречающиеся случаи заметного (на 20--30%) отличия данных по стабилизированному электрохимическому массопереносу от результатов, полученных при тех же гидродинамических условиях другими методами (см., например, ^{54, 55}).

Поскольку на практике, особенно при работе с крупногабаритными установками, содержащими большие количества электролита, осуществление строгого контроля за состоянием поверхности датчиков оказывается невозможным, большое значение приобретает разработка теоретических методов, с помощью которых можно было бы, в рамках тех или иных допущений, производить количественную оценку влияния блокировки рабочей поверхности датчика на результаты электрохимических измерений.

Весьма перспективными в этом отношении являются методы, применяемые для описания процессов конвективной тепло- и массопередачи к поверхностям с неоднородной активностью. Одна из наиболее простых и в то же время достаточно типичных моделей неоднородной поверхности представляет собой вращающийся диск с одним или несколькими активными кольцевыми участками, изолированными от остальной части диска ^{126, 127}. Другим характерным примером многослойной неоднородной поверхности является плоская пластина с чередующимися активными и «лакированными» параллельными полосами, расположенными поперек потока ^{6, 128}. Влияние поверхностных загрязнений на эффективность работы диффузионных электрохимических датчиков может быть описано и в рамках моделей с непрерывным изменением активности вдоль межфазной границы ^{33, 129--131}. В работе ³³ эффект частичной блокировки датчика был учтен в рамках модели тонкого однородного слоя с постоянным сопротивлением ионному массопереносу. Массовый поток ионов-реагентов через этот слой предполагался пропорциональным разности концентраций ионов на границах слоя, что дало возможность описать эффект блокировки путем введения в граничное условие вместо истинной скорости электрохимической реакции некоторой фиктивной величины, линейно зависящей от поверхностной концентрации реагента.

Сравнение результатов модельных расчетов с экспериментальными данными позволяет в отдельных случаях определить оптимальные значения параметров модели. Однако значительно более эффективным (хотя это и не всегда удается осуществить на практике) представляется способ, основанный на получении информации о распределении блокирующих участков по поверхности электрода. Если такая информация имеется, то кажущаяся скорость электрохимической массопередачи может в принципе быть рассчитана либо аналитическими, либо численными методами. В последнее время в литературе появились работы, в которых предложены приближенные методы вычисления скорости массо-

передачи к изолированным активным участкам произвольной формы, расположенным на поверхности вращающегося диска, при ламинарном режиме течения жидкости^{132, 133}.

* * *

В настоящем обзоре мы попытались дать общее представление о теоретических основах, области применения, перспективах и задачах, стоящих на пути использования электрохимического метода исследования и моделирования процессов переноса в жидкостях. Этот метод сравнительно нов, но он уже доказал на практике свою эффективность и универсальность. Проводимые различными группами исследователей интенсивные поиски путей совершенствования и развития электрохимического метода позволяют надеяться на то, что с помощью этого метода будут решены многие фундаментальные проблемы теории и практики процессов переноса и межфазного обмена.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. H. Müller, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2992 (1947).
2. C. S. Lin, E. B. Denton, H. S. Gaskill, G. L. Putnam, Industr. Eng. Chem., 43, 2436 (1951).
3. P. Grassman, N. Ibl, J. Trüb, Chem.-Ing.-Techn., 33, 529 (1961).
4. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, 126, 115 (1959).
5. Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод, «Наука», М., 1972.
6. H. Gerischer, I. Mattes, R. Braun, J. Electroanal. Chem., 10, 553, (1965).
7. A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, V. G. Levich, Yu. B. Ivanov, Там же, 1, 84 (1959).
8. W. J. Albery, M. L. Hitchman, Ring-Disc Electrodes, Oxford University Press, L., 1971.
9. H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 15, 109, 325 (1967); 16, 153 (1968); 21, 433 (1969); 22, 413 (1969).
10. R. Braun, Там же, 19, 23 (1968).
11. J. Yamada, H. Matsuda, Там же, 30, 271 (1971).
12. K. Tokuda, H. Matsuda, Там же, 52, 421 (1974).
13. L. P. Reiss, T. J. Hanratty, A. I. Ch. E. Journal, 8, 245 (1962); 9, 154, (1963).
14. P. V. Shaw, T. J. Hanratty, Там же, 10, 475 (1964).
15. J. M. Mitchell, T. J. Hanratty, J. Fluid Mech., 26, 199 (1966).
16. T. J. Hanratty, Phys. Fluids, Suppl. 10, pt 2, S-129 (1967).
17. K. Sirkar, T. J. Hanratty, J. Fluid Mech., 44, 605 (1970).
18. G. Fortuna, T. J. Hanratty, Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 1499 (1971).
19. И. О. Хинце, Турбулентность, Физматгиз, М., 1963.
20. R. A. Armistead, J. J. Keyes, Rev. Sci. Instrum., 31, 61 (1968).
21. P. Bradshaw, J. Phys. (J. Scient. Instrum.), E1, 504 (1968).
22. С. А. Дроздов, Н. В. Петкин, В. Ф. Салохин, Инж.-физ. журн., 19, 215 (1970).
23. Э. М. Любавин, Там же, 22, 675 (1972).
24. В. Г. Покусаев, Кандид. диссерт., СО АН СССР, Новосибирск, 1969.
25. A. F. J. Smith, A. A. Wragg, J. Appl. Electrochem., 4, 219 (1974).
26. Г. В. Васильченко, Изв. СО АН СССР, сер. техн. наук, 13, вып. 3, 9 (1969); сб. Гидравлика и гидродинамика, № 10, 3 (1970).
27. M. Lebouche, C. r. Acad. Sci., 276A, 1245 (1973).
28. M. Lebouche, Там же, 271A, 438 (1970).
29. М. П. Попов, Н. А. Покрывайло, В. П. Попов, В сб. Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 146.
30. В. Е. Накоряков, Докт. диссерт., СО АН СССР, Новосибирск, 1970.
31. Ю. Е. Боголюбов, П. И. Гешев, В. Е. Накоряков, И. А. Огородников, Прикл. математ. техн. физ., 1972, № 4, 113.
32. В. Е. Накоряков, А. П. Бурдуков, Б. Г. Покусаев, В. А. Кузьмин, В. А. Уткович, В. В. Христофоров, Ю. В. Татевосян, Исследование турбулентных течений двухфазных сред, Изд-во ин-та теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1973.
33. В. А. Кадер, A. A. Gukhman, 5-th Internat. Heat Transfer Conference, MA2-1, Tokyo, 1974, p. 273.
34. J. Boussinesq, Essai sur la theorie des eaux courants, Mimoires presentes par divers savants a l'Academie des Sciences (Sciences mathem. et phys.), 21, 1 (1877).
35. А. С. Монин, А. М. Яглом, Статистическая гидромеханика, т. 1, «Наука», М., 1965.
36. Б. А. Кадер, В. В. Дильман, Теор. основы хим. технол., 7, 210 (1973).
37. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.

38. Б. А. Кадер, Кандид. дисерт., МИХМ, М., 1969.
39. М. Х. Кишиневский, Т. С. Корниенко, В. А. Парменов, Теор. основы хим. технол., 4, 489 (1970).
40. С. С. Кутателадзе, В сб. Пристенная турбулентность, Изд-во ин-та теплофизики. СО АН СССР, Новосибирск, 1970.
41. D. W. Hubbard, E. N. Lightfoot, Industr. Eng. Chem. Fundamentals, 6, 370 (1966).
42. M. Daguenet, Int. J. Heat Mass Transfer, 11, 1581 (1968).
43. K. Sirkar, T. J. Hanratty, Industr. Eng. Chem. Fundamentals, 8, 189 (1969).
44. T. Mizushima, F. Ogino, Y. Oka, H. Fukuda, Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 1705 (1971).
45. D. A. Dawson, O. Trass, Там же, 15, 1317 (1972).
46. М. Х. Кишиневский, Т. С. Корниенко, В. П. Попович, Теор. основы хим. технол., 3, 199 (1968).
47. М. Х. Кишиневский, Т. С. Корниенко, Ю. Е. Губер, Электрохимия, 8, 633 (1972).
48. S. C. Ling, J. Heat Transfer, Trans. ASME, Ser. C., 85, 230 (1963).
49. Т. Мизушина, Х. Уэда, Т. Маруяма, В сб. Тепло- и массоперенос, т. 1, ч. 3, Изд-во АН БССР, Минск, 1972, стр. 10.
50. И. А. Багоцкая, ДАН, 85, 1057 (1952).
51. А. И. Федорова, Г. Л. Видович, Там же, 109, 135 (1956).
52. M. Eisenberg, C. W. Tobias, C. R. Wilke, J. Electrochem. Soc., 101, 306 (1954); 103, 856 (1956).
53. G. Wranglen, O. Nilsson, Electrochim. acta, 7, 121 (1962).
54. P. V. Shaw, L. P. Reiss, T. J. Hanratty, A. I. Ch. E. Journal, 9, 362 (1963).
55. G. Schutz, Int. J. Heat Mass Transfer, 7, 1077 (1964).
56. Р. Д. Борисова, А. А. Гухман, Б. А. Кадер, Тр. МИХМ, № 57, 4 (1974).
57. A. J. Arvia, J. S. W. Carrozza, Electrochim. acta, 7, 65 (1962).
58. A. J. Arvia, J. S. W. Carrozza, S. L. Marchiano, Там же, 9, 1483, (1964).
59. R. Kappesser, I. Cornet, D. Grief, J. Electrochem. Soc., 118, 1957 (1971).
60. T. K. Ross, R. K. Badhwar, Corrosion Sci., 5, 29 (1965).
61. B. K. Mahato, L. W. Shemilt, Chem. Eng. Sci., 23, 183 (1968).
62. А. М. Яглом, В. А. Кадер, J. Fluid Mech., 62, 601 (1974).
63. Б. А. Кадер, А. М. Яглом, Тр. XVIII Сибирского теплофизического семинара, Новосибирск, 1974, стр. 27.
64. J. S. Bazan, A. J. Arvia, Electrochim. acta, 10, 1025 (1965).
65. A. J. Arvia, S. L. Marchiano, J. J. Podesta, Там же, 12, 259 (1967).
66. M. P. Noordsij, J. W. Rotte, Chem. Eng. Sci., 22, 1475 (1967).
67. M. P. Noordsij, J. W. Rotte, Там же, 23, 657 (1968).
68. М. Х. Кишиневский, Т. С. Корниенко, В сб. Тепло- и массоперенос, т. 1, ч. 3, Изд-во АН БССР, Минск, 1972, стр. 62.
69. I. Cornet, W. N. Lewis, R. Kappesser, Trans. Inst. Chem. Eng., 47, 222 (1969).
70. M. H. Meklati, M. Daguenet, G. Cognet, C. r. Acad. Sci., 274A, A-1373 (1972).
71. R. K. Sudhakar, G. J. V. Jagannadha, Indian J. Technol., 7, 265 (1969).
72. D. T. Chin, M. Litt, J. Electrochem. Soc., 119, 1338 (1972).
73. M. G. Fouad, A. A. Zatout, Electrochim. acta, 14, 909 (1969).
74. J. R. Lloyd, E. M. Sparrow, E. R. G. Eckert, J. Electrochem. Soc., 119, 702 (1972).
75. E. Ravoo, J. W. Rotte, F. W. Sevenstern, Chem. Eng. Sci., 25, 1637 (1970).
76. A. A. Wragg, A. K. Nasiruddin, Electrochim. acta, 18, 619 (1973).
77. А. В. Лыков, З. П. Шульман, Н. А. Покрывайло, Н. В. Жданович, Н. Д. Ковалевская, В сб. Тепло- и массоперенос, т. 1, ч. 3, Изд-во АН БССР, Минск, 1972, стр. 361.
78. Т. Мизушина, Н. Уэда, Н. Утемиа, Int. J. Heat Mass Transfer, 15, 769 (1972).
79. A. Einarsson, A. A. Wragg, Chem. Eng. Sci., 26, 1289 (1971).
80. A. K. Ranchal, Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 781 (1971).
81. L. P. Shulman, N. A. Pokryvailo, V. I. Kordonskii, E. B. Karaberdina, Progress in Heat and Mass Transfer., 5, 177 (1972).
82. Т. Гудмен, Теплопередача, сер. С, 1962, № 4, 84.
83. Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, Изд-во МГУ, 1965.
84. В. П. Попов, Н. А. Покрывайло, М. П. Попов, В сб. Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 153.
85. M. J. Lighthill, Proc. Roy. Soc. (London), A-224, 1156 (1954).
86. А. П. Бурдуков, В. Е. Накоряков, Прикл. матем. техн. физ., 1967, № 3, стр. 405.
87. Б. М. Графов, Электрохимия, 3, 935 (1967); 4, 542 (1968).
88. P. D. Richardson, J. Fluid Mech., 30, 337 (1967).
89. В. А. Лопатин, Б. М. Графов, В. Г. Левич, Электрохимия, 7, 120 (1971).
90. P. G. Saffman, Phys. Fluids, 12, 1786 (1969).
91. R. N. Kaichnan, Там же, 13, 22 (1970).
92. В. А. Лопатин, Б. М. Графов, В. Г. Левич, Электрохимия, 7, 123 (1971).
93. В. П. Попов, В сб. Исследование нестационарного тепло- и массообмена, Изд-во АН БССР, Минск, 1965, стр. 163.

94. В. П. Попов, Н. А. Покрывайло, В сб. Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 89.
95. Б. М. Смольский, В. П. Попов, Н. А. Покрывайло, В сб. Тепло- и массоперенос, т. 1, «Энергия», М., 1968, стр. 240.
96. В. П. Попов, Н. А. Покрывайло, В сб. Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 166.
97. Н. А. Покрывайло, Там же, стр. 185.
98. В. П. Попов, Н. А. Покрывайло, Там же, стр. 177.
99. V. Subramanian, R. G. Bhaskara, M. S. Krishna, Chem. Process. and Eng. (India), 5, № 7, 31 (1971).
100. T. Mizushima, T. Maruyama, S. Ide, Y. Mizukami, J. Chem. Eng. Japan, 6, 152 (1973).
101. T. Mizushima, T. Maruyama, Y. Shiozaki, Там же, 6, 487 (1973).
102. Электрохимические преобразователи информации, ред. П. Д. Луковцев, «Наука», М., 1966.
103. И. В. Стрижевский, В. И. Дмитриев, Э. Б. Финкельштейн, Хемотроника, «Наука», М., 1974.
104. Б. М. Смольский, В. П. Попов, В сб. Проблемы тепло- и массопереноса, «Энергия», М., 1970, стр. 123.
105. В. П. Попов, Д. К. Глеб, Д. А. Прокопчук, В сб. Термоаэродинамика, Изд-во Ин-та тепло- и массообмена АН БССР, Минск, 1970, стр. 78.
106. В. А. Кузьмин, Б. Г. Покусаев, Прикл. матем. техн. физ., 1969, № 5, 120.
107. Р. Ш. Нигматуллин, Г. Г. Габсалимов, Авт. свид. СССР № 202596; Бюлл. изобр., 1967, № 18, стр. 24.
108. Р. Ш. Нигматуллин, Г. Г. Габсалимов, Приборы и системы управления, 1970, № 3, 27.
109. J. Leveque, Ann. Mines, 13, 381 (1928).
110. H. P. Bakwell, J. L. Lumley, Phys. Fluids, 10, 9 (1967).
111. А. П. Бурдуков, В сб. Пристенная турбулентность, Изд-во Ин-та теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1968, стр. 95.
112. С. С. Кутателадзе, А. П. Бурдуков, В. А. Кузьмин, В. Е. Накоряков, В сб. Тепло- и массоперенос, т. 2, Изд-во АН БССР, Минск, 1968, стр. 216.
113. С. В. Алексеенко, В. Е. Накоряков, Б. Г. Покусаев, В. В. Христофоров, В сб. Вопросы гидродинамики и теплообмена, Изд-во Ин-та теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1972, стр. 288.
114. С. В. Алексеенко, В. Е. Накоряков, Б. Г. Покусаев, В. В. Христофоров, Инж.-физ. журн., 24, 824 (1973).
115. D. Camperque, G. Cognet, C. R. Acad. Sci., 275A, 619 (1972).
116. В. Е. Накоряков, А. П. Бурдуков, А. И. Гуваков, Г. П. Кузнецов, Инж.-физ. журн., 20, 1015 (1971).
117. О. Н. Кашинский, В. А. Мухин, Там же, 26, 293 (1974).
118. А. С. Монин, А. М. Яглом, Статистическая гидромеханика, т. 2, «Наука», М., 1967.
119. E. V. Alabastro, J. D. Hellums, A. I. Ch. E. Journal, 15, 164, 803 (1969).
120. В. А. Лопатин, Кандид. диссерт., МГУ, 1971.
121. Б. М. Графов, В. Г. Левич, П. Д. Луковцев, В. М. Мидлер, М. А. Новицкий, Л. А. Соколов, Авт. свид. СССР № 359707, Бюлл. изобр., 1972, № 35, стр. 18.
122. P. Bernard, C. r. Acad. Sci., 273A, 1295 (1971).
123. P. Bernard, Int. J. Heat Mass Transfer, 16, 129 (1973).
124. С. С. Кутателадзе, В. Е. Накоряков, А. П. Бурдуков, А. И. Гуваков, ДАН, 196, 1046 (1971).
125. E. M. Sparrow, Proc. Heat Transfer and Fluid Mech. Inst., Northridge, Calif., 1972, Stanford, Calif., p. 1 (1972).
126. С. Цвийович, М. Митрович, Д. Воронец, Теор. основы хим. технол., 8, 528 (1974).
127. В. Ю. Филиновский, И. В. Кадия, Б. Ж. Николич, Электрохимия, 10, 297 (1974).
128. H. N. Sogin, J. Heat Transfer, Trans. ASME, Ser. C, 82, 53 (1960).
129. E. R. G. Eckert, Introduction to the Transfer of Heat and Mass, McGraw Hill, N. Y., 1950.
130. J. Klein, M. Tribus, Heat Transfer Symposium, Eng. Res. Inst., University of Michigan, 1952.
131. M. W. Rubesin, NASA Techn. Note, 1952, 2345.
132. Г. К. Дикусар, А. И. Дикусар, Электрохимия, 10, 783 (1974).
133. Д. Воронец, М. Митрович, С. Цвийович, Теор. основы хим. технологии, 9, 665 (1975).
134. S. G. Springer, T. J. Pedley, Proc. Roy. Soc. (London), A333, 347 (1973).
135. Д. А. Попов, Прикл. матем. и механ., 39, 109 (1975).

Ин-т электрохимии АН СССР, Москва

Казанский авиационный институт, им.

А. Н. Туполева

Московский ин-т химического машиностроения