

Elektrokemijski reaktor s trodimenzijskom elektrodom: III. Miješana konvekcija

KUI 3/2003
Prispjelo 29. travnja 2002.
Prihvaćeno 5. rujna 2002.

A. Meštrović-Markovinović i A. Marijić*

Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilište u Zagrebu, 10000 Zagreb, p.p.177, amarko@fkit.hr
*Drvinje 28, 10000 Zagreb

Ispitivan je miješani utjecaj prirodne i prisilne konvekcije na prijenos tvari u vertikalnom elektrokemijskom reaktoru s trodimenzijskom elektrodom. Tok struje i elektrolita bio je paralelan. Reaktor je postavljen tako da je smjer strujanja prirodnom i prisilnom konvekcijom bio isti. Rađeno je s ekvimolarnom otopinom kalijevog ferifero cijanida različitih koncentracija u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH kao osnovnom elektrolitu. Elektroda je složena od metalnih kuglica poslaganih u jedan do pet slojeva. Mjereno je potenciostatski na potencijalu granične struje, čija je promjena praćena u ovisnosti o promjeru kuglica, broju slojeva i koncentraciji elektrolita. Ispitivanja su obavljena bez protoka elektrolita i pri različitim brzinama strujanja elektrolita kroz sloj: $0 < v_e \leq 3 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

Ekperimentalno dobiveni rezultati dobro se slažu s postavljenom relacijom za prijenos tvari u uvjetima miješane prirodne i prisilne konvekcije za zbrajajuće djelovanje:

$$Sh = 1,37 Re_e^{0,47} Sc^{0,33} (h/d_k)^{1,5}$$

Relacija vrijedi u ispitivanom području: za $0 < Re < 100$ i $10^5 < Gr Sc < 10^8$.

Ključne riječi: *Gusto pakirana elektroda, tok struje i elektrolita paralelni, prijenos tvari, prirodna konvekcija, prisilna konvekcija, miješana konvekcija – zbrajajuće djelovanje*

Uvod

Područje konvekcije koje se nalazi između djelovanja prirodne konvekcije i djelovanja prisilne konvekcije je područje miješane konvekcije. Za miješanu konvekciju bitan je smjer strujanja prirodne konvekcije u odnosu na prisilnu konvekciju.

Promatrajući smjer strujanja prirodne i prisilne konvekcije na vertikalnoj elektrodi, Raušar¹ je ustanovio četiri mogućnosti, slika 1. Na slici je vidljivo da postoje dvije varijante miješane konvekcije:

a) zbrajajuća – kada se prirodna i prisilna konvekcija razvijaju u istom smjeru, te je rezultirajući tok strujanja uz elek-

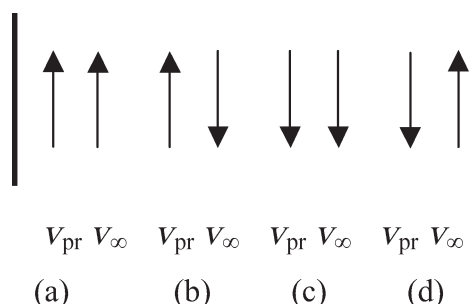
trodu zbrajajući, što uvjetuje povećanje prijenosa tvari (primjer (a) i (c)),

b) odbijajuća – kada su prirodna i prisilna konvekcija suprotnog smjera, a rezultirajući tok strujanja uz elektrodu je odbijajući i prijenos tvari je manji od prijenosa tvari samo prirodnom ili samo prisilnom konvekcijom (primjer (b) i (d)).

Kod procesa gdje se zahtijeva visoka konverzija pri samo jednom prolazu kroz reaktor, (dobivanje metala, obrada otpadnih voda itd.) radi se s malim protocima elektrolita pri čemu se uspostavlja miješana konvekcija. Upravo zbog toga važan je vertikalni položaj reaktora, kao i poznavanje gustoće otopine neposredno nakon reakcije, kako bi strujanje prisilne konvekcije bilo u istom smjeru kao i prirodna konvekcija. Prijenos tvari u području miješane konvekcije ovisi o intenzitetu pojedinog tipa strujanja. Na povećani prijenos tvari pri malim brzinama strujanja u reaktorima s poroznom elektrodom tipa flow-through, (paralelan tok struje i elektrolita) ukazali su D. N. Bennion i autori² i T. L. Hatfield i autori.³ U oba rada zaključak je da se najveća konverzija postiže kod vertikalno postavljenog reaktora, kada je osigurana miješana konvekcija zbrajajućeg djelovanja prirodne i prisilne konvekcije.

Primjenjujući spajajuće pravilo Acrivos⁴ daje općenitu relaciju koja se odnosi na međusobno zbrajajuće i odbijajuće djelovanje prirodne i prisilne konvekcije:

$$Nu_m^n = Nu_{pris}^n \pm Nu_{prir}^n \quad (1)$$



Slika 1 – Shematski prikaz zbrajajućeg djelovanja a i c i odbijajućeg djelovanja b i d. Smjer strujanja prirodnom konvekcijom odgovara v_{pr} a smjer strujanja prisilnom konvekcijom v_{∞} .

Fig. 1 – Schematic representation of co-current a, c and counter-current b, d. The direction of flow for natural convection corresponds to v_{pr} that for forced convection corresponds to v_{∞} .

Ovisno o ispitivanoj geometriji eksponent n u relaciji (1) varira od 2 do 6.

U literaturi^{5–9} se mogu naći relacije koje opisuju miješano područje prirodne i prisilne konvekcije za prijenos topline i prijenos tvari za zbrajajuće djelovanje prirodne i prisilne konvekcije.

I. Raušar¹ opisuje miješanu konvekciju na vertikalnoj elektrodi (relacije (2), (3) i (4)). On pretpostavlja da utjecaj prirodne konvekcije djeluje tako dugo dok se vrijednost Sh – značajke prirodne konvekcije ne izjednači s vrijednosti Sh – značajke prisilne konvekcije. Daljnjim porastom Re – značajke, tj. brzine strujanja elektrolita, prijenos tvari se odvija isključivo prisilnom konvekcijom.

Prijenos tvari prirodnom konvekcijom na vertikalnoj elektrodi opisan je sljedećom relacijom:

$$Sh = 0,67 (Gr Sc)^{1/4}, \quad (2)$$

a prijenos tvari prisilnom konvekcijom relacijom:

$$Sh = 0,67 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (3)$$

Izjednačavanjem relacija (2) i (3) Raušar izražava Gr – značajku preko Re – značajke:

$$Re Sc^{1/6} = \sqrt{Gr}. \quad (4)$$

Ta relacija upućuje da miješana konvekcija ne ovisi samo o Re i Gr već i o Sc – značajci.

U radovima^{11,12} detaljno je opisana prisilna i prirodna konvekcija u vertikalnom reaktoru s trodimenzijskom elektrodom. Ustanovljeno da pri malim brzinama strujanja elektrolita postoji dodatni utjecaj prirodne konvekcije na ukupan prijenos tvari.

Cilj ovog rada je postaviti relaciju za opis prijenosa tvari u području zbrajajućeg djelovanja prirodne i prisilne konvekcije u vertikalnom protočnom reaktoru s trodimenzijskom elektrodom.

Ekperimentalni dio

Mjerenja su provedena u elektrokemijskom reaktoru opisanom u radu.¹¹ U ovom radu su zajednički obrađeni rezultati mjerenja bez protoka elektrolita¹² i uz protok elektrolita.¹¹

Rađeno je na kuglicama, $d_k = 2,65; 3,42$ i $4,35$ mm i s koncentracijama feriferog cijanida $c = 5,5; 10; 15; 30$ i 50 mol m^{-3} u $0,5$ M NaOH, kao osnovnom elektrolitu. Kroz rezervoar je prolazio dušik jedan sat prije početka mjerenja i tijekom mjerenja. Svaki put nakon sastavljanja reaktora uspostavljen je protok elektrolita od $0,04$ dm³ min⁻¹, u vremenu od 5 min. Elektroda je katodno polarizirana od mirujućeg potencijala do -200 mV prema zlatnoj žici, u pomacima od 20 mV. Tada je zaustavljen protok elektrolita i čekano je 10 – 15 min da se uspostavi stacionarno stanje u uvjetima prirodne konvekcije, odnosno čekano je tako dugo dok mjerena granična struja nije postala neovisna o vremenu. Nakon toga je uspostavljen maksimalni protok elektrolita koji se postupno smanjivao uz praćenje gra-

nične struje. Vrijeme čekanja za očitavanje vrijednosti graničnih struja na određenoj visini elektrode, uz odgovarajući protok elektrolita, odgovaralo je izračunatom srednjem vremenu zadržavanja elektrolita prema izrazu:

$$t = \frac{V_R}{Q_V} \equiv \tau, \quad (5)$$

gdje je:

V_R – obujam reaktora, m³

Q_V – obujamni protok elektrolita, m³ s⁻¹

t – vrijeme čekanja da se uspostavi stacionarno stanje, s

τ – srednje vrijeme zadržavanja elektrolita u reaktoru, s

Rađeno je potenciostatski na potencijalu graničnih struja. Potencijal je tijekom svih mjerenja održavan na -200 mV prema zlatnoj žici u poziciji $x = 0$, slika 4.¹¹

Katodna reakcija je: $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$,

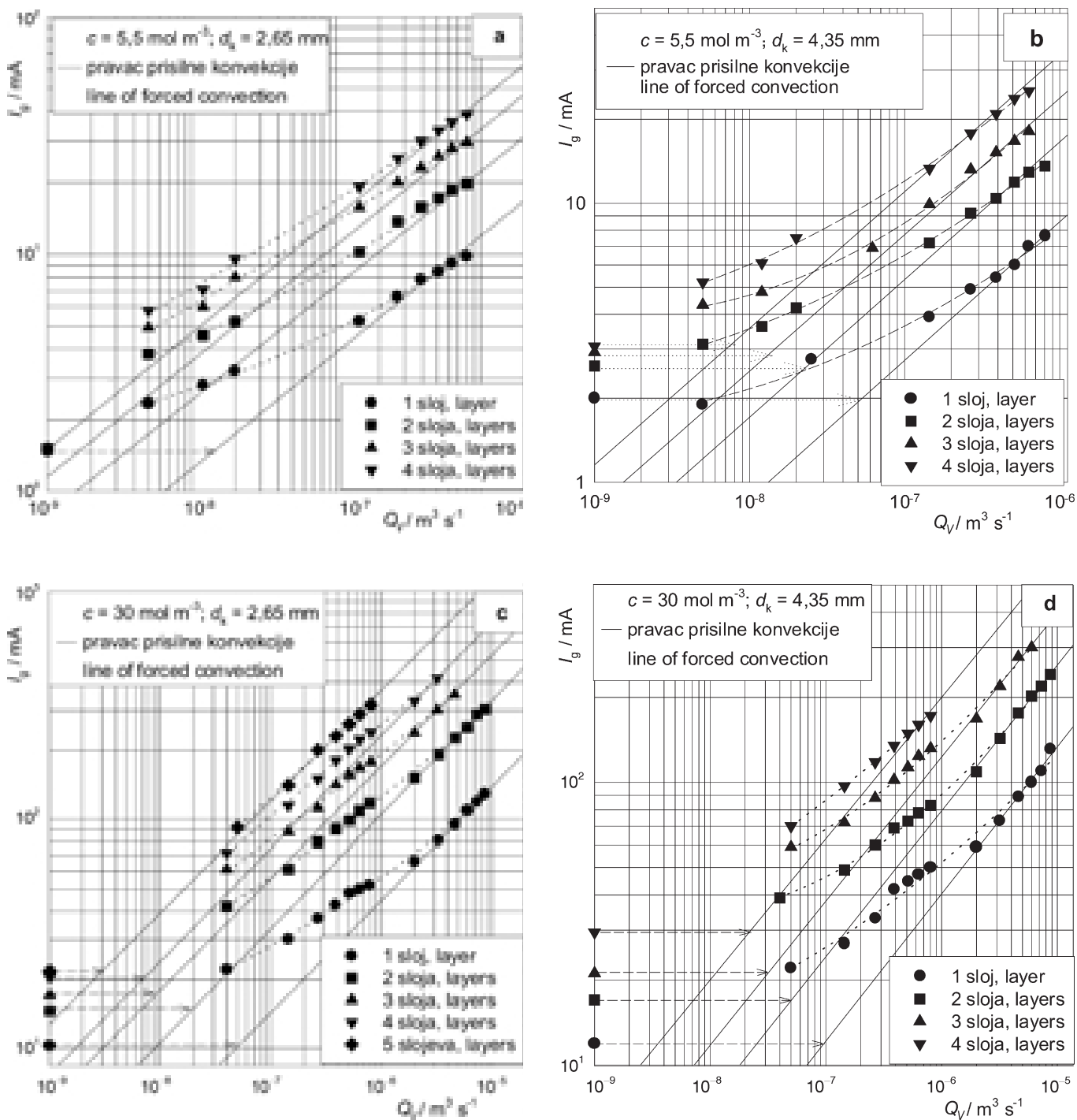
to jest redukcija kalijevog feri cijanida. Potrebno je naglasiti da je gustoća nastalog fero cijanida veća od gustoće mase elektrolita i smjer strujanja istog zbog gravitacijske sile je prema dolje i istog je smjera kao strujanje prisilnom konvekcijom.

Vrijednosti difuzijskog koeficijenta, kinematičke viskoznosti i gustoće elektrolita uzete su iz rada *H. Sarac* i autora,¹⁰ a vrijednosti razlike gustoća između mase elektrolita i elektrolita neposredno uz elektrodnu površinu, potrebnih za računanje prirodne konvekcije iz rada *C. F. Oduoza* i autora⁶ i dane su u tablici 1.¹²

Rezultati

Na slici 2(a, b, c i d) dani su logaritamski prikazi izmjerenih graničnih struja I_g , prema odgovarajućem protoku elektrolita Q_V . Na ordinati su ucrtane vrijednosti I_g izmjerene bez protoka elektrolita. Za svaki sloj povučeni su pravci koji odgovaraju promjeni graničnih struja s protokom elektrolita, za brzine pri kojima dominira prisilna konvekcija. Nagibi pravaca su oko $n = 0,51$, što je u skladu s relacijom (25) za prisilnu konvekciju.¹¹ Na slici 2(a) dani su rezultati za koncentraciju $c = 5,5$ mol m^{-3} i za četiri sloja kuglica $d_k = 2,65$ mm, na sl. 2(b) za $c = 5,5$ mol m^{-3} za četiri sloja kuglica $d_k = 4,35$ mm, na sl. 2(c) za koncentraciju $c = 30$ mol m^{-3} i pet slojeva kuglica $d_k = 2,65$ mm i na sl. 2(d) za $c = 30$ mol m^{-3} i četiri sloja kuglice $d_k = 4,35$ mm.

Na slici se vidi da su pri nižim protocima, ovisno o koncentraciji i broju slojeva, vrijednosti izmjerenih graničnih struja I_g iznad odgovarajućeg pravca za prisilnu konvekciju. Veće vrijednosti I_g posljedica su zbrajajućeg djelovanja prirodne i prisilne konvekcije, to je područje miješane konvekcije. Uspoređujući slike 2(a) i (c) ($d_k = 2,65$ mm) i 2(b) i (d) ($d_k = 4,35$ mm), na kojima su prikazane mjerene vrijednosti I_g različitih koncentracija za istu veličinu kuglica, vidljivo je da je s obzirom na povećani intenzitet prirodne konvekcije, miješano područje pomaknuto za čitav red veličine prema većim protocima.



Slika 2 – Logaritamski prikaz ovisnosti graničnih struja, I_g o protoku elektrolita, Q_v za: a) koncentraciju $c = 5,5 \text{ mol m}^{-3}$ i kuglice $d_k = 2,65 \text{ mm}$, b) koncentraciju $c = 5,5 \text{ mol m}^{-3}$ i kuglice $d_k = 4,35 \text{ mm}$, c) koncentraciju $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ i kuglice $d_k = 2,65 \text{ mm}$, d) koncentraciju $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ i kuglice $d_k = 4,35 \text{ mm}$

Fig. 2 – Logarithmic dependence of the limiting current, I_g on the flow rate, Q_v for: a) $c = 5,5 \text{ mol m}^{-3}$ and for sphere particles of diameter $d_k = 2,65 \text{ mm}$, b) $c = 5,5 \text{ mol m}^{-3}$ and for sphere particles of diameter $d_k = 4,35 \text{ mm}$, c) $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ and for sphere particles of diameter $d_k = 2,65 \text{ mm}$, d) $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ and for sphere particles of diameter $d_k = 4,35 \text{ mm}$

I_g je direktna mjera brzine elektrokemijske reakcije, a kako se proces vodi na potencijalu graničnih struja, ovisi o brzini dopreme elektroaktivne specije do površine elektrode, odnosno o debljini graničnog sloja. Može se pretpostaviti da su iste vrijednosti I_g prirodne i prisilne konvekcije posljedica iste debljine graničnog sloja, odnosno da su brzine strujanja elektrolita prirodnom konvekcijom identične onima koje bi

odgovarale prisilnoj konvekciji za odgovarajući sloj. Tako su sa slike 2 a, b, c i d očitani protoci elektrolita koji odgovaraju graničnoj struji prirodne konvekcije s pravaca za prisilnu konvekciju. Na slici 2 je prikazan način preslikavanja izmjenjenih vrijednosti I_g bez protoka elektrolita – crtanim linijama na pravac koji opisuje prisilnu konvekciju. Na njihovom sjecištu očitani su odgovarajući protoci.

Na slici 2a vidi se da se na kuglicama $d_k = 2,65$ mm može očitati protok za samo prvi sloj kuglica jer su vrijednosti prirodne konvekcije za drugi i više slojeve iste kao i za prvi sloj.¹²

Iz očitanih protoka računata je konverzija X za prirodnu konvekciju prema relaciji:

$$X = (1 - \exp(-k_L A_s \tau)) 100\% \quad (6)$$

tako da je srednje vrijeme zadržavanja τ , s, računato prema relaciji (5):

$$\tau = \frac{V_R}{Q_V} \quad (5)$$

Q_V – protok elektrolita očitani s pravca za prisilnu konvekciju, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$,

a koeficijent prijenosa tvari k_L m s^{-1} računat prema relaciji (7):

$$k_L = \frac{I_g}{nFA_R A_s d_k c} \quad (7)$$

u kojoj je:

A_R – površina presjeka reaktora, m^2

A_s – elektroaktivna površina elektrode po jedinici obujma, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, m^{-1}

c – koncentracija elektrolita, mol m^{-3}

d_k – promjer kuglice, m

F – Faradayeva konstanta, $96\,487 \text{ A s mol}^{-1}$

I_g – granična struja, A

n – broj izmijenjenih elektrona

Bezdimenzijske značajke, Sherwoodova, Sh , Reynoldsova, Re , Schmidtova, Sc i Grashofova, Gr definirane su sljedećim relacijama:

$$Sh = \frac{k_L h_e}{D} \quad (8)$$

$$Re = \frac{v_e h_e}{\nu} \quad (9)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (10)$$

$$Gr = \frac{h_e^3 g \Delta \rho}{\nu^2 \rho} \quad (11)$$

gdje je:

D – difuzijski koeficijent, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

ν – kinematička viskoznost, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

v_e – brzina strujanja elektrolita kroz sloj, $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$, m s^{-1}

h_e – ekvivalentna visina elektrode, m

ρ – gustoća elektrolita, kg m^{-3}

g – gravitacijska akceleracija, $9,806 \text{ m s}^{-2}$

Visina elektrode računata je prema relaciji (12), a visina unutrašnjih slojeva računata je kao visina tetraedra:

$$h = d_k + \left[(n-1) d_k \frac{\sqrt{6}}{3} \right], \quad (12)$$

gdje je:

n – broj slojeva.

Ekvivalentna visina elektrode je prema tome jednaka:

$$h_e = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} h \quad (13)$$

brzina strujanja elektrolita kroz sloj v_e , $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$, m s^{-1} računata je prema relaciji:

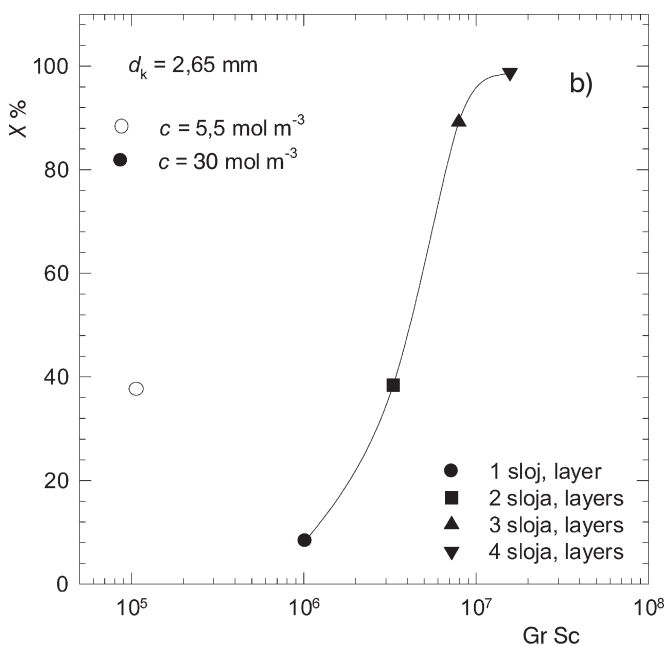
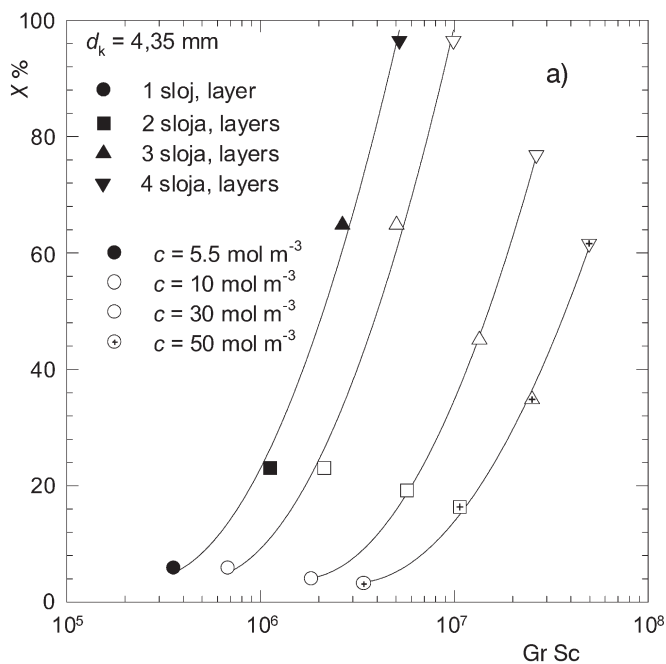
$$v_e = \frac{\nu}{\varepsilon}. \quad (14)$$

Na slici 3a i b dane su vrijednosti konverzija prema $\log(Gr Sc)$ u uvjetima prirodne konvekcije: 3a za kuglice $d_k = 4,35$ mm, za četiri ispitivane koncentracije: $c = 5,5$; 10; 30 i 50 mol m^{-3} i na sl. 3(b) za kuglice $d_k = 2,65$ mm koncentracije: $c = 5,5$ i 30 mol m^{-3} .

Na slici 3a vidi se da je postignuta 99 %-tna konverzija na četvrtom sloju kuglica $d_k = 4,35$ mm za dvije najmanje ispitivane koncentracije elektrolita, $c = 5,5$ i 10 mol m^{-3} . Na slici 3(b) ucrтана je konverzija samo za jedan sloj kuglica $d_k = 2,65$ mm, koncentracije elektrolita $c = 5,5 \text{ mol m}^{-3}$ jer se prirodna konvekcija razvija samo oko jednog sloja,¹² a za koncentraciju $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ ucrтана je konverzija za sva četiri sloja. Na slikama 3a i b vidi se da konverzija opada s povećanjem koncentracije elektrolita. Reakcija se odvija na potencijalu granične struje i koncentracija feri cijanida neposredno uz površinu elektrode uvijek je praktički jednaka nuli. Povećanjem koncentracije feri cijanida u masi elektrolita veća je razlika gustoće $\Delta \rho$, što uvjetuje brže strujanje elektrolita u uvjetima prirodne konvekcije i srednje vrijeme zadržavanja elektrolita u reaktorskom prostoru τ je kraće, relacija (6). Koeficijent prijenosa tvari k_L u uvjetima prisilne konvekcije ne ovisi o koncentraciji elektrolita jer je: $I_g \leftrightarrow c$. U uvjetima prirodne konvekcije k_L se povisuje s povećanjem koncentracije jer granična struja nije izravno proporcionalna koncentraciji,¹² odnosno: $I_g \leftrightarrow c^{1,25}$. Može se pretpostaviti da konverzija opada s povećanjem koncentracije jer je smanjenje srednjeg vremena zadržavanja elektrolita u reaktorskom prostoru τ veće od povećanja koeficijenta prijenosa tvari k_L relacija (6).

Da bi se jasnije uočile granice miješane konvekcije, koja je smještena između područja dominantne prirodne i dominantne prisilne konvekcije, podaci su obrađeni na način kako je predložio Acrivos,⁴ odnosno crtajući vrijednost $Sh/(Re^{0,5} Sc^{0,33})$ na ordinatu, a $\log(Gr/(Re^2 Sc^{0,33}))$ na apcisu, slika 4. Da bi se eliminirala ovisnost o broju slojeva, za crtanje grafa umjesto Re – značajke primijenjena je modificirana Re – značajka, $Re(h/d_k)^{1,5}$.

Na slici 4 dan je prikaz $Sh / Sc^{0,33} (Re(h/d_k)^{1,5})^{0,5}$ prema $\log Gr / ((Re(h/d_k)^{1,5})^2 Sc^{0,33})$, za kuglice $d_k = 2,65$ mm i koncentraciju $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$, na slici je također ucrтан pravac, paralelan s osi x , koji odgovara prisilnoj konvekciji. Krivulje odgovaraju području miješanog utjecaja prirodne i

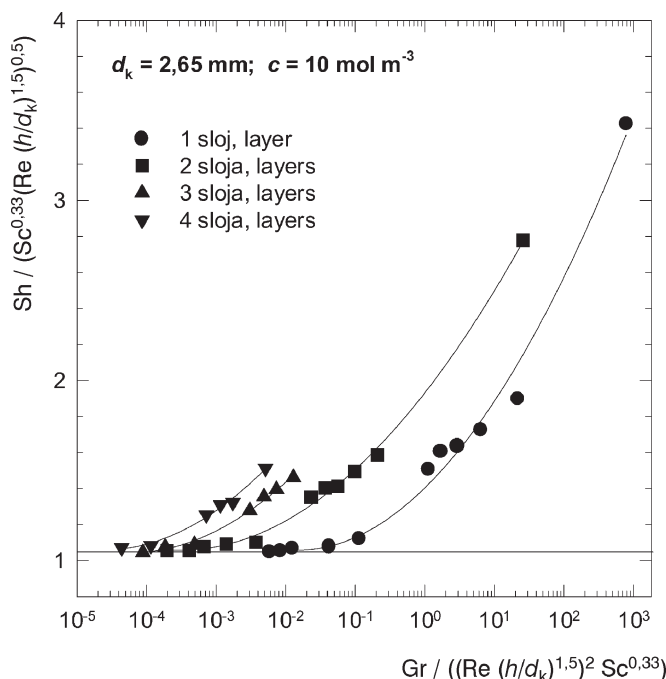


Slika 3 – Prikaz ovisnosti konverzije, X o $\log(Gr Sc)$ u uvjetima prirodne konvekcije za: a) koncentracije $c = 5,5, 10, 30$ i 50 mol m^{-3} i kuglice $d_k = 4,35 \text{ mm}$, b) koncentracije $c = 5,5$ i 30 mol m^{-3} i kuglice $d_k = 2,65 \text{ mm}$

Fig. 3 – A plot of the dependence of conversion, X on $\log(Gr Sc)$ under the conditions of natural convection for: a) concentrations $c = 5,5, 10, 30$ and 50 mol m^{-3} and sphere particles of diameter $d_k = 4,35 \text{ mm}$, b) concentrations $c = 5,5$ and 30 mol m^{-3} and sphere particles of diameter $d_k = 2,65 \text{ mm}$

prisilne konvekcije. Uočljivo je da je s većim brojem slojeva područje prisilne konvekcije sve manje, odnosno sve je veći utjecaj prirodne konvekcije na ukupni prijenos tvari i područje miješane konvekcije pomiče se prema većim brzinama strujanja elektrolita.

U nastavku obrade rezultata postavljena je relacija koja opisuje sve rezultate mjerenja. Pri obradi rezultata pristupilo se na isti način kao što je predložio Raušar,⁷ odnosno



Slika 4 – Prikaz ovisnosti $Sh / (Sc^{0,33} (Re(h/d_k)^{1,5})^{0,5})$ o $\log Gr / ((Re(h/d_k)^{1,5})^2 Sc^{0,33})$ za koncentraciju $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$, za kuglice $d_k = 2,65 \text{ mm}$

Fig. 4 – A plot of the dependence of $Sh / (Sc^{0,33} (Re(h/d_k)^{1,5})^{0,5})$ on the $\log Gr / ((Re(h/d_k)^{1,5})^2 Sc^{0,33})$ for concentration $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$, and sphere particles of diameter $d_k = 2,65 \text{ mm}$

izjednačene su relacije za prirodnu i prisilnu konvekciju i Gr – značajka izražena je preko Re – značajke.

U radu¹² postavljena je relacija za opis prijenosa tvari u uvjetima prirodne konvekcije:

$$Sh = 0,016 (Gr Sc)^{0,48} \tag{15}$$

koja vrijedi u cijelom ispitivanom području: $10^5 < Gr Sc < 10^8$.

U radu u kojem je opisana prisilna konvekcija¹¹ postavljena je relacija za opis prijenosa tvari u uvjetima prisilne konvekcije:

$$Sh = 1,14 Re^{0,51} Sc^{0,33} (h/d_k)^{1,5} \tag{16}$$

koja vrijedi u području: $10 < Re < 100$.

Vrijednosti Sh – značajke prisilne konvekcije izjednačeni su s vrijednostima Sh – značajke prirodne konvekcije.

$$Sh_{prisilne} = Sh_{prirodne} \tag{17}$$

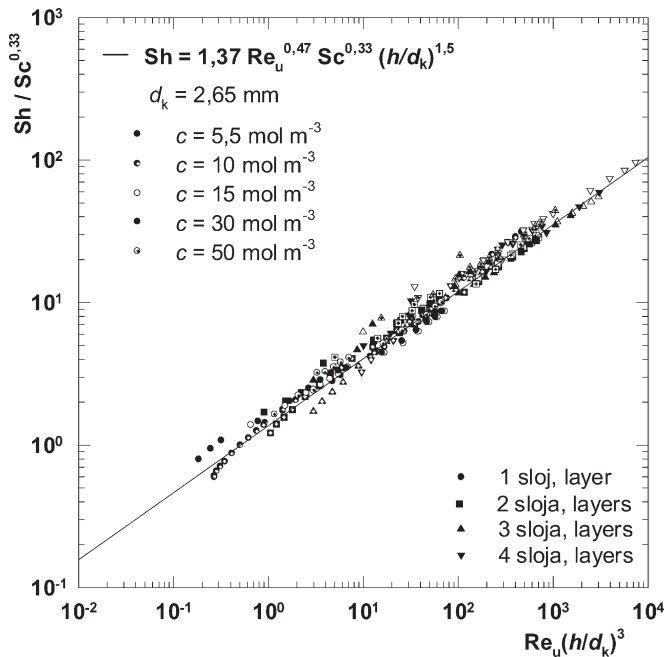
i Gr – značajka je izražena preko ekvivalentne Reynoldsove značajke Re_{ekv} :

$$Re_{ekv} = 2,3 \cdot 10^{-4} Gr^{0,98} Sc^{0,294} (h/d_k)^{-2,94} \tag{18}$$

eksponenti se mogu zaokružiti tako da je izraz za Re_{ekv} :

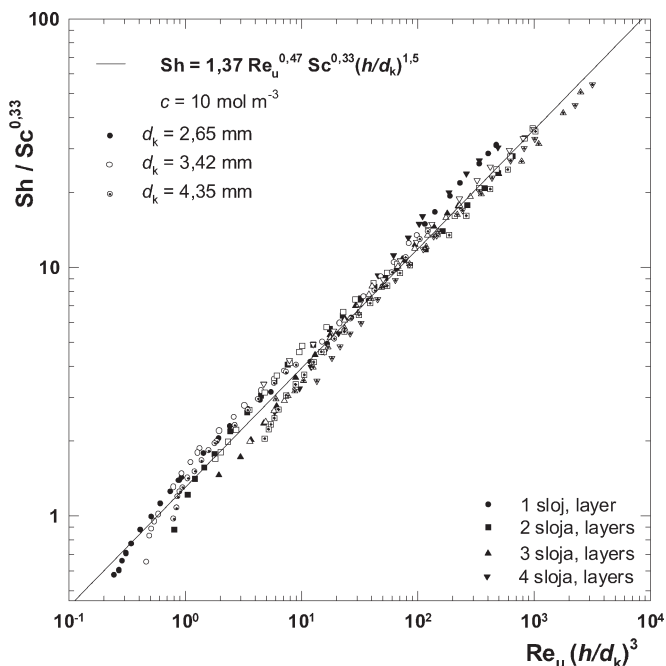
$$Re_{ekv} = 2,3 \cdot 10^{-4} Gr Sc^{0,3} (h/d_k)^{-3}. \tag{19}$$

Rezultati mjerenja prikazani su na slici 5 i 6 kao logaritamski prikaz ovisnosti $Sh/Sc^{0,33}$ prema $Re_u(h/d_k)^3$. Re_u jednak



Slika 5 – Logaritamski prikaz ovisnosti $Sh / Sc^{0,33}$ o $Re_u (h/d_k)^3$ za četiri sloja kuglica $d_k = 2,65 \text{ mm}$ i za sve ispitivane koncentracije $c = 5,5, 10, 15, 30$ i 50 mol m^{-3}

Fig. 5 – Logarithmic plot of dependence $Sh / Sc^{0,33}$ on $Re_u (h/d_k)^3$ through four layers of sphere particles with $d_k = 2,65 \text{ mm}$ and for all concentrations: $c = 5,5, 10, 15, 30$ i 50 mol m^{-3}



Slika 6 – Logaritamski prikaz ovisnosti $Sh / Sc^{0,33}$ o $Re_u (h/d_k)^3$ za sve veličine kuglica $d_k = 2,65, 3,42$ i $4,35 \text{ mm}$ i za $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$

Fig. 6 – Logarithmic plot of dependence $Sh / Sc^{0,33}$ on $Re_u (h/d_k)^3$ for all sizes and layers of sphere particles $d_k = 2,65, 3,42$ i $4,35 \text{ mm}$ and for $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$

je zbroju Re , koji je izračunat iz protoka, odnosno brzine strujanja elektrolita kroz sloj s kojim je rađeno i ekvivalentne Re -značajke, Re_{ekv} . Relacija za Re_u je:

$$Re_u = Re + Re_{ekv} = Re + 2,3 \cdot 10^{-4} Gr Sc^{0,3} (h / d_k)^{-3} \quad (20)$$

iz čega slijedi:

$$Re_u (h / d_k)^3 = Re (h / d_k)^3 + 2,3 \cdot 10^{-4} Gr Sc^{0,3}. \quad (21)$$

Kako nije moguće zajedno prikazati sve rezultate koji se okupljaju oko istog pravca, rezultati su prikazani na dvije slike. Na slici 5 dani su rezultati mjerenja za četiri sloja na kuglicama $d_k = 2,65 \text{ mm}$, za sve ispitivane koncentracije: $c = 5,5; 10; 15; 30$ i 50 mol m^{-3} u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH, a na slici 6 rezultati mjerenja za četiri sloja na sve tri veličine kuglica: $d_k = 2,65; 3,42$ i $4,35 \text{ mm}$, za koncentraciju $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$.

Na slikama se vidi da se svi rezultati okupljaju oko pravca koji je opisan relacijom:

$$Sh = 1,37 Re_u^{0,47} Sc^{0,33} (h / d_k)^{1,5}. \quad (22)$$

Ta relacija vrijedi za ispitivano područje:

$$0 < Re < 100, \text{ i } 10^5 < Gr Sc < 10^8.$$

a odstupanja su manja od 4 %.

Usporedbom relacije (22), koja opisuje cijelo ispitivano područje, s relacijom (16), koja opisuje samo područje prisilne konvekcije, vidi se da je eksponent u relaciji (22) nešto manji, ali je koeficijent nešto veći u odnosu na relaciju (16).

U području prisilne konvekcije, za $Re > 10$, dobivaju se praktički iste vrijednosti Sh – značajke, bez obzira na relaciju po kojoj je računata i dobro se slažu s vrijednostima Sh – značajke, koja je računata izravno iz mjerenih graničnih struja I_g , prema relaciji (8). Pri nižim brzinama strujanja elektrolita razlike u Sh – značajci postaju sve veće, s obzirom na način računanja, a vrijednosti Sh – značajki računane prema relaciji (22) dobro se slažu s vrijednostima Sh – značajki, koje su računane direktno iz mjerenih graničnih struja.

U tablici 1 dan je prikaz Re – značajki i pripadajućih Sh – značajki računatih iz relacija (8), (16), i (22) za jedan sloj kuglica $d_k = 2,65 \text{ mm}$ i koncentraciju $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$.

Iz tablice 1 vidi se da relacija (22) vrijedi za cijelo ispitivano područje. Odstupanja su oko 5 %. Za najmanje brzine strujanja elektrolita, odnosno za $Re < 0,1$ razlike između vrijednosti Sh – značajki izračunatih izravno iz mjerenih vrijednosti, relacija (8) i onih dobivenih iz relacije (22) su oko 12 %. To je očito područje djelovanja poglavito prirodne konvekcije.

Zaključci

Ispitivan je miješani utjecaj prirodne i prisilne konvekcije na prijenos tvari u vertikalnom elektrokemijskom reaktoru s trodimenzijskom elektrodom. Tok struje i elektrolita bio je paralelan. Reaktor je bio postavljen tako da je smjer strujanja prirodnom i prisilnom konvekcijom isti.

Mjerenja su pokazala da je u području manjih brzina strujanja elektrolita prisutna i miješana konvekcija. Isti smjer strujanja prirodne i prisilne konvekcije dovodi do smanjenja debljine graničnog sloja, što rezultira povećanim prijenosom tvari. Na slikama 2(a), (b), (c) i (d) vidi se da su vrijednosti izmjerenih graničnih struja I_g veće od odgovara-

Tablica 1 – *Re* – značajke i odgovarajuće vrijednosti *Sh* – značajki računatih prema relacijama: (8), (16), i (22)

Table 1 – *Re* numbers and corresponding values of *Sh* – numbers, calculated from relations: (8), (16) and (22).

<i>Re</i>	<i>Sh</i> , relacija (8)	<i>Sh</i> , relacija (16)	<i>Sh</i> , relacija (22)
77,5	118,5	116,5	118,0
66,0	109,0	107,0	109,0
50,0	93,0	93,0	95,0
38,0	82,0	81,0	84,0
26,8	69,5	68,0	71,7
16,5	55,0	53,0	57,0
0,70	15,8	10,5	14,8
0,40	12,4	7,6	12,1
0,26	11,0	6,4	11,1
0,16	9,7	5,0	10,0
0,076	7,8	3,2	8,8
0,025	7,0	2,0	8,0

jućih vrijednosti I_g koje bi bile na pravcu da je prisutna samo prisilna konvekcija.

Uspoređujući slike 2a i c ($d_k = 2,65$ mm) i 2b i d ($d_k = 4,35$ mm) na kojima su prikazane mjerene vrijednosti I_g različitih koncentracija za istu veličinu kuglica, vidljivo je da je s obzirom na povećani intenzitet prirodne konvekcije miješano područje pomaknuto za čitav red veličine prema većim protocima. To ukazuje da širina miješanog područja ovisi ponajprije o intenzitetu prirodne konvekcije.

Kod koncentracija elektrolita $c > 10$ mol m^{-3} , bez obzira na promjer kuglica, vidi se da područje miješane konvekcije ovisi o broju slojeva, odnosno s povećanjem broja slojeva proširuje se područje miješane konvekcije prema većim brzinama prisilne konvekcije, sl. 4.

Postavljena je relacija za prijenos tvari u uvjetima miješane prirodne i prisilne konvekcije za zbrajajuće djelovanje:

$$Sh = 1,37 Re_u^{0,47} Sc^{0,33} (h / d_k)^{1,5} \quad (22)$$

koja vrijedi u ispitivanom području: za: $0 < Re < 100$ i $10^5 < Gr Sc < 10^8$.

Relacija se dobro slaže s eksperimentalno dobivenim podacima i odstupanja su manja od 4 %, slike 5 i 6.

Ova istraživanja u području miješane konvekcije važna su za pravilnu orijentaciju reaktora s trodimenzijskom elektrodom u kojima se odvijaju procesi taloženja metala, bilo da se radi o pročišćavanju otpadnih voda ili o dobivanju metala iz razrijeđenih otopina. Također mogu biti primjenjiva u reaktorima s nepokretnim slojem čvrstog katalizatora, kada se zbog promjene temperature katalizatora uspostavlja strujanje otopine prirodnom konvekcijom.

Lista simbola List of symbols

- A – površina elektrode, m^2
– electrode surface area, m^2
- A_R – površina presjeka reaktora, m^2
– cross-section of reactor, m^2
- A_s – elektroaktivna površina elektrode po jedinici obujma, m^{-1} ,
 $A_s = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_k}$
– electroactive area per unit volume, m^{-1}
- c – koncentracija elektrolita, mol m^{-3}
– bulk species concentration, mol m^{-3}
- D – difuzijski koeficijent, $m^2 s^{-1}$
– diffusion coefficient, $m^2 s^{-1}$
- d_k – promjer kuglice, m
– sphere diameter, m
- F – Faradayeva konstanta, 96 487 C mol $^{-1}$
– Faraday constant, 96 487 C mol $^{-1}$
- h – visina elektrode, m
– electrode height, m
- h_e – ekvivalentna visina elektrode, m
– equivalent electrode height, m
- I – jakost struje, A
– current, A
- I_g – granična struja, A
– limiting current, A
- k_L – koeficijent prijenosa tvari, $m s^{-1}$
– mass transfer coefficient, $m s^{-1}$
- n – broj slojeva u relaciji (12)
– number of layers in relation (12)
- Q_v – obujamni protok elektrolita, $m^3 s^{-1}$
– electrolyte flow rate, $m^3 s^{-1}$
- T – temperatura, $^{\circ}C$
– temperature, $^{\circ}C$
- t – vrijeme, s
– time, s
- V_e – obujam elektrode, m^3
– electrode volume, m^3
- V_R – obujam reaktora, m^3
– reactor volume, m^3
- v – brzina strujanja, $m s^{-1}$, $m^3 s^{-1} m^{-2}$
– fluid velocity, $m s^{-1}$
- v_e – brzina strujanja kroz sloj, $m s^{-1}$, $m^3 s^{-1} m^{-2}$
– fluid velocity throughout the layer, $m s^{-1}$
- n – broj izmijenjenih elektrona
– electrons exchanged in electrode reaction

Bezdimenzijske značajke:

- Re – Reynoldsova značajka
– Reynolds number
- Sc – Schmidtova značajka
– Schmidt number
- Sh – Sherwoodova značajka
– Sherwood number

Gr – Grashofova značajka
– Grashof number

Nu – Nussetova značajka
– Nusset number

Grčka slova:

ε – poroznost, $\varepsilon = 1 - \frac{V_e}{V_R}$
– porosity

ν – kinematička viskoznost, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
– kinematic viscosity, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

ρ – razlika gustoće mase elektrolita i gustoće na površini elektrode, kg m^{-3}
– density difference between bulk electrolyte and electrode interface, kg m^{-3}

ρ – gustoća elektrolita, kg m^{-3}
– fluid density, kg m^{-3}

τ – srednje vrijeme zadržavanja, s
– middle time of delay, s

Literatura References

1. I. Raušar, K. Micka, A. Kimla, *Electrochemical Engineering* 1, Academia, Praha, 1986.
2. D. N. Bennion, J. Newman, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 113.
3. T. L. Hatfield, T. L. Kleven, D. T. Pierce, *J. Appl. Electrochem* **26** (1996) 567.
4. A. Acrivos, *Chem. Eng. Sci.* **21** (1966) 343.
5. A. A. Wragg, *Electrochimica Acta*, **16** (1971) 373.
6. A. F. Oduoza, A. A. Wragg, M. A. Patrick, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 697.
7. S. Roy, P. N. Pintauro, *Electrochimica Acta*, **38** (1993) 1461.
8. A. A. Wragg, T. K. Ross, *Electrochimica Acta*, **12** (1967) 1421.
9. A. J. Karabelas, T. H. Wegner, T. J. Hanratty, *Chem. Eng. Sci.* **26** (1971) 1581.
10. H. Sarac, M. A. Patrick, A. A. Wragg, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 51.
11. A. Meštrović-Markovinović, T. Todorović, *Kem. Ind.* **51** (2002) 503.
12. A. Meštrović-Markovinović, *Kem. Ind.* **52** (2003) 1.

SUMMARY

Electrochemical Reactor with Three-Dimensional Electrode: Part III Mixed convection

A. Meštrović-Markovinović and A. Marijić*

The mixed influence of natural and forced convection on mass transfer was studied in a vertical flow-through pipe reactor with three dimensional electrodes. The current and electrolyte flows were parallel. The electrolyte was a $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ solution of NaOH with varying ferri-ferrocyanide concentrations. The electrode was composed of metallic sphere particles, arranged in 1–5 layers. Measurements were made potentiostatically at the limiting current potential. The change in the limiting current was monitored as dependent on: the size of the particles, the number of layers, and the concentration of the electrolyte. Investigations were conducted under the conditions without the electrolyte flow rate and at various electrolyte flow velocity through the layer: $0 < \nu_e < 3 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

Measurements have shown that mixed convection takes place in the region of slower electrolyte flow. The same direction of flow of natural and forced convection leads to a decrease in the thickness of the boundary layer, which results in increased mass transfer. From figures 2(a), (b), (c) and (d) it is evident that the measured values of the limiting current, I_g are greater than the corresponding expected values of I_g , if only forced convection was acting.

Comparing the figures 2(a) and (c) ($d_k = 2,65 \text{ mm}$), as well as 2(b) and (d) ($d_k = 4,35 \text{ mm}$), which depict the measured I_g values for different concentrations and the same sphere size, it is evident, from the increased intensity of natural convection, that the region of mixed convection is translocated to a greater electrolyte flow by one order of magnitude. This indicates that the width of the mixed region primarily depends on the intensity of natural convection.

At electrolyte concentration $c > 10 \text{ mol m}^{-3}$, independent of the sphere particle size, it is evident that the region of mixed convection depends on the number of layers, that is, with an increase in the number of layers, the region of mixed convection expands towards greater rates of forced convection, figure 4.

A relation has been set up that describes mass transfer under the conditions of mixed natural and forced convection, for the additive effect:

$$Sh = 1,37 Re_u^{0,47} Sc^{0,33} (h/d_k)^{1,5}$$

which holds true in the investigated region: $0 < Re < 100$ and $10^5 < Gr Sc < 10^8$.

The relation is in good accordance with experimentally obtained results and the deviations are less than 4 %, Figures 5. and 6.

These investigations in the region of mixed convection are important for the correct orientation of the reactor with three-dimensional electrode where the processes of metal deposition take place, independent of whether we deal with the purification of water or metal extraction from diluted solutions. These investigations may also be applied in reactors with an immobile layer of the solid catalyst, when the flow of the solution by natural convection is established due to a change in temperature of the catalyst.

Department of electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering
and Technology, University of Zagreb, P.O.B. 177,
10000 ZAGREB, Croatia, amarko@fkit.hr
*Drvinje 28, 10000 Zagreb, Croatia

Received April 29, 2002
Accepted September 5, 2002