

# Elektrokemijski reaktor s tro-dimenzijском elektrodom: I dio Prisilna konvekcija

KUI 31/2002  
Prispjelo 30. siječnja, 2002.  
Prihvaćeno 14. lipnja, 2002.

A. Meštrović-Markovinović i T. Todorović\*

Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 10000 Zagreb, p.p.177

\*Tvornica porculana, Inker d.d., Industrijska 1, Zaprešić

Ispitivan je prijenos tvari u vertikalnom elektrokemijskom reaktoru s tro-dimenzijском elektrodom. Tok struje i protok elektrolita bio je paralelan. Mjereno je s ekvimolarnom otopinom kalijevog feri-fero cijanida različitih koncentracija u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaOH kao osnovnom elektrolitu. Elektroda je složena od metalnih kuglica poslaganih u jedan do pet slojeva. U potenciostatskim uvjetima eksperimenta prijenos tvari odvijao se u režimu granične struje, čija je promjena praćena u ovisnosti o promjeru kuglica, broju slojeva i koncentraciji elektrolita, pri različitim brzinama strujanja elektrolita kroz sloj,  $10^{-5} \text{ m s}^{-1} \leq v_e \leq 3 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ , što odgovara vrijednostima Re-značajke od 0,02 do 200. Eksperimentalno dobiveni rezultati dobro se slažu s postavljenom relacijom za prijenos tvari:

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

Reaktor je bio postavljen tako da je smjer strujanja prirodnom i prisilnom konvekcijom bio isti. Utvrđeno je da prirodna konvekcija pridonosi ukupnom prijenosu tvari. Područje utjecaja prirodne konvekcije širi se prema većim vrijednostima Re – značajke s povećanjem koncentracije elektrolita.

Ključne riječi: *Gusto pakirana elektroda, prijenos tvari, prisilna konvekcija, miješana konvekcija – zbrajajuće djelovanje.*

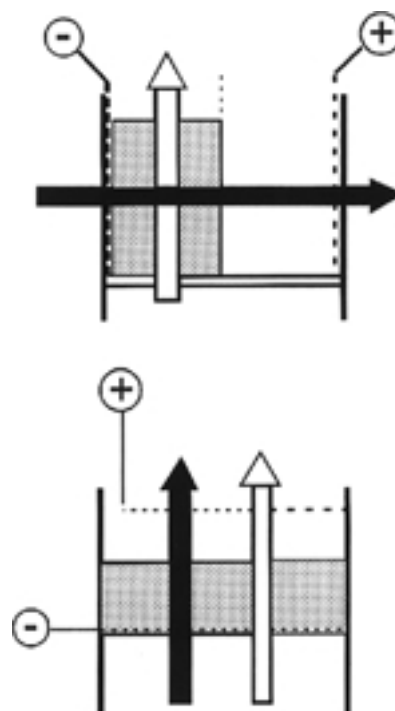
## Uvod

Reaktori s tro-dimenzijским elektrodama nalaze primjenu u procesima s niskom koncentracijom reaktanata koji zahtijevaju veliku površinu elektrode. Tako ovi reaktori služe za dobivanje metala,<sup>1–5</sup> obradu otpadnih voda, (uklanjanje toksičnih metala)<sup>6–11</sup> i u elektro-sintezi.<sup>12–19</sup> Kod elektrokemijskih reaktora iskorištenje prostor-vrijeme,  $\rho_{\text{ST}}$  je nisko (0,007–0,7 g cm<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>) jer je vrijednost odnosa površine elektrode i obujma reaktora mala. Upotrebom tro-dimenzijških elektroda, odnosno elektroda koje imaju i određenu debljinu i kroz koje struji elektrolit znatno se povećava površina elektrode, ali ne i obujam reaktora tako da se povećava iskorištenje prostor-vrijeme reaktora. Kod reaktora s poroznom elektrodom iskorištenje prostor-vrijeme je od 4 do 20 g cm<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup>.

Prema načinu izvedbe tro-dimenzijške elektrode mogu biti:

- fluidizirane – vodljive čestice su fluidizirane protokom elektrolita
- fiksne- porozne elektrode koje mogu biti građene:
- od poroznog vodljivog materijala: prešanih grafitnih ili metalnih niti,
- od metalnih kuglica složenih u slojeve i čvrsto stisnutih, tzv. gusto pakirane elektrode.

Protok elektrolita i tok struje mogu biti paralelni (flow through) ili okomiti jedan na drugog (flow-by) slika 1.



Slika 1 – Različite konstrukcije elektrokemijskih reaktora s tro-dimenzijским elektrodama: tok struje i protok elektrolita je paralelan (a), odnosno okomit (b).

Fig. 1 – Different electrochemical reaction designs with three dimensional electrodes: (a) parallel (flow-through) and (b) perpendicular (flow-by) direction of current and electrolyte flow.

U ovom radu radilo se s gusto pakiranom elektrodom. Elektroda je bila napravljena od gusto složenih kuglica (tetraedarska rešetka) relativno velikog promjera,  $2,65 \text{ mm} \leq d_k \leq 4,35 \text{ mm}$ , a tok struje i elektrolita bio je paralelan. Dosadašnja istraživanja tro-dimenzijskih elektroda rađena su na različitim poroznim materijalima i na kuglicama promjera  $d_k \leq 1 \text{ mm}$ . Reaktori s ovim tipom elektrode najviše se rabe u procesima taloženja metala, bilo da se radi o dobivanju metala ili o pročišćavanju otpadnih voda od toksičnih metalnih iona. Elektrode od poroznih materijala moraju se često regenerirati jer istaloženi metal začepi pore.<sup>6</sup> To je jedan od razloga da su u ovom radu izabrane kuglice većeg promjera. Drugi razlog je manji utrošak energije za cirkulaciju elektrolita zbog manjeg otpora strujanju, ali i dodatnog djelovanja prirodne konvekcije na ukupni prijenos tvari. Utjecaj prirodne konvekcije utvrdili su T.L. Hatfield i autori.<sup>2</sup> Međusobno djelovanje prirodne i prisilne konvekcije na vertikalnoj elektrodi detaljno su opisali C.F. Oduoza i autori.<sup>20</sup>

Cilj ovog istraživanja bio je postaviti relaciju za prijenos tvari u uvjetima prisilne konvekcije u vertikalno postavljenoj reaktoru s poroznim slojem, odnosno kroz tro-dimenzijsku elektrodu i odrediti područje djelovanja prirodne konvekcije na ukupan prijenos tvari, u nastavku, u II dijelu, postaviti relaciju za prijenos tvari u uvjetima prirodne konvekcije i u III dijelu postaviti relaciju za prijenos tvari u uvjetima miješanog djelovanja prirodne i prisilne konvekcije.

## Teorijski dio

Brzina elektrokemijskog procesa ovisi o radnom naponu u reaktoru, odnosno tok struje je funkcija razlike potencijala među elektrodama. Energija utrošena u elektrokemijskom procesu dana je umnoškom struje napona i vremena. Odnos između mase izlučene tvari i količine proteklog naboja iskazan je Faradayevim zakonom elektrolize:

$$m = \frac{M}{nF} I t \eta, \quad (1)$$

gdje je:

$m$  – elektrokemijski dobivena masa, g

$M$  – molarna masa, g mol<sup>-1</sup>

$F$  – Faradayeva konstanta, 96 487 A s mol<sup>-1</sup>

$I$  – struja, A

$t$  – vrijeme, s

$n$  – broj izmijenjenih elektrona

$\eta$  – iskorištenje struje

Brzina kemijske reakcije,  $r$ , (g s<sup>-1</sup>), može se opisati izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = r \quad (2)$$

i iz prve derivacije Faradayevog zakona, uz pretpostavku da je iskorištenje struje  $\eta = 1$ , dobiva se da je struje direktna mjera brzine elektrokemijske reakcije:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{nF} I = r. \quad (3)$$

Elektrokemijske reakcije vezane su uz površinu elektrode i da bi brzina reakcije bila neovisna o površini, pri definiranju uvjeta rada elektrokemijskog sustava upotrebljava se gustoća struje  $j$ , (A m<sup>-2</sup>):

$$j = \frac{I}{A}, \quad (3a)$$

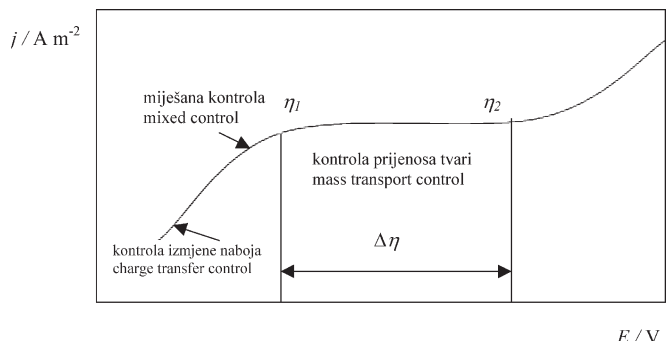
gdje je:

$A$  – površina elektrode, m<sup>2</sup>

Elektrokemijske reakcije su heterogene reakcije i odvijaju se na granici elektroda / elektrolit. Da bi došlo do reakcije, elektroaktivna specija mora proći najmanje dva stupnja, od kojih svaki može biti spori stupanj (rate determining step) koji određuje ukupnu brzinu elektrokemijskog procesa:

- transport reaktanta do površine elektrode
- izmjena naboja

Na slici 2 prikazana je ovisnost gustoće struje o potencijalu za jednostavnu elektrokemijsku reakciju.

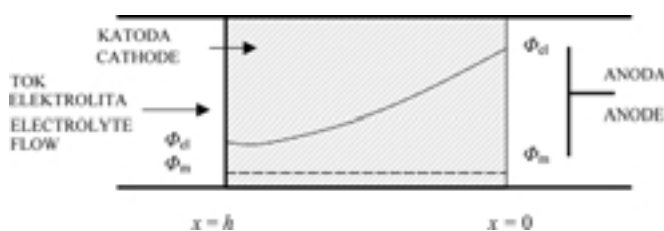


Slika 2 – Ovisnost gustoća struje o potencijalu za jednostavnu elektrokemijsku reakciju.

Fig. 2 – Current density-potential characteristics for simple electrochemical reaction.

Vidljivo je nekoliko područja u kojima različiti mehanizmi određuju brzinu reakcije. U početku gustoća struje eksponencijalno raste s porastom potencijala i to je područje gdje je brzina reakcije pod kontrolom izmjene naboja. Zatim slijedi područje gdje se povećanje gustoće struje usporava i brzina reakcije ovisi o izmjeni naboja, ali i o dopremi elektroaktivne specije do površine elektrode. Treće područje karakterizira neovisnost gustoće struje o potencijalu i brzina reakcije ovisi isključivo o brzini dopreme elektroaktivne specije do površine elektrode. Koncentracija elektroaktivne specije na površini elektrode jednaka je nuli, jer sve što dođe do elektrode odmah reagira. Gustoća struje u tom slučaju naziva se granična gustoća struje  $j_g$ . Daljnjim povećavanjem potencijala gustoća struje se ponovno povećava, jer se počinje odvijati druga reakcija.

Osnovni problem koji se javlja kod tro-dimenzijskih elektroda, a koji nije prisutan kod dvo-dimenzijskih elektroda, je pad potencijala po dubini elektrode, slika 3.



Slika 3 – Raspodjela potencijala po dubini elektrode u reaktoru u kojem je tok struje i elektrolita paralelan (flow-through).

Fig. 3 – The distribution of potentials inside the flow-through reactor.

Na slici 3 prikazana je raspodjela potencijala u fiksnoj gusto pakiranoj elektrodi, katodi, kada je smjer toka struje paralelan s protokom elektrolita. Kao elektrodni materijal poslužile su metalne kuglice i može se pretpostaviti da je kontaktni otpor među česticama malen i da je potencijal radne elektrode po dubini konstantan. Potencijal elektrolita se mijenja s dubinom katode, zbog otpora elektrolita i najnegativniji je u blizini protu-elektrode. Za odvijanje reakcije mora postojati dovoljna razlika potencijala između elektrode i elektrolita:

$$\Delta\Phi = (\Phi_m - \Phi_{el}).$$

Gdje je  $\Phi_m$  – potencijal metala, V, a  $\Phi_{el}$  – potencijal elektrolita, V.

Razlika potencijala  $\Delta\Phi$  najveća je u blizini protu elektrode, tj. u položaju  $x = 0$ , a najmanja u položaju  $x = h$ . Ako je razlika potencijala  $\Delta\Phi$  manja od vrijednosti prenapona  $\eta_1$ , slika 2, na kojem počinje plato graničnih struja, čitava elektroda neće raditi pod kontrolom prijenosa tvari. Ako je međutim  $\Delta\Phi$  veći od  $\eta_2$ , započet će odvijanje naredne reakcije.

U elektrokemijskom reaktoru doprema elektroaktivne specije do površine elektrode odvija se: difuzijom, konvekcijom i migracijom u električnom polju između elektroda. Ako se zbog bolje vodljivosti otopine doda dobro vodljiv tzv. inertni ili osnovni elektrolit, koji provodi struju, ali ne sudjeluje u reakciji (obično su to kiseline ili lužine), tada je udjel elektroaktivne specije prenesen migracijom zanemarlivo mali. U tom slučaju može se reći da se prijenos tvari do površine elektrode odvija samo difuzijom i konvekcijom.

Kako se radi pri stacionarnim uvjetima, debljina difuzijskog sloja ne ovisi o vremenu, već je određena hidrodinamičkim uvjetima u sistemu. Tok tvari difuzijom definiran je prvim Fickovim zakonom:

$$N_i = -D_i \nabla c_i, \quad (4)$$

gdje je:

$c_i$  – koncentracija tvari « i » mol m<sup>-3</sup>

$D_i$  – difuzijski koeficijent tvari « i », m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>

$N_i$  – brzina prijenosa (fluks) tvari « i », mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

Kako je u elektrolitskim otopinama tvar « i » ion, a ne molekula, ujedno je i prenosilac naboja, brzina difuzije odgovara gustoći struje:

$$\frac{j}{nF} = -D_i \nabla c_i. \quad (5)$$

Ako se pretpostavi jednodimenzijska difuzija, difuzija je okomita na površinu elektrode, gustoća struje dana je izrazom:

$$j = D_i nF \frac{dc_i}{dy} = nF D_i \frac{c - c_{y=0}}{\delta}, \quad (6)$$

gdje je:

$c$  – koncentracija u masi elektrolita, mol m<sup>-3</sup>

$c_{y=0}$  – koncentracija na površini elektrode, mol m<sup>-3</sup>

$\delta$  – debljina difuzijskog sloja, m.

Kako se radi s graničnom gustoćom struje  $j_g$ , koncentracija elektroaktivne specije na površini elektrode je nula,  $c_{y=0} = 0$  i gustoća granične struje dana je jednadžbom:

$$j_g = n F D c / \delta \quad (7)$$

Što znači da je brzina reakcije direktno proporcionalna brzini dopreme elektroaktivne specije do površine elektrode. Gornji izraz pretpostavlja difuziju kroz mirujući sloj neposredno uz površinu elektrode. Kako je hidrodinamika sistema također odgovorna za brzinu odvijanja reakcije, svi bi proračuni trebali zapravo polaziti od hidrodinamičkog tretmana sistema za određivanje debljine difuzijskog sloja, a ne od Nernstovog izraza (7).

Zato je pogodnije pisati izraz u obliku koji sadrži koeficijent prijenosa tvari  $k_L$ :

$$\frac{j}{nF} = k_L (c - c_{y=0}) \quad (8)$$

ako se radi na graničnim strujama, izraz za koeficijent prijenosa tvari je:

$$k_L = \frac{j_g}{nF c} \equiv \frac{D}{\delta} \quad (9)$$

odnosno koeficijent prijenosa tvari može se izračunati direktno iz mjerene granične struje:

$$k_L = \frac{j_g}{nF A c}. \quad (10)$$

Važno je istaknuti da uz potenciostatsko vođenje procesa, debljinu difuzijskog sloja uvjetuje hidrodinamika sistema.

Potenciostatska elektrokemijska metoda mjerenjem graničnih struja pogodna je za opis reaktora kada se proces odvija pod kontrolom prijenosa tvari. U tom slučaju mjeriti granične struje ovisno o protoku može se, uz poznati  $n$  i  $c$ , direktno izračunati koeficijent prijenosa tvari i posta-

viti bezdimenzijska relacija za ispitivani reaktor, koji ne mora nužno biti elektrokemijski.

U protočnom cijevnom reaktoru,<sup>21,22</sup> kada se proces vodi potenciostatski na graničnim strujama, odnosno kada je proces pod kontrolom prijenosa tvari i uz pretpostavku da su aksijalna difuzija i disperzija zanemarivi, koncentracija aktivne specije eksponencijalno opada s duljinom reaktora i opisana je relacijom:

$$c_{iz} = c_{0,ul} \exp\left(-\frac{A_s k_L h}{v}\right), \quad (11)$$

gdje je:

$c_{0,ul}$  – ulazna koncentracija elektrolita, mol m<sup>-3</sup>

$c_{iz}$  – izlazna koncentracija elektrolita, mol m<sup>-3</sup>

$h$  – duljina reaktora, odnosno visina reaktora, m

$v$  – brzina strujanja elektrolita, m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, m s<sup>-1</sup>

$A_s$  – elektroaktivna površina elektrode po jedinici obujma, m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>, m<sup>-1</sup>, i dana je relacijom:

$$A_s = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_k}, \quad (12)$$

gdje je:

$\varepsilon$  – poroznost koja se definira izrazom:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_e}{V_R}, \quad (13)$$

gdje je:

$V_e$  – obujam elektrode, m<sup>3</sup>, i jednak je umnošku obujma jedne kuglice i broja kuglica.

$V_R$  – obujam reaktora, m<sup>3</sup>, i jednak je umnošku površine presjeka reaktora i visine elektrode.

Uz dani obujamni protok elektrolita,  $Q_v$ , m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, granična struja u protočnom reaktoru opisana je relacijom:<sup>21</sup>

$$I_g = nF Q_v c_{0,ul} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{A_s k_L h}{v}\right) \right] \quad (14)$$

i koeficijent prijenosa tvari  $k_L$  prema tome dan je relacijom:

$$k_L = -\frac{v}{A_s h} \ln\left(1 - \frac{I_g}{nF Q_v c_{0,ul}}\right). \quad (15)$$

U elektrokemijskom reaktoru  $k_L$  se može računati i direktno iz relacije (10). Kod tro-dimenzijskih elektroda se osim površine presjeka reaktora  $A_R$  za računanje  $k_L$ <sup>9</sup> uzima u obzir i elektroaktivna površina elektrode po jedinici obujma  $A_s$  i dijаметar kuglice  $d_k$ , i izraz (10) za računanje  $k_L$  tada glasi:

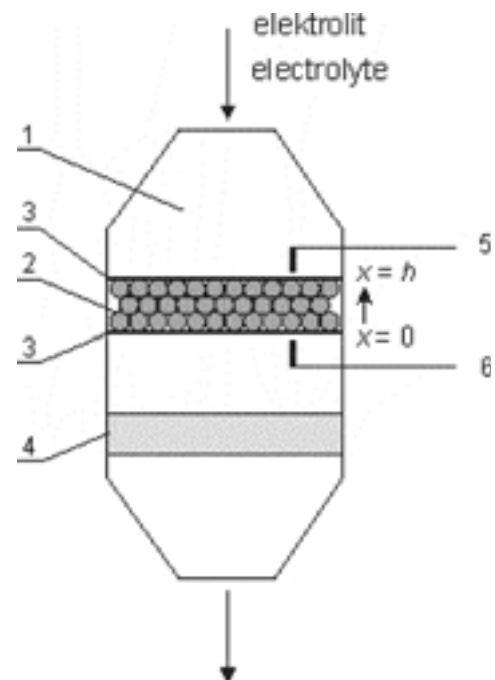
$$k_L = \frac{I_g}{nF A_R d_k c}. \quad (16)$$

Bez obzira prema kojoj relaciji se računa koeficijent prijenosa tvari  $k_L$ , relacija (15) ili (16), moraju biti udovoljene neke osnovne pretpostavke i usvojena određena pojednostavljena:

- radi se o cijevnom protočnom reaktoru s idealnim istiskivanjem,
- reaktor je izoterman,
- radi se pri stacionarnim uvjetima,
- proces je u cijelom reaktoru pod kontrolom prijenosa tvari,
- nema pada napona po duljini elektrode,
- nema migracije,
- koeficijent prijenosa tvari konstantan je po duljini reaktora.

## Eksperimentalni dio

Mjerenja su provedena u elektrokemijskom reaktoru izrađenom od teflona, cilindričnog oblika, unutrašnjeg promjera  $d_R = 28$  mm, slika 4. Radna elektroda je sačinjena od 1–5 slojeva pozlaćenih kuglica promjera  $d_k = 2,65$  mm, 3,42 mm i 4,35 mm, a kontakt je ostvaren zlatnom žicom. Kuglice su slagane tako da je jedinična struktura bila tetraedarska, sl.4. Protu-elektroda je bila Pt mrežica velike površine, a referentne elektrode su bile zlatne žice. Potencijal radne elektrode mjeren je na oba kraja elektrode.



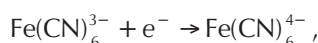
Slika 4 – Shematski prikaz reaktora. 1 – ulazni dio popunjen staklenim kuglicama, 2 – radna elektroda, 3 – plastične mrežice koje drže radnu elektrodu, 4 – Pt mrežica, protu-elektroda, 5 i 6 – referentne elektrode, zlatne žice.

Fig. 4 – A schematic view of the reactor. 1 – the entrance filled with glass beads, 2 – the working electrode, 3 – plastic net which holds the working electrode, 4 – Pt gauze, counter electrode, 5 and 6 – reference electrodes, gold wires.

U ulaznom dijelu ispred radne elektrode postavljen je sloj od 5 cm staklenih kuglica, promjera  $d = 2$  mm. Protok je bio od  $0,0002 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  do  $0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , ostvaren je slobodnim padom i reguliran je s tri rotametra.

Primijenjen je standardni električni krug za mjerenje katodnih graničnih struja, koji se sastojao od stabiliziranog ispravljača, ampermetra, otpornika i dva voltmetra visokog ulaznog otpora. Ispitivanja su provedena u ekvimolarnoj otopini kalijevog feri-fero cijanida pri različitim koncentracijama:  $c = 5,5; 10; 15; 30$  i  $50 \text{ mol m}^{-3}$ . u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$

Katodna reakcija je:



to jest redukcija kalijevog feri cijanida. Potrebno je naglasiti da je gustoća nastalog fero cijanida veća od gustoće mase elektrolita. Vrijednosti difuzijskog koeficijenta, kinematičke viskoznosti i gustoće elektrolita uzete su iz rada H. Sarac i autori.<sup>23</sup> Temperatura je bila  $22 \pm 1$  °C. Kroz rezervoar je prolazio dušik jedan sat prije početka mjerenja i tijekom mjerenja. Svaki put nakon sastavljanja reaktora uspostavljen je protok od  $0,04 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  u vremenu od 5 min. Elektroda je potom katodno polarizirana do  $-200$  mV prema zlatnoj žici, u pomaku od 20 mV. Nakon toga je uspostavljen maksimalni protok elektrolita koji se postupno smanjivao uz praćenje granične struje

Potencijal je tijekom svih mjerenja održavan na  $-200$  mV, u poziciji  $x = h$  i registriran u poziciji  $x = 0$ . Povećanjem broja slojeva i povećanjem protoka povisuje se potencijal u poziciji  $x = 0$ . Mjerenja su izvođena sve do potencijala  $-1000$  mV na kojem je cijela elektroda bila na platou graničnih struja.

## Rezultati

Na slici 5. je prikazana logaritamska ovisnost gustoće granične struje o brzini strujanja elektrolita kroz sloj za koncentraciju  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$  i promjer kuglice  $d_k = 2,65$  mm, za pet slojeva. Slično ponašanje gustoće granične struje ovisno o brzini strujanja kroz sloj i visini elektrode je za sve ispitivane koncentracije i sve tri veličine kuglica.

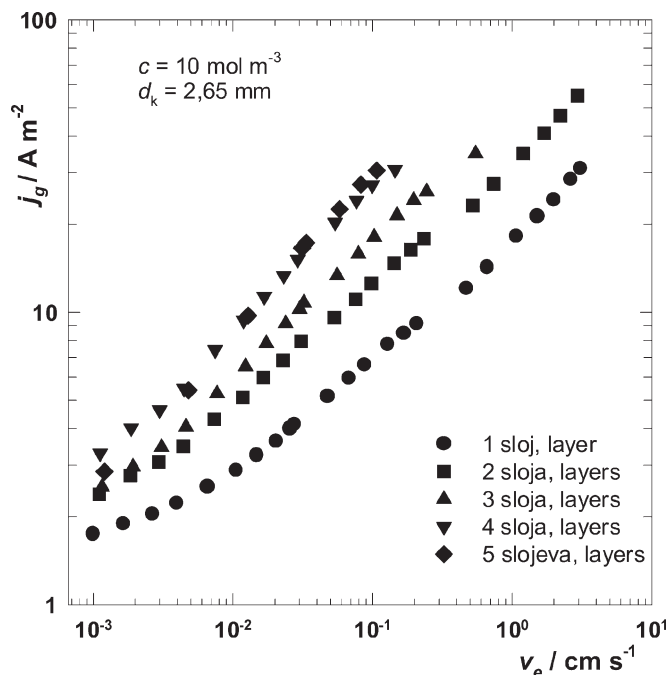
Na slici 5 vidi se da se struja povećava s podizanjem brzine strujanja elektrolita i povećanjem visine elektrode, odnosno broja slojeva elektrode.

Kod definiranja gustoće granične struje kod tro-dimenzijske elektrode izmjerena granična struja  $I_g$  dijeli se s površinom presjeka reaktora  $A_R$  ( $\text{m}^2$ ) i naziva se makrokinetička gustoća granične struje.<sup>21</sup>

$$j_g = \frac{I_g}{A_R} \quad (17)$$

Stvarna brzina strujanja elektrolita kroz porozni sloj  $v_e$  uzima u obzir poroznost sloja<sup>21</sup>  $\varepsilon$  i računa se prema relaciji:

$$v_e = \frac{v}{\varepsilon}. \quad (18)$$



Slika 5 – Ovisnost gustoće granične struje o brzini strujanja elektrolita kroz sloj za kuglice  $d_k = 2,65$  mm i  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$

Fig. 5 – The dependence of limiting current density on the flow rate through the layer for sphere particles with  $d_k = 2,65$  mm and  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$ .

Kod opisa reaktora važno je odrediti karakterističnu linearnu veličinu koja se upotrebljuje za računanje bezdimenzijskih značajki  $Sh$ ,  $Re$ , i  $Gr$ . U literaturi<sup>21,24,25</sup> za protočni reaktor s gusto pakiranom elektrodom, koji je punjen kuglicama, kao karakteristična veličina uzima se ekvivalentni promjer kuglica. A. Tentorio i autori<sup>26</sup> koji su ispitivali porozne materijale kao karakterističnu veličinu uzeli su dijametara pora. Cilj ovog istraživanja bio je postaviti relaciju za prisilnu konvekciju i odrediti područje djelovanja prirodne konvekcije te postaviti relaciju za prirodnu konvekciju kroz tro-dimenzijisku elektrodu. Također opisati miješano područje prirodne i prisilne konvekcije, kao i odrediti karakterističnu veličinu kojom će se definirati prirodna i prisilna konvekcija.

Detaljna istraživanja prirodne konvekcije<sup>27</sup> pokazala su da je ta karakteristična linearna veličina ekvivalentna visina poroznog sloja  $h_e$ .

Visina elektrode očituje visinu unutrašnjih slojeva, a izračunata je kao visina tetraedra, prema relaciji (19):

$$h = d_k + \left[ (n-1) d_k \frac{\sqrt{6}}{3} \right], \quad (19)$$

gdje je:

$n$  – broj slojeva.

Ekvivalentna visina elektrode je prema tome jednaka:

$$h_e = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} h. \quad (20)$$

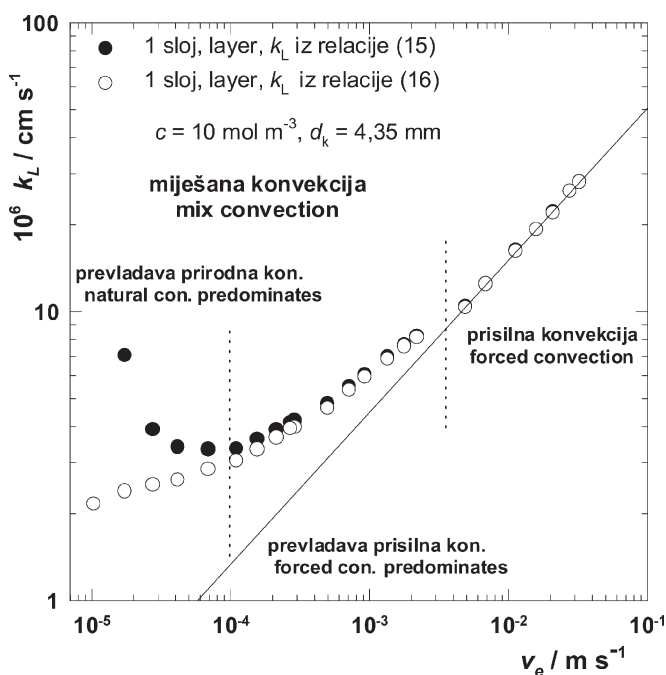
Bezdimenzijske značajke definirane su sljedećim relacijama:

$$\text{Sh} = \frac{k_L h_e}{D}, \quad (21)$$

$$\text{Re} = \frac{v_e h_e}{\nu}, \quad (22)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D}. \quad (23)$$

Kako je u teorijskom dijelu napisano, koeficijent prijenosa tvari može se računati prema relacijama (15) i (16). Na slici 6. dan je logaritamski prikaz vrijednosti za oba načina računanja  $k_L$ , u ovisnosti o brzini strujanja elektrolita za jedan sloj kuglica  $d_k = 4,35$  mm i koncentraciju,  $c = 10$  mol  $\text{m}^{-3}$ .



Slika 6 – Usporedba dva načina računanja vrijednosti za  $k_L$  u ovisnosti o brzini strujanja kroz sloj, za jedan sloj kuglica  $d_k = 4,35$  mm i pri koncentraciji  $c = 10$  mol  $\text{m}^{-3}$

Fig. 6 – A comparison of two calculation procedures for  $k_L$  in dependence on the flow rate through the layer, for one layer of sphere particles,  $d_k = 4,35$  mm at a concentration,  $c = 10$  mol  $\text{m}^{-3}$ .

Na slici 6 je vidljivo da se cijelo ispitivano područje može podijeliti u tri dijela:

– za:  $v_e > 4 \cdot 10^{-3}$  m  $\text{s}^{-1}$ , ( $\text{Re} > 10$ ), gdje su vrijednosti  $k_L$  identične bez obzira na način računanja, to je područje prisilne konvekcije.

– za:  $10^{-4} < v_e < 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 < \text{Re} < 10$ , u tom području se sa smanjenjem brzine strujanja povećava razlika između  $k_L$  s obzirom na način na koji je računat. To je područje miješanog utjecaja prirodne i prisilne konvekcije, uz prevladavanje utjecaja prisilne konvekcije.

– za:  $v_e < 10^{-4}$  m  $\text{s}^{-1}$ ,  $\text{Re} < 1$ , u tom području dolazi do izrazitog povećanja  $k_L$  računatog prema relaciji (15), a za najmanju brzinu strujanja nije ga bilo moguće izračunati.

To je također područje miješanog utjecaja prirodne i prisilne konvekcije, uz prevladavanje utjecaja prirodne konvekcije.

Pri radu s manjim brzinama strujanja,  $v_e < 2,5 \cdot 10^{-3}$  m  $\text{s}^{-1}$ , stvarna brzina strujanja elektrolita kroz elektrodu je veća od one koja odgovara protoku namještenom na rotametu jer se pribraja brzina strujanja elektrolita prirodnom konvekcijom. Sa smanjenjem brzine strujanja prisilnom konvekcijom povećava se utjecaj brzine strujanja prirodnom konvekcijom. Kako su brzine vektorske veličine, a paralelne su i istoga smjera, njihov učinak se zbraja i rezultat je tanji granični sloj, što ima kao posljedicu veće granične struje od onih koje odgovaraju prisilnoj konvekciji. U tom slučaju računanje koeficijenta prijenosa tvari prema relaciji (15)

$$k_L = -\frac{\nu}{A_s h} \ln \left( 1 - \frac{I_g}{n F Q_{v,c_{0,ul}}} \right) \text{ nije moguće:}$$

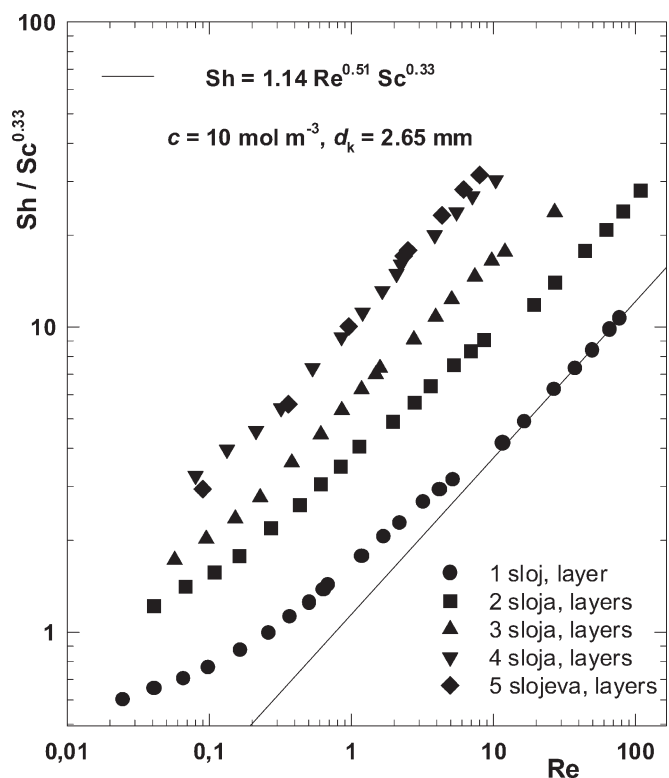
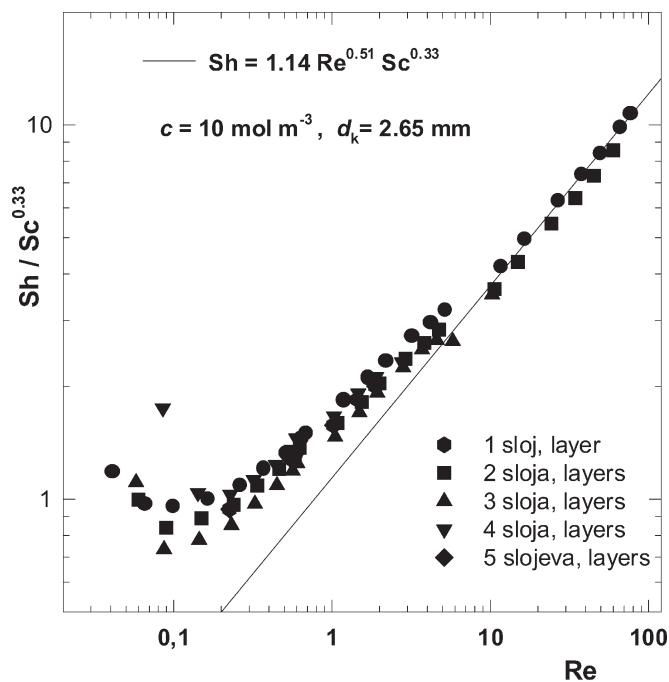
– u području brzina  $1,5 \cdot 10^{-5} < v_e < 10^{-4}$  povećanjem brzina strujanja elektrolita kroz sloj opada koeficijent prijenosa tvari  $k_L$ , što je suprotno promjenama graničnih struja, koje se povećavaju s porastom brzine strujanja elektrolita, slika 5.

– u području brzina  $1,5 \cdot 10^{-5} > v_e$  izraz unutar  $\ln$  postaje negativan broj i  $k_L$  nije uopće moguće izračunati

Na slici 6. vidi se da se samo u području većih brzina,  $4 \cdot 10^{-3} < v_e$  odnosno u području prisilne konvekcije, dobivaju se identične vrijednosti za  $k_L$ , bez obzira na način računanja. Kako ovaj rad obuhvaća i područje malih brzina strujanja elektrolita, manjih od  $10^{-4}$  gdje  $k_L$ , ako se računa iz relacije (15), ne pokazuje odgovarajuću ovisnost o brzini strujanja elektrolita, u ovom radu je za cijelo ispitivano područje koeficijent prijenosa tvari bilo moguće računati samo prema relaciji (16).

Da bi se objasnila opravdanost obrade rezultata s ekvivalentnom visinom elektrode i koeficijentom prijenosa tvari računatim prema relaciji (16), rezultati mjerenja dani na slici 5. prikazani su na dva načina: prema literaturi i kako je računato u ovom radu, slika 7(a) i (b).

Na slici 7(a) i (b) dan je logaritamski prikaz ukupnog prijenosa tvari na poroznu elektrodu sastavljenu od pet slojeva kuglica, promjera  $d_k = 2,65$  mm, i koncentracijom  $c = 10$  mol  $\text{m}^{-3}$ . Na slici 7(a) dani su rezultati računati tako da je karakteristična linearna veličina ekvivalentni dijаметar kuglica,  $d_e [d_e = \epsilon d_k / (1 - \epsilon)]$ , a  $k_L$  je računat prema relaciji (15). Na slici 7(b) prikazani su isti rezultati, ali je karakteristična linearna veličina za računanje  $\text{Sh}$  i  $\text{Re}$  značajki ekvivalentna visina sloja kuglica,  $h_e$  i  $k_L$  je računat prema relaciji (16). Može se vidjeti da je za  $\text{Re} > 10$ , odnosno za područje koje kod ove koncentracije odgovara prisilnoj konvekciji, relacija koja opisuje prisilnu konvekciju na slici 7(a) identična onoj koja odgovara prvom sloju na slici 7(b). Kada se za odgovornu linearnu veličinu uzme  $h_e$ , dolazi do paralelnog pomaka  $\text{Sh}/\text{Sc}^{0,33}$  s povećanjem broja slojeva, što se vidi na slici 7(b). Očigledno je da je u tom slučaju potrebno uvesti još jedan bezdimenzijski linearni član,  $h/d_k$ , koji će omogućiti opis reaktora bez obzira na broj slojeva elektrode. Iz logaritamskog prikaza  $\text{Sh} - h/d_k$  za  $\text{Re} = 20$ , za sve tri veličine kuglica i koncentraciju  $c = 10$  mol  $\text{m}^{-3}$ , nađeno je da je:

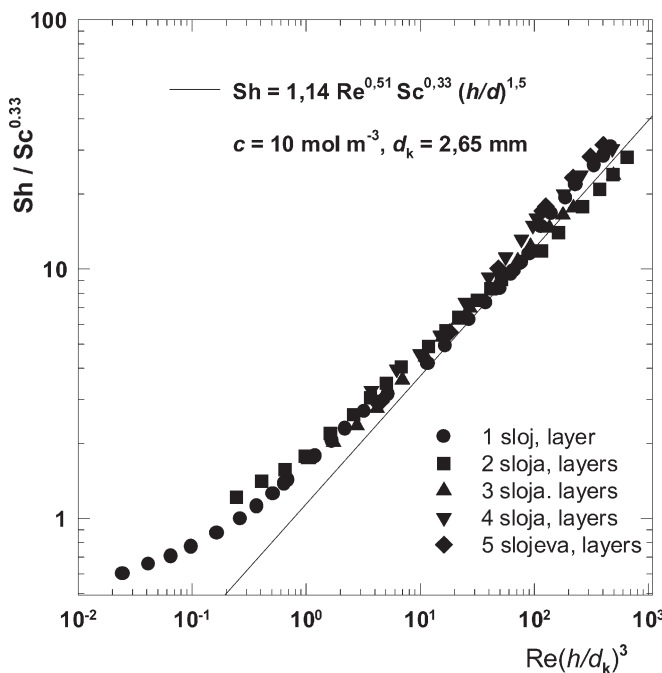


Slika 7 – Prikaz ukupnog prijenosa tvari na poroznu elektrodu sastavljenu od pet slojeva kuglica  $d_k = 2,65 \text{ mm}$  i  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$ , (a)  $d_e$  – karakteristična linearna veličina;  $k_L$  – relacija (15), (b)  $h_e$  karakteristična linearna veličina;  $k_L$  – relacija (16).

Fig. 7 – Mass transfer on a porous electrode composed of five layers of sphere particles  $d_k = 2,65 \text{ mm}$  and  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$ , (a)  $d_e$  – characteristic linear value;  $k_L$  – relation (15), (b)  $h_e$  – characteristic linear value;  $k_L$  – relation (16).

$$Sh = k (h/d_k)^{1,5}. \tag{24}$$

Vrijednost  $Re$ - značajke modificirana je s dodatnim bezdimenzijskim članom i na slici 8. prikazani su rezultati sa slike 7(b), sada s modificiranom  $Re$ -značajkom,  $Re(h/d_k)^3$ .



Slika 8 – Prikaz ukupnog prijenosa tvari kroz gusto pakiranu tro-dimenzijsku elektrodu

Fig. 8 – Plot of cumulative mass transfer through packed bed 3D electrode

Na slici 8 se vidi da se svi rezultati okupljaju oko regresijskog pravca koji opisuje prisilnu konvekciju kroz ispitivanu poroznu elektrodu. Relacija koja vrijedi za prisilnu konvekciju bez obzira na promjer kuglica i ispitivanu koncentraciju prikazana je izrazom:

$$Sh = 1,14 Re^{0,51} Sc^{0,33} (h/d_k)^{1,5}. \tag{25}$$

Ova relacija se dobro slaže s relacijom koju su citirali i primijenili N. Bennion i autori,<sup>6</sup> a predložili su je Bird i autori<sup>6</sup> i glasi:

$$Sh = 0,91 Re^{0,49} \Psi^2 Sc^{0,33}, \tag{26}$$

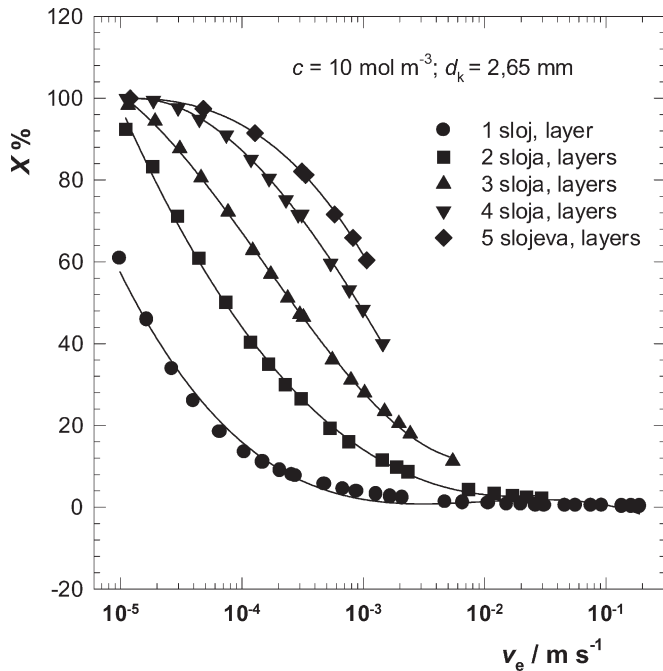
gdje je:

$\Psi$  – faktor oblika

Sličnu relaciju, ali bez dodatne linearne bezdimenzijske značajke, postavili su i A.Tentorio i autori:<sup>26</sup>

$$Sh = 0,94 Re^{0,49} Sc^{0,33}. \tag{27}$$

Na slici 8 se također vidi da je za  $Re < 10$  prijenos tvari veći od onog koji bi odgovarao samo prisilnoj konvekciji, To je područje miješanog djelovanja prirodne i prisilne konvekcije, gdje prirodna konvekcija dodatno pridonosi ukupnom prijenosu tvari. Odstupanja od pravca koji opisuje prisilnu konvekciju najizraženije je za prva dva sloja, dok viši slojevi ne odstupaju bitno. To se može objasniti velikom konverzijom na prva dva sloja, slika 9, jer je dan prikaz za relativno malu koncentraciju elektrolita,  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$  i na najmanjim kuglicama,  $d_k = 2,65 \text{ mm}$ , gdje je površina elektrode najveća.



Slika 9 – Prikaz konverzije prema log. brzine strujanja kroz sloj za  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$  i  $d_k = 2,65 \text{ mm}$ .

Fig. 9 – A plot of the conversion dependence on log  $v_e$  value, for  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$  i  $d_k = 2,65 \text{ mm}$ .

Na slici 9 dan je prikaz konverzije prema logaritmu brzine strujanja kroz sloj za koncentraciju  $c = 10 \text{ mol m}^{-3}$  i kuglice  $d_k = 2,65 \text{ mm}$ . Na slici se vidi je da pri najmanjim brzinama konverzija na trećem, četvrtom i petom sloju 100%-tna, što znači četvrti i peti slojevi pri tim brzinama strujanja elektrolita ne rade, jer je sav reaktant istrošen. Na slici 5, gdje je dan logaritamski prikaz gustoće granične struje  $j_g$  prema brzini strujanja kroz sloj  $v_e$  također se vidi da se  $j_g$  na toj brzini vrlo malo mijenja s većim brojem slojeva i da su vrijednosti  $j_g$  za peti sloj bliske  $j_g$  za treći sloj.

Konverzija je računata prema relaciji:

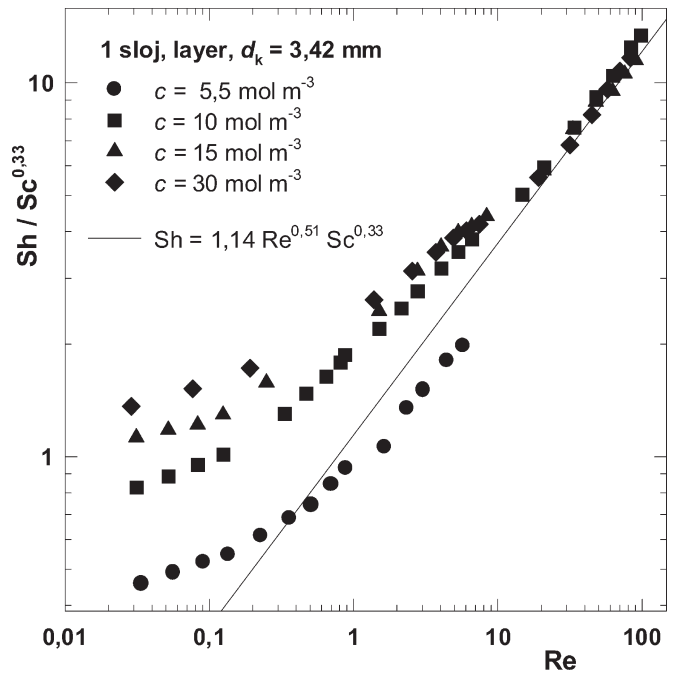
$$X = (1 - \exp(-k_L A_s \tau))100, \quad (28)$$

gdje je srednje vrijeme zadržavanja,  $\tau$ , s, računato kao:  $\tau = V_R / Q_v$ .

Utjecaj prirodne konvekcije, koji se povećava s porastom koncentracije vidi se i na slici 10 gdje je dan logaritamski prikaz  $Sh / Sc^{0.33} - Re$  za jedan sloj kuglica  $d_k = 3,42 \text{ mm}$  i četiri koncentracije elektrolita. Na slici se vidi da za  $Re > 10$  nema razlike  $Sh / Sc^{0.33}$  ovisno o koncentraciji, što ukazuje na to da je to područje pod kontrolom isključivo prisilne konvekcije. Međutim za  $Re < 10$  prijenos tvari se povećava s porastom koncentracije za istu  $Re$  – značajku i razlika se povećava sa smanjenjem  $Re$  značajke.

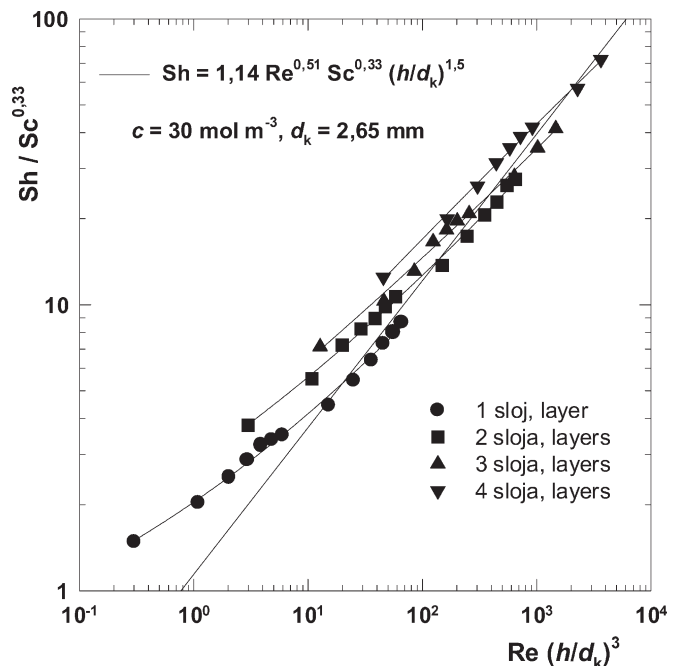
Povećavanjem koncentracije proširuje se područje miješane konvekcije s većim brojem slojeva elektrode, prema većim vrijednostima  $Re$  – značajke, što se vidi na slikama 8 i 11.

Na slici 11. dana je logaritamska ovisnost  $Sh / Sc^{0.33} - Re (h/d_k)^3$  za četiri sloja kuglica  $d_k = 2,65 \text{ mm}$  i za koncentraciju  $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ . Na slici se vidi da se miješana kon-



Slika 10 – Prikaz ovisnosti  $Sh/Sc^{0.33}$  o  $Re$ -broja, za jedan sloj kuglica  $d_k = 3,42 \text{ mm}$ , ovisno o ispitivanoj koncentraciji.

Fig. 10 – A plot of  $Sh/Sc^{0.33}$  dependence on  $Re$  value, for one layer of sphere particles  $d_k = 3,42 \text{ mm}$ , with respect to the investigated concentration.

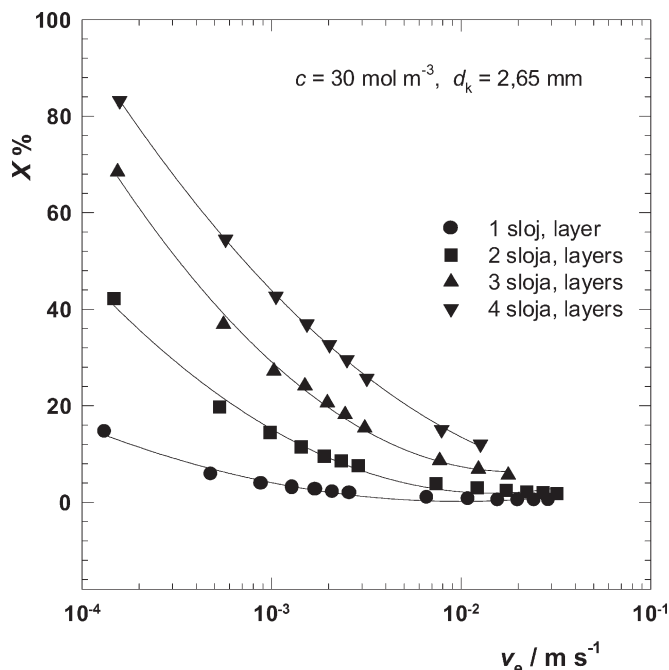


Slika 11 – Prikaz ukupnog prijenosa tvari na četiri sloja  $d_k = 2,65 \text{ mm}$  i koncentraciju  $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ .

Fig. 11 – Cumulative mass transfer through four layers  $d_k = 2,65 \text{ mm}$  and  $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$ .

vekcija proteže kroz cijelo ispitivano područje brzina strujanja, odnosno do  $Re \sim 100$ .

Šire područje miješane konvekcije kao i njen utjecaj sve do četvrtog sloja mogu se također objasniti preko konverzije, slika 12. Na slici 12 dan je prikaz konverzije prema logaritmu brzine strujanja kroz sloj, za koncentraciju  $c = 30$



Slika 12 – Prikaz konverzije prema log. brzine strujanja kroz sloj za  $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$  i  $d_k = 2,65 \text{ mm}$ .

Fig. 12 – A plot of the conversion dependence on log  $v_e$  value, for  $c = 30 \text{ mol m}^{-3}$  i  $d_k = 2,65 \text{ mm}$ .

$\text{mol m}^{-3}$  i kuglice  $d_k = 2,65 \text{ mm}$  i vidi se da se na najmanjim brzinama strujanja konverzija povećava s većim brojem slojeva i na četvrtom sloju je 83 %.

Kod malih koncentracija elektrolita elektrolit se iscrpi na nižim slojevima elektrode, pa se utjecaj prirodne konvekcije ne registrira na višim slojevima, dok je kod većih koncentracija iscrpljivanje elektrolita, tj. konverzija je puno manja i utjecaj prirodne konvekcije registrira se kroz sva četiri sloja. To se dobro vidi iz prikaza konverzije danim na slikama 9 i 12.

## Zaključci

Na temelju ispitivanja prijenosa tvari u vertikalno postavljenom reaktoru s tro-dimenzijskom gusto pakiranom elektrodom, koja je složena od kuglica veličine od 2,65 mm do 4,35 mm postavljena je relacija za prisilnu konvekciju koja se dobro slaže s podacima iz literature za isti tip reaktora u kojem je tok struje i protok elektrolita paralelan (flow – through). Također je utvrđeno da postoji zamjetan utjecaj prirodne konvekcije. Reaktor je postavljen tako da je smjer prirodne i prisilne konvekcije isti, što je rezultiralo povećanim prijenosom tvari. Područje miješanog utjecaja ovisi o koncentraciji elektrolita, odnosno intenzitetu prirodne konvekcije i o broju slojeva elektrode.

Obrada rezultata je pokazala da se u području brzina gdje je uočen dodatni doprinos prijenosu tvari prirodnom konvekcijom, ne može primijeniti logaritamski izraz za računanje  $k_L$  (relacija 15). Koeficijent prijenosa tvari u ovom radu računat je iz linearnog izraza direktno iz mjerenih vrijednosti graničnih struja, ali je osim površine elektrode (koja je kod tro-dimenzijske elektrode definirana kao površina presjeka reaktora) u račun uzeta i elektroaktivna

površina elektrode po jedinici volumena  $A_s$ , i dijаметar kuglica  $d_k$  (relacija 16). Za područje brzina strujanja gdje je prisutna samo prisilna konvekcija, vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari ne ovise više o načinu računanja.

Za koncentraciju  $c \leq 10 \text{ mol m}^{-3}$  područje miješanog utjecaja prirodne i prisilne konvekcije na ukupan prijenos tvari je do  $Re < 10$ , i povisuje se samo do drugog sloja. To je posljedica visoke konverzije pri malim brzinama strujanja elektrolita. Na drugom sloju postiže se 100%-tna konverzija i tek pri većim brzinama strujanja elektrolita, reakcija se odvija i na višim slojevima, slika 9. Za koncentraciju  $c \leq 30 \text{ mol m}^{-3}$ , područje miješanog utjecaja je u cijelom ispitivanom području  $Re$  – značajke jer je konverzija puno manja, slike 11 i 12.

## Lista simbola List of symbols

- $A$  – površina elektrode,  $\text{m}^2$   
– electrode surface area,  $\text{m}^2$
- $A_R$  – površina presjeka reaktora,  $\text{m}^2$   
– cross-section of reactor,  $\text{m}^2$
- $A_s$  – elektroaktivna površina elektrode po jedinici obujma,  $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}, \text{m}^{-1}$   
– electroactive area per unit volume,  $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}, \text{m}^{-1}$
- $c$  – koncentracija elektrolita,  $\text{mol m}^{-3}$   
– bulk species concentration,  $\text{mol m}^{-3}$
- $D$  – difuzijski koeficijent,  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$   
– diffusion coefficient,  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $d_e$  – ekvivalentni promjer kuglice,  $\text{m}$   
– equivalent sphere diameter,  $\text{m}$
- $d_k$  – promjer kuglice,  $\text{m}$   
– sphere diameter,  $\text{m}$
- $d_R$  – promjer reaktora,  $\text{m}$   
– reactor diameter,  $\text{m}$
- $F$  – Faradayeva konstanta,  $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$   
– Faraday constant,  $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$
- $E$  – potencijal elektrode,  $\text{V}$   
– electrode potential,  $\text{V}$
- $h$  – visina elektrode,  $\text{m}$   
– electrode height,  $\text{m}$
- $h_e$  – ekvivalentna visina elektrode,  $\text{m}$   
– equivalent electrode height,  $\text{m}$
- $I$  – struja,  $\text{A}$   
– current,  $\text{A}$
- $I_g$  – granična struja,  $\text{A}$   
– limiting current,  $\text{A}$
- $j$  – gustoća struje,  $\text{A m}^{-2}$   
– current density,  $\text{A m}^{-2}$
- $j_g$  – granična gustoća struje,  $\text{A m}^{-2}$   
– limiting current density,  $\text{A m}^{-2}$
- $k_L$  – koeficijent prijenosa tvari,  $\text{m s}^{-1}$   
– mass transfer coefficient,  $\text{m s}^{-1}$
- $M$  – molarna masa,  $\text{g mol}^{-1}$   
– molar mass,  $\text{g mol}^{-1}$
- $m$  – elektrokemijski dobivena masa,  $\text{g}$   
– electrochemically converted mass,  $\text{g}$

- $N_i$  – brzina prijenosa (fluks) tvari "i",  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$   
– molar flux for species "i",  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $n$  – broj izmijenjenih elektrona  
– electrons exchanged in electrode reaction
- $n$  – broj slojeva elektrode, relacija (19)  
– number of electrode layers, relation (19)
- $r$  – brzina kemijske reakcije,  $\text{g s}^{-1}$   
– chemical reaction rate,  $\text{g s}^{-1}$
- $Q_v$  – obujmni protok,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$   
– volumetric flow rate,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
- $t$  – vrijeme, s  
– time, s
- $V_e$  – obujam elektrode,  $\text{m}^3$   
– electrode volume,  $\text{m}^3$
- $V_R$  – obujam reaktora,  $\text{m}^3$   
– reactor volume,  $\text{m}^3$
- $v$  – brzina strujanja,  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $\text{m s}^{-1}$   
– fluid velocity,  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $\text{m s}^{-1}$
- $v_e$  – brzina strujanja kroz sloj,  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $\text{m s}^{-1}$   
– fluid velocity throughout the layer,  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $\text{m s}^{-1}$
- $X$  – konverzija  
– conversion

### Bezdimenzijske značajke

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

### Grčka slova

- $\delta$  – debljina difuzijskog sloja, m  
– diffusion layer thickness, m
- $\varepsilon$  – poroznost  
– porosity
- $\Phi_m$  – potencijal na površini elektrode, V  
– potential at electrode surface, V
- $\Phi_{ot}$  – potencijal u masi elektrolita, V  
– potential at the bulk of electrolyte, V
- $\eta$  – prenapon, V  
– overpotential, V
- $\rho$  – gustoća elektrolita,  $\text{kg m}^{-3}$   
– fluid density,  $\text{kg m}^{-3}$
- $\rho_{ST}$  – prostor-vrijeme iskorištenje,  $\text{g cm}^{-3} \text{h}^{-1}$   
– space-time yield,  $\text{g cm}^{-3} \text{h}^{-1}$

### Literatura References

1. R. S. Wegner, D. N. Bennion, *J. Appl. Electrochem.* **6** (1976) 385.
2. T. L. Hatfield, T. L. Kleven, D. T. Pierce, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 567.
3. R. Suzuki, W. H. Li, M. Schwartz, K. Nobe, *Plating & Surface Finishing* **82** (1995) 58.
4. M. M. Saleh, J. W. Weidner, B. G. Ateya, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 4113.
5. M. M. Saleh, J. W. Weidner, B. G. Ateya, *ibid.* **142** (1995) 4122.
6. D. N. Bennion, J. Newman, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 113.
7. A. T. Kuhn, R. W. Houghton, *J. Appl. Electrochem.* **4** (1974) 69.
8. M. Matlosz, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1850.
9. E. J. Podlaha, J. M. Fenton, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 299.
10. J. O'M. Bockris, J. Kim, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 623.
11. M. R. V. Lanza, R. Bertazzoli, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 61.
12. J. Qi, R. F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 873.
13. V. Anantharaman, P. N. Pintauro, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2742.
14. G. Yusem, P. N. Pintauro, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 1157.
15. A. S. Arico, E. Modica, E. Passalacqua, V. Antonucci, P. L. Antonucci, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 1275.
16. L. L. Scott, J. Winnick, P. A. Kohl, L. A. Bottomley, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 4062.
17. C. Vallieres, M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2933.
18. C. S. Hofseth, T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 199.
19. A. Huissoud, P. Tissot, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 17.
20. A. F. Oduoza, A. A. Wragg, M. A. Patrick, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 697.
21. E. Heitz, G. Kreysa, *Principles of Electrochemical Engineering*, VHC, New York, 1986.
22. D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, New York, 1990.
23. H. Sarac, M. A. Patrick, A.A. Wragg, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 51.
24. D. J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier Scientific Company, Amsterdam, 1979.
25. F. Coeuret, *Electrochem. Acta* **21** (1976) 203.
26. A. Tentorio, U. Casolo-Ginelli, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 195.
27. A. Markovinović, *Kem. ind.*, prihvaćeno za tisak

## SUMMARY

**Electrochemical reactor with three-dimensional electrode: part I  
Forced convection**

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,  $c = 5,5; 10; 15; 30$  and  $50 \text{ mol m}^{-3}$ . The electrode was composed of metallic sphere particles,  $d_k = 2,65; 3,42$  and  $4,35 \text{ mm}$ , arranged in 1–5 layers. Under potentiostatic experimental conditions, mass transfer was regulated by the limiting current; 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, with the electrolyte flow velocity ranging from  $10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  to  $3 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ,  $0,02 < \text{Re} < 200$ .

The experimental data have been successfully correlated by the equation for mass transfer:

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

which is in good agreement with the literature data for the same type of reactor with parallel current and electrolyte flow.

It has also been determined that a significant influence of natural convection exists. The reactor was set up in such a way that the direction of natural and forced convection is the same, which resulted in increased mass transfer. The region of mixed influence depends on electrolyte concentration, that is, on the intensity of natural convection and the number of layers of the electrode.

Analysis of results showed that in the region where natural convection exerts additional influence on the rate, the logarithmic relation for the calculation of  $k_L$  (relation 15, Figure 6) cannot be employed. In this paper, the mass transfer coefficient was calculated from a linear relation, directly from the measured current values. Besides the surface area of the electrode (which in the case of a three dimensional electrode is defined as the area of the reactor cross section), the calculation takes into account the specific area of the electrode,  $A_s$ , and the sphere diameter,  $d_k$ , (relation 16). For the region in which only forced convection acts, the value of the mass transfer coefficient no longer depends on the calculation procedure.

At a concentration of  $c \leq 10 \text{ mol m}^{-3}$ , the region of mixed influence of natural and forced convection on total mass transfer extends to  $\text{Re} < 10$ , regardless of the number of layers (Figure 8), however, at higher concentrations, for example at  $c \geq 30 \text{ mol m}^{-3}$ , the region of mixed influence extends to the entire investigated region of  $\text{Re}$ , Figure 10.

*Department of electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, P.O.B. 144, 10000 Zagreb, Croatia*

*\*Inker Ceramic and Porcelain Industry, Industrijska 1, 10290 Zaprešić, Croatia*

*Received January 30, 2002  
Accepted June 14, 2002*

