

## Elektrolytische Messung von Stoffaustauschkoeffizienten

Von P. Graßmann\*

### Summary

Under certain circumstances the current through an electrolytic cell is dependent on mass transfer to the cathode only. Utilizing this fact a method for measuring local and instantaneous mass transfer coefficients had been developed at the Institute of Chemical Engineering and Refrigeration. This method was applied to measure the local distribution of mass transfer and turbulence on cylinders and spheres by forced and free convection, the mass transfer near a growing bubble as a function of time and distance and other problems of interest for chemical engineering.

### Prinzip der Methode

Gelingt es, die Messung eines Vorgangs auf elektrische Messungen zurückzuführen, so ergeben sich die beiden großen Vorteile, daß sich die erhaltenen Signale fast beliebig verstärken und sich auch sehr schnelle Vorgänge verfolgen lassen. Schwierigkeiten macht es aber oft, eine geeignete Anordnung zu finden, in der diese Umsetzung gelingt.

Für den sonst nur schwer und ungenau zu messenden Stoffaustausch ist dies durch die Entwicklung der elektrolytischen Methode gelungen. Sie beruht auf folgender Tatsache<sup>1</sup>: Zwischen einer Kathode und einer Anode befindet sich ein Elektrolyt, der aus einem in hoher Konzentration vorliegenden Leitelektrolyten – z. B. 2 n NaOH – und einem in niedriger Konzentration vorhandenen Meßelektrolyten – z. B. je 0,025-molar Kaliumferri- und Kaliumferrocyanid besteht. Bei Erhöhung der Spannung zwischen den Elektroden ergibt sich dann die in Abb. 1 wiedergegebene Strom-Spannungs-Kurve.

\* Prof. Dr. Dr. E. h. P. Graßmann, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich

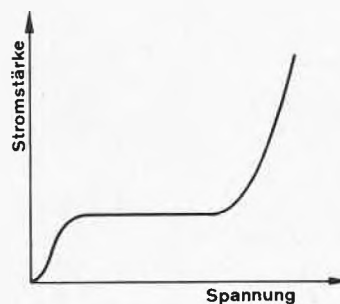


Abb. 1. Strom-Spannungs-Kennlinie eines zusammengesetzten Elektrolyten

Bei niedriger Spannung werden nämlich nur die Ionen des Meßelektrolyten entladen, da die Spannung für die Entladung des Leitelektrolyten noch nicht ausreicht. Würde man die Spannung weiter erhöhen, so würde auch mehr und mehr der Leitelektrolyt entladen, und die Stromstärke würde ein weiteres Plateau erreichen, das aber wegen der hohen Konzentration des Leitelektrolyten weit oberhalb des in der Abbildung dargestellten Bereichs liegen würde. Die Strom-Spannungs-Kennlinie verläuft also ähnlich wie bei dem bekannten Verfahren der Polarographie.

Die dem unteren Plateau entsprechende Stromdichte an der Kathode stellt unter gewissen Voraussetzungen ein Maß für den Stoffaustausch dar. Die das Plateau kennzeichnende konstante Stromstärke kommt nämlich dadurch zustande, daß alle an die Kathode gelangenden Kationen des Meßelektrolyten dort ent- bzw. umgeladen werden. Der Strom ist dann durch die Zahl der Kationen begrenzt, die durch Konvektion und Diffusion in die Nähe der Kathode gelangen. Das elektrische Feld ist

nämlich im gesamten Inneren der Flüssigkeit durch den in großem Überschuß vorhandenen Leitelektrolyten kurz geschlossen. Lediglich in unmittelbarer Nähe der Elektroden haben sich elektrische Doppelschichten molekularer Größenordnung aufgebaut. Mit einer Dicke von  $10^{-9}$  m sind sie mehr als  $10^4$  mal dünner als die für den Stoffaustausch maßgebenden laminaren Unterschichten.

Mizushina<sup>2</sup> hat zusammenfassend über die Methode berichtet.

**Untersuchungen im Institut für Verfahrens- und Kältetechnik**

Angeregt durch einen Vortrag von N. Ibl wurde 1958 die Methode durch Trüb<sup>1,3</sup> entwickelt und auf den Stoffübergang an einen querangeströmten Zylinder angewandt. Abweichend von früheren Messungen<sup>4,5,6</sup>, bei denen nur räumliche und zeitliche Mittelwerte gemessen wurden, konnten dabei erstmals zwei Möglichkeiten der Methode ausgeschöpft werden:

1. Mit Elektroden von nur wenig mm<sup>2</sup> wurde der lokale Stoffaustauschkoeffizient gemessen.
2. Wegen des hohen zeitlichen Auflösungsvermögens der Methode wurden auch schnell ablaufende Vorgänge, z.B. die Turbulenzstruktur der Strömung, verfolgt.

Von Trüb<sup>3</sup> wurde der örtliche Stoffaustausch an einem querangeströmten Zylinder als Funktion der Entfernung vom vorderen Staupunkt gemessen. Schütz<sup>7</sup> untersuchte nach derselben Methode die freie Konvektion am waagrechten Zylinder, an der Kugel und die Anlaufströmung in einem Rohr. Der Verlauf des örtlichen Stoffaustauschkoeffizienten in Abhängigkeit der Entfernung

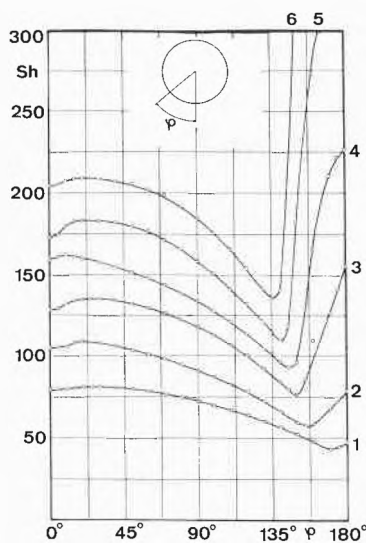


Abb.2. Sherwood-Zahl  $Sh = \beta d/D$  ( $\beta$  = Stoffübergangskoeffizient [m/s];  $d$  = Kugeldurchmesser [m];  $D$  = Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]) bei freier Konvektion an der Kugel mit dem Produkt  $(Gr \cdot Sc)$  als Parameter (nach <sup>7</sup>, Abb.13) Kurve 1 ( $Gr \cdot Sc$ ) =  $3,17 \cdot 10^8$ ; Kurve 6 ( $Gr \cdot Sc$ ) =  $1,51 \cdot 10^{10}$

vom unteren Staupunkt ist in Abb.2 wiedergegeben. Abb.3 zeigt die großen Unterschiede der Turbulenzstruktur an den verschiedenen Stellen der Kugel.

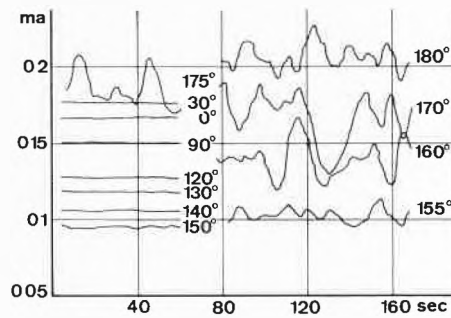


Abb.3. Turbulenzstruktur bei freier Konvektion an der Kugel, entsprechend Kurve 3 von Abb.2 mit  $(Gr \cdot Sc) = 1,82 \cdot 10^9$  (nach <sup>7</sup>, Abb.9)

Für die Theorie des Siedens ist es wichtig, den Wärmeaustausch zwischen Wand und Flüssigkeit in nächster Nähe einer entstehenden und wachsenden Dampfblase zu kennen. Nun läßt sich bekanntlich vom Stoffaustausch auch auf den Wärmeaustausch schließen. Bei der von Weder<sup>8</sup> und später auch von Bode<sup>9</sup> benützten Anordnung war deshalb die Kathode aus einzelnen, voneinander isolierten Ringen als ebene horizontale Heizplatte ausgebildet, in deren Zentrum der Elektrolyt an einer einzelnen künstlichen Keimstelle zum Sieden gebracht wurde. Die entstehende Dampfblase wurde mit einer Frequenz von 100 Hz fotografiert und gleichzeitig der Strom in den verschiedenen Ringen R1 bis R6 (R1 ist der innere Ring) gemessen (Abb.4). So konnte jedem Entwicklungsstadium der Blase eine Verteilung von Stoffaustauschkoeffizienten zugeordnet werden.

Weder<sup>8</sup> untersuchte auch den Fall, daß sich eine durch Konzentrationsdifferenzen bedingte freie Konvektion mit einer durch Temperaturdifferenzen bedingten überlagert. Wider Erwarten zeigte es sich, daß auch im Fall, daß beide Konvektionsströme einander *entgegengesetzt*

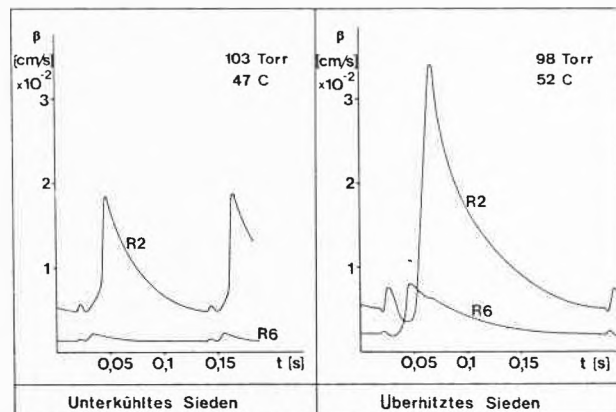


Abb.4. Stoffaustauschkoeffizient in der Nähe einer wachsenden Dampfblase als Funktion der Zeit (nach <sup>9</sup>, Abb.4.11)

gerichtet sind, eine Verstärkung des Stoffaustausches eintritt. Es ist dies wohl durch die sehr verschiedene Dicke der für beide Vorgänge maßgebenden Grenzschichten bedingt.

Zur Zeit stehen Messungen über den Stoffaustausch zwischen Rieselfilm und Wand kurz vor dem Abschluß.

Die vielfach bewährte Methode ist sicher geeignet, um z. B. örtliche Stoffaustauschzahlen zwischen Katalysatorkörnern oder Füllkörpern und einer umgebenden Flüssigkeit zu messen. Die Übertragung auf Gase erfordert die Extrapolation von Schmidt-Zahlen in der Größenordnung von  $10^3$  – wie sie für die verwendeten Elektrolyte typisch sind – auf Werte in der Nähe von 1. Das gleiche gilt auch für die Übertragung auf Vorgänge des Wärmeaustausches. Hierbei muß bekanntlich die Schmidt-Zahl durch die Prandtl-Zahl ersetzt werden. Diese liegt aber z. B. für Wasser je nach der Temperatur zwischen rund 13 und 2.

#### Literatur

- 1 P. Graßmann, N. Ibl und J. Trüb, *CIT* 33 (1961) 529–33.
- 2 T. Mizushima, The Electrochemical Method in Transport Phenomena in Advances, in *Heat Transfer* 7 (1971) 87–161, Academic Press, New York 1971.
- 3 J. Trüb, *Eine elektrochemische Methode zur Messung des Stoffübergangs*, Diss. ETH Nr. 3119, Zürich 1960.
- 4 C. S. Lin, E. B. Denton, H. S. Gaskill und G. L. Putnam, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2136–43.
- 5 C. R. Wilke, C. W. Tobias und M. Eisenberg, *Chem. Eng. Progr.* 49 (1953) 663–74.
- 6 R. Dobry und R. K. Finn, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 1540–3.
- 7 G. Schütz, *Die Messung lokaler Stoffübergangszahlen mit einer elektrochemischen Methode*, Diss. ETH Nr. 3646, Zürich 1965, und *Int. J. Heat and Mass Transfer* 7 (1964) 1077–82 und 6 (1963) 873–9.
- 8 E. Weder, *Messung des Stoffübergangs von einer Flüssigkeit an eine feste Oberfläche mittels einer elektrochemischen Methode*, Diss. ETH Nr. 4075, Zürich 1967, und *Wärme u. Stoffübertragung* 1 (1968) 10–14.
- 9 H. Bode, *Wärme- und Stoffübergang in der Umgebung wachsender Dampfblasen*, Diss. ETH Nr. 4752, Zürich 1971, und *Wärme- u. Stoffübertragung* 5 (1972) 134–40.