

И. А. БАГОЦКАЯ

**ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТИ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ
РАЗМЕШИВАНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 VI 1952)

Скорость электрохимических процессов часто лимитируется скоростью доставки растворенных веществ к поверхности электрода. Поэтому на практике прибегают обычно к искусственному размешиванию электролита. При этом обычная диффузия растворенных веществ заменяется процессом конвективной диффузии в движущейся жидкости.

В. Г. Левичем ⁽¹⁾ был теоретически изучен процесс конвективной диффузии в жидкости при различных режимах ее движения. Автор показал, что при ламинарном режиме размешивания предельный ток диффузии на вращающийся дисковый электрод должен быть пропорционален корню квадратному из числа оборотов последнего и коэффициенту диффузии реагирующей на электроде частицы в степени $2/3$. Теоретические выводы В. Г. Левича были подтверждены на опыте Б. Н. Кабановым ⁽²⁾ на примере диффузии на вращающийся дисковый электрод как нейтральной частицы — молекулы растворенного кислорода, так и заряженной частицы — иона водорода.

На практике, однако, редко соблюдается ламинарный режим размешивания. При быстром прогоне жидкости, в особенности с помощью мешалок, в жидкости возникает турбулентный режим движения. Поэтому представляло интерес выяснение закономерностей конвективной диффузии при турбулентном режиме размешивания жидкости. С этой целью и была предпринята настоящая работа.

До настоящего времени не было общепринятой теории диффузии при турбулентном режиме размешивания жидкости. Известно, что при турбулентном движении жидкости на поверхности твердого тела имеется тонкий слой, так называемый вязкий подслой, в котором появляются силы вязкости трения. Оставалось невыясненным, сохраняются ли в нем турбулентные пульсации или они полностью затухают. Согласно Л. Д. Ландау ⁽³⁾ и В. Г. Левичу ⁽⁴⁾, перенос вещества в вязком подслое осуществляется турбулентной диффузией. Молекулярная диффузия играет роль только в малой части вязкого подслоя, непосредственно прилегающей к поверхности твердого тела. Л. Прандтль ⁽⁵⁾, Т. Карман ⁽⁶⁾, Д. Л. Франк-Каменецкий ⁽⁷⁾ и др. считали, что в вязком подслое отсутствуют остатки турбулентной пульсации, и диффузия в нем осуществляется чисто молекулярным механизмом.

Обе теории приводят к различной зависимости диффузионного тока I_d от коэффициента диффузии, точнее, от числа Прандтля P_r , где P_r представляет отношение V/D (V — кинематическая вязкость и D — коэффициент диффузии).

В. Г. Левич получил следующее выражение для предельного тока диффузии на вращающийся дисковый электрод:

$$I_d = \frac{C_0 K_f \pi r^3 \omega}{\alpha P_r^{3/4}}, \quad (1)$$

где C_0 — концентрация в растворе частиц, реагирующих на электроде; ω — угловая скорость электрода; r — радиус электрода; K_f — коэффициент гидродинамического сопротивления, слабо зависящий от скорости; α — неизвестная константа.

Согласно Л. Прандтлю и Т. Карману

$$I_d \cong \frac{C_0 K_f \pi r^3 \omega}{5Pr}. \quad (2)$$

В наших опытах измерялся предельный ток диффузии растворенного кислорода и ионов водорода на вращающийся амальгмированный медный дисковый электрод k (см. рис. 1) диаметром 6 см. Число оборотов мотора менялось изменением силы тока, текущего через обмотку мотора. Скорость вращения электрода определялась стробоскопом C , диск которого насаживался на ось мотора. Число оборотов мотора менялось от 500 до 1750 в минуту, так что число Рейнольдса $Re = \omega r^2 / \nu$ в наших опытах менялось от $4,5 \cdot 10^4$ до $1,6 \cdot 10^5$. Проводить измерения при большем числе оборотов мы не могли из-за образования глубокой воронки из вращающейся жидкости вдоль оси электрода и попадания пузырьков воздуха под электрод. Хотя в идеальных условиях строго центрированного диска при указанных числах Рейнольдса турбулентный режим движения жидкости еще не устанавливается (его развитие происходит при $Re = 2 \cdot 10^5$), в наших условиях возникала полная турбулентность течения. Она была, повидимому, связана с вибрациями диска, его шероховатостью, влиянием стенок и т. п.

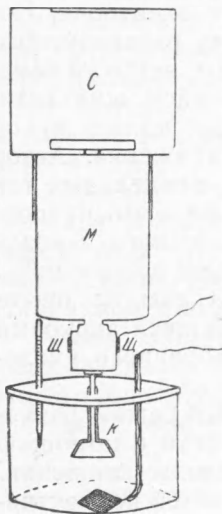


Рис. 1. Схема установки для определения предельного тока диффузии при различных числах оборота дискового электрода

Боковая поверхность и ось электрода покрывались кожей из плексигласа. Края кожура были подогнаны шлифовкой к поверхности электрода и совпадали с его основанием. Перед проведением серии измерений медный электрод амальгамировался. Амальгамирования перед каждым опытом мы не производили, так как первое время после амальгамирования из-за большой центробежной силы с поверхности электрода слетают мелкие капельки ртути. При погружении электрода в раствор на него накладывался потенциал, соответствующий концу площадки предельного тока восстановления O_2 в H_2O_2 , при котором не наблюдается окисления меди. Для снятия имеющихся на электроде окислов электрод катодно поляризовался 15–20 мин., пока ток не переставал меняться со временем при сохранении режима размешивания.

Предельный ток восстановления кислорода в перекись водорода измерялся нами в растворе $0,1N$ КОН. Предельный ток по водороду измерялся в $0,2N$ KCl + $7,2 \cdot 10^{-4} N$ HCl. Растворы готовились на дистиллированной воде из химически чистых реактивов.

Так как нам было важно определить только величину предельного тока, то потенциал электрода мы определяли по наложенному напряжению, пренебрегая падением потенциала в растворе. Анодом при определении предельного тока по кислороду служила платиновая сетка, а по иону водорода — палладированная платина, насыщенная водородом. Измерения проводились при комнатной температуре; заметного изменения температуры раствора за время проведения опыта не наблюдалось.

При измерениях предельного тока по кислороду концентрация кислорода в растворе оставалась постоянной, так как раствор все время соприкасался с воздухом и хорошо перемешивался вращающимся электродом. При измерениях предельного тока по иону водорода постоянство концентрации ионов водорода в растворе поддерживалось анодом.

На рис. 2 и 3 приведены поляризационные кривые восстановления кислорода в перекись водорода и иона водорода в водород при разных числах оборота. Следует отметить, что на большом дисковом электроде из-за неравномерной поляризации поверхности электрода площадь предельного тока как по кислороду, так и по иону водорода получается размазанной. Для избежания произвола при определении предельного тока последний определялся по точке перегиба на поляризационной кривой. Предельный ток по иону водорода, измеряемый в атмосфере воздуха, не следует исправлять на предельный ток по кислороду, так как ион водорода участвует в реакции восстановления кислорода и тратится так же, как при выделении водорода.

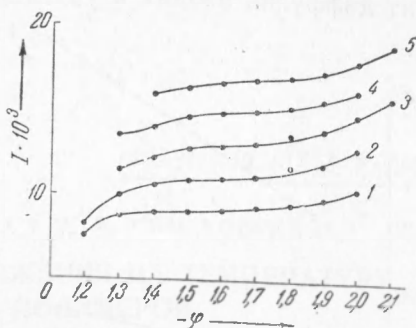


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления O_2 в H_2O_2 в $0,1N KOH$

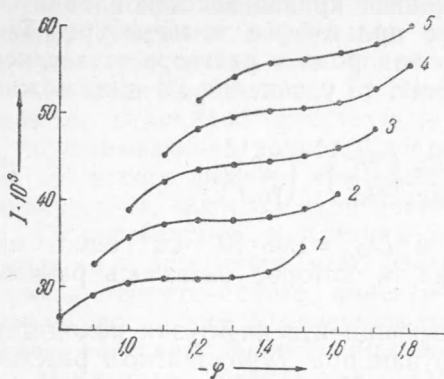


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления H^+ в H_2 в $0,2N KCl + 7,2 \cdot 10^{-4} N HCl$

Из приведенных на рис. 2 и 3 данных следует, что при турбулентном режиме размешивания жидкости скорость диффузии и, следовательно, предельный ток линейно зависят от числа оборотов в первой степени, а не пропорциональны ему в степени $1/2$, как при ламинарном режиме размешивания жидкости. Возможно, что измерение в более широком интервале чисел оборотов привело бы к показателю меньшему, чем 1, но точность наших измерений была недостаточна для выяснения этого*.

Зависимость скорости диффузии от коэффициента диффузии при турбулентном режиме размешивания была определена нами сопоставлением предельного тока по иону водорода с предельным током по кислороду.

При одном и том же режиме вращения дискового электрода между предельным током по кислороду $(I_d)_{O_2}$ и предельным током по водороду $(I_d)_{H^+}$, согласно уравнениям (1) и (2), должно существовать соотношение

$$\frac{(I_d)_{H^+}}{(I_d)_{O_2}} = \frac{C_{H^+}}{C_{O_2}} \left(\frac{D_{H^+}}{D_{O_2}} \right)^x, \quad (3)$$

* При $n = 250$ еще не наступает полной турбулизации движения раствора, и предельный ток $(I_d)_{O_2}$ (см. рис. 4) заметно ниже значения, получающегося при экстраполяции линейной зависимости I_d от n , существующей при более высоких скоростях вращения.

где C_{H^+} — концентрация ионов водорода, C_{O_2} — концентрация растворенного кислорода, D_{H^+} и D_{O_2} — коэффициенты диффузии ионов водорода и молекул кислорода и x — искомый показатель, с которым коэффициент диффузии входит в уравнения (1) и (2).

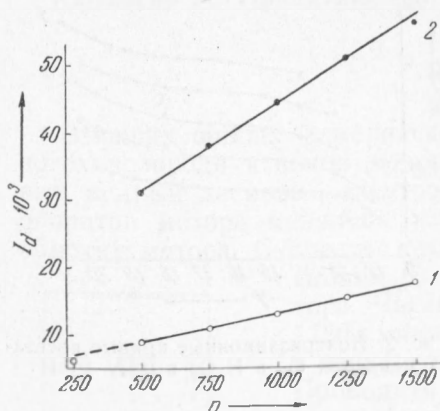


Рис. 4. Зависимость предельного тока I_d от числа оборотов n . 1 — ток по кислороду, 2 — ток по иону водорода

На капельном электроде, согласно уравнению Ильковича, между предельными токами по водороду $(i_d)_{H^+}$ и кислороду $(i_d)_{O_2}$ существует соотношение:

$$\frac{(i_d)_{H^+}}{(i_d)_{O_2}} = \frac{C_{H^+}}{C_{O_2}} \left(\frac{D_{H^+}}{D_{O_2}} \right)^{1/2} \left(\frac{m_{H^+}}{m_{O_2}} \right)^{2/3} \left(\frac{\tau_{H^+}}{\tau_{O_2}} \right)^{1/6}; \quad (4)$$

m_{O_2} и m_{H^+} — количества ртути, вытекающие из капилляра в единицу времени; τ_{O_2} и τ_{H^+} — периоды капания при потенциалах, соответствующих площадке предельного тока по кислороду и по иону водорода.

В наших опытах после проведения измерения на вращающемся дисковом электроде снималась поляризационная кривая восстановления O_2 и H^+ на капельном ртутном электроде при той же температуре. Так как концентрации кислорода и ионов водорода в растворе оставались одними и теми же при обоих измерениях, то уравнения (3) и (4) можно объединить:

$$\left(\frac{D_{H^+}}{D_{O_2}} \right)^{x-1/2} = \frac{(I_d)_{H^+} (i_d)_{O_2}}{(I_d)_{O_2} (i_d)_{H^+}} \left(\frac{m_{H^+}}{m_{O_2}} \right)^{2/3} \left(\frac{\tau_{H^+}}{\tau_{O_2}} \right)^{1/6}. \quad (5)$$

Принимая $D_{H^+} = 7,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек и $D_{O_2} = 1,98 \cdot 10^{-5}$ см²/сек*, мы по уравнению (5) вычислили значение x , которое оказалось равным 0,67—0,72.

Полученное значение степени коэффициента диффузии находится в хорошем согласии с теорией диффузии при турбулентном режиме размешивания жидкости, развитой В. Г. Левичем, и вместе с тем указывает на правильность концепций турбулентного движения в вязком подслое, развивавшейся Л. Д. Ландау и В. Г. Левичем.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за советы и указания при выполнении настоящей работы и проф. В. Г. Левичу за обсуждение результатов.

Поступило
8 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, ЖФХ, 18, 335 (1944); 22, 711 (1948). ² Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 22, 53 (1948). ³ Л. Д. Ландау, Механика сплошных сред, М., 1943. ⁴ В. Г. Левич, Докт. дисс., Казань, 1943. ⁵ Л. Прандтль, Phys. Zs., 11, 1072 (1910); 29, 487 (1927). ⁶ Т. Карман, ст. в сборн. Проблемы турбулентности, М., 1936. ⁷ Д. Л. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 1947.

* Значения коэффициентов диффузии были взяты нами из работы Б. Н. Кабанова. Состав растворов в наших измерениях был несколько иным, чем в опытах Б. Н. Кабанова, однако, как видно из уравнения (5), небольшое изменение величин D_{H^+} и D_{O_2} мало скажется на искомом значении x .