

**Dezember 2004**

*H.-M. Prasser, M. Kliem, A. Zaruba, W. Zimmermann*

**Untersuchung zur Strömungsmechanik in einer Elektrolyse-  
zelle zur Behandlung von belasteten Grubenwässern**

**im Auftrag von VKTA**

**Bericht**



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Aufbau der Versuchsanlage</b> .....	<b>7</b>
2.1	Konstruktion der Elektrolysezelle, Variante 1 .....	7
2.2	Konstruktion der Elektrolysezelle, Variante 2 .....	9
2.3	Konstruktion der Elektrolysezelle, Variante 3 .....	10
2.4	Erweiterung der Zelle für den Elektrolysebetrieb .....	10
2.5	Gesamtschaltbild der Elektrolysezelle.....	12
2.6	Messtechnik .....	15
2.6.1	<i>Laser-Doppler-Anemometer</i> .....	15
2.6.2	<i>Durchflussmessung</i> .....	17
2.6.3	<i>Leitfähigkeits- und pH-Wert- Messung.</i> .....	18
2.6.4	<i>Temperaturmessung</i> .....	19
2.6.5	<i>Hochgeschwindigkeitskamera</i> .....	19
2.6.6	<i>WEB-Cam</i> .....	21
2.6.7	<i>Strom- und Spannungsmessung</i> .....	21
2.7	Koordinatensystem .....	21
<b>3</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b> .....	<b>23</b>
3.1	Reine Strömungsversuche ohne Elektrolyse.....	23
3.1.1	<i>Versuchsdurchführung</i> .....	23
3.1.2	<i>LDA-Messungen</i> .....	23
3.1.3	<i>Versuche mit Farbeinspritzung</i> .....	24
3.1.4	<i>Geschwindigkeitsverteilung</i> .....	34
3.1.5	<i>Verweilzeitabschätzung</i> .....	42
3.1.6	<i>Versuche mit Farbeinspritzung, seitliche Beobachtung</i> .....	43

<b>3.2</b>	<b>Elektrolyseversuche</b> .....	<b>44</b>
3.2.1	<i>Elektrische Messungen</i> .....	44
3.2.2	<i>Beobachtungen mit der High-Speed Video Kamera</i> .....	48
3.2.3	<i>Zugabe von pH-Indikator</i> .....	51
3.2.4	<i>Beobachtung von pH-Wert-Gradienten senkrecht zur Membran</i> ....	57
3.2.5	<i>Entfärbung der Membran nach Abschaltung des Zellenstroms</i> .....	57
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>60</b>
<b>5</b>	<b>Verzeichnisse</b> .....	<b>62</b>
5.1	Formelzeichen.....	62
5.2	Abkürzungen .....	62
5.3	Abbildungen.....	63
5.4	Tabellen .....	67

# 1 Einleitung

Beim Auftraggeber, dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) wird seit 1995 auf dem Gebiet der elektrochemischen Aufbereitung schwefelsaurer Bergbauwässer gearbeitet. Das Grundkonzept des elektrochemischen Verfahrens besteht darin, dass schwefelsaures Wasser durch den Katodenraum einer Elektrolysezelle zu leiten, wobei unter Stromfluss im zunächst sauren Wasser Wasserstoffionen entladen und als Wasserstoffgas freigesetzt werden. Gleichzeitig wandern Sulfat-Ionen durch die Anionenaustauschermembran auf die Anodenseite der Zelle. Als unmittelbare Folge erhöht sich der pH-Wert des Wassers. Dabei können Schwermetalle und Aluminium, die im aufzubereitenden Wasser enthalten sind, als Hydroxide gefällt werden. Das die Elektrolysezelle verlassende aufbereitete Wasser ist neutral und enthält nur noch Spuren von Eisen, Mangan und Aluminium in gelöster Form. Die auf die Anodenseite wandernden Sulfat-Ionen werden dort zu Schwefelsäure, Ammoniumsulfat (AMS) oder Ammoniumperoxodisulfat (AMPS) umgesetzt. Damit besteht die Möglichkeit, die Aufbereitung schwefelsaurer Bergbauwässer auf elektrochemischem Wege mit einer Produktsynthese zu koppeln, was abgesehen von positiven wirtschaftlichen Effekten auch mit einer echten Verwertung von Wasserschadstoffen einhergeht. Auf Grund der Kopplung von Wasserreinigung/ Wasserstoffherzeugung einerseits und anodischer Produktsynthese andererseits in einem Prozessschritt handelt es sich um einen Koppelprozess. Die Verwendung der Koppelprodukte, angefangen bei der Schwefelsäure ist überaus vielseitig. AMS wird vor allem als hochwertiges Düngemittel und als Syntheserohstoff genutzt. AMPS ist in vielen chemischen Oxidationsprozessen verwendbar, so als Bleichmittel für Naturfasern, für die Herstellung von Waschmitteln, für die Wasseraufbereitung/Desodorierung und in Ätzprozessen in der Elektronikindustrie.

Im Rahmen der in diesem Bericht vorgestellten Arbeiten steht vor allem die verfahrens- und strömungstechnische Optimierung der Elektrolysezelle und deren Maßstabsvergrößerung im Vordergrund. Ziel ist die Vorbereitung einer kleintechnischen Aufbereitungsanlage an einem Sanierungsobjekt. Hierzu wurde ein Modell einer Elektrolysezelle mit 0.05 m<sup>2</sup> Membranfläche aufgebaut, das zunächst für rein strömungsmechanische Untersuchungen genutzt wurde. Die Zelle wurde mehrmals umgebaut und diente in diese Phase vorrangig der Optimierung von Einbauten zur Strömungsführung und zur mechanischen Stabilisierung der Membran.

Später wurde der Testaufbau für reale Elektrolyseversuche erweitert. Dabei wurden die Strömungsverhältnisse bei ablaufender Elektrolysereaktion untersucht. Der in den Experimenten ohne Reaktion als optimal ermittelte Abstandshalter zur mechanischen Stabilisierung der Membran wurde unter realistischen Bedingungen getestet. Besonderes Augenmerk galt der Untersuchung der Abfuhr der bei laufender Reaktion gebildeten Elektrolysegase.

Vorrangiges Messverfahren war bei allen Untersuchungen die Hochgeschwindigkeits-Videobeobachtung mit nachgeschalteter digitaler Bildverarbeitungstechnik. Eine Reihe von Algorithmen, wie z.B. zur Auswertung von Farbtracerversuchen und zur Ermittlung von Blasengrößenverteilungen, wurden speziell für die Anwendung an der Elektrolysezelle entwickelt bzw. programmiert. Im Vorfeld der Anwendung der Videomesstechnik wurde

die Einsatzmöglichkeit eines Laser-Doppler-Anemometers zur Messung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Katodenraum untersucht. Dabei wurden Aussagen zur Geschwindigkeitsverteilung erhalten, der Weg wurde aber letztlich wegen der begrenzten Anwendbarkeit im relativ engen Spalt des Katodenraums zugunsten der optischen Messtechnik nicht weiter verfolgt.

## 2 Aufbau der Versuchsanlage

### 2.1 Konstruktion der Elektrolysezelle, Variante 1

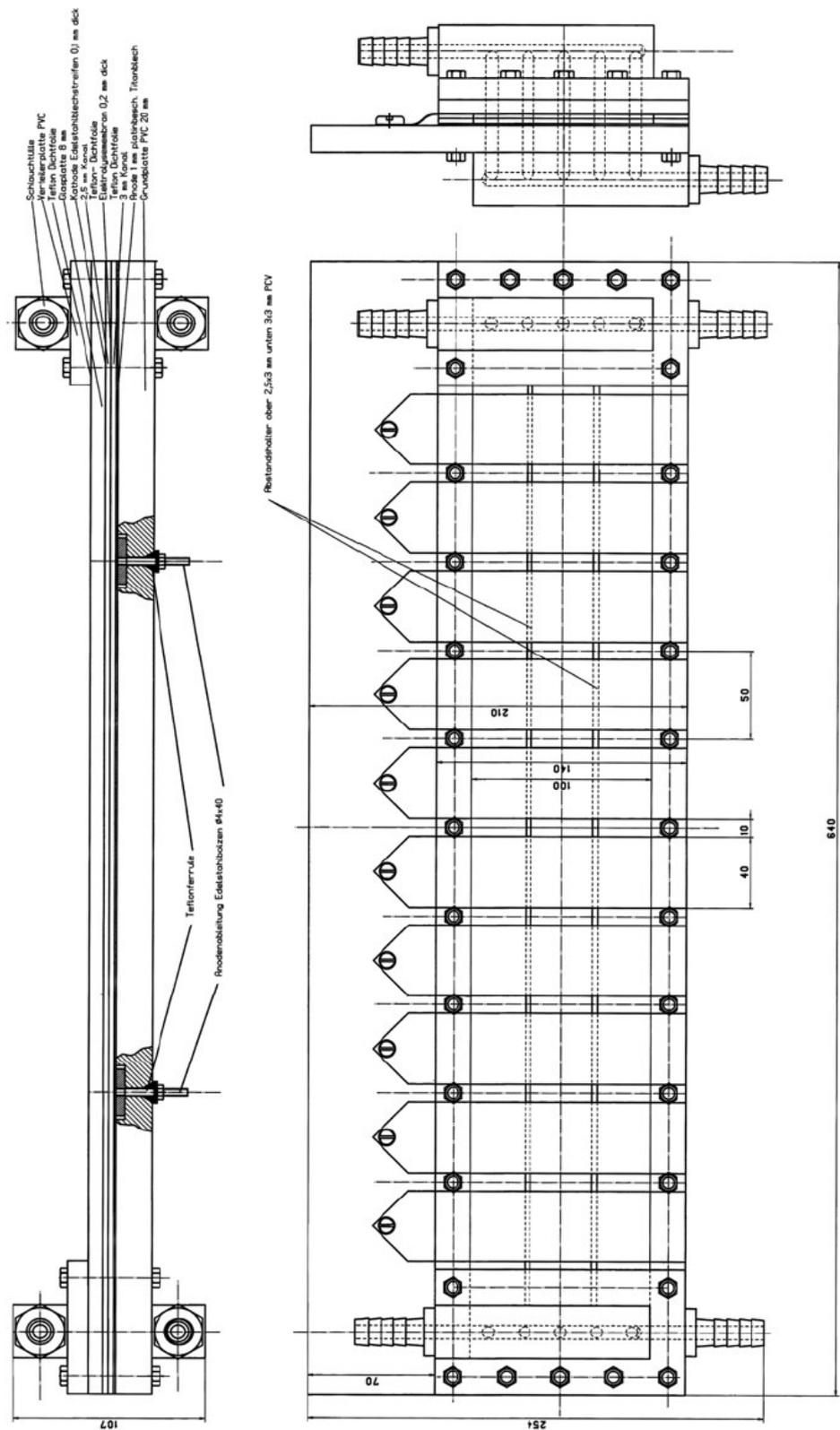
Die Konstruktion der Zelle ist in Abb. 1 dargestellt. Alle Einzelteile der Zelle sind auf einer Grundplatte aus PVC aufgesetzt, die eine Vertiefung für die Aufnahme der Anode aufweist (Abb. 2). Die Anode ist ein mit einem Edelmetall-Coating versehenes 1 mm dickes Titanblech, das mit zwei Edelstahlbolzen, die gleichzeitig zum Anlegen des elektrischen Stroms benutzt werden, in der Grundplatte befestigt ist. Die Anode erstreckt sich über die gesamte aktive Zellenfläche mit den Abmessungen 100 mm Breite x 500 mm Höhe.

Auf die Grundplatte werden der Reihenfolge nach folgende Einzelelemente aufgelegt: (a) eine Teflon-Dichtfolie mit 3 mm Dicke zur Bildung des Anodenraums, (b) die FTA-AME Membran, die eine Anionenaustauscher-Membran darstellt, (c) eine weitere Teflonfolie mit 2.5 mm Dicke zur Bildung des Katodenraums und schließlich (d) eine Frontplatte aus Glas, durch die der Katodenraum für optische Messverfahren und die visuelle Beobachtung zugänglich ist. Die Einzelelemente sind mit Bohrungen für die Verschraubung mit Bolzen versehen. Zur Verteilung der Andruckkraft der Bolzen auf der Glasplatte werden zwei mit analogen Bohrungen versehene Montagestreifen untergelegt.

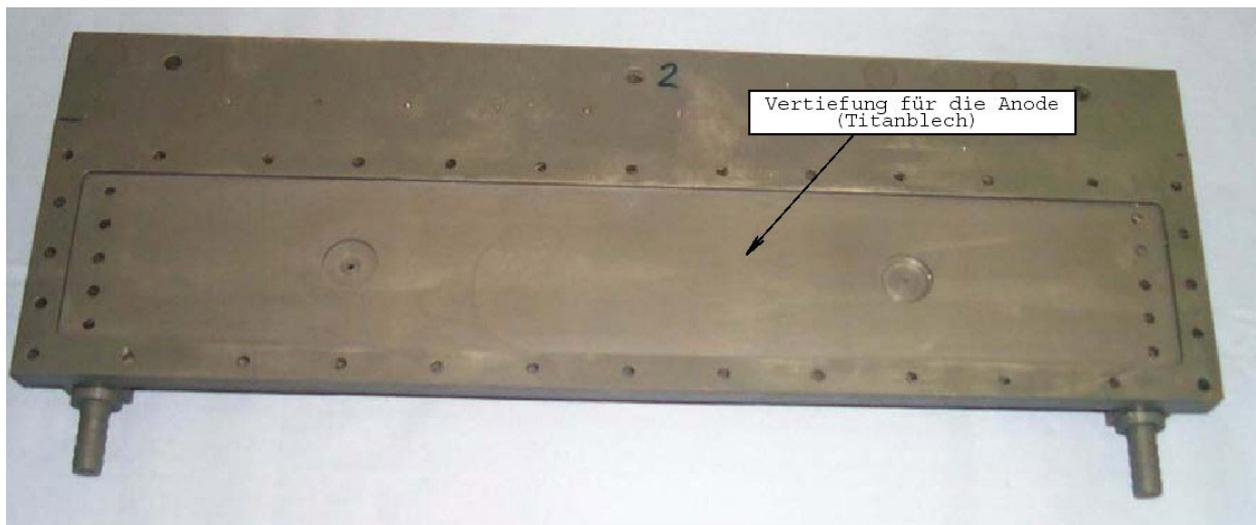
Für den Fall reiner Strömungsversuche ist die Glasplatte auf der gesamten Zellenfläche frei optisch zugänglich. In solchen Fällen wurde aus Kostengründen auch auf den Einbau der Originalmembran verzichtet und diese durch eine Polyethylenfolie ersetzt. Wenn ein realer Elektrolysebetrieb stattfinden soll, so werden auf der Glasplatte 10 Streifen aus Edelstahl befestigt, die als Katodenelemente dienen (Abb. 3). Die Streifen sind 40 mm breit, zwischen ihnen bleibt jeweils ein Spalt von 10 mm Breite für optische Beobachtungen frei. Die Streifen werden über Laschen, die seitlich überstehen, mit der Stromversorgungseinheit verbunden, wobei jedes Katodensegment über ein eigenes Amperemeter verfügt. Damit kann die axiale Stromverteilung erfasst werden.

Die FTA-AME Membran teilt die Elektrolysezelle in zwei Kammern: den Anoden- und Katodenraum, deren Tiefe durch die Dicke der Abstandhalter bestimmt wird. Sie wird bei der Montage über die Zelle gespannt und durch Anziehen der Befestigungsschrauben zwischen den Abstandhaltern fixiert.

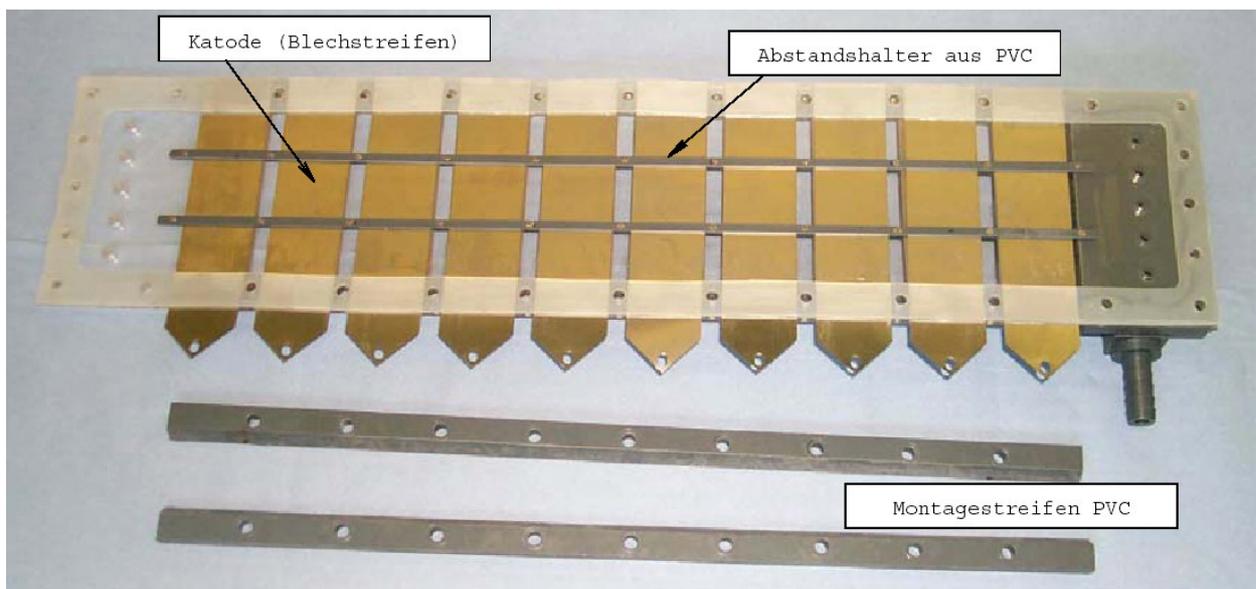
Das Fluid strömt in beiden Kammern von unten nach oben. Es gelangt über Verteiler und eine Perforation in der Frontplatte in die Zelle bzw. verlässt die Zelle über einen analogen Verteiler. An die Verteiler sind Versorgungsschläuche angeschlossen.



**Abb. 1:** Aufbau der Versuchselektrolysezelle mit 0.05 m<sup>2</sup> Membranfläche



**Abb. 2:** Grundplatte mit ausgefräster Vertiefung zur Aufnahme der Anode, Zellenausführung 1



**Abb. 3:** Frontplatte aus Glas (später Plexiglas) mit Katodenstreifen, Abstandshaltern und Montagestreifen aus PVC sowie dem Sammler zur Katolyt-Zufuhr

## 2.2 Konstruktion der Elektrolysezelle, Variante 2

Da die Membran die mechanische Konsistenz einer biegsamen Folie mittlerer Stabilität aufweist, kann sich deshalb unter der Wirkung von Druckdifferenzen und Strömungskräften nach der ein oder anderen Seite durchbiegen. Im Kontakt mit dem Fluid quillt die Membran zusätzlich und verliert dabei weiter an Stabilität. Dadurch wird die Geometrie von Anoden- und Katodenraum beeinträchtigt. Dieser Effekt macht einen stabilen Betrieb der Zelle nahezu unmöglich. Zur Stabilisierung wurde die Zelle in der zweiten Ausführung mit jeweils zwei Abstandhaltern ausgestattet, die die Membran in der gewünschten Lage

fixieren sollen (s. Abb. 3, Abb. 4). Die als Stege ausgeführten Abstandhalter erstrecken sich senkrecht über den größten Teil der Zellenhöhe. Die zusammengehörenden Stege im Anoden- und Katodenraum stehen einander genau gegenüber, so dass die Membran zwischen ihnen gehalten wird.

### 2.3 Konstruktion der Elektrolysezelle, Variante 3

Die Abdeckplatte aus Glas erwies sich als ungeeignet, da die Glasplatte infolge der durch die Verschraubung entstehenden mechanischen Spannungen mehrfach zersprang. Begünstigt wurde dies durch Mikrorisse, die durch das Anbringen der Bohrungen für die Haltebolzen entstanden, sowie durch eine leichte Wölbung, die sich bei Anfertigung der PVC-Grundplatte nicht vermeiden lies. Um Abhilfe zu schaffen, wurde eine verbesserte Konstruktion aus Acrylglas aufgebaut. Die Grundplatte aus diesem Werkstoff konnte ohne die im Fall von PVC aufgetretene Wölbung gefertigt werden. Die ebenfalls aus Plexiglas hergestellte Deckplatte des Katodenraums passt sich durch ihre größere Elastizität besser an Unebenheiten der Dichtflächen an und hält deshalb den Belastungen durch die Verschraubung stand.

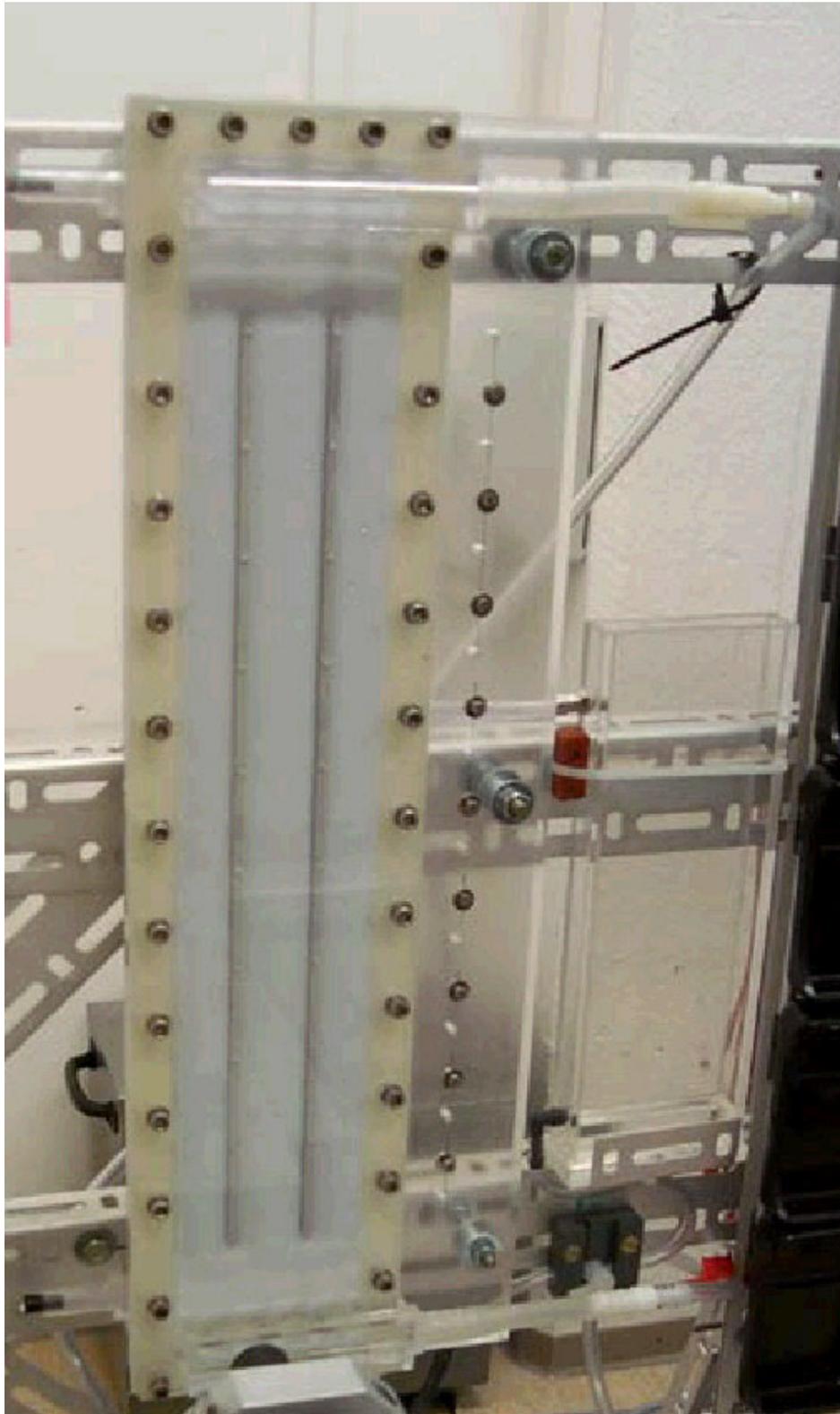
In dieser Zellenvariante (Abb. 4) wurden neben den stegförmigen Abstandhaltern weitere Möglichkeiten der Stabilisierung der Membran erprobt, da diese im Bereich zwischen den Stegen immer noch zu stark durchhing und den Katoden- bzw. Anodenraum einengte. Dabei wurde auf ein Gewebe- bzw. Gitternetzeinlagen orientiert, die den gewünschten Abstand zwischen Membran und der jeweiligen Elektrode auf der gesamten Zellenfläche gewährleisten. Erprobt wurden

- ein Netz aus Plastdrähten mit einer Fadenstärke von 1 mm und einem Abstand zwischen den Drähten von 5.8 mm.
- eine Filtermatte, die eine filzartige Struktur aufweist.

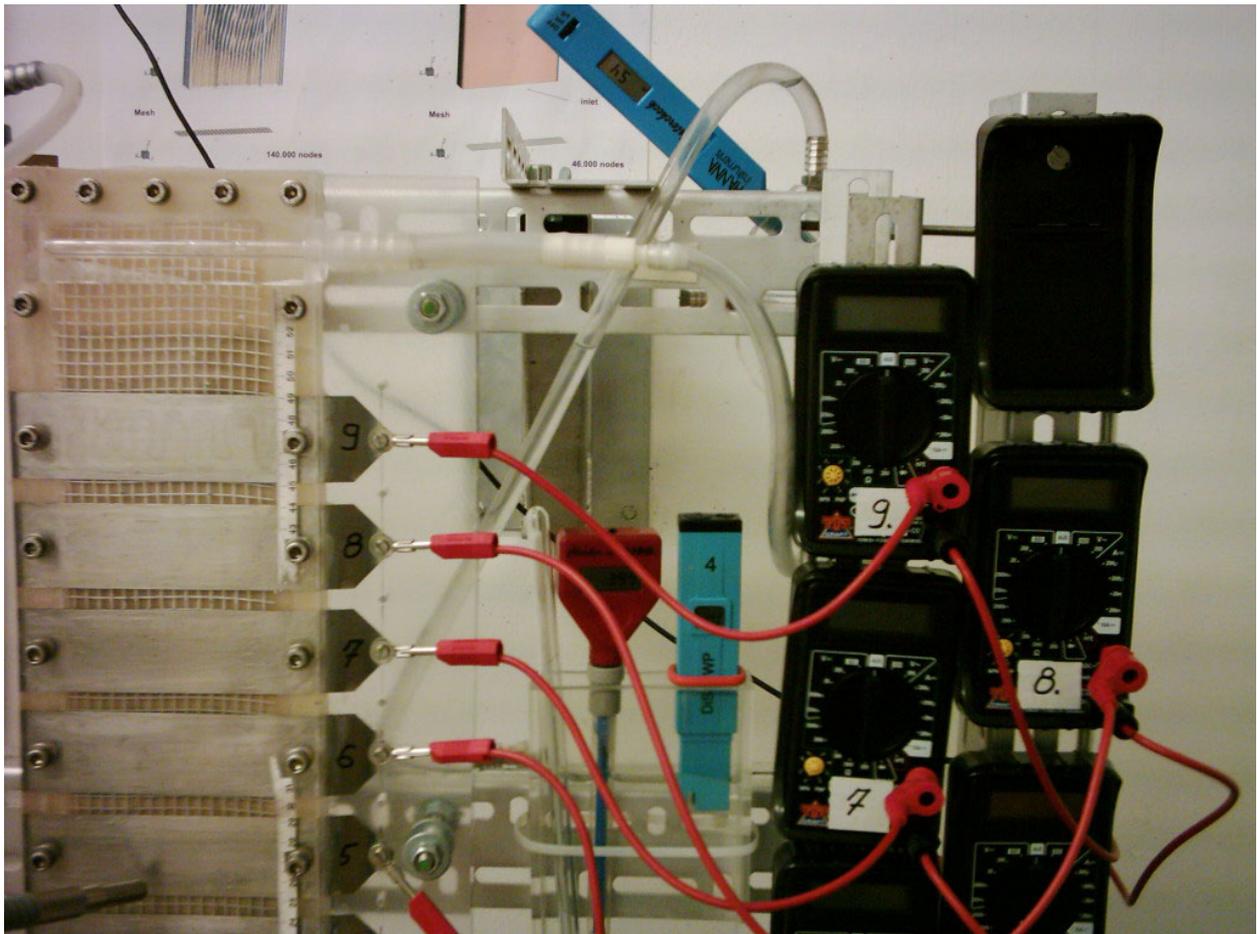
Beide wurde in den Anoden- und den Katodenraum der Zelle eingelegt. Da diese Einlagen eine Behinderung der Strömung darstellen, wurde besonderes Augenmerk auf die Strömungsverhältnisse gelegt, insbesondere auch auf den Abtransport der Gasphase bei Elektrolysebetrieb der Zelle.

### 2.4 Erweiterung der Zelle für den Elektrolysebetrieb

Für den Elektrolysebetrieb wurden die Katodenstreifen in die Zelle eingebaut und die Stromversorgung angeschlossen. Abb. 5 zeigt hierzu den Kopfbereich des Katodenraums der Zelle, hier mit dem Polyethylen-Netz als Abstandhalter. Es ist gut zu erkennen, dass die Beobachtung nur noch in den Lücken zwischen den einzelnen Katodenstreifen möglich ist. Oberhalb des oberen Streifens wurde ein etwas größerer Bereich für Beobachtungen freigelassen, indem ein Streifen ausgelassen wurde.



**Abb. 4:** Ansicht der Zelle für den reinen Strömungsbetrieb ohne Elektrolyse in der Ausführung 3 aus Plexiglas mit streifenförmigen Abstandshaltern



**Abb. 5:** Kopfbereich des Katodenraums der Zelle für den Elektrolysebetrieb mit dem Polyethylen-Netz als Abstandshalter

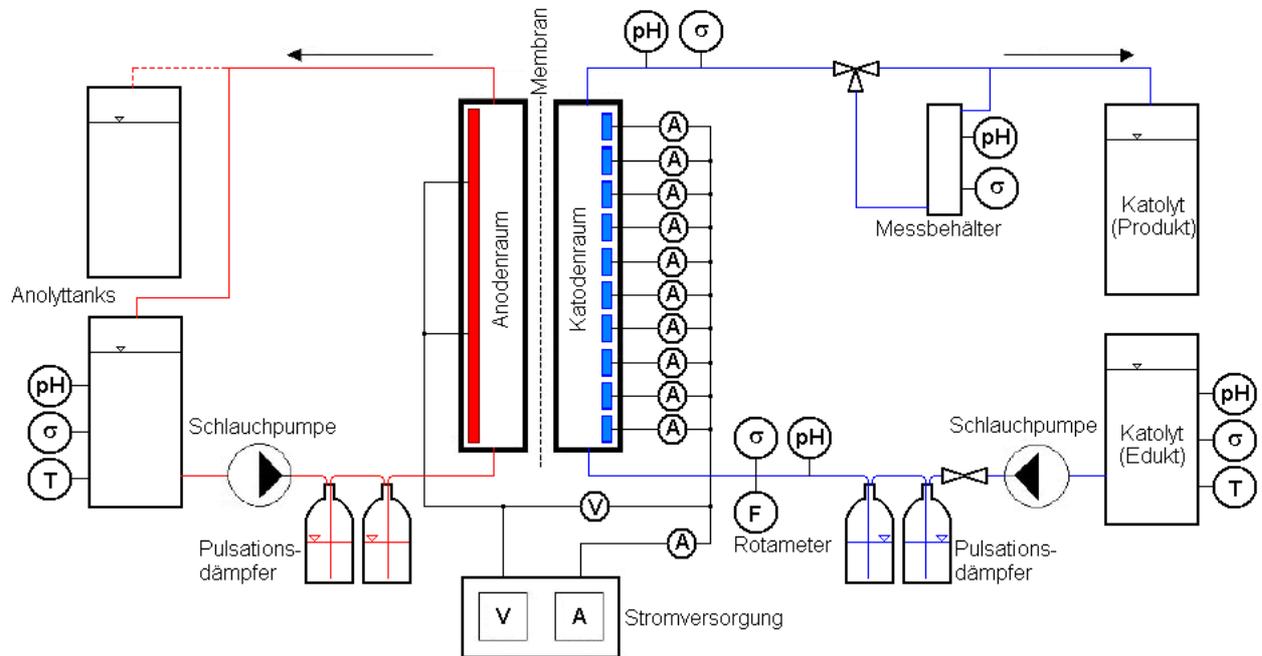
## 2.5 Gesamtschaltbild der Elektrolysezelle

Ein vereinfachtes Schaltbild der Anlage ist in Abb. 6 dargestellt. Die Zelle teilt sich in zwei Kreisläufe auf: Rohwasser (Seewasser) und Säurekreis. Der Säurekreislauf wurde erst für die Elektrolyseversuche in Betrieb genommen. Bei den reinen Strömungsexperimenten wurde die zu diesem Kreislauf gehörende Pumpe nicht angeschlossen. Pumpe 1 saugt aus einem Vorratsbehälter das Rohwasser an. Die Schlauchpumpe drückt die Flüssigkeit über einen Schwebekörper-Durchflussmesser in die Katodenseite der Zelle. Das aus der Zelle austretende aufbereitete Wasser wird in einem weiteren Behälter gesammelt.

Eine zweite Pumpe ist für den Säurekreis vorgesehen. Auch für den Säurekreis sind zwei Behälter vorhanden. Alle vier Behälter haben ein Volumen von 100 l.

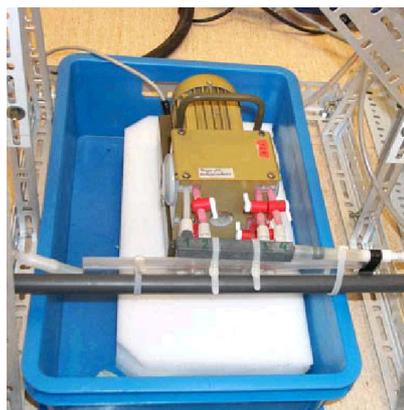
Bei den Versuchen zum reinen Strömungsverhalten wurde nur im Katodenraum eine Strömung erzeugt, indem reines Deionat ohne Elektrolytzugabe zugeführt wurde. Da kei-

ne Reaktion stattfand, konnte der Katodenraum außerdem über einen kleineren Ausgleichstank von 10 l Inhalt im Kreislauf gefahren werden. Die großen Behälter wurden erst später für den Elektrolysebetrieb angeschlossen.



**Abb. 6:** Vereinfachtes Schaltbild der Versuchsanordnung

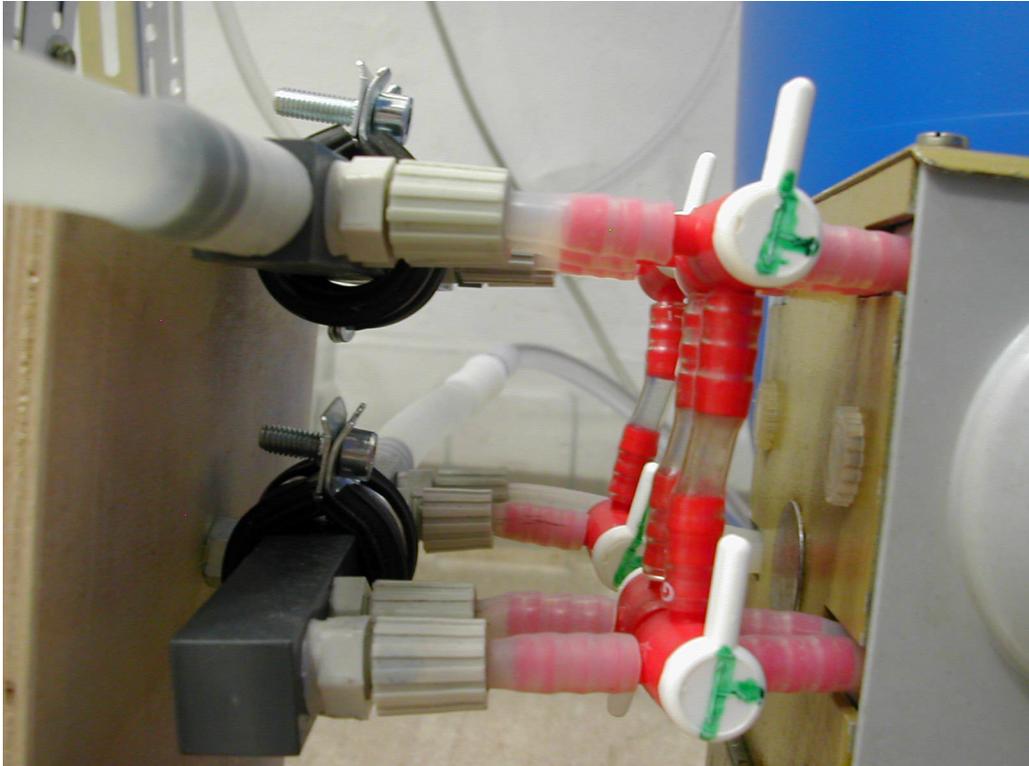
Die Vorgabe der Volumenströme geschieht durch die Eigenschaften der Peristaltikschläuche in den verwendeten Schlauchpumpen (s. Abb. 7). Im Katodenkreis kann die Anzahl der Peristaltikschläuche mittels einer Batterie von Dreiweghähnen zwischen 1 und 4 variiert werden (Abb. 8). Die Pumpe selbst hat eine konstante Drehzahl.



**Abb. 7:** Schlauchpumpe zur Katolytförderung

Durch Zu- oder Abschaltung einzelner Peristaltikschläuche konnte der Durchfluss grob in vier Schritten zu etwa 20 l/min eingestellt werden. Im Katodenkreis besteht eine weitere

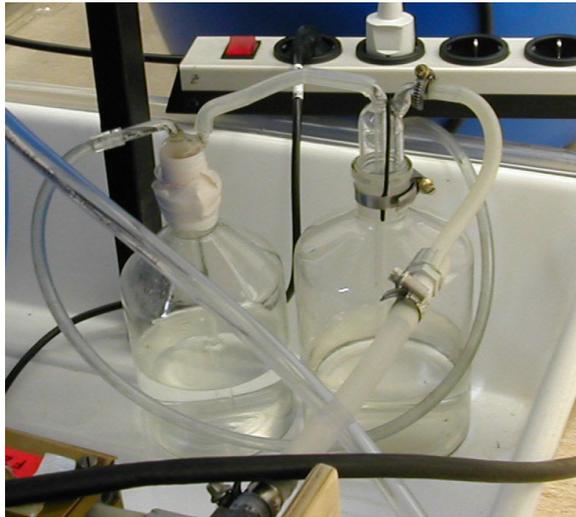
Möglichkeit der Feineinstellung mittels des Einstellventils am Schwebekörper-Durchflussmesser.



**Abb. 8:** Gruppe von Dreiwegehähnen zur Umschaltung der Pumpenstufen durch Zu- und Abschaltung von Peristaltikschläuchen

Im Anodenkreis wird mit einem fest eingestellten Volumenstrom von 35 - 40 l/h gearbeitet. Meist wurde der Anolyt dabei im Kreislauf gefahren, da kaum eine Abnahme des ohnehin niedrigen pH-Werts im Anodenkreis zu verzeichnen war.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Schlauchpumpen dem Förderstrom deutliche Pulsationen aufprägen, die dazu führen, dass sich kleine Gasblasen während ihres Aufstiegs im Anodenraum oszillierend auf und ab bewegen. Zur Dämpfung der Pulsationen wurden je zwei in Reihe geschaltete Gaswaschflaschen in die Zuleitungen geschaltet (Abb. 9). Das von der Pumpe kommende Fluid wird über den eigentlichen Gasaustrittsstutzen der Gaswaschflasche zugeführt und der Zulauf für die Zelle vom Boden der Flasche abgezogen. Dadurch bildet sich in der Gaswaschflasche ein Gaspolster heraus, das bei Reihenschaltung von zwei Flaschen die Pulsationen praktisch vollständig dämpft.



**Abb. 9:** Gaswaschflaschen, rückwärts betrieben, zur Dämpfung der Druckpulsationen im Anodenkreis (Katodenkreis analog)

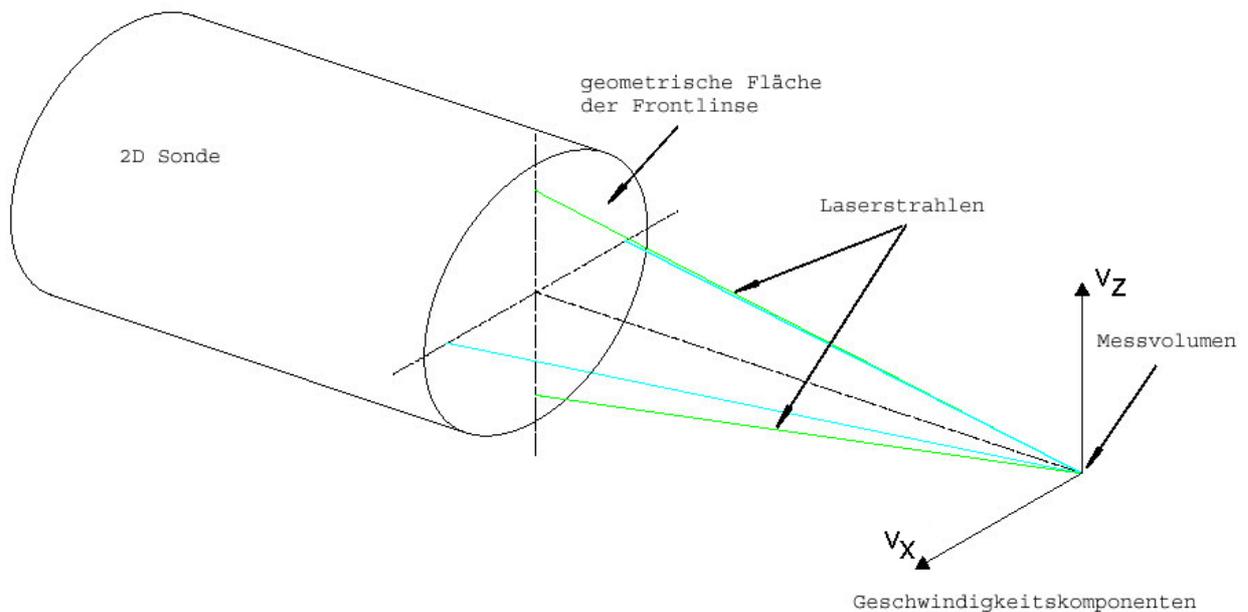
## 2.6 Messtechnik

### 2.6.1 Laser-Doppler-Anemometer

Das Geschwindigkeitsfeld in dem Katodenraum der Elektrolysezelle sollte zunächst mit Hilfe eines Laser-Doppler-Anemometer (LDA) untersucht werden. Das Messprinzip basiert auf dem optischen Doppler-Effekt. Für die Messungen wurde das LDA-Messsystem der Fa. Dantec benutzt. Dieses Messsystem verwendet den Ar<sup>+</sup> (Argon-Ion) Laser der Fa. Spectra-Physics und ist mit einer 2D Sonde ausgestattet. Mit Hilfe dieser Sonde ist der LDA in der Lage zwei Geschwindigkeitskomponenten gleichzeitig zu messen. Die Auswertung der LDA-Messsignale übernimmt der in das System integrierte FVA-Prozessor. Anschließend werden die Messdaten vom Prozessor zu dem Steuerungscomputer übertragen und von der FVA Flow Software ausgewertet.

Das Traversierungssystem der Fa. Isel kann die LDA-Sonde in alle drei Koordinatenrichtungen (Kartesisches Koordinatensystem) mit einer Genauigkeit von 1/160 mm bewegen. Die Arbeit des LDA und der Traversierungseinrichtung wird über die FVA Flow Software zeitlich aufeinander abgestimmt. Die Messung findet in Echtzeit statt.

Die Messung einer Geschwindigkeitskomponente erfolgt in dem Kreuzungspunkt jeweils zweier Laserstrahlen. Der Vektor der gemessenen Geschwindigkeitskomponente liegt in der geometrischen Fläche, die die beiden Laserstrahlen bilden. Für die 2D-Messung strahlt die Sonde insgesamt 4 Laserstrahlen aus (siehe Abb. 10).



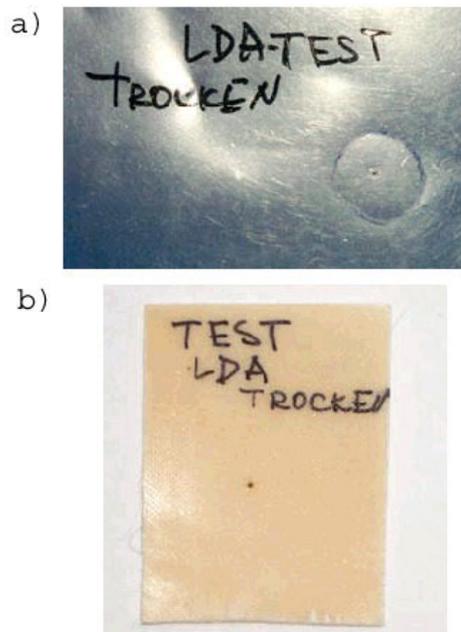
**Abb. 10:** Messprinzip eines Laser-Doppler-Anemometers (LDA), 2D LDA Sonde mit der Ausrichtung der Laserstrahlen und messbarer Geschwindigkeitskomponenten

Für die Messungen in der Elektrolysezelle wurde eine Sonde mit dem Objektivdurchmesser von 27 mm und der Brennweite von 160 mm ausgewählt. Die Brennweite ist der Abstand zwischen der Frontlinse der Sonde und dem Kreuzungspunkt der Laserstrahlen, dem so genannten Messvolumen. Der Abstand zwischen zwei zugehörigen Strahlen ist 15 mm. Mit Hilfe der kurzen Brennweite gelingt es, das Messvolumen klein zu halten, was für die Messung in dem zur Verfügung stehenden engen Katodenspalt von Bedeutung ist. Für die vertikale Geschwindigkeitskomponente  $U$  hat das Messvolumen die Abmessungen von  $0.078\text{mm} \times 0.078\text{mm} \times 1.658\text{mm}$ . Somit ist die Länge des Messvolumens (1.658 mm) kleiner als die Tiefe des Katodenraumes (3 mm), anderenfalls wäre keine LDA Messung möglich.

Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung der Geschwindigkeit von Tracerpartikeln, von denen angenommen wird, dass sie sich mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen, wie die Flüssigkeit. Direkt gemessen wird die Frequenz des von der Oberfläche des Partikels reflektierten Lichtes als Differenzsignal bezogen auf die Frequenz, mit der das Partikel beleuchtet wird, sowie die Zeitdauer während der die Reflexion stattfindet. Jedes Partikel bildet einen so genannten Doppler-Burst, so dass letztlich für jedes beobachtete Partikel ein Geschwindigkeitswert in jeder der erfassbaren Richtungen ( $v_x$ ,  $v_z$ ) vorliegt.

Die für eine Geschwindigkeitsmessung erforderliche Anzahl der Samples kann die Zahl 5000 erreichen. Der endgültige Wert der Geschwindigkeit wird durch Mittelung aus den einzelnen Samples berechnet. Demnach ist das Ergebnis der LDA-Messung in der Regel eine zeitlich gemittelte Geschwindigkeit für den Ort, an dem sich das Messvolumen befindet.

Probleme traten im Zusammenhang mit der hohen Leistung der Laserstrahlung auf. Sowohl auf der bei den reinen Strömungsexperimenten verwendeten Polyethylenfolie, als auch auf der Anionenaustauschermembran brannte sich der Strahl ein (Abb. 11). Dies trat jedoch nur im trockenen Zustand auf. In dem Moment, wo die Zelle mit Katolyt gefüllt war, erwies sich die Kühlung der Membran bzw. der Ersatzfolie als ausreichend, um das Einbrennen zu verhindern.



**Abb. 11:** Brennfleck auf der Membran (b) bzw. der Ersatzfolie (a), hervorgerufen im trockenen Zustand durch die Laserstrahlung

### 2.6.2 Durchflussmessung

Für die Durchflussmessung stand ein Schwebekörper-Durchflussmesser der Fa. Heinrichs Messgeräte zur Verfügung (Abb. 12). Er ist außerdem mit einem Ventil zur Feinregulierung des Durchflusses ausgestattet. Der Messbereich beträgt 0 - 100 l/h. Das Gerät ist auf die Temperatur des Fluides von 20°C normiert. Die Messgenauigkeit des Gerätes beträgt  $\pm 5$  l/h.



**Abb. 12:** Schwebekörper-Durchflussmesser für die Katolytversorgung

Die Messung mit dem Schwebekörper-Durchflussmesser wurde durch Kalibrierung durch Auffangen der Fördermenge mit einem Messzylinder über eine vorgegebene Zeit überprüft. Der Durchfluss wurde für die vier zur Verfügung stehenden Pumpenstufen bei voll geöffnetem Regelventil ermittelt (Tabelle 1). Ein Vergleich mit der Anzeige des Durchflussmessers ergab, dass sich diese entgegen der am Gerät angegebenen Genauigkeit lediglich zur Orientierung für den Betrieb der Zelle eignet. Im weiteren wurde davon ausgegangen, dass die durch die einzelnen Pumpenstufen vorgegebenen Volumenströme reproduzierbar sind, da stets die gleichen Peristaltikschläuche zugeschaltet werden und die Drehzahl der Pumpe konstant ist. Bei der Versuchsauswertung wurde von den in Tabelle 1 angegebenen Werten ausgegangen.

**Tabelle 1:** Pumpenstufen und Durchflüsse im Katodenkreis

Pumpenstufe	Katolytdurchfluss, l/h
1	24
2	58
3	72
4	81

### **2.6.3 Leitfähigkeits- und pH-Wert- Messung.**

Zur Kontrolle der chemischen Prozesse in der Elektrolysezelle wurden Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen vorgesehen. Kombinierte Leitfähigkeits- und pH-Messgeräte befin-

den sich jeweils am Katolytein- und -austritt sowie am Anolytaustritt. Es handelt sich um Handmessgeräte der Fa. HANNA Instruments mit einem Messbereich von 0...14 pH sowie 0.00...1990  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bei einer Genauigkeit von  $\pm 0.2$  pH bei 20 °C und  $\pm 2\%$  für die Leitfähigkeit. Diese Geräte wurden in spezielle Halterungen aus Acrylglas eingesetzt, die mit Bohrungen für die Durchleitung des jeweiligen Messmediums ausgestattet sind und im Innern einen Hohlraum für die Aufnahme des Messvolumens aufweisen. Die Messstellen sind möglichst nah zur Versuchszelle in die Zu- und Ableitungsschläuche geschaltet, um so die Werte mit möglichst geringer Zeitverzögerung zu liefern. Eines dieser Kombigeräte ist in Abb. 5 oben zu sehen.

Eine weiterer Messort befindet sich im in Abb. 6 dargestellten Messbehälter, der sich in einem Bypass der Katolytableitung befindet. Für die Leitfähigkeitsmessung wird hier ein Leitfähigkeits-Tester vom Typ IP67 in wasserdichter Ausführung verwendet. Der Messbereich dieses Gerätes liegt zwischen 0.0 mS/cm und 19.99 mS/cm, die Messgenauigkeit beträgt  $\pm 2\%$  des Messbereiches. Der Leitfähigkeits-Tester verfügt über eine automatische Temperaturkompensation im Bereich von 5°C bis 50°C. Die pH-Wert-Messungen werden mit einem pH-Tester vom Typ Checker 1 vorgenommen. Der Messbereich des Gerätes ist von 0.0 pH bis 14.0 pH. Die Messgenauigkeit beträgt  $\pm 0.2$  pH. Beide Messgeräte der Fa. Hanna Instruments verfügen über eine digitale Anzeige (LCD-Display) der Messwerte.

Für die Eichung wurde eine Pufferlösung von Kaliumhydrogenphthalat mit pH 4.01 verwendet. Die genannten Messgeräte werden nur bei Elektrolyseversuchen benutzt. Die Messwerte werden manuell abgelesen, auf eine automatische Messwernerfassung wurde verzichtet.

#### **2.6.4 Temperaturmessung**

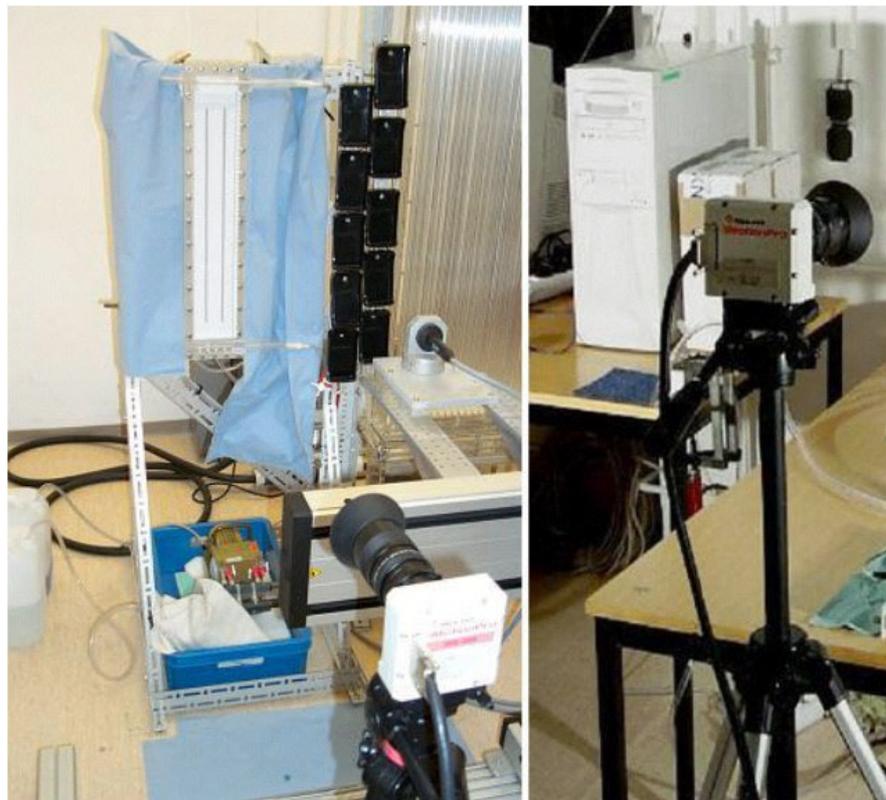
Temperaturmessungen erfolgen in den Vorratsbehältern für frischen und abgearbeiteten Katolyt sowie Anolyt. Es wurde ein digitales Temperaturmessgerät MD 3150 der Fa. Beckmann+Egle Industrieelektronik benutzt.

#### **2.6.5 Hochgeschwindigkeitskamera**

Für optische Messungen kam die CMOS high-end Hochgeschwindigkeitskamera **MotionPro** von RedLake mit einer maximalen Bildfrequenz von 8000 Hz und einer maximalen Auflösung (bei 500 Hz) von 1024x1024 Pixeln zum Einsatz. Die erreichbare Auflösung ist von der Bildfrequenz abhängig. Die Kamera liefert Schwarz-Weiss-Bilder mit Grauwerten in einer Auflösung von 256 Diskretisierungsschritten, die ohne Kompression im Bitmap-Format gespeichert und weiterverarbeitet werden können. Die angewandten Bildverarbeitungsschritte sind für die einzelnen Messaufgaben unterschiedlich werden bei der Beschreibung der jeweiligen Ergebnisse angegeben.

Abb. 13 zeigt die Kamera an der Versuchszelle der Ausführung mit streifenförmigen Abstandshaltern. Meistens wurde mit einer Bildauflösung von 768x768 Pixeln gearbeitet, die verwendete Bildfrequenz betrug 100 bzw. 200 Hz.

Zur Beleuchtung dienten zwei Halogenscheinwerfer mit einer Leistung von je 1 kW. Die Lampen wurden mit Netzspannung versorgt und liefern deshalb einen spürbaren Flimmeranteil mit einer Frequenz von 100 Hz, der bei allen Untersuchungen digital ausgeglichen wurde. Zu diesem Zweck wurden alle Pixel jedes einzelnen Bildes einer Sequenz auf den Mittelwert der Helligkeit in einem Bereich von Bezugspixeln aus dem selben Abbildung normiert, das sich außerhalb des Beobachtungsbereichs befand. Dieser Bezugsbereich war von den Änderungen im Messobjekt nicht betroffen und spiegelte allein die Helligkeitsschwankungen wider.



**Abb. 13:** CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera MotionPro von RedLake im Einsatz an der Versuchszelle

Bei den Elektrolyseversuchen wurde neben den Halogenlampen eine Kaltlichtquelle vom Typ Jenalux KLQ 85 (170W) von Thalheim-Spezial-Optik genutzt. Sie leuchtet über Multifaser-Lichtleitkabel nur einen sehr kleinen Bildbereich von ca. 1 cm<sup>2</sup> aus, dies jedoch weitgehend ohne Wärmeentwicklung. Da es bei den Elektrolyseversuchen um die Charakterisierung der entstehenden Gasbläschen und deren Bewegung ging, wurde hier mit einem Makroobjektiv gearbeitet, so dass der durch die Kaltlichtquelle ausgeleuchtete Bereich ausreichen war und so ihre Vorteile genutzt werden konnten.

### **2.6.6 WEB-Cam**

Für Versuche, bei denen ein Indikator eingesetzt wurde, um örtliche Verteilungen des pH-Werts zu registrieren, wurde eine WEB-Kamera vom Typ Logitech Quickcam 8.0 benutzt, die es gestattet, Videofiles (avi) mit einer Bildfrequenz von 15 Hz aufzunehmen. Die Auflösung beträgt 640x480 Pixel. Der Vorteil der WEB-Cam gegenüber der Hochgeschwindigkeitskamera besteht in der vorhandenen Farbtauglichkeit. Aus der für jedes Pixel zur Verfügung stehenden Farbinformation kann auf den lokalen pH-Wert geschlossen werden.

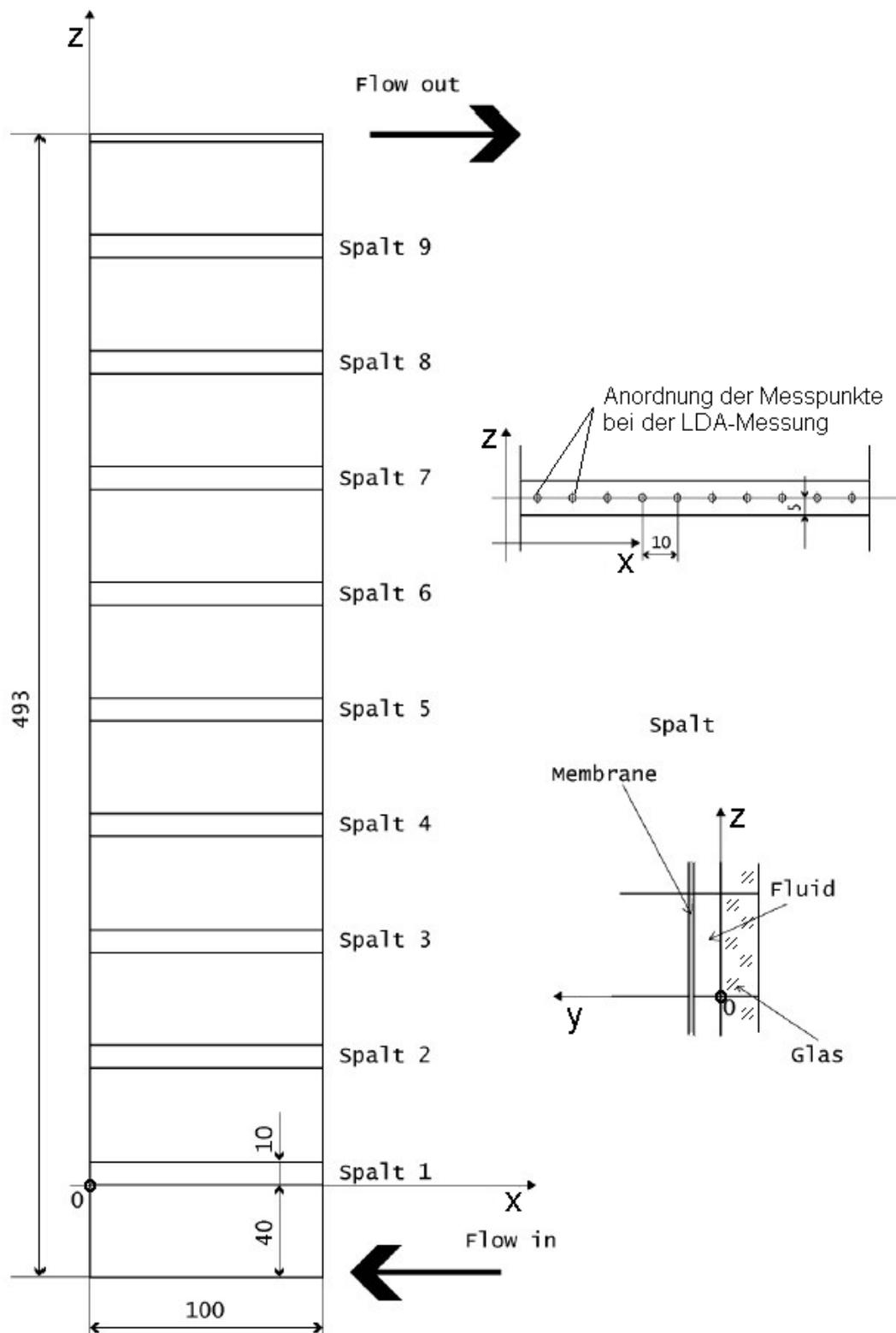
### **2.6.7 Strom- und Spannungsmessung**

Für die Elektrolyseversuchen wurde eine stabilisierte und regelbare Laborstromversorgung des Typs 3217 von Statron mit einer maximalen Spannung von 30 V und einem maximalen Strom von 10 A verwendet. Neben den analogen Anzeigen des Stromversorgungsgeräts selbst wurden digitale Multimeter eingesetzt. Ein Multimeter diente der Spannungsmessung. Durch die Parallelschaltung war die Spannung an allen Katodenstreifen identisch. Der Strom wurde für jeden Katodenstreifen individuell erfasst. Hierfür waren 10 weitere Multimeter des Typs Top-Craft TMMH-930 von Genemuiden/NL im Einsatz, die in Abb. 5 rechts von der Zelle zu sehen sind. Alle Geräte wurden manuell abgelesen.

Das Stromversorgungsgerät wurde als Stromquelle betrieben. Damit wird der Gesamtstrom der Zelle vorgegeben und die Zellenspannung stellt sich entsprechend der Elektrodenpotentiale und Überspannungen ein. Die dabei infolge der sich in der Zelle einstellenden Konzentrationsverteilungen auftretenden Stromdichteungleichmäßigkeiten können mit den als Amperemeter geschalteten Multimetern erfasst werden.

## **2.7 Koordinatensystem**

Das Koordinatensystem für LDA-Messungen und Kameraaufnahmen ist in Abb. 14 dargestellt. Während bei den reaktionsfreien Strömungsversuchen der gesamte Katodenraum über die transparente Frontscheibe optisch zugänglich war, konnte bei Elektrolysebetrieb nur durch die Spalte zwischen den einzelnen Katodenstreifen in die Zelle geblickt werden. Die Abmessungen der Beobachtungsspalte und deren Lage sind ebenfalls in Abb. 14 zu sehen.



**Abb. 14:** Beobachtungspalte und Koordinatensystem für die Messungen an der Zelle

## **3 Experimentelle Ergebnisse**

### **3.1 Reine Strömungsversuche ohne Elektrolyse**

#### **3.1.1 Versuchsdurchführung**

Bei den Strömungsversuchen ohne Elektrolyse wurde die Strömung in der Zelle allein durch die Wirkung der Schlauchpumpe hervorgerufen. Die Versuche hatten das Ziel, die Geschwindigkeitsverteilung im Katodenraum zu ermitteln, deren Ungleichmäßigkeit zu bestimmen und gg. Maßnahmen zur Vergleichmäßigung vorzuschlagen und zu erproben.

Die Membran wurde bei diesen Versuchen durch eine Polyethylen-Folie etwa gleicher mechanischer Beschaffenheit ersetzt, um nicht die relativ teure Originalmembran einsetzen zu müssen.

#### **3.1.2 LDA-Messungen**

Anfänglich wurde versucht, das Geschwindigkeitsfeld im Katodenraum der Zelle mit Hilfe des Laser-Doppler-Anemometers zu ermitteln. Durch die Frontplatte aus Glas wurden Messungen der x und z-Komponenten der Flüssigkeitgeschwindigkeit angestellt.

Für die Anwendung im schmalen Katodenspalt wurde ein Objektiv beschafft, das für das verwendete LDA-System die kleinste verfügbare Brennweite aufwies. Dennoch erschwerte die im Vergleich zur Spaltbreite relativ große Ausdehnung des durch Kreuzung der beiden Laser-Strahlen gebildeten Kontrollvolumens (s. Abb. 10) die Messung im Katodenraum. Besonders bei der ersten Variante der Zellenausführung konnte an einigen Punkten kein Geschwindigkeitswert ermittelt werden, weil infolge der Deformation der Membran die Spaltbreite stellenweise zu klein war.

Die Einführung die in Abb. 3 und Abb. 4 erkennbaren streifenförmigen Abstandshalter führte zu einer Verbesserung in der Maßhaltigkeit des Katodenraums. Hierdurch wurde die Situation wesentlich verbessert und es wurden Geschwindigkeitsverteilungen erhalten, die im wesentlichen auf eine Gleichverteilung in axialer Richtung hindeuteten.

Nachfolgend wurde zu den Netz- und Matteneinsätzen übergegangen, weil sich die Membran zwischen den streifenförmigen Abstandshaltern immer noch zu stark wölbte. Durch die Einlagen wurden jedoch die Sichtverhältnisse verschlechtert, was den Einsatz des Laser-Doppler-Anemometers weiter erschwerte.

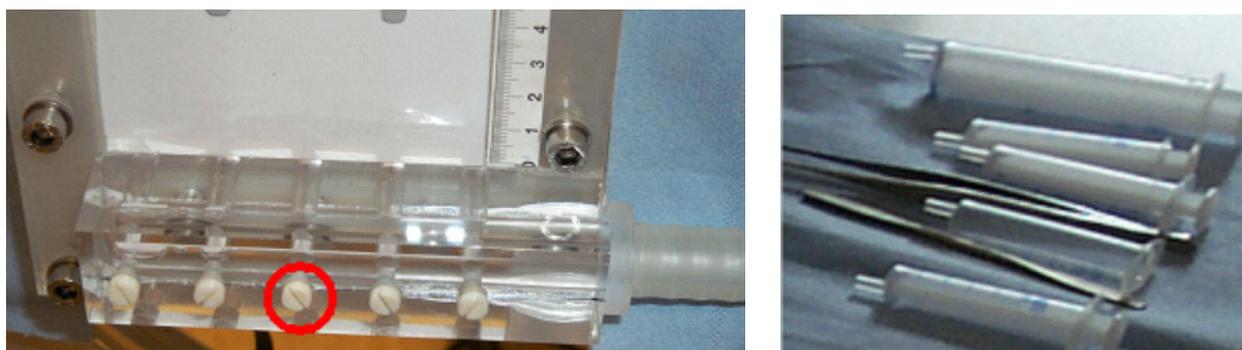
Durch die für Profilmessungen notwendige Traversierung des LDA-Messkopfes ist die Geschwindigkeitsmessung außerdem insgesamt langwierig. Es ergeben sich Messzeiten von mehreren Stunden, wenn die Verteilung über alle Beobachtungsspalte ausgemessen werden soll. In dieser Zeit müssen die Strömungsbedingungen in der Zelle konstant gehalten werden.

Beide Gründe haben zur Suche nach einem alternativen Verfahren geführt. Im Hinblick auf die guten Erfahrungen mit Hochgeschwindigkeits-Videotechnik unter Verwendung von

digitalen Bildverarbeitungsalgorithmen wurde im Verlauf der weiteren Bearbeitung von weiteren LDA-Messungen zugunsten des Einsatzes von Digitalkameras Abstand genommen.

### 3.1.3 Versuche mit Farbeinspritzung

Ziel der Versuche war die Visualisierung der Geschwindigkeitsverteilung und die Charakterisierung der Vermischungsverhältnisse in der Zelle. Optimal für den Elektrolysebetrieb ist eine möglichst geringe Rückvermischung des Katolyten, da dieser beim Durchlaufen der Zelle seine Leitfähigkeit verringert. Bei maximaler Rückvermischung würde sich die Zelle wie ein ideal vermischter Rührkesselreaktor verhalten und an allen Punkten des Katenraums würde nur Katolyt mit der Leitfähigkeit und dem pH-Wert des aus der Zelle abgeleiteten Produkts, mithin also des aufbereiteten, entsäuerten Wassers vorliegen. Je geringer die Rückvermischung ist, umso größere Teile der Katode und der Membran werden mit Medium höherer Leitfähigkeit und höherer Sulfatkonzentration beaufschlagt, was den Prozesswirkungsgrad und die Membranstandzeit positiv beeinflusst. Optimal ist folglich eine Strömungsführung, bei der der Katolyt sich als Kolbenströmung durch den Katoenspalt bewegt.



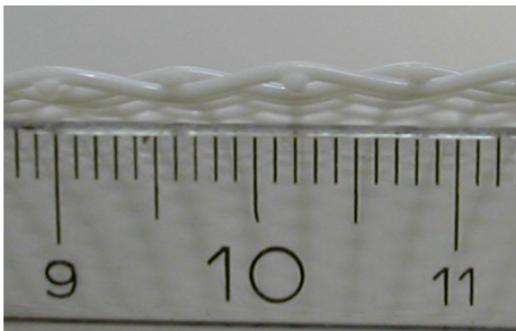
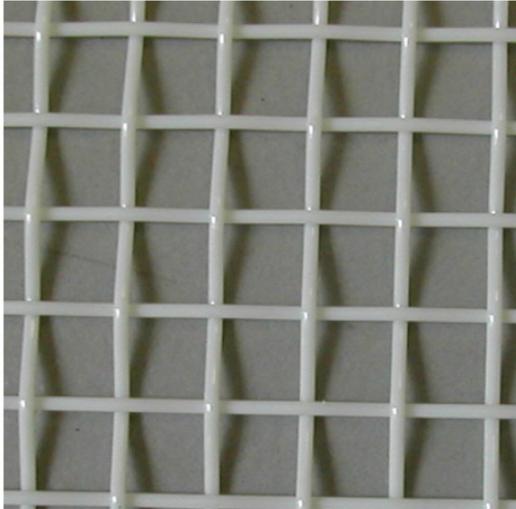
**Abb. 15:** Öffnungen für die Einspritzung der Farblösung (roter Kreis: Einspritzöffnung 3, Mitte) im Katolytverteiler am Eintritt in die Zelle und Spritzensatz

Das Strömungsfeld wurde bei reinem Strömungsbetrieb durch Einspritzung von blauem Farbstoff (Tinte) in den Katolytzustrom sichtbar gemacht. Die sich herausbildende Farbverteilung wurde durch eine frontale Beobachtung der Zelle über die transparente Deckplatte erhalten. Der Farbstoff wurde mit Injektionsspritzen von Hand eingebracht. Die Injektion erfolgte entweder in den Gesamtstrom des Katolyten oder in den durch eine der fünf am Verteiler vorhandenen Eintrittsöffnungen eintretenden Teilstrom. Der Verteiler war zu diesem Zweck angebohrt worden. Die jeweils nicht benötigten Einspritzöffnungen wurden durch Schrauben mit untergelegten Dichtungsscheiben verschlossen (Abb. 15). Durch die verschiedenen Varianten kann entweder der gesamte Katolyt oder ein Teilstrom eingefärbt werden.

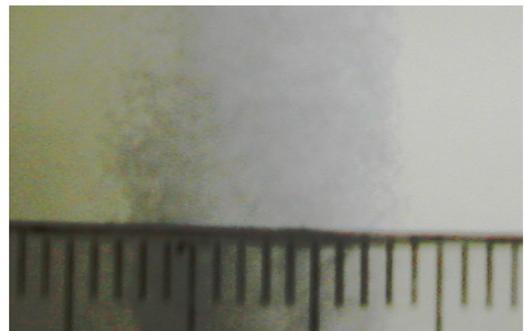
Bei den Untersuchungen ging es insbesondere um den Vergleich der verschiedenen Einbauten zur Stabilisierung der Membranposition (Abb. 16), von denen angenommen werden musste, dass sie unterschiedlichen Einfluss auf das Strömungsfeld und die Vermischung haben.

## Plastnetz

Drahtdurchmesser 1 mm  
Maschenweite 5.8 mm



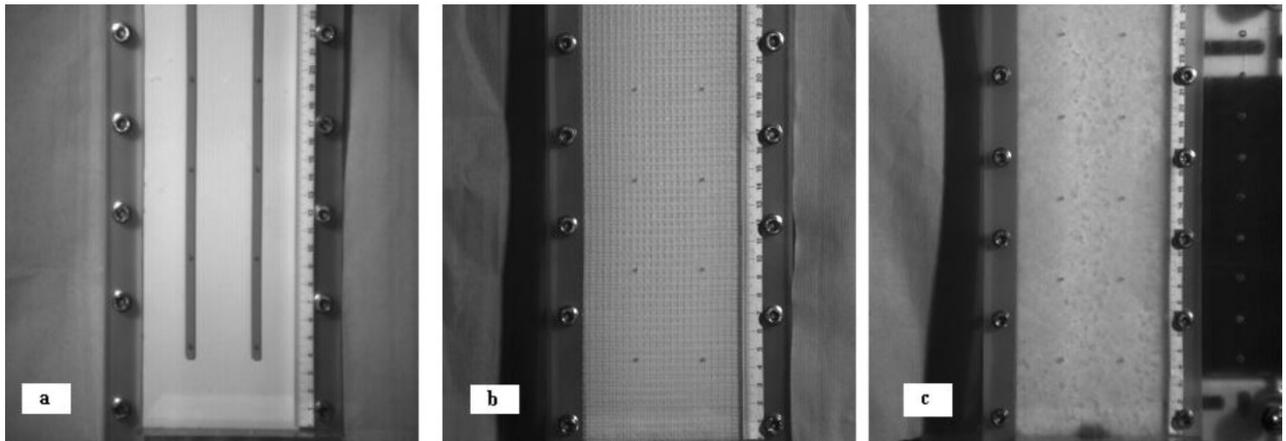
## Filtermatte



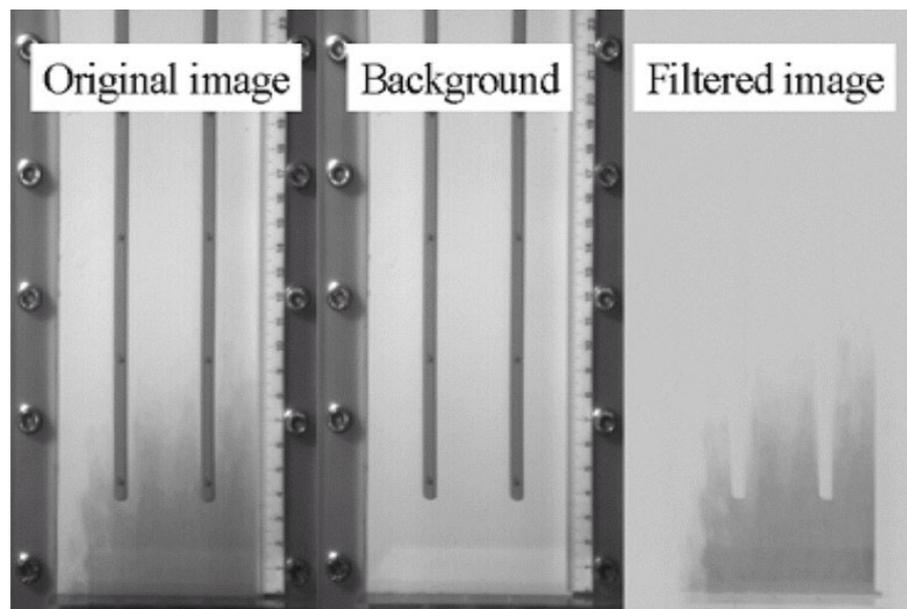
**Abb. 16:** Einlagen zur Stabilisierung der Membranposition

Für die Aufnahme der Farbstoffausbreitung wurde die Hochgeschwindigkeitskamera MotionPro verwendet, die mit einer Bildfrequenz von 100 Hz betrieben wurde. Das Format der aufgezeichneten Bitmap-Sequenzen war 768x768 Pixel bei 8 bit Farbtiefe (256 Graustufen). Abb. 17 zeigt Einzelbilder, die von den drei untersuchten Varianten von abstandshaltenden Einbauten im Anfangszustand ohne Farbstoff aufgenommen wurden.

Die mit der Kamera aufgenommenen Bildsequenzen wurden in der Regel digital vorverarbeitet. Dabei wurden folgende Verarbeitungsschritte durchlaufen: (a) Korrektur der Helligkeitsschwankungen der Lichtquellen, (b) Hintergrundsubtraktion, (c) Normierung der Grauwerte. Die Wirkung der Hintergrundsubtraktion ist in Abb. 18 dargestellt.

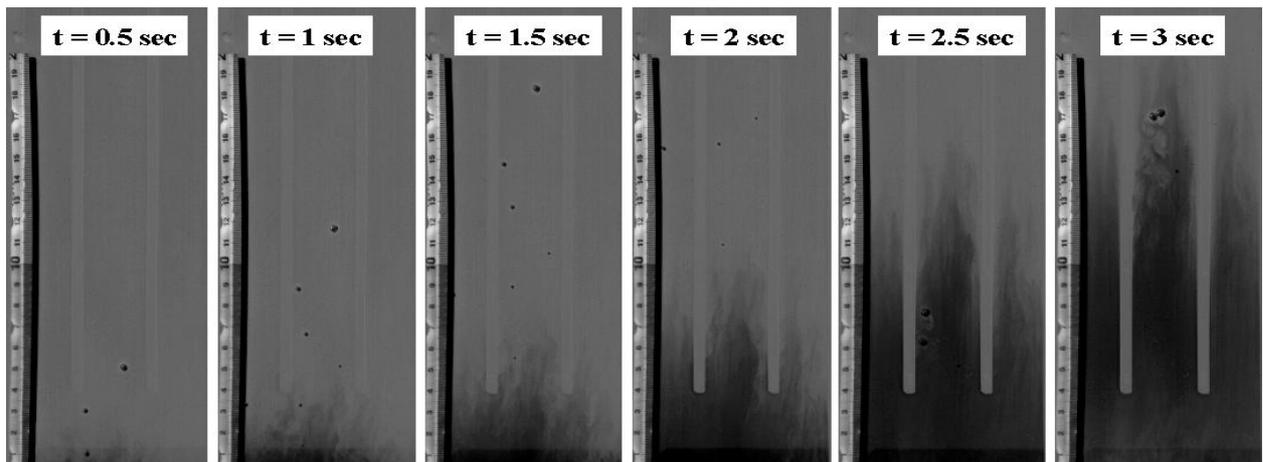


**Abb. 17:** Aufnahmen der Zellenvarianten mit der Hochgeschwindigkeitskamera ohne Farbstoff, (a) Katodenspalt mit streifenförmigen Abstandshaltern, (b) Katodenspalt mit Netzeinlage, (c) Katodenspalt mit Filtermatte



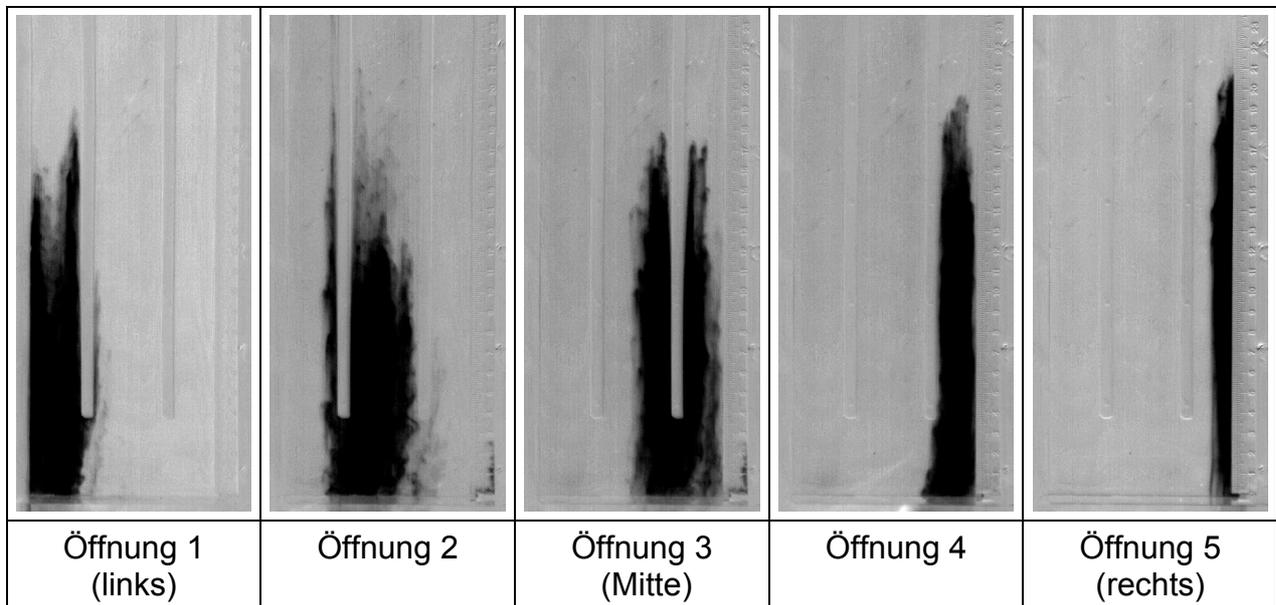
**Abb. 18:** Bildfilterung durch Hintergrundsubtraktion

Ein Beispiel für die Ausbreitung des Farbstoffs im Katodenraum bei Verwendung der streifenförmigen Abstandshalter ist in Abb. 19 gezeigt. Die Injektion erfolgte hierbei in den Gesamtstrom des Katolyten. Durch die Turbulenzen bei der Einmischung des Farbstoffs und den Transport durch die relativ komplizierte Geometrie des Katolytverteilers ist die Farbfront relativ ungleichmäßig ausgeprägt. Der angefärbte Katolyt bewegt sich jedoch im Katodenspalt weitgehend gradlinig und gleichförmig nach oben, wobei sich die anfänglich gebildeten Strukturen nur langsam verändern. Große Rezirkulationsgebiete werden nicht beobachtet. Die Strömung kommt daher der gewünschten Kolbenströmung nahe.

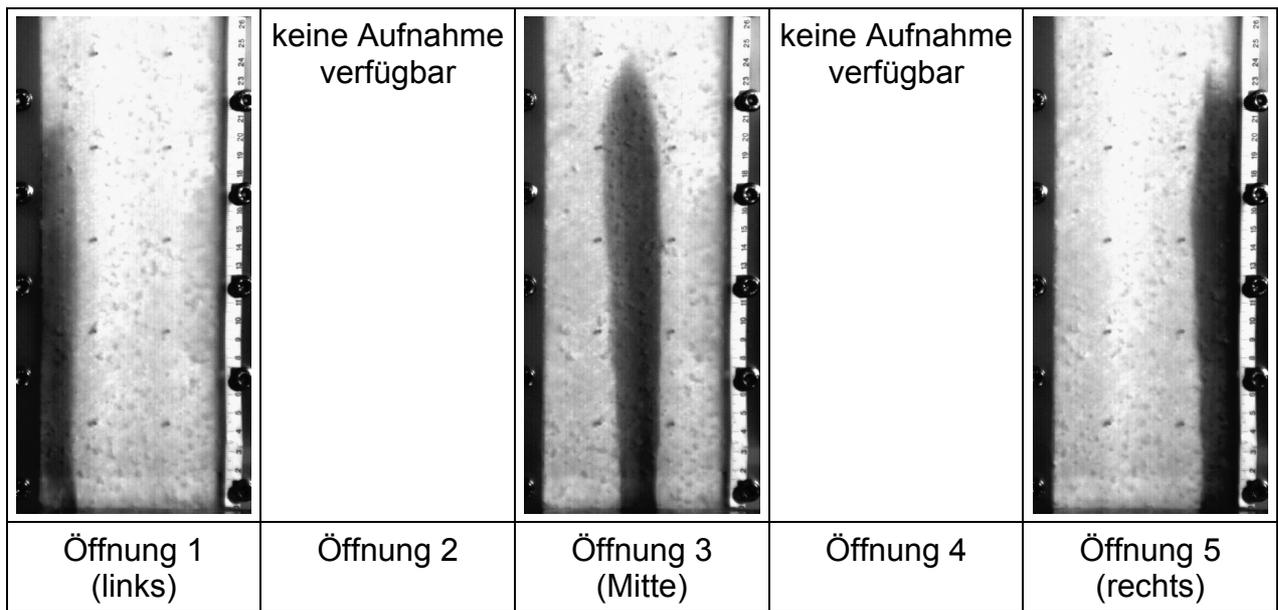


**Abb. 19:** Ausbreitung des Farbstoffs im Katodenraum mit streifenförmigen Abstandshaltern

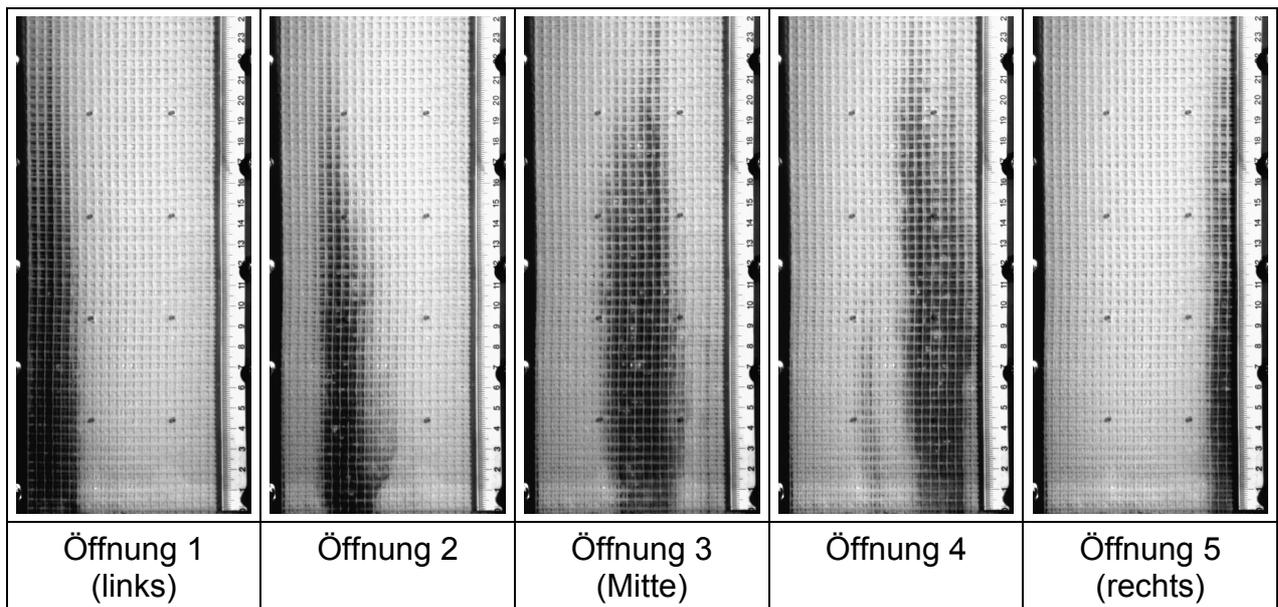
Bestätigt wird dies durch die Versuche, bei denen der Farbstoff in eine einzelne der fünf in Abb. 15 zu erkennenden Zuspenseöffnungen am Katolytverteilers eingespritzt wurde. Innerhalb der Zelle bildet sich ein laminarer Farbstreifen heraus, der nicht von großräumigen Wirbelbewegungen erfasst wird. Lediglich an seinem Rand findet ein merklicher diffusiver Austausch mit dem benachbarten, nicht eingefärbten Medium statt, der nach oben zu einer gewissen Verbreiterung des Streifens führt. Turbulenzen an den Rändern der Strahlen sind nur schwach ausgeprägt. Die stärksten Wirbelbildungen treten in der Zellenvariante mit streifenförmigen Abstandshaltern auf (Abb. 20).



**Abb. 20:** Farbausbreitung im Katodenraum der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern bei Farbeinspeisung in einer der fünf Öffnungen am Katolytverteiler, Pumpenstufe 1 (24 l/h), Hintergrundsubtraktion



**Abb. 21:** Farbausbreitung im Katodenraum der Zelle mit Filtermatteneinlage bei Farbeinspeisung in einer der fünf Öffnungen am Katolytverteiler, Pumpenstufe 4 (81 l/h), ohne Hintergrundsubtraktion



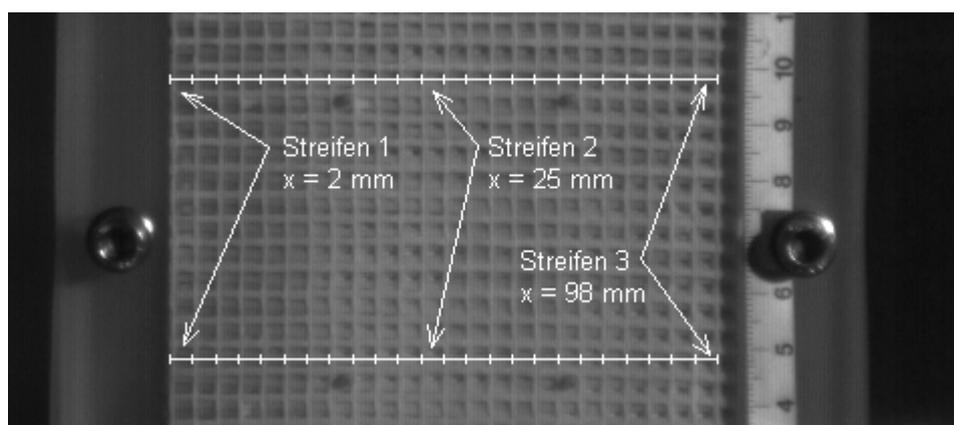
**Abb. 22:** Farbausbreitung im Katodenraum der Zelle mit Plastik-Netz als Abstandshalter bei Farbeinspeisung in einer der fünf Öffnungen am Katolytverteiler, Pumpenstufe 1 (24 l/h), ohne Hintergrundsubtraktion

Bei Verwendung der Filtermatte als Abstandshalter (Abb. 21) ist die Strömung an ruhigeren, während beim Einsatz des Netzes ein etwas stärkerer Transport des Farbstoffs in Querrichtung zu verzeichnen ist, hervorgerufen durch die Mischerwirkung des Netzes. (Abb. 22).

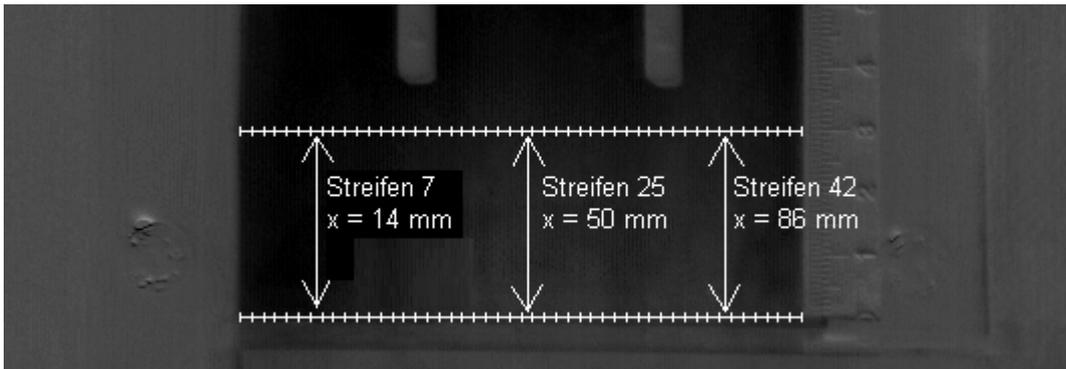
In allen drei Fällen wurde eine leichte Unsymmetrie festgestellt. Die Farbsträhne, die bei Einspeisung durch die rechte äußere Öffnung entsteht, ist deutlich schmaler, als die Strähne bei Einspeisung ganz links. Der Katolytverteiler wird von rechts versorgt, so dass es wahrscheinlich ist, dass sich der Volumenstrom nicht ganz gleichmäßig auf die fünf Einspeiseöffnungen verteilt. Durch die dynamische Druckverteilung sollte der in den Kato­denspalt eintretende Volumenstrom von rechts nach links leicht anwachsen, was den Effekt erklären würde.

Eine genauere Bewertung der Vermischung in axialer Richtung kann durch die Auswertung von zeitlichen Verläufen des Farbstoffgehalts auf verschiedenen Höhenpositionen vorgenommen werden. Hierzu werden Grauwerte aus den Bitmap-Dateien entnommen. Die Pixel, die auf der gewünschten Höhenposition liegen, werden zu Bilanzgebiete (regions of interest, ROI) zusammengefasst, indem über eine bestimmte Anzahl nebeneinander liegender Pixel gemittelt. Dieser Vorgang wird für alle Bilder einer Sequenz wiederholt. Das Ergebnis wird auf den maximalen und den minimalen Grauwert der Sequenz bezogen und als Funktion der Zeit ( $H=f(t)$ ) ausgegeben. Die Normierung erfolgt dabei so, dass der Wert Eins dem höchsten Farbstoffgehalt und der Wert Null dem unmarkierten Fluid entspricht.

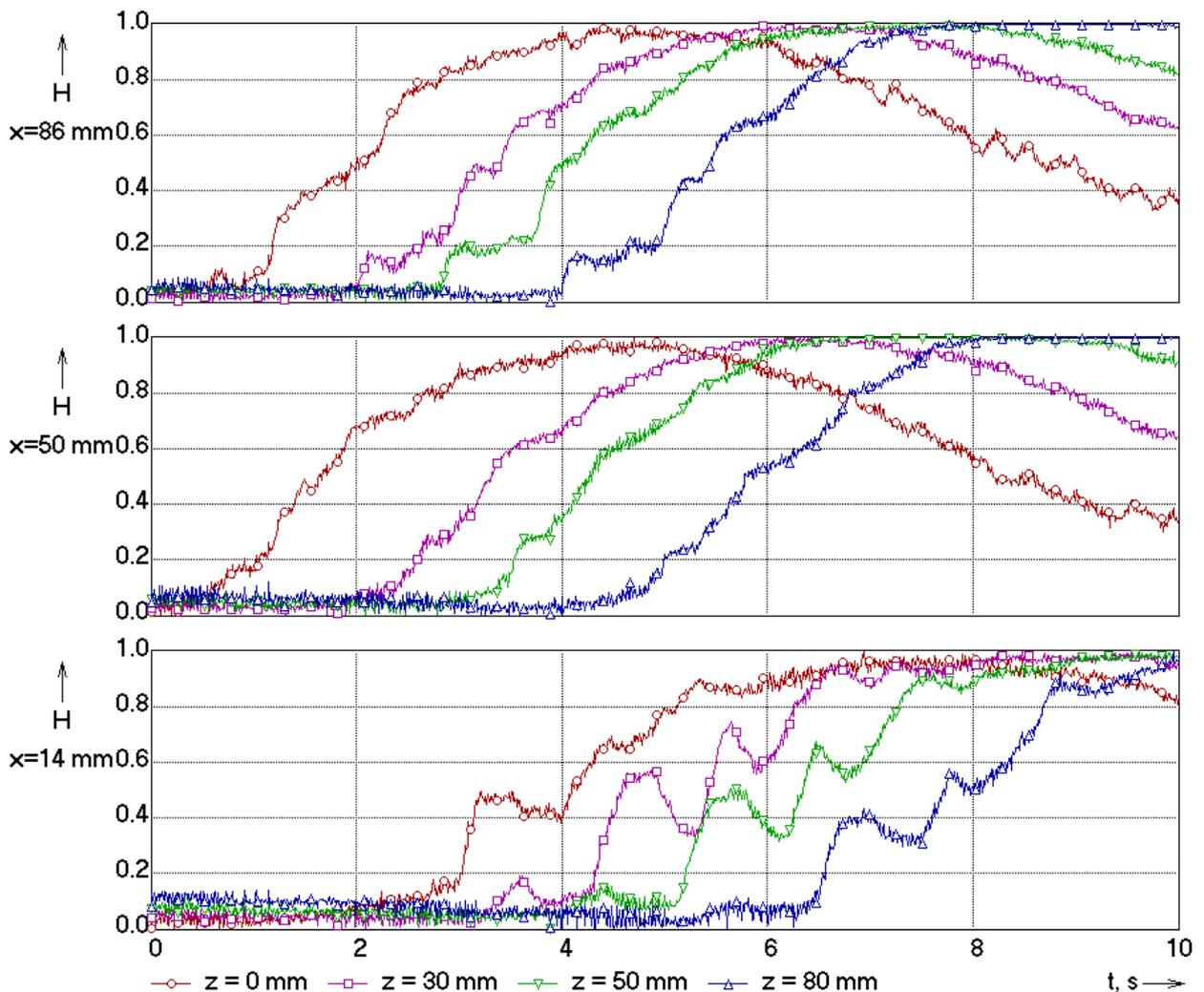
Für die Abstandshalter Filtermatte und Netz wurde die Zellenbreite in 24 nebeneinanderliegende Bilanzgebiete unterteilt. Auf diese Weise erhält man je einen Messpunkt pro Masche des Netzes (Abb. 23). Als Höhenpositionen wurden 50, 100, 150, 200 und 250 mm gewählt. Die Höhen wurden um wenige Millimeter modifiziert, um bei Verwendung des Netzes etwa in der Mitte einer Maschenreihe messen zu können. Im Fall der Zelle mit den streifenförmigen Abstandshaltern wurde die Zellenbreite in 48 Abschnitte unterteilt, um den Effekt der Abstandshalter besser auflösen zu können. Die Höhenpositionen waren hier 0 und 30 mm (zwei Positionen unterhalb der Unterkante der Abstandshalter, Abb. 24), sowie 50 und 80 mm (zwei Positionen im Bereich der streifenförmigen Abstandshalter).



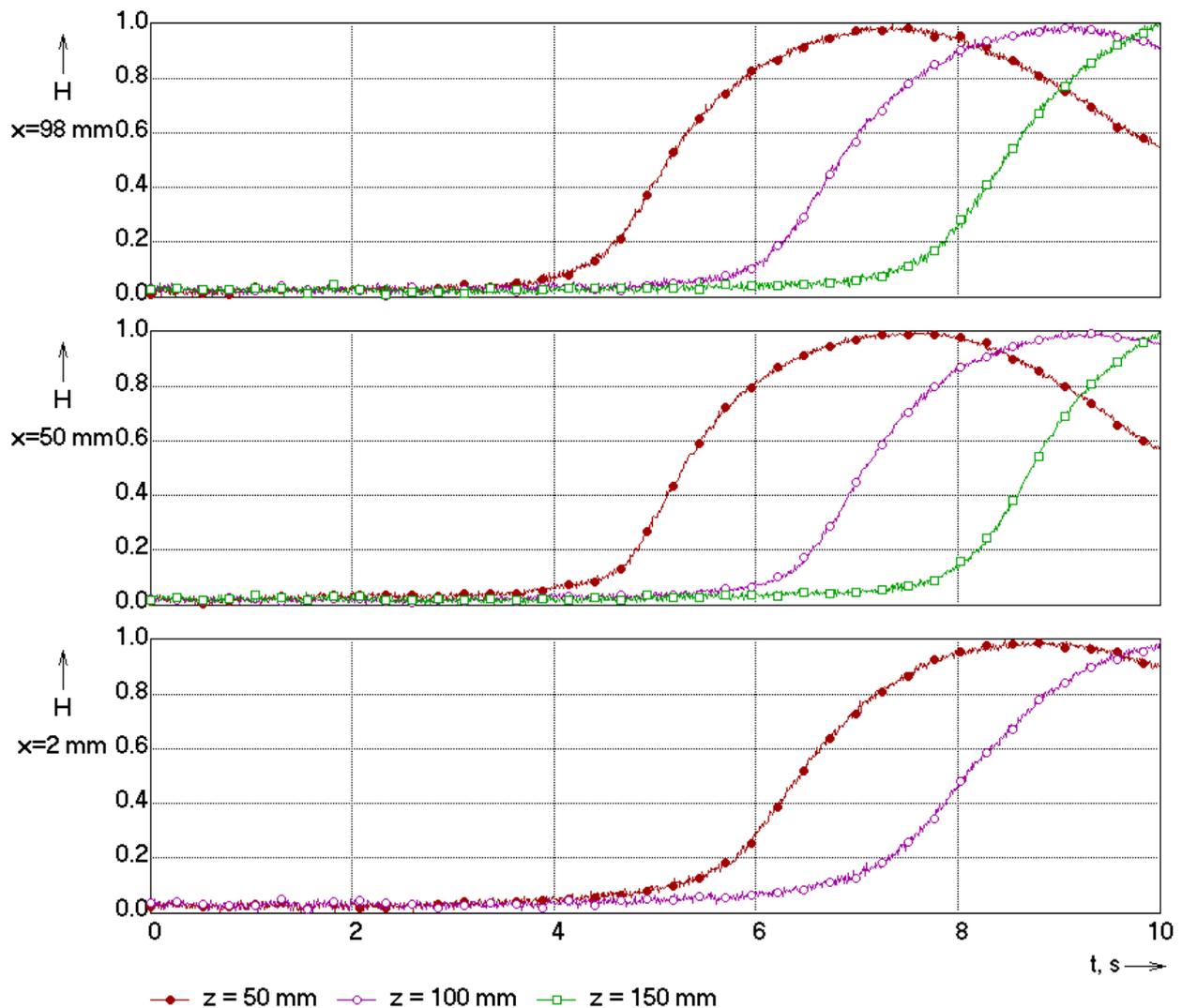
**Abb. 23:** Bilanzbereiche zur Ermittlung des Zeitverlaufes (hier auf den beiden Höhenpositionen von ca. 50 und 100 mm) in der Zelle mit Netzeinlage



**Abb. 24:** Bilanzbereiche zur Ermittlung des Zeitverlaufes (hier auf den beiden Höhenpositionen von 0 und 30 mm) in der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern



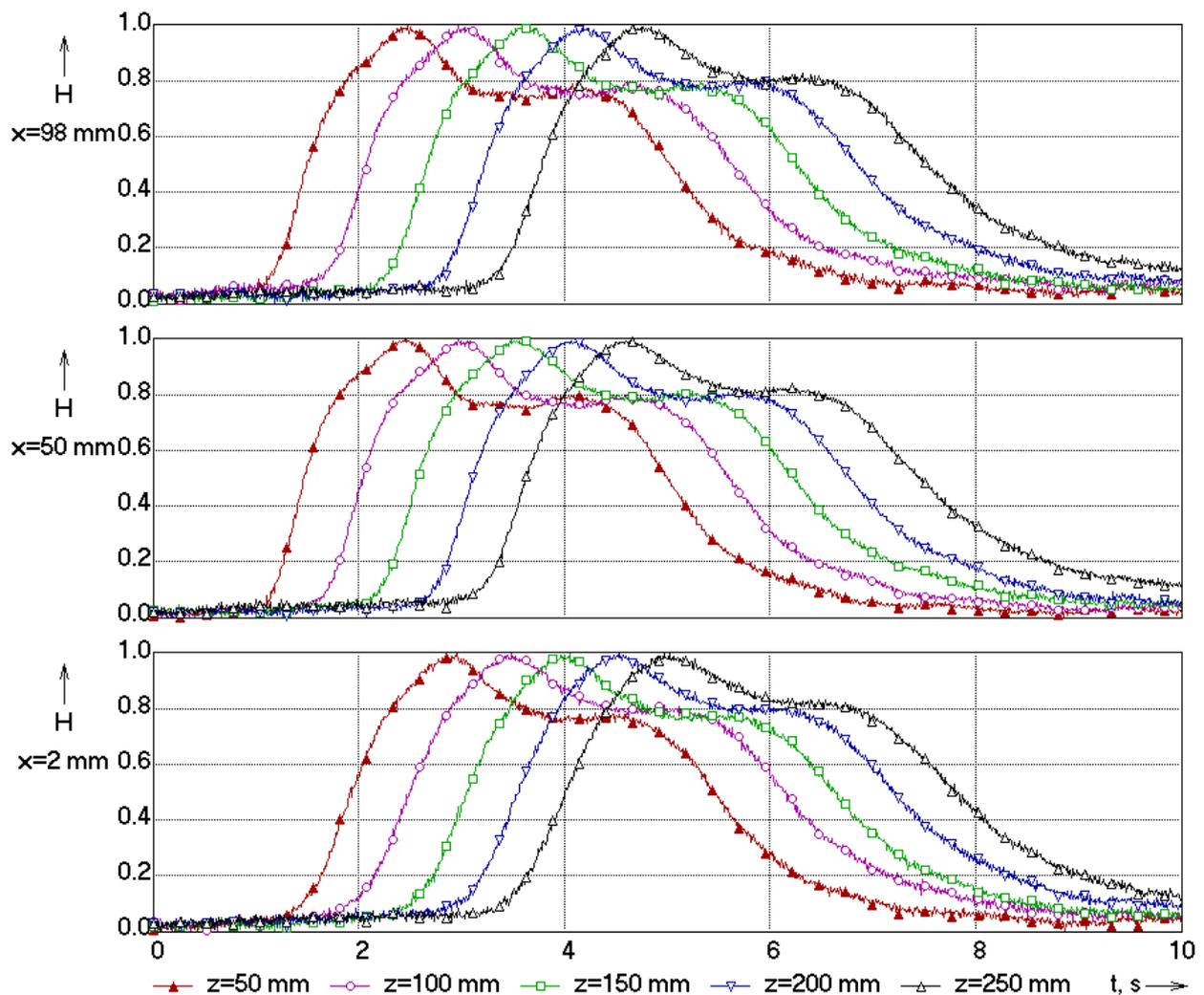
**Abb. 25:** Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern für die ausgewählten Bilanzbereiche 7, 25, 42, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h



**Abb. 26:** Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegter Filtermatte für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h

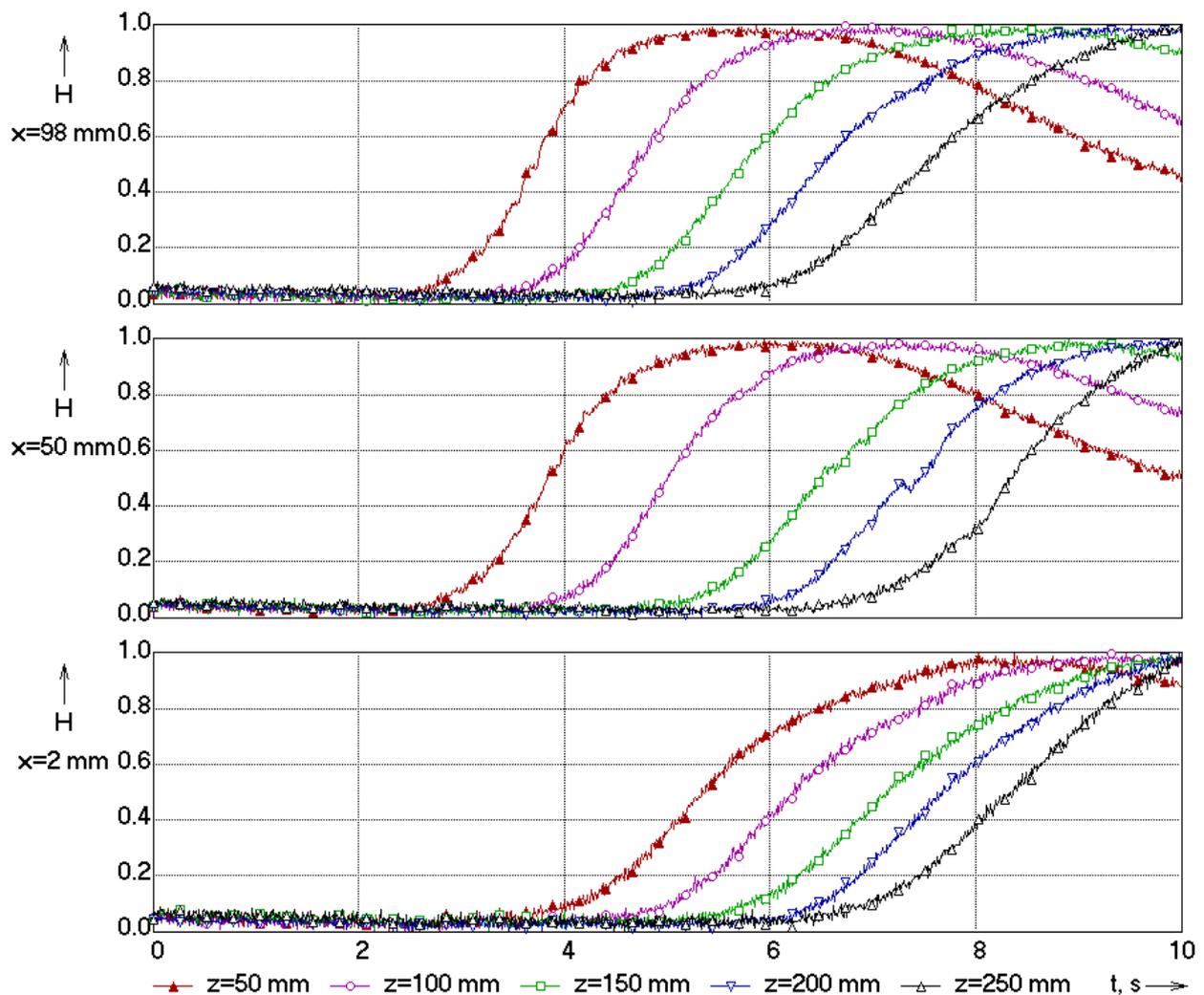
Wie in Abb. 25 bis Abb. 29 zu erkennen ist, schiebt sich die Farbstofffront unabhängig vom verwendeten Abstandhalter praktisch ohne Veränderung ihrer Form durch die Zelle. Daraus wird abgeleitet, dass eine Vermischung in vertikaler Richtung, die zu einer Verbreiterung der Front führen müsste, nicht vorliegt. Rückvermischungsvorgänge haben demzufolge eine untergeordnete Bedeutung und können vernachlässigt werden.

Besonders wichtig ist die Feststellung, dass die Einlage der Matte und des Netzes nicht zu einer spürbaren Verstärkung der Rückvermischung führen. Daher kann diese Art von Einlagen aus strömungsmechanischer Sicht zur Stabilisierung der Membranposition verwendet werden.



**Abb. 27:** Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegter Filtermatte für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 4, Katolytvolumenstrom 81 l/h

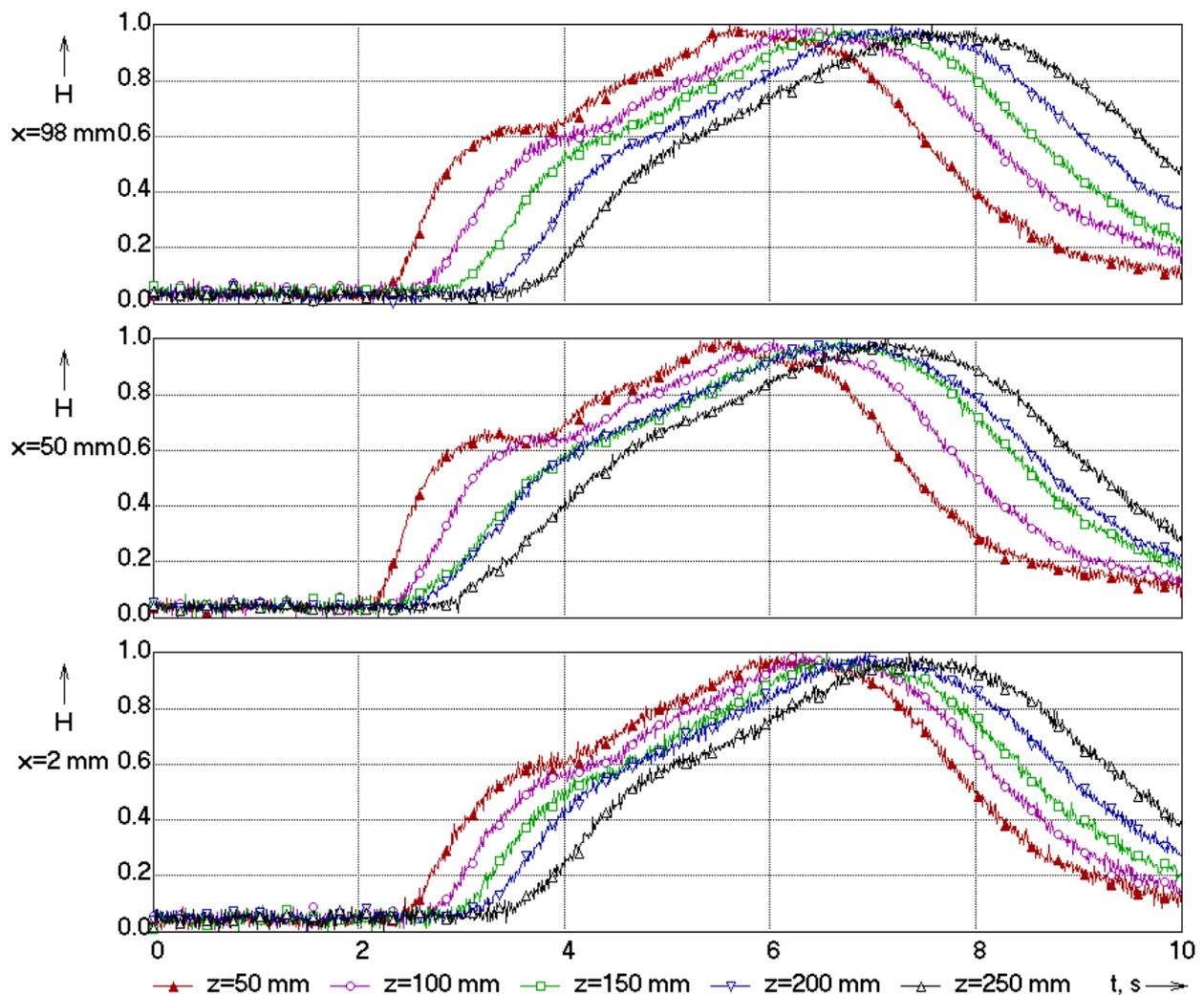
Bei den Versuchen traten teilweise komplizierter gestaltete Grauwertverläufe auf, wie z.B. in Abb. 27 und Abb. 29. Dies wurde durch den von Hand ausgeführten Farbstoffinjektionsvorgang hervorgerufen, so dass der Farbstoffkonzentrations-Zeit-Verlauf nicht vollständig reproduzierbar ist. Wichtig für die Bewertung der Rückvermischung ist jedoch die weitere Entwicklung der Front bei ihrer Bewegung nach oben, die, wie bereits gesagt, kaum durch eine Vermischung in axialer Richtung gekennzeichnet ist.



**Abb. 28:** Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegten Netz für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h

Kleinere Besonderheiten traten bei der Verwendung des Netzes bei Betrieb mit Pumpenstufe 4 auf (Abb. 29). Die Grauwertkurve weist hier am Anfang eine besonders hohe Steilheit auf, hervorgerufen durch eine Farbstoffeinspritzung, die zu Beginn schneller als sonst vorgenommen wurde. Diese steile Flanke wird durch die Längsvermischung zwischen  $z = 50$  und  $z = 100$  mm etwas abgebaut. Danach ändert sich die Kurvengestalt nicht weiter.

Im Zentrum der Zelle (bei  $x = 50$  mm) wurden bei diesem Versuch zwischen  $z = 150$  und  $z = 200$  mm sehr kleine Transportzeiten beobachtet. Ein Messfehler ist hierbei nicht auszuschließen, da der Farbstoffgehalt bei dem Versuch wegen des hohen Katolytstroms sehr klein war, was die Messung des Grauwertes erschwerte.



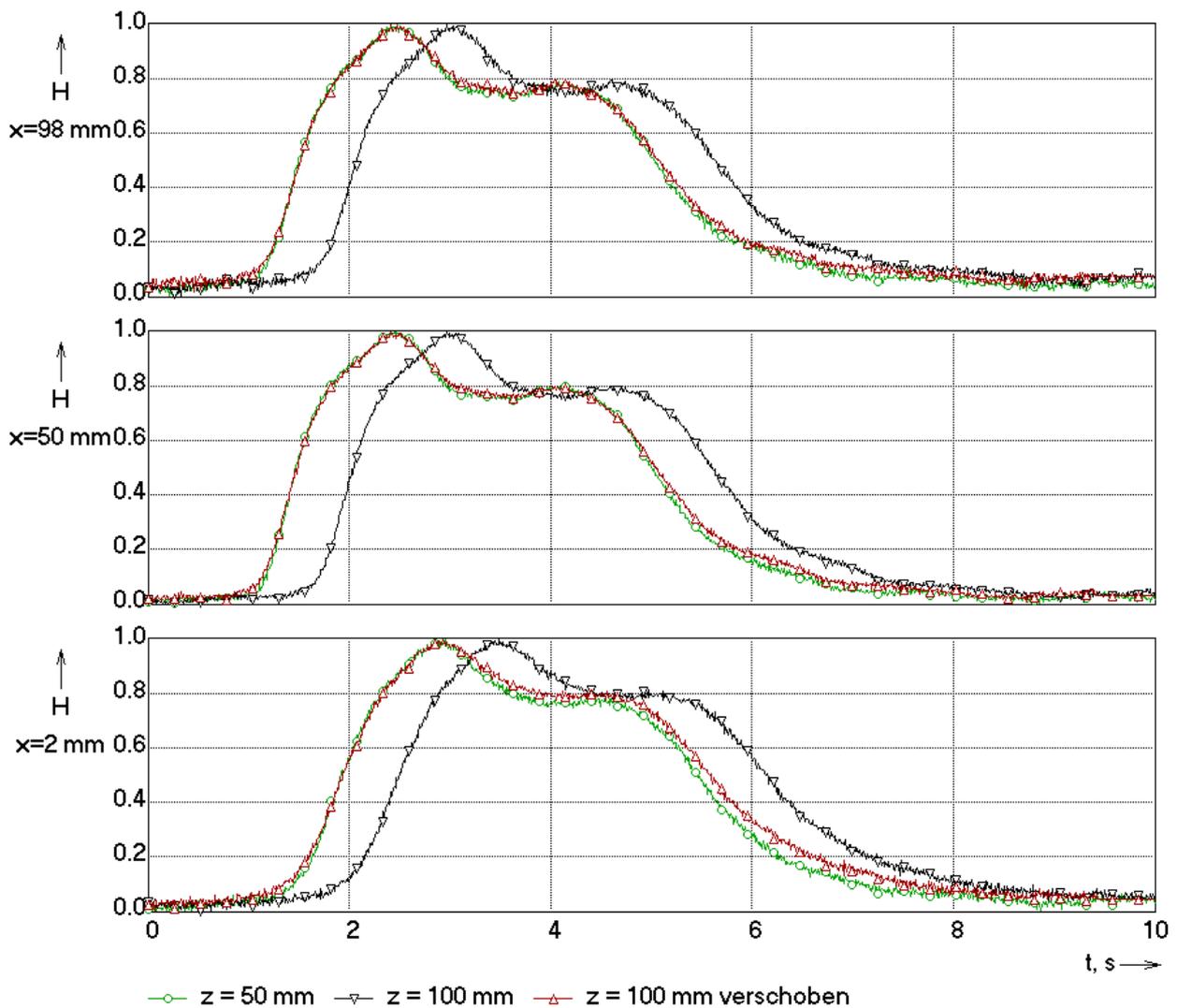
**Abb. 29:** Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegten Netz für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 4, Katalytvolumenstrom 81 l/h

### 3.1.4 Geschwindigkeitsverteilung

Mit Hilfe der Zeitverläufe der normierten Helligkeitswerte, die an unterschiedlichen Höhenpositionen aus den Bilddateien extrahiert werden, kann die Geschwindigkeit des Katalyten ermittelt werden. Der normierte Helligkeitswert steigt an, wenn der Farbstoff an der gegebenen Höhenposition eintrifft. Der axiale Abstand dividiert durch die Zeitdifferenz des Eintreffens auf zwei unterschiedlichen Höhenpositionen ergibt die mittlere Katalytgeschwindigkeit zwischen beiden Höhenpositionen.

Um zu statistisch möglichst gut gesicherten Werten für die Zeitdifferenz zu gelangen, wird die auf der oberen Höhenposition gemessene Flanke numerisch solange auf der Zeitachse verschoben, bis eine optimale Übereinstimmung mit der Flanke an der darunter lie-

genden Messposition erreicht wird. Dies wird durch folgenden Optimierungsalgorithmus bewerkstelligt: Die Abweichung wird als Summe der Quadrate der Differenzen zwischen den einzelnen, über die jeweiligen Sondenpixel gemittelten und normierten Grauwerte aus der Flanke an der unteren Messposition und der zeitverschobenen oberen Messposition berechnet. Diese Berechnung wird unter Variation der Zeitverschiebung solange wiederholt, bis die berechnete Abweichung minimal wird.



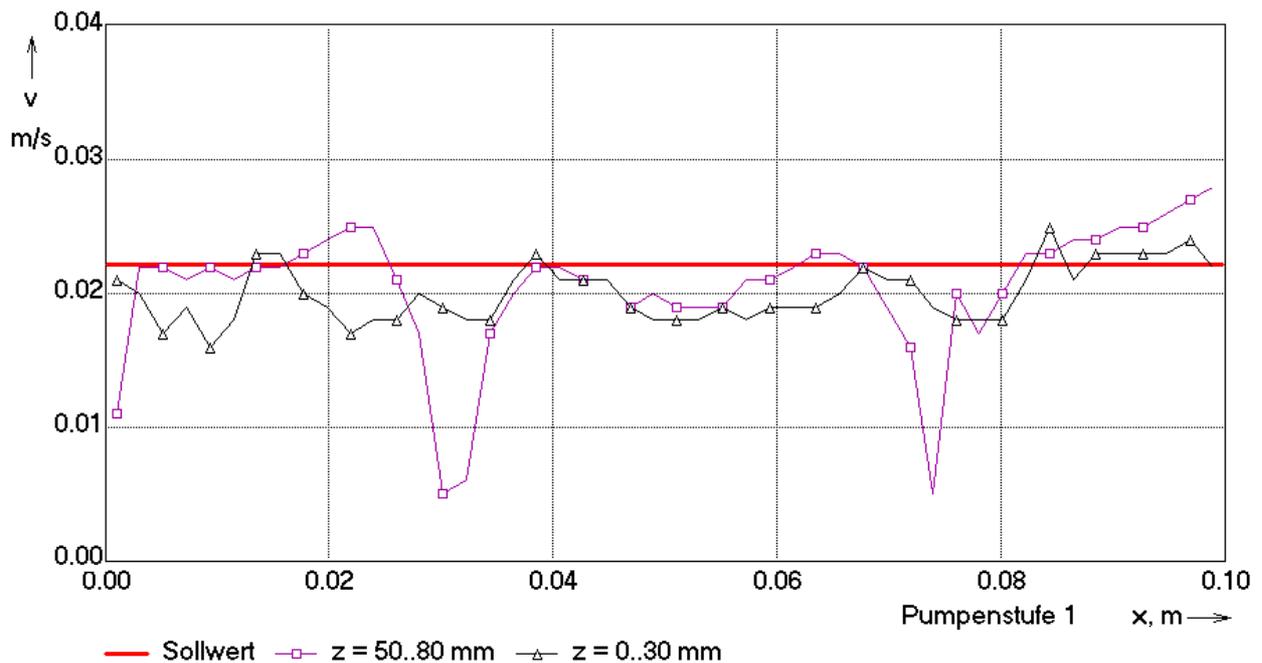
**Abb. 30:** Demonstration der Geschwindigkeitsmessung durch Ermittlung der Zeitverschiebung zwischen Messposition 1 (hier  $z = 50 \text{ mm}$ ) und Messposition 2 (hier  $z = 100 \text{ mm}$ ), Daten aus Abb. 27 (Filtermatte, Pumpenstufe 4)

In die Bildung der Summe der Quadrate der Differenzen werden nur die steigenden Flanken des Grauwertverlaufs einbezogen, d.h. die Summierung erfolgt beginnend beim Pixel mit der höchsten Helligkeit und endet beim Pixel mit der geringsten Helligkeit. Dadurch wird vermieden, dass der später einsetzende erneute Abfall der Farbstoffkonzentration nach Beendigung der Injektion das Ergebnis nicht verfälschen kann.

Die Zeitverschiebung, bei der die Summe der Quadrate der Differenzen minimal wird, liefert die Geschwindigkeit. Durch die Aufteilung der Zellenbreite in eine Reihe von Abschnitten kann das Geschwindigkeitsprofil ermittelt werden.

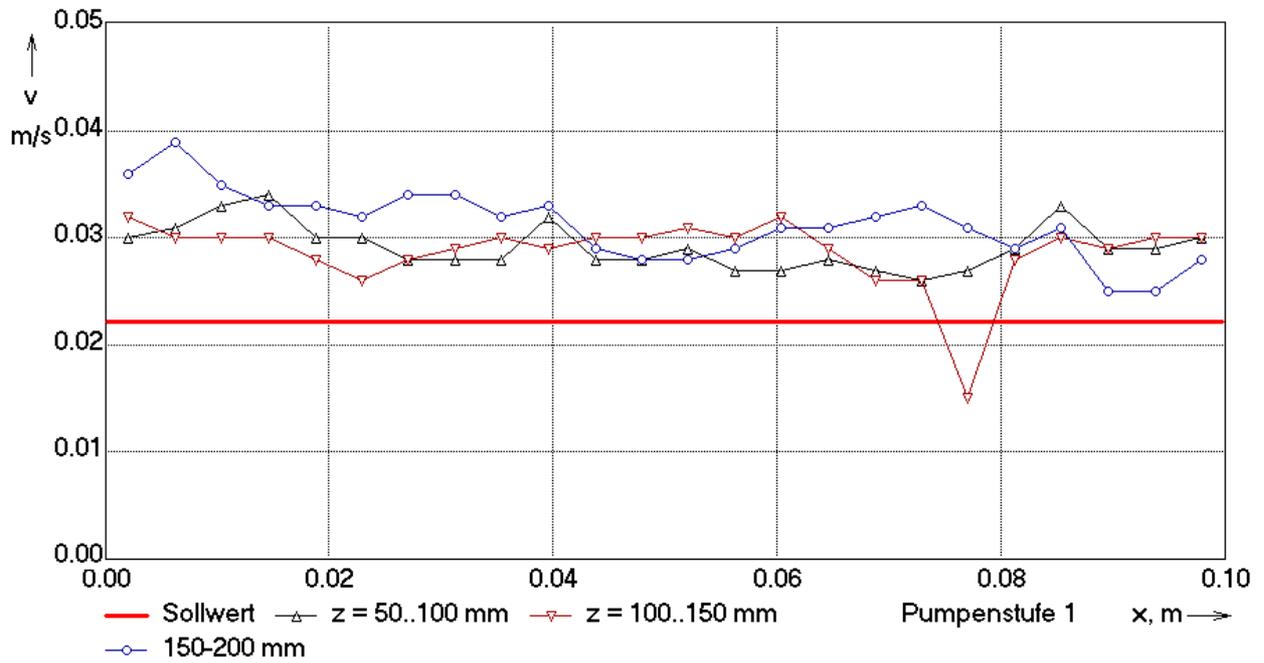
Abb. 30 zeigt zur Illustration der Methode Verläufe von normierten Grauwerten für einzelne ausgewählte seitliche Positionen. Es ist zu erkennen, dass bei Anwendung der optimalen Verschiebung des Signals von der jeweils höher liegenden Position eine nahezu vollständige Übereinstimmung mit dem Signal an der unteren Sondenposition erreicht wird. Dies ist typisch für alle aufgenommenen Grauwertverläufe.

Die Geschwindigkeit wird durch Division des axialen Abstands der beiden Sondenpositionen durch die ermittelten Zeitverschiebungen berechnet. Wie in Abb. 31 bis Abb. 35 zu erkennen ist, herrscht in der Zelle eine global weitgehend gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung vor, die jedoch je nach verwendetem Abstandshalter unterschiedlich starke Schwankungen aufweist. In den Bildern ist als horizontale Linie (Sollwert) die Geschwindigkeit eingetragen, die sich aus dem Katolytstrom dividiert durch die Querschnittsfläche des Katodenraums ergibt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass die Spaltbreite 3 mm beträgt.

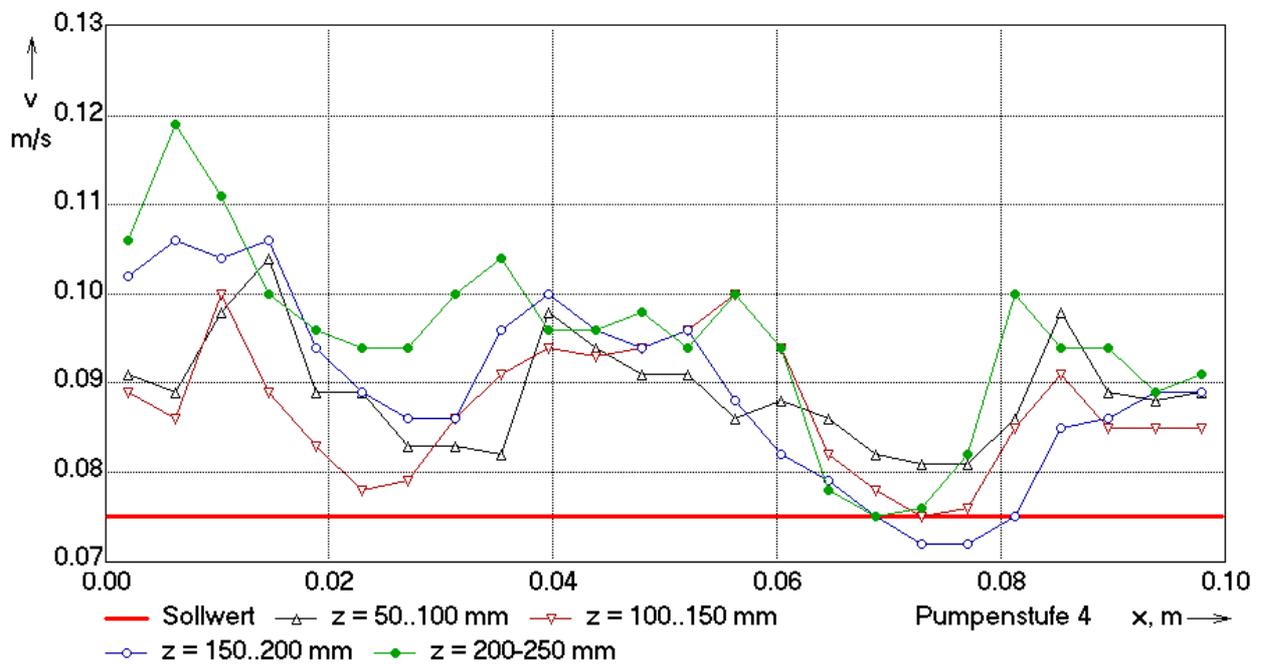


**Abb. 31:** Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite bei streifenförmigen Abstandshaltern, Katolytstrom 24 l/h

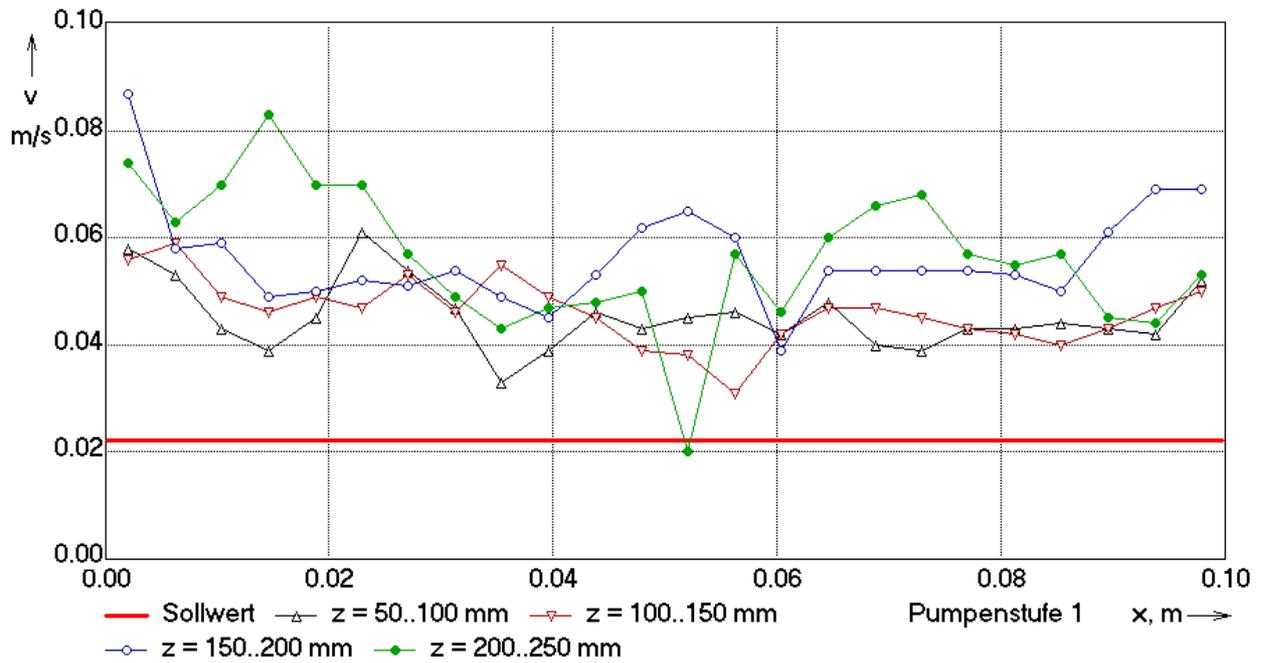
In der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern befinden sich die gemessenen Geschwindigkeiten in der Nähe des zu erwartenden Werts, was darauf hindeutet, dass die Spaltbreite während der Messung mit guter Genauigkeit eingehalten wurde. Im Bereich oberhalb der Unterkante der beiden Abstandshalter sind die zu erwartenden Einbrüche der Strömungsgeschwindigkeit an den Positionen der eingesetzten Streifen zu erkennen.



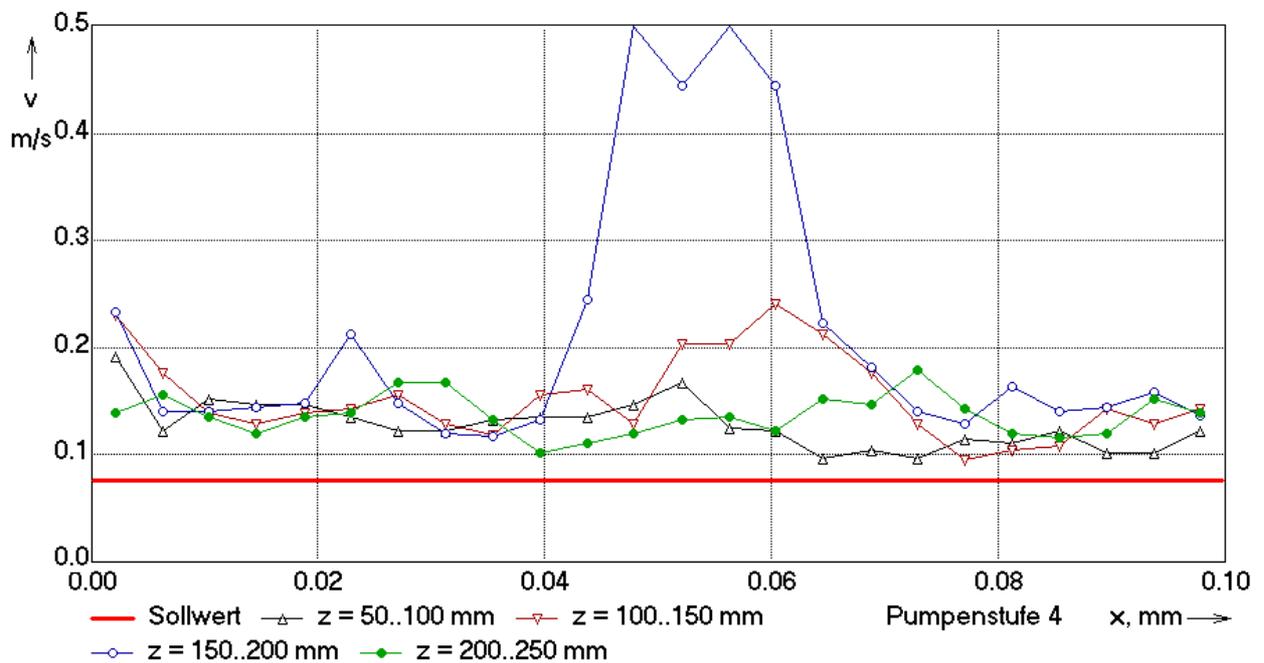
**Abb. 32:** Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite in der Zelle mit Filtermatte-einlage, Katolytstrom 24 l/h



**Abb. 33:** Geschwindigkeitsverteilung über die Zellenbreite in der Zelle mit Filtermatten-einlage, Katolytstrom 81 l/h



**Abb. 34:** Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite in der Zelle mit Netzeinlage, Katolytstrom 24 l/h

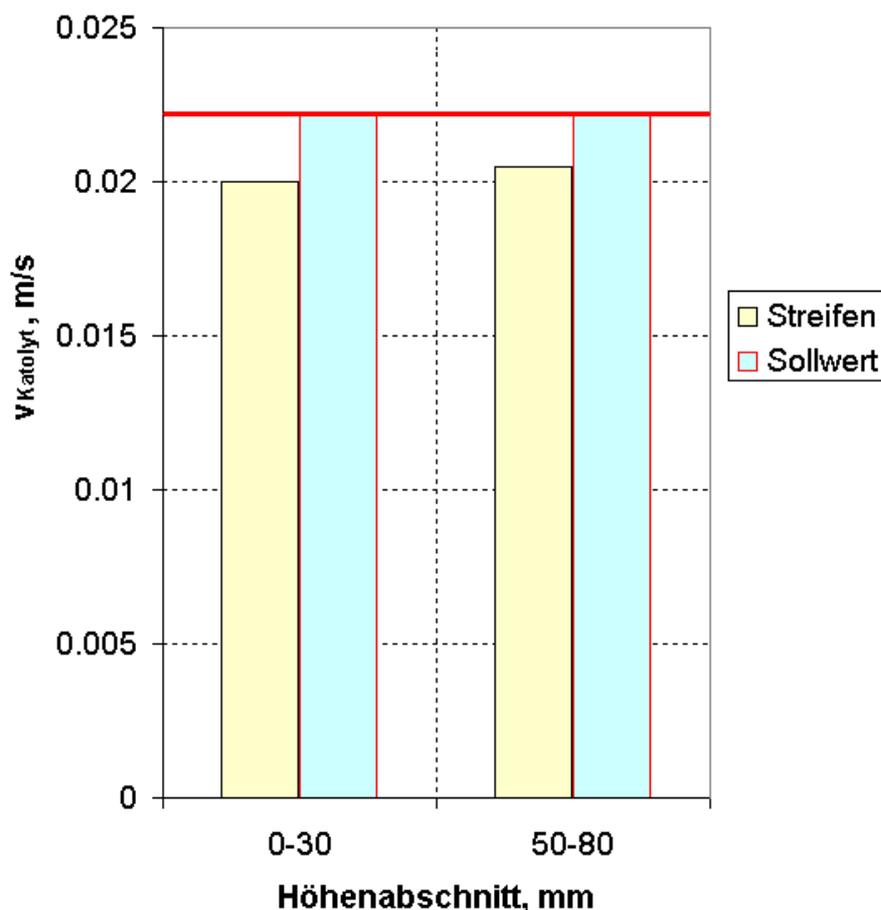


**Abb. 35:** Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite in der Zelle mit Netzeinlage, Katolytstrom 81 l/h

Im Fall der Verwendung von Filtermatte bzw. Netz werden Geschwindigkeiten gemessen, die höher sind, als der sich aus dem Volumenstrom ergebende Wert, was auf die teilweise Querschnittsverringerung zurückzuführen ist, die durch die Einbauten hervorgerufen werden. Weiterhin sind die Verteilungen spürbar ungleichmäßiger.

Das Maximum der Geschwindigkeit in Zellenmitte, das in Abb. 35 für den Bereich zwischen den Höhenpositionen 150 und 200 mm ermittelt wurde, deutet auf eine örtliche Verengung des Katodenraums hin, wodurch die Geschwindigkeit lokal eine starke Überhöhung aufwies. Dies korrespondiert mit der geringen Zeitverschiebung zwischen den entsprechenden Grauwertverläufen in Abb. 29 für  $x = 50$  mm. Da der Effekt nur lokal begrenzt auftrat und bei dem kleineren Volumenstrom von 24 l/h (Abb. 34) nicht beobachtet wurde, wurde ihm keine größere Bedeutung beigemessen.

Die Verteilungen wurden über die Zellenbreite gemittelt. Der Mittelwert wird in Abb. 36 bis Abb. 38 mit der mittleren Geschwindigkeit verglichen, die sich aus dem eingespeisten Volumenstrom ergibt. Es besteht wiederum eine gute Übereinstimmung im Fall der streifenförmigen Abstandshalter. Bei den beiden Einlagen ist die Geschwindigkeit höher wegen der Querschnittsverminderung.



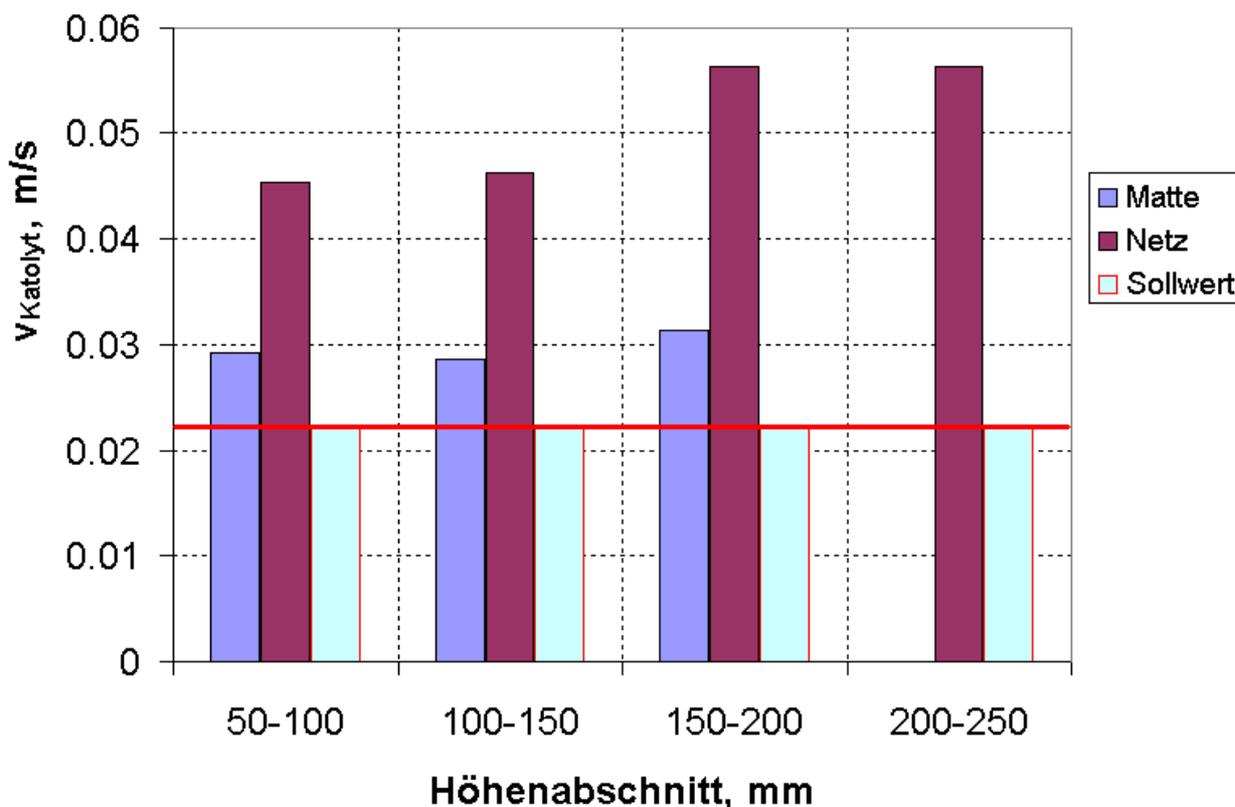
**Abb. 36:** Mittlere Geschwindigkeit des Katolyten in der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern, Volumenstrom 24 l/h

Im Fall der Netzeinlage lässt sich die Geschwindigkeitszunahme nicht allein durch die Querschnittsverminderung erklären, die das Volumen verursacht, das durch das Netzmaterial verdrängt wird. Das Volumen des Netzmaterials kann durch folgende Formel abgeschätzt werden:

$$V_{\text{Netz}} = 2 \cdot \frac{\pi}{4} D_{\text{Draht}}^2 \cdot H_{\text{Zelle}} \cdot B_{\text{Zelle}} \cdot \frac{1}{S_{\text{Netz}}}$$

Bei  $D_{\text{Draht}} = 1 \text{ mm}$ ,  $S_{\text{Netz}} = 5.8 \text{ mm}$ ,  $H_{\text{Zelle}} = 500 \text{ mm}$  und  $B_{\text{Zelle}} = 100 \text{ mm}$  erhält man ein Volumen von  $V_{\text{Netz}} = 13500 \text{ mm}^3$ . Daraus ergibt sich eine Querschnittsversperrung von ca. 9 %, wenn von einem 3 mm tiefen Katodenraum ausgegangen wird. Da die Geschwindigkeit teilweise doppelt so hoch ist, muss von einer Verringerung der Spaltbreite ausgegangen werden. Offensichtlich hat die Membran am Netz angelegen. Die Höhe des Netzes bestimmt die Spaltbreite, was bei der Auswahl des erforderlichen Abstandshaltermaterials beachtet werden muss.

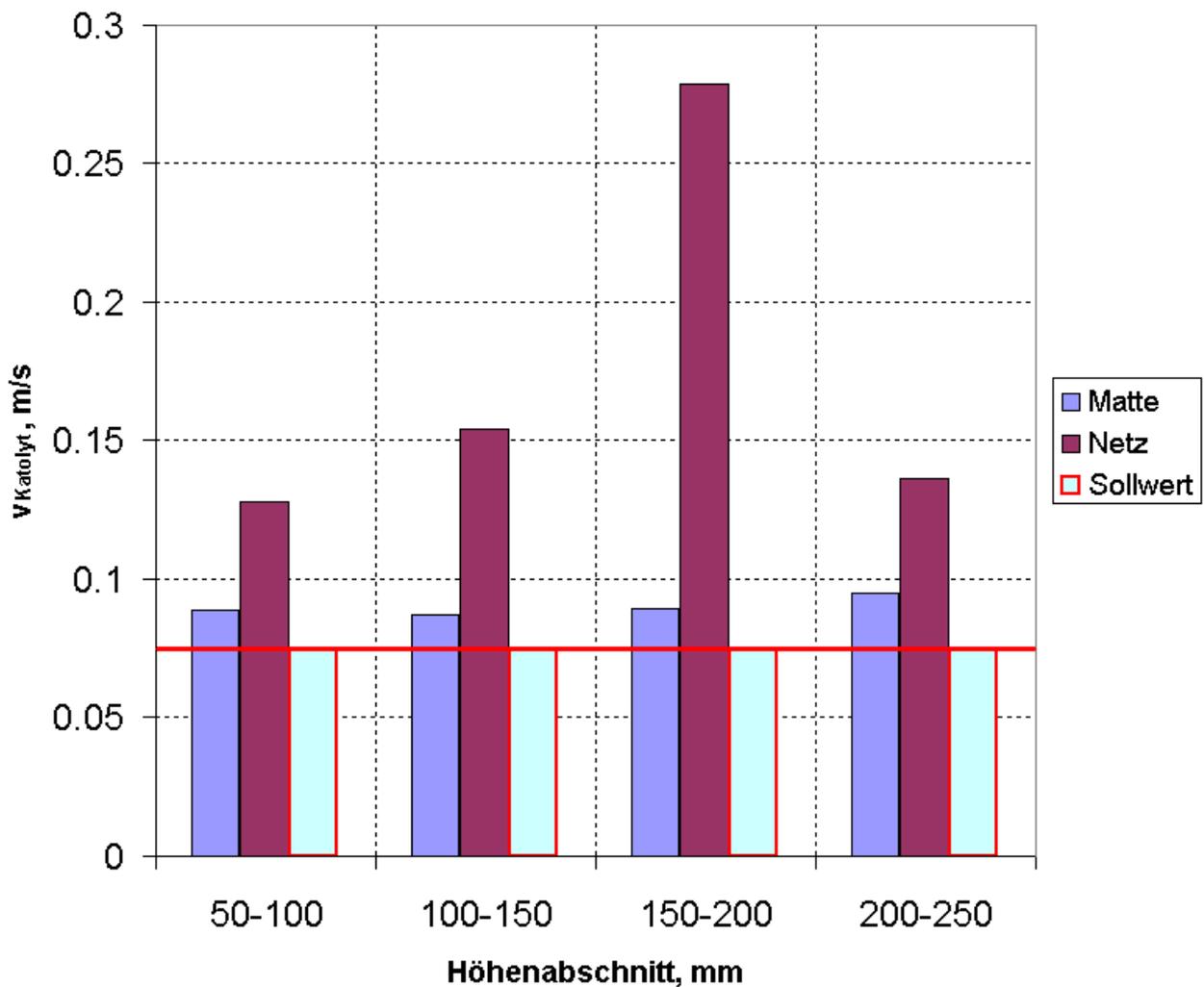
Generell zeigen die Versuche, dass die Verwendung von Matten und Netzen zur Stabilisierung der Membranposition aus strömungstechnischer Sicht möglich ist. Sie führt nicht zu einer unverträglichen Intensivierung der Vermischung. Die Sicherstellung einer vorgegebenen Spaltbreite muss durch die Auswahl einer geeigneten Einlage erfolgen.



**Abb. 37:** Mittlere Geschwindigkeit des Katolyten in der Zelle mit Filtermatten- bzw. Netzeinlage, Volumenstrom 24 l/h

In wie weit Feststoffe, wie Aluminiumhydroxid und Eisenhydroxid, die bei Erhöhung des pH-Wertes aus entsprechend belasteten Wässern ausfallen, durch Ablagerung in den Füllkörpern Probleme bereiten, ist bislang noch offen. Es wird davon ausgegangen, dass in dieser Hinsicht das Netz günstiger ist, als die Filtermatte, die eine höhere spezifische Oberfläche aufweist.

Bezüglich der streifenförmigen Abstandshalter muss erneut darauf verwiesen werden, dass eine reproduzierbare Positionierung der Membran nicht möglich ist, wenngleich im Fall des in Abb. 31 und Abb. 36 dargestellten Ergebnisse im Einzelfall eine annähernd gleichmäßige Spaltbreite erreicht wurde.

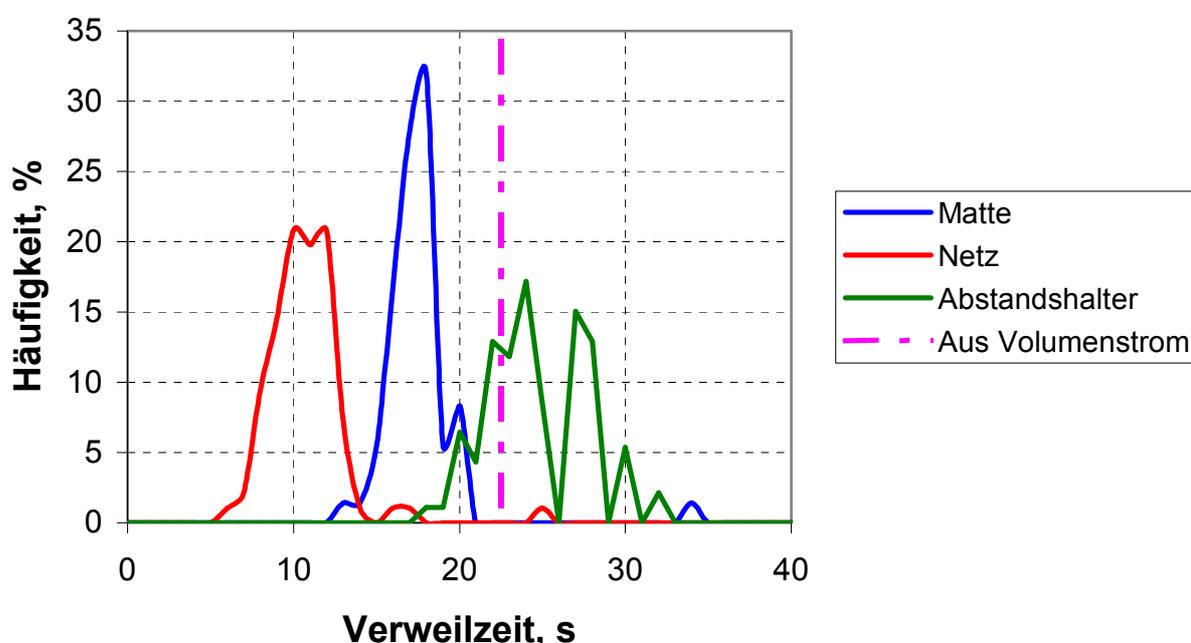


**Abb. 38:** Mittlere Geschwindigkeit des Katolyten in der Zelle mit Filtermatten- bzw. Netzeinlage, Volumenstrom 81 l/h

### 3.1.5 Verweilzeitabschätzung

Die Tatsache, dass die Farbstofffront, wie in **Abb. 25** bis **Abb. 29** zu erkennen ist, die Zelle ohne wesentliche Veränderung ihres Profils durchläuft, lässt darauf schließen, dass Rückvermischungseffekte vernachlässigt werden können und eine Kolbenströmung vorliegt. Durch die Einbautoleranzen, insbesondere durch die Toleranzen bei der Positionierung der Membran, kommt es jedoch zu gewissen Ungleichmäßigkeiten in der Geschwindigkeitsverteilung. Dadurch werden Strahlen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit transportiert, was zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilungen führt.

Verweilzeitverteilungen können abgeschätzt werden, indem Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der Durchlaufzeit aus allen verfügbaren Messwerten der Katolytgeschwindigkeit ermittelt werden. In **Abb. 39** sind die Ergebnisse für verschiedene Einbauten und dem Betrieb bei Pumpenstufe 1 dargestellt.

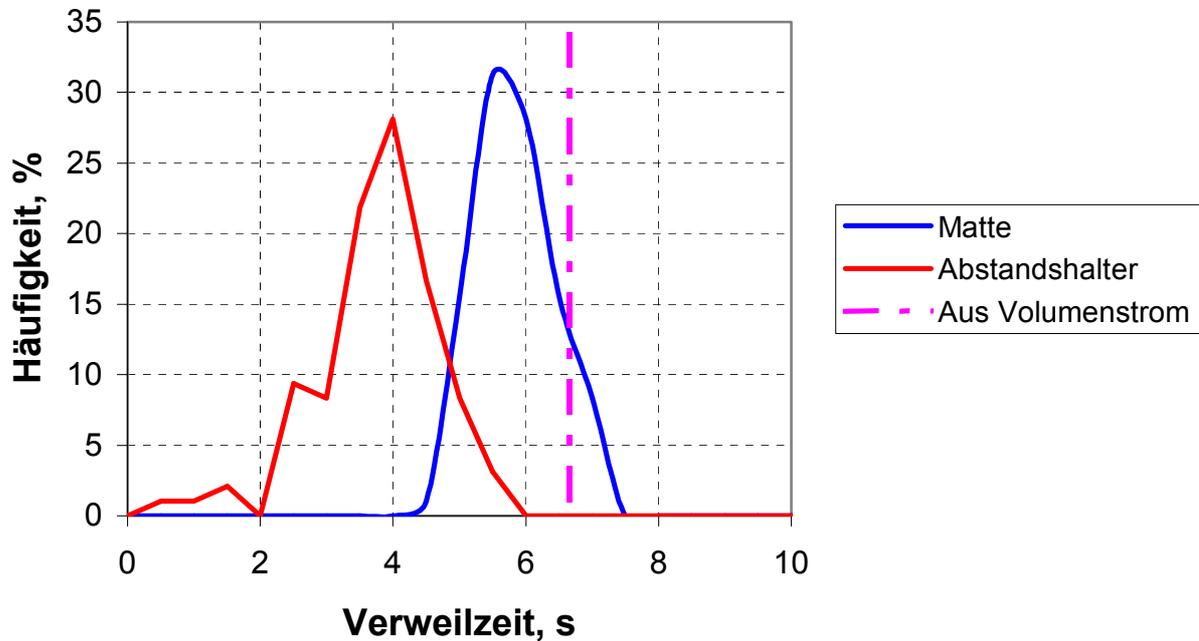


**Abb. 39:** Näherungsweise berechnete Verweilzeitverteilungen im Katodenraum mit verschiedenen Einbauten, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h

Die schmalste Verweilzeitverteilung wird bei Verwendung der Filtermatte als Abstandshalter erzielt. Im Fall der streifenförmigen Abstandshalter treten vermehrt höhere Verweilzeiten auf, als der aus dem eingespeisten Volumenstrom und dem Volumen des Katodenraums berechnete Wert. Dies ist auf die Geschwindigkeitsminima an den Stegen zurückzuführen (vgl. **Abb. 31**).

Mit der Matte und dem Netz als Einlage verringert sich die Verweilzeit deutlich infolge der Querschnittsverminderung. Die Versperrung ist bei der Netzeinlage am höchsten, wobei die Abnahme der Verweilzeit zum Teil auch auf eine weitere Einengung des Katodenraums zurückgeführt werden muss, da das verwendete Netz nur eine Dicke von 2 mm

aufwies. Bei einem Volumenstrom von 81 l/h (Pumpenstufe 4) sind die Verhältnisse ähnlich (Abb. 40).



**Abb. 40:** Näherungsweise berechnete Verweilzeitverteilungen im Katodenraum mit Netz und Filtermatte, Pumpenstufe 4, Katolytvolumenstrom 81 l/h

### 3.1.6 Versuche mit Farbeinspritzung, seitliche Beobachtung

Es war vorgesehen, die Farbstoffausbreitung im Spalt zwischen Katode und Membran auch von der Seite, also mit Blick in Richtung der x-Achse (Abb. 14) zu beobachten. Dadurch sollte ein Zugang zur Beobachtung von Stofftransportvorgängen senkrecht zur Membran erreicht werden. Hierzu wurde ein Glasstreifen in dem entsprechenden Bereich der Dichtfläche eingesetzt und die Kamera mit einem Makroobjektiv ausgestattet. Die Aufnahmen haben jedoch keine auswertbaren Ergebnisse geliefert, da es nicht gelang, eine für die Messung von Gradienten ausreichend homogene Beleuchtung zu gewährleisten. Die Untersuchungen wurden eingestellt.

## 3.2 Elektrolyseversuche

### 3.2.1 Elektrische Messungen

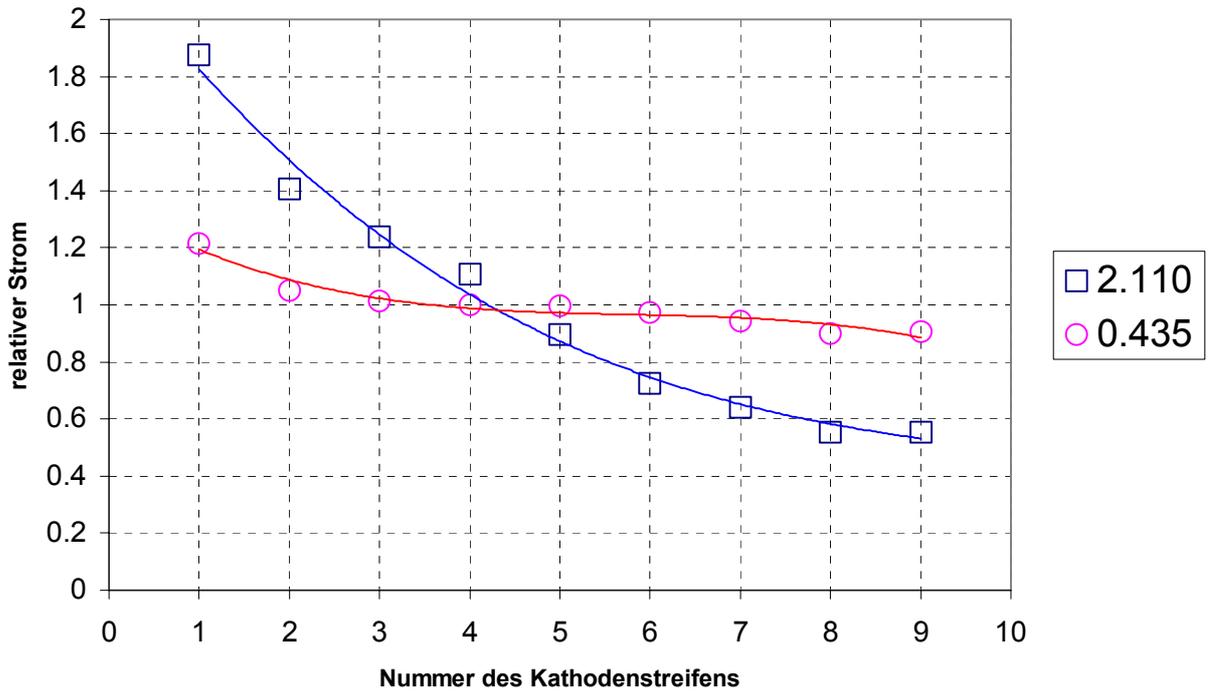
Anschließend an die rein hydraulischen Versuche erfolgte die Umrüstung der Zelle auf den Elektrolysebetrieb. Dazu wurde der Anodenraum an den Säurekreislauf angeschlossen, die Katodenstreifen (Abb. 3) eingebaut, die Instrumentierung vervollständigt und die Stromversorgung in Betrieb genommen. Die wichtigsten Randbedingungen und Eckwerte der im Bericht diskutierten Elektrolyseversuche sind in Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 2:** Zusammenstellung der ausgewerteten Elektrolyseversuche

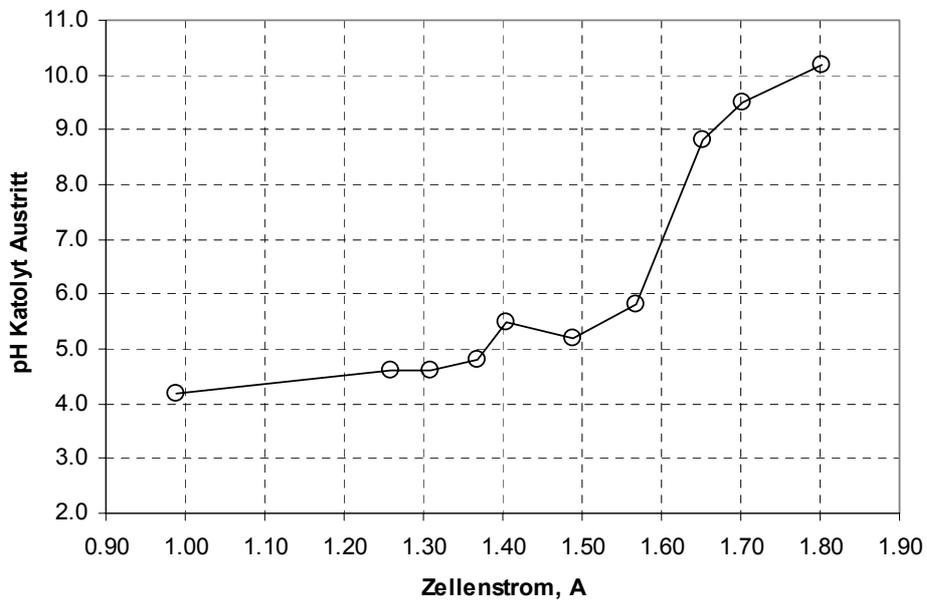
Versuch		Pumpe	Katolyt					Anolyt	Strom	Spannung
Nr.	Lauf	Stufe	Volumenstrom	pH		Leitfähigkeit		pH		
				l/h	Eintritt	Austritt	Eintritt		Austritt	-
1	a	2	58	2.15	2.73	1.17	0.519	1.2	1.560	4.36
	b	1	24	3.24	3.83	1.17	?	1.2	2.110	30.0
	c	1	24	3.24	3.31	1.17	?	1.2	0.435	7.81
2	a	1	24	3.7	7.0	1.52	1.2	2.56	0.755	3.63
	b	2	52	3.7	8.8	1.54	1.21	2.22	1.653	7.01
	c	3	72	3.7	6.4	1.54	1.21	2.16	2.485	9.96
	d	4	81	3.7	6.8	1.40	1.2	2.13	3.007	11.95
3		4	81	2.85	8.3	2.01	1.53	1.87	2.000	5.16
4	a	2	52	2.65					2.60	7.700
	b	3	72	2.65	8.6	1.85	?	1.7	3.60	10.85

Bei Versuch 2 wurde die Leitfähigkeit des Katolyten durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf 1.52 mS/cm angehoben. Der pH-Wert am Eintritt in den Katodenraum betrug 3.7. Bei diesem Versuch gelang eine Neutralisierung des Katolyten bei allen vier Pumpenstufen (Durchsatz von 24 bis 81 l/h). Als Beispiel ist in Abb. 42 der Verlauf des pH-Werts am Austritt des Katodenraums in Abhängigkeit vom Zellenstrom (Neutralisierungskurve) für Pumpenstufe 2, d.h. für einen Durchfluss von 58 l/h dargestellt. Der Wert pH 7 wird hier bei einem Strom von etwa 1.6 A erreicht.

Wie in Abb. 43 dargestellt, wird eine kontinuierliche Abnahme des Stroms über der Höhe der Zelle nicht mehr beobachtet. Der Strom verläuft bei den drei Pumpenstufen 2 bis 4 durch ein Minimum in Zellenmitte. Dieser Effekt zeigt eine leicht zunehmende Tendenz mit wachsendem Zellenstrom.

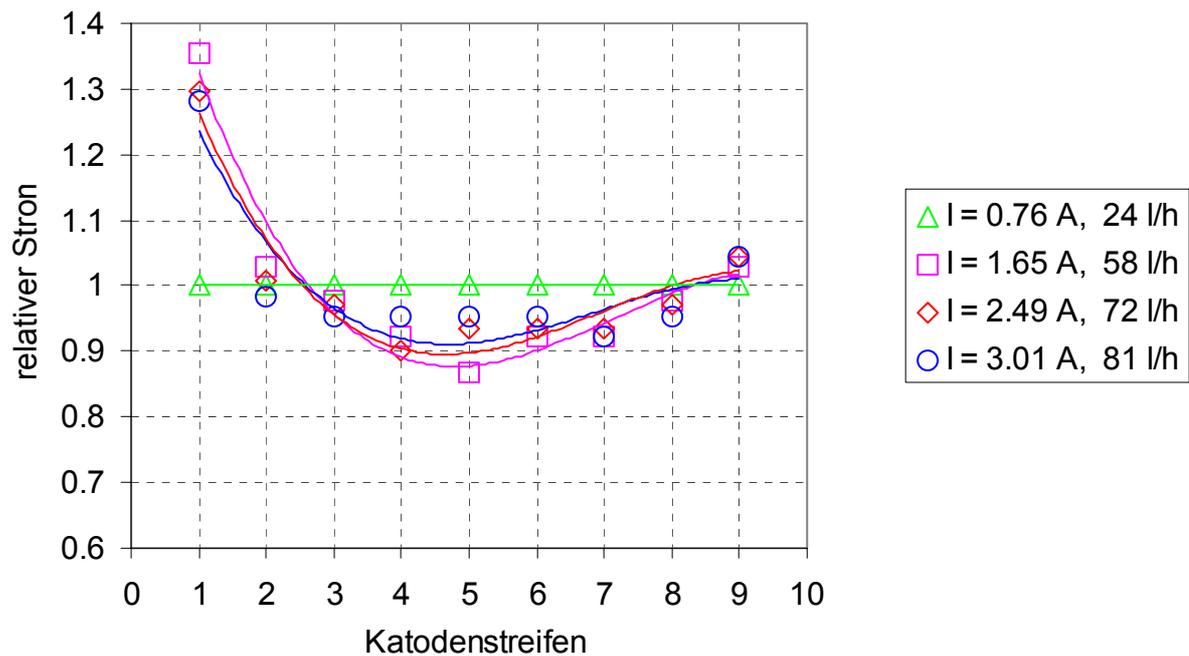


**Abb. 41:** Verteilung des Stroms über die Zellenhöhe in Abhängigkeit vom Gesamtstrom (Parameter in Legende) bei reiner verdünnter Schwefelsäure im Katodenraum (Versuch 1)

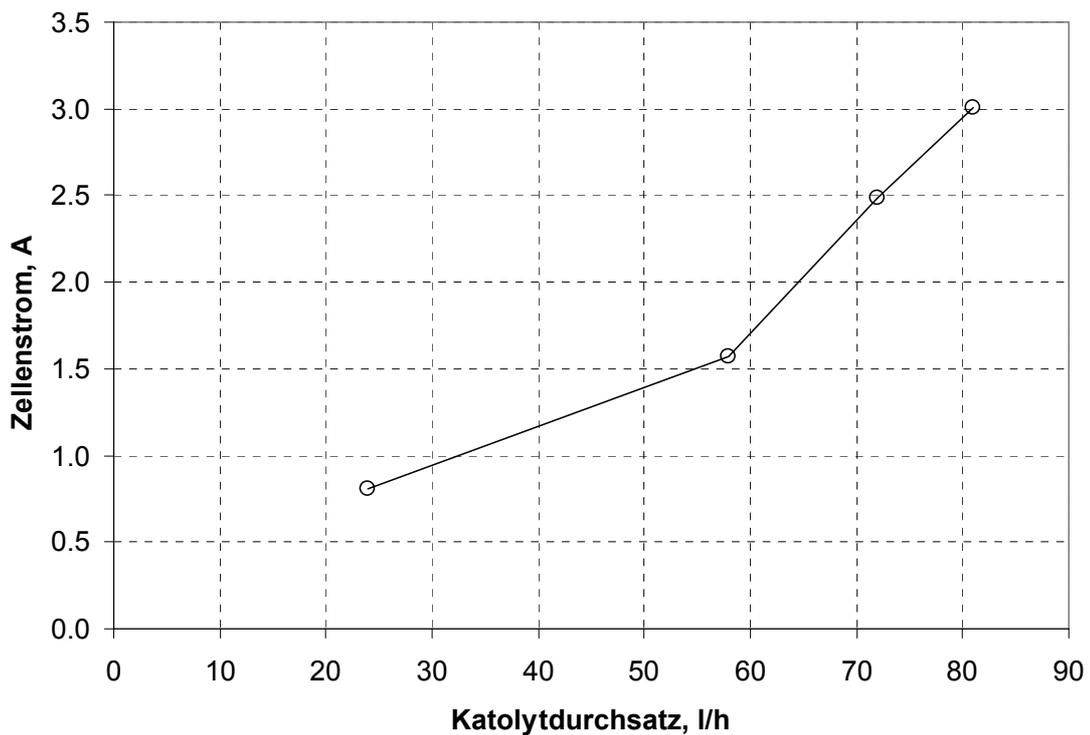


**Abb. 42:** Neutralisierungskurve bei Versuch 2b, Katolyt am Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm, Durchsatz 58 l/h

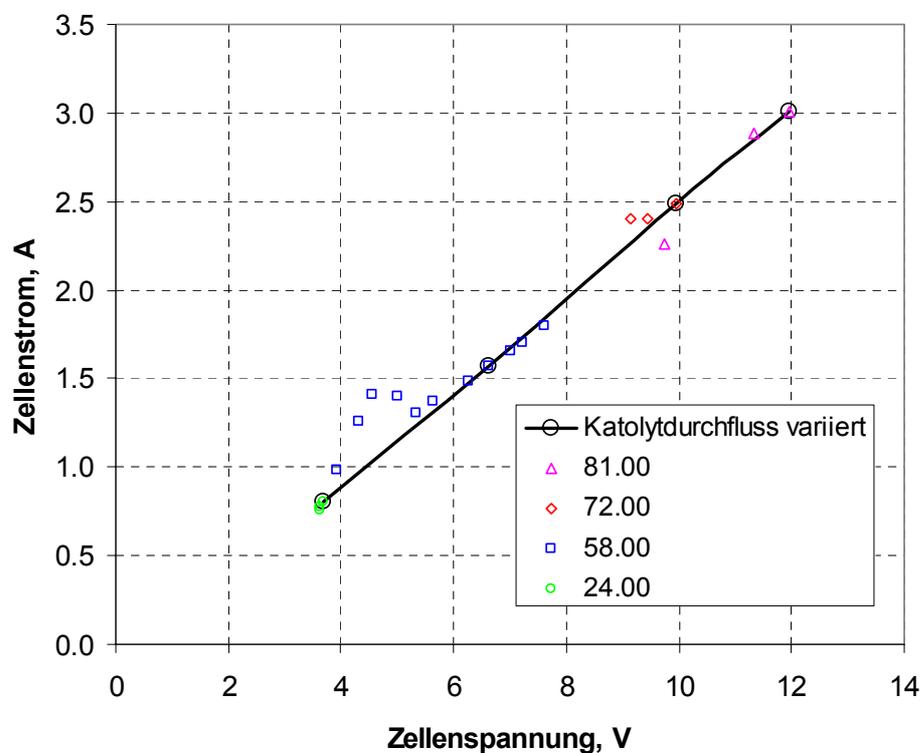
Die elektrischen Kennwerte Strom, Zellenspannung und Leistungsaufnahme sind in Abb. 44 bis Abb. 46 für die vier verschiedenen Katolytdurchsätze dargestellt. Es ergibt sich eine überproportionale Zunahme des Zellenstroms, was auf eine Abnahme der Stromausbeute bei wachsendem Durchsatz zurückzuführen ist. Strom und Spannung stehen in einem annähernd proportionalen Zusammenhang, da der Spannungsabfall im Katolyten, der sich wie ein ohmscher Widerstand verhält, dominiert. Dies gilt auch für die Zustände bei vom Wert 7 abweichenden pH-Werten am Austritt. Der Leistungsbedarf zeigt Werte zwischen 0.12 und 0.45 kWh/m<sup>3</sup>, die für den verwendeten Modellelektrolyten typisch sind.



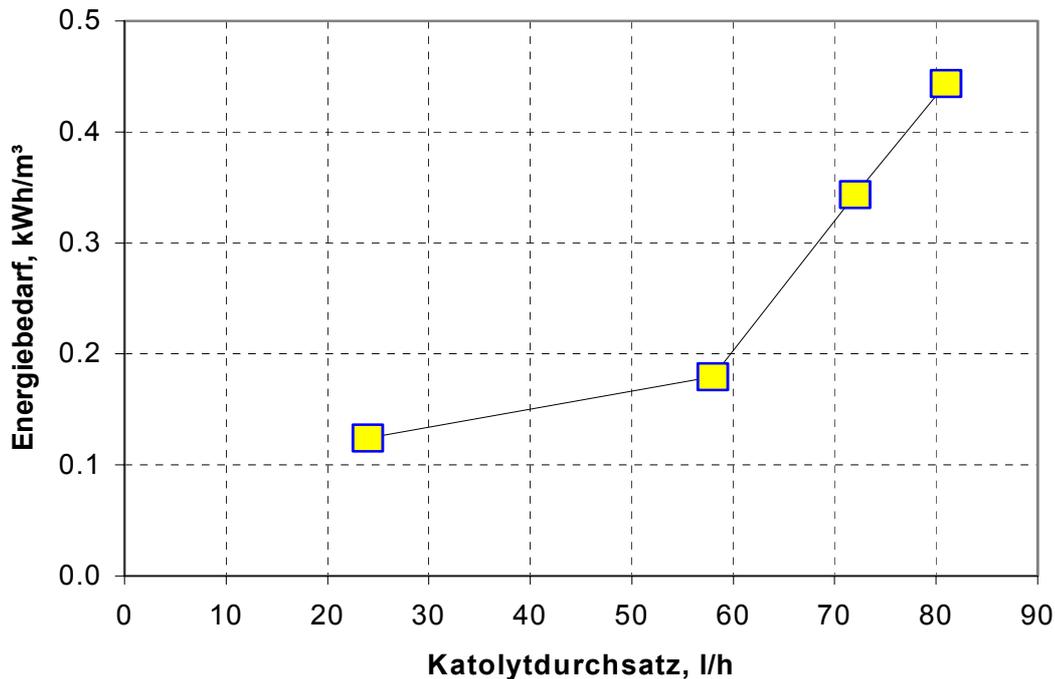
**Abb. 43:** Verteilung des Stroms über die Zellenhöhe bei ca. pH 7 am Katolytaustritt in Abhängigkeit vom Gesamtstrom (Parameter in Legende) bei Zugabe von Natriumsulfat (Versuch 2)



**Abb. 44:** Zellenstrom bei ca. pH 7 am Katolytaustritt in Abhängigkeit vom Katolytdurchfluss, Versuch 2, Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm



**Abb. 45:** Zellenstrom und Zellenspannung bei Versuch 2, Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm, Linie: pH 7 am Austritt, Punkte: pH-Wert am Austritt  $\neq$  7



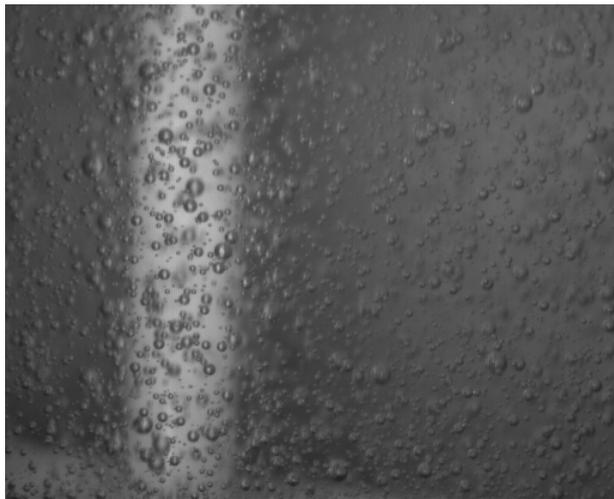
**Abb. 46:** Energiebedarf für die Neutralisierung des Katolyten in Abhängigkeit vom Katolytdurchfluss, Versuch 2, Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm

Bei weiteren Elektrolyseversuchen konnte gezeigt werden, dass die Zelle in der Lage ist, Wässer mit pH-Werten unter 3 zu neutralisieren (siehe hierzu die Versuche 3 und 4 in Tabelle 2). Für eine Bewertung der Stromausbeute können die Werte in Tabelle 2 nicht herangezogen werden, da hierfür die pH-Messung mit den verwendeten Handgeräten zu ungenau ist.

### 3.2.2 Beobachtungen mit der High-Speed Video Kamera

Mit der High-Speed Kamera (Abschnitt 2.6.5) wurden hauptsächlich Makroaufnahmen zur Bewertung der Blasengröße des sich bildenden Wasserstoffs aufgezeichnet. Sie haben u.a. zu der Erkenntnis geführt, dass die Fluidgeschwindigkeit anfänglich stark, durch die Schlauchpumpe hervorgerufenen Schwankungen unterliegt, die sich in einer periodischen Aufwärts- und Abwärtsbewegung kleiner Gasblasen äußerten. Wie bereits dargestellt, wurden die Pulsationen durch die Einführung von Dämpfern weitgehend beseitigt (Abb. 6).

Durch die Nutzung von Beobachtungsspalten auf unterschiedlicher Höhe war es möglich, die Zunahme des Gasanteils in axialer Richtung nachzuweisen (Abb. 47). Die meisten Gasblasen weisen eine Dimension in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$  auf (Abb. 48).



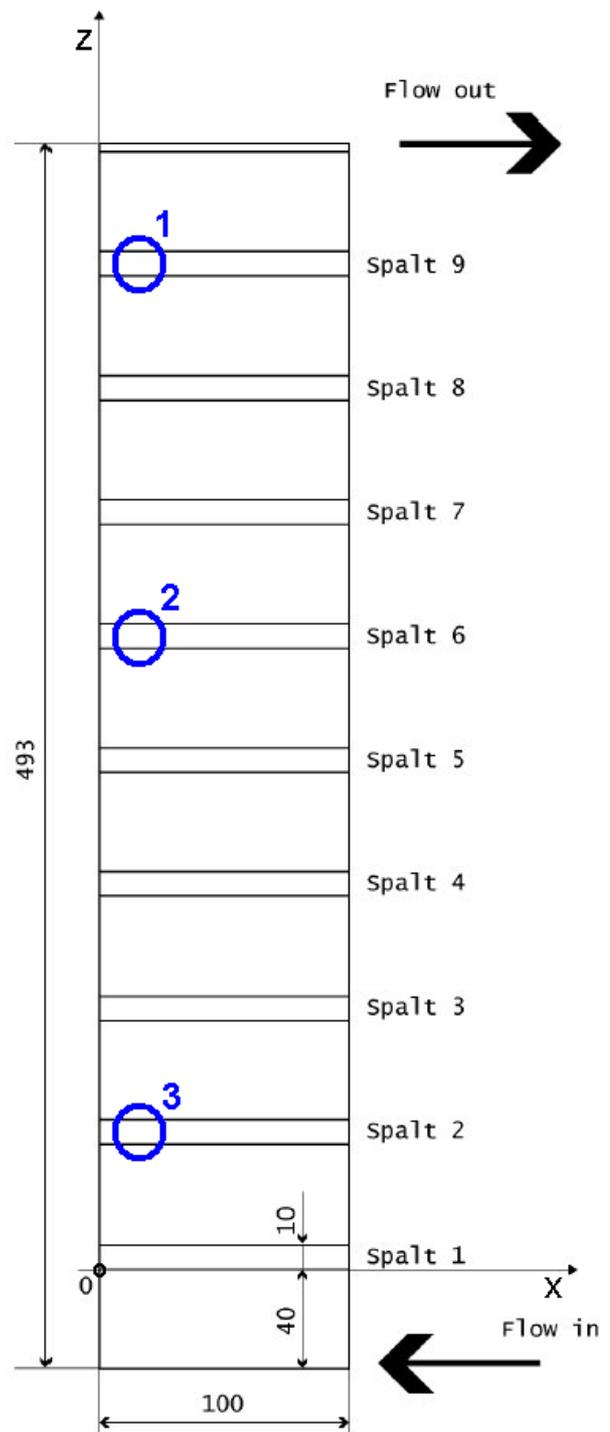
Aufnahme 1 (Spalt 9)



Aufnahme 2 (Spalt 6)

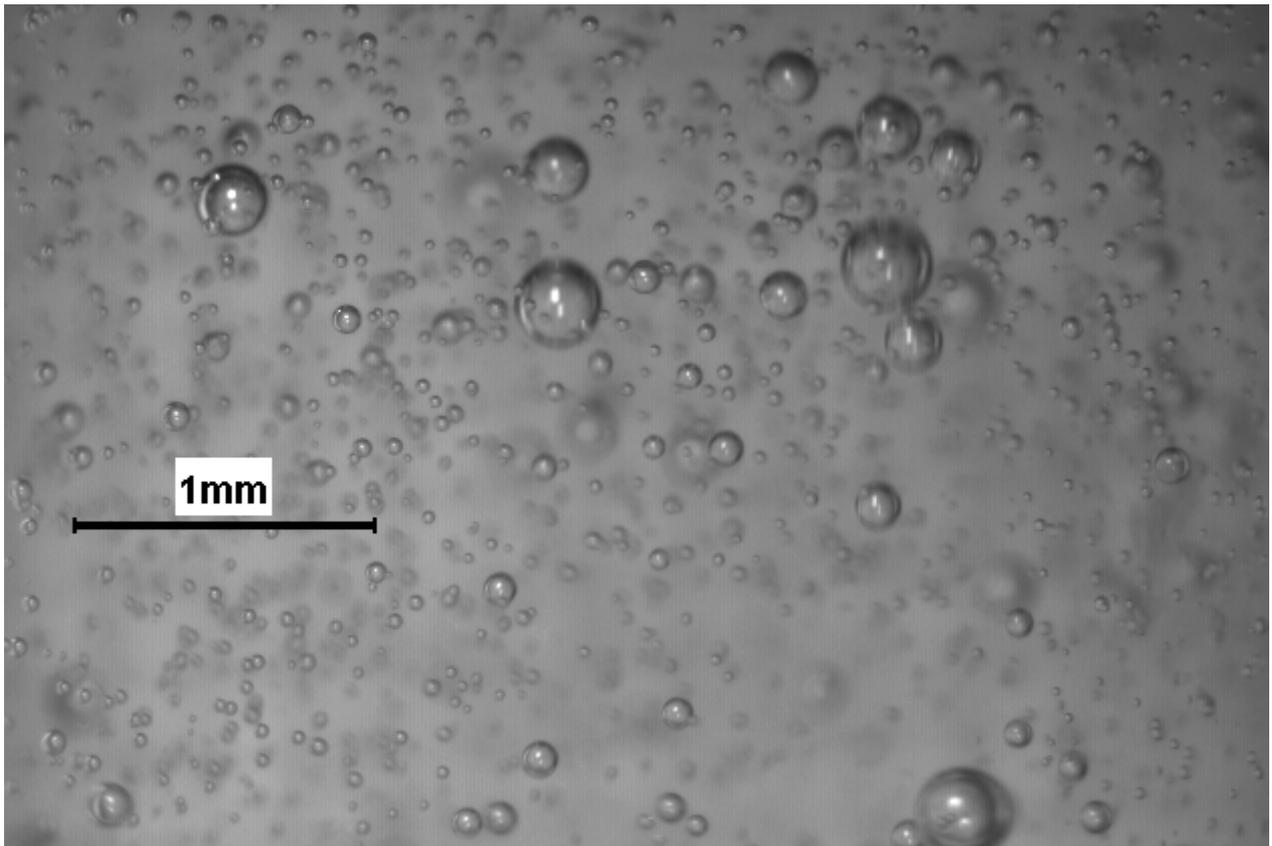


Aufnahme 3 (Spalt 2)



Beobachtungsspalte

**Abb. 47:** Zunahme des Gasanteils (Blasendichte) in axialer Richtung, Zelle mit Netzeinlage



**Abb. 48:** Makroaufnahme der Blasen im Katodenraum der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern



Pumpenstufe 1 (24 l/h)  
**Akkumulation ausgeprägt**



Pumpenstufe 4 (81 l/h)  
**keine Akkumulation**

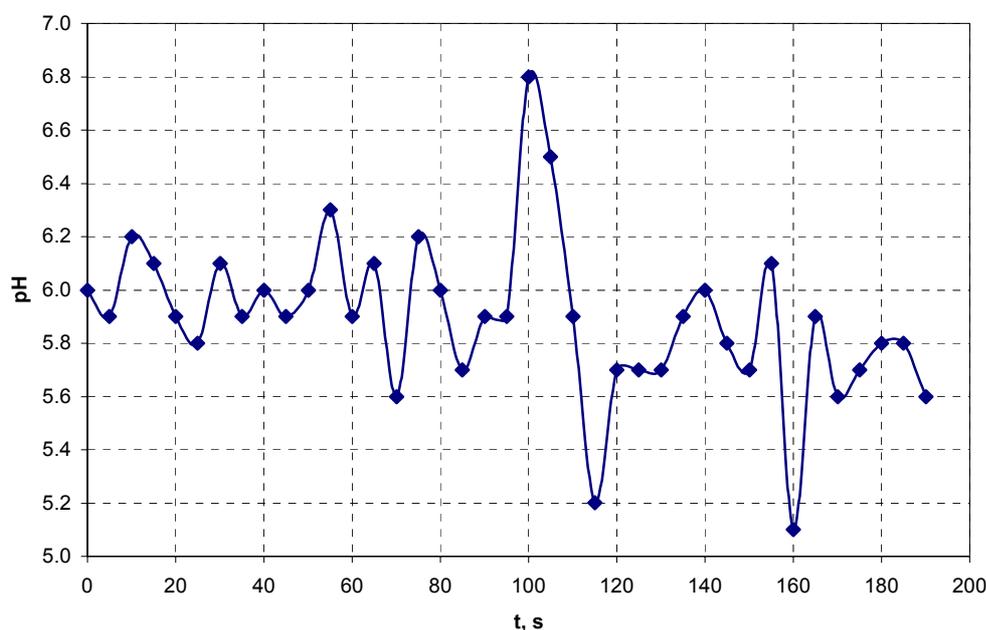
**Abb. 49:** Makroaufnahmen von Blasen im Katodenraum der Zelle mit Netzeinlage

Eine wichtige Beobachtung betrifft den zuverlässigen Abtransport der Gasphase mit der Katolytströmung. Beim kleinsten untersuchten Katolytdurchsatz traten größere Blasen auf, die über längere Zeiträume in den Maschen des Netzes festsaßen (Abb. 49, links). Mit Erhöhung des Volumenstroms werden die kleineren Gasblasen jedoch zuverlässig mitgerissen, so dass es nicht mehr zur Ansammlung feststehender, größerer Blasen kommt (s. beispielsweise Abb. 49, rechts).

### 3.2.3 Zugabe von pH-Indikator

Bei einer gesonderten Versuchsserie sollte die Verteilung des pH-Wertes im Katodenraum durch Zugabe eines Farbindikators in den Katolytstrom bei Elektrolysebetrieb sichtbar gemacht und ausgewertet werden. Die Wahl fiel auf Bromkresolpurpur, der beim Übergang sauer-basisch bei etwa pH 5.2 einen Farbumschlag von gelblich nach blauviolett zeigt. Der Indikator wurde im 100 l-Vorratsbehälter mit dem schwefelsauerem Katolyten vermischt. Für die bessere Visualisierung der Verhältnisse im Katodenraum wurde bei diesen Versuchen der obere Katodenstreifen entfernt und es wurde mit nur 9 Streifen gearbeitet. Die Versuche wurden an der Zelle mit netzförmiger Einlage durchgeführt.

Eine spezielle Fragestellung bestand in der Klärung der Herkunft von Schwankungen des pH-Werts, die bei Annäherung an den Punkt der Neutralisation am Austritt des Katodenraums beobachtet wurden (Abb. 50).

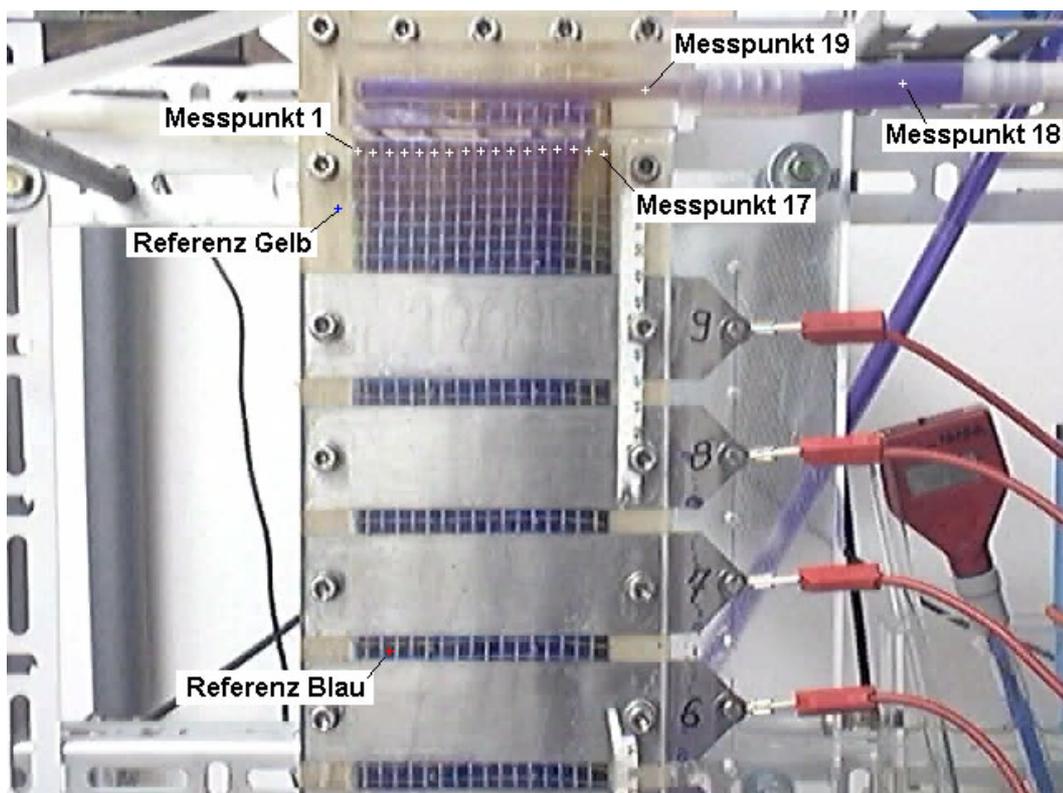


**Abb. 50:** Schwankungen des pH-Werts am Austritt des Katodenraums in der Nähe des Neutralisationspunktes abgelesen am Handmessgerät der Fa. HANNA Instruments, Versuch 2c, Katolyt am Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm, Durchsatz 72 l/h

Die Schwankungen wurden durch manuelles Ablesen der Anzeige des verwendeten Handmessgeräts im 5 s-Rhythmus aufgenommen. Dabei waren die Schwankungen etwas unterabgetastet, d.h. es bestand der Eindruck, dass ihre wirkliche Frequenz durch die Messung nicht richtig wiedergegeben wurde.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, dass der Indikator Bromkresolpurpur eine Rückwirkung auf den pH-Wert hat. Bei Zugabe von wenigen mg/l in den Katolyten am Zelleneintritt sinkt der pH-Wert des Katolyten am Zellenaustritt bei vormals pH 7 auf etwa pH 4 ab. Dieser Einfluss wurde durch eine geringfügige Stromerhöhung ausgeglichen, um wieder pH 7 zu erreichen.

Die Verfolgung des Indikators geschah mit Hilfe der WEB-Cam (s. Abschnitt 2.6.6), die gegenüber der Hochgeschwindigkeitskamera den Vorteil hat, dass sie Farbbilder liefert. Zur Auswertung wurden die Videosequenzen, die als AVI-Files abgespeichert wurden, in Folgen von True-Color-Bitmap-Dateien umgewandelt und mit einem speziellen Programm ausgewertet, das den Zugriff auf die Farbwerte von ausgewählten Pixeln ermöglicht. Mit diesem Programm wurden die Einzelbilder der Reihe nach aufgerufen und die extrahierten Farbwerte nach Verarbeitung als Funktion von der Zeit in einer ASCII-Ausgabedatei für die weitere Verwendung abgespeichert.



**Abb. 51:** Zelle mit Netzeinlage bei Elektrolysebetrieb unter Zugabe von Indikator (Bromkresolpurpur),

Zur Illustration zeigt Abb. 51 ein Einzelbild aus einer Sequenz, die die Farbverteilung des Indikators in der Zelle deutlich zeigt. Mit Kreuzen markiert sind die Punkte an denen

Farbwerte aus der Sequenz ausgekoppelt wurden. Insgesamt 17 Punkte wurden gleichmäßig über die Zellenbreite verteilt angeordnet, wobei versucht wurde, die Punkte möglichst im Zentrum einer Masche des Netzes zu platzieren.

Zwei weitere Punkte (18 und 19) wurden auf dem transparenten Sammler bzw. dem Schlauch zur Katolytableitung positioniert. Als Referenzwerte wurde ein Punkt außerhalb des Katodenraums auf der Membran definiert, der die Farbe der unbeeinflussten Membran liefert (Referenz Gelb). Ein weiterer Referenzpunkt, der während der gesamten Sequenz die Farbe des Indikators im basischen Bereich repräsentiert, wurde in einem der unteren in der Abbildung erfassten Beobachtungsspalte angeordnet (Referenz Blau).

Zur Gewährleistung einer guten statistischen Sicherheit des Detektionsergebnisses wurden Mittelwerte der Farbwerte innerhalb einer quadratischen, 5x5 Pixel großen Region berechnet, in deren Zentrum sich die in Abb. 51 eingetragenen Messpositionen (Kreuze) befinden. Im Ergebnis wird ein Farbvektor aus den Komponenten Rot, Grün und Blau (r, g, b) erhalten. In Voruntersuchungen wurde durch Erprobung verschiedener funktionaler Zusammenhänge zwischen den Farbkomponenten festgestellt, dass der Wert

$$f = b - \sqrt{r \cdot g} \quad (1)$$

annähernd unverändert bleibt, wenn Schwankungen der Beleuchtungsstärke auftreten, wogegen er sensibel auf Veränderungen der Färbung des Indikators reagiert. Eine weitere Verbesserung wird erreicht, indem f auf die Werte bezogen wurde, die an den Punkten "Referenz Gelb" und "Referenz blau" zum gleichen Zeitpunkt, d.h. in der gleichen Abbildung der Sequenz vorlagen:

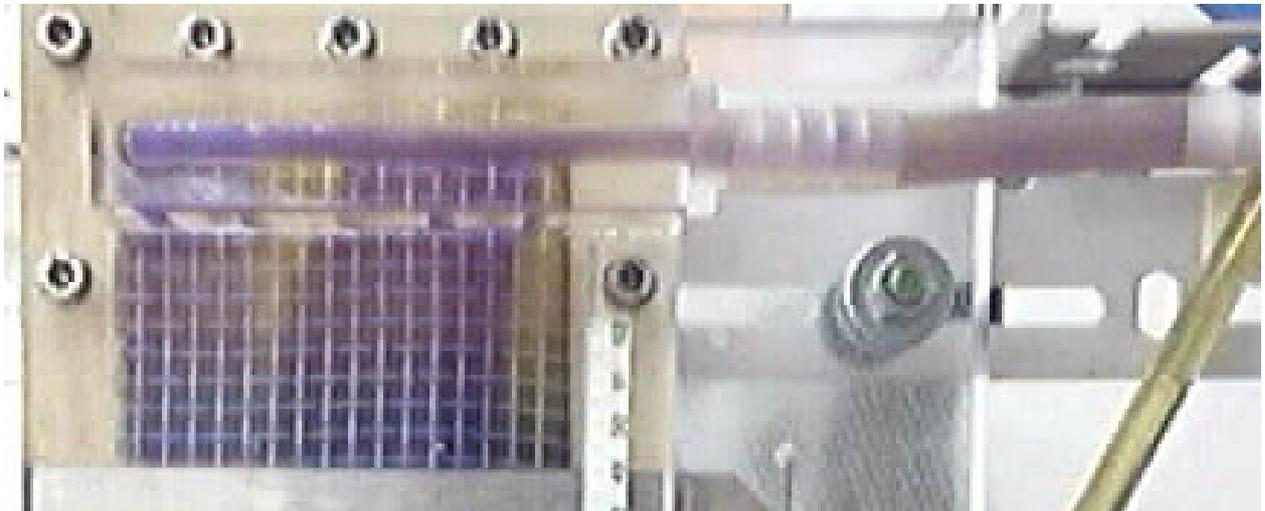
$$F_i = \frac{f_i - f_{\text{Gelb}}}{f_{\text{Blau}} - f_{\text{Gelb}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Durch die angegebene Art der Signalverarbeitung wird ein charakteristischer Wert erzeugt, der weitgehend von Beleuchtungsschwankungen unabhängig ist und sich grob im Zahlenbereich von 0 % (Indikator ist Gelb = Katolyt ist sauer) bis 100 % (Indikator ist Blau = Katolyt ist basisch) aufhält. Er charakterisiert den örtlichen pH-Wert qualitativ. Für eine quantitative Messung müsste ein Indikator mit einem breiteren Umschlagbereich (Indikatorgemisch) eingesetzt und eine Kalibrierung vorgenommen werden.

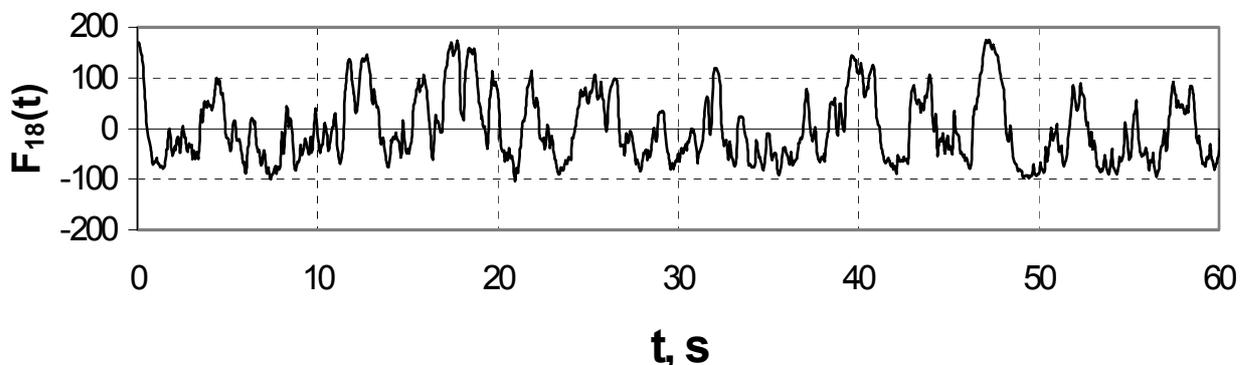
Abb. 52 zeigt zunächst eine Aufnahme des Kopfbereichs der Zelle bei Betrieb in der Nähe des Neutralisationspunktes. Im Katodenraum ist eine deutliche Strahlenbildung zu erkennen. In Gebieten erhöhten Katolytdurchflusses wird der pH-Wert weniger stark angehoben, wodurch der Indikator gelb bleibt, während an Stellen geringeren Durchflusses aufgrund der dann höheren Verweilzeit der Umschlagpunkt nach basisch überschritten wird und sich die blau-violette Farbe zeigt. Farbgradienten werden auch im Schlauch zur Katolytableitung beobachtet.

Der gesamte Prozess ist von starken Schwankungen des pH-Werts begleitet. Im Katodenraum selbst sind es vorrangig Pendelbewegungen der Strahlen, die beobachtet werden. In der Ableitung treten stochastische Farbumschläge auf. Die Schwankungen des

Farbwertes für Messpunkt 18 sind hierzu in Abb. 53 dargestellt. Der Wert schwankt zwischen -100 % und 180 %, d.h. der Indikator wechselt vollständig zwischen basisch und sauer, wobei der Bereich von 0 - 100 % überschritten wird, da die mit den Werten  $f_{\text{Gelb}}$  und  $f_{\text{Blau}}$  vorgenommene Normierung nur qualitativ wirkt.



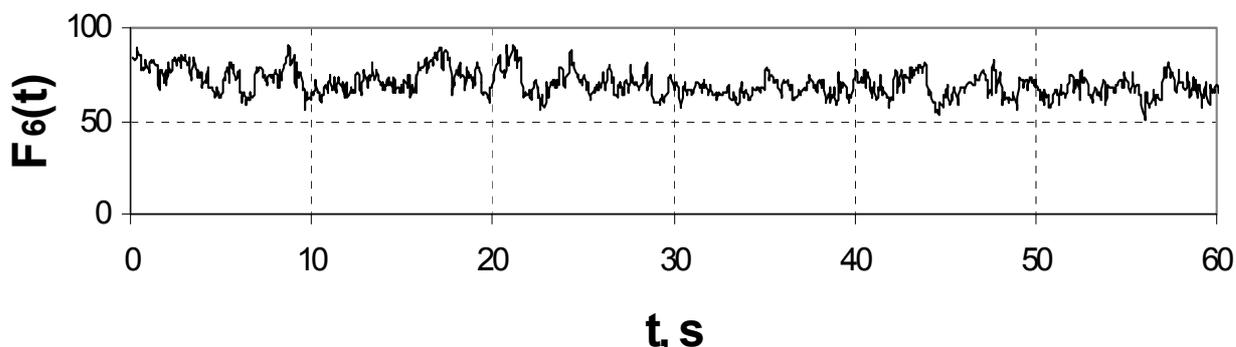
**Abb. 52:** Qualitative Ermittlung der pH-Verteilung im Kopfbereich der Zelle mit Siebeinlage bei Elektrolysebetrieb durch Zugabe von Indikator, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h



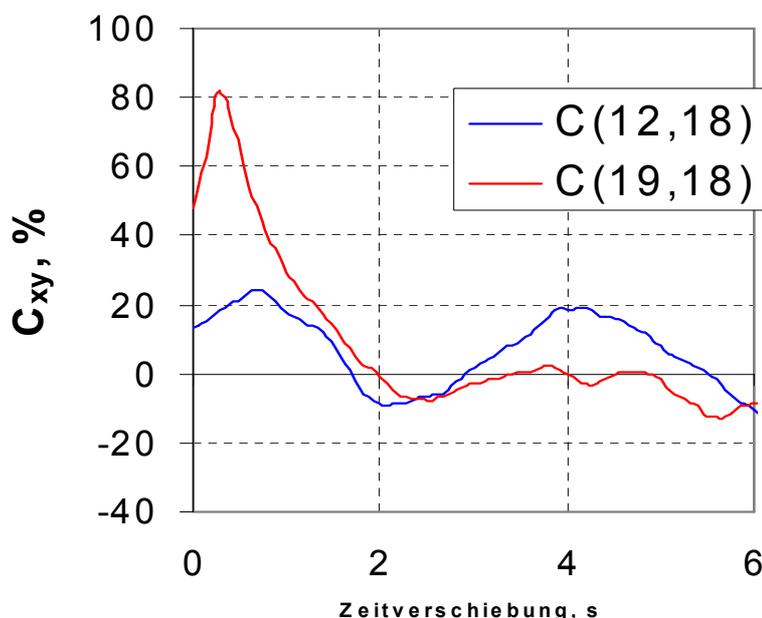
**Abb. 53:** Schwankungen des relativen Farbwertes nach Gl. (2) am Messpunkt 18 in der Katolytableitung, Elektrolysebetrieb mit Zugabe von Indikator, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h

Der pH-Wert in der Katolytableitung ist ein Resultat der Vermischung von Strahlen unterschiedlichen pH-Werts, deren Ausdehnung und pH-Werte ihrerseits schwanken. Abb. 54 zeigt hierzu den normierten Farbwert für den Messpunkt 12 innerhalb des Katodenraums. Die Schwankungen wurden hinsichtlich eines zwischen ihnen bestehenden kausalen Zusammenhangs untersucht. Hierzu wurden die Verläufe an den Punkten 1 bis 17 sowie 19 mit dem Verlauf des normierten Farbwerts an Punkt 18 korreliert. Die Kreuzkorrelationsfunktionen zeigen deutlich ausgeprägte Maxima mit einer Zeitverschiebung, die aus der Transportzeit vom jeweiligen Messpunkt innerhalb des Katodenraums zum Punkt 18 im

Ableitungsschlauch resultiert. Als Beispiel ist in Abb. 55 die Kreuzkorrelation zwischen Punkt 12 und Punkt 18 dargestellt.



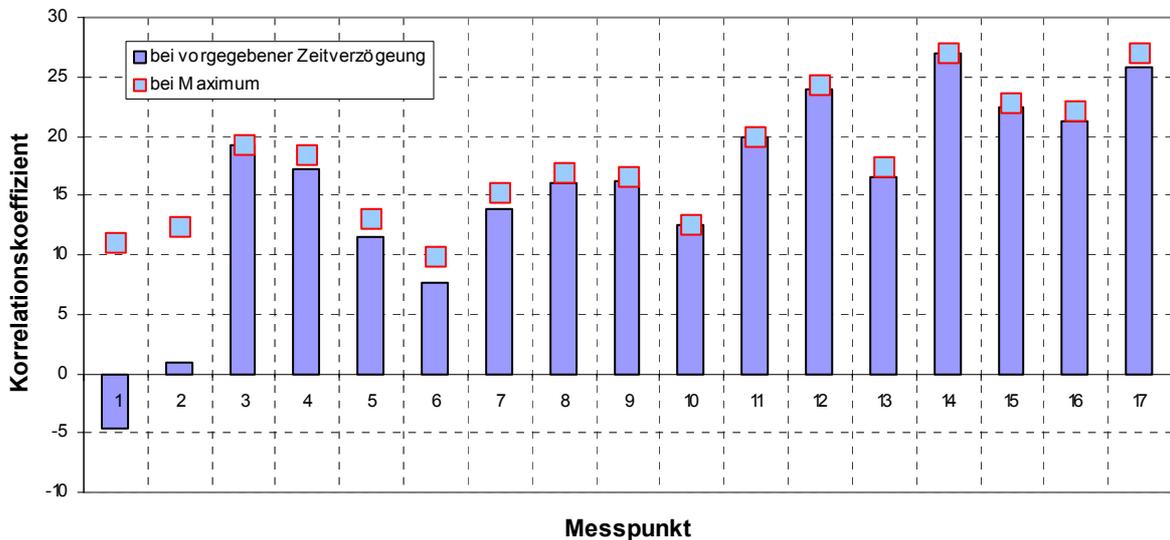
**Abb. 54:** Schwankungen des relativen Farbwertes nach Gl. (2) am Messpunkt 12 im Katodenraum, Elektrolysebetrieb mit Zugabe von Indikator, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h



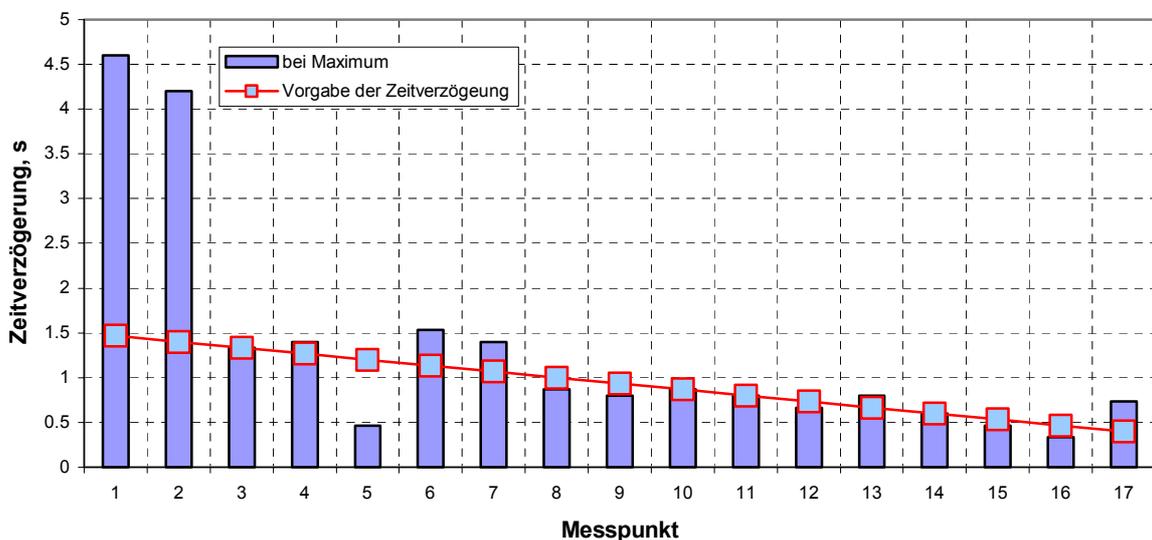
**Abb. 55:** Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen dem normierten Farbsignal an Messpunkt 12 (im Katodenraum) und Messpunkt 18 (in der Ableitung) sowie zwischen den beiden Messpunkten in der Katolytableitung (vgl. Abb. 51)

Zusätzlich ist das Ergebnis der Kreuzkorrelation zwischen den Verläufen des normierten Farbwertes an den beiden Messpunkten 18 und 19 in der Katolytableitung mit in Abb. 55 eingetragen. Bei einer Zeitverzögerung von 0.33 s wird ein Kreuzkorrelationskoeffizient von über 80 % erreicht, während die Korrelation zwischen den Messpunkten im Katodenraum und dem Punkt 18 in der Katolytableitung mit typischen Werten zwischen 10 und 26 % schwächer ausgeprägt ist (Abb. 56, Punkte bei Maximum). Die Verzögerungszeiten sind wegen des längeren zurückzulegenden Wegs bei den Punkten im Katodenraum höher. Abb. 57 zeigt hierzu die ermittelten Verzögerungszeiten. Gleichzeitig werden Verzögerungszeiten vorgegeben, die linear mit wachsendem Abstand zwischen dem jeweiligen Messpunkt im Katodenraum zum Messpunkt 18 in der Katolytableitung zunehmen. Der

lineare Zusammenhang wurde durch Optimierung derart ermittelt, dass die Summe der Werte der Kreuzkorrelationsfunktionen zu den durch die Gerade beschriebenen Zeitpunkten maximal wird, d.h. die beste globale Korrelation für einen linearen Verlauf der Verzögerungszeit vorliegt. Die zu den entsprechenden Zeitpunkten vorliegenden Korrelationswerte sind in Abb. 56 als Balken dargestellt.



**Abb. 56:** Maximalwert der Kreuzkorrelationsfunktion für die Messpunkte 1 - 17 in Korrelation zu Messpunkt 18, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h



**Abb. 57:** Durch Kreuzkorrelation ermittelte Zeitverzögerungen zwischen den Messpunkten 1 - 17 und dem Messpunkt 18 in der Katolytableitung, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h

Wie in Abb. 57 zu erkennen ist, beschreibt die lineare Annahme die am Maximum der Kreuzkorrelationsfunktion vorliegenden Zeitverzögerungen an den meisten Messpunkten gut. Insgesamt liefern die Indikatorversuche somit eine plausible Erklärung für die Ursache der pH-Wert-Schwankungen am Zellenaustritt (vgl. Abb. 50). Sie haben ihre Ursa-

chen in der Strähnenbildung infolge der Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung des Katalytdurchflusses über die Zellenbreite. Eine Verbesserung der Abstandshalterfunktion ist deshalb erstrebenswert.

Bislang wurde ein Netz verwendet, das durch seine Fadenstärke von 1 mm einen Abstand von 2 mm zwischen Membran und Katode sicherstellt. Auf der Anodenseite waren streifenförmige Abstandshalter im Einsatz. Die Membranposition hatte folglich noch Toleranzen, die durch den Einsatz einer 3 mm hohen Einlage sowie dem Einbau einer identischen Einlage in den Anoden vermindert werden können.

### **3.2.4 Beobachtung von pH-Wert-Gradienten senkrecht zur Membran**

Es wurde erwartet, dass durch Zugabe des Indikators auch pH-Wertverteilungen senkrecht zur Membran sichtbar gemacht werden können. Um die Kamera seitlich in den Spalt zwischen Membran und Katode zu richten, wurde die Zelle durch Einsatz eines 3 mm dicken Acrylglasstreifens entsprechend präpariert. Der Streifen ersetzte auf einer Seitenfläche des Katodenraums den Teflon-Abstandshalter über die gesamte Zellenhöhe. Die für die optische Beobachtung notwendigen Oberflächen waren poliert.

Für die Aufnahme der Farbverteilung im Spalt wurde die WEB-Cam seitlich auf den Acrylglasstreifen gerichtet und es wurden Bildsequenzen bei Zellenbetrieb mit Indikatorzugabe aufgezeichnet. Die Aufnahmen zeigten stets eine gleichmäßige Farbverteilung über die Breite des Katodenspalts. Gradienten des pH-Werts konnten somit nicht ermittelt werden.

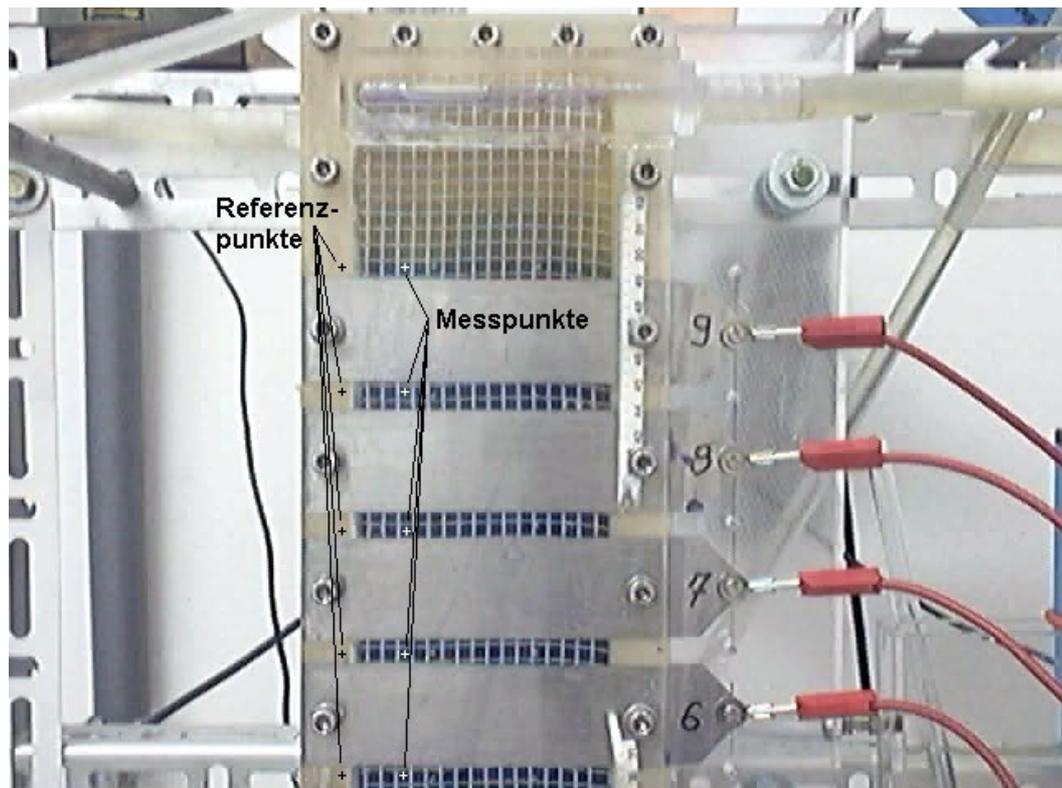
### **3.2.5 Entfärbung der Membran nach Abschaltung des Zellenstroms**

Bei den Versuchen mit Indikatorzusatz wurde festgestellt, dass es zu einer starken Einfärbung der Membran kam. Der Indikator diffundiert in die Membran und färbt sich bei Stromfluss blau, so dass die Färbung der Membran im Kamerabild dominiert und eine Beobachtung der Färbung des im Katalyten gelösten Indikators an diesen Stellen nicht mehr möglich ist. Dies betrifft die nähere Umgebung der Katodenstreifen, so dass eine Auswertung der pH-Verteilung in den Beobachtungsspalten zwischen den Katodenstreifen nicht möglich war. Aus diesem Grunde wurden die Auswertungen in Abschnitt 3.2.3 nur im oberen Bereich nahe dem Zellaustritt (Abb. 51) vorgenommen, da sich dort eine Verfärbung der Membran nicht zeigte.

Die Tatsache, dass die Blaufärbung der Membran auch in tiefer gelegenen Beobachtungsspalten auftrat, wo der Katalyt noch deutlich sauer reagieren muss (die Neutralisation schreitet über die Zellenhöhe fort), weist darauf hin, dass die Membran bei vorhandenem Stromfluss basischer reagiert, als der Katalyt und natürlich auch als der Anolyt, der einen geringeren pH-Wert aufweist, als der Katalyt. Die basische Reaktion muss somit von  $\text{OH}^-$ -Ionen hervorgerufen werden, die vom Katoden- in den Anodenraum wandern.

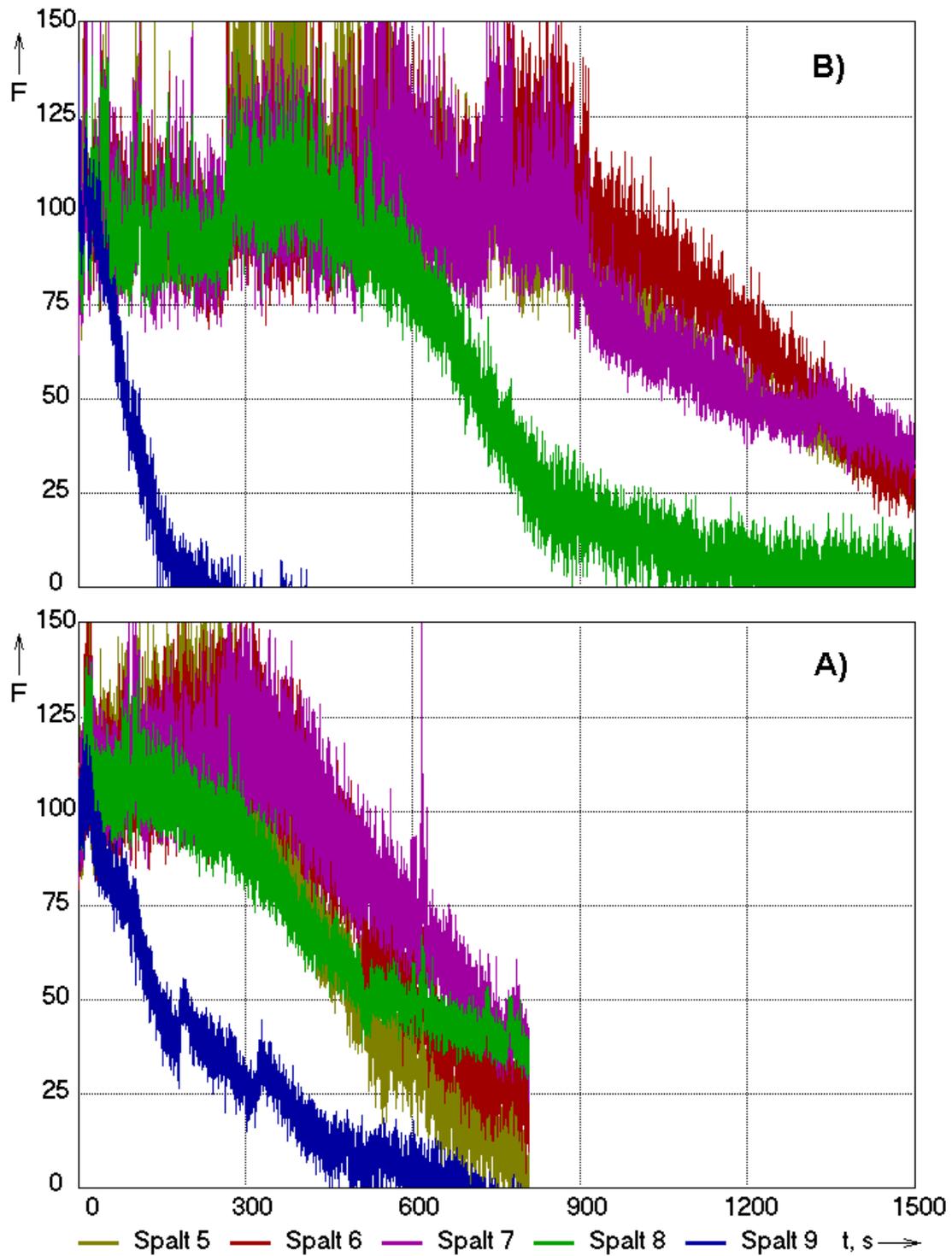
Nach Abschalten des Zellenstroms verschwindet die Blaufärbung langsam. Dies wird durch reine Diffusionsprozesse hervorgerufen, durch die die  $\text{OH}^-$ -Ionen aus der Membran austreten oder durch Säure- bzw. Wasserstoffionen neutralisiert werden. Die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse kann durch Auswertung der für die Entfärbung nötigen Zeit abgeschätzt werden. Deshalb wurde die Entfärbung nach Abschaltung des Elektrolysebe-

triebs mit der WEB-Cam aufgenommen und an 5 vorgegebenen Bilanzpunkten ausgewertet. Als Referenzwerte dienten hierbei der Farbwerte an den links von den Messpunkten liegenden Punkten auf der unbenetzten und damit ungefärbten Membran sowie der Anfangszustand zu Beginn der Beobachtung. Die Lage der Mess- und Referenzpunkte ist in Abb. 58 dargestellt, das die Zelle mit der blau verfärbten Membran zeigt. Die Berechnung normierter Farbwerte wurde wiederum mit Gl. (1) und (2) vorgenommen.



**Abb. 58:** Lage der Mess- und Referenzpunkte bei der Untersuchung der Entfärbung der Membran nach Abschaltung des Zellenbetriebs, Zustand nach Betrieb der Zelle in Versuch 4b

Die erhaltenen Entfärbungskurven sind in Abb. 59 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Entfärbung in den Beobachtungsspalten 5 bis 8 deutlich länger dauert, als in Spalt 9, weil bei der verwendeten Zellkonfiguration der obere Katodenstreifen entfernt war. Somit war die lokale Stromdichte am oberen Messpunkt wesentlich geringer und die Membran weniger basisch, als an den darunter liegenden Punkten.



**Abb. 59:** Normierte Farbwerte an den Messpunkten in Abb. 58 (Beobachtungsspalte 5 bis 9), **A - Versuch 4a:** Pumpenstufe 2, Strom: ca. 2.6 A, **B - Versuch 4b:** Pumpenstufe 3, Strom: ca. 3.6 A

Weiterhin besteht eine deutliche Abhängigkeit der Entfärbungszeit vom Zellenstrom, der für die Neutralisierung des Katolyten mit wachsendem Durchfluss zunehmen muss. Die beiden ausgewerteten Versuche wurden bei Pumpenstufe 2 bzw. 3 gefahren, die Ströme unterschieden sich entsprechend. Während bei der niedrigeren Zellenleistung (Versuch 4a) die Entfärbung bis zum Unterschreiten eines normierten Farbwertes von 50 % etwa 600 bis 700 s vergingen, wurden bei dem Versuch mit der höheren Leistung (4b) etwa 1200 bis 1300 s benötigt.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde verschiedene Zellenkonfigurationen für die elektrochemische Aufbereitung von schwefelsauren Grubenwässern getestet. Besonderes Augenmerk wurde auf die Einbauten zur Strömungsführung des Katolyten und zur Lagestabilisierung der Membran gelegt.

Die Membran muss in der Zelle zwischen Anoden- und Katodenkammer in ihrer Lage stabilisiert werden. Die beste Stabilisierung wird durch Netz- oder Filtermatteneinlagen erreicht. Abstandsstäbe sind weniger geeignet, da die Membran zwischen ihnen nicht in einer definierten Lage fixiert ist. Die Eignung der Netz- oder Filtermatteneinlagen wird dadurch bekräftigt, dass weder das untersuchte Netz noch die eingesetzte Filtermatte im Vergleich zu den streifenförmigen Abstandshaltern zur Erhöhung der Rückvermischung entlang des Strömungsweges führen. Das ist daran zu erkennen, dass die Farbstofffront bei den reaktionslosen Strömungsversuchen in allen drei Fällen beim nach oben wandern ihren Gradienten praktisch nicht verändert. Versuche mit Farbeinspeisung in nur eine von fünf Katolyteintrittsöffnungen zeigt eine stabile, annähernd wirbelfreie Strahlenbildung, was diese Feststellung weiter untermauert.

Durch digitale Auswertung des Fortschreitens der Farbstofffronten im Katodenraum konnten Geschwindigkeitsverteilungen ermittelt werden, die Gleichverteilungen nahekommen. Die daraus abgeschätzten Verweilzeitverteilungen zeigen, dass in guter Näherung eine Kolbenströmung vorliegt.

Die aufgebaute Zelle wurde mit Modellelektrolyten erfolgreich im Elektrolysebetrieb gefahren, wobei akzeptable elektrische Werte erreicht wurden. Bei geringer Katolytleitfähigkeit (Versuch ohne Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) stellt sich ein starkes axiales Stromprofil ein und Zellspannung ist sehr hoch. Die Stromdichte nimmt in Richtung Zellenkopf ab, da die Leitfähigkeit aufgrund des Entzugs der  $\text{SO}_4$ -Ionen abnimmt. Bei einer Leitfähigkeit, die etwa dem für Seewasser erwarteten Wert entspricht (Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zur Gewährleistung von ca. 2 mS/cm) werden nahezu gleichmäßige Stromverteilungen gemessen. Sie haben ein Minimum auf mittlerer Zellenhöhe.

Die Verwendung des Netzes als Abstandshalter behindert den Austrag der entstehenden Gasblasen nicht. Bei kleinen Katolytvolumenströmen (Stufe 1, 24 l/h) kommt es zur Ansammlung größerer Blasen in den Maschen des Netzes. Bei höheren Katolytmengen verschwinden diese und es dominieren Kleinblasen mit Durchmesser deutlich unter 100  $\mu\text{m}$  (zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$ ).

In der Umgebung des Neutralpunktes (Katolyt am Austritt hat etwa pH 7) treten starke Schwankungen des pH-Wertes auf. Wie bei Zugabe von Indikator zum Katolyten beobachtet wurde, haben diese Schwankungen ihre Ursache in einer Strahlenbildung im Anodenraum. Infolge von Spaltdickentoleranzen liegen Geschwindigkeitsunterschiede vor. An den Stellen, wo der Katolyt langsamer strömt, wächst der pH-Wert über den Ansprechwert des Indikators Bromkresolpurpur an, während in Gebieten mit höheren Geschwindigkeiten der pH-Wert unter 5 bleibt. Die unterschiedlichen Strahlen vermischen sich am Zellenaustritt, wodurch Geschwindigkeitsschwankungen zu wechselnden pH-Verhältnissen in der Ableitung führen.

Die Membran nimmt den Indikatorfarbstoff auf und verfärbt sich bei Betrieb der Zelle blau, d.h. ihr pH-Wert steigt über 5,2 an. Die Verfärbung geht nach Abschaltung der Zelle langsam zurück und verschwindet nach einigen Minuten wieder vollständig. Die Zeit, die bis zur Entfärbung verstreicht, wächst mit zunehmender Zellenleistung vor Abschaltung.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Gestaltung des Katodenraums als enger Spalt bei Verwendung von Abstandshaltern in Form von Netzen oder Matten für die elektrochemische Behandlung saurerer Wässer geeignet ist. Die Strömung kann in guter Näherung als Kolbenströmung angenommen werden. Das an der Katode gebildete Gas wird auch bei Verwendung der Netzeinlage zuverlässig aus der Zelle ausgetragen. Das Netz ist für die Gewährleistung einer gleichmäßigen Spaltbreite geeignet. Die Anordnung hat sich im Elektrolysebetrieb bewährt.

## 5 Verzeichnisse

### 5.1 Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Größe
B	m	Breite
$C_{xy}$	1	Kreuzkorrelationskoeffizient
D	m	Durchmesser
F	1	bezogener Farbwert
f	1	Farbwert in digitalisierten Bildern
H	m	Höhe
H	1	bezogener Grauwert in digitalisierten Bildern
I	A	elektrischer Strom
S	m	Schrittweite
T	°C	Temperatur
t	s	Zeit
U	V	elektrische Spannung
V	m <sup>3</sup>	Volumen
v	m/s	Geschwindigkeit
x,y,z	m	räumliche Koordinaten
$\sigma$	$\mu\text{S/cm}$	elektrische Leitfähigkeit

### 5.2 Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AMS	Ammoniomsulfat
AMPS	Ammoniumperoxodisulfat
LDA	Laser-Doppler-Anemometer
pH	pH-Wert
PVC	Polyvinylchlorid
2D	zweidimensional

### 5.3 Abbildungen

<b>Abb. 1:</b>	Aufbau der Versuchselektrolysezelle mit 0.05 m <sup>2</sup> Membranfläche.....	8
<b>Abb. 2:</b>	Grundplatte mit ausgefräster Vertiefung zur Aufnahme der Anode, Zellausführung 1 .....	9
<b>Abb. 3:</b>	Frontplatte aus Glas (später Plexiglas) mit Katodenstreifen, Abstandshaltern und Montagestreifen aus PVC sowie dem Sammler zur Katolyt-Zufuhr .....	9
<b>Abb. 4:</b>	Ansicht der Zelle für den reinen Strömungsbetrieb ohne Elektrolyse in der Ausführung 3 aus Plexiglas mit streifenförmigen Abstandshaltern .....	11
<b>Abb. 5:</b>	Kopfbereich des Katodenraums der Zelle für den Elektrolysebetrieb mit dem Polyethylen-Netz als Abstandshalter.....	12
<b>Abb. 6:</b>	Vereinfachtes Schaltbild der Versuchsanordnung .....	13
<b>Abb. 7:</b>	Schlauchpumpe zur Katolytförderung .....	13
<b>Abb. 8:</b>	Gruppe von Dreiwegehähnen zur Umschaltung der Pumpenstufen durch Zu- und Abschaltung von Peristaltikschläuchen.....	14
<b>Abb. 9:</b>	Gaswaschflaschen, rückwärts betrieben, zur Dämpfung der Druckpulsationen im Anodenkreis (Katodenkreis analog).....	15
<b>Abb. 10:</b>	Messprinzip eines Laser-Doppler-Anemometers (LDA), 2D LDA Sonde mit der Ausrichtung der Laserstrahlen und messbarer Geschwindigkeitskomponenten .....	16
<b>Abb. 11:</b>	Brennfleck auf der Membran (b) bzw. der Ersatzfolie (a), hervorgerufen im trockenen Zustand durch die Laserstrahlung .....	17
<b>Abb. 12:</b>	Schwebekörper-Durchflussmesser für die Katolytversorgung.....	18
<b>Abb. 13:</b>	CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera MotionPro von RedLake im Einsatz an der Versuchszelle.....	20
<b>Abb. 14:</b>	Beobachtungsspalte und Koordinatensystem für die Messungen an der Zelle .....	22
<b>Abb. 15:</b>	Öffnungen für die Einspritzung der Farblösung (roter Kreis: Einspritzöffnung 3, Mitte) im Katolytverteiler am Eintritt in die Zelle und Spritzensatz .....	24
<b>Abb. 16:</b>	Einlagen zur Stabilisierung der Membranposition .....	25

<b>Abb. 17:</b> Aufnahmen der Zellenvarianten mit der Hochgeschwindigkeitskamera ohne Farbstoff, (a) Katodenspalt mit streifenförmigen Abstandshaltern, (b) Katodenspalt mit Netzeinlage, (c) Katodenspalt mit Filtermatte .....	26
<b>Abb. 18:</b> Bildfilterung durch Hintergrundsubtraktion .....	26
<b>Abb. 19:</b> Ausbreitung des Farbstoffs im Katodenraum mit streifenförmigen Abstandshaltern .....	27
<b>Abb. 20:</b> Farbausbreitung im Katodenraum der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern bei Farbeinspeisung in einer der fünf Öffnungen am Katolytverteiler, Pumpenstufe 1 (24 l/h), Hintergrundsubtraktion .....	27
<b>Abb. 21:</b> Farbausbreitung im Katodenraum der Zelle mit Filtermatteneinlage bei Farbeinspeisung in einer der fünf Öffnungen am Katolytverteiler, Pumpenstufe 4 (81 l/h), ohne Hintergrundsubtraktion.....	28
<b>Abb. 22:</b> Farbausbreitung im Katodenraum der Zelle mit Plastik-Netz als Abstandshalter bei Farbeinspeisung in einer der fünf Öffnungen am Katolytverteiler, Pumpenstufe 1 (24 l/h), ohne Hintergrundsubtraktion .....	28
<b>Abb. 23:</b> Bilanzbereiche zur Ermittlung des Zeitverlaufes (hier auf den beiden Höhenpositionen von ca. 50 und 100 mm) in der Zelle mit Netzeinlage .....	29
<b>Abb. 24:</b> Bilanzbereiche zur Ermittlung des Zeitverlaufes (hier auf den beiden Höhenpositionen von 0 und 30 mm) in der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern .....	30
<b>Abb. 25:</b> Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern für die ausgewählten Bilanzbereiche 7, 25, 42, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h.....	30
<b>Abb. 26:</b> Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegter Filtermatte für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h.....	31
<b>Abb. 27:</b> Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegter Filtermatte für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 4, Katolytvolumenstrom 81 l/h.....	32
<b>Abb. 28:</b> Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegten Netz für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h.....	33
<b>Abb. 29:</b> Verläufe des normierter Grauwerts bei Farbeinspeisung in den gesamten Zulauf der Zelle mit eingelegten Netz für die ausgewählten Bilanzbereiche 1, 12, 24, Pumpenstufe 4, Katolytvolumenstrom 81 l/h.....	34

<b>Abb. 30:</b> Demonstration der Geschwindigkeitsmessung durch Ermittlung der Zeitverschiebung zwischen Messposition 1 (hier $z = 50$ mm) und Messposition 2 (hier $z = 100$ mm), Daten aus Abb. 27 (Filtermatte, Pumpenstufe 4).....	35
<b>Abb. 31:</b> Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite bei streifenförmigen Abstandshaltern, Katolytstrom 24 l/h.....	36
<b>Abb. 32:</b> Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite in der Zelle mit Filtermatteneinlage, Katolytstrom 24 l/h.....	37
<b>Abb. 33:</b> Geschwindigkeitsverteilung über die Zellenbreite in der Zelle mit Filtermatteneinlage, Katolytstrom 81 l/h.....	37
<b>Abb. 34:</b> Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite in der Zelle mit Netzeinlage, Katolytstrom 24 l/h.....	38
<b>Abb. 35:</b> Geschwindigkeitsverteilungen über die Zellenbreite in der Zelle mit Netzeinlage, Katolytstrom 81 l/h.....	38
<b>Abb. 36:</b> Mittlere Geschwindigkeit des Katolyten in der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern, Volumenstrom 24 l/h.....	39
<b>Abb. 37:</b> Mittlere Geschwindigkeit des Katolyten in der Zelle mit Filtermatten- bzw. Netzeinlage, Volumenstrom 24 l/h.....	40
<b>Abb. 38:</b> Mittlere Geschwindigkeit des Katolyten in der Zelle mit Filtermatten- bzw. Netzeinlage, Volumenstrom 81 l/h.....	41
<b>Abb. 39:</b> Näherungsweise berechnete Verweilzeitverteilungen im Katodenraum mit verschiedenen Einbauten, Pumpenstufe 1, Katolytvolumenstrom 24 l/h <sup>42</sup>	
<b>Abb. 40:</b> Näherungsweise berechnete Verweilzeitverteilungen im Katodenraum mit Netz und Filtermatte, Pumpenstufe 4, Katolytvolumenstrom 81 l/h.....	43
<b>Abb. 41:</b> Verteilung des Stroms über die Zellenhöhe in Abhängigkeit vom Gesamtstrom (Parameter in Legende) bei reiner verdünnter Schwefelsäure im Katodenraum (Versuch 1).....	45
<b>Abb. 42:</b> Neutralisierungskurve bei Versuch 2b, Katolyt am Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm, Durchsatz 58 l/h.....	45
<b>Abb. 43:</b> Verteilung des Stroms über die Zellenhöhe bei ca. pH 7 am Katolytaustritt in Abhängigkeit vom Gesamtstrom (Parameter in Legende) bei Zugabe von Natriumsulfat (Versuch 2).....	46

<b>Abb. 44:</b> Zellenstrom bei ca. pH 7 am Katolytaustritt in Abhängigkeit vom Katolytdurchfluss, Versuch 2, Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm.....	47
<b>Abb. 45:</b> Zellenstrom und Zellenspannung bei Versuch 2, Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm, Linie: pH 7 am Austritt, Punkte: pH-Wert am Austritt $\neq 7$ .....	47
<b>Abb. 46:</b> Energiebedarf für die Neutralisierung des Katolyten in Abhängigkeit vom Katolytdurchfluss, Versuch 2, Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm.....	48
<b>Abb. 47:</b> Zunahme des Gasanteils (Blasendichte) in axialer Richtung, Zelle mit Netzeinlage.....	49
<b>Abb. 48:</b> Makroaufnahme der Blasen im Katodenraum der Zelle mit streifenförmigen Abstandshaltern .....	50
<b>Abb. 49:</b> Makroaufnahmen von Blasen im Katodenraum der Zelle mit Netzeinlage....	50
<b>Abb. 50:</b> Schwankungen des pH-Werts am Austritt des Katodenraums in der Nähe des Neutralisationspunktes abgelesen am Handmessgerät der Fa. HANNA Instruments, Versuch 2c, Katolyt am Eingang: pH = 3.7, Leitfähigkeit 1.52 mS/cm, Durchsatz 72 l/h .....	51
<b>Abb. 51:</b> Zelle mit Netzeinlage bei Elektrolysebetrieb unter Zugabe von Indikator (Bromkresolpurpur), .....	52
<b>Abb. 52:</b> Qualitative Ermittlung der pH-Verteilung im Kopfbereich der Zelle mit Siebeinlage bei Elektrolysebetrieb durch Zugabe von Indikator, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h .....	54
<b>Abb. 53:</b> Schwankungen des relativen Farbwertes nach Gl. (2) am Messpunkt 18 in der Katolytableitung, Elektrolysebetrieb mit Zugabe von Indikator, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h .....	54
<b>Abb. 54:</b> Schwankungen des relativen Farbwertes nach Gl. (2) am Messpunkt 12 im Katodenraum, Elektrolysebetrieb mit Zugabe von Indikator, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h .....	55
<b>Abb. 55:</b> Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen dem normierten Farbsignal an Messpunkt 12 (im Katodenraum) und Messpunkt 18 (in der Ableitung) sowie zwischen den beiden Messpunkten in der Katolytableitung (vgl. Abb. 51) .....	55
<b>Abb. 56:</b> Maximalwert der Kreuzkorrelationsfunktion für die Messpunkte 1 - 17 in Korrelation zu Messpunkt 18, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h .....	56

<b>Abb. 57:</b> Durch Kreuzkorrelation ermittelte Zeitverzögerungen zwischen den Messpunkten 1 - 17 und dem Messpunkt 18 in der Katolytableitung, Versuch 4b, Pumpenstufe 3, Volumenstrom 72 l/h .....	56
<b>Abb. 58:</b> Lage der Mess- und Referenzpunkte bei der Untersuchung der Entfärbung der Membran nach Abschaltung des Zellenbetriebs, Zustand nach Betrieb der Zelle in Versuch 4b .....	58
<b>Abb. 59:</b> Normierte Farbwerte an den Messpunkten in Abb. 58 (Beobachtungsspalte 5 bis 9), <b>A - Versuch 4a:</b> Pumpenstufe 2, Strom: ca. 2.6 A, <b>B - Versuch 4b:</b> Pumpenstufe 3, Strom: ca. 3.6 A .....	59

#### 5.4 Tabellen

<b>Tabelle 1:</b> Pumpenstufen und Durchflüsse im Katodenkreis .....	18
<b>Tabelle 2:</b> Zusammenstellung der ausgewerteten Elektrolyseversuche .....	44