

## 화학공학에 있어서 한계전류법의 응용

田海秀·黃榮基

고려대학교 공과대학 화학공학과

Application of the Limiting Diffusion Current  
in Chemical Engineering

Hai-Soo Chun and Young-Gi Hwang

Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
Korea University, Seoul 132, Korea

## 1. 서 론

근년에 들어 화학공학 기초분야연구에 限界電流法(limiting diffusion current technique, LDCT)이 광범위하게 이용되고 있다. 擴散律速過程이 되도록 조건을 유지하여 限界電流를 측정함으로써 物質傳達速度, 熱傳達速度, 그리고 水力學的現象들을 정확하고 다양하게 규명할 수 있다. 그래서 이 LDCT의 원리를 예시하며 설명하고자 한다.

電極사이에 電流가 흐르는 電氣化學過程은 反應性化學種에 대하여 物質傳達의 한 예이다. 이때는 反應性化學種이 荷電을 띄게 되므로 擴散, 對流 이외에 電場으로 인한 移動(migration) 과정이 더 부가되는 것이다. 이러한 電氣化學의 移動현상에 대한 일반적인 원리를 다룬 최근의 책이나 문헌<sup>1)~5)</sup>이 발간 되어 있다.

電氣化學의 과정이라 할지라도 電氣化學의 非活性인 化學種에 대해서는 보통의 擴散, 對流만 고려하면 되는 것이다. 이 때 非活性 化學種

에 대해서는 이온의 傳達數(transference number, 이온에 의하여 운반된 電流의 분율)는 무시되므로 電氣化學反應系가 아닌 보통의 物質傳達과정과 유사할 뿐만 아니라 熱傳達에 대한 Analogy 원리를 적용할 수 있게 되는 것이다.

LDCT의 키는 反應性化學種에 대해서는 극한 조건, 즉 電極反應이 최대속도가 되도록 유지시켜 주는 것이다. 최대 電極反應速度를 나타내는 조건은 擴散律速段階(diffusion controlling step)이며 이에 대한 전형적인 곡선이 그림 1에 표시되었다. 그림에서 보는 바와 같이 평평한 부분(plateau)에서는 電位가 증가해도 電流가 더 이상 증가하지 않고 일정한 값을 나타내게 된다. 이 이유는 電極表面에서 반응이 아주 빠르므로 反應性 이온의 공급이 제한되므로 더 이상의 電流가 흐르지 못하고 일정하게 된다. 이때 電極表面의 농도는 거의 영이 되기 때문에 농도차가 최대로 되면서 최대속도가 되는 것이다.

反應速度식은

$$\text{rate} = \frac{i}{zF} = D \frac{dC}{dx} + CU \frac{d\phi}{dx} \quad (1)$$

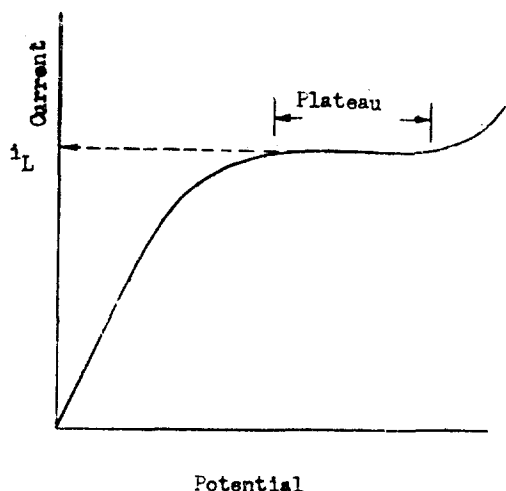


Fig. 1. Typical Current-Potential Curve for a Diffusion Controlled Reaction

여기서流速이 빠른 경우 電位傾斜를 무시하고, 擴散層두께를  $\delta$  이라 하고 物質傳達係數항으로 쓰면,

$$\frac{i}{zF} = \frac{D}{\delta} (C_b - C_s) = K_m (C_b - C_s) \quad (2)$$

電極表面의 농도( $C_s$ )는 限界電流( $i_L$ ) 조건에서는 무시되므로 (2)식은

$$K_m = \frac{i_L}{zFC_b} \quad (3)$$

이 (3)식을 이용하여 物質傳達速度를 정확하게 측정할 수 있는 것이다. 화학공학 기초연구에 이 방법의 응용원리는 여러 문헌<sup>6)~9)</sup>에서 볼 수 있다.

## 2. 反應性物質

LDCT를 이용한 실험에 가장 많이 쓰이고 있는 反應系는 다음 두 가지이다.

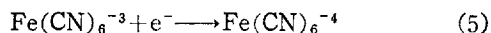
첫째  $\text{Cu}^{++}$ 이 환원되는 銅陰極電着反應系이다. 즉



이 때 電解液은 대개 황산산성(1~1.5 M)의  $\text{CuSO}_4$  수용액이고 陰極材質은 보통 銅板이다. 反對電極(陽極)도 대개 銅板은 사용하여, 실험하는 동안  $\text{Cu}^{++}$ 이온농도를 일정하게 유지해 준다

기타 金屬電着反應系(예로 銀)를 쓰기도 하나 電着表面이 균일치 못하고 거칠어 저서 부적당하게 된다.

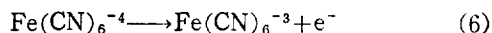
둘째로 많이 쓰이는 反應系는 不活性 電極하에서 ferricyanide 이온의 陰極還元反應이다. 즉



이때 逆反應은 陽極에서 定量的으로 일어나게 되므로 全體농도의 변화는 없게 된다. 이 反應系의 補助電解液은 일반적으로 KOH 나 NaOH 수용액을 사용하는데, ferricyanide + ferrocyanide + 補助溶質 3 成分의 混合比는 보통 等물로 유지한다. 電極材質은 Ni, Pt, 炭素가 많이 쓰인다. 그런데 Ni 電極의 경우 사용도중 피막이 형성되므로 電解還元시에는 특히 주의<sup>10)</sup>해야 한다. 이 ferricyanide還元反應系에서는 電解液安定을 유지하기 위하여 光線이나 溶存酸素<sup>11)</sup>를 피해야 한다.

이 두가지 反應系에서 銅電着反應系의 경우는 plateau가 걸어서 限界電流가 명확하게 나타나는 것, 후자의 경우 電極表面의 변화가 없는 것이 각각의 장점이 된다.

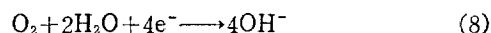
이들 反應系 이외에도 ferrocyanide 酸化反應<sup>6)</sup> 즉 (5)식의 逆反應



quinone還元反應<sup>6)</sup>;



溶存酸素還元反應<sup>12)</sup>;



溶存水素의 酸化反應<sup>13)</sup>, 그리고 *m*-benzene sulfonic acid의還元反應<sup>33)</sup> 등이 이용되고 있다.

보통 電氣化學反應系의 실험에서는 電位측정시 Luggin Capillary를 연결한 基準電極(reference electrode)을 사용하여야 하나, LDCT를 이용할 때는 이 같은 보조電極 없이도 가능한 것이다. 즉 電流(또는 電流密度)가 일정한 電位범위만 확인하여 실험조건을 유지하면 된다.

溫度에 대한 流體의 物性變化를 시험하려면 glycerine, carboxymethyl cellulose 또는 long chain polymer(예로 polyox) 같은 물질을 첨가하여 수행한다. 電解液에 대한 物性は 여러 문헌<sup>14)~19)</sup>에서 찾을 수 있다.

Colello<sup>20)</sup>가 物質傳達速度分布을 알기 위하여 電氣化學的 螢光發色法을 개발한 실험은 아주 흥미롭다. 이 방법을 보면 螢光物質(Luminol), 補助電解液(KCl) 및 酸化劉( $H_2O_2$ )의 混合液이 陽極 주위에서 反應하게 되면 靑色螢光(blue glow)이 發色한다. 이 螢光色의 光度를 光電計로 측정하여 限界電流하의 物質傳達速度를 규명하였다.

### 3. LDCT의 장점

LDCT는 液-固間 物質傳達이나 水力學的 현상을 규명하는데 특히 매력있는 방법이다. 지금까지 液-固間 物質傳達실험을 수행하려면, 重量감소나 濃度변화를 측정하여야만 되었다. 이 같은 방법에 비하여 LDCT의 장점은

a) 物質傳達速度는 해당電流密度를 측정함으로써 직접 정확하게 얻을 수 있다.

b) 物質傳達速度가 연속指示됨으로써 흐르는 流體의 動搖率이나 振動의 응답을 직접 조사할 수 있다.

c) 작은 檢出端子(즉 電極)를 여러 部位의 용이하게 위치시킬 수 있으므로 物質傳達速度分布를 측정할 수 있다. Furata<sup>21)</sup>등은 이 같은 局部 측정에 의하여 結晶층의 효과를 연구한 바도 있다.

d) 檢出端子表面에서 아주 정확한 경계조건이 가능하다.

e) 反對電極에서는 定量的인 逆反應이 일어나므로 全體溶液濃度를 일정하게 유지할 수 있다.

f) 複合端子의 사용, 해당限界電流의 유지 또는 流速變動이 있는 실험에서도 정확한 資料를 빠르게 얻을 수 있다.

g) 固體溶解法과는 달리 不活性電極은 表面形態變化에 대한 제한을 받지 않는다.

h) 物質傳達速度는 表面流速의 함수이므로 LDCT는 流速分布, 剪斷應力分布 또는 亂流시 搖動현상등을 규명하는데 사용할 수 있다.

## 4. 應 用

### 4-1 自然對流

LDCT는 自然對流연구에 아주 이상적이다. 銅電着反應系에서 反應이 진행되면 電極주위에서 密度가 감소하게 되고, ferricyanide還元系에서는 反應이 진행되면 그 주위의 密度가 증가하게 되므로 浮力연구에 쓰기 적합하다. 層流시 이에 대한 실험결과<sup>7)</sup>를 보면

$$Sh = 0.67(Gr \cdot Sc)^{0.25} \quad (9)$$

이 식은 이론적 解나 熱傳達 analogy로 부터 얻은 결과와 잘 일치하는 것이다. 亂流영역에서의 결과<sup>22)</sup>를 보면

$$Sh = 0.31(Gr \cdot Sc)^{0.28} \quad (10)$$

그리고 경사면에서 실험한 결과<sup>24)</sup>를 보면 物質傳達分布와 亂流영역이 명확히 구분되고 있다(그림 2). 이 외에도 수평원통형<sup>23)</sup>, 수직원통형<sup>25)</sup>, 수평평판<sup>26)</sup> 등의 모형에서 수행한 실험도 있다.

自然對流과 관련된 농도변화의 관찰도 흐름형

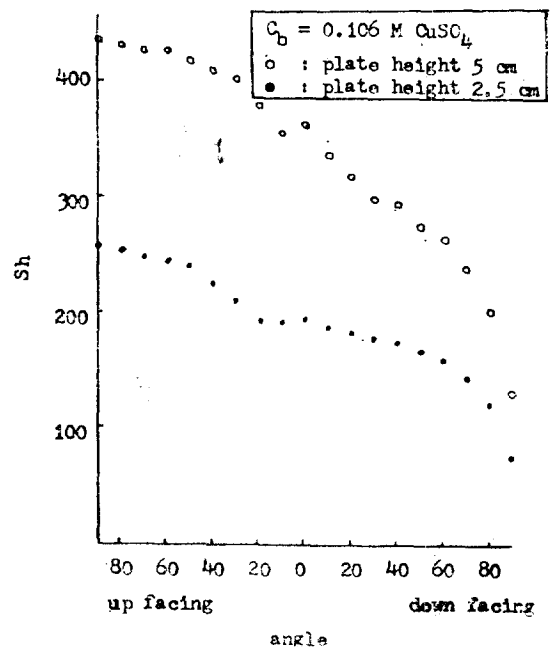


Fig. 2. Variation of  $Sh$  for Free Convection to a Plane Plate With Angle of Inclination

태로부터 알 수 있다. 그래서 Shadography<sup>27)</sup>나 Interferometry<sup>28)</sup>로 농도변화를 간단히 관찰할 수 있다.

흥미있는 것으로는 Schuepp<sup>29)</sup>가 식물잎에서 自然對流에 의한 物質傳達速度를 측정한 환경공학문제에 응용한 것이다.

이 실험에서 프라스틱과 銀으로 피복한 실제 잎을 電極으로 사용하였다.

더 나아가 物質과 熱傳達이 동시에 일어나는 自然對流系에서도 LDCT를 적용할 수 있다. 이 경우는 加熱되는 電極이 物質傳達表面이 되는 것이다. 銅電着反應系를 이용하여 수직 加熱板에서의 실험<sup>30)</sup>과 수평판상에서의 실험<sup>31)</sup> 등이 있다. 후자의 실험 결과는 層流범위에서 다음과 같다.

$$Sh = 1.75[Gr_{cm} \cdot Sc]^{0.227} \quad (11)$$

여기서 物質傳達과 熱效果로 인한 浮力을 감안한  $Gr_{cm}$  항의 정의는 다음과 같다.

$$Gr_{cm} = Gr_m + \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot Gr_h \quad (12)$$

#### 4-2 強制對流

熱 및 物質傳達이 수반되는 流動過程이 化學工學系에서 많이 취급된다. 도관내 흐름에서 LDCT에 의하여 얻은 결과<sup>32)</sup>를 보면

$$Sh = 1.94 \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L} \right)^{0.33} \quad (13)$$

이 결과는 熱傳達에 대하여 전개한 Leveque 理論解와 일치하는 것이다. 직각도관내 亂流의 경우 物質傳達에 관한 연구 결과<sup>34)</sup>는 Colburn analogy 결과와 일치하고 있다. 그리고 亂流에서 도관 入口效果<sup>35)</sup> 多孔性反反應器의 suction flow에서 物質傳達에 대한 연구<sup>36)</sup> 등도 볼 수 있다.

도관이 급격히 擴大되는 경우 그 下流部分에서 경계층분리와 와류저동등을 규명한 연구<sup>37)</sup>도 있는데 그 일부 결과를 그림 3에 표시했다. 그리고 수직 丹環流<sup>38)</sup>에 대한 결과를 보면

$$Sh = \left\{ 1.96 Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L} + 0.04 \left( Gr \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L} \right)^{0.75} \right\}^{0.319} \quad (14)$$

여기서는 自然對流과 強制對流항 모두 포함되

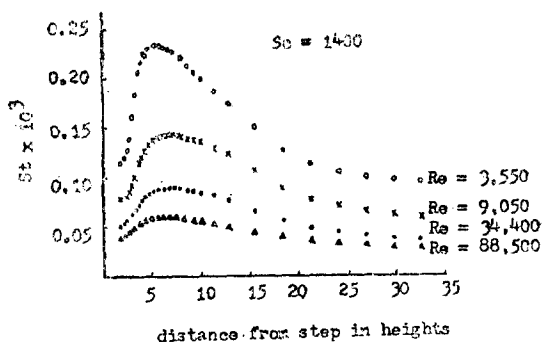


Fig. 3. Distribution of the Local St. Downstream of a Sudden Enlargement

고 있다.

#### 4-3 外部流 및 回轉體

流體가 國體주위를 스쳐 흐를 때 物質傳達에 관한 연구도 상당수에 달한다. 丹筒<sup>39)</sup>, 網이나 線<sup>40)</sup>, 그리고 球<sup>41)</sup> 등의 형태에서 수행한 것이 있고, 특히 Mackley<sup>10)</sup>의 응용은 LDCT에 의한 工學的 設計資料를 얻는데 아주 유용하게 쓰인 예라 볼 수 있다. 또한 흥미있는 것으로는 氣體 加熱炸<sup>42)</sup>의 특성연구에 이 방법이 사용된 것이다 그리고 回轉體<sup>43)</sup> 및 振動體<sup>45)</sup>에 대한 物質傳達연구도 많다. 특히 vibrational Re로 관계를 맺은 실험결과를 보면

$$Sh = 0.07 Re_v^{0.75} \cdot Sc^{0.5} \quad (15)$$

또한 液-液界面에서 振動效果<sup>46)</sup>에 대한 연구도 이 LDCT를 이용한 바 있다.

#### 4-4 二相流 및 粒狀電極反應器

Film flow의 특성 규명<sup>47), 48)</sup>에도 LDCT를 이용하여 좋은 결과를 발표하고 있다. Wetted wall column에 檢出端子를 설치하고 表面波動效果 및 水力學특성을 규명<sup>49)</sup>하기도 하고 slug flow에서 氣泡의 거동을 관측<sup>50)</sup>하기도 하였다.

특히 固定層과 流動層은 그 比表面積이 월등히 크므로 이에 대한 연구도 활발하다. 比表面積이 커서 유리한 점은 다음의 空間一時收率 (space-time yield)식을 살펴 보면 알 수 있다.

$$T = A_s \frac{i}{nF} \beta M \quad (16)$$

여기서  $\frac{i\beta M}{nF}$  항은 反應速度를 나타내는 것이고  $A_s$ 는 단위부피당 表面積을 표시하는데 이  $A_s$  값이 높을 수록 유리한 것이다.  $A_s$  값은 粒子크기에 따라 다르기는 하지만 대개  $50 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$  정도로 큰 것이다.

物質傳達速度에 미치는 充填物의 영향을 검토한 실험<sup>52)</sup>, 固定層에서 物質傳達速度 측정실험<sup>52)</sup>, 流動層에 不活性粒子<sup>51), 53), 54)</sup>를 넣고 수행하는 실험 등 粒狀電極反應器에 대한 연구가 활발하다.

Cabin and Gabe<sup>53)</sup>의 결과를 보면

$$St \cdot \epsilon = 1.24 Sc^{-0.67} \left[ \frac{Re}{1-\epsilon} \right]^{-0.57} \quad (17)$$

그리고 電算性粒子 流動層의 경우 物質傳達에 관한 연구는 LDCT를 응용하는데 다소 어려움이 있는 관계로 아직 많지 않다. Pickett<sup>55)</sup>의 실험결과를 보면

$$Sh = 1.0 \frac{(1-\epsilon)^{0.15}}{\epsilon} \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{0.33} \quad (18)$$

그리고 본 필자들<sup>56)</sup>의 연구결과는 큰  $Re$  범위에서 다음과 같다.

$$Sh = 1.978 \times 10^7 Sc^{-2.86} Re^{-0.61} \quad (19)$$

이러한 電導性粒子 流動層내에서 voltammogram의 형태는 그림 4와 같다.

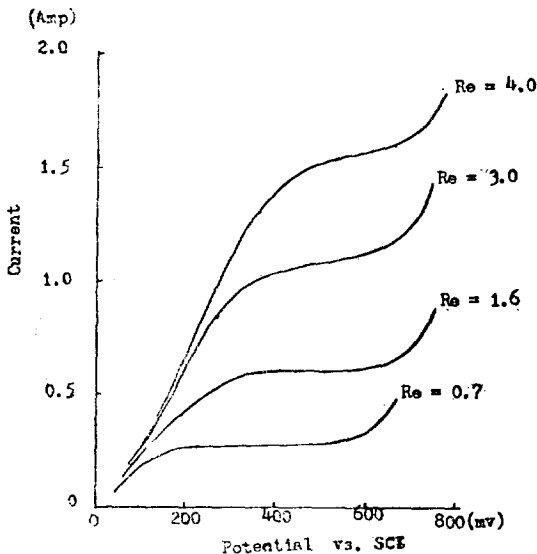


Fig. 4. Voltammogram for Cu Deposition in a Fluidized Bed Electrode Reactor

#### 4-5 水力學연구

物質傳達 또는 熱傳達速度 측정시 어느 주어진 流動조건하에서 수행된 것이므로 LDCT의 사용원리는 水力學현상과 직결되는 것이다. 水力學현상을 규명하기 위하여는 대개 檢出端자는 도관기벽에 부착(기벽면과 평평하게)하여 쓰는데 그 원리는 마치 熱線風速計(hot wire anemometer)와 유사하다고 볼 수 있다.

도관내 흐름에서 亂流度에 의한 搖動현상에 관한 연구<sup>57), 58)</sup>를 보면 速度傾斜分布를 LDCT로 측정하여 해석하고 있다. 이 결과는 경계층理論에 의한 것과 일치하고 있다.

速度和濃度를 동시에 측정하여 eddy viscosity 및 eddy diffusivity를 정의한 실험<sup>59)</sup>도 수행한 바 있다. 그리고 層流, 亂流에서 脈動流 검사<sup>60)</sup>하는데 LDCT를 응용하기도 하였다.

亂流시 高分子物質을 첨가하여 drag를 감소시키기(Toms 효과라 부른다) 위한 실험<sup>61)</sup>에도 LDCT를 이용하여 그 특성을 규명한 바 있다.

#### 5. 맺음말

流動層電極反應器의 特性이 CSTR 또는 plug flow reactor의 性能 중 어느 것에 따르는지의 여부를 파악하기 위하여 필연적으로 物質傳達係數 값을 알아야만 한다. 그래서 物質傳達係數 관계식을 규명하던 중 조사된 LDCT의 원리와 그 응용면들을 간단히 살펴본 것이다. 化學工學系의 기본현상을 측정하는데 이 방법이 널리 이용되기 바란다.

#### 사용 기호

- $A_s$  specific electrode area
- $C_b$  bulk concentration of reactive species
- $D$  diffusivity
- $d_e$  equivalent diameter of flow channel
- $\epsilon$  voidage of particulate bed
- $F$  Faraday number
- $Gr$  Grashof number

- $Gr_{cm}$  Combined Grashof numbers for heat and mass transfer  
 $i$  current density  
 $i_L$  limiting current density  
 $K_m$  mean mass transfer  
 $L$  length of transfer surface  
 $\phi$  potential  
 $Pr$  Prandtl number  
 $Sc$  Schmidt number  
 $Sh$  Sherwood number  
 $St$  Stanton number  
 $Re$  Reynolds number  
 $T$  Space-time yield  
 $u$  velocity of fluid  
 $x$  distance  
 $z$  number of electrons exchanged

### Subscripts

- $h$  refers to heat transfer  
 $L$  refers to limiting electrolysis rate  
 $m$  refers to mass transfer  
 $s$  refers to surface

### References

1. J.S. Newman, "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, New Jersey, 1973.
2. V.G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, New Jersey, 1962.
3. T.W. Chapman, *AIChE Cont. Ed Series* 4(1969) 90.
4. J.S. Newman, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 5 (1967) 87.
5. A.A. Wragg, *The Chem. Engr.*, (1977) 39.
6. C.S. Lin, et. al., *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 2136.
7. C.R. Wilke, M. Eisenberg, and C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 100(1953) 513.
8. R. Dobry and R.K. Finn, *Ind. Eng. Chem.*, 48(1956) 1540.
9. T. Mizushima, *Advances in Heat transfer*, 7(1971) 87.
10. N.V. Mackley, *PhD Thesis*, University of Aston in Birmingham, 1973.
11. A.M. Sutey and J.G. Knudsen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6(1967) 132.
12. S.L. Goren and R.V.S. Mani, *AIChE J.*, 14(1968) 57.
13. E.J. Cairns and A.M. Breitenstein, *J. Electrochem. Soc.*, 114(1967) 349.
14. M. Eisenberg, C.W. Tobias and C.R. Wilke, *J. Electrochem. Soc.*, 103(1956) 413.
15. S.L. Goren, J.S. Newman and C.W. Tobias, *Berichteder Bunsengesellschaft*, 70(1966) 414.
16. J.C. Bazan and A.J. Arvia, *Electrochim Acta.*, 10(1965) 1025.
17. A.J. Arvia, J.C. Bazan and J.S.W. Carrozza, *Electrochim Acta* 11(1966) 881
18. A.J. Arvia, S.L. Marchiano and J.J. Podesta, *Electrochim Acta*, 12(1969) 259.
19. A.J. Arvia, J.C. Bazan and J.S.W. Carrozza, *Electrochim Acta*, 13(1968) 81.
20. R.G. Colello and G.S. Springer, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, 9(1966) 1391.
21. T. Furuta, M. Okazaki and R. Toei, *J. Chem. Engng. Japan*, 7(1974) 350.
22. M.G. Fouad and N. Ibl, *Electrochim Acta*, 3(1960) 233.
23. J.L. Taylor and T.J. Hanratty, *Electrochim Acta* 19(1974) 529.
24. J.R. Lloyd, E.M. Sparrow and E.R.G. Eckert, *Int J. Heat & Mass transfer*, 15 (1972) 457.
25. E. Ravoo, J.W. Rotte and F.W. Sevenster, *Chem. Engng. Sci.*, 25(1970) 1637.
26. A.A. Wragg, *Electrochim Acta*, 13(1968) 2159.
27. A.A. Wragg and R.P. Loomba, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, 13(1970) 439.
28. A.A. Wragg, M.A. Patrick and L.H. Mustoe, *J. Appl. Electrochem.*, 5(1975) 359.
29. P.H. Schuepp, *Boundary-layer Meteorology*, 3(1973) 454.
30. J.A. de Leeuw den Bouter, B. de Munnik,

- and P.M. Heertjes, *Chem Engng Sci.*, **23** (1968) 1185.
31. A.A. Wragg and A.K. Nasimddin, *Electrochim Acta*, **18**(1973) 619.
  32. A.A. Wragg and T.K. Ross, *Electrochim Acta*, **13**(1968) 2192.
  33. D.J., Pickett, and K.L. Ong, *Electrochim Acta* **19**(1974) 875.
  34. D.W. Hubbard and E.N. Lightfoot, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**(1966) 370.
  35. T. Mizushima, *et. al.*, *J. Chem Engng, Japan*, **4**(1971) 17.
  36. T. Mizushima, *et. al.*, *J. Chem Engng. Japan*, **5**(1972) 361.
  37. A.K. Runchal, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **14**(1971) 781.
  38. A.A. Wragg, and T.K. Ross, *Electrochim Acta*, **12**(1967) 1421.
  39. T. Mizushima, *et. al.*, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **15**(1972) 769.
  40. P.H. Vogtlander and C.A.P. Bakker, *Chem. Engng, Sci.*, **18**(1963) 583.
  41. H. Gibert and H. Angelino, *Chem Engng Sci.*, **28**(1973) 855.
  42. R.M. Davies and D.M. Lucas, Proc 4th Int Heat Transfer Conf. Versailles, France, 1970.
  43. R. Kappesser, R. Greif and I. Cornet, *Appl Scient. Res.*, **28**(1973) 442.
  44. P. Noordsii and J.W. Rotte, *Chem. Engng Sci.*, **22**(1967) 1475.
  45. J.J. Podesta, G.F. Paus and A.J. Arvia, *Electrochim Acta*, **19**(1974) 583.
  46. T.K. Ross and M.F. Azim, *Chem. Engng. Sci.*, **26**(1971) 1771.
  47. A. Iribarne, A.D. Gosman and D.B. Spalding, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **10**(1967), 1661.
  48. A.A. Wragg, P. Serafimides and A. Einarsson, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **11**(1968) 1287.
  49. A.A. Wragg and A. Einarsson, *Chem. Engng. Sci.*, **25**(1970) 67.
  50. A.D. Gosman, *Ph. D. Thesis*, Imperial College, London, 1969.
  51. A.T. Kuhn and R.W. Houghton, *J. Appl Electrochem*, **2**(1972) 113.
  52. A.K.P. Chu, *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **4**(1974) 331.
  53. D.C. Carbin and D.R. Gabe, *Electrochim. Acta.*, **19**(1974) 645.
  54. T. Dabros, *J. Appl. Electrochim*, **8**(1978) 483.
  55. D.J. Pickett, *J. Appl. Electrochem*, **5**(1975) 101.
  56. Y.G. Hwang, MS. Thesis, Korea Univ. 1979.
  57. L.P. Reiss and T.J. Hanratty, *AIChE. J.*, **8**(1962) 245.
  58. P. Van Shaw and T.J. Hanratty, *AIChE. J.*, **10**(1964) 475.
  59. S. Ito and K.J. Ogawa, *Chem Engng Japan*, **6**(1973) 507.
  60. *ibid.* **6**(1973) 487.
  61. G.H. Sidahmod and R.G. Griskey, *AIChE. J.*, **18**(1972) 138.

