

유동층 전극반응기의 유효전기비전도도

전 해 수 · 강 웅 기

고려대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1981. 4. 6)

Effective Specific Electrical Conductivities in Fluidized Bed Electrode Reactor

Hal-Soo Chun and Woong-Ki Kang

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

(Received April 6, 1981)

요 약

황산(0.1 M 및 1 M) 산성의 황산구리전해액(0.032 M Cu)으로 구리입자(0.5 mm)를 유동화시키는 직사각형—십자류(전해액—전류사이)에 유동층전극반응기내에서 층팽창율과 전류밀도를 변화하여 연속상 및 분산상전위를 각각 측정하고, 이로부터 연속상 및 분산상의 유효전기비전도도와 총괄유효전기비전도도를 산출하였다.

그 결과 연속상유효전기비전도도는 층다공율의 3.0 승에 역비례하고, 분산상유효전기비전도도는 층다공율의 12.0 승에 역비례하고, 총괄유효전기비전도도는 층다공율의 6.8 승에 역비례하였다.

Abstract

Potential profiles of continuous electrolyte phase and dispersed particle phase were measured in a fluidized bed electrode reactor of rectangular geometry. The reactor with solid copper particles(0.5 mm in diameter) was used to deposit copper from acidified aqueous solutions (0.1 M and 1 M H_2SO_4) containing 0.032 M of copper. Effective specific electrical conductivities of individual phase could be calculated from the potential profiles.

Results showed that the effective specific electrical conductivity of continuous electrolyte phase was inversely proportional to the 3.0 power of the bed porosity and proportional to

the electrolyte specific electrical conductivity, the effective specific electrical conductivity of the dispersed particle phase was inversely proportional to the 12.0 power of the bed porosity, and the overall(or equivalent) electrical conductivity of the bed was inversely proportional to the 6.8 power of the bed porosity.

1. 서 론

유동층전극반응기는 전도성입자가 유동화되고 있는 상태에 직류를 공급하여 좁으로서 유동층 내 전입자가 전극역활을 하는 3차원(three-dimensional) 반응기이다. 이는 유동층의 특성을 지니기 때문에 물질전달속도가 클 뿐만아니라 반응기 단위체적당 반응표면적이 월등히 커서 공간—시 수율(space-time yield) 역시 아주 큰 장점을 지니고 있다. 또한 반응비표면적이 크게 되면 한계전류이하에서 큰 전류를 보유할 수 있어 고전류강도(전류강도는 단위체적당 전류부하를 뜻함)는 아주 낮게 유지될 수 있게 된다.

이러한 유동층전극반응기의 특성을 감안하면 반응속도가 낮은 물질(즉 고활성화에너지가 소요되는 반응물질)의 전해나 회박용액내의 금속이온전해처리에 아주 유리하다. 따라서 1970년대 부터 이 새로운 반응기에 대한 특성과 그 응용연구가 시작되었다.

Goodridge¹⁾, Fleischmann²⁾ 그리고 Evans³⁾ 등은 유동층 전극반응기에 대한 이론적 고찰을 하였고, Flett⁴⁾ 그리고 Wilkinson & Haines⁵⁾ 등은 빈광(동광)을 산추출해서 얻은 회박구리 용액으로 부터 전해채취 실험을 수행하였고, LeRoy⁶⁾는 유동층전극내 입자의 성장속도와 반응기에 공급되는 입자 그리고 반응기를 나가는 입자에 population 수지를 세워 반응기이력을 고찰한 바 있다. 유기물과 무기물전해 등 여러 응용연구^{7), 8)}가 수행되었다.

Sabacky & Evans⁹⁾는 gain-phase 계에 의하여 전압과 위상각을 측정하고 이로부터 유동층 전극반응기의 비저항을 산출하였으며 반응기 구성재질의 전도도가 그 effectiveness에 아주 민

감함을 보고하였다.

Morooka 등¹⁰⁾은 전위분포식에 전해액유효전기비전도도 값으로 Bruggeman 관계식¹¹⁾을 대입하여 분산상(또는 입자상)유효비저항을 산출한 바 있다.

실용적인 관점으로 보면 반응기내 전입자표면을 이용함이 유리할 것이고 반응기 저항이 최소로 되는 조건을 유지함이 바람직하다.

그래서 Ygal Volkman¹²⁾은 각상(즉 연속상과 분산상)의 유효전기비전도도에 대한 층다공율(bed voidage)의 함수관계를 동일차수로 간주하여 최적화설계도를 시도한 바 있다.

유동층전극반응기의 설계상 또는 그 이력을 파악하기 위하여는 총괄 유효전기비전도도 그리고 각상(연속상과 분산상)의 유효전기비전도도에 대한 구체적인 관계규명이 필요하다. 그러나 이제까지의 연구는 각기 부분적으로 수행했을뿐만 아니라 그 결과도 서로 크게 다르고 유효전기비전도도 산출방법도 서로 다른 실정이다.

따라서 본연구에서는 반응기내 전위분포를 측정하고 그 자료로 부터 각상(연속상과 분산상)의 유효전기비전도도와 총괄유효전기비전도도를 산출하고 그의 상관관계를 살펴보고자 한다.

2. 반응모델 및 유효전기비전도도

2-1. 반응모델

Fig. 1과 같이 전류방향과 전해액 흐름방향이 십자류인 3차원 유동층전극반응기내의 연속상(또는 전해액상)과 분산상(또는 입자상)에 대하여 각각 옴법칙(ohm's law)¹³⁾을 적용하면

$$i_s = -K_s \nabla \phi_s \quad (1)$$

$$i_m = -K_m \nabla \phi_m \quad (2)$$

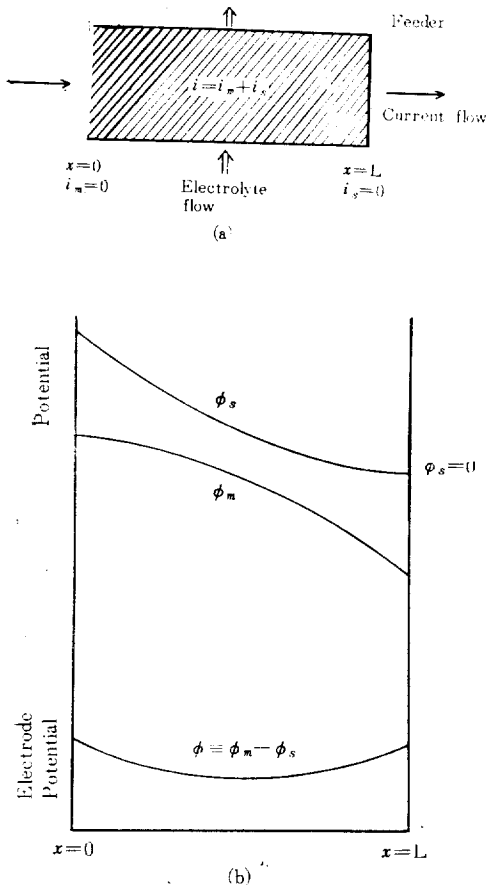


Fig. 1. Current and solution paths(a) and typical electrode potential distribution (b) in Fluidized Bed Cathode Reactor

반응기를 통과하는 공탐전전류밀도(total superficial current density)는

$$i = i_s + i_m \quad (3)$$

식(3)의 미분은 i 항이 일정함으로

$$\nabla i = \nabla i_s + \nabla i_m = 0 \quad (4)$$

경계조건은

$$\left. \begin{array}{l} x=0 \text{ 에서 } i_m = 0, \quad i = i_s \\ x=L \text{ 에서 } i_s = 0, \quad i = i_m \end{array} \right\} \quad (5)$$

그리고 전극반응으로 인해 입자상을 통한 전류 밀도변화는

$$\nabla i_m = a_s j \quad (6)$$

여기서 a_s 는 유동층의 비표면적이고 j 는 interfacial electrochemical reaction rate current

density이다.

식(1)과 (2) 그리고 식(3)을 이용하면

$$\begin{aligned} \nabla \phi &\equiv \nabla(\phi_m - \phi_s) = -\frac{i_m}{K_m} + \frac{i_s}{K_s} \\ &= \frac{i}{K_s} - \left(\frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s}\right)i_m \end{aligned} \quad (7)$$

식(7)을 미분하면

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= -\frac{1}{K_m} \nabla i_m + \frac{1}{K_s} \nabla i_s \\ &= -\left(\frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s}\right) \nabla i_m \end{aligned} \quad (8)$$

그리고 식(6)을 이용하면

$$\nabla^2 \phi = -\left(\frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s}\right) a_s j \quad (9)$$

j 가 전극전위의 함수임으로 식(9)은 유동층전극에서 반응속도분포를 지배하는 미분식이다.

2-2. 총괄유효전기비전도도 및 연속상과 분산상의 유효전기비전도도

식(9)에서 괄호항을 단일항 즉 총괄유효전기비전도도(K_0)로 표시하면

$$\frac{1}{K_0} \equiv \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s} \quad (10)$$

이 식에서 보면 반응기비저항($\frac{1}{K_0}$)은 K_s 또는 K_m 의 영향을 받으며 이들 값에 따라 반응기비저항값이 최소가 되는 조건이 나타나게 되므로 반응기설계상 반응속도에 미치는 최적조건이 있게 됨을 알 수 있다.

연속상유효전기비전도도(K_s)는 식(7)에서 식(5)의 경계조건을 고려하면 다음과 같다.

$$\nabla \phi|_0 = \frac{i}{K_s} \quad \text{at } x=0 \quad (11)$$

경계점전위경사값을 이용하면 K_s 를 얻을 수 있다.

분산상유효전기비전도도(K_m)에 대하여는 식(1)과 (2)를 식(3)에 대입하고 식(5)의 경계조건 ($x=L$)을 이용하면

$$K_m \nabla \phi_m|_L = K_m \nabla \phi_m + K_s \nabla \phi_s \quad (12)$$

K_m 과 K_s 를 일정하다고 보고 전류흐름방향만이 전위경사가 있는 것으로 간주하면 분산상의 이론전위는

$$\begin{aligned} \phi_m(\text{theor}) &= \phi'_m|_L \cdot x - \frac{K_s}{K_m} \int_0^x \phi'_s dx \\ &\quad + \phi_m|_0 \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 ", "은 x 에 대한 1차도함수의 표시이고 수직선을 굵고 하첨한 것은 위치표시이다.

식(13)의 이론전위와 실측치에 대하여 비선형 최소자승법^{14), 15)}을 적용하면

$$K_m = \frac{\Sigma \left[K_s \int_0^x \phi_s' dx \right]^2}{\Sigma \left[K_s \int_0^x \phi_s' dx \cdot [\phi_m' |_{L \cdot x} + \phi_m |_0 - \phi_{m,exp}] \right]} \quad (14)$$

이 식으로부터 분산상유효비전도도값을 구한다.

3. 실험

3-1. 장치

유동층전극반응기는 직사각형으로 음극실 크기는 높이 15 × 폭 7 × 두께 2.5 cm 이고 양극실 크기는 음극실과 같고 두께만 1 cm로 되었다. 음극실과 양극실 사이에는 반응기 높이와 같은 크기의 다공성 섬유질격막(두께 2 mm)을 설치하였고 실전류통과 높이는 10 cm 되게 하고 나머지 윗부분은 에폭시 접착제로 피복시켰다. 음극 feeder는 70 × 10 × 0.1 cm 동판으로 음극실 끝벽에 밀착시켰다. 양극도 음극 feeder와 같은 크기의 것을 양극실 격막쪽에 위치시켰다. 분산판은 1.5 mm 두께 아크릴판에 천공(약 1 cm² 당 30 개, 공경 1.5 mm)하고 그 위에 나일론천을 밀착시켜 사용하였다.

전위측정단자셀트는 백금선(24 BSG)과 루진 모세관(Luggin capillary)으로 만들었고, 백금선 끝부분(7 mm)은 구리도금하여 분산상 전위를 측정하였고 루진모세관은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode)에 연결하여 연속상전위를 측정하였다.

이 측정단자셀트의 상단부를 핀으로 고정시켜 검출부 하단이 좌우로 움직일 수 있도록 되었다. 사용된 계기는 potentiostat(Amel 555 C, 20 A; MP 1026 A, 1 A), 기록계(MFE 815 XY, TOA-2 TC), 용액전도도계 및 전위전류계 등이다. 실험장치배열은 Fig. 2. 와 같다.

유동화구리입자는 구리선(dia 0.5 mm)를 절단하여 황산(1 M)에 담가 약 20 시간 교반하여

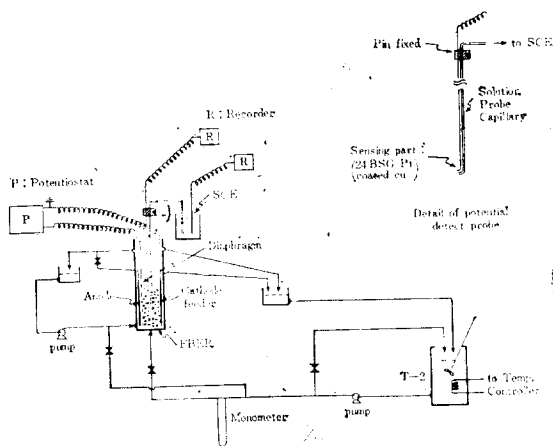


Fig. 2. Schematic flow diagram of Fluidized Bed Electrode Reactor

모서리를 마모시키고 나서, 건조후 사별하여 평균입자경 0.5 mm (-28 + 32 mesh)의 것을 사용하였다. 그리고 전해액은 용액 A(1 M H₂SO₄ + 0.032 M Cu)와 용액 B(0.1 M H₂SO₄ + 0.032 M Cu) 두 종류를 각각 251 씩 증류수와 시약급 황산구리로 만들어 사용하였다. 이 용액은 구리함량으로서 2,000 ppm에 해당된다.

3-2. 실험조작

공기중에서 산화피막이 형성된 구리입자를 황산용액에 담가 피막을 제거한 후 가능한 공기접촉을 적게 하며 실험용액에 담긴채로 미리 정한 양을 반응기에 쏟아 넣는다. 이 때 충전하는 구리입자량은 증팽창율에 따라 다르게 된다. 격막의 높이가 10 cm로 고정되어 전류전달 면적이 일정함으로 유동층고도 항상 이와 같이 유지했다. 이때 증팽창율에 따른 충전높이는 Table 1에 표시된 바와 같고 입자량은 520~600 g 사이에서 조절되었다. 가열기에 전원을 넣고 전해액을 순환시켜 반응기내 온도가 20°C로 안정된 다음 potentiostat로부터 전류를 넣고 조절하였다. 전류를 넣은 후 약 5분 지나서 분산상전위와 연속상전위를 격막과 feeder 인접부분에서는 0.025 인치 간격으로 각각 3점씩 측정하고 나머지 중앙부분에서는 0.1 인치 간격으로 측정하였다. 측정단자의 측방향 위치는 분산판으로부터

Table. 1. Experimental Conditions

Bed expansion (%)	Static bed height (cm)	a_s cm^{-1}	A_c (cm^2)	Wt. of particles charged (g), $d_p = 0.05\text{cm}$	Superficial fluid velocity, (cm/sec)	
					Soln A	Soln B
20 ($\epsilon = .483$)	8.3	62.04	11010	660	3.01 (Re = 18.8)	3.2 (Re = 19.4)
30 ($\epsilon = .523$)	7.7	57.24	10180	613	3.5 (Re = 21.7)	4.1 (Re = 24.9)
40 ($\epsilon = .557$)	7.1	53.16	9452	566	4.3 (Re = 26.7)	5.4 (Re = 32.8)
50 ($\epsilon = .587$)	6.7	49.56	8812	534	5.4 (Re = 33.5)	5.8 (Re = 35.2)
particle true density = 7.23 g/cc bulk density = 4.48g/cc					$k = .29$ $\rho = 1.068$ $\mu = .0086$	$k = .072 \text{ MhO/cm}$ $\rho = 1.0082 \text{ g/cc}$ $\mu = .0083 \text{ g/cms}$

Notes : fluidized bed height = 10 cm
 current flow area = 70 cm
 bed depth = 2.54 cm
 a_s (particle specific surface area) = $6(1 - \epsilon)/d_p$
 A_c (actual electrode area) = $a_s \cdot V$
 V (volume of particulate bed, cm^3) = $10 \times 7 \times 2.54 = 177.8$
 ϵ_0 (static bed voidage) = 0.38
 ϵ (fluidized bed voidage) = $(\epsilon + f)/(1 + f)$
 f : fractional expansion
 Re (Ryenolds Number) = $\frac{\rho u d_p}{\mu}$
 d_p : particle diameter (cm)
 u : superficial fluid velocity, cm/sec
 μ : viscosity, g/cm-sec
 ρ : fluid density, g/cm³

4 cm 와 6 cm 지점이었으나 대부분의 자료는 6 cm 지점에서 측정되었다. 그리고 어느 한 조건에서 3~5 번 측정하였다.

유동층 팽창율은 20, 30, 40 및 50% 되도록 조절하였고 공급전류 밀도는 8, 14, 20 및 28 A/dm²로 조정하였다. 정지층다공율(ϵ_0)은 수치 환법(水置換法)을 이용하여 측정하였고 자료들은 Table 1에 표시되어 있다. 격막저항은 KSC 2202에 준하여 측정하였으나 그 값이 약 0.001 옴이었으므로 이를 무시하고 공탐전류밀도값을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 연속상유효전기비전도도

연속상유효전기비전도도는 식(11)에 따라 연속상의 경계점전위 경사값과 공탐전류밀도 값으로부터 각각 구하였다. 그 결과는 Fig. 3에 연속상유효전기비전도도 대 층다공율(ϵ)로 표시되었고 표시된 각점들은 2~20 개의 평균치이다. 연속상유효전기비전도도는 층다공율 또는 층팽창율의 증가에 따라 감소되고 연속상전기비전도도(k)에 비례하였다. 그 관계는 다음과 같다.

$$\frac{K_s}{k} = 0.224 \varepsilon^{-3.0}$$

이 때 상관계수(correlation coefficient)는 -0.86 이고 실측치는 계산치의 $\pm 16\%$ 범위 이내이다. 이는 Bruggeman 관계식에서 분산입자의 전기전도도 값이 연속상의 것에 비해 월등히 클 때의 근사식¹¹⁾에 접근하는 결과이므로 본 실험에 사용된 구리와 같이 큰 전도성의 경우는 당연한 결과라 본다. 그러나 연속상만의 전도도를 근거로 유도된 Tobias & Meredith¹⁶⁾의 결과와는 상당한 차가 나고 있다.

지금까지 여러 논문^{11), 10), 12)}에서, 비전도성 입자가 전해액에 분산되었을 경우에 적용 가능한 $K_s = k\varepsilon^{1.5}$ 관계를 전도성입자 유동충전극에 적용하였다. 이 관계식은 K_s 값이 층팽을 증가에 따라 증가하게(그 범위는 전해액의 전도도값보다 더 낮은 어느 값으로부터 그 전해액의 전도도값까지) 됨으로 전도성입자 분산제에는 부적합함을 알 수 있다.

4-2. 분산상유효전기비전도도

다공성전극 또는 고정충전극의 유효전기전도

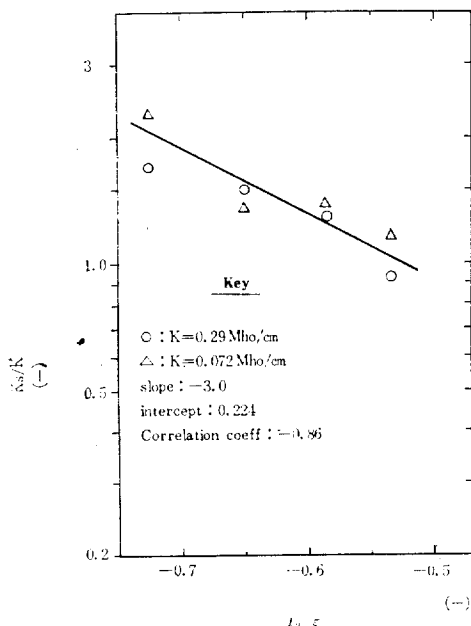


Fig. 3. Effect of bed porosity on effective specific conductivity of continuous phase

도는 그 구성재질의 특성이나 연속상의 물성에 주로 영향을 받게 됨으로 비교적 쉽게 구할 수 있으나 유동충전극반응기의 분산상유효전기전도도의 경우는 전극입자가 유동화합으로 유체역학적 영향을 크게 받게 되어 마치 전달계수의 개념을 지니게 된다.

분산상유효전기비전도도는 식(14)로부터 구하였고 이는 컴퓨터(IBM 370)를 이용하였다. 식(14)내의 기울기값은 반응기 양단에서는 두께의 $\frac{1}{40}$ 간격(0.025 인치), 나머지 중앙부분에서는 $\frac{1}{10}$ 간격(0.1 인치)의 자료를 이용하였고, 수치적분은 사다리꼴법칙을 이용하여 반응기 두께의 $\frac{1}{10}$ 간격(0.1 인치)으로 자료가 입력되어 수행되었다. 그 결과는 Fig. 4에 표시된 바와 같이 K_m 이 층다공율에 상당히 크게 영향을 받고 있으며 연속상전기비전도도에 비례하고 있다.

$$\frac{K_m}{k} = 0.0011 \varepsilon^{-12.0}$$

이때 상관계수는 -0.98 이고 실측치는 계산치의 $\pm 22\%$ 이내에 들고 있다. 층팽창율이 증가하게 되면 분산상은 더욱 희석되고 따라서 입자 상호 충돌에 의한 전하전달량과 전도성이 감소하게 됨으로 K_m 값은 감소하게 되는 것으로 본다.

Goodridge¹¹⁾는 K_m 이 $(E^{\frac{1}{3}} - 1)$ 에 역비례하는 것으로 정성적 관계를 나타낸 바 있고 Tennakoon¹⁷⁾은 $E^{\frac{1}{3}}(E^{\frac{1}{3}} - 1)$ 에 비례하는 것으로 발표한 바 있으나 본 실험결과를 이들 관계에 연관시켜 보았으나 일관된 경향이 나타나지 않았다. 여기서 $E = 1 + f$ 이고 f 는 층팽창분율이다. 그러나 Germain¹⁵⁾의 결과를 층다공율과 관련시켜 보면 K_m 이 ε 의 11.5 승에 역비례하는 것으로 나타나므로 본 실험결과와 비슷한 경향을 보이고 있다.

그리고 레이놀즈군(Reynolds Number, Re)으로 연관시켜 보면 다음과 같다.

$$\frac{K_m}{k} = 3.11 \times 10^5 \varepsilon^{-0.2} Re^{-3.7}$$

여기서 $\left(\frac{K_m}{k}\right) \varepsilon^{0.2}$ 대 Re 로 도시될 때 상관계수는 0.97 이다. 유체유속과 층다공율과의 관계

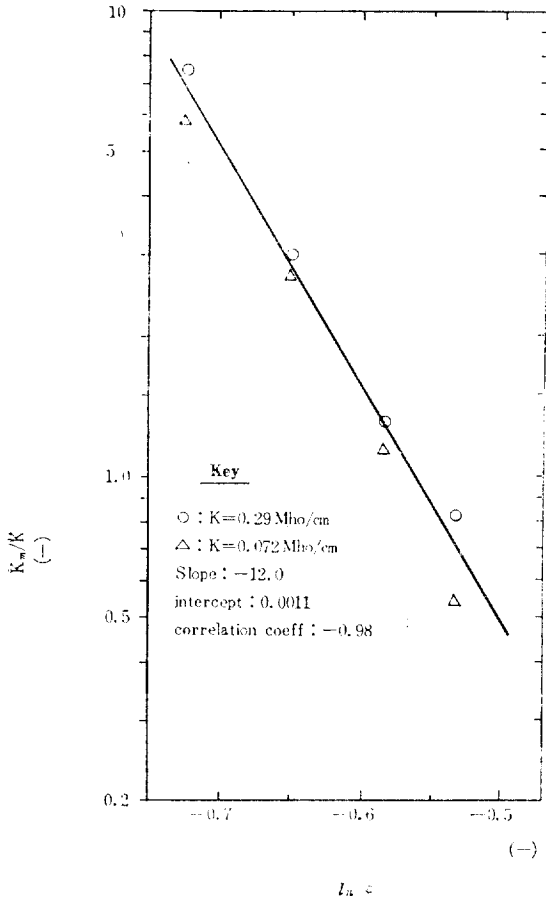


Fig. 4. Effect of bed porosity on effective specific conductivity of dispersed phase

를 Richardson & Zaki 식¹⁸⁾을 이용해도 이 관계는 얻을 수 있다. 그리고 본 실험범위는 $18.8 \leq Re \leq 35.2$ 이다.

본 실험결과를 Fleischman & Oldfield²⁾가 전기적 이중층에 따른다는 대류이론을 기초로 유도한 이론식에 의한 값보다는 수백배 크게 나타나고 있다. 이 같은 사실은 Sabacky & Evans²⁰⁾도 지적한 바 있다.

그리고 Morooka 등¹⁰⁾은 전위분포식에 $K_s = k \epsilon^{1.5}$ 의 관계와 고정층에서 구한 상수(α_c, i_0)값을 이용하여 분산상비저항을 구한 바 있다. 그 결과 $\frac{1}{K_m} = 0.04(f')^2$ 으로 나타났다. 여기서 f' 는 층평균창백분율이다. 이들 결과보다 본 실험결

과는 수십배 크게 나타났다.

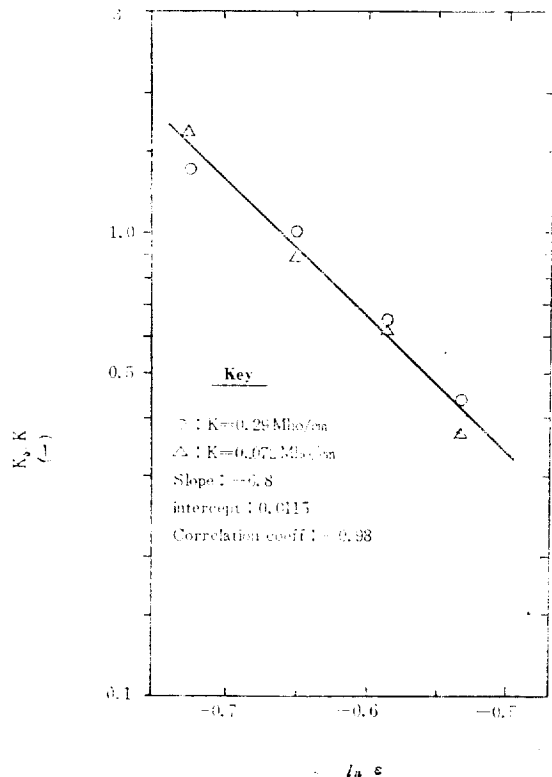
지금까지의 분석은 전류밀도에 상관없이 평균한 자료를 이용하였다. 그러나 K_m 이 전류밀도 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 살필 수 있었다. 이는 각 분산입자들이 전하량을 보유한채 무작위하게 다른 입자와 충돌접촉해서 그 전하량의 일부를 전달시킬 뿐만 아니라 부반응(음극일 경우 주로 수소발생)의 영향 때문인 것으로 본다. 이에 대한 것은 다음기회에 논할가 한다.

4-3. 총괄유효전기비전도도

식(10)으로 표시되는 총괄유효전기비전도도(이의 역수는 반응기비저항)는 K_s 와 K_m 의 영향을 받으므로 앞절의 유효전기비전도도 관계를 이용하여 다항식 형태로 표시할 수 있겠으나 단순형으로 나타낸 관계는 다음과 같다(Fig. 5).

$$\frac{K_0}{k} = 0.0115 \epsilon^{-6.8}$$

이 때 상관계수는 -0.98 이고 실측치는 계산치의 $\pm 17\%$ 이내에 들고 있다.



이 결과는 Sabacky & Evans⁹⁾가 측정한 반응기비저항의 결과와 거의 같은 범위에 들고 있다. 따라서 경계점 전위경사 이용법으로 얻은 K_s 값과 실측전위곡선의 최소자승법에 의해 구한 K_m 값을 써서 얻은 총괄유효전기비전도도는 비교적 합당한 것으로 본다. 이 경계점전위경사 이용법은 Gannand & Coeret¹⁰⁾가 다공성전극에 적용한 바 있고 그 결과 만족한 것으로 발표되었다.

5. 결 론

전도성입자 유동층전극반응기내의 전위분포자료를 경계점전위경사 이용법과 최소자승법에 각각 적용하여 연속상 및 분산상의 유효전기비전도도 그리고 총괄유효전기비전도도를 구한 결과는 다음과 같다.

1. 연속상유효전기비전도도는 연속상전기비전도도에 비례하고 층다공율의 3승에 역비례하였다.
2. 분산상유효전기비전도도는 연속상전기비전도도에 비례하고 층다공율의 12승에 역비례하였다.
3. 총괄유효전기비전도도는 연속상 및 분산상유효전기비전도도에 영향을 받으나 단순형태로 표시하면 연속상전기비전도도에 비례하고 층다공율의 6.8승에 역비례하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비(1978년도)와 문교부 학술연구조성비(1979년도)에 의한 연구결과의 일부이다. 연구를 지원하여 주신 당국에 감사드립니다.

사용 기호

a_s specific surface area, cm^2/cm^3

$$\left[a_s = \frac{6}{d_p} (1 - \epsilon) \right]$$

d_p particle diameter, cm or mm

E $1 + f$

f fractional expansion

i superficial current density, A/cm^2 or A/dm^2

i_0 exchange current density, A/cm^2

j interfacial electrochemical reaction rate current density, A/cm^2

k continuous phase specific conductivity, MhO/cm

K effective specific conductivity, MhO/cm

x distance in the direction of current flow, cm

ϵ fluidized bed porosity $\left(\epsilon = \frac{\epsilon_0 + f}{1 + f} \right)$

ϕ electrode potential, V

α_c transfer coefficient for the cathodic process

Subscripts

L position at $x = L$

m dispersed phase

o position at $x = 0$, static condition of fluidized bed, or overall(or equivalent) conductivity in Eq (10)

s continuous(or solution) phase

exp experimental data

Superscript

$'$ first derivative

인용 문헌

- 1) F. Goodridge & D.I. Holden, Trans. Inst. Chem. Engr, **49** (1971), 137.
- 2) M. Fleischmann & J.W. Oldfield, J. Electroanal. Chem, **29** (1971), 211.
- 3) J.W. Evans, J. Electrochem. Soc, **126** (1979), 1176.
- 4) D.S. Flett, Chem. Ind, 16 Dec., 1972, 983.
- 5) J.A.E. Wilkinson & K.P. Haines, Trans. Inst. Min. Metall, **81** (1972), C 157.
- 6) R.L. LeRoy, Electrochim. Acta, **23**(1978),

- 815.
- 7) F. Goodridge & B.M. Ismail, Symp. Electrochem. Eng., Newcastle, 1971. Vol. 29.
- 8) J.N. Hiddleston, Electrochim. Acta, **15** (1970), 431.
- 9) B.J. Sabacky & J.W. Evans, Met. Trans., **8B** (1977), 5.
- 10) S. Morooka, et al, Kagaku Kogaku Ronbunshu, **6** (1980), 40.
- 11) P. Delahay & C.W. Tobias, Adv. Electrochem. Chem. Eng., Vol. 2 (1966), 26.
- 12) Y. Volkman, Electrochim. Acta, **24** (1979), 1145.
- 13) J. Newman & W. Tiedman, AIChE. J., **21** (1975), 25.
- 14) D.M. Himmelblau, Process Analysis by Statistical Method, John Wiley (1970), p. 177.
- 15) S. Germain & F. Goodridge, Electrochim. Acta, **21** (1976), 545.
- 16) C.W. Tobias & R.E. Meredith, J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 286.
- 17) M. Fleischman & L. Tennakoon, J. Appl. Electrochem., **1** (1971), 103.
- 18) J.F. Richardson & W.N. Zaki, Fluidized Particles (by Davidson), Camb. Univ. Press (1963), p. 16.
- 19) A. Gaunand & F. Coeret, Electrochim. Acta, **23** (1978), 1197.

