

## 유동층 전극반응기내에서의 반응속도 분포

전 해 수 · 강 웅 기  
고려대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1981. 10. 5)

## Reaction Rate Distribution in a Fluidized Bed Electrode Reactor

Hal-Soo Chun and Woong-Ki Kang

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

(Received October 5, 1981)

### 요 약

유동층 전극반응기내의 반응속도분포를 검토하였다. 산성구리용액중 구리전착반응에서 연속상유효 비전기전도도( $K_s$ )에 대한 분산상 유효비전기전도도( $K_m$ )의 비  $\frac{K_m}{K_s} = 4 \sim 20$  정도이면 반응의 대부분이 격막인접 영역(격막으로부터 약 0.8 cm 까지)에서 일어나고 있으며,  $\frac{K_m}{K_s} = 0.07 \sim 0.2$  정도이면 반응은 거의 전류공급판 인접영역(전류공급판으로부터 약 0.6 cm 까지)에서 일어나고 있다. 그리고  $\frac{K_m}{K_s} \simeq 1$  이면 반응기 양끝 부분이 활성영역임을 알았다.

### ABSTRACT

The distribution of the reaction rate in a fluidized bed electrode reactor was studied. The distribution was strongly influenced by the effective specific electrical conductivities of the continuous electrolyte phase( $K_s$ ) and of the dispersed particle phase( $K_m$ ).

For the ratio of conductivities( $K_m/K_s$ ) in the range of 4~20, the reaction mainly occurred in the diaphragm region(0~0.8cm from the diaphragm). However, the main reaction occurred in the feeder region(0~0.9cm from the feeder) for the ratio of  $K_m/K_s$  in the range of 0.07~0.2.

For the case of  $K_m \simeq K_s$ , the reaction occurred mostly at both ends of the reactor.

## 1. 서 론

유동층 전극 반응기는 공간-시수율(space-time yield)이 아주 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 반응기내 저항손실이 고정층전극이나 다공성 전극보다 크기 때문에 국부 전극전위가 반응기 두께(전류흐름 방향으로)에 따라 변하게 되어 반응속도분포 역시 균일하지 못하게 된다. 이런 현상은 반응기 효율면에서 바람직하지 못하다. 그래서 반응기이력에 미치는 저항(또는 유효전기전도도)의 영향과 이로인한 반응속도분포 상황의 규명은 유동층 전극 반응기 설계상 필요하다.

따라서 반응기내 유효전기전도도에 대한 영향은 전보<sup>1)</sup>에 발표되었고 반응기내 반응속도분포 특성을 본 연구에서 살펴보고자 한다.

## 2. 반응속도 분포식

전보의 모델식을 간략히 표시하면

$$i = i_m + i_s \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \nabla i &= \nabla i_m + \nabla i_s \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$i_s = -K_s \nabla \phi_s \quad (3)$$

$$i_m = -K_m \nabla \phi_m \quad (4)$$

식 (3), (4) 및 (1)을 결합하면

$$\nabla(\phi_m - \phi_s) \equiv \nabla \phi = i_m \left\{ \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s} \right\} - \frac{i}{K_s} \quad (5)$$

분극방정식에서 농도의 영향을 무시하면<sup>2,3)</sup>

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

여기서  $j$ 는 실전극 표면을 기준한 전류밀도이다.

$j$ 와 전극전위(또는 과전압)와의 관계를 Tafel 형으로 쓰면

$$\begin{aligned} \bar{\phi} &\equiv (\phi_m - \phi_s)_{\text{avg}} \\ &= a + b \ln j \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $\bar{\phi}$ 는 반응기내의 평균 전극전위이고  $a$ 와  $b$ 는 상수이다. 식 (7)을 (6)에 대입하고 미분하여 식 (5)와 결합하면

$$\nabla^2 i_m = \frac{1}{b} \left\{ \frac{i}{K_s} - \left( \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s} \right) i_m \right\} \nabla i_m \quad (8)$$

식 (8)은 3차원적인 특성을 나타내지만 전류흐름방향, 즉  $x$  방향만으로 전위경사가 있다고 간주하고 다음 무차원항을 쓰면

$$X = \frac{x}{L}, \quad I = \frac{i_m}{i}$$

식 (8)은

$$\frac{d^2 I}{dX^2} = (\delta I - \sigma) \frac{dI}{dX} \quad (9)$$

여기서

$$\delta = -\frac{iL}{b} \left( \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s} \right) \quad (10)$$

$$\sigma = -\frac{iL}{b} \quad (11)$$

이와같이 무차원항으로 표시될 때 전보<sup>1)</sup>에서 표시한 경계조건은

$$\begin{aligned} I &= 0 \text{ at } X = 0 \\ I &= 1 \text{ at } X = 1 \end{aligned} \quad (12)$$

이 경계조건과 적분표를 이용하여 식 (9)의 해<sup>3,4)</sup>를 얻고 이를 반응기 두께에 따른 무차원 반응속도분포식으로 표시하면

$$\frac{dI}{dX} = \frac{2\theta^2}{\delta} \text{Sec}^2(\theta X - \phi) \quad (13)$$

여기서

$$\tan \theta = \frac{2\delta\theta}{4\theta^2 - \sigma(\delta - \sigma)} \quad (14)$$

$$\tan \phi = \frac{\sigma}{2\theta} \quad (15)$$

이 식은 반응기내 반응속도 분포를 알 수 있는 식이다.

## 3. 실험

실험장치 및 실험조작은 전보<sup>1)</sup>와 동일하고 사용한 실험조건은 Table 1 및 2와 같다.

## 4. 결과 및 고찰

유동층전극반응기는 일반유동층의 특성을 지닐 뿐 아니라 공간-시수율이 커서 반응속도가 느린 물질(즉 고활성화 에너지가 소요되는 반응물

Table 1. Experimental Conditions

Bed expansion (%)	Static bed height (cm)	$a_s(\text{cm}^{-1})$	$A_c(\text{cm}^2)$	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 ( $R_e = 18.8$ )	3.2 ( $R_e = 19.4$ )
30 ( $\epsilon = .523$ )	7.7	57.24	10180	613	3.5 ( $R_e = 21.7$ )	4.1 ( $R_e = 24.9$ )
40 ( $\epsilon = .557$ )	7.1	53.16	9452	566	4.3 ( $R_e = 26.7$ )	5.4 ( $R_e = 32.8$ )
50 ( $\epsilon = .587$ )	6.7	49.56	8812	534	5.4 ( $R_e = 33.5$ )	5.8 ( $R_e = 35.2$ )
particle true density = 7.23g/cc bulk density = 4.48, $\epsilon_0 = .38$					$k = .29$ $\rho = 1.068$ $\mu = .0086$	$k = .072\text{Mho/cm}$ $\rho = 1.0082\text{g/cc}$ $\mu = .0083\text{g/cms}$

Notes: Fluidized bed height = 10 cm

Current flow area = 70 cm<sup>2</sup>

Bed depth = 2.54 cm

 $a_s$ (particle specific surface area) =  $6(1 - \epsilon)/d_p$  $A_c$ (actual electrode area) =  $a_s V$  $V$ (volume of particulate bed, cm<sup>3</sup>) =  $10 \times 7 \times 2.54 = 177.8$  $\epsilon_0$ (static bed voidage) = 0.38 $\epsilon$ (fluidized bed voidage) =  $(\epsilon_0 + f)/(1 + f)$  $f$ : fractional expansion $R_e$ (Reynolds Number) =  $\frac{\rho u d_p}{\mu}$  $\rho$ (density of electrolyte solution) g/cm<sup>3</sup> $u$ (superficial fluid velocity) cm/sec $d_p$ (particle diameter) cm $\mu$ (viscosity of electrolyte solution) g/cm-sec

질)의 전해내 희박용액내 유효금속의 회수(또는 제거) 등에 이용되면 다른 종류의 반응기보다 그 성능이 아주 우수하다. 그러나 반응기내 분산상(입자상)의 저항이 다소 크므로 반응기의 두께(전류흐름방향으로)가 클수록 전극전위가 불균일하게 되고 반응속도분포도 불균일하게 되어 반응기 효율도 떨어지게 된다.

무차원 반응속도분포식(13)을 풀기 위하여 먼저 식 (7)의 Tafel 상수  $b$  값을 구해야 한다. 이를 위해 식 (7)을 반대수 프롯트하였다. 이때  $j$  값은 실전극표면적( $A_c$ )와 공급전류량( $i_t$ )으로 부터 구하였고 평균전극전위  $\bar{\phi}$  값은 다음과 같이 적분하여 얻었다.

$$\bar{\phi} = (\phi_m - \phi_s)_{avg} = \frac{1}{L} \int_0^L \phi dx$$

이때 적분은 반응기 두께의 10 등분(0.25cm) 간격의 자료를 이용하여 컴퓨터(IBM 370)로 수치적분하였고 그 결과는 Table 2에 표시되었다. 그리고 이 평균전극전위대  $j$  값의 도식 Fig. 1로 부터 Tafel 상수  $b$  값은  $-0.032$ 을 얻었다(여기서 “-” 부호는 식 (7)의 정의에 따라 나타나는 것으로 총괄적인 계산에는 무관하다). 이때 상관계수(correlation coefficient)는  $-0.93$ 이고 실측치는 계산치의  $\pm 38\%$  범위 이내였다. 이 Tafel 상수값은 Butler-Volmer 식<sup>5)</sup>에서 음극 반응항만을 고려하고 transfer coefficient 값<sup>6)</sup>을

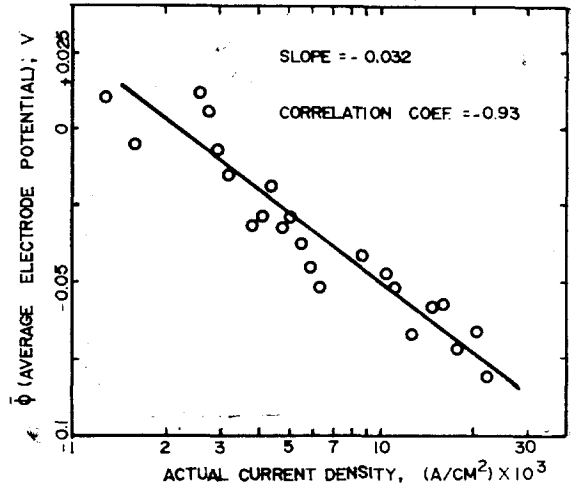
**Table 2.** Actual current density and average electrode potential in fluidized bed electrode reactor

	Bed expansion (%)				Current supplied $i_t$ (Amp)
	20	30	40	50	
$j \times 10^4$ (Amp/cm <sup>2</sup> )	1.27			1.58	
$\phi \times 10^2$ (V)	0.963			-0.530	1.4
"	2.54	2.75	2.96	3.18	
	1.21	0.50	-0.55	-1.65	2.8
"	3.82	4.13	4.44	4.77	
	-3.28	-2.91	-1.90	-3.33	4.2
"	5.09	5.50	5.92	6.35	
	-2.97	-3.78	-4.65	-5.30	5.6
"	8.90	9.63	10.4	11.1	
	-4.17	-2.20*	-4.87	-5.10	9.8
"	12.7	13.8	14.8	15.9	
	-7.90	-3.10*	-5.83	-5.70	14
"	17.7	19.2	20.6	22.1	
	-7.20	-4.00*	-6.60	-8.40	19.5

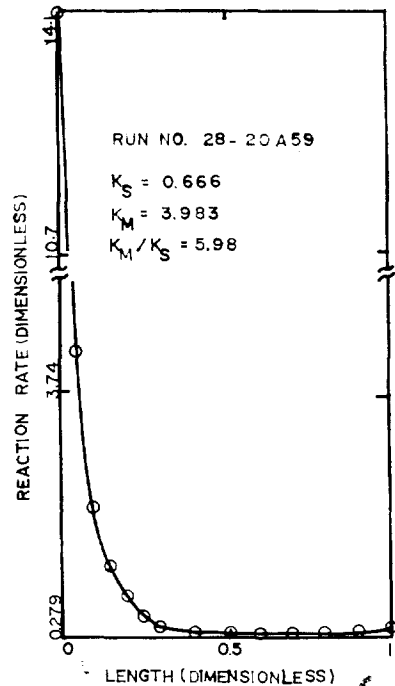
Notes:  $j = \frac{i_t}{A_e}$ , actual current density  
 $i_t$ : current supplied, Amp  
 $A_e$ : actual electrode area from Table 1.  
 $\phi$ : average electrode potential in fluidized bed electrode reactor  
 \*: data not used in the least-square analysis

0.5로 택하여 얻은 0.025 보다는 다소 크게 나타나고 있다.

반응기두께에 따른 반응속도분포 경향은 식 (13)을 도시해 봄으로써 알 수 있다. 식 (14)와 (15)로 표시된 적분상수  $\theta$ 와  $\phi$ 는 각 계수간에 연관이 되어 있으므로 컴퓨터 (IBM 370)의 반복 계산에 의해 식 (13)을 풀고 그를 도시하였다. Fig. 2에는  $K_s$ (연속상유효비 전기전도도) = 0.666,  $K_m$ (분산상유효비 전기전도도) = 3.98 일 때 ( $\frac{K_m}{K_s} = 5.98$ ), Fig. 3에는  $K_s = 0.136$ ,  $K_m = 0.0198$  일 때 ( $\frac{K_m}{K_s} = 0.146$ ), 그리고 Fig. 4



**Fig. 1.** Tafel Plot



**Fig. 2.** Dimensionless Reaction Rate Distribution when  $K_m > K_s$

에는  $K_s = 0.219$  일 때 ( $\frac{K_m}{K_s} = 0.90$ ) 각각 그 결과가 표시되었다.

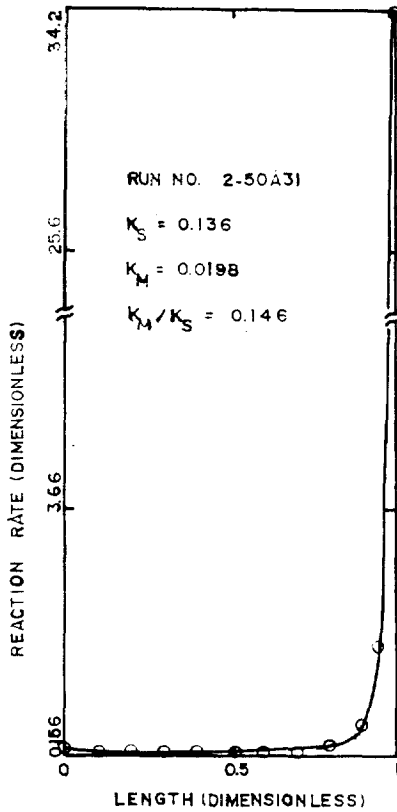


Fig. 3. Dimensionless Reaction Rate Distribution when  $K_m < K_s$ .

$K_m \gg K_s$  이면 고정층전극특성과 마찬가지로 분산상 전위가 일정히 유지됨으로 반응기 전반에 걸쳐 반응이 일어나게 된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이  $\frac{K_m}{K_s} = 4 \sim 20$  정도이면 격막( $X=0$ ) 인접 부분에서 대부분의 반응이 진행되는 데 본 실험조건에서는 격막으로부터 약 0.8 cm 이내가 활성영역임을 알 수 있었다.

이런 현상은 층 팽창율이 비교적 낮을 때 주로 나타난다.

반대로  $K_m \ll K_s$  이면 반응은 주로 전류공급판에서 일어나고 평면전극과 같게 된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이  $\frac{K_m}{K_s} = 0.07 \sim 0.2$  정도이면 전류공급판으로부터 약 0.6 cm 이내만이 활성영역으로 나타난다.

이와같은 특성은 층팽창이 크고 공탑전류밀도

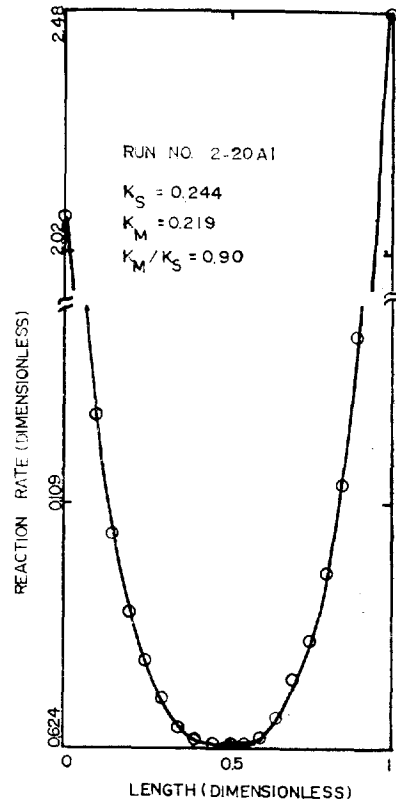


Fig. 4. Dimensionless Reaction Rate Distribution when  $K_m \approx K_s$ .

가 낮을 수록 나타남을 알 수 있었다.

전류밀도의 영향을 받는 것은 입자가 전하를 보유한 채 다른 입자와 충돌 하여 그 일부의 전하를 전달하기 때문에  $K_m$ 이 전류밀도의 영향을 받게되는 것으로 본다. 전류밀도에 대한 영향은 좀더 상세한 검토가 필요하고 다음 기회에 논할 가 한다.

그리고  $K_m \approx K_s$  일 때는 반응기 양끝영역에서 반응이 주로 일어난다. Fig. 4에서 이러한 특성을 볼 수 있으며  $K_m$ 과  $K_s$  값이 비슷하게 되면 반응기 중앙부분이 비활성 영역이 된다.

Sabackey & Evans<sup>27</sup> 그리고 Newman & Tobias<sup>28</sup>는 식 (10)과 (11)의  $\delta$ 와  $\sigma$  값을 가정하여 프롯트한 바 있으나  $K_m$  및  $K_s$  값에 따른 영향을 구분하기엔 어렵게 되었다.

이와같이 반응기내에 비활성영역이 있게 되면

총괄적인 효율뿐 아니라, 전해물질이 단순반응이 아닐 경우 전극전위 불균일로 인해 부반응이 수반될 우리도 있게 된다. 따라서 반응기 설계상 반응속도분포상황을 파악함은 중요한 인자라 볼 수 있다.

## 5. 결 론

유동층전극 반응기는 반응비표면적이 월등히 크기 때문에 전해처리 능력이 큰데 반하여 반응기내 저항 역시 커서 연속상 그리고 분산상 유효 비전기전도도값의 크기에 따라 비활성 영역이 나타난다.

만일  $K_m \gg K_s$  이면 고정층전극이나 다공성전극의 특성을 지니게 되는데  $\frac{K_m}{K_s} = 4 \sim 20$  정도만 되어도 반응은 격막인접 영역(격막으로부터 약 0.8 cm 까지)에서 거의 진행되었다. 이런 현상은 층팽창이 비교적 낮을 때 나타났다.

반대로  $K_m \ll K_s$  이면 전류공급판표면 반응만이 일어나므로 평면전극의 특성에 가깝고  $\frac{K_m}{K_s} = 0.07 \sim 0.26$  정도만 되어도 전류공급판 인접영역(전류공급판으로부터 약 0.6 cm 까지)에서 대부분의 반응이 진행되었다. 이런 현상은 층팽창이 비교적 클 때 나타났다.

그리고  $K_m \simeq K_s$  인 조건이면 반응기 양끝 부분이 활성영역이고 중앙부분이 비활성영역이 되었다.

반응속도분포식의 풀이에 필요한 Tafel 상수는 반응기내 평균 전극전위를 구하여 해석할 수 있었으며 이는 비교적 합당한 값이었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비(1978년도)와 문교부 학술연구조성비(1979년도)에 의한 연구 결과의 일부로서 전보(화학공학, 19권, 3호, 1981)의 연속이다. 연구를 지원하여 주신 당국에 감사드립니다.

## 사 용 기 호

$a$  : Tafel constant

$a_s$  : specific surface area,  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$

$b$  : Tafel constant

$i$  : superficial current density,  $\text{A}/\text{cm}^2$  or  $\text{A}/\text{dm}^2$

$I = \frac{i_m}{i}$ , dimensionless current density of dispersed phase

$j$  : interfacial electrochemical reaction rate current density,  $\text{A}/\text{cm}^2$

$K$  : effective specific electrical conductivity,  $\text{Mho}/\text{cm}$

$L$  : bed thickness, cm

$x$  : distance in the direction of current flow, cm

$X = \frac{x}{L}$ , dimensionless distance

$\delta = -\frac{iL}{b} \left( \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s} \right)$

$\theta$  : integration constant

$\sigma = -\frac{iL}{b}$

$\phi$  : electrode potential,  $V$

$\phi_m$  : potential of dispersed phase,  $V$

$\phi_s$  : potential of continuous electrolyte phase,  $V$

$\phi$  : integration constant

## Subscripts

$m$  : dispersed metal phase

$s$  : continuous electrolyte solution phase

$t$  : total current supplied

avg : average

(overbar) mean value

## 참고 문헌

1. H.S. Chun & W.K. Kang, J. KICChE, **19** (1981), 177.
2. D.J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design," 2nd Ed, Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 253.

3. J.S. Newman & C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc, **109**(1962), 1183.
4. W.H. Beyer, "Standard Math. Tables," 25th Ed, CRC Press, 1978, Ch. 8.
5. K.J. Vetter, "Electrochemical Kinetics," Academic Press, New York, 1967.
6. J. Newman, "Electrochemical Systems," Prentice-Hall, N.J. 1973, p.177.
7. B.J. Sabacky & J.W. Evans, J. Electrochem Soc, **126**(1979), 1176.

