

## 구리도금 수지입자를 사용한 유동층 전극 반응기의 효율

박종곤 · 김인호 · 김상돈 · 장호남

한국과학기술원 화학공학과

(접수 1981. 11. 11)

## Performance of Fluidized-Bed Electrode Reactor Containing Copper-Coated Resin Particles

J.K. Park, I.H. Kim, S.D. Kim and H.N. Chang

*Department of Chemical Engineering,*

*Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received; November 11, 1981)

### 요 약

무거운 금속입자를 사용하는 유동층전극반응기를 동력에너지 측면에서 조사해 보았다. 금속입자 대신에 가벼운 입자를 사용함으로써 동력에너지를 줄일 수 있다. 이러한 입자를 개발하기 위하여 유동화입자로서 구리를 입힌 macroreticular resin을 사용하였다. 정채용액에서 수소가 발생하지 않는 최대 음극전압을 reference voltage로 택하였으며, 유동층전극반응기에서의 전류 크기를 총공극율과 입자 직경 및 용액 농도의 함수형태로 표시하였다. 이러한 전류관계식과 압력강하 자료를 두 입자계를 비교하는 비용함수에 도입하였다. 구리용액의 농도를 낮추는 공경모델을 선택함으로써 비용함수에 의하여 두 계를 비교하여 조사하였다. 결과로서 두 계를 비교하는 데는 揚水비계수에 더한 자본비용계수의 비가 중요한 인자임을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

Copper-coated macroreticular resin was investigated as a possible replacement for heavy metal particles normally used as fluidized bed electrode. In view of the energy consumption for fluidization, the use of lighter particles may result in substantial saving of the energy for pumping. A voltage just below that of hydrogen evolution in the stationary bed was selected as the reference voltage and the corresponding currents in the fluidized bed were obtained to correlate them as functions of the bed porosity, particle diameter and concentr-

ation of copper solution. With these correlations for copper-coated resin and copper particles, pressure drop data were incorporated into the cost function which compares the performances of the two systems. Using a model process that reduces copper concentration to a certain preassigned value, two particle systems were examined. As a result, it has been found that the ratio of capital cost coefficient to that of pumping cost is an important parameter in determining the advantages between the two systems. In other words, the lower the ratio becomes, the more effective the copper-coated resin system.

## I. 서 론

오늘날 많은 종류의 폐수가 고농도의 금속이온을 함유하고 있는데 앞으로 더욱 강화될 환경 규제에 대응하여 이러한 폐수중의 금속이온의 농도를 낮추거나 또는 경제적인 요구에 의하여 금속을 회수, 재이용하는 일이 절실히 요구되고 있다. 금속이온의 농도를 낮추는 방법중의 하나로 응집, 침전, 증발, 이온교환법, 전해회수법, 전기화학적 방법 등이 있으며 이중 전기화학적 방법은 전류에 의한 산화, 환원반응을 이용하여 음극상에서 금속을 환원, 침착시키는 방법이다.

중전의 전기화학반응기로는 평판전극이 사용되어 왔으나 평판전극을 사용할 경우 반응기 단위체적당의 전류밀도가 낮으므로 이의 증가를 위하여 유동층전극반응기가 연구되었다.<sup>1),2)</sup> 이 반응기에서는 분산판을 통한 유체의 흐름에 의하여 전도성 입자가 유동화되고 있는 상태에서 직류전류를 흘려 유동층 전체가 전극 역할을 하게 된다. 그러므로 유동화 입자들의 충돌에 의하여 전극표면의 확산경계층이 연속적으로 파괴, 재생됨으로써 유체와 전극표면 사이의 물질전달속도가 빠르다는 것과 전도성 입자층 전체가 전극 역할을 하므로 평판전극반응기에 대하여 단위체적당의 전극면적이 넓다는 것이 유동층전극반응기의 장점이라고 할 수 있다.

그러나 한편 단점으로는 무거운 금속입자를 유동화시키기 위해서는 유체의 속도가 빨라야하며 또한 유동층내에서 약간이라도 정제한 부분이 생기면 입자들끼리 집적하여 자라게 되므로 충전체가 완전히 유동화될 수 있는 분산판이 필요하

게 된다.<sup>5),6)</sup> 그러므로 이에 따른 揚水비가 많이 소모된다. 따라서 에너지소모를 최소화시키는 노력이 필요하다고 하겠다. 유동층전극반응기 내의 물질전달 속도 증가는 확산경계층 두께의 감소에 의한 것이고 이는 주로 입자끼리의 충돌에 기인하는 것으로 생각되며 유동층전극반응기내에서 입자를 유동화시키는 데 필요한 최소 유동화속도는 입자밀도와 유체밀도의 차에 비례하고 종말속도는 밀도차의 지수승(fractional power)에 비례한다. 또한 반응기를 통한 압력강하는 유속의 크기에 따라 증가한다. 그러므로 전도성입자의 밀도를 작게하면 입자를 유동화시키기 위한 유속은 작아질 것이며 따라서 유속과 반응기를 통한 압력강하로 결정되는 揚水비는 절감될 수 있을 것이다. 보통 밀도가 작은 전도성 입자는 가벼운 물질 위에 금속을 입힘으로써 제작이 가능하다. Morooka<sup>3)</sup> 등은 copper-coated glass를 사용할 경우 비전도도가 약간 커진다고 보고한 바 있다. 그러나 입자를 더욱 가볍게 한다면 揚水비 절감으로 인하여 전체비용이 크게 감소될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 반응기의 형태로는 전류와 유체의 흐름방향이 평행인 것에 한하였으며 흐름방향이 수직인 것에 대하여는 계속 연구되어야 할 것이다. 유동화 입자로는 Shorokova<sup>4)</sup> 등이 제시한 방법에 따라 조업중 팽창이 거의 없는 macroreticular resin 위에 구리를 입힌 밀도가 작은 copper-coated resin과 순수구리입자를 각각 유동화 입자로 사용하였다. 각 경우에 대하여 유동층전극내에 흐르는 전류밀도와 유속관계 등을 조사하여 단위시간당의 揚水비 감소가 구리이온을 제거하는 공정의 전체비용에 미치는 영

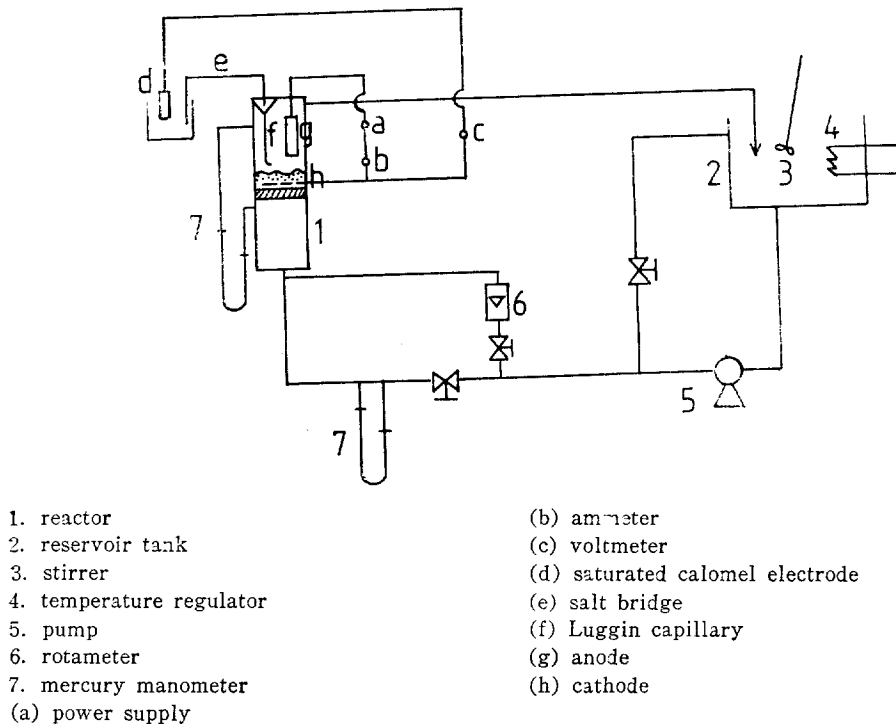


Fig. 1. Schematic Flow Diagram and Electrical Circuit

향을 조사함으로써 입자의 밀도감소로 인한 효율증가 가능성을 조사해 보았다.

## II. 실험

본 연구에 사용된 전기회로도 및 실험 장치는 Fig. 1과 같다. Cell은 내경 3.74 cm인 유리 tube이며, Wilkinson,<sup>5)</sup> Coeuret<sup>6)</sup> 등의 보고에 의하면 분산관 근처에서 유체의 흐름이 균일하지 않으면 입자들이 집적하게 되므로, 반응기내의 모든 부분에서 균일하게 유동화될 수 있게 하기 위하여 두께 0.5 cm의 sintered glass를 분산판으로 이용하였다. Current feeder는 백금

선을 사다리꼴 형태로 엮어 사용하였으며, 양극은 용액의 농도를 일정하게 하고 또한 반응속이 유동층 음극에서 일어나도록 면적을 넓게 하였다. 양극은 구리망을 달아 길이 5 cm, 직경 1 cm인 cylinder 형태로 하고 유동층전극의 상단으로부터 3 cm 높이에 두었다.

Copper sulfate 전해액은 그 종류와 특성이 Table 1과 같으며, 25°C에서 입자층을 유동화시키는 데 사용되었고 유동화 입자로는 구리입자와 macroreticular resin(Rohm and Haas사의 XN 1010) 위에 구리를 입힌 copper-coated resin(0.043, 0.065 and 0.085 cm mean diameter)이 사용되었다.

Table 1. Electrolyte Property

electrolyte	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cu 1500 ppm	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cu 1000 ppm	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cu 500 ppm
density(g/cc)	1.064	1.062	1.059
viscosity(cp)	1.123	1.117	1.001

Resin 위에 구리를 입히는 방법은 Shorokova 등<sup>4)</sup>이 제시한 바에 의하였으나 coating 용액은 탄산동 대신 황산동 156 gm 과 글리세린 156 gm, 20% 가성소다용액 50 ml 로 resin 10 gm 을 coating 하였다. 또한 마지막 세척단계에서는 alcohol 을 사용하지 않았다. 이유는 resin 위에 잔재한 alcohol 이 전극반응기내에서 알데히드로 환원되어 음극전류값이 더 크게 나올 가능성이 있기 때문이다. 구리입자의 밀도는 8.0 gm/cm<sup>3</sup> 이고 copper-coated resin 은 1.4 gm/cm<sup>3</sup> 이었으며 고정충공극율은 0.40 이었다.

유동화 입자는 실험을 시작하기 전에 입자의 표면을 깨끗이 하기 위하여 1 M 황산용액에서 약 5분간 교반하였다. 입자로 충전된 bed 를 18, 35, 54, 72 그리고 90% 충팽창시켜 실험하였으며, 일정한 충팽창에서 saturated calomel electrode 에 대한 음극전압을 증가시키고 정상 상태에 도달할 때의 전류값을 측정하였다. 정상 상태에 도달할 때까지는 약 20~40 분이 소요되며, 정상상태에 도달한 것을 확인하기 위하여 음극전압을 recorder 에 기록하였다. 모든 실험을 통하여 고정층의 높이는 0.55 cm 이었다.

### III. 결과 및 검토

#### 1. 전류밀도 및 충팽창

본 실험에서 유동층의 충공극율은 실험에서 측정된 충팽창으로부터 다음 식에 의하여 구하였

$$\varepsilon = (\varepsilon_0 + f)/(1 + f) \quad (1)$$

다. 실험에서 측정한 유속에 대한 충공극율의 정확성을 검토해 보기 위하여 Richardson과 Zaki<sup>7)</sup>

$$U/U_t = \varepsilon^n \quad (2)$$

$$n = (4.45 + 18 dp/Dt) Ret^{-0.1} \quad (1 < Ret < 200) \\ = 4.4 Ret^{-0.1} \quad (200 < Ret < 500)$$

의 식으로 계산하여 실험치와 비교해 보았다. 실험치는 Table 2 와 같으며, 구리입자의 Ret 범위는 50 < Ret < 250 이며, copper-coated resin 은 8 < Ret < 40 이다. copper-coated resin 의 경우 실험에서 측정된 충공극율은 Richardson과 Zaki의 식에서 계산된 값과 일치하고 있으나 구리입자의 경우는 상당한 편차가 있으며, 입자가 클수록 유속이 빠를수록 편차가 커지며, 그 최고치는 약 18% 정도이었다. 이는 Richardson<sup>7)</sup> 등이 보고한 바와 일치하고 있다.

물질전달에 대한 유동화효과를 조사하기 위하여 층높이 5.5 mm 인 고정층반응기(stationary electrolyte)와 18% 충팽창시킨 유동층전극반응

Table 2. Bed porosity

	$d_p$ 0.85 mm fluid velocity (cm/sec)	$d_p$ 0.65 mm fluid velocity (cm/sec)	$d_p$ 0.43 mm fluid velocity (cm/sec)	experimental porosity
copper particle	3.1	2.2	1.6	0.48
	3.7	2.7	2.0	0.55
	4.9	3.8	3.0	0.61
	6.3	4.8	3.4	0.65
	7.2	5.6	4.2	0.68
copper- coated resin	0.40	0.30	0.17	0.49
	0.54	0.39	0.27	0.55
	0.83	0.56	0.35	0.61
	1.14	0.71	0.45	0.65
	1.44	0.85	0.56	0.68 <sup>4)</sup>

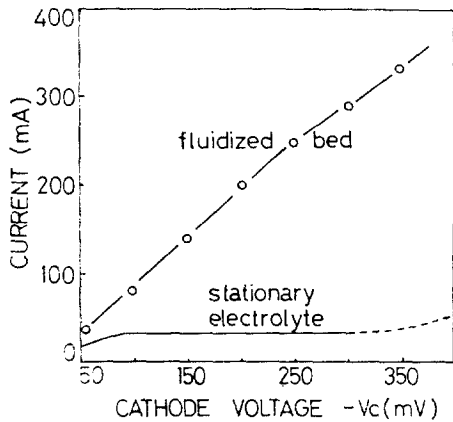


Fig. 2. Polarization Curves for Fluidized Bed and Static Bed: 0.85 mm Copper Particle; 1 M  $H_2SO_4$  + 1000 ppm Copper Solution;  $h = 5.5$  mm;  $\epsilon = 0.49$

기에 대하여 실험을 행하였다. 이 실험에 대한 분극곡선은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 고정층전극반응기의 경우는 확산속영역에서 한계전류가 관찰되었으며, 한계전류는 bulk 이온의 농도에 비례하였고 음극전압 300 mV 근처에서 수소발생이 관찰되었다. 그러나 유동층전극반응기에서는 한계전류가 관찰되지 않았으며, 이는 입자의 충돌로 인하여 over-critical flow rate<sup>8)</sup>와 같은 현상이 생겼기 때문으로 생각된다. Reference voltage(정체류 전해액에서 수소가 발생하지 않는 최대음극전압 300 mV)에서의 전류값은 입자들의 유동화에 의한 확산층의 감소로 인하여 고정층전극반응기 전류값의 7.9배가 되었다.

유동층전극반응기내에서의 음극 전류-전압곡선에 대한 bulk 이온 농도의 영향은 Fig. 3과 같다. 전류값은 전압이 증가함에 따라 증가하며 약 200 mV 이상의 음극전압에서는 전류-전압곡선의 기울기가 약간 작아지긴 하지만 이는 거의 무시할 만하였다. 유동층전극반응기가 확산속단계에 있다면 reference voltage에서의 전류값은 한계전류값으로서 이온농도에 비례하게 될 것이다. 그러나 reference voltage에서의 전류값은 이온농도의 0.53승에 비례함으로서 유동층전극반응기가 확산속단계에 있지 않음을 나타

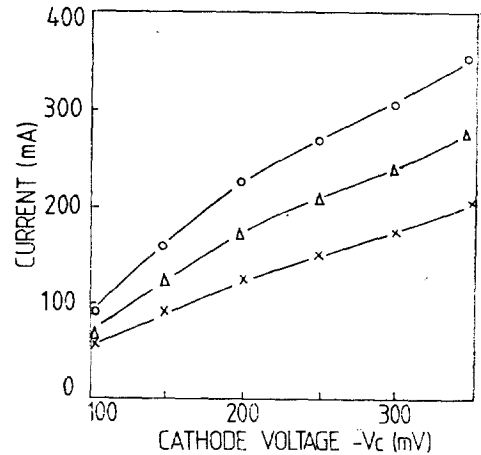


Fig. 3. Cathodic Current-Potential Curves for Various Bulk Ion Concentration:  $\epsilon = 0.48$ ; 0.85 mm Copper-Coated Resin;  $\circ$  1500 ppm,  $\triangle$  1000 ppm,  $\times$  500 ppm Copper Solution

내었다. 유동층전극 반응기의 reference voltage에서의 전류값에 대한 입자크기, 입자밀도 및 층공극율의 영향은 Fig. 4에 나타난 바와 같으며, 층공극율이 커질수록 전류값은 작아졌다. 이는 층팽창이 많이 될수록 입자들간의 거리가 멀

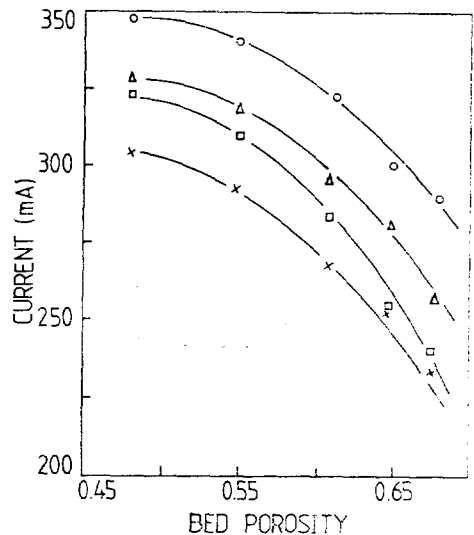


Fig. 4. Cathodic Current vs. Bed Porosity for Various Particle Sizes:  $\circ$  0.85 mm,  $\triangle$  0.65 mm,  $\square$  0.43 mm Copper Particle,  $\times$  0.85 mm Copper-Coated Resin; 1500 ppm Copper Solution;  $-V_c \approx 300$  mV

어지더 charge transfer 가 잘 안되고 또한 금속 입자보다 전도성이 낮은 유체가 차지하는 분율이 많아져 충전도도가 낮아지므로 전류 크기가 작아진다고 할 수 있겠다. 이러한 현상은 Morooka,<sup>3)</sup> Couret<sup>6)</sup> 등에 의하여 보고된 바와도 일치한다. 또한 입자크기와 밀도가 증가할수록 같은 총팽창에서 전류크기가 커졌다. 즉 구리입자를 사용하는 경우는 copper-coated resin 보다 약 15% 더 큰 전류가 관찰되었으며, 본 실험의 범위에서 입자의 크기에 따른 전류크기의 변화는 입자의 밀도변화에 따른 전류크기의 변화보다 작게 나타났다. 이는 Stork<sup>10)</sup>가 논한 바와같이 운동량의 증가 즉 입자의 크기와 밀도가 클수록 입자자체의 속도가 약간 증가함으로써 충돌로 인한 입자간의 전하이동 속도가 커지기 때문으로 생각되며 밀도차의 영향이 입자크기차의 영향보다 더 커질 수 있다고 하겠다.

이와 같은 reference voltage에서의 전류값들을 총팽창, 입자크기, 용액농도의 함수로 나타내하고자 하였다. 실험에서 얻은 data를 linear regression analysis를 하여 다음과 같은 관계식을 얻었다.

구리입자 :

$$i = 25.4 \epsilon^{-0.38} d p^{0.22} c^{0.53} (\text{mA/cm}^2) \quad (3)$$

copper-coated resin :

$$i = 17.1 \epsilon^{-0.70} d p^{0.09} c^{0.53} (\text{mA/cm}^2) \quad (4)$$

이때 상관계수는 각각 0.98, 0.97이며, 실측치는 계산치의  $\pm 10\%$  이내에 들고 있다. 총공극율과 입자직경의 지수가 두께에 따라 다른 것은 입자의 밀도값차에 따른 입자속도에 기인하는 것으로 생각된다.

구리입자를 유동화입자로 사용하는 경우와 copper-coated resin을 사용하는 경우의 전류효율을 비교하여 보았다. 전류효율은 실험중 흐른 전기량으로 석출되어야하는 구리의 양과 실제로 전착된 구리의 양으로부터 다음식과 같이 표현된다.

$$\eta = \frac{W_a - W_b}{\frac{MIt}{Z_j F}} \quad (5)$$

이 식에서 분자항( $W_a - W_b$ )는 실험중 실제

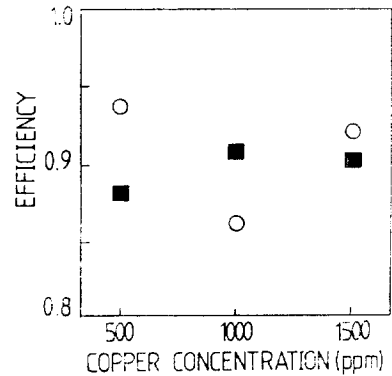


Fig. 5. Current Efficiencies in Fluidized Bed Electrode Reactor: ○ 0.65 mm Copper Particle, ■ 0.65mm Copper-Coated Resin;  $\epsilon = 0.48$ .

로 전착된 구리의 무게이며, 분모항은 이때의 전류값으로 Faraday 법칙에 의하여 전착되어야 할 구리의 양이다. 전류효율을 계산하기 위하여 음극전압 300 mV에서 3시간 operation하여 유동층 bed의 증가한 무게( $W_a - W_b$ )를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 5에 표시된 바와 같이 전류효율은 총공극율 0.48에서 구리입자나 copper-coated resin 모두 90% 정도로서 같았다. 10% 가량의 편차는 전착된 구리중 일부가 황산용액에 용출된 것으로 생각된다.

## 2. 효율비교

본 반응기 system과 같이 전류 및 유체의 흐름이 평행인 경우 고정층의 높이가 높다면 층의 많은 부분이 비활성화되므로 층의 높이가 낮아야만 한다.<sup>11)</sup> 반응기를 통한 압력강하는  $\left(\frac{g}{g_c} h \rho_s (1 - \epsilon) + \frac{g}{g_c} h \rho_c \epsilon\right)$ 으로 표시되는 액·고 유동층압력강하와 분산판을 통한 압력강하로 나눌 수 있다. 본 system에서 유동층높이가 1 cm 가 된다면 구리입자의 경우 액·고 유동층압력강하는  $3 \times 10^{-3}$  atm 정도이고 이는 분산판을 통한 압력강하의 약 3% 정도에 해당된다. 그러므로 반응기를 통한 압력강하는 대부분 분산판에서 생겨난다고 볼 수 있으며 유속에 따른 압력강하는  $\Delta P = BU^G (\text{atm}) \quad (6)$

의 형태로 나타내어질 수 있고 유동화입자를 구리입자에서 copper-coated resin으로 대체함으로써 유속과 반응기를 통한 압력강하의 곱으로 표시되는 揚水費를 상당히 줄일 수 있다. 그러나 15% 정도의 전류감소로 한 공정에 대한 운전시간은 길어지므로 유동화입자를 구리입자에서 copper-coated resin으로 대체할 때 얻을 수 있는 효율증대를 정량적으로 조사하기 위하여 model 공정에 대한 전체비용을 계산해 볼 필요가 있다.

한 공정의 전체비용은 자본비, 전해전력비, 揚水비의 합으로 나타내어질 수 있다. 자본비는 투자비, 인건비, 수리비 등을 내포한다. 전력비는 전류밀도에 비례하며 揚水비는 유체의 pumping 비용을 나타낸다. 단위시간 당의 전체비용은 다음 식으로 나타내어질 수 있다.

$$k = k_c A + k_e i \phi A + k_p \Delta P U A \text{ (\$/sec)} \quad (7)$$

여기서

$k$  : 단위시간당 전체비용 (\$/sec)

$k_c$  : 자본비용계수 (\$/cm<sup>2</sup>/sec)

$k_e$  : 전해전력비 계수 (\$/J)

$k_p$  : 揚水비 계수 (\$/J)

이다.

식의 오른쪽 첫째항은 단위시간당 자본비를 의미하며 둘째항은 단위시간당의 전해전력비, 셋째항은 단위시간당의 揚水비를 나타낸다. 식을 더 간단히 하기 위하여 다음과 같이 새로운 변수를 정의한다.

$$\frac{dK}{dt} = \frac{k}{A}, \quad E = \frac{K}{k_p}, \quad D = \frac{k_c}{k_p} \quad (8)$$

$K$ 는 한 공정에 대한 전체비용을 의미하게 되며  $E$ 는 전체비용이 일의 크기로 환산된 값이며  $D$  값은 揚水비계수에 대한 자본비계수의 비이다. 전체비용에 관한 (7)식은 (6)식과 새 변수들로부터 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dE}{dt} = D + \frac{k_e}{k_p} \phi i + B U^{0.4} \quad (9)$$

본 실험에 사용된 구리입자와 copper-coated resin의 제작비는 15 cm<sup>3</sup>를 기준으로 할 때 거의 같았으며, 구리입자를 사용하는 system과 copper-coated resin을 사용하는 system의 효

율을 비교하기 위하여 1500 ppm의 구리용액 10 l을 농도 500 ppm으로 낮추는 model 공정의 전체비용을 계산하였다. 이때 사용된 가정들은 다음과 같다.

(1) 두 system에 사용된 유동층전극반응기는 동일하다.

(2) Reference voltage에서의 전류값은 어떠한 양극재질에서도 동일하다. (예: 탄소, 백금)

(3) 전류효율은 두 system 모두 100%이다.

(4) 전력비계수와 揚水비계수는 값의 크기가 같다.

가정 (4)의 내용은 Dabros<sup>12)</sup> 등에 의하여 발표된 바 있다. 이러한 가정들로 용액의 농도변화는 Faraday 법칙에 의하여 다음 식과 같이 표시된다.

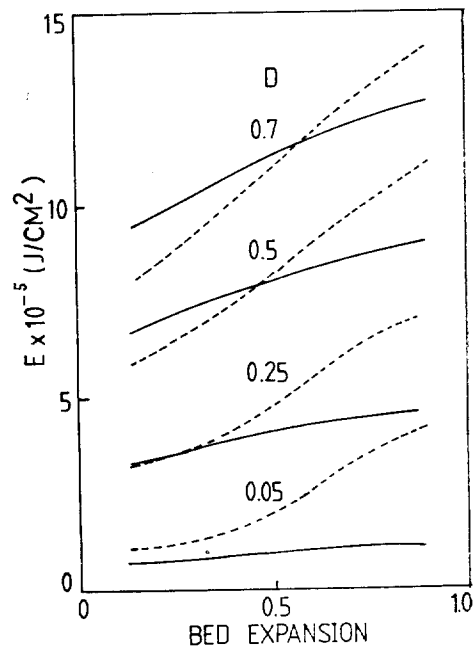


Fig. 6. Cost Comparison between Systems of Copper Particle and Copper-Coated Resin:  $B = 0.04$ ,  $G = 1.0$ ; ..... 0.85 mm Copper Particle, — 0.85 mm Copper-Coated Resin.

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{Mi}{96500 VZ_j} \quad (10)$$

이 공정에 대한 전체비용은 (3), (4), (9), (10)식에 의하여 계산될 수 있다. 유속의 크기가 작은 경우  $G$  값은 1 이 된다. 전체비용은  $B = 0.04$ ,  $G = 1$  인 경우 Fig. 6 과 같다. 즉 동력비제수에 대한 자본비 계수의 비가 작을 경우 ( $D < 0.2 - \frac{\$/\text{cm}^2/\text{sec}}{\$/J}$ )에는 동력비의 감소로 copper-coated resin 이 바람직한 결과를 나타내었다. 특히  $D$  값이 0.05 인 경우 전체비용을 35% 이상 절감시킬 수 있으며, 총팽창이 커질수록 절감되는 비율이 커진다. 그 이유는 동력비가 (6)식으로 표시되는 압력강하와 유속의 곱으로 결정되어지므로 총팽창이 커질수록 즉 유속이 커질수록 동력비 감소의 절대값이 커지기 때문이다. 그러나  $D$  값이 큰 경우 ( $D > 0.2 - \frac{\$/\text{cm}^2/\text{sec}}{\$/J}$ )는 전체비용중 자본비의 비율이 커지게 되므로 구리입자 system 의 전체비용과 resin 입자 system 의 전체비용이 같아지는 총팽창점, 즉 break-even point 가 존재하며 이때보다 큰 총팽창에서는 copper-coated resin 이 유리하나 작은 총팽창에서는 copper particle 이 유리하다. (6)식

중 계수  $B$ 는 분산판 등의 특성에 의하여 달라지는데  $B$  값과  $D$  값의 변화에 따른 break-even point 들로써 이루어진 경계선을 Fig. 7 에 나타내어 보았다. 경계선의 왼편은 copper-coated resin 의 사용이 유리한 영역을 오른편은 구리입자의 사용이 유리한 영역을 나타내고 있다. Fig. 7 에서  $B$  값이 커질수록 copper-coated resin 의 사용이 유리한 영역이 커지며 임의의 총팽창에서  $B$  값의 증가에 따라 크게 증가하고 있음을 보여준다. 그러므로 반응기의 효율증대는 유속의 감소뿐만아니라 분산판등 반응기의 특성에도 민감하게 영향을 받을 수 있다고 하겠다.

본 실험조건에서 (6)식의 계수는  $B = 0.04$ ,  $G = 0.8$  이었다. 구리입자를 임의의 총팽창에서 유동화시키는 데 필요한 유속은 copper-coated resin 을 같은 총팽창에서 유동화시키는 데 필요한 유속의 6~10 배가 되므로 유속과 압력강하의 곱으로 표시되는 시간당 揚水비는 구리입자의 경우가 copper-coated resin 의 경우보다 약 30 배나 더 소모된다고 할 수 있겠다. 본 실험 조건에서도 단위시간당 揚水비가 크게 줄어듬에도 불구하고 전체비용 중 자본비용의 비율이 커짐에 따라 break-even point 가 존재함을 알 수

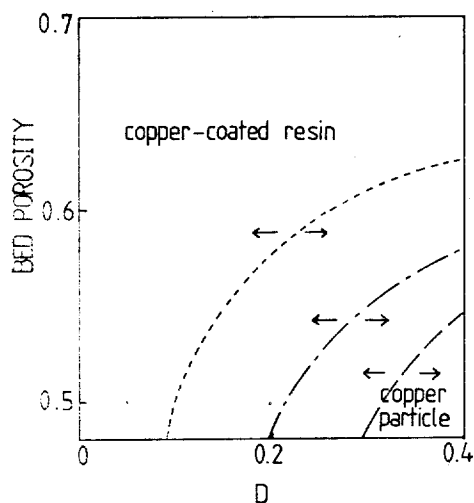


Fig. 7. Lines of Performance Boundary between Two Kinds of Particles:  $dp = 0.85$  mm;  $G = 1.0$ ; —  $B = 0.06$ , ---  $B = 0.04$ , .....  $B = 0.02$

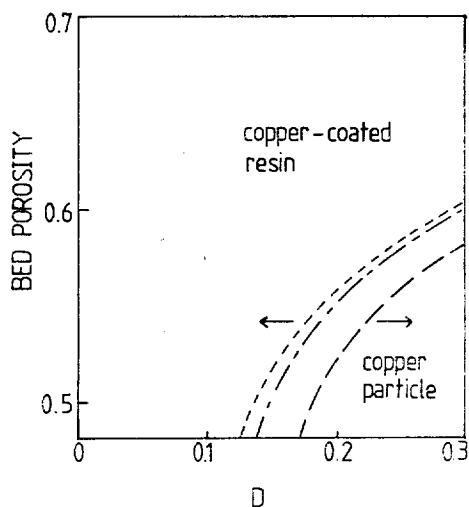


Fig. 8. Lines of Performance Boundary between Two Kinds of Particles:  $B = 0.04$ ,  $G = 0.8$ ; —  $dp = 0.85$  mm, ---  $dp = 0.65$  mm, .....  $dp = 0.43$  mm



있었고 이 결과는 Fig. 8 과 같다. 입자크기가 커질수록 copper-coated resin 의 사용이 유리한 영역은 넓어짐을 보여주고 있다. 그 이유는 입자가 커질수록 유동화속도가 증가하므로 단위시간당 揚水비감소값이 커지기 때문으로 생각된다. Dabros<sup>12)</sup>의 보고에 의하면 평판전극반응기의 경우  $D$  값은 0.046 이며, 유동층전극반응기 형태에서도  $D$  값은 비슷한 것으로 사료되므로 유동화입자를 구리입자로부터 copper-coated resin 으로 대체함으로써 揚水비의 절감으로 인한 효율증대를 꾀할 수 있다고 하겠다.

#### IV. 결 론

유동화입자로 사용되는 무거운 구리입자를 가벼운 copper-coated resin 으로 대체함으로써 揚水비가 절감될 수 있으며, 본 실험조건에서 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 유동층전극반응기 내에서는 한계전류가 나타나지 않았으며, 전류효율은 copper-system 과 copper-coated resin system 에서 서로 같다.

(2) copper-coated resin 을 구리입자 대신 유동화 입자로 사용함으로써 揚水비를 약  $\frac{1}{30}$ 로 줄일 수 있으나 전류크기는 85%로 떨어진다.

(3) 단위시간당 揚水비계수에 대한 단위시간당 자본비용계수의 비가 작을수록 copper-coated resin 을 구리입자 대신 유동화입자로 사용함으로써 얻어지는 효율증대는 커진다.

#### Nomenclature

- $A$  Cross sectional area of the reactor( $\text{cm}^2$ )  
 $B$  An empirical parameter in equation(6)  
 $C$  Ion concentration( $\text{g/l}$ )  
 $D$  A parameter defined in equation(8)  
 $\left[ \frac{\$ \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}}{\$ \text{J}^{-1}} \right]$   
 $D_t$  Annulus diameter( $\text{cm}$ )  
 $d_p$  Particle diameter( $\text{cm}$ )  
 $E$  A parameter defined in equation(8)( $\text{J/cm}^2$ )

- $f$  Bed expansion  
 $G$  An empirical parameter in equation(6)  
 $h$  Bed height( $\text{cm}$ )  
 $I$  Current(Amp)  
 $i$  Current density on the basis of cross-sectional area( $\text{Amp/cm}^2$ )  
 $K$  A parameter defined in equation(8)( $\$/\text{cm}^2$ )  
 $M$  Molecular weight( $\text{g/mol}$ )  
 $t$  time(sec)  
 $U$  Superficial fluid velocity( $\text{cm/sec}$ )  
 $U_t$  Free falling velocity of a particle( $\text{cm/sec}$ )  
 $V$  Reactor volume(l)  
 $W_a$  Particle weight after operation( $\text{g}$ )  
 $W_b$  Particle weight before operation( $\text{g}$ )  
 $z_i$  Valence of the ion  
 $Re$  Reynolds number based on superficial fluid velocity  
 $Re_t$  Reynolds number based on free falling velocity  
 $\varepsilon$  Bed porosity  
 $\eta$  Current efficiency  
 $\phi$  Electrode potential(V)  
 $\rho$  Density of the fluid( $\text{g/cm}^3$ )  
 $\rho_s$  Density of the solid particle( $\text{g/cm}^3$ )

#### Reference

1. J.R. Backhurst, J.M. Coulson, F. Goodridge and R.E. Plimley, J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 1600.
2. Gert van der Heiden, Chris M S Raats and Herman F Boon, Chemistry and Industry, 1 (1978), 465.
3. S. Morooka, K. Kusakabe, T. Watari and Y. Kato, 化學工學論文集(Japan), 6 (1980), 40.
4. V.I. Shorokova and L.L. Kutzmin, Int. Chem. Eng., 4 (1964), 451.
5. Wilkinson and K.P. Haines, Trans. Inst. Min. Metal., 81 (1972), c. 157.
6. F. Couret, J. Appl. Elec., 10 (1980), 687.

7. J.F. Richardson, "Incipient fluidization and particulate system," in Fluidization, edited by J.F. Davidson and Harrison, Academic press, London (1971), 37.
8. C.S. Lin, E.B. Dentin, H.S. Gaskill and G.L. Putnam, I. & E. C., 43 (1951), 2136.
9. F. Couret, Electorochimica Acta, 21 (1976), 203.
10. A. Stork and F. Couret, Can. J. of Chem. Eng., 55 (1977), 427.
11. G. Kreysa, S. Pionteck and E. Heitz, J. Appl. Elec., 5 (1975), 305.
12. T. Dabros and M. Jascula, J. Appl. Elec., 8 (1978), 483.