《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 21. No. 5, October 1983, pp. 235—244
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

비활성 고체입자가 회전원판전극에의 물질전달에 미치는 영향

도 동 섭
고려대학교 공과대학 화학공학과

(1983년 4월 13일 접수)

Influence of Suspended Inert Particles on Mass Transfer to a Rotating Disk Electrode

Dong-Sup Doh
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received; April 13, 1983)

요 약

전해질용액속에 첨가된 비활성 고체입자가 물질전달속도에 미치는 영향을 조사 하기 위하여 직경 1.13cm의 음극회전원판에서 ferric cyanide가 환원될 때의 한계전류밀도를 측정하였다. 7가지 크기의 고체입자를 8~40vol% 첨가하였고 원판의 회전속도 범위는 500~3000 rpm로 하였다. 실험결과에 의하면 고체입자의 첨가로 인하여 한계전류밀도는 증가 하였으며 원판의 높은 회전범위에서 3배 까지 증가 시킬 수 있었고 입자의 크기로는 15.0 μm 정도의 것이 최대치를 나타내었다.

ABSTRACT

In order to investigate the influence of suspended inert solids on the rate of mass trasfer, limiting current densities for the reduction of ferric cyanide at a rotating disk were measured in the presence of 8~40% by volume of particles. Experiments were conducted with seven different particle diameters, and with rotation speeds in the range of 500~3000 rpm, using a 1.13cm diameter disk electrode.

It was found that at a a given rpm upon addition of partcles the limiting current density may increase to about three times its value without particles, and this increase was greater at high rotation speeds; the 15μm particles yielded the highest value.

1. 서 론

전해석출(electrodeposition)속도는 용액내 금속이온의 음극에로의 물질전달에 의해 제한된다. 금속이온이 음극표면에서 소모되는 속도가 이행(migration)만으로 공급되는 속도보다 더 빠르면 이온은 확산에 의하여 물질전달 경계층을 통해 전달되게 되는데 이것은 본질적으로 매우 느린 과정이다. 주어진 물질전달 상태에서 음극표면의 금속이온 농도가 零이 되고 확산에 의해더 이상 빨리 이온을 공급 못하면 음극은 한계전류 상태에 도달하게 되며 이 상태에서는 인가전압을 아무리 높혀도 금속이온의 석출(deposition) 속도를 증가시킬 수 없다.

물질전달속도를 증가시키기 위하여는 경계층 두께를 줄여야 하는데 이러한 시도로는 음극표면에 spray jet 를 사용하는 방법,[1,2,3] 빠른 속도의 channel flow 를 유도하는 방법,[4,5] 음파 및 초음파 진동법,[6,7,8] 전자기적 교반효과를 이용하는 방법,[9,10] 분산상의 교반,[11,12,13] 등을 들수 있는데 이들 대부분의 경우는 급격히 상승하는 소요동력 때문에 적용범위에 많은제한을 받는다.

본 연구에서는 물질전달속도를 촉진시키는 한 방법으로서 미세한 비활성(inert) 고체입자를 전해질용액에 첨가하여 입자크기, 첨가량, 회전원판전극의 회전속도 등이 물질전달속도에 미치는 영향을 정량적으로 조사 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 전기화학 cell 을 만들어 용액에 첨가한 비활성 고체입자의 크기, 첨가량을 여러가지로 변화시켰을 경우 음극에서 $K_3Fe(CN)_6$ 가 환원되는 즉, $Fe(CN)_6^{-3}+e \rightarrow Fe(CN)_6^{-4}$ 반응시의 한계전류를 측정하는 방법을 택하였다. 사용한 전기회로는 *Fig. 1* 과 같다.

cell 의 음극으로는 직경이 1.13cm 인 닉켈 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE)을 택하였고 양극으로는 면적이 80cm² 인 닉켈 박판을 사용하였고 전해질용액으로는 0.2M 의 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, 0.04 M 의 $K_3Fe(CN)_6$, 2.0 M 의 NaOH 를 사용하였다.

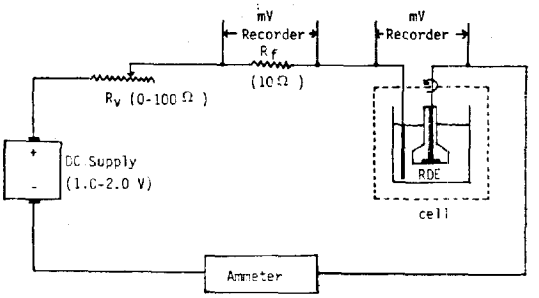

Fig. 1. Experimental Electrical Set-up

비활성 고체입자로는 비중이 2.5 이고 평균입경이 4.0, 8.0, 12.0, 14.0, 56.0, 75.0, 98.0 μm 의 구형 glass bead 7 종을 택하였고 첨가량은 8~40 vol.% 의 범위로 하였고 RDE 의 회전속도는 500~3000 rpm 의 범위로 하였다. 또 자석식 교반기를 사용하여 고체입자의 침강을 방지하고 용액내에 골고루 분산 되도록 하였다. 고체입자가 없는 용액의 실험에서 이 자석식교반기의 교반이 한계전류의 변화에 미치는 영향이 0.2% 이하로 무시할 수 있음을 확인 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 입자 첨가량의 영향

Fig. 2a~*Fig. 2g* 는 전해질용액에 첨가된 고체입자량의 변화에 따라 한계전류 밀도가 어떻게 변화하는가를 7 가지 크기의 입자에 대하여 RDE 의 회전속도를 parameter 로 하여 도시한 것이다.

이 그림들을 보면 입자량이 적은 범위인 5~10 vol% 까지는 한계전류밀도가 거의 증가하지 않거나 약간의 증가 밖에 보이지 않다가 5~10 vol % 이상에서는 첨가 입자량이 증가함에 따라 급격히 증가하여 최대치를 나타냄을 보여준다. 이런현상은 특히 RDE 의 높은 회전속도에서 더욱 뚜렷하다. 또 한계전류밀도의 최대치는 작은 입자 일수록 첨가입자량이 적은 쪽에서 나타나며 큰 입자 일수록 첨가량이 많은 쪽으로 기울어짐을 알 수 있다. 본 실험에서는 입자첨가량의 범

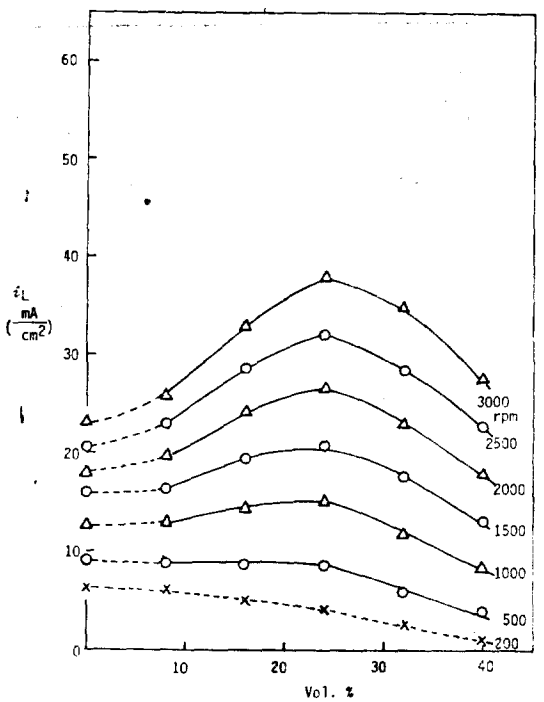

Fig. 2a. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (4.0μm Beads)

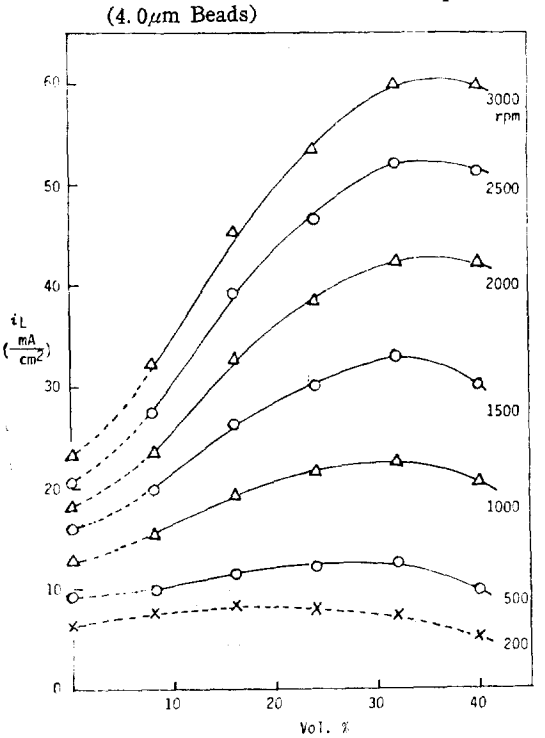

Fig. 2b. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (8.0μm Beads)

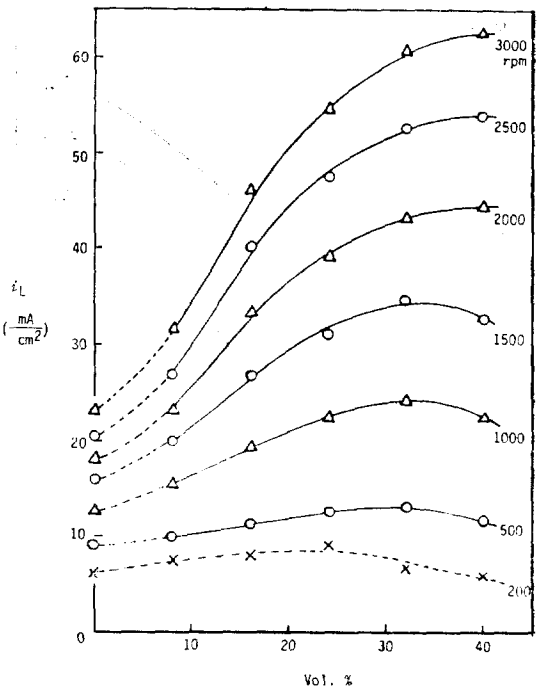

Fig. 2c. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (12.0 μm Beads)

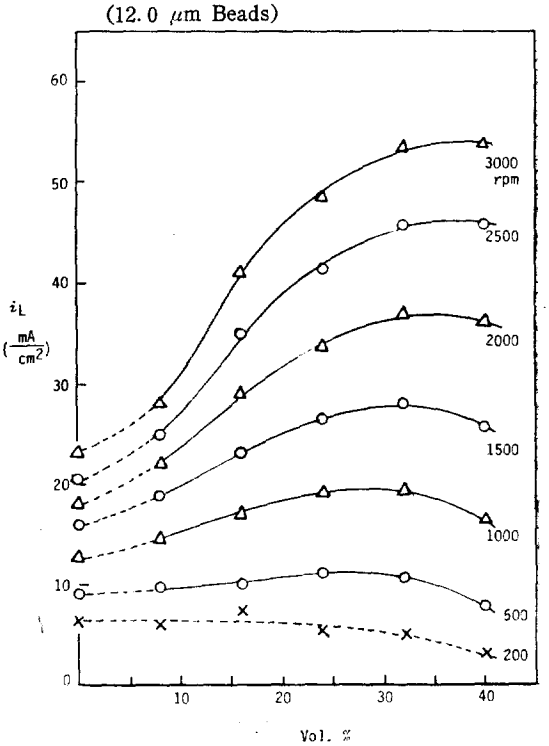

Fig. 2d. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (14.0μm Beads)

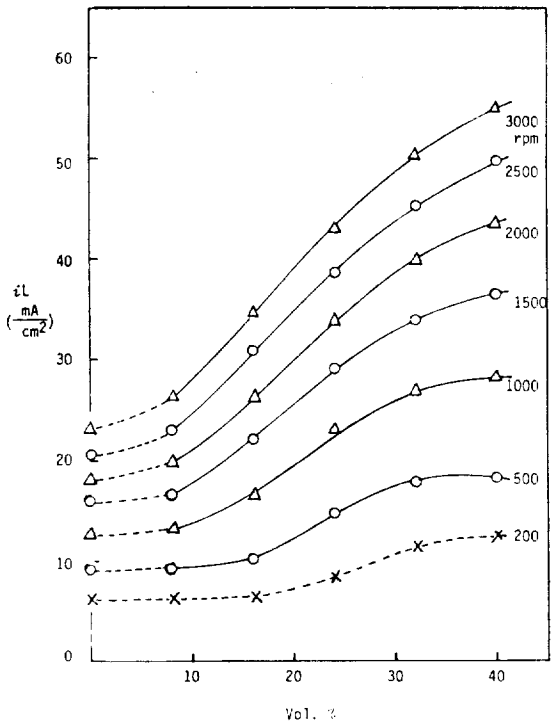

Fig. 2e. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (56.0μm Beads)

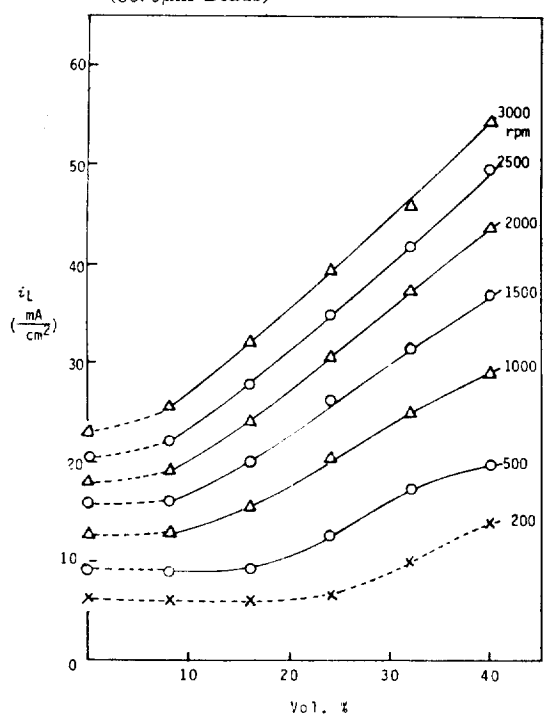

Fig. 2f. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (75.0μm Beads)

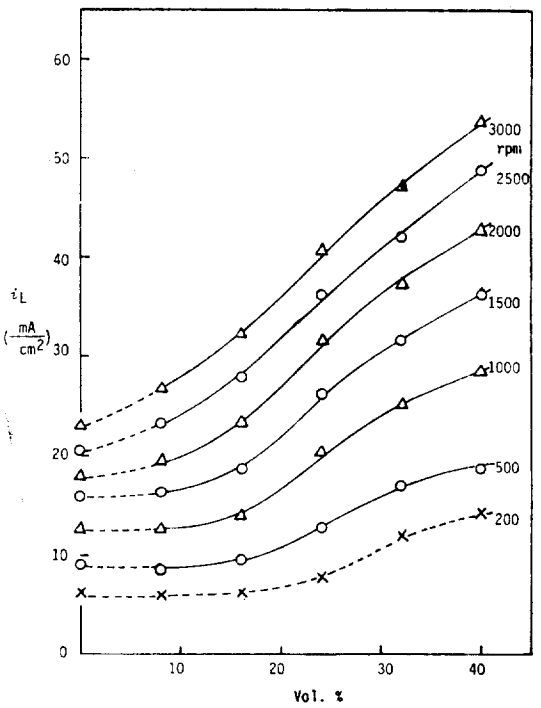

Fig. 2g. Limiting Current Density vs. Volume Conc. Solids for Each Disk Rotation Speed (98.0μm Beads)

위를 8~40 vol%까지로 하였는데 그 이상을 첨가 했을 경우는 용액이라기 보다 슬러리형태로 되어 실험이 거의 불가능 하였다.

3.2. 입자 크기의 영향

Fig. 3a~*Fig. 3e*는 전해질용액에 첨가된 고체입자의 크기의 변화에 따라 한계전류밀도가 어떻게 변화하는가를 5가지의 첨가량에 대하여 RDE의 회전속도를 parameter로 하여 도시한 것이다. 이 그림들을 보면 한계전류의 최대치를 나타내는 입자는 15.0μm 내외의 크기의 것들이며 이런 크기의 입자들을 32~40 vol% 첨가하여 RDE의 회전을 3000 rpm 정도로 했을 경우 입자를 첨가하지 않았을 경우보다 3배 정도까지 한계전류밀도를 증가시킬 수 있음을 보여준다.

3.3. RDE의 회전속도의 영향

Fig. 4a~*Fig. 4g*는 회전원판전극의 회전속

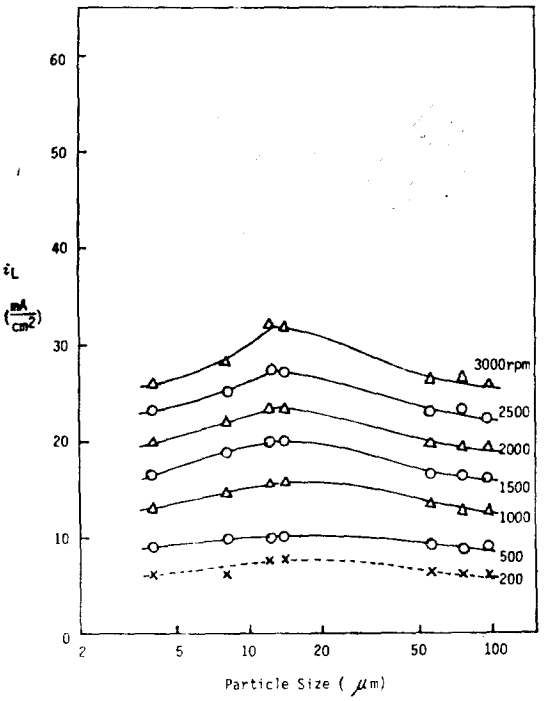

Fig. 3a. Limiting Current Density vs. Particle Size for Each Disk Rotation Speed (8 vol. %)

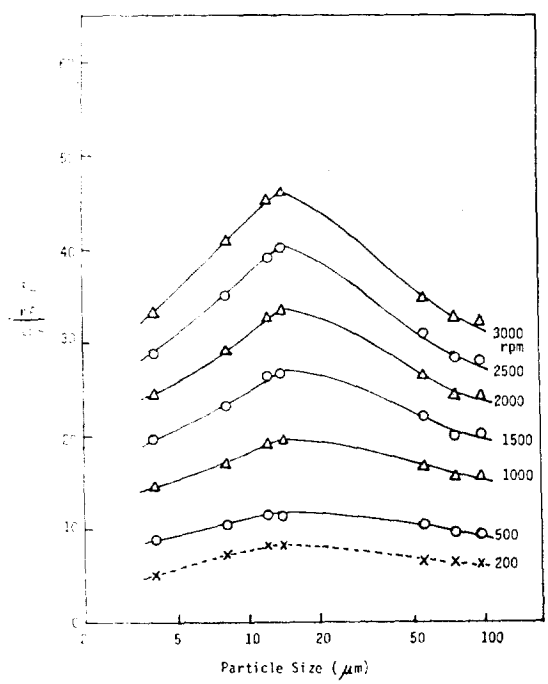

Fig. 3b. Limiting Current Density vs Particle Size for Each Disk Rotation Speed (16 vol. %)

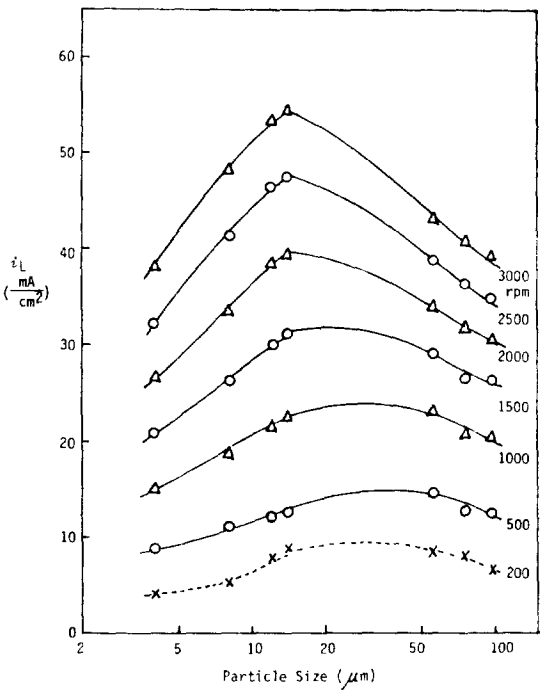

Fig. 3c. Limiting Current Density vs. Particle Size for Each Disk Rotation Speed (24 vol. %)

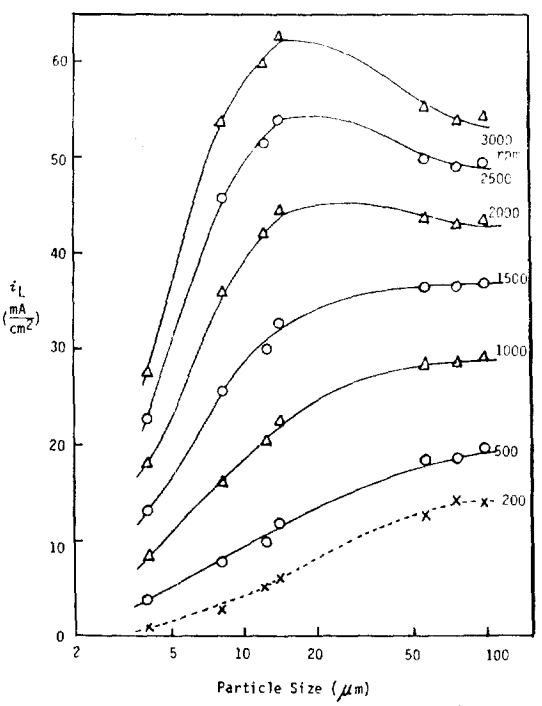

Fig. 3d. Limiting Current Density vs. Pariticle Size for Each Disk Rotation Speed (32 vol. %)

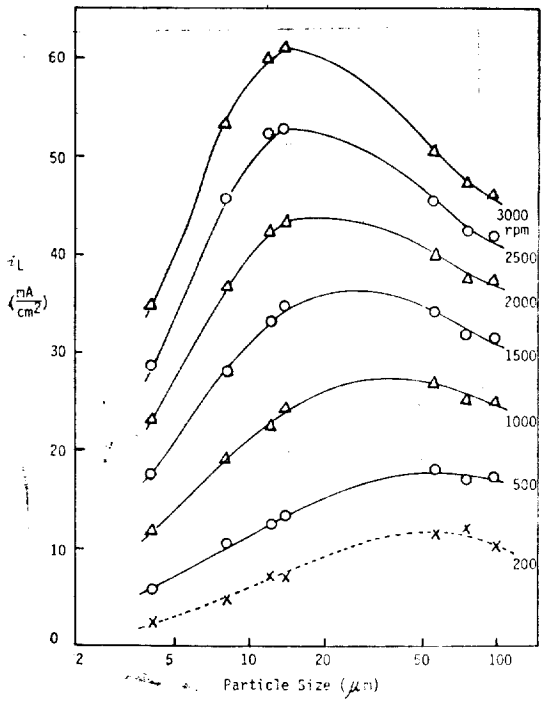

Fig. 3e. Limiting Current Density vs. Particle Size for Each Disk Rotation Speed (40 vol. %)

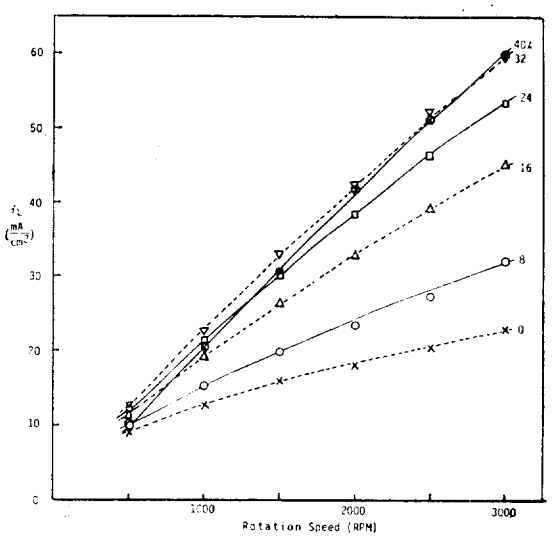

Fig. 4b. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (8.0μm Beads)

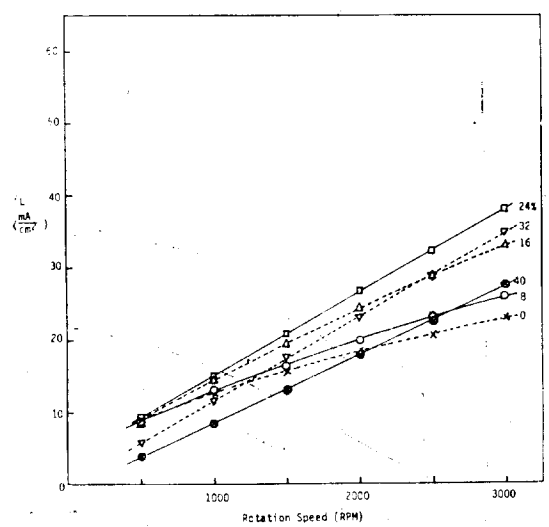

Fig. 4a. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (4.0μm Beads)

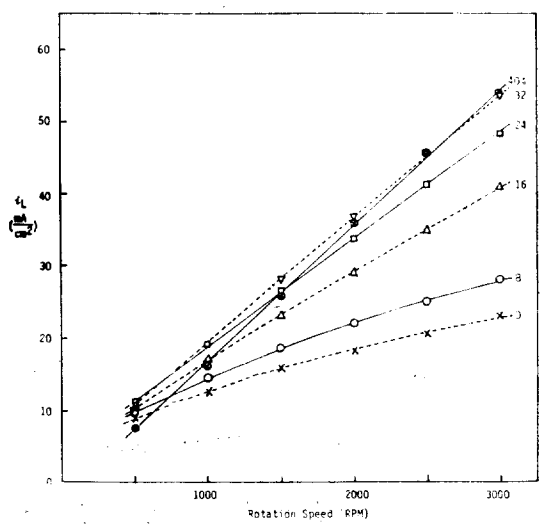

Fig. 4c. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (12.0μm Beads)

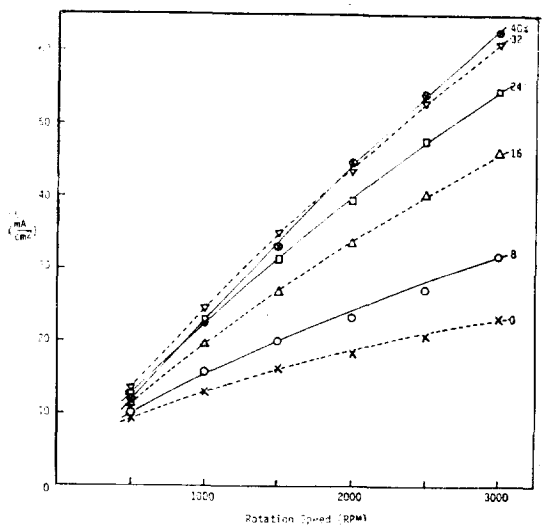

Fig. 4d. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (14.0μm Beads)

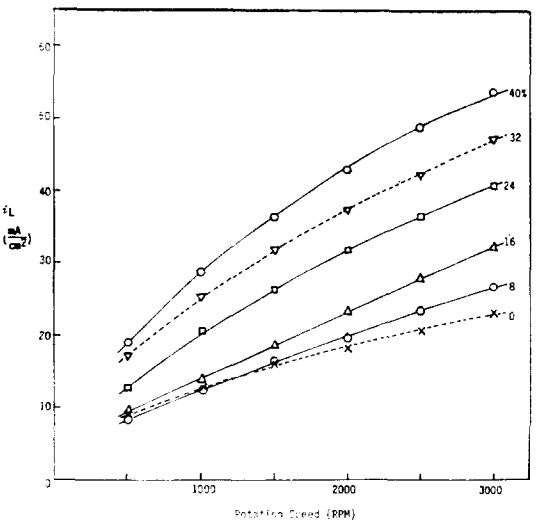

Fig. 4f. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (75.0μm Beads)

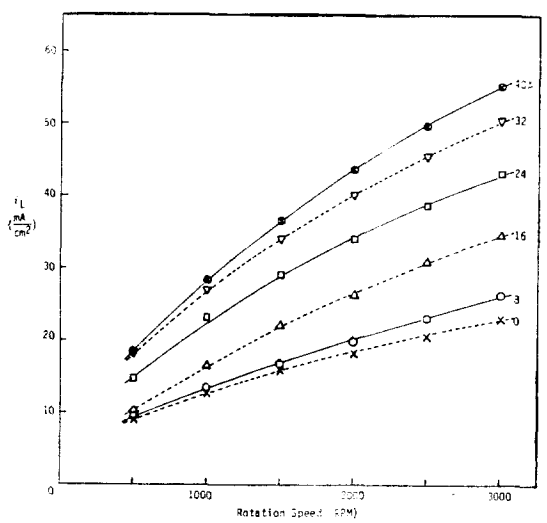

Fig. 4e. Limiting Curren Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (56.0μm Beads)

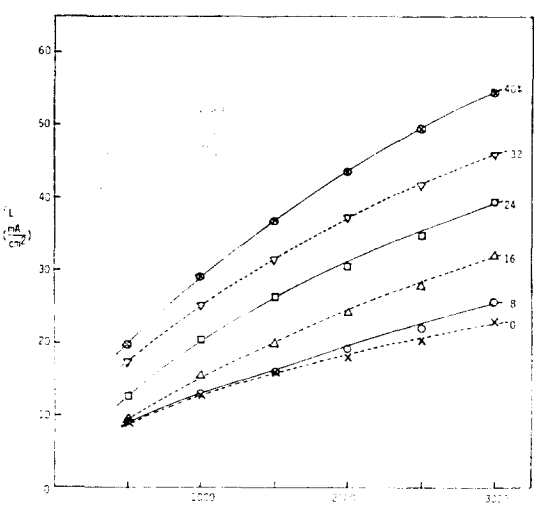

Fig. 4g. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed for Each Volume Conc. Particles (98.0 μm Beads)

도의 변화에 따라 한계전류밀도가 어떻게 변화하는가를 7가지 크기의 입자에 대하여 입자첨가량을 parameter로 하여 도시한 것이다. 이 그림들을 보면 한계전류밀도는 입자를 첨가하지 않은 경우 RDE의 회전속도의 1/2 승에 비례하여 증가하지만 첨가입자량이 많아짐에 따라 거의 직선적으로 비례하여 증가하는 경향을 보여준다.

입자를 전해질용액에 첨가하지 않은 경우 회전원판에의 물질전달이론[14]에 의하면 한계전류밀도와 RDE 회전속도와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$i_L = 0.62048\, nFC_B(\nu\Omega)^{\frac{1}{2}} S_C^{-\frac{2}{3}}$$

여기서 Ω가 RDE의 회전속도(rad/sec)이다.

윗 식을 본 실험에 사용한 장치로 확인한 결과를 *Fig. 5*에 나타내었고 실험치는 이론치와 96% 이내에서 일치한다.

이는 실험오차 범위내에 속하는 것으로 용액의 농도와 물성치의 부정확, 전기화학 cell의 소규모, 등에 기인되는 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합해 볼때 일반적으로 용액속에 미세 고체입자가 첨가되면 한계전류밀도가 증가된다. 이 사실은 슬러리의 벌크(bulk) 거동의 입장과는 상반된다. 즉, 용액속에 고체입자가 첨가되면 벌크확산도는 보통 감소되고 벌크점도는 증가되며 반응물질의 벌크농도가 감소되어 한계전류밀도를 감소시켜야 할 것이다. 그러나 실제로는 이와 상반 되는 현상을 나타낸다는 것은 첨가된 입자에 의하여 미시적으로 다른 현상이 일어나고 있음을 암시해 주고 있으며 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다.

RDE 표면에의 물질전달속도는 유체역학적 경계층의 두께, 특히 벽쪽의 층류저층(laminar sublayer)의 두께에 의하여 결정된다. 그러나 용액에 미세 고체입자가 첨가되면 입자 상호간의 충돌 또는 입자들이 벽에 미치는 충격등에 의하여 층류저층이 부분적으로 파괴되거나 층류저층 부근에 새로운 난류를 형성하게 되며 이것이 물질전달속도를 증가시키는 원인이 될 것이다.

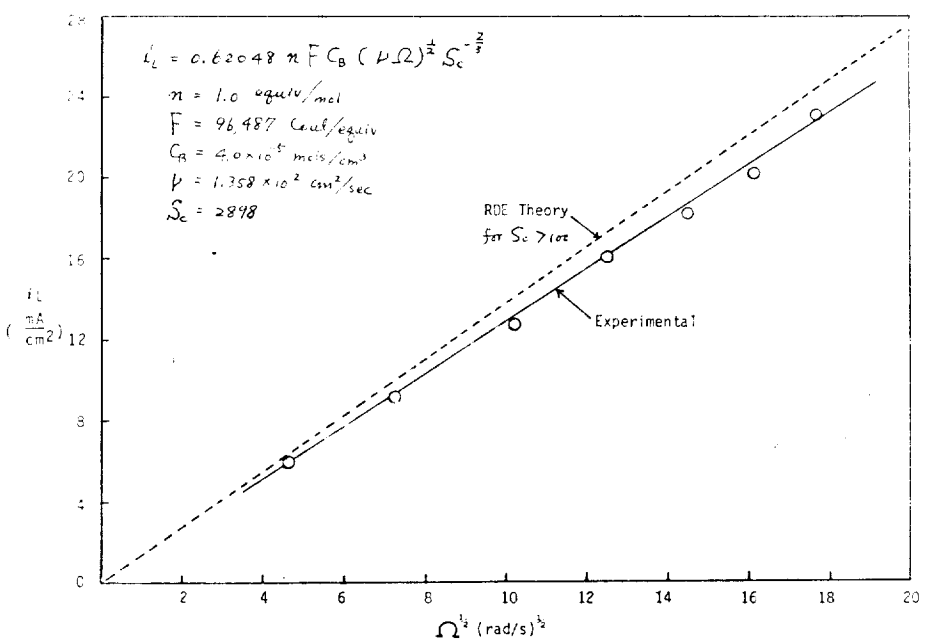

Fig. 5. Limiting Current Density vs. Disk Rotation Speed with no Particles Present. Comparison of Experimental with RDE Theory

4. 결 론

전해질용액에 미세한 비활성 고체입자를 첨가하였을때 첨가입자들이 음극표면에의 물질전달 속도에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 첨가입자량이 5~10 vol% 이내의 적은 범위에서는 한계전류밀도가 거의 증가 하지 않거나 약간의 증가 밖에 보이지 않다가 그 이상으로 첨가량이 증가 함에 따라 급격히 증가하여 35~40 vol%에서 최대치를 나타낸다.

(2) 한계전류밀도를 최대로 증가시키는 입자의 크기는 15.0 μm 내외의 것들이며 RDE 의 높은 회전범위에서 이런 크기의 입자들을 35~40 vol% 첨가 했을 때는 첨가하지 않은 경우에 비하여 3 배 정도까지 증가 시킬 수 있다.

(3) 한계전류밀도는 입자가 없는 경우 RDE 회전속도의 $\frac{1}{2}$승에 비례하여 증가하지만 입자크기가 15.0 μm 이하의 경우 첨가입자량이 많아 짐에 따라 거의 직선적으로 비례하여 증가한다.

사 용 기 호

C_B Concentration of ferric cyanide, mols/cm^3
F Faraday's constant, 96,487 coul/equiv
i_L Limiting current density, A/cm^2
n Number of electrons transferred in electrode reaction
Sc Schmidt number
ν kinematic viscosity, cm^2/sec
Ω rotation speed, rad/sec

참 고 문 헌

1. M. Kawasaki, S. Mizumoto, Kinzoku Hyomen Gizutsu, **21**(1970), 119.
2. G.A. Zarb, Proc. Congr. Int. Union Electrodeposition Surface Finish, 8th (1972), 171.
3. W. Reidel, Technik, **31**(1976), 306.
4. W.H. Safranek, C.H. Layer, Trans. Inst. of Metal Finishing, **53**(1975), 121.
5. J. Jacob, D. Maestri, Proc. Congr. Int. Union Electrodeposition Surface Finish, 8th(1972), 136.
6. M.I. Ismail, A.M. Al-Taweel, M.Z. El-Abd, J. Appl. Electrochemistry, **4**(1974), 345.
7. A.M. Al-Taweel, M.I. Ismail, ibid, **6**(1976), 559.
8. R. Walker, Hydrometallurgy, **4**(1979), 209.
9. S. Mohanta, T.Z. Fahidy, Can. J. Chem. Eng. **50**(1972), 248.
10. R. Sunderman, T.Z. Fahidy, J. Appl. Electrochemistry, **6**(1976), 89.
11. J. Postlethwaite, D.N. Holdner, Can. J. Chem. Eng., **53**(1975), 31.
12. J. Postlethwaite, D. N. Holdner, ibid, **54**(1976), 255.
13. G.C. Pini, P.L. DeAnna, Electrochemica Acta, **22**(1977), 1423.
14. J.S. Newman, "Electrochemical Systems," Prentice-Hall, 1973. p. 309.