

非活性 固体粒子的 添加로 인한 物質伝達速度 増進의 理論的 및 實驗的 研究

權善吉 · 都東燮

高麗大学校 工科大学 化学工学科

(1984년 5 월 14일 접수, 1984년 9 월 28일 채택)

Theoretical and Experimental Study on the Enhancement of Mass Transfer Rate by the Use of Suspended Inert Particles

Seon-Gil Kwon, Dong-Sup Doh

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

(Received 14 May 1984; accepted 28 September 1984)

요 약

전해질용액내에 첨가된 비활성 고체입자가 물질전달속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 8 가지 크기의 고체입자를 5~25vol. % 첨가하고, 원판의 회전속도를 600~3000rpm으로 변화시키면서 반경이 0.564cm의 음극회전원판에서 ferric cyanide가 환원될 때의 한계전류밀도를 측정하였다. 실험결과에 의하면 고체입자의 첨가로 인하여 한계전류밀도는 증가하였으며, 원판의 회전범위에서 2 배까지 증가될수 있었고, 입자의 크기로는 28.2 μ m 정도의 것이 최대치를 나타내었다. 이와같은 현상을 이론적으로 규명하기 위하여, 입자막은 전극표면과 접촉하고 전극표면에 평행하게 움직이면서 확산과정을 통하여 벌크용액으로부터 반응물을 흡수하여 전극표면에 방출하므로써 물질전달속도로 증진시킨다는 가정을 세워 다음과 같은 이론식을 제시하므로써 이를 잘 설명할 수 있다.

$$i_L = nFN_F W V \Delta C_o^*(0) \left[1 - \exp \left\{ -K \left(\frac{D}{a_2} \right) \left(\frac{W}{V} \right) \right\} \right] + i_{L,0} (1 - \phi)^{\frac{1}{3}} \left\{ \frac{1 + (\rho_r - 1) \phi}{1 + 2.5\phi + 10.5\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)} \right\}^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{여기서, } i_{L,0} = 0.62048 n F C_o D_o \left(\frac{\Omega}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\nu}{D_o} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Abstract — In order to investigate the influence of suspended inert solids on the rate of mass transfer, limiting current densities for the reduction of ferric cyanide at a rotating disk were measured in the presence of 5 - 25% by volume of particles. Experiments were conducted with eight different particle diameters, and with rotation speeds in the range of 600 - 3000 rpm, using a 0.564 cm radius disk electrode.

It was found that at a given rotation speed upon addition of particles the limiting current density increased to about two times its value without particles, and this increase was greater at high rotation speeds; the 28.2 μ m particles yielded the highest value.

A mass transfer model was proposed to explain this behavior, assuming that the particle with its clinging film of fluid was in contact with the disk electrode and was rotating parallel to disk surface. The film promoted mass transfer rate by alternately absorbing and desorbing the diffusing species. The proposed model

well explained the observed behavior of the limiting current density.

The proposed model could be expressed by the following correlation:

$$i_L = nF N_F W V \Delta C_o^*(0) \left[1 - \exp \left\{ -K \left(\frac{D}{a_2} \right) \left(\frac{W}{V} \right) \right\} \right] + i_{L,0} (1 - \phi)^{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{1 + (\rho_r - 1) \phi}{1 + 2.5\phi + 10.5\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)} \right\}^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{where } i_{L,0} = 0.62048 n F C_o D_o \left(\frac{\Omega}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\nu}{D_o} \right)^{\frac{1}{3}}$$

1. 서 론

전해석출(electrodeposition) 속도는 용액내 금속이온의 음극에로의 물질전달속도에 의해 결정된다. 용액에서 전류의 이행은 보조 전해액에 의해서 이루어지고 대류보다 확산에 의한 효과가 더 크다고 보면 이온은 확산에 의하여 물질전달 경계층을 통해 전달되게 되는데 이것은 본질적으로 매우 느린 과정이다. 그래서, 물질전달속도를 증가시키기 위해서는 경계층을 파괴하거나 경계층 두께를 줄여야 하는데 용액내에 비활성 고체입자를 첨가하는 것을 들 수 있다.

이에 대한 연구로는 1902년 Reed(1)가 도금용액내에 모래입자를 부유시켜 석출을 증가시킨 것을 시초로 하여 Bixler와 Rappe(2)는 흐르는 유체에 입경이 10~500 μm 인 유리입자 또는 입경이 40~100 μm 인 polymeric beads를 첨가하여 실험한 결과 유리입자를 10vol. % 첨가하였을 때 최대 12%까지 물질전달속도를 증가시켰다고 보고 하였다. Carbin과 Gabe(3,4)은 입자직경이 184~354 μm 인 유리입자를 전해액내에 첨가하여 약간의 한계전류밀도의 증가를 보였으며, 구리의 한계전류밀도에 대하여 연구한 결과 물질전달 데이터의 상관 관계를 제시하였다. Ahuja(5-7)는 NaCl용액 또는 글리세린내에 직경이 50 μm , 100 μm 의 폴리스티렌 구를 첨가하여 열전달속도를 200% 증가시켰으며 무차원 해석을 하여 여러 변수들을 고려하였다. 슬러리 관에 대한 연구로서 Postlethwaite와 Holdner(8,9)는 60~100mesh, 30~50mesh의 모래와 평균입경이 0.21mm인 철광석을 첨가하여 산소가 환원될 때의 한계전류 밀도를 측정하였다. 직경이 5cm인 수직관 및 수평관에서 입자첨가량을 20vol. %까지 변화시켰고, 슬러리의 유속을 1.2~2.35m/s범위에서 실험한 결과 입자가 없는 경우보다 2배가 큰 한계전류밀도를 얻었다고 보고하였다. Pini와 Deanna(10)는 I^-/I_2 산화환원반응을 이용하여 회전판전극에서 40~75 μm 의 SiC가 물질전

달속도에 미치는 영향을 연구하였으며, 국내에서는 Doh(11)가 전해질 용액내에 첨가된 비활성 고체입자가 물질전달속도에 미치는 영향을 조사 하기 위하여 음극회전원판전극에서 ferric cyanide가 환원될 때의 한계전류밀도를 측정하였다. 고체입자로는 평균입경이 4~98 μm 의 glass bead를 사용하여 실험한 결과 한계전류밀도를 최대 2배까지 증가시키는 입자의 크기는 15.0 μm 내외의 것들이며 이런크기의 입자를 35~40 vol. % 첨가하고 회전원판전극의 회전속도를 3000 rpm으로 하였을 때 첨가하지 않은 경우에 비하여 3배까지 증가시킬 수 있다고 보고 하였다. 이상에서와 같이 많은 연구자들이 전해질 용액내에 고체입자를 첨가하여 물질전달속도를 증가시킬 수는 있었지만, 이와같은 현상들이 어떻게 행하여 지는가에 대한 이론적인 해석없이 실험적으로만 이문제를 다루어 왔다.

그래서 본 연구에서는 고체입자가 전극표면의 저항을 파괴하여 전극표면으로의 chemical species의 교환을 가속시켜 주며, 비활성 고체입자막이 전극표면과 접촉하면 입자에 막(film)을 형성하고 있는 새로운 반응물이 전극표면으로 전달된다는 것에 기초를 두어 이론적 모델을 세워 비활성 고체입자가 한계전류 밀도에 미치는 영향을 정량적으로 설명할 수 있는 방법을 제시하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

Cell내의 전해질 용액내에 고체입자(호주산 규사)들이 균일하게 분포한다고 간주하고 다음과 같은 가정을 도입하여 이론식을 전개하였다.

1. Fig 1. 에 보여주는 것과 같이 전해질 용액이 일정한 두께(Δ)로 고체입자에 붙어 막(film)을 형성한다.

2. 수력의 속도구배는 입자와 입자에 붙어 있는 막(film)을 같이 회전시킨다. (Fig. 1. 참조)

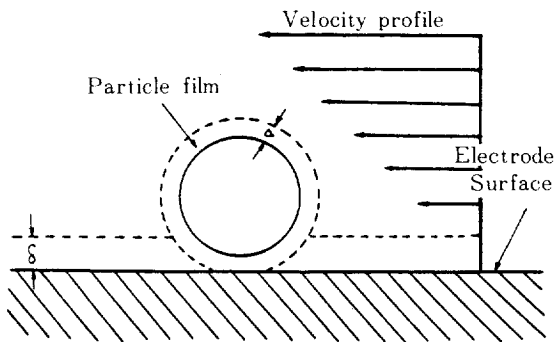


Fig. 1. Particle surrounded by a film of solution, Δ thick, being rolled over the electrode by a velocity gradient.

3. 확산과정을 통하여 입자막(particle film)은 벌크용액(bulk solution)으로부터 반응물을 흡수하여 전극표면(electrode surface)으로 방출한다.

4. 입자막은 전극표면과 접촉하고 전극표면에 평행하게 움직인다.

5. 전류효율은 100%이다.

6. 고체입자는 전극표면으로 입자막의 두께(Δ)까지 접근한다.

7. 고체입자는 구형으로 간주한다.

Fig. 2.에 보여주는 바와 같이 입자막이 전극표면에 처음으로 접촉하면 전극과 입자사이의 공간(space)에는 어떤 초기농도 profile이 존재하며 이것은 시간이 흐름에 따라 감소한다. 이것은 $O + ne^- = R$ 반응에서 입자표면의 초기농도를 C_o^* 라하고 보조 전해액(supporting electrolyte solution)을 사용하여 이행(migration)을 없애면 물질전달속도는 전극표면에서의 농도구배에 비례한다.

$$V \propto \left\{ \frac{\partial C_o(Z)}{\partial Z} \right\}_{z=0}$$

이식은 다음과 같이 관련지어 표시할 수 있다.

$$V = k_1 \frac{D_o}{a^2} \{C_o^* - C_o(Z=0)\} \quad (1)$$

그리고 유도전기의 전류와 전기분해속도 사이에는 다음과 같은 관계가 있다[12].

$$V = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{nF} \right) = \frac{1}{nFA} \frac{dQ}{dt} = \frac{i}{nFA} \quad (2)$$

(2)식을 (1)식에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$i = nFA \left(\frac{k_1 D_o}{a^2} \right) \{C_o^* - C_o(Z=0)\} \quad (3)$$

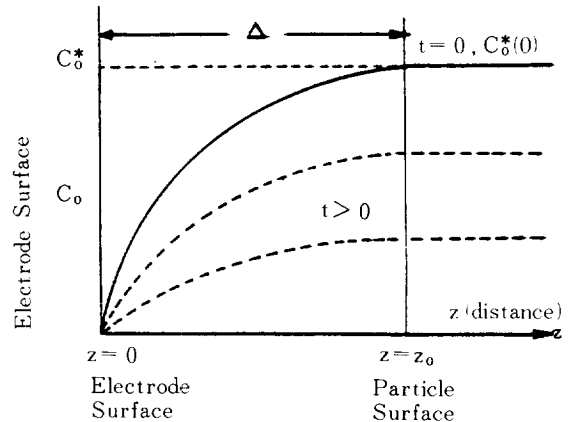


Fig. 2. The decay of an arbitrary concentration profile between the electrode surface and particle surface with time.

한계전류에서는 전극표면의 농도, $C_o(Z=0) = 0$ 이므로 (3)식은 다음과 같이 표시된다.

$$i_L(t) = nFA \left(\frac{k_1 D_o}{a^2} \right) C_o^*(t) \quad (4)$$

또한 이 전류는 입자에 붙어 있는 반응물, O , 의 소비속도, $\frac{dN_o}{dt}$ (mole/sec), 로 나타낼 수 있다.

$$i_L(t) = -nF \left\{ \frac{dN_o(t)}{dt} \right\} \quad (5)$$

그리고 입자표면의 반응물의 농도, $C_o^*(t)$, 는 다음과 같이 표시된다.

$$C_o^*(t) = \frac{N_o(t)}{V_o} \quad (6)$$

(6)식을 (5)식에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$i_L(t) = -nFV_o \left\{ \frac{dC_o^*(t)}{dt} \right\} \quad (7)$$

(7)식을 (4)식에 대입하여 정리하면 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \frac{dC_o^*(t)}{dt} &= - \left(\frac{k_1 A}{V_o} \right) \left(\frac{D_o}{a^2} \right) C_o^*(t) \\ &= -K \left(\frac{D_o}{a^2} \right) C_o^*(t) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{여기서, } K = \frac{k_1 A}{V_o} = k_2 \left(\frac{D_o}{aV} \right) \quad (8')$$

(8)식을 변수분리하고 초기조건 $t=0$ 일때 $C_o^*(t) = C_o^*(0)$ 를 이용하여 적분하면 다음과 같다.

$$C_o^*(t) = C_o^*(0) \exp \left\{ -K \left(\frac{D_o}{a^2} \right) t \right\} \quad (9)$$

일정시간, t , 동안 전극으로 전달된 반응물의 양은 $C_o^*(0) - C_o^*(t)$ 이며 (9)식으로 부터 다음과 같이 된다.

$$C_o^*(0) - C_o^*(t) = C_o^*(0) [1 - \exp\{-K(\frac{D_o}{a^2})t\}] \quad (10)$$

그러므로 회전원판전극의 표면에 대한 어떤 주어진 점에서의 한계전류밀도의 과도성분(transient component), i_L, t_r , 는 다음과 같이 표시된다.

$$i_L, t_r = nFN_p WV \Delta C_o^*(0) [1 - \exp\{-K(\frac{D_o}{a^2})t\}] \quad (11)$$

$$\phi = \frac{\frac{(\Delta)^3}{4a^2} - \frac{(\Delta)^4}{16a^3}}{\frac{\pi\Delta}{4} \left\{ \frac{4}{3}a(\Delta) - \frac{(\Delta)^2}{3} \right\}}$$

여기서, $N_p =$

$$W = a \left[\pi \left(C_1 + \frac{2}{3} C_1^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta = C_1 a$$

$$C_o^*(0) = \frac{C_\infty}{2\delta} (2a + \Delta), \quad 2a + \Delta < \delta$$

$$C_o^*(0) = C_\infty \left\{ 1 - \frac{\delta}{2(2a + \Delta)} \right\}, \quad 2a + \Delta > \delta$$

$$\delta = \frac{1.6117 \nu_s^{\frac{1}{2}} D_s^{\frac{1}{2}}}{\Omega^{\frac{1}{2}} (1 - \phi)^{\frac{1}{2}}}$$

$$V = r\Omega \{ (F^*)^2 + (1 - G^*)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

$$G^* = \left\{ \frac{-(\frac{a^2}{4} + \alpha F_1) + \{ (\frac{a^2}{4} + \alpha F_1)^2 + \alpha^2 G_1^2 \}^{\frac{1}{2}}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$F^* = \frac{\alpha(G_1 - G^*)}{2G^*}$$

$$\alpha = \frac{9\mu}{2a^2(\rho_s - \rho_L)\Omega}$$

한편 정상상태 성분(steady state component)의 한계전류는 convective diffusion의 법칙에 의해서 다음과 같이 유도된다[13].

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} + V \cdot \nabla C_o = D_o \nabla^2 C_o$$

Fig. 3.에 보여주는 바와 같이 Z-velocity component, V_z ,는 r 과 θ 에는 무관하고 단지 Z만의 함수이며 다음과 같이 표시된다[14].

$$V_z = (\nu\Omega)^{\frac{1}{2}} H \left\{ \left(\frac{\Omega}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} Z \right\} \\ = (\nu\Omega)^{\frac{1}{2}} H(\xi) \quad (12)$$

대칭(Symmetry)이므로 C_o 도 Z만의 함수이고 정상상태에서 convective diffusion식은 다음과 같이 간략화된다.

$$V_z \frac{dC_o}{dZ} = D_o \frac{d^2 C_o}{dZ^2} \quad (13)$$

그런데 전해질 용액내에 비활성 고체입자가 부유하고 있으면 effective viscosity는 고체입자의 농도가 증가함에 따라 증가하나 effective diffusivity는 감소한다. 또한 고체농도가 증가하면 단위부피의 슬러

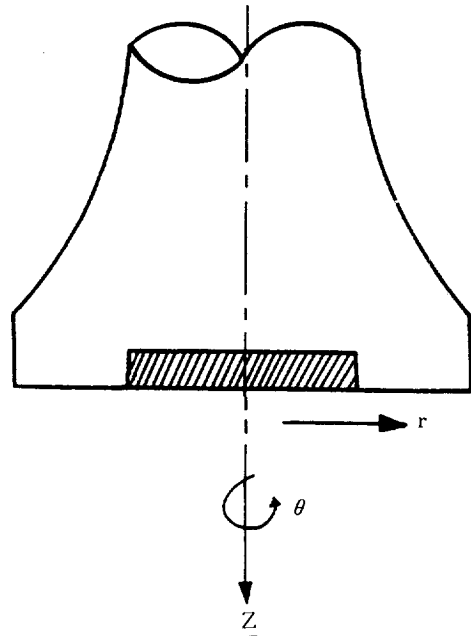


Fig. 3. Cylindrical coordinate system for rotating disk electrode.

리당 반응물질의 양을 감소시키므로 convection 효과는 감소한다. 그래서 고체입자가 전해액내에 첨가되는 경우에는 고체입자가 없는 경우의 물성치를 보정하여 준, 다음의 형태로 사용되어야 한다[16].

$$P_s = X_p(\phi) P_o$$

따라서 (13)식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$V_z (1 - \phi) \frac{dC_o}{dz} = X_p D_o \frac{d^2 C_o}{dz^2} \quad (14)$$

(14)식을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{(1 - \phi)}{X_p D_o} \int_0^z V_z dz = \int_0^z \frac{d \left(\frac{dC_o}{dz} \right)}{\left(\frac{dC_o}{dz} \right)} \\ \frac{dC_o}{dz} = \left[\frac{dC_o}{dz} \right]_{z=0} \exp \left[\frac{(1 - \phi)}{X_p D_o} \int_0^z V_z dz \right] \quad (15)$$

(12)식을 (15)식에 대입하여 적분하면 다음과 같다.

$$C_\infty - C_{o,0} = \left[\frac{dC_o}{dz} \right]_{z=0} \left(\frac{X_p^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \right) \int_0^\infty \exp \left[\frac{(1 - \phi) X_p \nu}{X_p D_o} \int_0^\eta H(\xi) d\xi \right] d\eta \quad (16)$$

여기서, η 는 ξ 의 임의값이다. 그러므로 표면에서의 물질전달속도는 (16)식으로 부터 다음과 같이 표시된다.

$$N_o = X_p D_o \frac{dC_o}{dz} \Big|_{z=0}$$

$$= \frac{X_D D_0 (C_\infty - C_{0,0})}{\left(\frac{X_\nu}{\Omega} \nu^{\frac{1}{2}}\right) \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(1-\phi) X_\nu \nu}{X_D D_0} \int_0^\eta H(\xi) d\xi\right] d\eta} \quad (17)$$

(17)식을 변형시키면 무차원군으로 표시된다.

$$\frac{N'_0 R}{(C_\infty - C_{0,0}) X_D D_0} = \frac{\left(\frac{\Omega R^2}{X_\nu \nu}\right)^{\frac{1}{2}}}{\int_0^\infty \exp\left[-\frac{(1-\phi) X_\nu \nu}{X_D D_0} \int_0^\eta H(\xi) d\xi\right] d\eta} \quad (18)$$

$$Sh_s = \frac{[Re_s]^{-\frac{1}{2}}}{\int_0^\infty \exp\left[S_{c,s} \int_0^\eta H(\xi) d\xi\right] d\eta} \dots\dots\dots (19)$$

(19)식의 분모에 있는 적분은 $S_c > 100$ 에 대해서는 고전의 회전원판이론에서 이미 계산되어 졌다[15]. 그러므로 비활성 고체입자가 부유하는 회전원판에 대한 물질전달은 (19)식으로 부터 다음과 같이 표시된다.

$$Sh_s = 0.62048 Re_s^{\frac{1}{2}} Sc_s^{\frac{1}{3}} \quad (20)$$

한계전류에서는 전극표면의 농도, $C_{0,0}$, 는 Zero 이고, $No' = \frac{i}{\eta F}$ 이므로 (20)식은 다음과 같이 표시된다.

$$i_{L, st} = 0.62048 n F C_\infty D_0 \left(\frac{\Omega}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\nu}{D_0}\right)^{\frac{1}{3}} \left\{ \frac{X_D^{\frac{2}{3}}}{X_\nu^{\frac{1}{3}}} (1-\phi)^{\frac{1}{3}} \right\} = i_{L,0} \left\{ \frac{X_D^{\frac{2}{3}}}{X_\nu^{\frac{1}{3}}} (1-\phi)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (21)$$

Thomas가 제시한 관계식에 의해서 비활성 고체입자가 부유하는 전해액의 물성치를 구하면 다음과 같다[16].

$$X_\mu = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi) \quad (22)$$

$$X_o = 1 + \left(\frac{\rho_{solid}}{\rho_{solution}} - 1\right)\phi = 1 + (\rho_r - 1)\phi \quad (23)$$

(22)식과 (23)식으로 부터 다음을 구할 수 있다.

$$X_\nu = \frac{X_\mu}{X_o} = \frac{1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)}{1 + (\rho_r - 1)\phi} \quad (24)$$

그리고 relative diffusivity, X_D , 는 Bruggeman이 제시한 식을 사용하였다[17].

$$X_D = (1-\phi)^{\frac{2}{3}} \quad (25)$$

(24)식과 (25)식을 (21)식에 대입하면 정상상태 성분의 한계전류밀도를 구할 수 있다.

$$i_{L, st} = i_{L,0} (1-\phi)^{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{1 + (\rho_r - 1)\phi}{1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (26)$$

최종적으로 전체의 한계전류밀도(total limiting current density)는 (11)식과 (26)식의 합으로 주어진다.

$$i_L = i_{L, tr} + i_{L, st}$$

$$= n F N_p W V \Delta C_0^*(0) \left\{ 1 - \exp\left\{-K\left(\frac{D_0}{a^2}\right)\left(\frac{W}{V}\right)\right\}\right\}$$

$$+ i_{L,0} (1-\phi)^{\frac{2}{3}}$$

$$\left\{ \frac{1 + (\rho_r - 1)\phi}{1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

여기서, $i_{L,0} = 0.62048 n F C_\infty D_0 \left(\frac{\Omega}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\nu}{D_0}\right)^{\frac{1}{3}}$

단, $0 < \phi < 0.3$

$$4 \mu m < d < 149 \mu m$$

3. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 Cell은 내경 6.5cm, 높이 7.8 cm인 원통형 구조를 가지며 파이렉스(pyrex) 유리로 제작 하였다. 양극은 길이 15.3cm, 너비 6.8cm, 두께 0.1 cm인 얇은 니켈판을 사용하여 Cell 둘레의 3/4을 바닥으로부터 덮개 밑까지 완전히 덮게 만들었으며, Cell 내에서 일어나는 현상들을 관찰하기 위하여 Cell 둘레의 1/4은 양극으로 덮지 않았다. 음극은 직경 1.128cm인 니켈 회전원판전극(rotating disk electrode: RDE) 둘레를 예폭시 수지로 주조하여 회전원판 전극을 포함한 표면의 직경이 3.81cm가 되도록 제작 하였다. 기준전극(reference electrode)은 길이 16cm 외경 0.76cm인 파이렉스관을 갈고리 모양으로 만들어 그속에 너비 0.4cm인 니켈박판을 넣어 사용하였고, Cell 내의 사역(dead zone)과 와류(vortex) 현상을 줄이기 위하여 Cell 기벽으로부터 0.25cm 떨어지게 4 개의 방해판을 부착시켰다. 전해질 용액으로는 0.1M $K_3Fe(CN)_6$, 0.01M $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, 2M NaOH를 사용하였으며, 비활성 고체입자로는 평균밀도가 2.637g/cm³이고 평균입경이 8.02, 12.67, 20.87 28.2, 47.5, 66.04, 94.06, 135.48 μm 의 호주산 규사 8 종을 택하였다. 이때 입자는 진동체(shaking sieve)와 침강속도를 이용하여 분류하였고, 평균입경은 침강속도를 이용하여 구하였으며 이를 전자현미경 사진으로 확인 하였다. 입자첨가량은 5~25vol.

Table 1. Components of electrolyte.

Components	Conc.	Grade
$K_3Fe(CN)_6$	0.01M	Analytical reagent
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	0.01M	Reagent
NaOH	2M	95 Percent purity

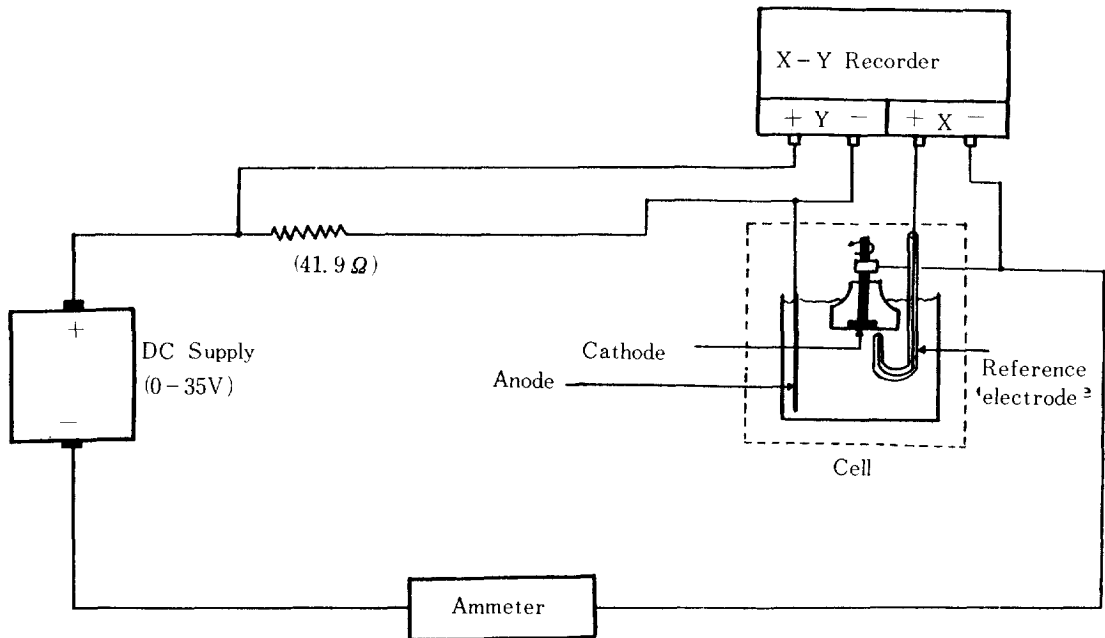


Fig. 4. The experimental electrical set up.

%, RDE의 회전속도는 600~3000rpm의 범위로 하였으며, 자석식 교반기를 사용하여 고체입자의 침강을 방지하고 골고루 분산되도록 하였다. 이때 stirrer의 회전방향은 RDE의 회전방향과 반대가 되게 회전시켰다. 고체입자가 없는 용액의 실험에서 이 자석식 교반기의 교반이 한계전류의 변화에 미치는 영향이 0.2% 이하로 무시할 수 있음을 확인 하였다.

본 실험에서 사용한 전기회로는 Fig. 4와 같으며 음극에서의 전기화학적 반응은 $\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 인 환원반응이다. 그리고 Cell 내의 전해액 온도를 25°C로 일정하게 유지하기 위하여 온도조장치를 부착하여 사용 하였다.

이상에서 언급한 물성치와 실험조건을 정리하면 Table 1 ~ 3과 같다.

Table 2. Variables of operation.

Variables	Units	Range of operation
Rotation speed of RDE	RPM	600~3000
Volume fraction of particales		0.5~0.25
Mean diameter of particles	μm	8.02~135.48

Table 3. Physical properties of the solution.

Physical properties	Units	Value
Density	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.0838
Viscosity	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$	0.013855
Diffusivity	$\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$	5.188×10^{-6}
Temperature	°C	25

4. 실험결과 및 고찰

컴퓨터에 의해서 결정된 (11)식의 K값은 다음과 같다.

$149\mu\text{m} > d > 36\mu\text{m}$ 인 경우,

$$K = 0.2006 \left(\frac{D_0}{aV} \right)^{-0.4588}$$

$36\mu\text{m} > d > 4\mu\text{m}$ 인 경우,

$$K = 0.1458 \left(\frac{D_0}{aV} \right)^{-0.5390}$$

여기서, d는 평균입경이다.

이것은 $\pm 5\%$ 이내의 오차범위에서 잘 맞았고 (11)식에서 사용한 C_1 을 실험적으로 결정한 값은 0.917이었다. 다음의 그림들은 본 연구에서 제시한 이론식과 실험적으로 결정된 한계전류밀도를 비활성 고

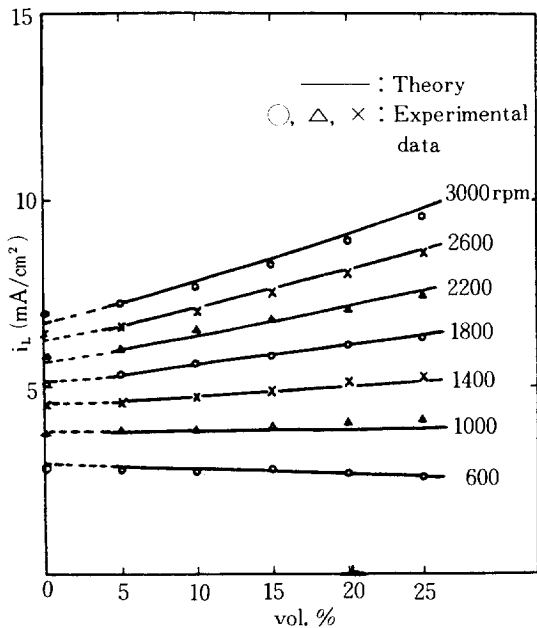


Fig. 5. Limiting current density vs. volume concentration solids for each disk rotation speed. (8.02 μ m sands)

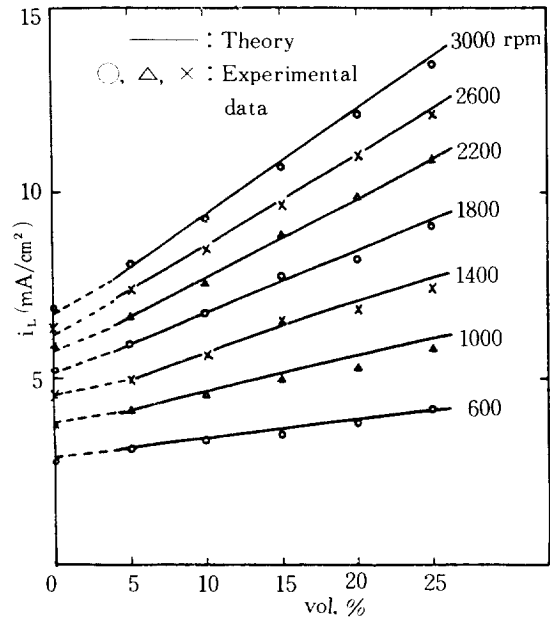


Fig. 6. Limiting current density vs. volume concentration solids for each disk rotation speed. (28 μ m sands)

체입자의 부피, 백분율, 원판의 회전속도 그리고 대수농도로 나타낸 입자의 크기의 함수로써 각각 도시하였다.

4. 1. 균일입자의 경우

4-1-1. 입자 첨가량의 영향

Fig. 5~Fig. 7는 전해질 용액내에 첨가된 고체입자량의 변화에 따라 한계전류밀도가 어떻게 변화하는가를 8 가지 크기의 입자에 대하여 실험한 것중에서 임의로 선택한 3 가지 크기의 입자에 대하여만 회전원판전극의 회전속도를 매개변수로 하여 도시한 것이다. 이 그림들을 보면 입자량이 적은 범위인 0~5 vol. %까지는 한계전류밀도가 거의 증가하지 않거나 약간의 증가밖에 보이지 않다가 5~10 vol. % 이상에서는 첨가 입자량이 증가함에 따라 급격히 증가함을 보여주며, 특히 회전원판전극의 높은 회전속도에서 뚜렷하게 나타난다. 이와같은 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 입자는 침강(settling)하려는 경향때문에 전극표면으로부터 떨어지려는 경향이 있다. 그러나 고체입자의 첨가량이 증가함에 따라 입자들은 서로더 가깝게 접근하게 되어 전극 표면으로 밀리게 된다. 이때 입자막에 붙어있는 반응물을 전

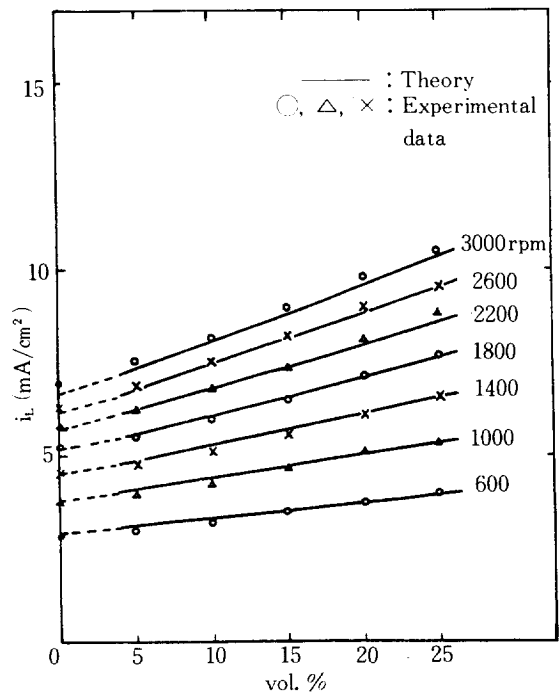


Fig. 7. Limiting current density vs. volume concentration solids for each disk rotation speed. (94.06 μ m sands)

극표면으로 더 많이 전달하게 되므로 한계 전류밀도는 증가하게 된다. 그리고 회전속도가 증가함에 따라 물질전달 경계층 두께가 얇아져 물질전달에 대한 저항이 감소되고 입자의 이동속도가 빨라져 새로운 전해액을 전극표면으로 더 빨리 전달 해주기 때문에 낮은 회전속도에서 보다 높은 회전속도에서 입자량이 증가함에 따라 뚜렷하게 한계전류밀도를 증가시킨다.

4-1-2. 회전원판전극(RDE)의 회전속도의 영향

Fig. 8 ~ Fig. 10은 회전원판전극의 회전속도의 변화에 따라 한계전류밀도가 어떻게 변화하는가를 8 가지 크기의 입자에 대하여 실험한 결과 경향이 비슷하므로 3 가지 크기의 입자를 임의로 선택하여 입자 첨가량을 매개변수로 하여 도시한 것이다. 이 그림들을 보면 입자크기가 대략 $20\mu\text{m}$ 이하의 경우에는 첨가 입자량이 많아짐에 따라 거의 직선적으로 비례하여 증가하는 경향을 보인다. 그 이유는 주어진 vol. %에서 큰 입자에 비해 작은 입자의 갯수가 훨씬 많으므로 작은 입자들의 총표면적은 큰 입자들의 총표면적에 비해 크며, 이에 비례하여 입자들의 막에 붙어있는 반응물의 양도 많다. 따라서 입자들

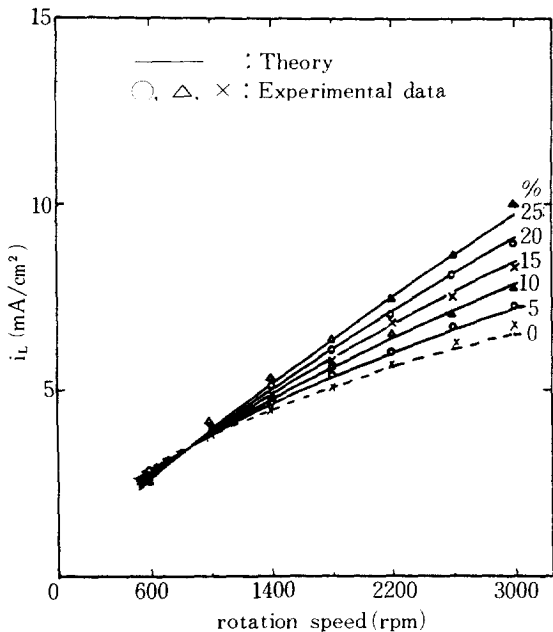


Fig. 8. Limiting current density vs. disk rotation speed for each volume concentration particles. ($8.02\mu\text{m}$ sands)

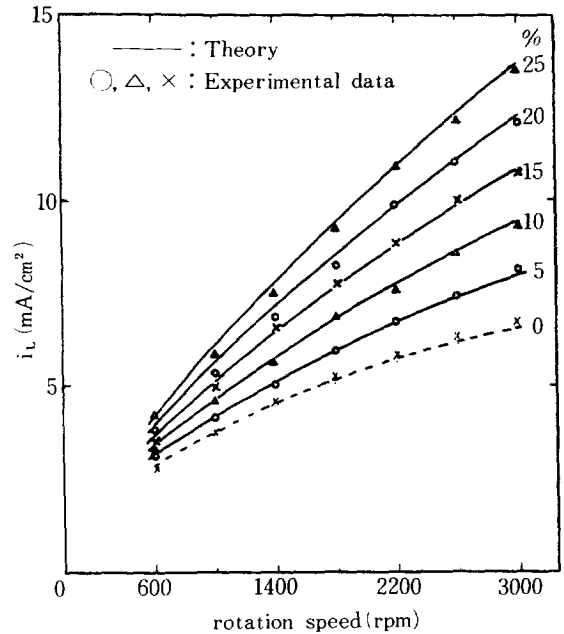


Fig. 9. Limiting current density vs. disk rotation speed for each volume concentration particles. ($28.2\mu\text{m}$ sands)

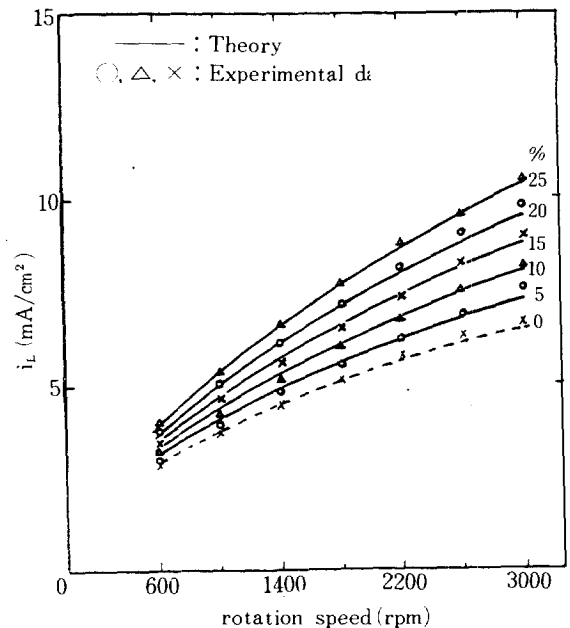


Fig. 10. Limiting current density vs. disk rotation speed for each volume concentration particles. ($94.06\mu\text{m}$ sands)

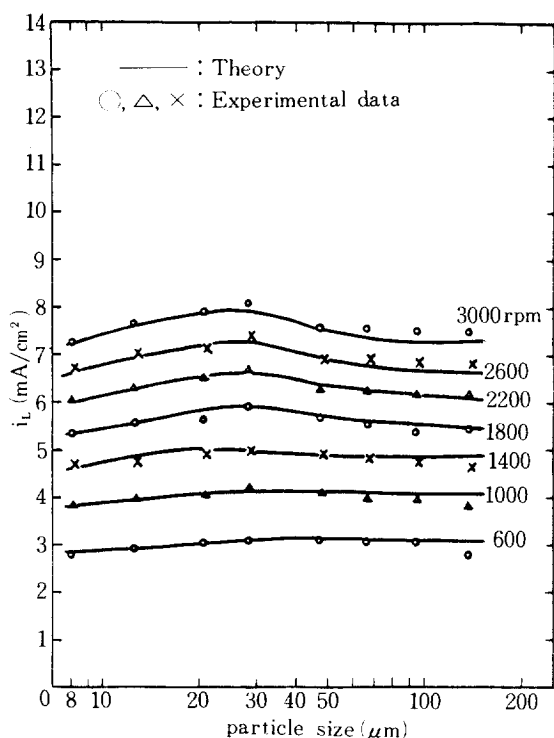


Fig. 11. Limiting current density vs. particle size for each disk rotation speed. (5vol. %)

에 의해서 전극표면으로 전달되는 반응물의 양은 입자의 크기가 작을수록 많아지기 때문이며 이런 현상은 입자 첨가량이 많아짐에 따라 뚜렷하게 나타난다. 또한 작은 입자들은 큰 입자에 비해 전극표면으로 더 가깝게 접근할 수 있으므로 입자막에 붙어 있는 반응물을 효과적으로 전극표면으로 전달할 수 있다. 이와 같은 이유로 인하여 고체입자의 첨가량이 많아짐에 따라 작은 입자들은 거의 직선적으로 비례하여 증가하지만 큰 입자들은 곡선을 나타낸다.

4. 1. 3. 입자크기의 영향

Fig. 11~Fig. 13은 전해질 용액내에 첨가된 고체입자 크기의 변화에 따라 한계전류 밀도가 어떻게 변화하는가를 5 가지의 고체입자의 첨가량 (5 vol. %, 10vol. %, 15vol. %, 20vol. %, 25vol. %) 중에서 임의로 선택한 3 경우를 RDE의 회전속도를 매개변수로 하여 도식한 것이다. 이 그림들을 보면 한계전류 밀도의 최대치를 나타내는 입자는 28.2 μ m 내외의 크기의 것들이며 이런크기의 입자들을 25vol. % 첨가하여 RDE의 회전속도를 3000rpm으로 하였을 경우

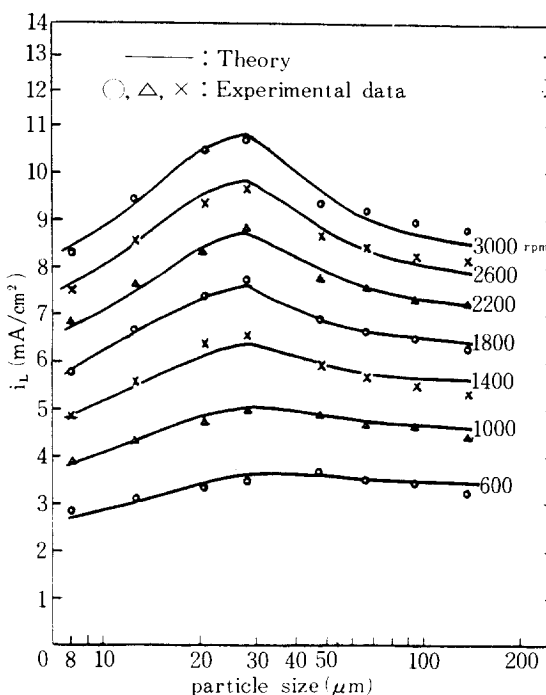


Fig. 12. Limiting current density vs. particle size for each disk rotation speed. (15vol. %)

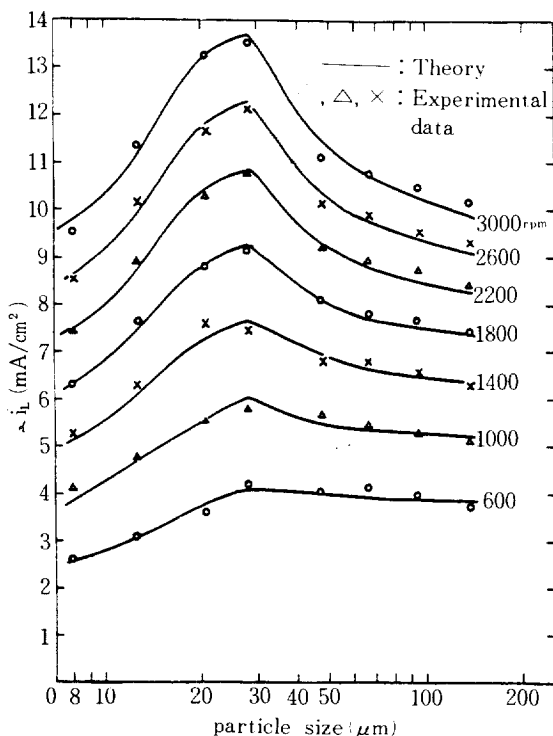


Fig. 13. Limiting current density vs. particle size for each disk rotation speed. (25vol. %)

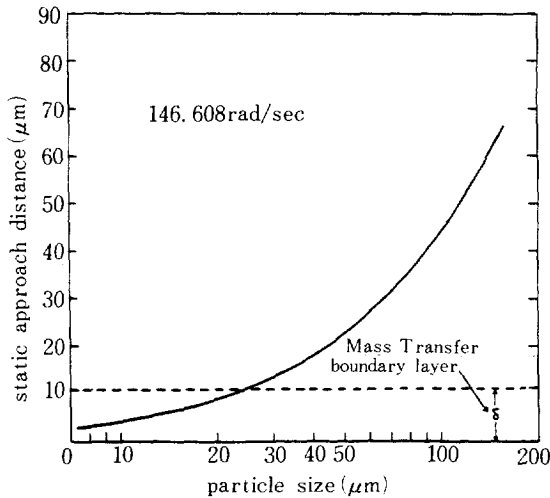


Fig. 14. Particle size vs. static approach distance.

입자를 첨가하지 않은 경우보다 약 2 배 정도까지 한계전류밀도를 증가시킬 수 있음을 보여준다. 이와같이 어떤 입자크기에서 한계전류밀도의 최대치를 나타내는 이유로는 Fig. 14에 보여 주는 바와 같이 너무 작은 입자들은 전극표면의 경계층보다 작아 경계층층안으로 완전히 침투하게 되므로 입자 와류(vortex)의 혼합거리(mixing length)가 작아 효과적으로 경계층층을 파괴하지 못하고, 입자가 너무큰 것들은 경계층층을 침투하지 못하고 멀리 떨어지게 되므로 효과적으로 경계층층을 파괴하지 못하기 때문이라 설명할 수

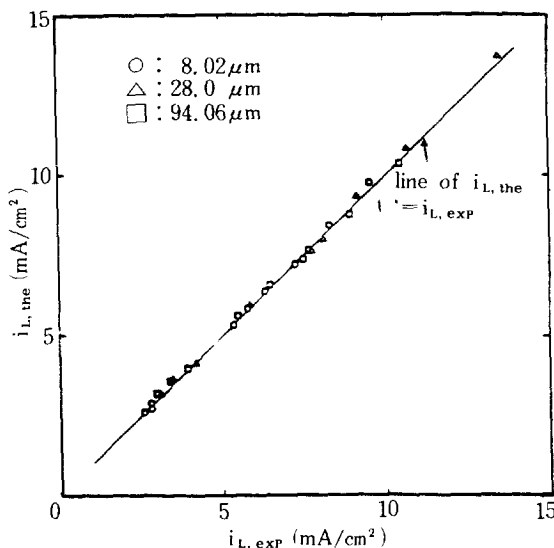


Fig. 15. Comparison of theoretical limiting density (equation 27) and experimental one.

있다. 이그림에서 static approach distance라함은입자표면과 전극표면사이의 거리를 말한다.

이상의 Fig. 5 ~ Fig. 13에서 독립변수(입자 첨가량 전극의 회전속도, 입자 크기)중 각각 3 가지씩을 임의로 택하여 얻은 27개의 이론치(27식)와 실험치를 비교한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 이 그림에서표본표준편차 산출법에 의하여 계산한 이론치와 실험치와 오차범위는 2 % 이내이다.

4 - 2. 혼합입자의 경우

평균입경이 96.06 μm와 28.2 μm인 두 입자의 혼합비를 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3으로 변화시키면서 입자의 혼합비가 한계전류밀도에 미치는 영향을 고체 입자의 백분율과 RDE의 회전속도의 함수로써 Fig. 16 ~ Fig. 17에 나타내었다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 한계전류밀도는 균일입자와 마찬가지로 고체의 농도와 회전속도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 혼합입자의 한계전류밀도는 균일입자의 한계전류밀도값 사이에 존재함을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 사용한 Cell내에 혼합입자들이 균일하게 분포하여 크기가 다른 두 입자를 혼합하여도 각각 균일한 입자가 가지는 vol. %로 행동함을 알수있

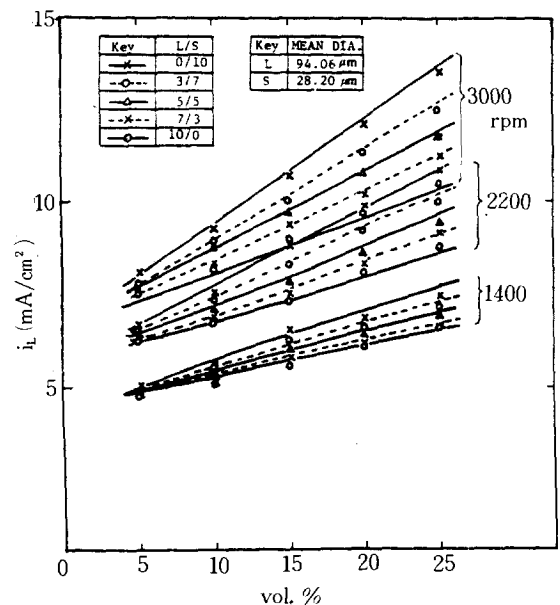


Fig. 16. Limiting current density according to mixed ratio vs. volume concentration solids for each disk rotation speed.

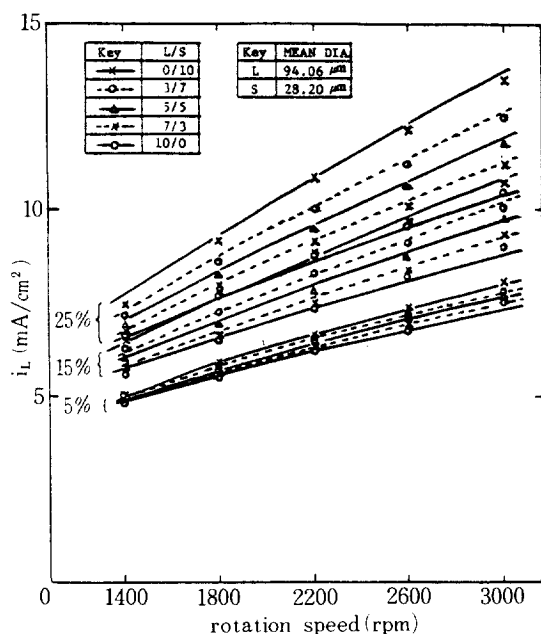


Fig. 17. Limiting current density according to mixed ratio vs. disk rotation speed for each volume concentration particles.

다. 이를 수식화 하면 다음과 같다.

$$(i_{L,m} - i_{L,0}) = (i_{L,d1} - i_{L,0}) + (i_{L,d2} - i_{L,0})$$

여기서, $i_{L,m}$: 혼합입자의 한계전류밀도

$i_{L,0}$: 입자가 없는 경우의 한계전류밀도

$i_{L,d1}, i_{L,d2}$: 각각 크기가 다른 균일한 입자의 한계전류밀도

이 식에서 알 수 있는 바와 같이 혼합입자의 한계전류밀도 증가는 각각의 균일한 입자의 한계전류밀도 증가량의 합과 같다.

5. 결 론

전해질 용액내에 비활성 고체입자를 첨가하였을 때 첨가입자들이 음극으로의 물질전달속도에 미치는 영향을 조사하기 위해 입자 첨가량을 5~25vol. %, 회전원판전극의 회전속도를 600~3000rpm으로 변화시키고 8가지 크기의 입자에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 비활성 고체입자가 한계전류밀도에 미치는 영향을 정량적으로 설명할 수 있는 이론적 모델은 다음과 같다.

$$i_L = nFN_p WV \Delta C_o^*(0)$$

$$\left[1 - \exp \left\{ -K \left(\frac{D_o}{a^2} \right) \left(\frac{W}{V} \right) \right\} \right] + i_{L,0} (1 - \phi)^{\frac{4}{3}}$$

$$\left\{ \frac{1 + (\rho_r - 1)\phi}{1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)} \right\}^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{여기서, } i_{L,0} = 0.62048 n F C_{\infty} D_o \left(\frac{\Omega}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\nu}{D_o} \right)^{\frac{1}{3}}$$

둘째, 첨가 입자량이 0~5 vol. % 이내의 적은 범위에서는 한계전류밀도가 거의 증가하지 않거나 약간의 증가밖에 보이지 않다가 그이상으로 첨가량이 증가함에 따라 급격히 증가하며, 한계전류밀도는 입자가 없는 경우 회전원판전극의 회전속도의 $\frac{1}{2}$ 승에 비례하여 증가하지만 입자크기나 대략 $20\mu m$ 이하의 경우에는 첨가 입자량이 많아짐에 따라 점점 직선적으로 비례하여 증가하는 경향을 나타내며, 한계전류밀도를 최대로 증가시키는 입자의 크기는 $28.2\mu m$ 내외의 것들이며 회전원판전극의 높은 회전범위에서 이런크기의 입자들을 25vol. % 첨가 하였을 때는 첨가하지 않은 경우에 비하여 2 배 정도까지 증가시킬 수 있다.

셋째, 크기가 다른 두 입자의 혼합비가 한계전류밀도에 미치는 영향은 각각의 균일한 크기의 입자가 차지하는 vol. %에 해당하는 한계전류밀도 증가분의 합과 같다.

NOMENCLATURE

- a : Particle's radius, cm
- A : Electrode area, cm^2
- b : Value of exponent defined in eq.(8)
- C : Proportionality constant
- C_o : Concentration of reactant, mole/liter
- C_o^* : Concentration of reactant at electrode surface, mole/liter
- $C_o^*(0)$: Initial concentration at a particle surface at $t=0$, mole/liter
- $C_o^*(t)$: Concentration at a particle surface at $t=t$, mole/liter
- C_{∞} : Bulk concentration, mole/liter
- D : Diffusivity of Ferricyanide ion, cm^2/sec
- D_s : Diffusivity of reactant of suspension, cm^2/sec

- d** : Mean diameter of particles, cm
F : Faraday's constant, 96500 coul./equiv.
F : Dimensionless radial velocity function of dimensionless distance at the solution without particles [19]
F* : Dimensionless radial velocity function of dimensionless distance at the solution with particles
G : Dimensionless circumferential velocity function of dimensionless distance at the solution without particles [19]
G* : Dimensionless circumferential velocity function of dimensionless distance at the solution with particles
H : Dimensionless axial velocity function of dimensionless distance at the solution without particles
 $i_{L, st}$: Steady state component of limiting current density, mA/cm²
 $i_{L, tr}$: Transient component of limiting current density, mA/cm²
 $i_{L, d1}, i_{L, d2}$: Limiting current density for each diameter, mA/cm²
 $i_{L, m}$: Limiting current density according to mixed ratio, mA/cm²
 k_1 : Proportionality value on the volume of a particle clinging reactant per electrode area, cm³/cm²
K : Proportionality constant defined in eq. (8)
 k_2 : Proportional constant to the dimensionless group ($\frac{D_o}{aV}$)
n : Number of electrons transferred in electrode reaction
N : Moles electrolyzed, mole
No : Number of moles of reactant in a particle film, mole
No : Rate of mass transfer at the surface
 $(= X_b D_o \frac{dC_o}{dZ}) \big|_{z=0}$
Np : Number of particles per unit area within Δ of the electrode as calculated in reference [18], cm⁻²
Po : Clear solution property
Ps : Appropriate property of the suspension
Q : Charge passed in electrolysis, coulombs
r : Radial distance from the center of the electrode, cm
R : Outer radius of the disk, cm
Re,s : Solid suspension Reynolds number ($= \frac{Q R^2}{X_\nu \nu}$)
Sc,s : Solid suspension Schmidt number
 $(= \frac{(1-\phi) X_\nu \nu}{X_b D_o})$
Sh,s : Solid suspension Sherwood number
 $(= \frac{N_o R}{(C_\infty - C_{o,o}) X_b D_o})$
t : Time ($= \frac{W}{V}$), sec
v : Reaction rate, mole/cm², sec.
V : Relative velocity of a particle traversing the surface of a RDE as calculated in reference [18], cm/sec
V_o : Volume of a particle clinging reactant, liter
W : Width of interaction of the particle film with the electrode surface as calculated in reference 18, cm
Xp : Some function of the volume fraction solids
X_a : Relative viscosity defined in eq.(22)
X_p : Relative density defined in eq.(23)
X_v : Relative Kinematic viscosity defined in eq.(24)
X_b : Relative diffusivity defined in eq.(25)
Z : Distance from electrode surface, cm
- ### Greek Letters
- Δ** : Thickness of a particle film ($=c_1 a$), cm
 δ : Mass transfer boundary layer thickness, cm
 ν : Kinematic viscosity, cm²/sec
 ν_s : Kinematic viscosity of suspension, cm²/sec
 Ω : Rotation speed, rad/sec

ϕ : Volume fraction of particles

ρ_{solid} : Solid particle density, g/cm³

$\rho_{solution}$: Density of ferri-ferrocyanide solution, g/cm³

ρ_r : Density ratio ($= \frac{\rho_{solid}}{\rho_{solution}}$)

μ : Viscosity, g/cm. sec.

ξ : Dimensionless z-distance ($= Z(\Omega/\nu)^{1/2}$)

α : Definition ($= \frac{9\mu}{2a^2(\rho_s - \rho_t)\Omega}$)

REFERENCES

1. Reed, C.J. : US Patent **712**, 153 (1902).
2. Bixler, H.J. and Rappe, G.C. : US Patent **3**, 541, 006 (1970).
3. Carbin, D.C. and Gabe, D.R. : Electrochim. Acta, **19**, 645 (1974).
4. Carbin, D.C. and Gabe, D.R. : J. Appl. Electrochem., **5**, 129 (1975).
5. Ahuja, A.S. : J. Appl. Phys., **46**, 3408 (1975).
6. Ahuja, A.S. : J. Appl. Phys., **46**, 3417 (1975).
7. Ahuja, A.S. : J. Appl. Phys., **47**, 775 (1976).
8. Postlethwaite, J. and Holdner, D.N. : Can J. Chem. Eng., **53**, 31(1975).
9. Postlethwaite, J. and Holdner, D.N. : Can. J. Chem. Eng., **54**, 255 (1976).
10. Pini, G.C. and Deanna, P.L. : Electrochim. Acta, **22**, 1423 (1977).
11. Doh, D.S. : J. KICHe, **21**, 235 (1983).
12. Bard, A.J. and Faulkner, L.R. : "Electrochemical Methods," John Wiley & Sons, New York (1980).
13. Pickett, D.J. : "Electrochemical Reactor Design," 2nd ed., Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam (1979).
14. Rogers, M.H. and Lance, G.N. : J. Fluid Mech., **7**, 617 (1960).
15. Newman, J.S. : "Electrochemical Systems," Prentice-Hall (1973).
16. Thomas, D.G. : J. Colloid Science, **20**, 267 (1965).
17. Bruggeman, D.A.G. : Ann. Physik., **24**, 636 (1935).
18. Kwon, S.G. : Ph.D. Thesis, Korea Univ. Seoul, Korea (1983).
19. White, F.M. : "Viscous Fluid Flow," McGraw-Hill, New York (1974).