

유동층 전극 반응기에 의한 회박용액으로 부터 은(Ag) 회수(I)

- 과전압 분포 및 쌍극성 전하 전달 기구 -

이제근* · 전해수

고려대학교 화학공학과

(1985년 6월 5일 접수, 1985년 7월 11일 채택)

Application of Fluidized-Bed-Electrode Reactor to the Recovery of Silver in Dilute Solutions

- Part 1. Overpotential Distributions and Bipolar
Charge Transfer Mechanism -

Jea-Keun Lee and Hai-Soo Chun

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

(Received 5 June 1985; accepted 11 July 1985)

요 약

유동층 음극 반응기를 이용하여 시안화은 수용액으로 부터 은이온을 전착하면서 반응특성을 조사하기 위해 국부 과전압 분포와 시평균 과전압 분포를 측정하였다.

유동층 음극 반응기내에서 computer를 이용하여 국부 과전압을 시간의 함수로 측정한 결과 많은 양의 양극 과전압이 측정되었으며, 시평균 과전압 분포에서도 반응기 내부에서 anodic zone이 나타남을 확인할 수 있었다.

유동층 음극 반응기내에서 이와 같은 현상은 전하전달이 단순한 충돌에 의해 일어나는 것이 아니고, 유동화시 입자군이 쌍극성을 띠어 그 쌍극성에 의해 전하가 전달되기 때문이다.

Abstract - Local overpotential frequency distributions and time averaged overpotential distributions were measured to characterize the reactions in a silver-coated particle fluidized cathodic electrode which deposited silver from aqueous silver cyanide solutions.

A considerable fraction of positive overpotential was observed in a fluidized cathodic electrode reactor when local overpotential was measured as a function of time by computer. On the examination of the time averaged overpotential distribution, anodic zone was shown in an inner bed.

It was found that particles or particle aggregates, depending on the degree of fluidization, in the nominally monopolar bed were made bipolar and the bipolar process of charge transfer occurred. The bipolar mechanism enables abnormal phenomena to be explained.

* 현주소: 부산수산대학 환경공학과

1. 서 론

유동층 전극 반응기는 평면 전극 반응기에 비해 반응 비표면적이 월등히 크기 때문에 space-time yield가 크고, 고전류 강도를 유지할 수 있어 반응 속도가 낮은 물질(즉 고활성화 에너지가 소요되는 반응물질)의 전해 처리나 회박 용액내 금속이온의 전해 처리에 아주 유리하다. 그러므로 양질의 광석이 고갈됨에 따라 빈광으로 부터 산추출한 후 유효 금속을 전착할 경우, 또는 도금 폐액이나 중금속이온을 함유한 공업폐수로 부터 유효 금속을 회수할 경우 유동층 전극 반응기가 다른 방법(cementation 법, 이온 교환법, 침전법 또는 평면 전극 전해법)에 비해 유리하리라 생각된다.

그러나 유동층 전극 반응기에 대한 전하전달기구(charge transfer mechanism)가 아직 까지 확실히 규명되지 않은 상태에 있다. 지금까지 발표된 전하 전달기구로는 전류의 흐름을 입자들의 충돌에 의해 전하 분배가 일어난다는 단일입자 충돌설[1-4]이 가장 타당성있게 여겨져 왔으나, 실험에서 측정된 전류를 단일입자의 충돌 빈도로 설명하기에는 부적당하여 Beenackers 등[5]은 유동화시 입자군을 형성하여 그 입자군끼리의 충돌에 의해 전하가 전달된다는 입자군 충돌기구를 가정한 바 있으며, Sabyack & Evans[6,7]는 유동층 전극내에서 입자들이 aggregative chain을 형성하며, 그 chain의 끝이 current feeder에 까지 연결되어 current feeder에서 부터 연속적인 aggregative chain을 통해 전류가 흐른다고 한 입자군 전도설을 주장하였다. 그런데 이와같은 전하전달기구에서는 유동층 입자 전체가 current feeder와 같은 극성을 띠고 있으며 음극으로 분극화한 반응기내에서 전극반응은 반응기 전역에서 음극반응만이 일어난다고 보았다. 그러나 유동층 전극 반응기내에서 과전압 분포를 측정하여 발표된 이제까지의 실험결과[8-10]를 보면, 음극으로 분극화한 유동층 음극반응기 내부에서 anodic zone이 나타남을 볼 수 있으며, 불순물이 없는 전해 용액으로 부터 활성화 물속단계로 조업하였음에도 전류효율이 이론치에 이르지 못하고, 낮은 전류 밀도에서는 전류효율이 음의 값을 나타냄을 확인할 수 있었다.

Plimley와 Wright[11]은 유동층 상단부로 부터

4 mm까지의 범위에서 시평균 과전압을 측정한 결과 bipolar mechanism에 의해 전하전달이 일어남을 밝혔고 또 이 결과를 입자접촉확률 실험치와 비교한 모델을 제안한 바 있다.

본 연구에서는 은이온을 함유하고 있는 묽은 시안화은 수용액으로부터 은을 회수하기 위한 실험의 일환으로 먼저 유동층 전극 반응기의 반응 특성을 조사하기 위해 전류밀도 및 층팽창 변화에 따라 과전압 분포를 측정하여, 이 결과로부터 유동층 전극 반응기내에서 쌍극성에 의한 전하 전달기구를 규명하고자 하였다. 반응기 이력 및 전류효율 그리고 쌍극성의 정량적관계에 대한 연구결과는 제 2, 3 보에 발표할 예정이다.

2. 전하전달기구 및 입자군의 전극전위식

2-1. 전하전달기구

유동층 전극 반응기내에서 입자들은 유동화 정도에 따라 무작위하게 입자군(aggregates)을 형성한다. 이 전도성 입자군은 비록 무작위하게 생성되나 입자군 전위가 균일한 하나의 packed bed로 볼 수 있다. 이 입자군의 특성은 그것이 current feeder와 접촉되어 있느냐 떨어져 있느냐에 따라 다르다. 입자군이 cathodic current feeder와 접촉되었을 때는 current feeder와 같은 극성을 띠어 그 표면에서 음극 반응이 일어나지만, 입자군이 current feeder와 떨어져 있는 경우에는 용액상의 전기 전도도에 의한 전위 구배 때문에 bipolar mode를 띠게 된다. 그러므로 이 입자군은 current feeder 쪽 부분에 anodic polar가 생기고, 반대쪽 부분에는 cathodic polar를 띠는 쌍극성 입자군(bipolar aggregate)으로서 작용하게 된다. 유동층 전극 반응기내에서 이와 같은 쌍극성 입자군의 존재에 의해 전하전달이 bipolar mechanism[11-13]에 의해 일어나게 된다.

2-2. 유동층내 입자군의 전극전위식

전도성 입자 유동층 전극 반응기내에서 입자들의 실제 거동은 무작위하게 입자군을 형성하며, 이 입자군은 쌍극성을 띠게 된다[11, 13]. 쌍극성 입자군에 대한 이론적 전극전위식의 결과는 다음과 같고 상세한 유도과정은 Appendix에 수록하였다.

$$\phi = \frac{i}{K_s \beta} \left(\frac{\exp(\beta y) - \exp(-\beta y)}{\exp(\beta l) + \exp(-\beta l)} \right) \quad (1)$$

여기에서 ϕ 는 평형전위에 대해 측정된 전위전극(또는 과전압)이고, i 는 superficial current density, K_s 는 용액상의 유효전도도, $\beta = (a j_0 n F / K_s R T)^{0.5}$, $2l$ 은 쌍극성 입자군의 크기이며, y 는 쌍극성 입자군의 중심에서 부터의 거리이다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

유동층 전극 반응기는 투명 아크릴 원통형(내경 3.14cm, 길이 28cm)으로 제작하였으며, 전류 흐름 방향으로 용액이 흐르게 되어있다. 반응기는 상하 두 부분으로 나누어졌으며, 두 부분은 후렌지 사이에 고무 O-ring을 넣고 스테인레스 볼트와 너트에 의해 조립되어 있다. 반응기 상부와 하부의 연결 부위에 용액의 속도분포를 균일하게 하기 위해 1.5 mm 두께의 Vyon 다공성 판(pore size 100 μ m, Atlas Minerals & Chemical Co.)을 분산판으로 사용하였으며, current feeder로는 40 mesh 스테인레스 망을 세겜으로 하여 분산판 위에 설치하였다. Current feeder와 직류 전원 공급기와의 연결은 입자들의 유동화를 균일하게 하기 위해 후렌지에 4개의 은도금 티타늄봉을 삽입하여 current feeder와 티타늄봉이 볼트와 너트에 의해 강한 압접으로 연결시켰다.

유동층 전극 입자로는 직경 0.8mm인 구형 구리 입자를 전처리한 후 은도금하여 직경 1mm인 것을 사용하였으며, 양극은 직경 1mm인 백금선을 나선형으로 감아 만든 것(양극 면적: 21.1 cm²)을 사용하였다. 유동층 전극 표면과 양극과의 거리는 항상 2cm로 유지하여 실험하였다.

국부 과전압 분포를 측정하기 위한 composite probe는, 입자상의 전위 측정 단자는 직경 1mm인 은선(silver wire)을 감지 단자 부분인 5mm만 남겨놓고 나머지 부분은 열수축성 절연관(RS Components Ltd.)에 의해 피복하였으며, 용액상의 전위 측정 단자는 모세관안에 직경 1mm인 은선을 끝부분 1mm만 남겨놓고 열수축성 절연관으로 피복하여 모세관 끝부분까지 밀어넣어 제작되어 있는

Table 1. Experimental conditions in silver recovery system.

solution composition	AgCN	6.0 g/l
	KCN	13.5 g/l
	K ₂ CO ₃	4.5 g/l
	KOH	0.3 g/l
fluidized bed cathode	silver coated copper particles ($d_p = 1$ mm)	
bed expansion (%)	17, 22, 35, 45	
current density (A/m ²)	70, 140, 215, 285, 355	
solution temperature	25°C	

데, 이 composite probe는 유동층 전극내의 어느 한 지점에서의 국부과전압을 직접 측정할 수 있다 [13]. 또한 반응기 상부엔 current feeder에서 부터 측방향으로 composite probe를 상하로 정확히 움직이면서 국부과전압을 측정할 수 있는 probe

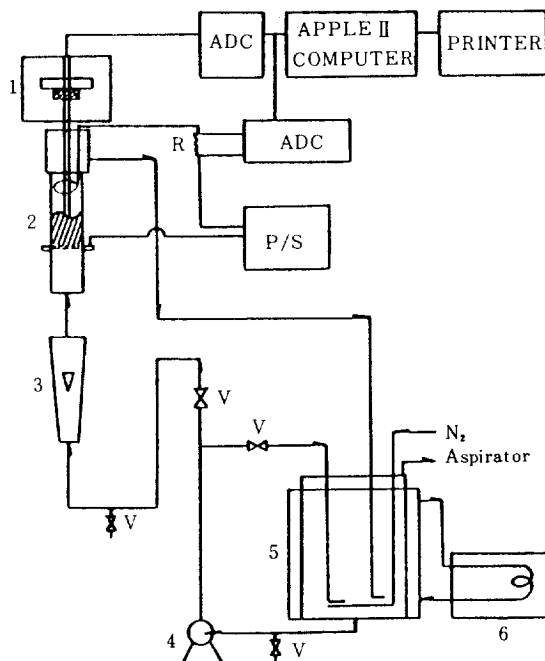


Fig. 1. Schematic flow diagram of fluidized bed electrode reactor.

- 1, Probe & probe holder 2, Reactor
- 3, Rotameter 4, Pump 5, Reservoir
- 6, Solution temperature regulator.
- R, Resistance. V, Valve

holder를 설치하였다.

3-2. 실험 방법

전해액 (Table 1)은 밀폐된 61용량의 저장조에 41을 넣은 후 전해액의 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, magnetic drive pump에 의해 유량조절용 rotameter (Nixon)를 통해 반응기에 주입되어 다시 저장조로 순환된다. 실험 장치에 대한 흐름도를 Fig. 1에 나타냈다.

실험은 충전충고 2 cm인 조건에서 먼저 전압-전류 곡선을 AD Converter를 거쳐 Apple-II computer에 의해 측정하였으며, 여기에서 얻은 전압-전류 곡선으로 부터 활성화 열속 상태에 있는 전류밀도 값을 택해 충팽창을 17, 22, 35 및 45%에서 반응기 축 방향으로의 국부 과전압분포(즉 반응 속도 분포)를 직접 computer에 의해 측정하였다. 전해액 및 실험조건에 대한 것을 Table 1에 나타냈다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 국부 과전압 빈도분포 (Local overpotential frequency distribution)

유동층 전극 반응기내에서 국부 과전압을 oscilloscope에 의해 측정하게 되면 심한 fluctuation이 나타남을 볼 수 있으며, 그 frequency는 대략 25-50 msec에 해당된다[13]. 그러므로 이와같은 frequency를 recorder에 의해 측정하기는 불가능함으로 AD converter를 통해 Apple-II computer에 의

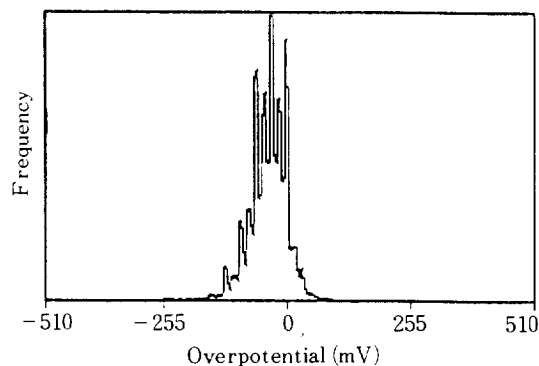


Fig. 2. A histogram of local overpotential (1mm below the bed surface: bed exp. 22%; current density 285 A/m^2).

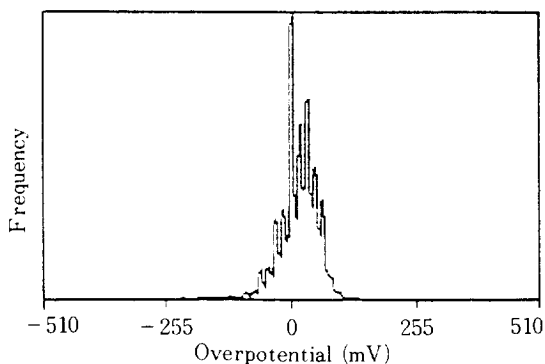


Fig. 3. A histogram of local overpotential (10mm below the bed surface; bed exp. 22%; current density 285 A/m^2).

해 1 msec 간격으로 20000번 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타냈다.

Fig. 2와 3의 결과에서 나타난 바와 같이 유동층 전극내의 어느 한 지점에서 전위를 시간의 함수로 측정할 때 음극으로 분극화한 전극내에서 많은 양의 양극 과전압이 측정되는데, 이와 같이 음극반응기에서 양극성(anodic portion)이 나타나는 것은 current feeder와 떨어진 입자군이 쌍극성을 띠어 양극성을 띠고 있는 부분이 probe에 충돌함으로서 나타난 결과라고 본다.

Fig. 2 및 3은 전류밀도 285 A/m^2 , 충팽창 22%인 조건에서 반응기 축방향으로의 국부과전압 빈도분포를 측정한 실험 결과이다. Fig. 2는 충표면에서 1 mm 아래 ($w = 1 \text{ mm}$)인 지점에서 측정한 결과이고, Fig. 3은 충표면에서 10mm 아래쪽 ($w = 10 \text{ mm}$)에서 측정한 결과이다.

Fig. 2 및 3의 결과를 살펴보면, 국부 과전압 빈도 분포가 충표면 근처에서는 많은 양의 음극과전압이 측정되며, 층내부로 들어갈수록 양극 과전압이 많이 측정됨을 볼 수 있다. 그런데 이제까지의 많은 연구자들[8~10, 14]은 유동층 전극 반응기에서의 과전압 분포를 구하는데 있어 단지 평균 과전압만을 측정하였기 때문에 이와같은 현상을 확인하지 못한 것으로 생각된다.

4-2. 시평균 과전압 분포 (Time averaged overpotential distribution)

유동층 전극내에서 국부 과전압을 측정하게 되면

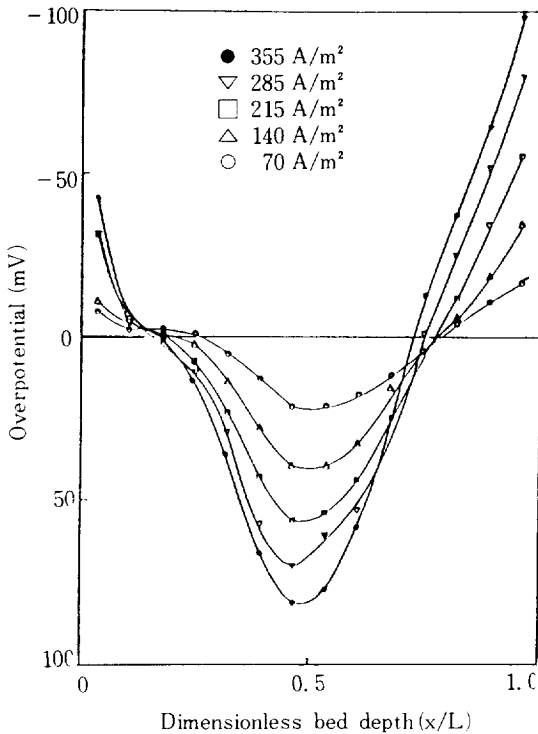


Fig. 4. Time averaged overpotential distribution (35 % bed expansion).

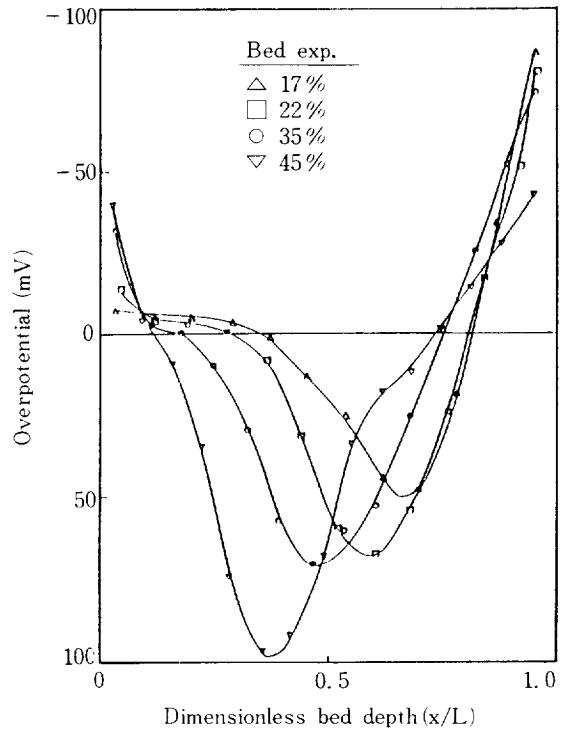


Fig. 5. Time averaged overpotential distribution (current density: 285 A/m²).

Fig. 2와 3과 같은 심한 fluctuation이 나타나므로, 이와같이 fluctuation이 심한 analog signal을 A/D converter를 통해 Apple II computer에서 1msec 간격으로 20,000 번 측정하여 그 값을 시평균하였다.

극부 과전압을 current feeder에서부터 층표면까지 축방향으로 probe를 1mm 간격으로 이동하여 층팽창 변화 및 전류밀도 변화에 따라 각각 5회씩 측정하여 그 평균값을 계산하였으며, 그 결과로부터 시평균 과전압분포를 얻었다. Fig. 4는 일정 층팽창(35%)에서 전류밀도 변화에 따른 시평균 과전압분포를 나타낸 것이며, Fig. 5는 일정 전류밀도(285 A/m²)에서 층팽창 변화에 따른 시평균 과전압분포를 나타냈다. Fig. 4와 5의 실험결과에서 보면 음극으로 분극화한 유동층 전극 반응기내에서 측정된 시평균 과전압분포의 결과가 층내부에서 양극 과전압 값이 나타남을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 이미 발표된 연구 결과들(8-10, 14)에서도 유동층 음극 반응기내에서 전류흐름 방향으로의 전극 전위 분포를 측정하게 되면 층내부에서 noncatho-

dically protected zone(또는 anodic zone)이 나타난다고 보고한 바 있다. 또한 Hutin & Coeuret [10]는 전류흐름 방향으로 구리 rod를 일정 간격 고정시킨 후 유동층 입자를 음극으로 유동화한 후, 구리 rod의 무게 변화량을 측정하여 층높이에 따라 plot한 결과 과전압 분포에서와 유사한 결과가 나타남을 보고하였으나, 음극으로 분극화한 유동층 전극 반응기에서 측정된 시평균 과전압분포에 anodic zone이 나타나는 것을 설명하지 못하였다. 그러나 극부과전압 분포에서 설명하였던 바와 같이, 유동층 음극반응기의 층내부에서 anodic zone이 나타나는 이유는 current feeder로 부터 전하전달이 단순한 충돌에 의해서만 이루어지는 것이 아니고, 유동화시 입자군이 쌍극성을 띠기 때문에 나타난 결과라고 본다. 또한 Fig. 4의 일정한 층팽창에서 전류밀도 변화에 따른 시평균 과전압분포의 결과를 보면 층표면 및 current feeder 부근에서는 전류밀도가 증가함에 따라 높은 음극 과전압이 측정된 반면에, 층내부에서는 전류밀도가 증가할수록 높은

양극 과전압이 측정되었다.

위와 같은 결과를 하나의 쌍극성 입자군에 대하여 식(1)을 적용하여 생각하면, 일정한 층팽창에서는 K_s 및 β 가 일정하므로 전류밀도가 증가하면 과전압이 크게 나타난다.

Fig. 5는 일정한 전류밀도에서 층팽창 변화에 따른 과전압 분포를 나타낸 결과로서, 층표면에서 시평균 과전압은 층팽창이 증가함에 따라 입자군의 크기가 작아지므로 과전압이 낮게 나타나지만 current feeder 부근에서의 시평균 과전압은 층팽창이 낮을때 입자군의 크기가 상대적으로 크고, 그 입자군이 current feeder와 접촉될 확률이 크기 때문에 current feeder로부터 어느 위치까지는 일정한 과전압을 나타내지만, 층팽창이 증가하면 입자군의 크기가 상대적으로 작아지며(극한적인 경우 이상적인 유동화가 일어남), 그 입자군이 current feeder와 계속적인 충돌에 의해 전하를 공급받기 때문에 과전압이 낮은 층팽창에 비해 높은 값을 나타낸다.

4-3. 쌍극성의 정량적 측정

국부 과전압 빈도 분포와 시평균 과전압 분포로부터 유동층 전극 반응기내에서 입자군이 쌍극성을 띠고 있음을 확인하였고, 쌍극성에 대한 정량적인 관계를 염화은 반응계, 산화 제1동 반응계 및 염기성 탄산납 반응계로 부터 확인하였다. 이에 대한 결과는 다음에 투고할 예정이다.

5. 결 론

음극으로 분극화한 유동층 음극 반응기내에서 과전압 분포를 측정한 이제까지의 많은 연구자들은 유동층내에서 전하전달이 단일 극성에 의해 전달된다고 하였으나, 본 연구에서 국부 과전압을 시간의 함수로 측정한 결과 은입자를 음극으로 분극화한 반응기내에서 많은 양의 양극 과전압이 측정되었으며, 시평균 과전압 분포에서도 anodic zone이 나타남을 확인할 수 있었다. 이와같은 현상은 유동층 전극 반응기내에서 전하전달이 단순한 입자충돌에 의해서 전달되는 것이 아니라 유동화시 입자군이 쌍극성을 띠어 그 쌍극성 강도에 의해 전하가 전달된다고 본다.

감 사

본 연구는 한국 학술 진흥 재단의 지원(1984년도)에 의한 연구 결과의 일부입니다. 당 재단에 감사드립니다. 그리고 본 연구 내용에 대해 조언하여 주신 Univ. of Newcastle의 Goodridge 교수, Dr. Plimley 그리고 Dr. Wright께 감사드립니다.

Appendix : 유동층내 입자군의 전극전위식 유도

Bipolar aggregate에서 전극 전위 분포에 대한 식을 유도하기 위해 다음과 같은 가정을 세웠다.

- (i) 전기 화학 반응은 활성화 유효속단계에 있다.
- (ii) 전극내에서의 농도 변화는 무시한다[15].
- (iii) 전류의 흐름을 1차원적으로 간주한다.

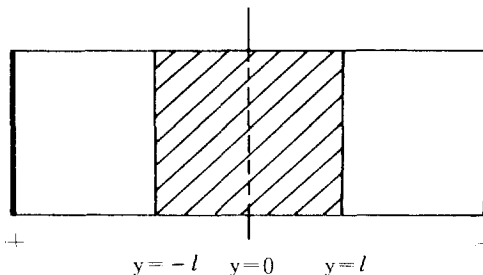


Fig. A-1. Schematic diagram of bipolar packed bed electrode.

Fig. A-1과 같은 bipolar packed electrode에서 입상과 용액상에서의 전류흐름이 Ohm's law에 따른다고 가정하면

$$i_m = -K_m \frac{d\phi_m}{dy} \quad (A-1)$$

$$i_s = -K_s \frac{d\phi_s}{dy} \quad (A-2)$$

전극에서 전하 수지(charge balance)는

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

여기에서 i_m 과 i_s 는 각각 입상상과 용액상에서의 전류밀도이며, 전극의 projected crosssectional area의 향으로 표현하였다.

전류 보존의 법칙을 적용하면

$$\frac{di_m}{dy} + \frac{di_s}{dy} = 0 \quad (A-4)$$

또한 입자상과 용액상 사이에서의 전류의 교환은 전기 화학반응에 의해 일어나므로

$$\frac{di_s}{dy} = aj \quad (A-5)$$

여기에서 a 는 입자상의 전극 비표면적이고, j 는 interfacial electrochemical reaction rate current density로서 과전압 분포에 대한 Butler-Volmer 식으로 표현할 수 있다.

$$j = j_o \{ \exp \{ (1-\alpha)nF\phi/RT \} - \exp(-\alpha nF\phi/RT) \} \quad (A-6)$$

여기에서 j 는 교환 전류 밀도이며, ϕ 는 평형 전위에 대해 측정된 전극 전위(또는 과전압)이다. 식 (A-1), (A-2) 및 (A-3)을 연관지으면,

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dy} &\equiv \frac{d}{dy}(\phi_m - \phi_s) \\ &= -\frac{i_m}{K_m} + \frac{i_s}{K_s} \end{aligned} \quad (A-7)$$

전도성이 큰 입자상에서는 $K_m \gg K_s$ 이므로, 식 (A-7)은

$$K_s \frac{d\phi}{dy} = i_s \quad (A-8)$$

그러므로

$$\frac{d\phi}{dy} = -\frac{d\phi_s}{dy} \quad (A-9)$$

식 (A-5), (A-2) 및 (A-9)를 연관지으면

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} = -\frac{d}{dy} \left(\frac{d\phi_s}{dy} \right) = -\frac{d}{dy} \left(-\frac{i_s}{K_s} \right) \quad (A-10)$$

$$\begin{aligned} K_s \frac{d^2\phi}{dy^2} &= \frac{di_s}{dy} \\ &= aj_o \{ \exp \{ (1-\alpha)nF\phi/RT \} \\ &\quad - \exp(-\alpha nF\phi/RT) \} \end{aligned} \quad (A-11)$$

식 (A-11)의 오른쪽 자수항의 값이 적을 경우 Taylor 급수 전개하여 1 차항만을 쓰면

$$K_s \frac{d^2\phi}{dy^2} = aj_o nF\phi/RT \quad (A-12)$$

식 (A-12)를 적분하면

$$\begin{aligned} \phi &= A \exp(\beta y) + B \exp(-\beta y) \\ \text{where } \beta &= (aj_o nF/K_s RT)^{0.5} \\ A, B &: \text{integration constant} \end{aligned} \quad (A-13)$$

bipolar packed bed에서 경계조건을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$i) \phi = 0, \text{ at } y = 0$$

$$ii) -K_s \frac{d\phi_s}{dy} = i, \text{ at } y = l \quad (A-14)$$

경계조건 i)로부터

$$A = -B$$

그러므로

$$\phi = A (\exp(\beta y) - \exp(-\beta y)) \quad (A-15)$$

또한 식 (A-9)에서 $\frac{d\phi_s}{dy} = -\frac{d\phi}{dy}$ 이므로

$$-\frac{d\phi_s}{dy} = \frac{d\phi}{dy} = A\beta (\exp(\beta y) + \exp(-\beta y)) \quad (A-16)$$

식 (A-16)에 경계조건 ii)를 적용하면

$$A = \frac{i}{K_s \beta} \left(\frac{1}{\exp(\beta l) + \exp(-\beta l)} \right)$$

그러므로 bipolar aggregate에 대한 전극 전위(또는 과전압)는

$$\phi = \frac{i}{K_s \beta} \left(\frac{\exp(\beta y) - \exp(-\beta y)}{\exp(\beta l) + \exp(-\beta l)} \right) \quad (1)$$

NOMENCLATURE

- a : specific surface area, m^2/m^3
- A : constant of integration in eq. (A-13), V
- B : constant of integration in eq. (A-13), V
- d : particle diameter, mm
- F : faradaic constant, C/g-equiv.
- i : superficial current density, A/m^2
- i_m : superficial current density in metal phase, A/m^2
- i_s : superficial current density in electrolyte phase, A/m^2
- j : true current density of electrode process, A/m^2
- j_o : exchange current density, A/m^2
- K_m : metal phase effective conductivity, mho/m
- K_s : electrolyte phase effective conductivity, mho/m
- n : equivalent per mole transfer coefficient, -
- R : gas constant, J/mol. K
- T : absolute temperature, K
- w : spatial coordinate measuring distance into the bed with origin at the bed surface, mm
- x : spatial coordinate measuring distance

along axis with origin at the current feeder, mm

y : spatial coordinate measuring distance along a bipolar aggregate with origin at the aggregate center, mm

α : electrochemical transfer coefficient, -

β : defined by eq. (A-13), m^{-1}

η : overpotential, mV

ϕ : electrode potential, mV

ϕ_m : local metal phase potential, mV

ϕ_s : local electrolyte phase potential, mV

REFERENCES

1. Goodridge, F., Holden, D.I., Murray, H.D. and Plimley, R.E.: *Trans. Instn. Chem. Engrs*, **49**, 128 (1971).
2. Goodridge, F., Holden, D.I., Murray, H.D. and Plimley, R.E.: *Ibid*, **49**, 139 (1971).
3. Fleischmann, M. and Oldfield, J.W.: *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 211 (1971).
4. Fleischmann, M. and Oldfield, J.S.: *Ibid*, **29**, 231 (1971).
5. Beenackers, A.A.C.M., Van Swaaij, W.P.M. and Welmers, A.: *Electrochim. Acta*, **22**, 1277 (1977).
6. Sabacky, B.J. and Evans, J.W.: *Metall. Trans.*, **8B**(3), 5 (1977).
7. Sabacky, B.J. and Evans, J.W.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**(7), 1176 (1979).
8. Germain, S. and Goodridge, F.: *Electrochim. Acta*, **21**, 545 (1976).
9. Goodridge, F. and Vance, C.J.: *Ibid*, **24**, 1237 (1979).
10. Hutin, P. and Coeuret, F.: *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 463 (1977).
11. Plimley, R.E. and Wright, A.R.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**(3), 359 (1984).
12. Lee, J.K. and Chun, H.S.: *The Sci. and Technol.*, Korea Univ., **25**, 35 (1984).
13. Lee, J.K.: Ph.D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1984).
14. Chun, H.S. and Kang, W.K.: *Int. Chem. Eng.*, **23**(1), 121 (1983).
15. Newman, J.S. and Tobias, C.W.: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1183 (1962).