

유동층 전극 반응기에 의한 회박용액으로 부터 은(Ag) 회수(II)

- 반응기 이력 및 전류효율 -

변상봉 · 이제근* · 전해수

고려대학교 화학공학과

(1985년 8월 29일 접수, 1985년 9월 25일 채택)

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

-Part 2. Reactor Performance and Current Efficiency-

Sang-Bong Byun, Jea-Keun Lee* and Hai-Soo Chun

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

(Received 29 August 1985; accepted 25 September 1985)

요 약

은(Ag) 입자와 시안화는 수용액으로 구성된 회분식 순환 유동층 음극 반응기에서 은을 전착하면서, 층 다공율 및 전류밀도별로 총괄 반응속도상수를 실험적으로 구하여 반응기 이력 및 전류 효율등을 검토하였다.

총괄 반응속도상수는 은이온 농도 감소에 따라 약간 증가하는 경향이었고, 이 총괄 반응속도상수 대신 물질전달계수를 사용한 이론 모델은 실측치와 상당히 벗어남을 알았다.

전류효율은 전류밀도와 층 다공율 증가에 따라 증가하였으나 층 다공율(0.548-0.651)에 대해서는 최대점이 나타났고 그 이후 감소함을 알았다. 그리고 전류효율은 은이온 농도가 감소함에 따라 약간 감소하였다.

Abstract - Overall electrochemical reaction rate constants and current efficiency were experimentally measured to study the performance of a silver-coated-particle cathodic fluidized-bed electrode which deposited silver ion from aqueous silver cyanide solution as the function of bed voidage and current density.

It was found that overall electrochemical reaction rate constants increase slightly as the concentration of silver ion decrease and that the theoretical model using mass transfer coefficient instead of overall electrochemical reaction rate constant deviate from the experimental values, and that current efficiency increase with current density, but has the maximum value in the range (0.548-0.651) of bed voidage and decrease with the concentration of silver ion.

*현주소 : 부산수산대학 환경공학과

1. 서 론

전보[5]에서는 유동층 전극 반응기내에서의 전하 전달 특성에 대해 발표한 바 있고, 본 연구에서는 유동층 전극 반응기의 이력 및 전류효율에 대한 특성을 살펴보고자 한다.

유동층 전극 반응기 이력에 대한 연구로는 Pickett[1], Walker & Wragg[2] 등이 회분식 순환 반응계에 대한 이론적인 model식을 세워 실험결과와 비교한 바 있으나 이들의 실험결과에서는 전극반응을 물질전달 유효단계로 가정하여 물질전달계수를 산출하였다. 그런데 유동층 전극 반응기내의 실상을 보면 feeder와 유동화입자 사이에는 전하손실이 아주 큰 관계로 feeder에는 한계전류가 공급된다 하더라도 그로부터 다소 떨어진 영역내의 유동화입자는 한계전류에 도달하지 못하고 활성화 상태에 있게 된다[3]. 또한, 유동층 전극 반응기내에서 전류흐름 방향으로의 과전압분포를 측정된 결과에서 보면 층 내부에서 anodic zone이 나타남을 볼 수 있으며, 국부 과전압 빈도 분포를 측정된 실험 결과에서도 입자 또는 입자군이 current feeder와 같은 극성을 띠지 않고, 쌍극성을 띤 입자군이 존재함을 발표한 바 있다[4-5]. 이와 같이 한 반응기내에서 물질전달 유효 상태와 활성화 유효상태가 공존되고, 또한 쌍극성에 의한 전하전달을 고려하게 되면 반응기에 대한 물질 수지식을 해석하는데 어려움이 따르게 된다.

그러므로, 본 연구에서는 유동층 전극 반응기를 이용하여 은도금 및 필름현상 세척수에 함유되어 있는 은(Ag)을 회수하여 자원으로 재 이용할 목적으로 정반응과 역반응의 속도상수를 고려한 총괄 반응속도 상수(overall electrochemical reaction rate constant)를 실측하여 반응기 이력을 검토하였다. 또한 반응기를 PFR(plug flow reactor), C-STR(continuous stirred tank reactor)로 간주하여 회분식 순환 유동층 전극 반응계에 대한 이론식에 실측된 총괄 반응속도상수를 대입하여 구한 농도-시간 계산치와 회분식 순환 유동층 전극 반응기의 농도-시간 실측치를 비교 검토하였다. 또한 유동화 층팽창(층 다공율)별, 전류 밀도별 전류효율을 측정하였다.

2. 반응기 이력에 대한 이론식

회분식 순환 유동층 전극반응계는 Fig. 1과 같으며, 저장조로부터 용액이 유동층 전극 반응기로 주입되고 반응기를 나온 용액은 저장조로 순환되어 완전 혼합된다.

유동층 전극 반응기를 PFR(plug flow reactor), CSTR(continuous stirred tank reactor)로 간주하여 물질 수지식을 세워 이론식을 유도하였다.

2-1. 유동층 전극반응기를 PFR로 간주한 경우

Fig. 1의 유동층 전극 반응기에서 미분소($A \Delta X$)에 대한 반응기내의 물질전달 수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \epsilon A \Delta X \frac{\partial C}{\partial t} &= Q[C(t, X) - C(t, X + \Delta X)] \\ &\quad - \epsilon D \frac{\partial}{\partial X} [C(t, X) - C(t, X + \Delta X)] \\ &\quad - kaA \Delta X C(t, X) \end{aligned} \quad (1)$$

여기에서 A는 공탑 단면적, a. 비 표면적, C. 전해액중 이온의 농도, k. 총괄 반응속도상수(overall electrochemical reaction constant), Q. 유량, ϵ 는 층 다공율이다.

식(1)에서 ΔX 를 무한히 작게 하면

$$\epsilon A \frac{\partial C}{\partial t} = -Q \frac{\partial C}{\partial X} + \epsilon D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - kaAC \quad (2)$$

식(2)에서 반응기 부피에 대한 저장조 부피와 유량이 크면, 저장조에 머무르는 체류시간이 반응기에서의 체류시간에 비해 월등히 크므로 반응기 입

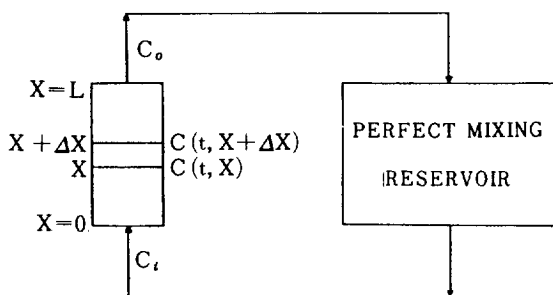


Fig. 1. Batch recirculating reaction system.

구 농도는 시간에 무관하게 되어 반응상태는 정상 상태가 되므로 시간에 대한 반응기내의 농도변화는 무시할 수 있다. 또한 근사해를 구하기 위해 식(2)의 오른쪽 항중 2차 미분항은 1차 미분항에 비해 적기 때문에 무시하였다. 그러므로 식(2)는 다음과 같이 간략화 된다.

$$\frac{dC}{dX} = -\frac{kaAC}{Q} \quad (3)$$

식(3)에 다음과 같은 경계조건을 적용하여 풀면 반응기내에서의 물질 수지식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{경계조건 } C &= C_i \quad \text{at } X=0 \\ C &= C_o \quad \text{at } X=L \\ C_o &= C_i \exp(-kaAL/Q) \end{aligned} \quad (4)$$

또한, 저장조에서는 완전혼합되므로

$$V \frac{dC}{dt} = Q(C_o - C_i) \quad (5)$$

여기서 V 는 저장조 부피, Q 는 전해액의 유량이다. 그러므로 식(4)와 식(5)를 정리하고, $\tau = V/Q$ 를 도입하면

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{1}{\tau} [C_i \exp(-\frac{kaAL}{Q}) - C_i] \quad (6)$$

식(6)에 다음과 같은 경계조건을 적용하여 풀면 회분식 순환 반응계에 대한 물질 수지식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{경계조건 } C_i &= C_i^0 \quad \text{at } t=0 \\ C_i &= C_i(t) \quad \text{at } t=t \\ C_i(t) &= C_i^0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \left[1 - \exp \left(-\frac{kaAL}{Q} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

식(7)로 부터 유동층 전극 반응기를 PFR로 간주했을 때의 회분식 순환 반응계에 대한 반응기 이력을 파악할 수 있다.

2-2. 유동층 전극 반응기를 CSTR로 간주한 경우

반응기를 CSTR로 간주한 경우 반응기내에서는 완전혼합이 이루어져 전 반응기내의 농도는 출구농

도와 동일하므로 (2)식은 다음과 같이 간략히 나타낸다.

$$-Q \frac{dC}{dX} = kaAC_o \quad (8)$$

식(8)에 경계조건을 대입하여 풀면 다음과 같은 반응기내의 물질 수지식을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{경계조건 } C &= C_i \quad \text{at } X=0 \\ C &= C_o \quad \text{at } X=L \\ C_o &= C_i \frac{1}{(1+kaAL/Q)} \end{aligned} \quad (9)$$

식(9)에 저장조내의 물질 수지식 식(5)를 적용하면

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left\{ \frac{1}{(1+kaAL/Q)} - 1 \right\} C_i \quad (10)$$

식(10)에 다음과 같은 경계조건을 대입하여 풀면

$$\begin{aligned} \text{경계조건 } C_i &= C_i^0 \quad \text{at } t=0 \\ C_i &= C_i(t) \quad \text{at } t=t \\ C_i(t) &= C_i^0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \left[1 - \frac{1}{(1+kaAL/Q)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

식(11)로 부터 유동층 전극 반응기를 CSTR로 간주했을 경우의 회분식 순환 반응계에 대한 반응기 이력을 파악할 수 있다.

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험장치

반응기는 투명 아크릴판에 의해 사각형 십자류 구조(30 cm×4.8 cm×1.6 cm)로 제작되어 있으며, 전류흐름 방향과 전해액 흐름방향이 서로 수직이다. 반응기는 다공성 격막(두께 1.4 mm porous rubber, pore size 12.8 μm)에 의해 음극실과 양극실로 분리되어 있으며, 음극실의 크기는 높이 11 cm, 폭 4.8 cm, 두께 0.8 cm이며, 양극실의 크기는 음극실과 동일하다. 격막의 실전류 전달면적은 높이 8 cm, 폭 4.8 cm되게 하여 양극실과 음극실 중앙에 위치시켰으며, 음극 feeder는 8 cm×5.5 cm의 스테인레스판을 음극실의 격막 상대편 벽에 밀착시켰으며, 양극은 8 cm×5.5 cm 크기의 백금 도금된 티타늄망

Table 2. Overall electrochemical reaction rate constants vs. bed voidages at constant current density(234 A/m²).

bed voidage	k × 10 ³ (cm/s)			
	single pass	via Eq. [7]	via Eq. (11)	j _M -factor
0.479	1.035	1.024	1.040	7.258
0.500	1.642	1.310	1.332	7.492
0.548	1.801	1.569	1.620	7.671
0.579	2.180	1.483	1.507	7.921
0.651	1.654	1.445	1.452	7.882

흐름방향이 수직적인 반응기 구조(십자류 구조)에서는 전류-전압곡선에서 한계 전류값에 해당하는 수평부분의 기점이 나타나지 않는다고 보고된 바 있다[9]. 본 연구에서도 십자류 구조를 갖는 유동층 전극 반응기내에서 물질전달계수를 구하기 위해 전류-전압곡선을 측정하였으나 확산 율속 단계에 해당되는 한계 전류 밀도범위를 실험적으로 찾기는 곤란하였다. 따라서, 전보에서 발표[5]한 전해액 흐름방향과 전류 흐름방향이 평행한 반응기 구조에서 측정한 한계 전류 밀도값을 본 실험에 적용하였다.

Table 2는 일정 전류밀도(234 A/m²)에서 총팽창 변화에 따른 k(overall electrochemical reaction constant)를 몇 가지 방법에 의해 계산하여 서로 비교하였다. 이 결과에서 반응기를 1회 통과시켰을 때 구한 k값과 식(7) 및 (11)로 부터 구한 k값은 거의 비슷한 값을 나타내나 j_M-factor로 부터 구한 결과치와는 큰 차이를 보이고 있다. 이와같이 실제 실험으로 부터 구한 k값이 j_M-factor로 부터 구한 k_L값과 큰 차이를 보이는 것은 j_M-factor로 부터 구한 k_L값은 한계 전류기법[10]으로 부터 측정된 물질전달 계수인데 비해 실제 유동층 전극 반응기는 확산 율속상태와 활성화 율속상태가 공존되고, 또한 전하전달이 쌍극성에 의해서도 전달되기 때문에 단순히 물질전달 계수(k_L)를 적용하는 것보다는 정반응과 역반응 속도상수를 고려한 총괄 반응속도상수를 적용하는 것이 타당하다고 본다. Table 2에서 k값이 유동화 총 다공율에 따라 최대점이 0.548-0.651 사이에서 나타남을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 물질전달 계수가 총 다공율, $\epsilon_{opt} = 0.60 \pm$

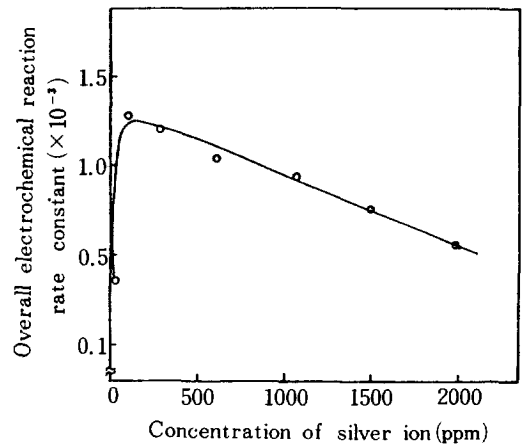


Fig. 3. Effect of overall electrochemical reaction rate constant on concentration of silver ion(C. D.: 234 A/m², bed voidage: 0.548).

0.05에서 최대값을 갖는다고 발표[3, 11-13]된 결과들과 같은 경향성을 보이고 있다.

Fig. 3에서는 전류밀도 234 A/m², 총 다공율 0.548에서 은이온 농도변화에 따른 k값의 변화를 나타내었다. 이 결과에서 k값은 농도가 감소함에 따라 증가하였으며, 최대값이 나타났다. 이와같이 k값이 농도에 따라 증가하는 이유는 Stankovic & Wragg의 결과[14]에서와 같이 전류밀도를 일정하게 유지하여 실험하는데 비해 한계 전류밀도는 농도가 감소함에 따라 감소하여 농도가 높은 실험초기엔 한계 전류밀도에 도달하지 못하였으나 농도가 감소함에 따라 한계 전류밀도에 도달하였기 때문이며, 아주 묽은 용액에서 k값이 감소하는 이유는 업 전류밀도가 한계 전류밀도보다 훨씬 높아 부반응이 일어나기 때문인 것으로 본다.

4 - 2. 반응기 이력

4 - 2 - 1. 총팽창 및 전류 밀도변화에 따른 농도-시간 변화

일정 전류밀도(234 A/m²)에서 시간에 따른 농도변화를 다공율별로 Fig. 4에 나타냈다. 일정전류밀도에서 총 다공율 변화에 따른 Fig. 4의 결과에서 총 다공율이 증가할수록 시간별 농도 감소율이 증가하는 경향을 나타내고, 총 다공율 0.65에서는 감소함을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 Table 2에 나타난 결과에서 일정 전류밀도에서 총 다공율 변

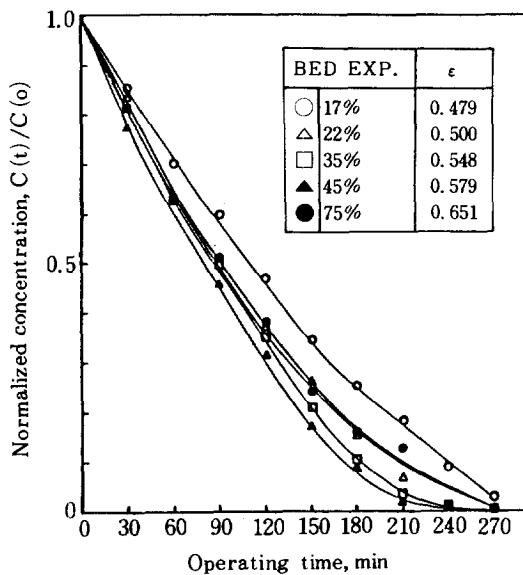


Fig. 4. Normalized concentration vs. operating time (C. D.: 234 A/m²).

화에 따른 k 값이 최대값을 갖는 것과 잘 일치하고 있다.

이와같이 유동층 반응기에서 물질전달 속도의 최대치가 나타나는 이유는 유체유속이 증가하게 되면 물질전달 속도는 증가하나 층 단위 체적당 입자 표면적이 감소하기 때문이라고 생각된다[3]. Fig. 5는 일정 층 다공율(층팽창 45%)에서 전류밀도 변화에 대한 농도-시간 변화를 나타냈는데 일정 층 다공율에서 시간에 따른 농도변화는 전류밀도가 증가할수록 농도감소율이 증가하였다.

4-2-2. 이론적 모델과 실험치의 비교

일정 전류밀도 및 층 다공율로부터 시간에 따른 농도변화를 측정된 실험결과와 유동층 전극 반응기를 두 이상형 반응기 PFR과 CSTR로 간주하여 회분식 순환 반응계 모델식과의 비교를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 반응기에 1회 통과하였을 때 구한 k 값을 모델식 (7)와 (11)에 대입하여 시간에 따라 농도 변화를 도식한 결과, 실험값과 큰 차이를 보이고 있으며, 그 결과를 살펴보면 반응초기에 농도가 높은 영역에선 이론치보다 실험치가 높은 농도값을 나타냈으나, 농도가 낮은 영역에선 이론치보다 낮은 농도값을 나타냈다. 이와같은 현상을 Stankovic & Wragg[14]는 구리전착계에서 한계 전

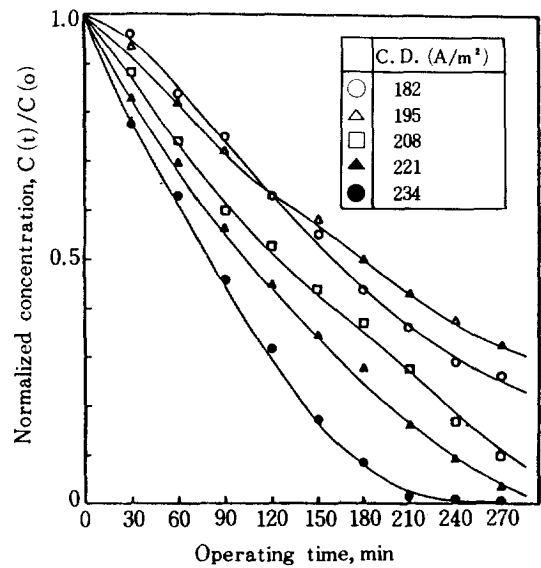


Fig. 5. Normalized concentration vs. operating time (ϵ : 0.579).

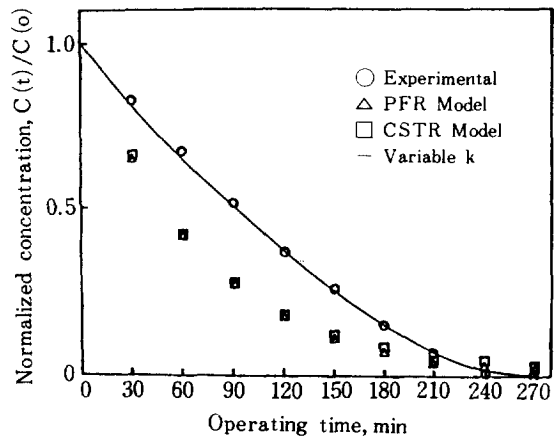


Fig. 6. Comparison of two ideal reactor models and experimental value for normalized concentration vs. operating time.

류밀도는 전해액중의 구리이온 농도가 감소함에 따라 한계 전류밀도가 감소하게 되는데 비해 실제 유동층 전극 반응기에서 조업 전류밀도를 일정하게 유지하기 때문에 농도가 높은 반응초기엔 한계 전류밀도에 도달하지 못한 상태에서 조업되다가 금속이온 농도가 감소함에 따라 한계 전류밀도가 조업 전류밀도보다 낮아지기 때문이라고 발표한 바 있다. 그리고 또 한가지 문제점은 지금까지 많은 연구자

들[1, 2]은 유동층 전극 반응기내에서 금속이온 전착반응시 유동화 입자의 크기가 변하지 않는다고 가정하였으며, 또한 농도변화에 따라 물질전달계수가 항상 일정하다고 하였다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 k 값이 은이온 농도가 변화함에 따라 변함을 볼 수 있었다. 그러므로 일정 층 다공율 및 전류밀도에서 농도 구간별로 구한 k 값을 이론식에 넣어 시간에 따른 농도변화를 도시킨 결과 실험치와 잘 일치하였다.

4-3. 전류효율

일정한 은이온 농도(2,000 ppm)에서 층 다공율 및 전류밀도 변화에 따른 전류효율 측정결과를 Table 3에 나타냈다.

전류효율은 전류밀도 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 층 다공율 변화에 대해서는 층 다공율이 증가함에 따라 최대값이 나타났다. 이와같이 층 다공율이 증가함에 따라 최대값을 갖는 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 k 값이 층 다공율의 증가에 따라 전극의 비표면적이 증가하여 최대 물질전달속도를 나타내며, 층 다공율이 더 커지면 층 단위체당 전극 비표면적이 감소하기 때문에 물질전달속도가 감소하게 된다. Fig. 7에 은(Ag) 이온 농도변화에 따른 각 전류밀도별로 측정된 전류효율을 나타냈다. 전류효율은 은이온 농도가 감소함에 따라 임계 농도까지는 거의 일정한 값을 가지나, 그 이하의 농도에서는 현저하게 감소함을 볼 수 있는데, 은이온 농도가 낮은 범위에서 전류효율이 현저하게 낮아지는 이유는 농도가 묽어짐에 따라 조업전류밀도가 한계전류밀도보다 높아져서 수소발생에 의한 원인 때문이며[14, 15], 또한 낮은 은이

Table 3. Effect of current density and bed voidage on current efficiency at 2000ppm of silver ion.

C.D. (A/m ²) ϵ	182	195	208	221	234
0.479	43	46	63	70	77
0.500	60	70	71	79	81
0.548	51	60	75	86	97
0.579	63	68	85	97	104
0.651	-	9	52	59	79

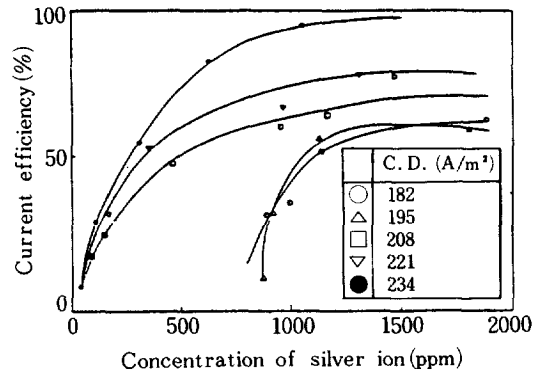


Fig. 7. Current efficiency vs. concentration of silver ion(ϵ : 0.548).

온 농도에서 쌍극성에 의한 용해현상의 영향이 크기때문이라고 본다. 은이온 농도가 10ppm으로 낮아지면 전류효율은 약 10% 정도였으나 전류효율이 10% 일지라도 은 회수에 따른 이득을 전력비만을 고려하여 서로 비교하게 되면 은 회수에 따른 이득이 전력비의 약 15배 정도에 해당하였다. 그러므로 유동층 전극 반응기가 아주 묽은 용액에서도 경제적인 조작이 가능하다고 판단된다.

5. 결 론

전보에 이어 유동층 전극 반응기를 이용하여 묽은 시안화은 수용액으로부터 총팽창(층 다공율) 및 전류밀도별로 총괄반응속도 상수(k) 및 회분식 순환 반응계의 시간에 따른 농도변화를 측정하여 두 이상형 반응기와 반응기 이력을 검토하였으며, 전류효율을 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 은이온 농도 변화에 따라 k 값을 측정할 결과 일정한 조업 전류밀도에서 k 값이 농도에 따라 변하였으며, 은이온 농도가 감소함에 따라 k 값은 증가하는 경향을 보였다.

2. 물질전달 계수가 농도에 따라 일정하다고 가정한 보고[1, 2]에 따라 반응기에 전해액을 1회 통과시켰을 때 구한 k 값을 PFR 및 CSTR 모델식에 대입하여 각각에 대해 농도-시간에 대한 이력을 비교하였을 때, 두 이상형 반응기 사이엔 큰 차이가 없었으나 실험결과치와는 차이가 있었다. 그러나 은이온 농도 변화에 따른 k 값을 각각 산출하여,

그 값을 PFR 및 CSTR 이론식에 대입하였을때 이론치와 실험치가 잘 일치하였다.

3. 전류효율은 전류밀도가 증가할 수록 증가하였으며, 총 다공율에 대해선 총 다공율이 증가함에 따라 최대값을 갖는 범위 ($0.548 < \epsilon < 0.651$) 가 나타났다.

4. 은이온 농도가 감소함에 따라 전류효율은 감소하였으며, 은이온 농도가 10ppm으로 낮아지면 전류효율은 약 10% 정도였다. 그러나 전류 효율이 10% 정도에서도 회수에 따른 이득을 전력비만을 고려하여 비교하게 되면 훨씬 경제성이 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국 학술진흥재단(1984년도)에 의한 연구 결과 제2부입니다. 당 재단에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

A	: cross sectional area of reactor, cm^2
a	: specific area, cm^2/cm^3
C	: concentration, mol/cm^3
\mathcal{D}	: Molecular diffusivity, cm^2/sec
d	: diameter of particle or mean hydraulic, cm
j_m	: j-factor for mass transfer = $\frac{K_L}{u_s} S_c^{1/3}$, -
k_L	: mass transfer coefficient, cm/sec
k	: overall electrochemical reaction rate constant, cm/sec
L	: fluidized bed height, cm
Q	: volumetric flow rate, cm^3/sec
Re	: modified particle Roynolds number = $\frac{d_p u_s}{\nu}$, -
Sc	: schmidt number = ν/\mathcal{D} , -
t	: time, sec
u	: fluid velocity, cm/sec
V	: volume of reactor, cm^3
x	: distance, cm
ϵ	: bed voidage, -
μ	: fluid viscosity, $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$

ν	: kinematic viscosity, cm^2/sec
ρ	: fluid density, g/cm^3
τ	: residence time, sec

Subscript

H	: hydraulic
i	: inlet
L	: limiting current
o	: outlet
P	: particle
s	: superficial

REFERENCES

1. Pickett, D.J.: *Electrochim. Acta*, **18**, 835 (1973).
2. Walker, A.T.S. and Wragg, A.A.: *ibid.* **22**, 1129 (1977).
3. Chun, H.S.: *J. KICChE*, **22** (6), 347 (1984).
4. Plimley, R.E. and Wright, A.R.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**(3), 359 (1984).
5. Lee, J.K. and Chun, H.S.: *J. KICChE*, **23**(6), 417 (1985).
6. Germain, S. and Goodridge, F.: *Electrochim. Acta*, **21**, 545 (1976).
7. Hutin, P. and Coeuret, F.: *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 463 (1977).
8. Lee, J.K.: Ph. D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1984).
9. Walker, A.T.S. and Wragg, A.A.: *Electrochim. Acta*, **25**, 323 (1980).
10. Wragg, A.A.: *Chem. Engr., Jan.* **39** (1977).
11. Carbin, D.D. and Gabe, D.R.: *Electrochim. Acta*, **19**, 645 (1974).
12. Smith, J.W. and King, D.H.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 41 (1975).
13. Davidson, J.F. and Harrison, D.: "Fluidization", Academic Press, London (1971) 441.
14. Stankovic, V.D. and Wragg, A.A.: *J. Appl. Electrochim.*, **14**, 615 (1984).
15. Huh, T., Evans, J.W. and Carey, C.D.: *Metall. Trans.*, **14B**(9), 353 (1983).