

수직관 내의 슬러리흐름에서 현탁입자가 물질전달에 미치는 영향

박찬진* · 송석룡** · 도동섭

고려대학교 공과대학 화학공학과

*인천전문대학 환경관리과

**현대중공업연구소

(1992년 1월 24일 접수, 1992년 7월 25일 채택)

Effect of Suspended Solid Particles on Mass Transfer in Vertical Slurry Flow

Chan Jin Park*, Seok Ryong Song** and Dong Sup Doh

Department of Chem. Eng., College of Eng., Korea University, Seoul, Korea

**Department of Environmental Technology, Incheon Junior College, Incheon, Korea*

***Hyundai Research Institute, Hyundai Heavy Industries, Ulsan, Korea*

(Received 24 January 1992; accepted 25 July 1992)

요 약

슬러리흐름 내에서 비활성고체입자가 물질전달속도에 미치는 영향을 연구하기 위하여 고체입자농도 5-15%의 조건하에 평행평판전극에서 ferri-cyanide의 환원반응시의 한계전류밀도를 측정하였다. 실험결과 실험범위 전반에 걸쳐서 물질전달속도는 고체입자에 의하여 증가하였고 범위 내의 가장 작은 입자 첨가시 가장 높은 슬러리속도에서 최고 1.4배까지 증진시킬 수 있었다. 이를 설명하기 위하여 고체입자주위를 둘러싸고 있는 반응물질의 경막이 전극표면의 반응속도에 영향을 미친다고 가정하여 유도한 이론식에 의하여 실험범위 전반의 경향을 잘 설명할 수 있었다.

Abstract—The influence of suspended inert solid particles on the rate of mass transfer was investigated by measuring limiting current densities for the reduction of ferri-cyanide at a vertical parallel plate electrode in the presence of 5-15% particle concentrations. It was found that the rate of mass transfer calculated from limiting current densities was increased by adding solid particles and was increased by 40% compared to that of solid-free flow. The tendencies of experimental data could be well explained by the theoretical equation derived on the assumption that the clinging film of reactant around the particles had a significant effect on the rate of electrochemical reaction.

1. 서 론

전기화학반응기는 응용범위가 매우 넓으며[1], 그 중에서도 평행평판전극반응기는 다른 반응기에 비하여 강제대류 유도에 의한 우수한 물질전달특성으로 인하여

많은 관심의 대상이 되어 왔다[2]. 이러한 수직관평행 평판전극반응기에 비활성고체입자를 첨가하여 슬러리 흐름을 유도하면 고체입자에 의한 물질전달촉진으로 전극의 높은 전류밀도에 소요되는 전기에너지의 비용을 낮출 수 있으므로 비교적 큰 규모의 전기도금, 금속표

면처리, 유기 및 무기물의 전해합성 그리고 산업폐수 중 공해요소인 중금속의 전착회수 및 전해정련에 응용성이 크게 기대되는 바 이에 관한 활발한 연구가 진행되고 있다[3-5]. 1975년 Postlethwaite 등[5, 6]은 관 내 슬러리흐름에서의 물질전달특성을 연구하여 용존산소 환원반응의 한계전류밀도에 의한 물질전달속도가 입자 크기가 작을수록, 입자의 부피분율이 클수록 그리고 유체속도가 증가할수록 증가함을 보고하였다. 한편 Pini 등[7]은 I^-/I_3^- 산화환원반응을 이용하여 회전원판전극반응에 미치는 고체입자의 영향을 연구발표하였고, Doh 등[8]은 전해질용액 내에 첨가된 고체입자가 물질전달속도에 미치는 영향을 정량적으로 설명하였다. 이외에도 많은 연구자들이 전해질용액 내에 슬러리흐름을 유도하여 물질전달속도를 증진시키기 위한 많은 노력을 기울여 왔으나 수직관 내 평행전극반응기에서는 이론적 해석없이 단순히 실험결과에 의해서만 해석을 수행하여 왔다. 본 연구에서는 ferri/ferro-cyanide redox쌍의 지지전해액인 NaOH 용액내에서의 전기화학반응에 대한 한계전류밀도의 특성변화를 비활성고체입자의 크기, 농도 및 슬러리속도변화에 대하여 연구하고 이에 대한 이론적인 해석을 행하고자 한다.

2. 이 론

한계전류밀도는 음극표면의 임의의 점에서의 한계전류밀도의 과도성분, $i_{L, \theta}$ 과 정상상태성분, $i_{L, \infty}$ 의 합으로 표현된다. 우선 convective diffusion법칙에 의하여 전해질용액의 농도는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} + V \cdot \nabla C_o = D_o \nabla^2 C_o \quad (1)$$

여기에서 C_o 는 전해질용액의 초기농도이고, V 및 D_o 는 각각 유체의 속도벡터와 확산계수이다. 정상상태에서 농도는 시간에 무관하고 V_z 에 비하여 V_r , V_θ 는 무시할 수 있으며 z 및 θ 방향에 대한 농도변화도 매우 작으므로 (1)식은 다음처럼 정리된다.

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

이 때 관 내의 흐름이 fully developed flow이고 전극의 길이가 매우 짧을 경우 전극표면의 유체흐름방향으로는 농도변화가 거의 없으므로 평판전극반응기에 대한 다음의 (3)식을 적용시킬 수 있다[9].

$$V_z = 0.0395 \frac{V^2 r}{\nu Re^{0.25}} \quad (3)$$

여기에서 ν 는 동점도이고 Re 는 Reynolds수이다. 한편 (2)식을 고체입자가 첨가된 전해질용액의 물성치보정에 의하여 수정하면 다음과 같은 식이 된다.

$$V_z(1-\Phi) \frac{dC_o}{dz} = X_D D_o \frac{d^2 C_o}{dr^2} \quad (4)$$

여기에서 Φ 는 부피분율이며 X_D 는 상대물질확산계수이다.

(4)식에 (3)식을 대입하고 $\eta = r(0.0132V^2/3\nu D_o Z Re^{0.25})^{1/3}$ 로 치환한 다음 $X_D = (1-\Phi)^{3/2}$ 로 놓으면 (4)식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + 3 \frac{(1-\Phi)}{X_D} \eta^3 \frac{dC}{d\eta} = 0 \quad (5)$$

(5)식의 해는 다음과 같다.

$$\frac{C_o - C_s}{C_B - C_s} = \frac{1}{0.893} \left(\frac{1-\Phi}{X_D} \right)^{1/3} \int_0^\eta \exp \left\{ - \frac{(1-\Phi)}{X_D} \eta^3 \right\} d\eta \quad (6)$$

전극표면에서의 물질전달속도는 다음과 같다.

$$N_o = -X_D D_o \left. \frac{dC_o}{dr} \right|_{r=0} = -X_D D_o \left. \frac{dC_o}{d\eta} \right|_{\eta=0} \frac{d\eta}{dr} \quad (7)$$

(6)식을 (7)식에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$N_o = \frac{1}{0.893} X_D D_o (C_B - C_s) \left(\frac{1-\Phi}{X_D} \right)^{1/3} \left(\frac{0.0132V^2}{3\nu D_o Z Re^{0.25}} \right)^{1/3} \frac{d\eta}{dr} \quad (8)$$

(8)식을 전극길이 L 에 대하여 적분한 후 정리하면 다음과 같이 average solid suspension Sherwood 수를 유도할 수 있다.

$$\frac{N_o d}{X_D D_o (C_B - C_s)} = 0.276 \left(\frac{Vd}{X_V} \right)^{0.58} \left(\frac{X_V(1-\Phi)\nu}{X_D D_o} \right)^{1/3} \left(\frac{d}{L} \right)^{1/3} \quad (9)$$

한계전류에서는 전극표면의 농도가 0이고 $N_o = i_{L, \infty}/nF$ 의 관계를 가지므로 (9)식은 다음과 같이 표현된다.

$$i_{L, \infty} = 0.276 n F C_B D_o X_D \frac{1}{d} \left(\frac{Vd}{X_V} \right)^{0.58} \left(\frac{X_V(1-\Phi)\nu}{X_D D_o} \right)^{1/3} \left(\frac{d}{L} \right)^{1/3} \quad (10)$$

$$= i_{L, 0} [(1-\Phi) X_V^{-3/4} X_D^2]^{1/3} \quad (11)$$

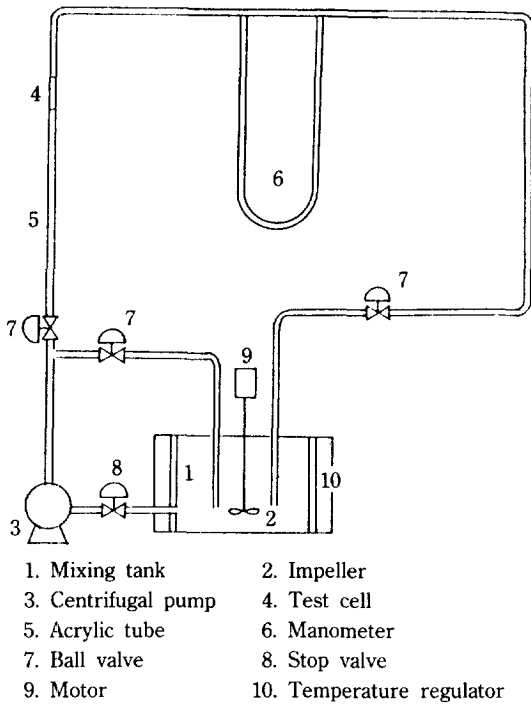


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

한계전류밀도의 과도성분, $i_{L,cr}$ 은 다음과 같다[8].

$$i_{L,cr} = nFN_p WV \Delta C_o^*(o) \left[-\exp \left\{ -K \left(\frac{D_o}{a^2} \right) \left(\frac{W}{V} \right) \right\} \right] \quad (12)$$

(11)식과 (12)식을 정리하면 다음과 같이 전체의 한계밀도를 표시할 수 있다.

$$i_{L,o} = nFN_p WV \Delta C_o^*(o) \left[1 - \exp \left\{ 1 - K \left(\frac{D_o}{a^2} \right) \left(\frac{W}{V} \right) \right\} \right] + i_{L,o}(1 - \Phi)^{4/3} \times \left[\frac{1 + (\rho_r - 1)\Phi}{1 + 2.5\Phi + 10.05\Phi^2 + 0.00273\exp(16.6\Phi)} \right]^{1/4} \quad (13)$$

여기에서 $i_{L,o}$ 는 입자가 첨가되지 않은 용액에서의 한계전류밀도이며 다음과 같이 표시된다.

$$i_{L,o} = 0.276nFC_B D_o \left(\frac{V_d}{v} \right)^{0.58} \left(\frac{v}{D_o} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{Ld^2} \right)^{1/3} \quad (14)$$

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

Table 1. Size distribution of sample sand

| Size range in μm | Arithmetic mean diameter (μm) |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 44- 53 | 47.5 |
| 63- 74 | 66.0 |
| 88-105 | 94.1 |
| 125-149 | 135.5 |

Table 2. Composition of electrolytic solution

| Component | Concentration |
|----------------------------|---------------|
| $K_3 Fe(CN)_6$ | 0.01 M |
| $K_4 Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ | 0.01 M |
| NaOH | 1.00 M |

전극반응기는 Fig. 1에서와 같이 유체의 유입영향을 받지 않도록 펌프에서 충분히 떨어진 지점에 슬러리흐름을 관찰할 수 있게 하기 위하여 내경 1 cm인 아크릴 관으로 제작하였고 전기화학반응이 발생되는 양극, 음극 그리고 기준전극을 니켈박판으로 만들어 부착하였으며 나머지 관은 PVC 관으로 제작하였다. 실험에 사용된 전극의 크기는 양극 0.5×5.0 cm, 음극 0.2×0.2 cm 그리고 기준전극 0.5×1.0 cm이었다. 슬러리는 혼합조에서 완전혼합된 상태로 원심펌프에 의하여 송입되며 혼합조주위에 냉각조를 설치하여 슬러리의 온도를 $20^\circ C$ 로 유지하였다. 유속조절을 용이하게 하기 위하여 펌프에서 24 cm 수직상부에 side stream을 설치하였으며 장치의 상부에 설치한 마노메터의 눈금을 읽어서 슬러리의 유속을 측정하였다.

3-2. 시료

본 연구에 사용된 시료는 호주산규사이며 평균밀도는 2.637 g/cm^3 이다. 입자의 크기는 Table 1과 같이 4가지로 분류 사용하였다.

한편 실험에 사용된 전해질용액의 조성은 Table 2와 같다.

3-3. 실험방법

혼합조에서 펌프에 의하여 송입된 슬러리의 유속을 $240\text{--}440 \text{ cm/s}$ 로 변화시켜가며 비정상상태의 물질전달이 발생하지 않도록 천천히 전압을 가해 주면서 기준전극을 기준으로 측정한 음극 전위의 시간에 따른 변이를 XY 기록계의 X축에 기록하였으며 전극회로상에 51 ohm 의 일정한 저항을 직렬연결하여 전압강하, 즉 전류를 Y축에 기록하였다. 측정된 전압을 저항치와 전극면적으로 나누어서 한계밀도를 산출하였다. 사용된 실험장치를 Fig. 2에 나타내었으며 이 때의 슬러리유속은 $240\text{--}440 \text{ cm/s}$ 의 범위이고 고체입자의 농도는 $5\text{--}15$

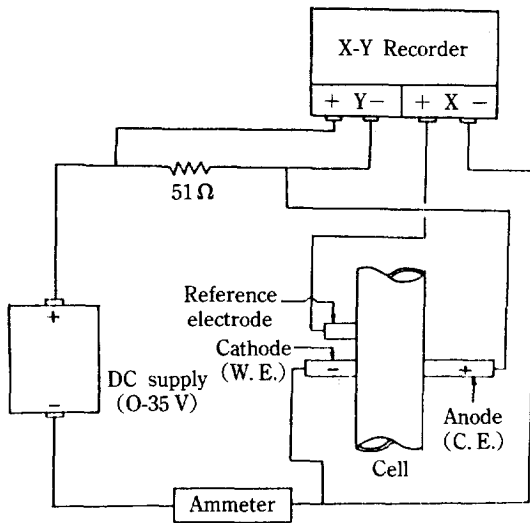


Fig. 2. Electrical setup of experimental apparatus.

vol%로 변화시켰다.

3-4. 전해액의 물성치계산

3-4-1. Ferri-ferro cyanide와 NaOH 혼합용액의 밀도와 점도

전해질용액의 밀도와 점도산출에는 Boeffard의 식 [10]을 이용하였다.

$$\begin{aligned} \rho(\text{g/cm}^3) = & 0.99702 + 0.004423C_{\text{NaOH}} + 0.17118C_{\text{ferri}} \\ & + 0.23119C_{\text{ferro}} - 0.00133C_{\text{NaOH}}^2 \\ & - 0.00787C_{\text{NaOH}}C_{\text{ferri}} - 0.00978C_{\text{NaOH}}C_{\text{ferro}} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mu(\text{c.p.}) = & 0.96714 + 0.0622C_{\text{NaOH}} - 0.2058C_{\text{ferri}} \\ & + 0.090255C_{\text{ferro}} + 0.05404C_{\text{NaOH}}^2 \\ & + 0.53303C_{\text{ferri}}^2 + 0.43505C_{\text{ferro}}^2 \\ & + 0.23546C_{\text{NaOH}}C_{\text{ferri}} + 0.3025C_{\text{NaOH}}C_{\text{ferro}} \\ & + 0.9923C_{\text{ferro}}C_{\text{ferri}} \end{aligned} \quad (16)$$

여기에서 C_{NaOH} , C_{ferro} 및 C_{ferri} 는 각각 sodium hydroxide, ferro cyanide와 ferric cyanide의 농도이다.

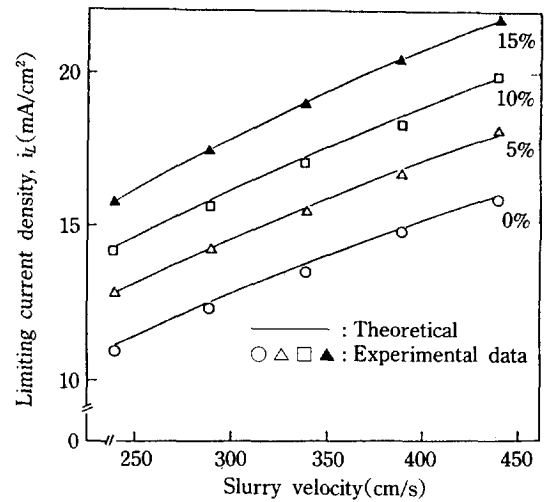
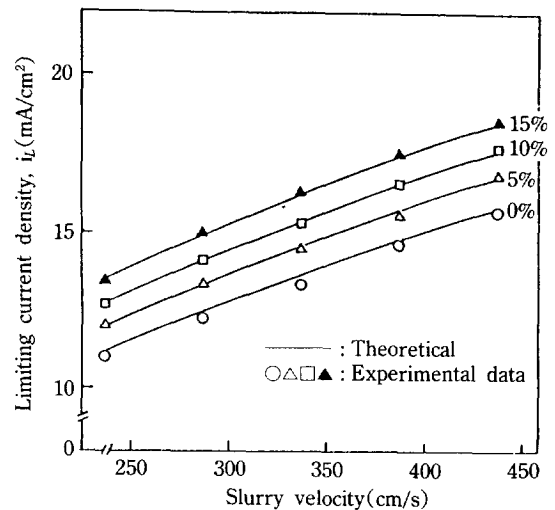
3-4-2. 전해질용액의 확산계수

전해질용액의 확산계수산출에는 Gordon[11]의 식을 이용하였다.

$$D_0\mu/T = (0.234 + 0.001 T) \times 10^{-9} \quad (17)$$

여기에서 D_0 는 확산계수, μ 와 T 는 각각 용액의 점도와 온도이다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 3. Effect of slurry velocity on the limiting current density (47.50 μm sands).Fig. 4. Effect of slurry velocity on the limiting current density (94.06 μm sands).

4-1. 슬러리속도의 영향

슬러리속도의 변화에 따른 한계전류밀도를 고체입자 농도를 매개변수로 나타낸 그림이 Fig. 3, 4이다. 그림에서 알 수 있듯이 한계전류밀도는 슬러리속도의 증가에 따라 전반적으로 증가하며 이러한 경향은 슬러리속도 증가에 따라 전극표면에 형성된 물질전달경계층의 두께가 감소되어 반응물질이 더욱 효과적으로 전극표면에 전달되기 때문이다. 또한 슬러리속도가 증가하면 현탁 입자에게 전달되는 운동량이 커지고 이에 따라 입자운동도 활발해져 물질전달경계층의 파괴효과도 그만큼

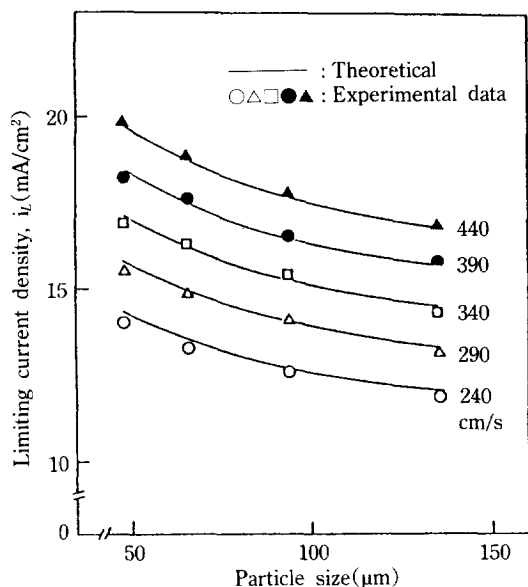


Fig. 5. Effect of particle size on the limiting current density (10 vol%).

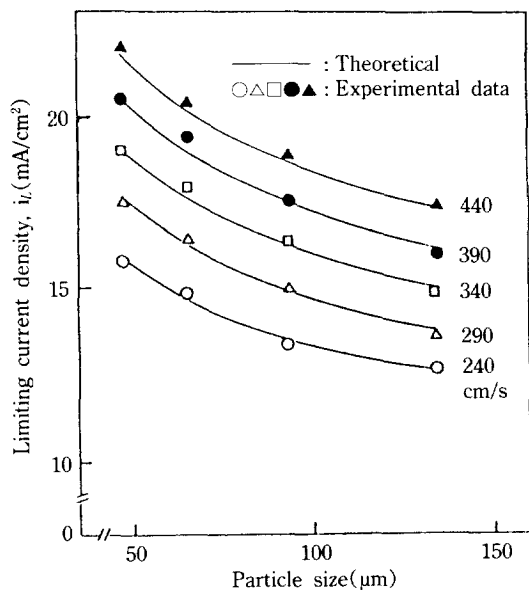


Fig. 6. Effect of particle size on the limiting current density (15 vol%).

커지게 된다. 유속의 증가에 따른 한계전류밀도의 경향은 동일한 입자농도에서 입자크기가 작을수록 크며 이것은 작은 입자의 표면적이 크고 이에 따라 전극표면에 도달되는 반응물질의 양도 증가하여 반응속도를 증가시키기 때문이다. 한편 순수한 전해질용액에 대한

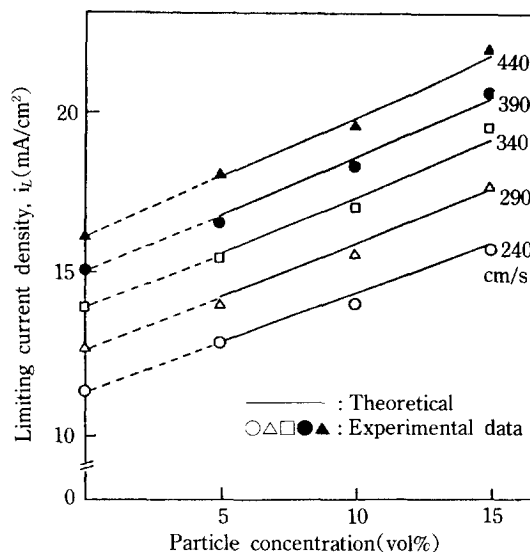


Fig. 7. Effect of volumetric particle concentration on the limiting current density (47.50 μm sands).

한계전류밀도의 (14)식에 의한 이론치와 실험값이 6% 오차이내에서 잘 일치함을 확인하였다.

4-2. 고체입자크기의 영향

Fig. 5, 6은 한계전류밀도가 전해질용액에 첨가된 입자의 크기에 따라 변하는 경향을 나타낸 그림이며 입자크기가 작을수록 한계전류밀도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 입자크기가 작을수록 전극표면상의 물질전달정계층을 효과적으로 파괴시키지만 큰 입자는 경계층내부로 침투되지 못하여 작은 입자만큼 물질전달 촉진에 어렵기 때문이다. 또한 입자가 작을수록 입자표면상의 반응물질 방출 정도를 나타내는 (12)식 중의 D_0/aV 값이 증가하기 때문이다. 본 실험 data를 (12)식의 한계전류밀도 과도성분식에 대입하고 회귀분석하여 다음과 같은 식을 구할 수 있었다.

$$K = 0.2167(D_0/aV)^{-0.4045} \quad (18)$$

이 식은 최대오차 6% 범위로서 잘 일치하였는데 (D_0/aV)는 입자막에 붙어 있는 반응물질의 방출정도를 의미한다.

4-3. 고체입자농도의 영향

고체농도의 변화에 따른 한계전류밀도의 경향을 입자크기를 매개변수로 하여 나타낸 그림이 Fig. 7, 8이다. 그림에서와 같이 입자농도가 증가하면 한계전류밀도는 급격히 증가하며 슬러리속도가 증가할수록 그 증가율이

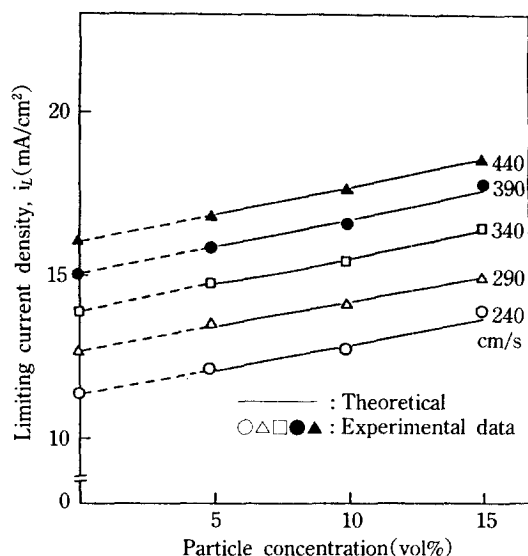


Fig. 8. Effect of volumetric particle concentration on the limiting current density (94.06 μm sands).

커짐을 알 수 있다. 이것은 고체입자의 첨가량이 많아짐에 따라 입자들의 전극표면에 대한 충돌횟수가 증가하여 전해질용액의 물질전달저항요소인 경계층을 효과적으로 파괴시켜 반응물질이 그만큼 더 전극표면상에 공급되어 물질전달속도가 증가되기 때문이다. 이러한 현상은 슬러리속도가 증가할수록 현저해지며 이는 물질전달계층의 감소와 더불어 입자운동도의 증가로 인하여 전극표면으로의 반응물질 공급이 활발해 지기 때문이다. 본 연구에서 직경이 47.5 μm 인 입자를 15 vol% 첨가하고 슬러리속도를 440 cm/s로 하였을 때 입자를 첨가하지 않은 경우보다 최대 1.4배 한계전류밀도를 증진시킬 수 있었다.

5. 결 론

전해질용액 내에 비활성고체입자를 첨가하였을 때의 물질전달속도 증진을 고찰하기 위하여 입자농도를 5-15 vol%, 입자크기를 47.5-135.5 μm , 그리고 슬러리속도를 240-440 cm/s의 범위로 하여 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수직관 평행전극반응기에서 고체입자가 한계전류밀도에 미치는 영향을 정량적으로 설명할 수 있는 식을 다음과 같이 제시할 수 있었다.

$$i_L = nF N_p W V \Delta C_o^*(0) \left[1 - \exp \left\{ -K \left(\frac{D_o}{a^2} \right) \left(\frac{W}{V} \right) \right\} \right] + i_{L,0} (1 - \Phi)^{4/3}$$

$$\times \left[\frac{1 + (\rho_r - 1) \Phi}{1 + 2.5 \Phi + 10.05 \Phi^2 + 0.00273 \exp(16.6 \Phi)} \right]^{1/4}$$

(2) 물질전달속도는 슬러리속도가 증가할수록, 또한 입자농도가 커질수록 증가하였으며 위의 식으로 이같은 경향을 잘 설명할 수 있었다.

(3) 물질전달속도는 입자크기의 감소에 따라 증가하였으며 입자가 없는 경우보다 본 연구의 실험범위 내에서 최고 1.4배까지 증가시킬 수 있었다.

사용기호

- a : radius of particle [cm]
- $C_o^*(0)$: initial concentration at the surface of particle at $t=0$ [mol/l]
- C_B : bulk concentration of liquid [mol/l]
- C_S : concentration at electrode surface [mol/l]
- d : tube diameter [cm]
- D_o : diffusion coefficient of species, O [cm^2/s]
- F : Faraday constant, 96500 [coulomb/equiv.]
- i_L : limiting current density [mA/cm^2]
- L : length of cathode [cm]
- n : number of electrons transferred in the reaction
- N_o : number of moles of species electrolyzed [mol]
- N_p : number of particles per unit area of electrode within Δ from the electrode surface [-]
- Sh : Sherwood number
- V : superficial velocity of slurry [cm/s]
- W : width of particle [cm]
- X_v : relative kinematic viscosity [-]
- X_D : relative mass diffusivity [-]

그리스 문자

- Δ : thickness of liquid film surrounding particle [μm]
- ν : kinematic viscosity [cm^2/s]
- Φ : volume fraction of solid [-]
- ρ_r : $\rho_{\text{solid}}/\rho_{\text{solution}}$ [-]
- μ : viscosity [$\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$]

참고문헌

1. Kuhn, A. T. and Lawson, D.: *New Scientist*, **42**, 704 (1969).
2. Kuhn, A. T.: "Industrial Electrochemical Processes", Elsevier, 1971.

3. Postlethwaite, J. et al.: *Corrosion*, **30**, 285(1974).
4. Smith, J. W. and King, D. H.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 41(1975).
5. Postlethwaite, J. and Holdner, D. N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 31(1975).
6. Postlethwaite, J. and Holdner, D. N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 255(1976).
7. Pini, G. C. and Deanna, P. L.: *Electrochem. Acta*, **22**, 1423(1977).
8. Doh, D. S. and Kwon, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **23**, 19(1985).
9. Pickett, D. J.: "Electrochemical Reactor Design", Elsevier, 1979.
10. Boeffard, A. J. L. P. M.: M. S. Thesis, Univ. of California, Berkeley, 1966.
11. Gordon, S. L., Newmann, J. S. and Tobias, C. W.: *Ber Bunsenges Physik Chem.*, **4**, 414(1966).