

〈報文〉 HWAHAK KONGHAK Vol. 17, No. 2, April 1979, pp.117-124
 (Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

정체류에서 피막전극에 대한 산소의 전달현상

이 창 우·장 호 남

한국과학원 화학공학과

(접수 1979. 3. 7)

The Oxygen Transport to the Membrane Covered-Electrode in Stagnation Flow

Chang Woo Lee and Ho Nam Chang

Department of Chemical Engineering

Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received March 7, 1979)

요 약

막을 씌운 전극을 사용하여 산소농도를 측정함에 있어서 외부에 stagnation flow를 형성시켰을 때 전류반응을 고찰하였다. stagnation flow에서 산소의 전달현상을 해석하기 위해 몇가지 가정하에 수학적 모델을 세우고 이 결과를 실험치와 비교하였다. 폴리에틸렌 막과 백금전극을 사용한 수용액에의 실험에서는 계산된 유체역학적 boundary layer의 두께가 전극의 반경보다 작거나 거의 같을 때는 유속의 변화에 대한 실험결과는 이론치와 잘 일치한다. 그러나 이보다 커지게 되면 이론치와 실험결과는 많은 차이가 있었으며 이는 일차원적 모델에서 무시되었던 반경방향의 확산이 점차적으로 중요해지기 때문으로 추측된다. 막의 두께가 두꺼워 짐에 따라 수용액에서 유체역학적 상황의 변화에 따른 전류응답이 점차적으로 덜 민감해 지는 것을 알 수 있었다.

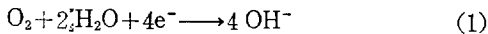
Abstract

The current response of a membrane covered-electrode with respect to the fluid motion in stagnation flow was investigated in this study. The mathematical model was set up to analyze oxygen transport in this flow regime. The current predicted by the model was compared with the results of the experiments performed using polyethylene film and platinum cathode. One dimensional model was in good agreement with the experimental results when the thickness of hydrodynamic boundary layer was smaller than or comparable to the radius of the electrode,

but it did not agree well when the thickness exceeded the radius of the electrode. This may be due to the reason that the radial diffusion term neglected in one dimensional model becomes important as well as the axial diffusion term. It appeared that the current response became less sensitive to the hydrodynamics of the outside of membrane as the thickness of membrane increased.

1. 서론

Polarography를 이용한 막을 씌운 전극은 기체나 발효조, 폐수, 혈액, 신체조직 등 액체내의 산소농도를 측정하는데 여러가지 형태로 개발되어 널리 사용되어 왔다. 오늘날 흔히 쓰이는 막을 씌운 전극은 Clark¹⁾에 의하여 처음 고안되었는데 이런 형태의 전극을 Clark type electrode라 부른다. Polarographic electrode에 흐르는 전류는 음극과 양극사이에 일정한 전압이 걸렸을 때 산소가 음극표면에 전달되는 양에 비례하며 음극표면에서 산소는 다음과 같은 반응을 일으켜 환원되는 것이 알려졌다.^{2),3),4)}



윗식은 산소 한분자가 환원되는데 4개의 전자가 필요함을 보여준다.

Clark type electrode에서 막의 두께, 음극의 표면적, 온도 등의 변화가 전극 전류에 미치는 영향은 Berkenbosh^{5),6)} 등에 의하여 검토되었으

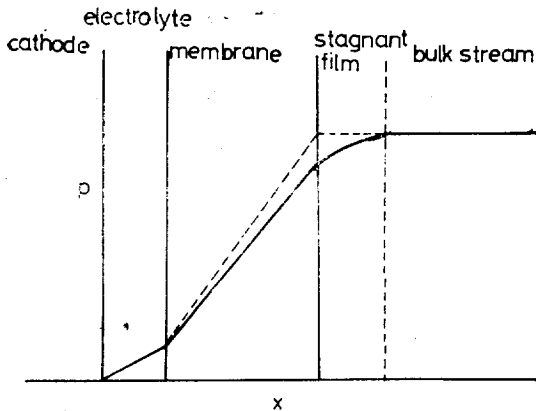
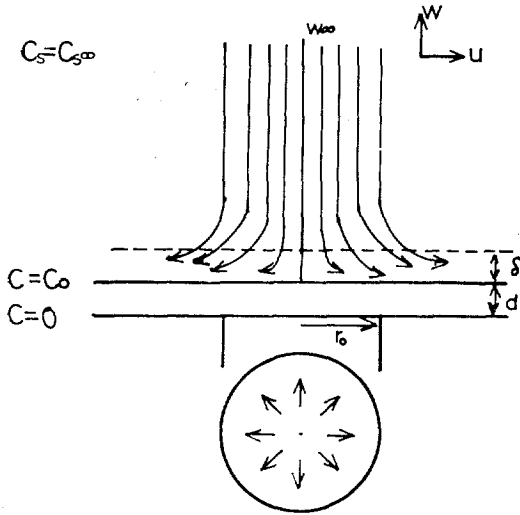


Fig. 1. Sketch of the Regions Important for the Description of Mass Transfer to Cathode.

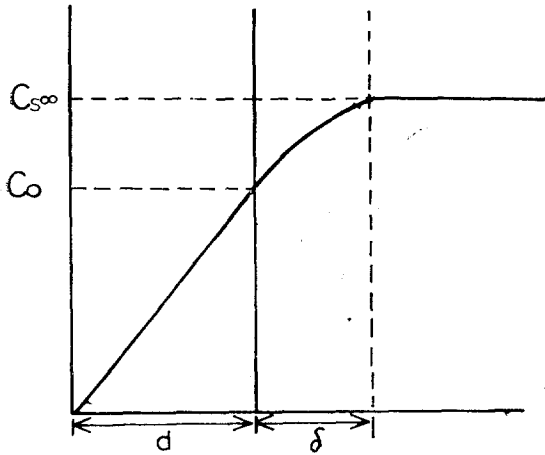
며 이어서 비정상상태에서의 dynamic response도 연구되었다.⁷⁾ 음극면적이 큰 Clark electrode에서 산소는 유체의 stagnant film, 막, 전해질층을 통하여 전달된다(Fig. 1). 그런데 막을 음극면에 아주 밀착시켜 전해질층을 얇게 하고 산소농도를 측정하고자 하는 유체를 교반해 준다면 산소 전달은 막에 의해서 좌우된다. 이런 경우에서의 전류의 dynamic response는 Benedek⁸⁾, Kok⁹⁾ 등에 의하여 연구되었다. 그러나 막의 두께가 얇아지면 stagnant film의 영향이 커지게 되므로 이것을 고려한 dynamic response의 해석은 Linek 등¹⁰⁾에 의해 시도되었다. Stagnant film에서의 산소 전달저항은 유체의 교반속도와 교반조 속의 전극위치에 따라 영향을 받는다. 지금까지 전극의 membrane 외부에 잘 규정된 유체흐름이 주어졌을 때 전극 전류의 반응에 대한 해석은 시도되지 않았다. 본 연구에서는 잘 규정된 유체흐름이 막 외부에 주어졌을 때 산소 전달에 관계되는 전극전류의 반응을 이론적, 실험적으로 고찰해 보는 것을 목적으로 하였다. 잘 규정된 유체흐름으로는 3차원적 axisymmetric stagnation flow를 선택하였는데 이에 대한 유체역학적인 해는 이미 잘 알려져 있다.^{11),12)} 또 단순한 교반으로 교반속도에 따른 전류변화를 관찰하고 이 결과를 잘 규정된 유체흐름에서의 결과와 비교하였다.

2. 이론적 고찰

Stagnation flow는 유체의 흐름속에 있는 무딘물체의 앞부분에서 일어난다. axisymmetric stagnation flow인 경우 유선은 Fig. 2a에 나타나 있다. Fig. 2a에서 실선들은 유체입자의



(a)



(b)

Fig. 2. Stagnation Flow Pattern(a) and Concentration Profile in Steady State(b)

이동경로를 나타낸 것이다. 유체의 흐름이 막의 표면이 접근함에 따라 수직방향의 속도는 영으로 감소되고 stagnation point를 중심으로 구부러져 수평방향으로 변한다. 이때 산소는 boundary layer, 막, 전해질층을 통하여 음극면에 전달되는데 막이 음극면에 밀착되었다고 가정하면 산소농도의 profile은 Fig. 2b와 같이 나타낼 수

있다.

유체흐름의 물질전달에 관한 식은

$$u \frac{\partial u}{\partial r} + \omega \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

$$u \frac{\partial C_s}{\partial r} + \omega \frac{\partial C_s}{\partial z} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

여기서 u, ω 는 각각 수평, 수직 방향의 유체속도이고 C_s 는 산소농도이다.

막 내부에서는 $u = \omega = 0$ 이므로

$$\frac{\partial^2 C_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} = 0 \quad (4)$$

여기서 C_m 은 막내의 산소의 농도이며 막의 특성에 따라 C_s 와 현저하게 달라질 수 있다.

식 (2)는 continuity equation이고 식 (3)은 Navier-Stokes equation에서 나온 식이다. 이들 식 (2)와 (3)에 대한 유체 역학적인 해는 이미 잘 알려져 있으므로 식 (4)에서 이들을 직접 이용하여 풀기로서 하였다.¹³⁾

식 (4)의 경계조건은

$$z=d, \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad C_s = C_0(r) \quad (6a)$$

$$z \rightarrow \infty, \quad r \geq 0 \quad C_s = C_{s\infty} \quad (6b)$$

$$r=0, \quad \text{for all } z \quad \frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad (6c)$$

$$r \rightarrow \infty, \quad \text{for all } z \quad C_s = C_{s\infty} \quad (6d)$$

식 (5)의 경계조건은

$$z=d, \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad C_m = C_0(r) \quad (7a)$$

$$z=0, \quad r \leq r_0 \quad C_m = 0 \quad (7b)$$

$$z=0, \quad r \geq r_0 \quad \frac{\partial C_m}{\partial z} = 0 \quad (7c)$$

$$r \rightarrow \infty \quad 0 < z < d \quad C_m = C_{s\infty} \quad (7d)$$

윗식의 $C_0(r)$ 은 membrane 표면에서의 농도를 r 의 함수로 나타내었다. 식 (4)와 (5)를 아래에 규정하는 무차원 변수로 무차원화 하면

$$r^* = \frac{r}{r_0} \quad (8a) \quad C_s^* = \frac{C_s}{C_{s\infty}} \quad (8b)$$

$$C_m^* = \frac{C_m}{C_{s\infty}} \quad (8c) \quad z^* = \frac{z}{d} \quad (8d)$$

$$z'^* = \frac{z-d}{d} \quad (8c) \quad u^* = \frac{u}{\omega_-} \quad (8f)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_-} \quad (8g)$$

$$u^* \frac{\partial C_s^*}{\partial r^*} + \omega^* \frac{\partial C_s^*}{\partial z^*} = \frac{D_s}{\omega_- r_0} \left(\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial C_s^*}{\partial r^*} \right) + \left(\frac{r_0}{d} \right)^2 \frac{\partial^2 C_s^*}{\partial z'^*{}^2} \right) \quad (9)$$

$$\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial C_m^*}{\partial r^*} \right) + \left(\frac{r_0}{d} \right)^2 \frac{\partial^2 C_m^*}{\partial z'^*{}^2} = 0 \quad (10)$$

무차원 변수 z'^* 는 flow 부분에서 막의 표면이 $z'^*=0$ 이 되도록 선택된 것이다. (9)식 (10)식에서 반경방향의 농도구배가 축 방향의 농도구배에 비해 작다고 가정할 수 있다. 이는 Table 1에서 보는 바와 같이, ω_- 가 대략 0.2 cm/sec 이상일때는 유체역학적 boundary layer thickness¹³⁾가 농도변화가 일어날 수 있는 electrode 반경에 비해 작다고 볼 수 있기 때문이다. 따라서 (9)식과 (10)식은 아래와 같이 정리되어 상미분방정식계로 표시된다

$$\frac{d^2 C_s^*}{dz'^*{}^2} - \frac{\omega_- d^2}{D_s r_0} \omega^* \frac{dC_s^*}{dz'^*} = 0 \quad (11)$$

$$z'^*=0, C_s^*=C_0^* \quad (12)$$

$$z'^*=\infty, C_s^*=1 \quad (13)$$

$$\frac{d^2 C_m^*}{dz'^*{}^2} = 0 \quad (14)$$

$$z^*=1, C^*=C_0^* \quad (15)$$

$$z^*=0, C^*=0 \quad (16)$$

Table 1. Boundary Thickness and Flow Parameter for Various Flow Velocity¹³⁾

ω_- (cm/sec)	δ (mm)	a (sec ⁻¹)
0.05	11.19	0.031
0.1	5.59	0.13
0.5	1.12	3.13
1.0	0.56	12.52
5.0	0.11	313.0
10.0	0.056	626.0

참고로 (11)식에서 mass transfer boundary layer thickness δ_m 를 계산해 보면¹⁴⁾

$$\delta_m \approx (D_s/\omega_-) \quad (17)$$

유속 ω_- 이 0.2 cm/sec 일 때는 10⁻⁴cm 정도로

유체역학적 boundary layer 두께의 대개 $\frac{1}{1000}$ 정도임을 알 수 있다. 즉 δ_m 이 δ 보다 작으므로 유체역학적 boundary layer 가정이 타당하다. 산소가 음극면에 전달되는 속도와 전극전류와의 관계는 다음식으로 나타내어 진다.¹⁴⁾

$$i = N \cdot F \cdot A \cdot D_m \left(\frac{\partial C_m}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (18a)$$

$$= N \cdot F \cdot A \cdot P_m \left(\frac{\partial P_m}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (18b)$$

$$(C_m = K_m P_m, P_m = D_m \cdot K_m)$$

윗식에서 $N=4$ 이고 F 는 Faraday 상수이다. 정상상태에서 산소농도 profile 은 Fig. 2b와 같으므로 (18b)식은

$$i = N \cdot F \cdot A \cdot P_m (P_0/d) \quad (19)$$

이므로 C_0^* 를 알면 $C_0^* = C_0/C_{s,\infty} = P_0/P_{s,\infty}$ 의 관계식으로부터 (19)식에서 전류를 이론적으로 구할 수 있다.

(11)식과 (14)식을 풀면

$$C_s^* = \frac{(1-C_0^*) \int_0^{z'^*} \exp\left(\frac{\omega_- d}{D_s} \int_0^{z'^*} \omega^* dz^*\right) dz'^*}{\int_0^\infty \exp\left(\frac{\omega_- d}{D_s} \int_0^{z'^*} \omega^* dz^*\right) dz'^*} + C_0^* \quad (20)$$

$$C_m^* = C_0^* z^* \quad (21)$$

C_0^* 를 구하기 위해 막과 boundary layer 의 경계면에서 mass flux 가 같다는 조건을 도입하면

$$-D_s \frac{\partial C_s^*}{\partial z'^*} \Big|_{z'^*=0} = -D_m \frac{\partial C_m^*}{\partial z^*} \Big|_{z^*=1} \quad (22)$$

식 (20), (21), (22)로 부터

$$C_0^* = \frac{D_s}{D_s + D_m \int_0^\infty \exp\left(\frac{\omega_- d}{D_s} \int_0^{z'^*} \omega^* dz^*\right) dz'^*} \quad (23)$$

식 (23)에서 보면 일정온도에서 D_s, D_m 은 상수이므로 C_0^* 는 ω_- 와 d 의 함수가 됨을 알 수 있다.

(23)식을 다음의 limiting case 에 대해 검토해보면

1. ω_- 가 0 으로 접근할 때 C_0^* 는 0 이 된다. 유속이 아주 느리면 boundary layer 가 무한히 커져서 이에 의한 산소전달 저항이 무한히 커지므로 membrane 표면까지 도달하는 산소가 없음을 의미한다. 그러나 이런 현상은 실제 경우 일어나지 않으므로 유속이 느려지면 위의 일차원

적인 diffusion model 은 잘 맞지 않을 것임을 예측할 수 있다.

2. 유속이 무한히 커질때 ($\omega_s \rightarrow -\infty$) (23)식에서 $C_0^*=1$ 이 된다. 유속이 무한히 빠를때는 boundary layer 가 아주 얇아지므로 membrane 표면의 농도는 free stream 의 농도와 같게 될을 의미한다. 이때 산소전달현상은 오직 membrane 에 의해서만 좌우된다.

3. membrane 의 두께가 작아지면 ($d \rightarrow 0$), (23)식에서 $C_0^*=0$ 이 된다. 만일 membrane 두께가 0 이 되면 결국 membrane 표면이 음극면과 일치하게 되는데 음극표면에서 산소농도는 항상 0 으로 유지되므로 이 결과는 타당하다고 볼 수 있다.

3. 실험

3-1. Membrane Covered Electrode 의 제작

본 실험에서 제작한 전극은 Fig. 3에 나타나 있다. 이 Clark type electrode 는 음극으로 백금원판(직경 5 mm)과 Ag/AgCl 양극으로 구성되었다. 이 두 극은 유리관(외경 15 mm, 길이 20 cm)속에서 0.1 N KCl 용액으로 채워졌다. membrane 으로는 polyethylene film(Lucky Co., Korea)를 사용하였는데 Permeability 와 Diffusivity 는 Aiba¹⁵⁾ 등에 의해 개발된 방법으로 측정하였다. Ag/AgCl 양극은 직경 1 mm 길이 2)

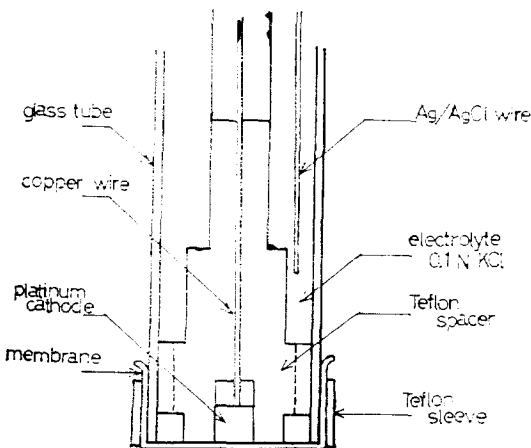


Fig. 3. Clark Type Electrode with Large Diameter Cathode.

cm 정도의 은선을 0.1 N HCl 용액속에서 다른 은선에 대해 +1.5 volt 를 걸어 약 30 초간 유지하여 은선 위에 AgCl 를 침착시켜 만들었다.

3-2. Stagnation Flow Chamber

Fig. 4는 stagnation flow 가 일어나게 하는 장치이다. 유체는 밑에 연결된 관(외경 15 mm, 길이 40 cm)을 통하여 흐른다. 이 관위에 전극을 수직으로 꽂아 membrane 표면이 윗관의 면과 일치하게 하고 전극의 중심이 밑에 연결된 관의 중심에 정확히 일치하도록 한다. 유체로 사용된 물은 관을 타고 흘러 전극 표면에 부딪쳐 stagnation flow 를 일으키고 윗관과 아랫관 사이를 방사상으로 흘러 출구를 빠져나간다.

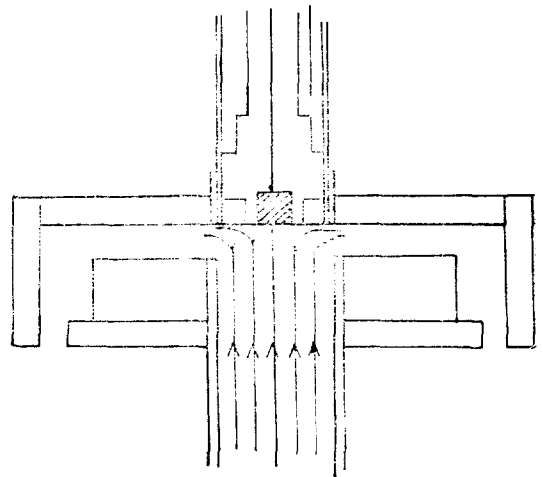


Fig. 4. Schematic Diagram of a Flow Chamber.

3-3. Stagnation Flow 에 대한 실험장치

Fig. 5에 보여준 바와 같이 유체로 사용된 물은 공기로 포화시킨다. 이때 물의 Oxygen tension 은 $P_s=0.21$ atm 이다. 공기로 포화시킨 물은 peristaltic pump(Cole Parmer Master flux, U.S.A.)에 의해 완충장치로 보낸다. peristaltic pump 로부터 나온 물은 맥동류이기 때문에 완충장치(plastic 병)에서 정상류로 바꾸어 보낸다. 유속은 0.05~10 cm/sec 사이에서 변화시키고 온도는 23°C 로 유지하였다.

각 유속에 대해서 정상상태에서 전류를 측정

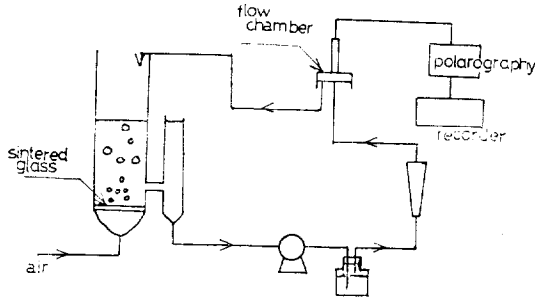


Fig. 5. Schematic Diagram of the Experimental Apparatus.

하였다. 이때 음극은 potentiometer (Biddle, ser. 77944, U.S.A.)에 의하여 -0.8 Volt 로 유지하였다.

3-4. 교반장치

2리비커에 1.4l의 물을 공기로 포화시키고 magnetic stirrer 로 교반하였다. magnetic bar 의 길이는 5 cm 이고 stroboscope (Pioneer Electric and Research Co., U.S.A.)로 회전수를 측정하였다. magnetic bar 로 부터 10cm 의 거리에 전극을 수직으로 꽂고 회전수의 변화에 따른 전류를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. Membrane Covered Electrode 에 대한 Stagnation Flow 의 영향

membrane 의 두께와 유속(ω)의 변화에 따른 전류의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 실선은 (19)식과 (23)식으로부터 구한 계산치이고 원점과 네모점은 실험치를 나타낸다. (23)식의 적분항은 전자계산기 (NOVA)로 수치적분 하였다. Fig. 6에서 실선은 유속이 0으로 가까이 갈수록 0으로 접근하고 유속 1 cm/sec 이상에서는 거의 수평으로 유속의 변화에 따른 전류의 변화가 거의 없음을 보여준다. 따라서 1 cm/sec 이상의 유속에서는 boundary layer 에 의한 산소 전달저항은 무시할만하며 산소전달은 membrane 에 의해서만 좌우됨을 알 수 있다.

유속이 느릴 때는(약 0.2 cm/sec 이하) 실험

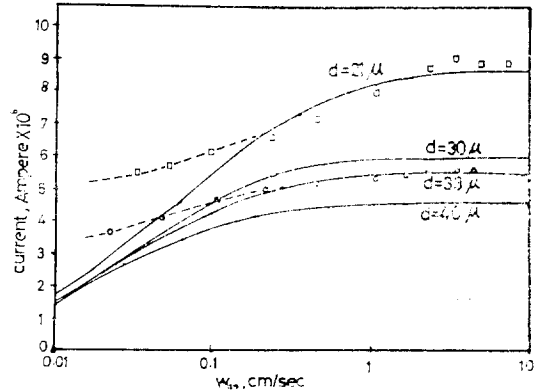


Fig. 6. The Effect of Velocity on Cathode Current with Air Saturated Water at 23°C.

(parameter: polyethylene membrane thickness)

치와 계산치가 잘 맞지 않는데 이것은 앞서 예측한 바와 같다. 이것은 유속이 느릴때 산소전달현상은 일차원적인 diffusion model 로 다룰 수 없으며 radial 방향의 diffusion 도 고려해야 한다. 전술한 바와 같이 이는 electrode size 에 비해 유체역학적 boundary layer 의 두께가 커지기 때문이다.

Fig. 6에서 membrane 의 두께가 작아질수록 유속 변화에 민감해짐을 보여준다. membrane

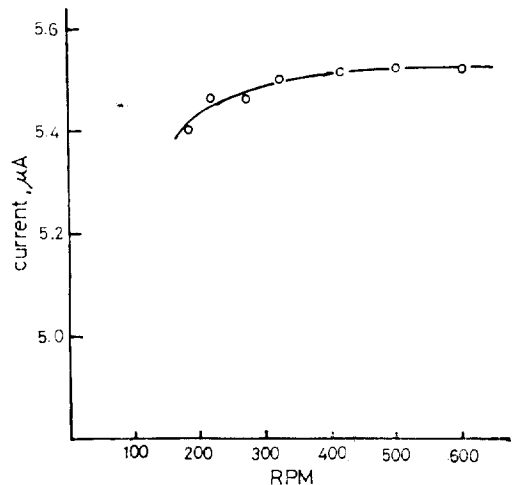


Fig. 7. The Electrode Current vs. Stirring Speed. (air saturated water in 1.4 l liquid volume at 13.4°C, 33 μ P.E. film)

의 두께가 얇아지면 boundary layer의 비중이 상대적으로 커지기 때문이다. 그러나 membrane의 두께가 커지면 유속에 덜 민감해지는 대신 전류가 정상상태에 도달하는 시간이 길어진다.

4-2. 교반속도의 영향

13.4°C에서 33 μ P.E. membrane을 씻을때 교반속도와 전류와의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 magnetic bar의 회전 속도가 500 RPM 이상에서는 전극 전류가 교반속도의 변화에서 받는 영향은 거의 무시할 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

전극의 membrane 외부에 stagnation flow가 주어질때 유속(ω_m)이 1 cm/sec 이상에서는 전극 전류가 유속변화에 영향이 적으며 이때는 유체역학적인 boundary layer가 산소전달에 미치는 영향을 무시할 수 있다. 유속이 느릴때는 유속의 변화에 민감한 반응을 보이며 유속이 느려지면 이론치와 실험치는 잘 맞지 않는다. 이것은 느린 유속에서는 물질전달 현상을 설명하는때는 유체역학적인 boundary layer를 고려한 일차원적인 diffusion model이 적절치 않다. 이때는 반경 방향의 diffusion을 고려한 2차원적인 diffusion model이 개발되어야 한다.

액체에서 전극을 사용할때 전극 주위의 stagnant film은 교반에 의해 제거될 수 있다.

Nomenclature

- a Cathode surface area (cm²)
- C_m Oxygen concentration in membrane
- C_s Oxygen concentration in solution
- d Membrane thickness (cm)
- D_m Oxygen diffusivity in membrane(cm²/sec)
- D_s Oxygen diffusivity in solution (cm²/sec)
- F Faraday constant (96500 coulomb)
- i Current (ampere)
- K_m Oxygen solubility constant in membrane

- (CC at STP/CC of polymer. cmHg)
- N Number of electrons ($N=4$)
- P_m Oxygen tension in membrane (cmHg)
- P_m Oxygen permeability in membrane (CC at STP/cm²·sec·cmHg)
- r radial distance (cm)
- r_0 Cathode radius (0.25 cm)
- u radial flow velocity (cm/sec)
- ω Axial flow velocity (cm/sec)
- z Axial distance from cathod surface (cm)

Reference

1. Irving Fatt, "Polarographic Oxygen Sensor," CRC press, Ohio, 1976.
2. Lakshiminarayanaiah, "Membrane Electrode," Academic press, New York, 1976, p. 328.
3. Kolthoff and Lingane, "Polarography," 2nd ed, International publisher, New York, 1956.
4. Z. Galus, "Fundamentals of Electrochemical Analysis," John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 26.
5. A. Berkenbosh et al., *Acta. Physiol. Pharmacol. Neurol.*, **12** (1963) 131.
6. A. Berkenbosh et al., *Acta. Physiol. Pharmacol. Neurol.*, **12** (1963) 300.
7. A. Berkenborsh, *Acta. Physiol. Pharmacol. Neurol.*, **14** (1967) 300.
8. A. Benedek, *Water Research*, **4**(1970) 627.
9. R. Kok, *Biotech. and Bioeng.*, **XVII** (1975) 527.
10. V. Linek et al., *Biotech. and Bioeng.*, **XVIII** (1976) 1537.
11. H. Schlichting, "Boundary Layer Theory," McGraw-Hill, New York, 1968, p. 87.
12. F.M. White, "Viscous Fluid Flow," McGraw-Hill, New York, 1974, p. 172.
13. C. W. Lee, M.S. Thesis, KAIS, Korea, 1979.
14. V.G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
15. S. Aiba et al., *I&EC Fund'l*, **7**(1968) 497.

