

격막을 통한 물질전달시 발생하는 자연대류 (1부 : 아세톤-톨루엔-물 계에서 계면대류에 대한 실험)

김래현* · 최창균 · 최 웅

*경기공업개방대학 화학공학과
서울대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 8월 25일 접수, 1986년 10월 6일 채택)

Natural Convection Induced by Mass Transfer through Membrane (Part 1: Experiment for Interfacial Convection in Acetone-Toluene-Water Systems)

L. H. Kim*, C. K. Choi and U. Choi

**Department of Chemical Engineering, Kyonggi Open University, Seoul 172, Korea*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received 25 August 1986; accepted 6 October 1986)

요 약

아세톤-톨루엔-물 계에서 물질전달에 의해 발생하는 계면대류 현상을 고찰하였다. 아세톤의 전달방향에 따라 상이하게 작용하는 Rayleigh 효과를 격막을 사용하여 고립시켜 그 영향을 조사하였다. 유체층의 대류 양상은 shadowgraph에 의해 가시화 되었으며 계면에서 발생하는 에디의 발생간격은 광감지 장치에 의해 측정하였다. 계면 장력 효과는 격막에 의해 억제됨을 관찰할 수 있었다. 밀도에 의한 계면대류 발생 양상은 주기적으로 에디가 생성되는 thermals 형 대류 양상을 보였다. 에디의 발생주기는 농도 추진력이 증가할수록 짧아졌으며, 크기는 농도 추진력이 증가하고, Schmidt 수가 커질수록 작아졌다. 물질전달 속도는 대류발생시 단순 확산 이동보다 2-4 배 증가하였다.

Abstract—The phenomenon of interfacial convection induced by mass transfer was investigated in acetone-toluene-water systems. In particular, the Rayleigh effects were examined with the change in vertical direction of mass transfer by inserting a porous membrane between two phases. The convective flow patterns were visualized by the optical technique of shadowgraph and the periods of eddy generation were measured by a specially designed photosensitive detector. In the present experiments, the interfacial-tension effects were effectively suppressed by the membrane. The flow patterns of interfacial convection caused by the density gradient effect were shown to be the type of thermals, which were generated periodically from the interface. The generation period and the size of eddies decreased with increase in the concentration driving force. It was found that the rate of solute transfer accompanied by buoyancy-driven convection increased 2-4 times as high as that of the pure molecular diffusion for $5 \times 10^7 < Ra < 1.5 \times 10^{11}$.

1. 서 론

유체층의 하부를 가열하거나, 기체흡수, 탈착, 증발, 용매추출, 막분리 공정 등에서 열이나 용질이 이동함에 따라 유체층 내부에 불안정한 요인이 증대되어 자연대류가 발생한다. 이러한 대류 동반시 단순확산에 비하여 전달속도를 현격히 증가시키기 때문에 이와 관련된 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. 특히 자연대류의 발생조건과 발생시점, 대류시작 후 유동형태(flow pattern), 유동상태에 따른 전달기구, 전달속도를 예측하기 위한 상관 관계식의 도출 등에 관한 많은 연구가 실험적, 이론적으로 진행되어 왔다. 지금까지의 연구결과에 따르면 자연대류를 유발시키는 중요한 요인은 부력효과로 알려진 Rayleigh 효과[2]와 계면장력의 부분적인 변화에 따른 Marangoni 효과[3]로 알려져 있다. 그러나 계에 따라 이들 두 효과는 어떠한 상호 연관성을 가지며 그때의 유동상태 및 전달의 특성이 어떻게 나타나는지에 대한 것들은 확실히 밝혀지지 않고 있다. 특히 액-액 추출계의 경우에는 Rayleigh 효과와 Marangoni 효과가 일률적으로 나타나지 않고 예말존현상 등 여러 복잡한 문제가 개입된다. 따라서 이 분야에 대한 연구는 거의 정성적인 현상학적 고찰에 머무르고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이러한 상태를 감안하여 액-액계 실험 뿐만 아니라, 액-액계면에 다공성 격막을 끼워서 하나의 계에 대한 여러 조건을 다각적으로 실험함으로써 이 분야에 주요 관건이 되고 있는 자연대류 발생조건 및 발생시점, 유동상태, 전달속도 등을 종합적으로 검토하고자 한다. 1부에서는 아세톤-톨루엔-물계에서 여러 조건을 변화시키며 실험이 시행되었다. 또한 이때의 유동상태는 shadowgraph를 구성하여 고찰함으로써 현상학적 해석에 주요점을 두었다.

2. 이론적 고찰

2-1. 계의 선정

본 연구에서 액-액계면에 다공성 격막을 사용하여 추출계에서 나타나는 여러 효과를 고려하여 관찰하였다. 또한 액-액계에서는 수행할 수 없는 이성분계에서 물질 이동 현상도 고찰할 수 있었다.

Table 1. Summary of systems studied.

System	Density Effect	Surface Tension Effect	Expected Phenomena
I Upper T+A Lower T	No	No	Diffusion
II Upper T Lower T+A	Yes	No	Convection
III Upper T+A Lower W	No	No	Diffusion
IV Upper W Lower T+A	Yes	No	Convection
V Upper W+A Lower T	No	Yes	Convection
VI Upper T Lower W+A	Yes	Yes	Convection

T=Toluene, A=Acetone, W=Water

아세톤-톨루엔-물 계에서 실험할 수 있는 계를 요약하면 Table 1과 같다. 먼저 이성분계인 제 I의 경우에는 벌크상보다 밀도가 작은 아세톤이 상부 상에서 하부상으로 이동하기 때문에, 용질이동에 따라 밀도가 안정한 농도분포를 형성한다. 따라서 Rayleigh 효과는 무시된다. 또한 계면이 고정계면(rigid boundary)이고 이성분계이기 때문에 Marangoni 효과와 계면저항에 따른 분배계수의 문제도 없다. 이상의 결과를 종합하면 이 계는 오직 격막을 통한 단순확산이 계의 이동 기구를 지배할 것으로 예상된다. 그러나 용질의 이동방향이 반대인 제 II의 경우는 확산에 의해 용질이 이동하는데 시간이 경과됨에 따라 상부상의 하부인 격막 가까운 곳에 벌크상보다 가벼운 아세톤의 농도가 증가하여 점점 부력이 커지고, 이 힘이 유체층의 점성력을 극복하는 어느 순간에 자연대류가 발생하게 된다. 하부상에서도 상부상과 같은 원리에 의하여 자연대류가 예상된다. 그 외 다른 조건은 제 I의 경우와 동일하므로 제 I과 같은 다른 효과는 무시할 수 있다.

2-2. 격막을 통한 확산

격막을 사이에 두고 두 액상이 접촉하고 있는 계에서 농도변화에 따른 어떠한 불안정한 요인도 개입되지 않으면 이 계의 물질이동은 단순 분자 확산에 의해 지배된다. 본 연구에서 계의 간단한 개략도는 Fig. 1과 같다. 이때 아래와 같은 가정을 도입할

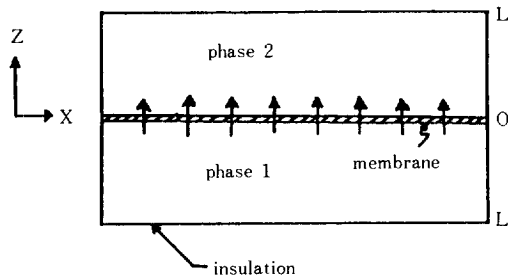


Fig. 1. Schematic diagram for the system used in this study.

수 있다.

1. X와 Z방향으로는 농도구배가 존재하지 않으며 Z방향의 농도구배만 있는 일차원 물질이동이다.
2. 농도변화에 따른 불안정한 힘이 도입되지 않는 단순 분자 확산이동이다.
3. 격막의 두께는 무시하며 이것은 격막저항으로 포함시킨다.
4. 두 액상의 계면에서는 평형을 이룬다.

이상의 가정하에 경계조건을 얻고, 두 상에의 확산 방정식을 동시에 풀면 각 상에서 농도분포를 얻을 수 있다. 이 농도분포를 실험결과와 비교하려면, 위치에 따른 농도측정의 어려움 때문에 정확한 비교가 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 이론적으로 농도분포를 t 시간 동안 적분하여 다음 (1)식과 같이 얻었다.

$$\begin{aligned}
 N_t &= - \int_0^t D_1 \frac{\partial C_{A1}(0, t)}{\partial z} dt \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2k_M (\sin k_M \eta_n L) (\sin \eta_n L) \exp(-D_1 \eta_n^2 t)}{\eta_n^2 \{k_M L (r^2/m+1) (\sin \eta_n L) (\sin r \eta_n L) \\
 &\quad - k_M L r (1/m+1) (\cos \eta_n L) (\cos r \eta_n L) \\
 &\quad + r (D_1 D_2)^{1/2} [(\sin r L \eta_n) (\sin L \eta_n) \\
 &\quad + \eta_n L r (\sin \eta_n L) (\cos r^2 L \eta_n) + (\sin r \eta_n L) \\
 &\quad (\cos \eta_n L)]\} } \quad (1)
 \end{aligned}$$

실험적으로는 t 시간 접촉 후 두 상을 분리시킨 다음 그 평균농도를 측정하여 이동한 총 용질의 양을 정확히 구할 수 있어서 (1)식과 비교할 수 있다. 이러한 비교는 정량적으로 계면에서의 자연대류 발생 여부를 확인할 수 있다. 또한 실험치와 비교해서 기

울기와 일치 여부는 가정의 타당성을 확인시켜 준다.

기울기가 같고 질편이 다르면 실험시작과 마지막 분리시의 실험오차로 생각할 수 있다. 더 자세한 해석과정은 Kim(4)의 연구논문에 검토되어 있다.

3. 실험

3-1. 시료의 물리적 특성

본 연구에서는 유체 자체의 불안정에 기인하여 발생하는 자연대류에 대한 연구이기 때문에 정밀한 물리적 특성의 측정은 실험의 성과를 좌우하는 중요한 문제이다. 따라서 본 연구에서는 물리적 특성치가 잘 알려져 있으며, 밀도효과에 의한 자연대류 현상을 확실히 관찰할 수 있는 톨루엔-아세톤-물 계를 택하였다. 이 계는 1978년 "Working party distillation, absorption & extraction"[5]에서 추천된 계로서 본 연구를 수행하는데 매우 적합한 계로 사료된다. 또한 이때 발행된 책자에 본 계에 대한 특성치(밀도, 점도, 확산계수, 분배계수, 계면장력)가 자세히 수록되어 있다. 또한 본 계는 액-액 추출실험에 여러 연구자들에 의해서 수행된 계이다[6, 7].

3-2. 시료의 준비

톨루엔, 아세톤은 모두 순정화학주식회사(純正化学株式会社) 제품을 사용하였으며, 그 순도는 99.8% 이상이다. 물은 순수한 증류수를 사용하였으며 톨루엔, 아세톤, 물 삼상분계 실험시에는 톨루엔과 물을 먼저 포화시킨 후 실험을 수행하였다.

3-3. 물리적 특성

톨루엔, 아세톤, 물의 순수한 상태에서의 물리적 특성은 본 실험에서 측정된 값인데 Harfez와 Haitland[5]의 측정치와 일치하였다. 이때 밀도는 항온조에서 pycrometer(omega사)로 측정하였고, 점도는 Ostwald 점도계에 의해 측정되었다. 표면장력은 "ring method"(Fisher Model 20)에 의해 측정되었다. 그 외 아세톤 농도에 따른 밀도변화 및 분배계수, 계면장력 등은 문헌에서 제시한 값을 이용하였다(Table 2 참조).

Table 2. Physical properties of pure constituents of the system.

Constituent	Temperature	Density [Kg/m ³]	Viscosity $\times 10^2$ [Poise]	Surface tension [dyne/cm]	Refractive index
Water	20 °C	998.2	1.0030	72.8	1.3330
	25 °C	997.0	0.8903	72.6	1.3320
Toluene	20 °C	866.7	0.5860	28.4	1.4967
	25 °C	862.3	0.5520	27.6	1.4941
Acetone	20 °C	790.5	0.3220	23.4	1.3559
	25 °C	784.4	0.3040	23.2	1.3960

3-4. 분석

조성의 분석은 gas chromatograph (Yanaco社 Model C-80)와 면적은 적분기 (Yanaco社 System -1100)에 의해서 분석되었다. 또한 refractometer (Shimadzu Bausch & Lomb)에 의해서도 확인되었다. 총 분석오차는 1%미만이었다. 이때 컬럼물질은 "polyethylene glycol"을 사용하였다. 그 외 자세한 gas chromatograph 분석조건은 Table 3과 같다.

3-5. 격막저항 측정

본 연구에서 사용한 격막은 Millipore社에서 제작한 PTFE (polytetrafluoro ethylene, Cat. No. LP

9025)를 사용하였다. 이 재질의 격막은 대부분의 강력용제 및 산, 알칼리에 안정한 것으로 알려져 있다[5]. 또한 80°C 이하의 온도에서 그 구조의 변형이 없었다. 그 외 자세한 특성은 Table 4에 제시하였다. 또한 본 연구에 사용한 시약인 톨루엔이나 아세톤에도 안정하여 물리적 화학적으로 어떠한 상호작용도 없는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 농도 차이만이 물질이동의 추진력으로 작용할 것이다. 격막저항 측정장치는 초자로 내경 65mm, 길이 50mm로 모자 모양을 쌍으로 제작하고 그 사이에 격막을 삽입하였다. 그리고 양상의 벌크를 임계교반 속도까지 교반시켜 격막저항을 측정하였다[4]. 이렇게 구한 격막저항은 1075.3 sec/cm를 나타냈다.

Table 3. The condition of gas chromatograph.

Sample	Toluene, Acetone, Water
Quantity for injection	2 μ l
Detector	thermal conductivity (T.C.D)
Column material	polyethylene glycol (30-60 mesh)
length type diameter	1.8m
	coiled tube
	2.7mm
Oven temperature	125°C
Injection temperature	150°C
T. C. D attenuator	40mV
T. C. D temperature	150°C
Carrier gas	He, 1 Kg/cm ²

3-6. 실험장치

실험장치는 대부분의 용매에 매우 안정한 teflon

Table 4. Membrane filter characteristics of polytetrafluoroethylene.

Property	Value	Condition
Material	Polytetrafluoroethylene	
Thickness	0.015cm	
Mean pore size	0.2 μ m	
Flow rate	air	3 l/cm ² min
	Methanol	15 ml/cm ² min
Porosity	70%	20°C differential pressure of 52cmHg
Bubble point	0.91Kg/cm ²	

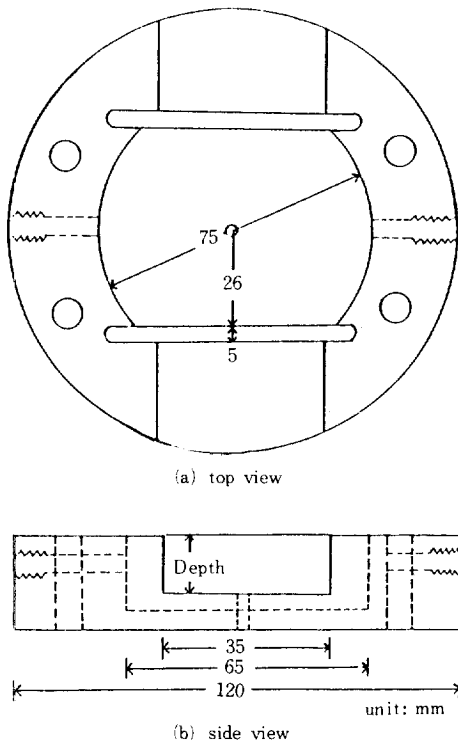


Fig. 2. Test cell for studying mass transfer through membranes.

수지로 Fig. 2와 같이 제작하였다. 두 상이 접촉하는 격막의 면적은 36.0cm^2 이고 깊이는 상부·하부가 동일하게 15mm 또는 30mm인 두 종류로 제작하여 유체층의 깊이 효과를 관찰하였다. 격막에 평행으로 직경 30mm의 주입구와 공기 배출구를 설치하여 용액을 주입시키고 배출하였다. 이 공기 배출구는 chromatograph용 실리콘 고무로 밀폐시켜 주입되는 공기 배출구 뿐 아니라 마이크로 실린지에 의한 시료 채취구로도 동시에 이용할 수 있도록 하였다. Shadowgraph에 의한 가시화를 위하여 빛이 실험유체를 통과할 수 있도록 Fig. 2와 같이 장치에 홈을 파서 유리를 끼웠다. 유리창의 크기는 두 가지로 가로는 동일한 35mm이고, 세로는 15mm와 30mm로 하였다. 따라서 전 유체층 깊이에 대하여 상·하부 사이에 격막을 놓고 볼트로 압축시켜 용액이 새지 않도록 밀폐시켰다. 이때 격막은 다공성 물질이기 때문에 볼트로 꼭 조여도 용액이 격막에 스며들어 옆으로 누출되었다. 이를 방지하기 위하여 액체 실리콘 고무로 격막의 가장자리의

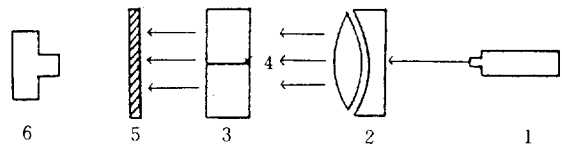


Fig. 3. Schematic view of the shadowgraph.

1. He Ne Laser Beam
2. Lens and Mirror
3. Test Cell
4. Membrane
5. Hologram Holder
6. Camera (with Extension Tubes)

다공성 부분을 함침시켜 응고시킴으로써 완전밀봉이 가능하였다. 하부는 볼트로 수평을 조절할 수 있게 하였다. Shadowgraph의 구성은 Fig. 3에 제시한다.

3-7. 실험절차 및 방법

본 실험은 아래와 같은 절차에 의해 수행되었다.

1. 공기 배출구를 열고 주입구에 용액 주입장치를 연결시켰다.
2. 장치를 세로로 세우고 상·하부 동시에 주입구 밸브를 열어서 용액을 주입시킨 후 공기 배출구를 닫았다.

3. 주입부피를 각각 측정하고 주입장치로 부터 실험장치를 분리하여 이미 수평상태로 조정된 랩책 위에 놓고 실험을 시작하였다.

4. Shadowgraph를 작동시켜 실험이 진행되는 동안 대류발생 및 그 유동양상을 관찰하고 스크린에 나타난 영상을 촬영하였다.

5. 일정시간이 지나면 두 상을 분리하여 각 상의 평균농도를 측정하였다. 심한 대류발생시는 벌크상의 농도가 평균농도와 동일함을 확인하고 실험도중 채취구로 부터 마이크로 실린지로 시료를 채취하여 gas chromatograph로 분석하였다. 실험이 진행되는 도중 상부와 하부의 압력차는 없도록 하여 농도 추진력에 의해서만 용질이 이동하게 하였다. 장치의 수평은 빛을 통과해서 화면에 비친 격막의 그림자가 가장 작을 때로 확인되었다. 본 실험에서 사용한 광원은 Helium-Neon 레이저로서 Nippon Electric Co. 제품 (Model GLG5350)의 레이저 발진장치를 이용하였다. 발진파장은 6328nm이고 발진 출력은 5mw이다. 렌즈 및 거울 등은 Chujo Precision Ind. Co. 제품을 사용하였다. 레이저 광원에서 발진된

광선은 렌즈조작에 의하여 평행광으로 만들어져서 실험물체를 통과시켰다. 이 곳을 통과한 광선은 각 지점의 굴절률 차이에 의해 화면에 상으로 나타났다. 스크린에 투영된 상은 카메라로 촬영 되었으며 실험은 암실에서 행하여 졌다. 따라서 필름은 감도가 좋은 ASA400, 70 mm Kodak Tri-X pan 을 이용 하였으며 카메라는 Canon 제 이었다. 카메라의 셔타임은 1/60 - 1/250 sec 이었다.

4. 결과 및 고찰

4 - 1. 분자확산에 의한 물질전달

밀도가 안정한 계 I, 계 III (Table 1 참조) 에 대한 실험이 1-10wt% 농도범위에서 수행되었다. 이 실험의 근본 목적은 액-액계면에 격막존재시 Marangoni 효과의 영향력을 알아보고 격막저항의 정확성을 확인하기 위하여 실시되었다. 먼저 계 I의 경우 유체층의 깊이를 15mm로 고정하고 상부상의 초기 아세톤 농도를 변화시킨 실험결과를 Fig. 4에 도시하였다. 여기서 세로축의 단위면적당 아세톤의 총 이동량은 일정시간 접촉시킨 후 두 상을 분리하

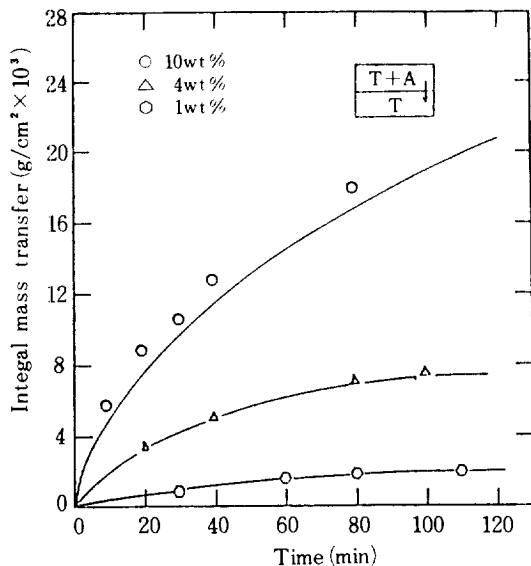


Fig. 4. Comparison of experimental and theoretical values for the system I with the membrane between toluene phases(depth = 1.5cm, initial concentration = 1wt%, 4wt%, 10wt%).

고 평균농도를 측정하여 구하였다. 그림에서 실선은 본 실험에서 측정된 격막저항을 확산식을 풀 (1)식에 대입하여 구한 값이다. 1wt%, 4wt%일 때 이론식의 값과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 또한 실험이 진행되는 동안 shadowgraph에 의해 계층 계면 및 유체층을 관찰하였으나 어떠한 대류현상도 관찰되지 않았다. 이는 계면장력에 의한 영향이 없음을 말하여 준다. 따라서 이론치와 실험치가 잘 일치한다는 사실로 부터 격막저항이 정확히 측정되었음을 확인할 수 있었다. 10wt%의 경우도 대류유동은 관찰되지 않았다. 그러나 이 경우 실험치가 (1)식에 의한 값보다 5% 정도 큰 결과를 나타냈다. 이는 기울기가 거의 같이 변화하는 것으로 보아 초기 접촉시와 말기 분리시에 도입된 오차인 것으로 예측된다[4]. 이상의 확산실험을 통하여 얻을 수 있는 결론은 격막이 계면장력 효과를 효과적으로 감소시킨다는 것을 확인할 수 있었으며 실험에 의해 측정된 격막저항의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

4 - 2. 자연대류에 의한 물질전달

용질이 이동함에 따라 유체층에 밀도차이에 의한 불안정한 요인이 증대되어 자연대류를 발생시키는 경우를 고찰하고자 한다. 이때 주요 무차원수는 Rayleigh수(Ra)로서 이 Rayleigh수에 따라 대류발생시점, 유동상태, 전달의 특성이 달라지는 것으로 알려져 있다[8]. 본 연구에서는 농도 추진력과 유체층의 깊이를 변화시켜 Rayleigh수에 따라 물질전달양상을 살펴보았다.

4-2-1. 추진력 변화의 영향

계 II의 경우 (Table 1 참조) 하부상의 초기 아세톤 농도를 1-30wt%까지 변화시키며 그 유동상태와 물질전달률을 측정하였다. Fig. 5는 초기 아세톤농도가 4wt%인 경우 shadowgraph에 의해 관찰된 유동상태를 접촉시간에 따라 영상화한 사진이다. 하부상도 유사한 형태로 나타났으므로 상부상만 제시한다. 초기 4초 이전에는 벌크상이나 계면에 어떠한 움직임도 관찰되지 않았다. 다만 격막이 계면에 fringe가 점점 좁아져 7초 되었을 때 평평하였던 계면 경계층에 굴곡이 나타난다. 이것은 심화되어 격막 조금 상부에서 경계층의 분리가 일어난다. Fig. 5(a)는 접촉 후 10초에 찍은 사진으로서 분리한 경

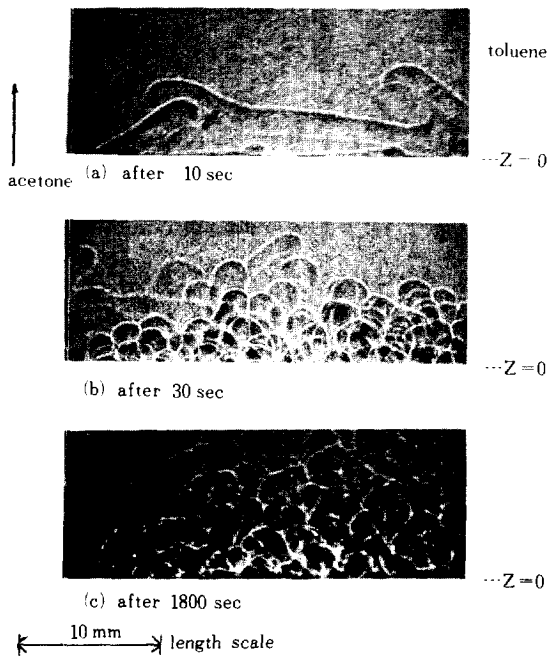


Fig. 5. Shadowgraph of development of convective motion for the system II with the membrane between toluene phases (depth = 1.5 cm, initial concentration = 4 wt %).

계층과 또 다시 형성된 계면 경계층이 굴곡되어 있는 상태이다. 시간이 경과하면 사진에서 보이는 바와 같이 계면에서 발생된 대류유동 (convective motion)의 에디는 벌크상을 난류상태로 만든다. 이와 같은 형태의 대류양상은 열대류에서 밀면을 급속히 가열하는 경우 기본 온도분포가 급격한 비선형인 상태에서 대류발생 형태와 유사하다 [9, 10]. Howard [11]의 모델을 적용하여 본 가시화현상을 설명하면 계면에 fringe가 끊어지는 과정은 확산에 의하여 격막주위에 아세톤의 농도가 높은 경계층 형성단계이다. 따라서 경계층 밀도는 작아져 부력이 증가한다. 이 부력이 유체의 점성력을 극복하는 임계값에 도달하면 경계층의 경계면에서 분리하여 벌크상으로 떠난다. 이 경계층이 떠난 자리는 벌크상의 새로운 유체가 채워져 다시 원상태로 돌아온다. 실험에서 시간이 경과됨에 따라 난류 에디발생 주기는 길어지는데 그 이유는 시간에 따라 두 상간의 추진력이 작아져서 flux는 감소하고 따라서 경계층이 불안정해지는데 필요한 임계 Rayleigh수에 도달하는데,

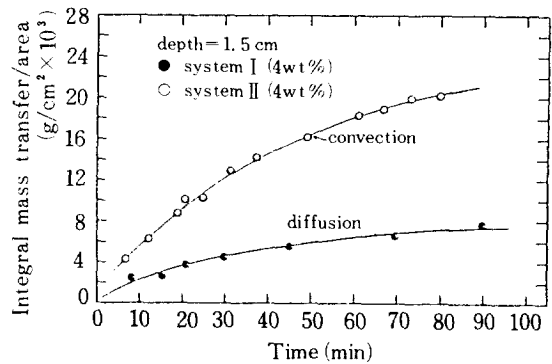


Fig. 6. The effect of unstable density gradient on the transfer rate for the system II with the membrane (depth = 1.5 cm, initial concentration = 4 wt %).

더 긴 시간 동안 확산에 의해 불안정 요인의 축적이 요구되기 때문이다. 한편 하부상의 경우는 계면에서 벌크상의 유체보다 밀도가 작은 아세톤이 계면에서 격막을 통해 이동하면 격막과 접한 윗면 경계층 밀도가 벌크상보다 커진다. 즉 무거운 유체층의 위에 위치하는 역밀도구배를 형성하여 유체층은 불안해진다. 따라서 에디 (eddies)는 계면에서 벌크상 아래로 내려온다. 에디발생 간격 및 크기 (cell size)는 상부와 같은 시각에 거의 동일하였다. 이러한 경우 두 상의 아세톤 농도를 측정하여 시간에 따라 단위면적당 이동한 총 이동량을 구하였다. Fig. 6은 유체층의 깊이가 1.5 cm 이고 초기 아세톤의 농도가 4 wt %일 때 시간에 따른 단위면적당 아세톤의 전달량

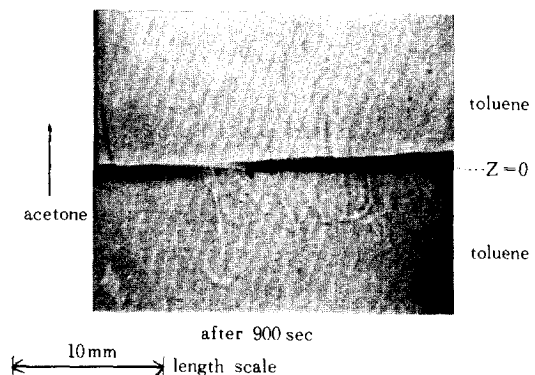


Fig. 7. Shadowgraph of development of convective motion for the system II with membrane between toluene phase (depth = 1.5 cm, initial concentration = 1 wt %).

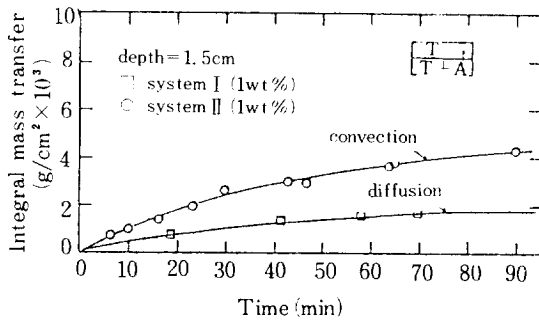


Fig. 8. The effect of unstable density gradient on the transfer rate for the system II with the membrane (depth=1.5cm, initial concentration = 1wt %).

을 도시한 것이다. 여기에서 초기에는 기울기가 거의 일정하다가 서서히 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 계 I의 확산이동의 경우를 비교 도시하였는데 대류 이동경우가 2-3배 큰 물질전달량을 보이고 있다. 초기 아세톤 농도를 1wt%로 낮추었을 때 에디 발생주기는 상당히 길어져 200-400초 정도로 나타냈다. Fig. 7에 보이듯이 에디 상승속도도 4wt%에 비해 느리고 스크린 상에도 희미하게 나타났다. 에디의 폭은 6-8mm의 크기를 가졌다. 이와 같은 양상은 flux가 작아짐으로 농도구배가 완만한 상태에서 경계층이 불안정해지기 때문이다. Fig. 8은 시간에 따라 단위면적당 이동한 아세톤의 양을 도시한 것이다. 확산이동에 비하여 약 2배의 증가를 보여주고 있다. 하부상의 초기 아세톤 농도를 증가시킨 10wt% ($10^8 < Ra < 10^9$)의 경우 유형

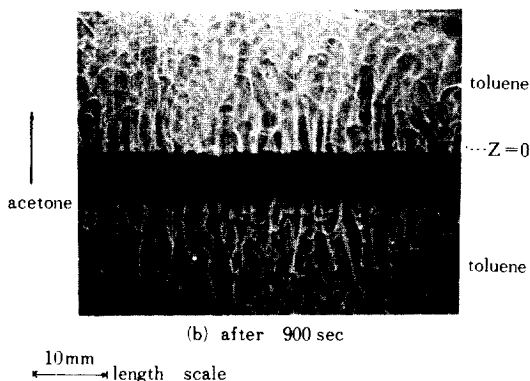


Fig. 9. Shadowgraph of development of convective motion for the system II with the membrane between toluene phases (depth = 1.5cm, initial concentration = 10 wt %).

사진을 Fig. 9에 제시했다. 이때 초기의 벌크상의 난류정도가 심해서 계면에서 상승한 에디가 벌크상에서 그 형태를 유지하지 못하고 벌크상과 혼합된다. 그러나 벌크의 유동이 계면에 까지 영향을 미치지 않는았다. 시간 경과시에도 Fig. 9와 같은 상태의 유동이 거의 1시간 정도 유지되었으며 에디 발생주기 및 그 크기에 큰 변화가 없었다. 에디의 크기는 4wt%에 비하여 크게 작지 않는 2mm 정도의 크기를 나타내었다. 물질 전달량의 측정에서도 유동상태와 일치하게 거의 1시간 정도까지 거의 일정한 이동량을 보였다. 확산 이동에 비해서는 3배 정도의 이동량의 증가를 나타냈다. 그 외 30wt% 경우도 10wt%보다 난류정도가 조금 심하였으나 그 양상은 유사하였다. 삼성분계의 경우인 하부에 아세톤을 함유한 4wt%의 수용액상을 상부에 순수한 톨루엔을 위치하게 한 계 IV의 경우에 유동현상을 Fig. 10에 제시했다. 여기서 상부 톨루엔상은 앞서 언급한 계 II의 경우와 동일한 양상을 보였다. 수용액상의 하부상은 에디발생의 형태가 초생달 모양이 아니라 사진에 나타난 바와 같이 벌크상 깊숙이 파고드는 기동형태의 모습을 보이고 있다. 이는 같은 flux에 대하여 상부보다 수용액상에서 더 큰 밀도구배를 조장하기 때문이다. 즉 Rayleigh수가 수용액상에서 더 작았다. 시간에 따른 단위면적당 아세톤의 이동량은 Fig. 11에 수록되었다. 여기서 액-액계면 대류시 물질이동 속도와 격

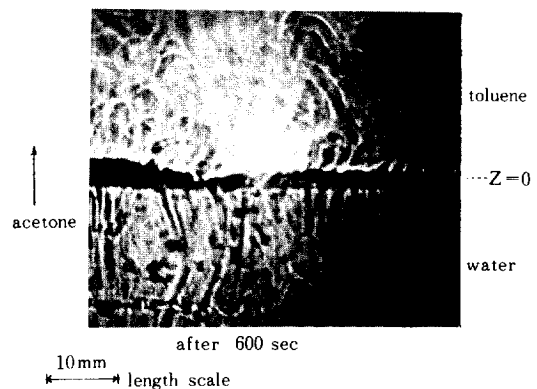


Fig. 10. Shadowgraph of development of convective motion for the system IV with the membrane between toluene and water phases (depth = 1.5cm, initial concentration = 4 wt %).

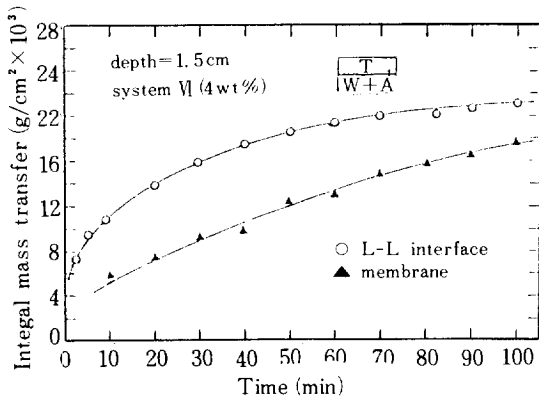


Fig. 11. Comparison of integral mass transfer per unit area with and without the membrane for system VI (depth = 1.5 cm, initial concentration = 4 wt %).

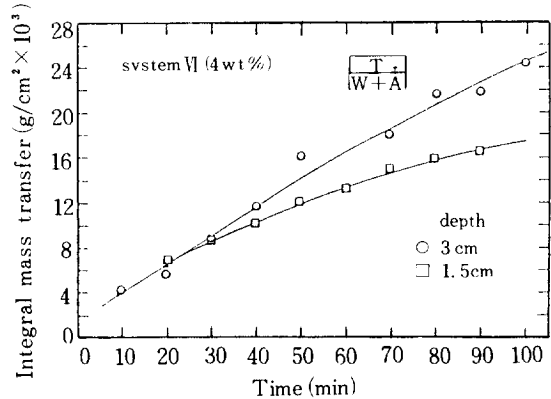


Fig. 12. The depth effect of the fluid layer on the integral mass transfer unit area for the system VI (depth = 1.5 cm, 3 cm, initial concentration = 4 wt %).

막이 존재하는 경우를 비교해 보면 초기 10분 이전에는 두 경우가 완전히 다를 수 있다. 이는 격막이 없는 경우는 계면장력에 의한 효과에 의해서 초기 기울기가 급격하게 나타난다.

4-2-2. 유체층 깊이의 영향

유체층의 깊이가 물질전달에 미치는 영향을 조사하기 위하여 농도를 4 wt %로 고정시키고 깊이를 1.5 cm와 3 cm로 변화시켜 그 영향을 조사하였다. 초기에 추진력이 동일한 상태에서 shadowgraph에 나타난 영상은 깊이가 3 cm일 때도 1.5 cm 경우와 격막주위에서 같은 유동상태를 나타내었다. 다시 말하면 에디 생성간격 및 상승속도, 에디의 크기, 모양 등이 거의 동일하였다. 이러한 사실로부터 1.5 cm나 3 cm 모두 상부 경계조건에 의해 어떠한 영향도 받지 않는 "deep pool"의 경우에 해당한다고 말할 수 있다. Davenport와 King[9]은 열전달 실험에서 대류발생시간(t^*)을 기준으로 한 무차원시간($\theta^* = t^* D/d^2$)이 10^{-2} 보다 작은 경우 임계 Rayleigh수가 깊이와 관계없이 일정한 값을 나타냄을 실험적으로 보고한 바 있다. 본 연구에서 에디 발생주기(t_e)를 기준으로 한 무차원시간, θ_e 는 전범위에서 10^{-2} 보다 작은 값을 가졌다. 농도를 측정하여 단위면적당 아세톤의 이동량을 조사한 결과는 Fig. 12에 보여진다. 여기서도 영상화 한 유동상태와 일치하는 결과로, 초기의 깊이에 무관하게 같은 물질이동 속도를 나타내고 있다. 이러한 사실은 초기 추진력이 동일하므로 깊이에 관계없이 물질이동계수가 같다

는 것을 의미한다. 그 외에 Schmidt 수에 대한 영향 등은 Kim[4]의 연구논문에서 검토된 바 있다.

5. 결 론

수평면으로 접한 두 액상 사이에 다공성 격막을 사이에 끼우고 농도차이에 의하여 물질전달이 일어나게 할 때 발생하는 계면대류현상에 대한 연구결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 밀도효과가 없는 계에서는 단순확산에 의해서만 물질이 이동하여, 실험치와 본 연구의 가정에 입각하여 확산식을 풀 결과와 잘 일치하였다. 이러한 결과는 Sternling과 Scriven[3]에 의하여 계면장력효과가 예상되는 계에도 잘 적용되었다. 이는 격막에 의해 효과적으로 계면장력효과가 억제되었음을 말해준다. 이러한 사실은 shadowgraph에 의한 관찰과도 일치하였다.

2. 밀도효과에 의하여 자연대류가 발생하는 경우 shadowgraph에 의하여 관찰한 대류양상은 $5 \times 10^7 < Ra < 1.5 \times 10^{11}$ 의 Rayleigh수의 범위에서 계면에서 주기적으로 에디가 발생하는 "thermals"형 대류양상을 보였다. 또한 에디는 격막 조금 상부에서 떨어져 나가는 것을 관찰하였다. 따라서 에디가 발생에 의한 경계층 분리 후에도 잔존하는 얇은 유체막의 존재를 예측할 수 있다.

3. 에디의 발생주기, 크기, 상승속도, 모양 등은 농도 추진력과 Schmidt 수의 변화에 영향을 받았다.

특히 에디의 발생주기는 농도 추진력이 증가할수록 빨라졌으며 에디 크기는 농도 추진력이 증가할수록 Schmidt 수가 클수록 작아졌다. 그러나 유체층의 깊이에는 거의 무관함을 보였다. 이는 본 계가 "deep pool"의 경우로서 농도 경계층을 기준으로 한 임계 Rayleigh 수가 에디발생과 깊은 연관성이 있으리라 생각된다.

4. 본 실험에서 대류가 발생하는 경우가 단순 확산이동에 비하여 2 - 4 배의 전달속도의 증가를 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구지원에 의하여 이루어진 것이다. 본 연구진은 한국과학재단에 심심한 사의를 표한다.

NOMENCLATURE

A	: Area (cm ²)
A'	: Effective Area (cm ²)
C	: Concentration (g/cm ³)
C*	: Concentration in equilibrium with other phase
D	: Diffusion coefficient (cm ² /sec)
e ²	: ν_1/ν_2
L	: Fluid depth (cm)
l	: Membrane thickness (cm)
m	: Distribution coefficient (C_{A2}/C'_{A1})
Ma	: Marangoni number based on flux [$(\frac{\partial \sigma}{\partial C_A})N_w L^2 / \mu D^2$]
N _w	: Mass flux (g/cm ² sec)
Ra	: Rayleigh number based on flux [g ($\frac{\partial \rho}{\partial C_A})N_w L^4 / \mu D^2$]
r ²	: D/D_2
Sc	: Schmidt number (ν/D)
t	: Time (sec)
t _e	: Exposure time (sec)

Greek Letters

δ	: Boundary layer thickness (cm)
θ_e	: Dimensionless time ($t_e D/L^2$)
μ	: Viscosity (g/cm·sec)
ν	: Kinematic viscosity (μ/ρ)
ρ	: Density (g/cm ³)
η_n	: Eigenvalues

Subscripts

1	: Phase 1
2	: Phase 2
A	: Acetone
i	: Interface

REFERENCES

1. Berg, J.C. and Haselberger, G.S.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 481 (1971).
2. Rayleigh, L.: *Phil. Mag.*, **32**, 529 (1916).
3. Sternling, C.V. and Scriven, L.E.: *AIChE J.*, **5**, 514 (1959).
4. Kim, L.H.: Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1984).
5. Misek, T.: Working party on distillation, absorption and extraction, England pp.1-63 (1978).
6. Komasaawa, I., Saito, T. and Otake, T.: *Ind. Chem. Eng.*, **12**, 345 (1972).
7. Lewis, J.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 260 (1954).
8. Chu, T.Y. and Goldstein, K.J.: *J. Fluid Mech.*, **60**, 141 (1973).
9. Davenport, I.F. and King, C.J.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **17**, 69 (1974).
10. Forster, T.D.: *Geophys. Fluid Dyn.*, **2**, 201 (1971).
11. Howard, L.N.: Proc. 11th Int. Congress Applied Mechanics, Munich (Görtler, H. ed.) Berlin; Springer-Verlag, 1109, (1964).