

격막을 통한 물질전달시 발생하는 자연대류
(2부 : Rayleigh 수가 큰 경우 계면대류에 대한 이론적 모델)

김래현* · 최창균 · 최 웅

*경기공업개방대학 화학공학과
서울대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 8월 25일 접수, 1986년 10월 5일 채택)

Natural Convection Induced by Mass Transfer
through Membrane
(Part 2: A Theoretical Model for Interfacial Convection
at High Rayleigh Numbers)

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

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

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

(Received 25 August 1986; accepted 5 October 1986)

요 약

Rayleigh 수가 큰 경우 ($5 \times 10^7 < Ra < 1.5 \times 10^{11}$) 격막을 통하여 물질전달이 일어날 때 격막주위에서 발생하는 계면대류의 영향을 정량적으로 고찰하였다. 가시화를 통해 관찰된 유동양상과 전달량을 바탕으로 경계층을 단순확산층과 에디발생에 의해 교체되는 대류층으로 구분하는 전달기구 모델을 제시하였다. 또한 대류층의 유동상태는 실험에서 측정된 에디발생주기를 Rayleigh 수의 관계로 표현하고, 이를 전달 기구모델에 적용시키는 새로운 접근방법에 의해, Rayleigh 효과에 의한 자연대류시 Rayleigh 수, 유체 층의 두께, 확산층 두께로 표시되는 Sherwood 수의 상관관계식을 얻었다. 본 실험범위에서 확산층의 두께는 거의 일정한 값을 나타냈으며 실험치는 아래식에 의한 결과와 잘 일치하였다.

$$Sh = 0.29 Ra^{0.25} - 0.0671 (\delta_s/L) Ra^{0.5} \{1 - \exp[3.86 (L/\delta_s) Ra^{-0.25}]^2 \operatorname{erfc}[3.86 (L/\delta_s) Ra^{-0.25}]\}$$

Abstract—The effects of interfacial convection were quantitatively investigated at high Rayleigh numbers ($5 \times 10^7 < Ra < 1.5 \times 10^{11}$), when a solute was transferred through membrane. A theoretical model for mass transfer was suggested on the basis of the flow patterns which had been observed by shadowgraph. It was assumed that turbulent mass transfer in the present system was controlled by two mechanisms: (1) steady state molecular diffusion in a thin layer and (2) unsteady convection of buoyant elements in its adjacent layer. The generation periods of buoyant eddies were correlated by the Rayleigh number. By relating these results with the model, a correlation for the Sherwood number was obtained as a function of the Rayleigh number, the thickness of a whole fluid layer and the thickness of a diffusion layer. The thickness of a diffusion layer was found to be almost constant. The present experimental results were well represented by the following correlation.

$$Sh = 0.29 Ra^{0.25} - 0.0671 (\delta_s/L) Ra^{0.5} \{1 - \exp[3.86 (L/\delta_s) Ra^{-0.25}]^2 \operatorname{erfc}[3.86 (L/\delta_s) Ra^{-0.25}]\}$$

1. 서 론

수평면의 격막을 통하여 물질전달이 일어나는 경우, 격막에 수직방향으로 농도 성층화가 형성되어 부력효과에 의하여 자연대류가 발생한다. 특히 Rayleigh 수가 큰 경우($Ra > 10^7$)는 격막표면이 아주 인접한 확산층(diffusion layer)의 불안정의 결과로 나타나는 thermal 형 에디(eddies)의 발생을 1 부의 가시화에서 관찰할 수 있었다. 이와 유사한 현상은 열전달에서 밀면을 급속히 가열하는 실험에서도 관찰되었다. Townsend [1]는 공기층 하부를 급격히 가열할 때 평균온도 분포가 가열경계면에서 급격한 기울기를 관찰하였다. 이러한 실험적 사실을 바탕으로 Howard [2]는 전도층 불안정모델을 제시하여, 이와같은 현상을 잘 설명하였다. 그의 모델은 초기에는 전도에 의하여 전도경계층이 형성되고, 이 전도층은 시간이 지남에 따라 불안정해져서 경계층을 파괴시키며, 경계층을 떠나 벌크상으로 이동한다. 이 떠나는 유체군을 "thermals"이라고 칭하였다. 이 thermals가 떠난 자리는 벌크상의 새로운 유체로 교체되어 원래의 상태로 돌아가 처음상태가 다시 반복된다는 이론이다. 그후 Somerscales와 Gazda [3], Foster [4], Sparrow, Husar와 Goldstein [5], Chu와 Goldstein [6] 등에 의해서 이 thermal 형 대류가 연구되었다. 물질전달의 경우에서도 기체흡수가 일어날 때 Blair와 Quinn [7]에 의해 이러한 유형의 thermals 형 에디를 관찰하였다. 또한 Parick과 Wragg [8]도 전기화학계에서 Cu^{+2} 이온의 이동에 따른 에디의 주기적인 발생을 관찰하였다. 특히 이들은 주기적인 이러한 진동을 Rayleigh 수의 함수로 표시하는 상관식을 실험적으로 얻었다. Sparrow 등 [5]은 전기화학기법을 이용하여 thermals의 발생을 관찰하고, 확산경계층이 분리하는 시간으로 부터 임계 Rayleigh 수 1800을 얻었다. 한편 많은 연구자들은 Sherwood 수나 Nusselt 수를 Rayleigh 수의 함수로 표시되는 상관관계식을 실험적으로 얻었다 [9, 10]. 본 연구에서는 1 부에서 실험한 대류유동과 물질전달속도를 바탕으로 이 분야에서 새로운 모델을 제시하고, 에디의 발생 주기를 Rayleigh 수의 함수로 나타내어 모델식과 연관시키는 방법으로 상관관계식을 도출함으로서 Rayleigh 수가 큰 경우의 전달기구를 해석하였다.

2. 물질전달계수

2-1. 총괄물질전달계수

격막을 통하여 물질전달이 일어날 때 전달기구를 다

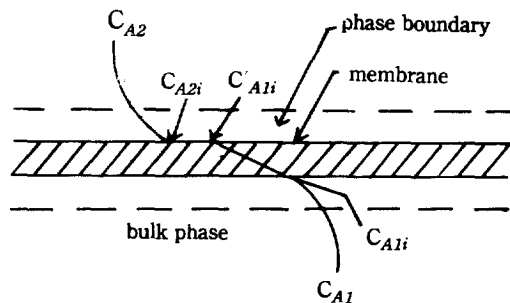


Fig. 1. Concentration profile across the membrane.

음 몇 단계로 구분해서 생각할 수 있다.

- 1) 벌크상에서 경계층을 통한 확산
- 2) 격막속으로 흡착
- 3) 격막을 통한 확산
- 4) 경계층을 통한 탈착
- 5) 경계층을 통한 확산

이와같은 단계적인 이동에 따른 농도분포를 간단히 도시하면 Fig. 1과 같다. 위의 각 단계중 2, 3, 4단계는 실험적으로 이 세 단계를 묶어서 격막저항이라고 칭한다. 이러한 상태를 준정상상태로 가정하고 물질전달속도를 식으로 표시하면 다음식으로 쓸 수 있다.

$$N = k_1 (C_{A1} - C_{A1t}) = \frac{DA'}{\tau l A} (C_{A1t} - C_{A1t}') \\ = k_2 (C_{A2t} - C_{A2}) = K_0 (C_{A1} - C_{A1}^*) \quad (1)$$

여기서 N 은 단위시간당 용질의 이동량이고, k_1 과 k_2 는 격막의 상부와 하부의 개별물질전달계수이다. D 는 확산계수, l 은 격막의 두께, A 는 격막겉표면적, A' 는 유효표면적이다. τ 는 격막의 "tortuosity factor"로서 A'/τ 는 격막이 정해지면 일정한 값을 갖는 격막의 특성치로서 실험적으로 구할 수 있다. C_{A1}^* 는 제 2 상의 벌크상의 농도와 평형을 이루는 가상적인 1 상의 농도이다. 만약 격막의 특성에 의하여 1 상의 물질만이 격막을 통과할 수 있고 2 상의 물질은 격막을 통과할 수 없다면 계면은 2 상계면에 형성될 것이다. 여기서 두 상이 평형을 이루면 분배계수 $m = C_{A2t}/C_{A1t}'$ 로 표시된다. 이것을 이용하여 (1)식에서 측정하기 어려운 농도인 C_{A1t} , C_{A1t}' , C_{A2t} 를 소거할 수 있다. 한편 격막 양쪽의 물질수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$N_A = -V_1 \frac{dC_{A1}}{dt} = V_2 \frac{dC_{A2}}{dt} \quad (2)$$

여기서 V_1 , V_2 는 양쪽상의 부피이고 t 는 시간이다. (1)과 (2)식을 연관시켜 시간 t 에 대하여 적분하면

(3)식과 같다.

$$\ln \frac{(C_{A1} - C_{A2}/m)_t}{(C_{A1} - C_{A2}/m)_0} = \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{mV_2} \right) \frac{At}{\left(\frac{1}{k_1} + \frac{\tau LA}{DA'} + \frac{1}{mk_2} \right)} \quad (3)$$

여기서 $(C_A - C_{A2}/m)_0$ 는 초기양상의 농도차, $(C_{A1} - C_{A2}/m)_t$ 는 임의의 시간에서의 양상의 농도차이다. 따라서 총괄물질전달계수 K_o 는 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{k_1} + \frac{\tau LA}{DA'} + \frac{1}{mk_2} \quad (4)$$

여기서 $\frac{\tau LA}{DA'}$ 는 격막의 저항을 나타내며 $1/k_w$ 이라 정의한다. 본 연구에서는 일정시간 접촉 후 양상의 농도를 측정하여 (3)식에 의하여 총괄물질전달계수를 구할 수 있다.

2-2. 개별물질전달계수

격막을 통한 물질전달시 자연대류에 의한 물질전달계수의 변화를 해석하기 위해서는 개별물질전달계수를 구하여야 한다. 그런데 실험에서 직접 구할 수 있는 값은 총괄물질전달계수이다. 따라서 (4)식과 같이 복잡한 저항을 분리하여야 한다. 먼저 격막의 저항은 격막의 고유특성치이므로 실험적으로 따로 측정이 가능하다. 그리고 물질전달의 특성이 Howard[2]가 제시한 "전도층 모델"이 적용된다면 Sherwood 수와 Rayleigh 수의 관계는 다음식으로 표시된다.

$$Sh = \alpha Ra^{1/4} \quad (5)$$

여기서 Ra 는 Rayleigh 수($Ra = g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_A} \right) N_w L^4 / \mu D^2$) α 는 계의 특성에 의해 변화하는 상수이다. 그런데 본 계의 상부와 하부상의 조건이 동일하므로 α 값도 같은 값을 가질 것이다. 따라서 다음 (6)식과 같은 표현이 가능하다.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{D_1 L_2}{D_2 L_1} \left(\frac{Ra_1}{Ra_2} \right)^{1/4} \quad (6)$$

여기서 L_1, L_2 는 유체층의 깊이이고 Ra_1, Ra_2 는 각 상에서 flux를 기준으로 한 Rayleigh 수이다. 위의 식의 오른쪽 항은 모두 측정 가능하므로 k_1 과 k_2 의 비율 알 수 있어서 (4)식과 연관시켜 각각의 개별물질전달계수로 분리할 수 있다. 특히 이성분계 실험의 경우에는 Rayleigh 수도 거의 동일하여 이러한 문제는 더욱 간단히 해결된다.

3. 모델설정

본 연구에서는 1 부에서 shadowgraph에 의해 관찰된 자연대류에 의해 경계층이 불안정해져서 thermals 형 에디가 경계층을 떠나는 유체군을 동향을 근거로 모델을 설정하고자 한다. 에디의 동향은 크게 3 단계로 구분할 수 있다. 첫단계는 격막을 통한 확산에 의해 계면의 경계층을 형성하여 부력에 의한 에너지를 축적하는 에디의 형성단계, 둘째단계는 유체층의 점성력을 극복할 순간까지 불안정해진 경계층(임계 Rayleigh 수에 도달한 경계층)이 계면에서 분리하는 단계이다. 이때 물질전달에 영향을 미칠 수 있는 요인은

- 1) 경계층 분리시간이 어느정도인가?
- 2) 경계층이 완전히 전 계면에서 동시에 분리할 것인가 아니면 일부만 분리할 것인가?
- 3) 에디 배출 후 경계층을 채우는 유체는 어떤 성질의 것인가?

이다. 경계층 분리시간은 확산단계에 비하여 무시할 수 있다고 가정할 수 있다. 그러나, 농도경계층이 부력 효과에 의해 불안정해져 경계층이 전체가 동시에 완전히 분리할 수는 없을 것이다. 이것은 1 부에서 shadowgraph에 의해 관찰된 유동양상에서도 이러한 예측을 증명해 주었다. 물론 어떤 한 지점에서의 평균 에디 발생간격은 동일하다고 볼 수 있다. 왜냐하면 임계 Rayleigh 수에 도달하는 시간은 같은 조건에서 동일하여야 하기 때문이다. 이상의 상황을 고려해 볼 때 경계층이 분리 후 그 자리를 완전히 경계층 밖의 새로운 유체에 의해 교체된다고 생각하기 어렵고, 경계층이 분리할 때도 완전히 분리할 것이냐 하는 문제가 제기된다. 왜냐하면 thermals 형 에디가 경계층 전체에서 동시에 생성되지 않고 부분적이라면, 한 지점에서 불안정해진 경계층이 에디를 형성하며 이탈하는 과정에서 주위의 유체군을 끌어모으게 된다. 이때 계면은 전단력(shear force)이 작용하고 계면이 고정경계면일 경우 "no slip" 조건에 의해 아주 작은 두께의 막을 남기게 될 것이다. 또한 모아진 가벼운 유체군이 떨어질 때 액적이 형성되어 분리할 때와 같이 완전히 계면에서 이탈하지 않는 얇은 유체층이 존재하게 되고 이것은 경우에 따라서는 물질이동에 상당히 큰 저항의 역할을 할 수 있다. 최근 열전달에 의하여 자연대류가 발생하는 경우를 실험한 Mollendorf 등[11]에 의해서도 대류가 발생하여 계면에서 thermals가 생성 후에도 계면 가까이 존재하는 얇은 층의 존재를 보고하였다. 세번째

단계는 부력을 가지고 경계층에서 이탈한 에디는 벌크상의 유동상태를 결정하게 되는데 이러한 벌크상의 유동상태가 경계층에 영향을 미쳐 확산에 영향을 줄 것이냐 하는 문제이다. 그러나 Schmidt 수가 커지면 점도 경계층의 두께는 농도경계층보다 훨씬 큰 값을 갖는다. 따라서 벌크상의 난류유동은 경계층의 분자확산에 영향을 미치지 못 할 것으로 사료된다. 이상의 사실들을 바탕으로 다음과 같은 가정을 도출할 수 있다.

1) 계면에서는 분자확산에 의해 물질이 전달되며 상부경계층의 영향을 받지않는 "deep pool"이다.

2) 경계층의 분리시간은 확산시간에 비하여 무시할 수 있다.

3) 계면이 고정 경계면이면 경계층이 분리하는데 완전히 분리하지 못하고 얇은 층을 계면에 남기고 떠난다.

4) Schmidt 수가 큰 경우는 농도경계층의 존재가 점도 경계층 훨씬 내부에 형성되어 벌크상의 유동에 영향을 받지 않는다.

이상의 가정하에서 경계조건을 설정하고 확산방정식을 풀어 물질전달특성을 살펴보고자 한다. 이 모델을 간단히 도시하면 Fig. 2와 같고 지배 방정식은 다음식으로 나타낸다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \nabla^2 C_A \quad (7)$$

초기조건은

$$C_A = C_{A0} \quad \text{at } t = 0 \quad (8)$$

이고 "deep pool"시 경계조건은 다음과 같다.

$$C_A = C_{A0} \quad \text{at } z = L \quad (9)$$

계면에서 δ_s 존재에 의한 flux는 다음식으로 쓸 수 있다.

$$N_w = -D \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} = k_s (C_{Ai} - C_{A,z=0}) \quad (10)$$

Model

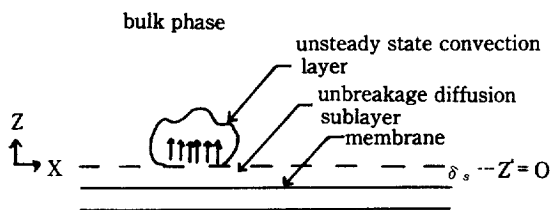


Fig. 2. Schematic diagram of the transfer model.

여기서 N_w 은 flux를 나타내며 계면에 항상 존재하는 유체막에 의한 저항을 표현해준다. C_{Ai} 는 격막표면에서 농도이다. 지배방정식 (1)식을 Laplace 변환하고 경계조건을 적용하여 풀면 [12] 다음과 같다.

$$\bar{C}_A = k_s \left(\bar{C}_{Ai} - \frac{C_{A0}}{S} \right) \frac{e^{-\sqrt{S} \nabla^2 D z}}{k + \sqrt{SD}} + \frac{C_{A0}}{S} \quad (11)$$

$$\bar{N}_w = k_s \left[\left(\bar{C}_{Ai} - \frac{C_{A0}}{S} \right) - k_s \left(\bar{C}_{Ai} - \frac{C_{A0}}{S} \right) \frac{1}{(k + \sqrt{SD})} \right] \quad (12)$$

(12)식을 역변환하면 (13)식과 같이 나타낸다.

$$N_w = k_s e^{\frac{k_s^2}{D} t} \operatorname{erfc} \left(\frac{k_s}{\sqrt{D}} t \right) (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (13)$$

한 단계의 계면의 교체시간을 기준으로 한 평균 flux, N_{av} 는 다음식으로 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} N_{av} &= \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} N_w dt \\ &= \frac{k_s}{t_e} (C_{Ai} - C_{A0}) \left[\frac{2}{k_s} \sqrt{Dt_e} \pi \right. \\ &\quad \left. + \frac{D}{k_s^2} \left(e^{\frac{k_s^2}{D} t_e} \operatorname{erf} \frac{k_s}{\sqrt{D}} t_e - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

이것을 개별물질전달계수 \bar{k} 로 나타내면 다음 (15)식과 같다.

$$\bar{k} = 2\sqrt{D/\pi t_e} - \frac{\delta_s}{t_e} \left(1 - e^{\delta_s^2/\sigma_s^2} \operatorname{erfc}(\sqrt{Dt_e}/\delta_s^2) \right) \quad (15)$$

위 식의 얇은 유체층 저항이 감소하여 $\delta_s \rightarrow 0$ 에 접근하면 \bar{k} 값은 상부 한계값을 갖는다.

4. 물질전달기구

본 장에서는 전달계수를 나타내는 (15)식에서 나타나는 미결정인자 교체시간 t_e 의 결정방법을 논하고자 한다. Higbie[15]는 계면을 통하여 물질이 전달되는 기구로서 경계층이 에디(eddies)에 의해 침투되며, 이 에디는 경계층에서 비정상 분자확산에 의하여 지배된다는 침투이론(penetration theory)을 제시하였다. t_e 에서의 물질이동계수 k 는 다음 식으로 표시된다.

$$k = \sqrt{D/\pi t_e} \quad (16)$$

여기서 D 는 확산계수이고 t_e 는 계면에서 에디가 침투하여 머무르는 평균시간이다. 경계층 밖에서 힘이 주어저 경계층이 불안해지는 강제대류의 경우에는 에디의

교체시간(t_e)은 벌크상의 유동상태에 좌우된다. 그러나 대류의 유발요인이 유체층 자체의 불안정성에 의한 자연대류의 경우에는 계면의 교체정도는 자연대류를 지배하는 것으로 알려진 Rayleigh 수나 Marangoni 수에 관계할 것이다. 특히 Rayleigh 수가 큰 경우 유체층의 불안정 요인이 농도경계층 내에 한정되어, 즉 급격한 비선형 농도분포상태에서 경계층이 불안정해져 경계층이 분리하는 경우는 교체시간 t_e 는 δ 를 기준으로 한 임계 Rayleigh 수에 관계할 것이다

$$Ra_{\delta} = \frac{g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_A} \right) N_w \delta^3}{\mu D^2} \quad (17)$$

여기서 δ_c 는 deep pool의 경우 분자확산에 의해 생성되는 농도 경계층 두께로서 교체시간 t_e 와는 $\delta_c = \sqrt{\pi D t_e}$ 의 관계를 갖는다. 열전달에서 Howard[2]의 전도층모델도 경계층이 불안정해져 나타나는 thermals이 일정한 주기를 가지고, 경계층을 새로운 유체로 교체시킨다는 이론이다. 이러한 관점에서 (16)과 (17)식에 $\delta_c = \sqrt{\pi D t_e}$ 를 대입하여 t_e 를 소거시키고 Sherwood 수로 나타내면 Howard 식과 동일한 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{kL}{D} = \left(\frac{Ra}{Ra_{\delta}} \right)^{1/4} \quad (18)$$

본 연구 모델에서는 δ_c 의 존재로 인하여 실험에서 경계조건을 명확히 규정하기 어렵다. 따라서 대류발생 직전까지 분자확산에 의해 지배되는 임계농도 경계층 두께 δ_c 는 $\delta_c = x \sqrt{D t_e}$ 로 쓸 수 있고 이때 x 는 경계조건에 의해 결정되는 상수이다. (17)식의 δ_c 대신 $x \sqrt{D t_e}$ 을 대입하여 (17)식을 무차원화 하면 다음식과 같이 나타난다.

$$\frac{t_e D}{L^2} = \left(\frac{Ra_{\delta c}}{x^4} \right)^{1/2} Ra^{-1/2} = \beta Ra^{-1/2} \quad (19)$$

여기서 $Ra_{\delta c}$ 와 x 값은 모두 경계조건이 정해지면 일정한 상수이므로 묶어서 상수 β 로 놓을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 에디발생간격을 경계층 교체시간을 t_e 로 취급하여 실험에서 측정함으로써 실험적으로 $\frac{t_e D}{L^2}$ 과 Ra 수의 관계를 구하였다. 이렇게 얻어진 (19)식을 (15)식에 대입하면 본 모델에 입각한 Rayleigh 수에 대한 Sherwood 수의 상관식을 얻을 수 있다.

5. 실험

실험에서 사용한 시료, 실험장치, 분석방법 등은 1

부에서 언급한 것과 동일하게 수행되었다. 한가지 더 추가해서 실험된 것은 물질전달이 진행되는 동안 shadowgraph에 나타나는 에디의 발생주기를 광감지기(photo detector)에 의하여 측정하였다. 이 감지기는 photo-conductive cell로서 빛의 강도를 저항의 변화로 출력된다. 따라서 저항치를 전압차로 변환하는 장치를 부착하여 기록계에 기록하였다. 기록계는 Rikadenki Ko Gyo 회사의 3 펜 기록장치를 이용하였다. 경계층에 인접한 지점에 감지기를 설치하고, 동시에 경계층이 이탈하여 생긴 에디의 발생주기를 측정하였다.

6. 모델에 의한 검토

본 장에서는 가시화에서 관찰된 유동양상, 실험적으로 측정한 물질전달계수, 그리고 광감지기에 의해 측정된 경계층이 분리하여 나타나는 에디의 발생주기의 상호관계를 제시된 모델에 수렴시켜 종합 검토하고자 한다. 2 절에서 설명한 바에 따라 실험적으로 구한 총괄 물질전달계수로부터 개별물질전달계수를 구할 수 있으며, flux로부터 Rayleigh 수를 얻을 수 있다. 또한 동시에 광감지기에 의해 에디의 발생주기를 측정하였다. 기록계에 나타난 대표적인 난류 에디의 발생주기를 Fig. 3에 제시하였다. 여기서 보이는 바와 같이 거의 일정한 에디발생주기를 나타내고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 5 분이나 10분 동안의 에디발생수를 시간으로 나누어서 평균 에디발생간격을 구하였다. 아세

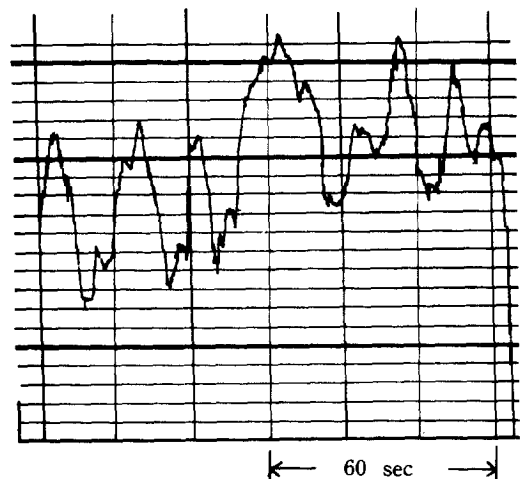


Fig. 3. Typical strip-chart recordings of buoyant eddy generation by the photosensitive detector ($t_e = 21$ sec, $Ra = 9.8 \times 10^4$).

Table 1. Sample on experimental results.

Rayleigh Number Ra [-]	Individual Coefficient \bar{k} [cm/sec]	Periodic Time t_e [cm]	*Diffusion Layer Thickness δ_s [cm]
1.20×10^{10}	7.91×10^{-4}	11	0.0216
9.85×10^8	6.90×10^{-4}	19	0.0213
7.21×10^8	5.80×10^{-4}	40	0.0210
4.99×10^8	5.15×10^{-4}	60	0.0213
2.20×10^8	4.72×10^{-4}	82	0.0263
2.01×10^8	4.35×10^{-4}	100	0.0204
9.10×10^7	4.00×10^{-4}	128	0.0208
6.00×10^7	3.81×10^{-4}	210	0.0235

* Calculated from the equation (15)

톤, 톨루엔 이성분계에서 자연대류가 발생하는 경우에 Rayleigh 수에 대한 물질전달계수와 이때 동시에 측정된 에디발생주기의 대표적인 실험결과들을 Table 1에 제시하였다. 먼저 개별물질전달계수의 에디발생주기의 상호관계를 살펴보면, Fig. 4와 같다. 여기서 보는 바와 같이 에디발생주기가 길어짐에 따라 물질전달계수가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 에디의 발생주기가 길어짐에 따라 물질전달계수가 감소하고 있음을 뜻한다. 즉 에디의 발생주기가 계면에서 경계층 유체의 교체정도를 대변해주고 있음을 시사해 주고 있다. 한편 Howard[2]가 제시한 모델처럼 경계층이 자연대류 발생에 의하여 완전히 분리된다는 가정을 도입하고, 본 연구에서 측정된 에디발생간격을 농도경계층이 확산에 의해 형성되기 시작해서 부터, 격막의 계면에서 완전히 분리하는데 걸리는 경계층 교체시간 t_e 로 생각할 때, 이 t_e 를 침투이론식에 대입하면 실선으로 나타나는 물질전달계수를 얻을 수 있다. 그러나 Fig. 4에서 보는

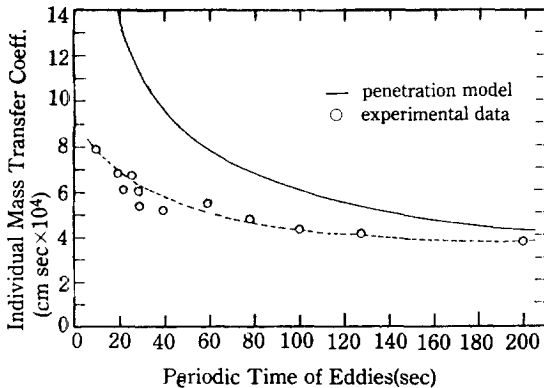


Fig. 4. Variation of individual mass transfer coefficient with the generation period of eddies.

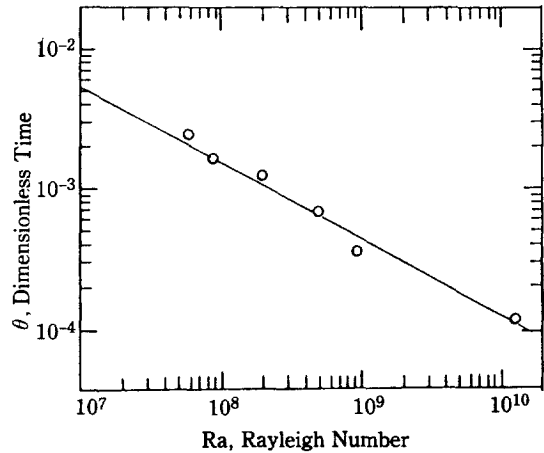


Fig. 5. Correlation between the dimensionless time and the Rayleigh number.

바와 같이 Howard 개념과 침투이론에 의한 이론치는 실험치와 일치하지 않음을 알 수 있다. 이는 본 모델에서 에디가 계면에서 분리하면서 완전히 분리하지 못하는 얇은 경막이 존재한다는 가정의 합리성을 증명해 준다. 따라서 모델에 의한 결과식 (15)식에 실험에서 측정된 물질전달계수와 에디발생간격을 대입하여 분리하지 않은 유체막의 두께를 구해보면 Table 1과 같다. 이 결과는 에디발생주기가 Rayleigh 수에 관계없이 거의 일정한 두께를 나타내었다. 다음으로는 3 절에서 언급한 대류발생간격과 Rayleigh 수와의 관계이다. 무차원시간 $t_e D/L^2$ 에 대하여 Rayleigh 수를 log-log 좌표에 도시하면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 (19)식의 최적 β 값을 결정하면 다음식으로 나타났다.

$$\frac{t_e D}{L^2} = 14.90 Ra^{-1/2} \quad (20)$$

또한 기물기에서 얻어지는 Rayleigh 수의 $-1/2$ 도 이론에 의한 (19)식과 잘 일치하였다. 이것의 물리적 의미는 경계층 분리에 의한 에디발생이 유체층 전체깊이에 무관하다는 것을 암시하며 “deep pool”이란 가정의 타당성도 입증해 준다. (20)식을 모델에 의한 결과식 (15)식에 대입하여 정리하면, 다음과 같이 Sherwood 수가 Rayleigh 수의 함수로 나타난다.

$$Sh = 0.29 Ra^{0.25} - 0.0671 \left(\frac{\delta_s}{L} \right) Ra^{0.5} \{ 1 - \exp[3.86 \left(\frac{L}{\delta_s} \right) Ra^{-0.25}]^2 \} \operatorname{erfc} \left[3.86 \left(\frac{L}{\delta_s} \right) Ra^{-0.25} \right] \quad (21)$$

여기서 Ra는 flux를 기준으로 한 Rayleigh 수이고 L은 유체층의 깊이, δ_s 는 격막에서 에디를 배출하지 않고 남아있는 얇은 경막이다. δ_s 는 본 실험범위에서 거의 일정한 값을 가졌다. 이는 계의 물리적 특성을 대변하는 Schmidt 수에 의해 지배될 것으로 생각된다. 그런데 본 연구의 경우는 Schmidt 수의 범위가 $250 < Sc < 300$ 으로 한정되어 있으므로, 거의 일정한 값을 나타낸 것으로 생각된다. 이러한 특성은 앞으로 더욱 연구가 진행되어야 할 과제이다. 본 실험치와 비교를 위하여 계산된 δ_s 를 뒷 식에 대입하면 (22)식으로 나타낸다.

$$Sh = 0.29 Ra^{0.25} - 1.409 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{L} \right) Ra^{0.5} \\ \left[1 - \exp(33782.4 Ra^{-0.5} L^2) \right] \operatorname{erfc}(183.8 Ra^{-0.25} L) \quad (22)$$

여기서 L은 cm의 단위이다. Rayleigh 수의 적용범위는 $5 \times 10^7 < Ra < 1.5 \times 10^{11}$ 이고 Schmidt 수는 $250 < Sc < 300$ 이다. Rayleigh 수의 승수 오차범위는 0.25 ± 0.028 이다. 한편 δ_s 가 무한히 작아지면 두째 항이 무시되어 (23)식과 같이 쓸 수 있다.

$$Sh = 0.29 Ra^{0.25} \quad (23)$$

뒷 식은 Howard 식과 유사한 형태의 상관식이다. (23)식의 상수로부터 임계 Rayleigh 수를 구하면 2200을 얻었다. 이러한 값은 본 연구실에서 최근 안정성 해석에 의한 이론값과 같은 차수의 값이다. Fig. 6은 실험에서 직접 구한 Sherwood 수와 모델식 (22)식에 의해 계산한 결과를 비교하였다. 그림에서 모델식의 실험결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

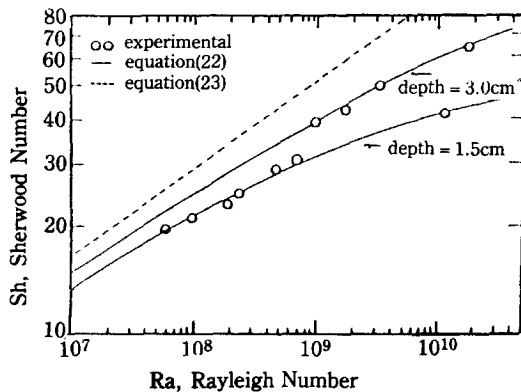


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated Sherwood numbers.

7. 결 론

Rayleigh 수가 큰 경우 ($5 \times 10^7 < Ra < 1.5 \times 10^{11}$)에 본 연구에서 제시한 모델을 중심으로 검토한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) 에디의 발생간격과 Rayleigh 수는 다음식에 의해 잘 표현되었다.

$$\frac{t_e D}{L^2} = 14.90 Ra^{-1/2}$$

이는 에디발생이 경계층 두께를 기준으로 한 임계 Rayleigh 수에 깊은 관계가 있음을 말해준다.

2) Howard 개념을 도입한 침투이론과 실험에 의한 물질전달계수를 비교함으로써 경계층에서 분리하지 않는 얇은 경막 δ_s 의 존재를 정량적으로 확인하였다.

3) 유동상태와 모델을 연관시켜 구한 상관관계식의 이론치는 본 연구가 행한 실험범위내에서 실험치와 잘 일치하였다.

본 연구는 제 1부[13]의 실험을 토대로 수행된 것임을 밝혀둔다.

감 사

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

NOMENCLATURE

- A : Area (cm²)
- A₁ : Effective Area (cm²)
- C : Concentration (g/cm³)
- C* : Concentration in equilibrium with other phase (g/cm³)
- D : Diffusion coefficient (cm²/sec)
- g : Gravity constant (cm/sec²)
- K_o : Overall mass transfer coefficient (cm/sec)
- k : Individual mass transfer coefficient (cm/sec)
- \bar{k} : Average individual mass transfer coefficient (cm/sec)
- L : Fluid depth (cm)
- l : Membrane thickness (cm)
- m : Distribution coefficient (C_{A2}/C'_{A1})
- N_w : Mass flux (g/cm² sec)
- Ra : Rayleigh number based on flux $\left[g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_A} \right) N_w \right. \\ \left. L^4 / \mu D^2 \right]$
- Ra_g : Rayleigh number based on boundary layer

	thickness
Sc	: Schmidt number (ν/D)
Sh	: Sherwood number (kL/D)
t	: Time (sec)
t_c	: Contact time (sec)
t_e	: Exposure time (sec)
V	: Volume (cm ³)

Greek Letters

α	: Constant [see equation(5)]
β	: Constant [see equation(19)]
δ	: Boundary layer thickness (cm)
δ	: Diffusion layer thickness (cm)
θ	: Dimensionless time ($t_e D/L^2$)
κ	: Surface concentration shape factor
μ	: Viscosity (g/cm sec)
ν	: Kinematic viscosity (μ/ρ)
π	: 3.14159
ρ	: Density (g/cm ³)
τ	: Tortuosity factor
σ	: Surface tension (dyne/cm)

Subscripts

0	: Initial state
1	: Phase 1
2	: Phase 2
A	: Acetone

i	: Interface
M	: Membrane phase

REFERENCES

1. Townsend, A.A.: *J. Fluid Mech.*, **5**, 209 (1959).
2. Howard, L.N.: Proc. 11th Int. Congress. Applied Mechanics, Munich (ed. Görtler, H.), 1109 (1964).
3. Somerscales, E.F.C. and Gazda, I.W.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **12**, 1491 (1969).
4. Foster, T.D.: *Geophys. Fluid Dyn.*, **2**, 201 (1971).
5. Sparrow, E.M., Husar, R.B. and Goldstein, R.J.: *J. Fluid Mech.*, **41**, 793 (1970).
6. Chu, T.Y. and Goldstein, R.J.: *J. Fluid Mech.*, **60**, 141 (1973).
7. Blair, L.M. and Quinn, J.A.: *J. Fluid Mech.*, **36**, 385 (1969).
8. Patrick, M.A. and Wragg, A.A.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **18**, 1397 (1975).
9. Wragg, A.A. and Loomba, R.P.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **13**, 439 (1970).
10. Al-Arabi, M. and El-Riedy, M.K.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **12**, 1573 (1969).
11. Mollendorf, J.C., Arit, H. and Ajiniran, E.B.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **27**, 273 (1984).
12. Kim, L.H.: Ph.D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1984).
13. 김래현, 최창균, 최웅: 화학공학, **25**, 91 (1987).