

열적으로 성층화된 수평전기화학계에서 이중확산대류의 물질전달 상관관계

신승일 · 윤도영[†] · 최창균*

광운대학교 공과대학 화학공학과

*서울대학교 응용화학부

(1998년 7월 28일 접수, 1998년 10월 19일 채택)

A Mass-Transfer Correlation of Double-Diffusive Convection in a Horizontal Electrolyte Layer with Thermally Stable Stratification

Seung-Il Shin, Do-Young Yoon[†] and Chang Kyun Choi*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701

*Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(Received 28 July 1998; accepted 19 October 1998)

요 약

본 연구에서는 열적으로 성층화된 수평 유체층에서 유발되는 이중확산대류에 의한 물질전달특성을 이론적으로 또한 실험적으로 고찰하였다. 이중확산대류는 전달량을 향상시키거나 감소시키므로, 본 연구에서는 이중확산대류의 전달상관식에 대한 새로운 예측모델을 해석적으로 개발하였다. 한편 전기화학계를 이중확산계의 환경으로 설정하고, 정상상태에서 이온의 물질전달에 의한 이중확산의 조건들을 실험적으로 조사하였다. 본 실험에서는 한계전류법을 활용하여 수평 구리전극 사이에 채워진 황산구리-황산용액에 대하여 이중확산대류를 발생시켰다. 실험결과를 통해 구해진 자료들은 전기장과 성층화된 온도장이 부여된 수평전해액에서 정량화되었으며, 이로부터 이론적인 예측식이 효과적으로 검증되었다. 열적 성층화는 다성분계에서 부력의 효과를 줄임으로서 유체층의 안정화효과를 보여주었다. 본 연구의 결과들은 이중확산대류가 수반되는 다양한 공학적 상황에 대하여 물질 및 열전달량을 제어하는데 있어서 효과적인 예측 및 해석에 필요한 근거들을 제공할 것이다.

Abstract—In the present research, theoretical and experimental studies are conducted to investigate the characteristics of double-diffusive mass transfer in a horizontal fluid layer with thermal stratification. As the double-diffusive convection may either enhance or reduce transfer rates, the present study developed a new predictive model for the transfer correlation of double-diffusive convection analytically. Using an electrochemical system as a double-diffusive environment, the double-diffusive conditions to mark steady ionic mass transfer were investigated experimentally. To do this, the limiting current technique was adopted in a $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution confined within horizontal copper electrodes. Theoretical results were confirmed by the experiments in which the relations of the double-diffusive conditions were quantified in an electrolyte-horizontal layer with both electrostatic fields and temperature stratifications. Thermal stratification showed the stabilizing effects in a multicomponent fluid layer as reducing the magnitude of buoyancy forces. The present study provides plausible predictions and explanations in controlling mass and heat transfer rates for various practical situations including the double-diffusive convection.

Key words: Double-Diffusive Convection, Thermal Stratification, Mass Transfer Correlation, Electrochemical System, Multicomponent Fluid Layer

1. 서 론

수평면에 위치한 유체층의 경계면에서 유체층으로 열 또는 물질전달이 수반될 때 온도차 또는 농도차에 기인한 역구배의 밀도의 변화로 인해 부력이 발생하게 된다. 부력의 발생은 유체의 유동을 유발시

키는 자연대류로 나타나게 된다. 특히 농도구배와 온도구배가 동시에 존재하는 유체층에서 발생하는 자연대류를 이중확산대류(double-diffusive convection)라 한다[1]. 이중확산대류는 널리 알려져 있는 Rayleigh-Benard 문제의 일환으로 지난 30년 동안 활발히 연구되어 왔다[1-5]. 온도차에 의한 밀도변화뿐만 아니라 용질의 농도차에 의한 밀도 변화에 의해서도 부력이 유발되기 때문에, 이중확산대류는 고전적인 Rayleigh-Benard 문제보다 훨씬 다양한 유동이 생기게 된

[†]E-mail : yoondy@daisy.kwangwoon.ac.kr

다. 이와같은 이중확산대류는 물질이 전달되는 다성분계에서 열전달이 수반되는 공정과 관련된 전기화학공정, 결정성장공정, 태양에너지의 활용, 천연가스의 저장 및 화학 증착기의 설계 및 제어에 있어서 중요한 역할을 하고 있으므로 관련연구가 폭넓게 진행되어 오고 있다[2-5].

Turner[1]는 이중확산대류의 현상을 규정짓는 최소한의 두 가지 조건을 제시하였는데, 첫째는 밀도변화를 일으키기 위해서는 확산계수가 다른 두 가지 이상의 성분이 있어야 한다는 것이고, 둘째는 그 성분들이 수직 밀도구배에 서로 반대되는 영향을 일으켜야 한다는 것이다. 단일성분으로 형성된 유체층의 밀도가 상부로 갈수록 감소된다면 유체층은 안정적인 반면에, 상호간에 서로 확산되어질 수 있는 두 가지 성분으로 구성되어진 유체층의 상부에 무거운 층이 위치하게 되면 이 계는 역학적으로 불안정해진다. 결과적으로 부력은 벌크 유체의 이동을 증가시켜서 대류 유동을 야기시키며, 한편으로 유체의 이동방향을 반전시켜서 과도유동을 야기하기도 하고, 온도구배를 안정한 방향으로 전환시켜 유체층을 안정하게 유지시키기도 할 것이다. 이와 같이 이중확산대류는 대류발생시점을 규명하기 위한 연구들을 위주로 하여 진행되어 왔다[4,5]. 그러나 대류발생후 대류에 의한 전달량을 예측하기 위한 전달상관식과 관련된 연구는 실험식 위주로 극히 제한적으로 진행되어 왔다. 이중확산대류에 대하여 전달상관식의 구성은 대류발생을 위한 추진력이 결정되면, 대류유동의 형태가 전형적인 Rayleigh-Benard 대류와 유사할 것으로 기대된다. 즉, Howard의 경계층모델[6]과 Busse[7]에 의한 개선된 Howard 모델에 근거한 전달 상관식의 유도는 현재까지도 많은 연구자에 의하여 진행되어 왔다. Prandtl의 유사성이론에 근거한 Long[8]과 Cheung[9]의 모델들, 이에 근거한 Yoon의 다공성매질에서의 모델[10], 위수 해석법을 통한 Bejan의 모델[11] 그리고 Arpaci의 미세난류모델[12]들이 다양한 계에서 효과적으로 제시되고 있다. 이중에서 Cheung은 비록 내부열발생계에 국한되지만 열전달계에서 유체층을 열침투층, 점성유동층과 난류중심영역으로 구분하여, 위수해석으로 온도분포의 연속성을 활용하는 해석적인 방법을 구상한다. 열전달과 물질전달의 유사성에 비추어 열전달계에서의 모델들은 물질전달계에서도 혼용되어 사용되어 왔으나, 열전달과 물질전달이 동시에 발생하는 이중확산대류에 대한 이론적인 모델상관식은 아직까지 제시된 바 없다. 한편 전기화학계에서 물질전달에 대한 연구로는 Levich에 의해 한계전류기법이 소개되었으며[13], Agar[14]에 의하여 전기화학계가 물질전달계와 유사성이 있다는 것이 지적된 후로 관련 연구들이 지속되어 왔다. Fenech와 Tobias[15]가 다양한 조건에 따른 한계전류 밀도 변화를 실험했으며, 전기영동효과가 Selman과 Newman[16]에 의하여 조사되기도 하였다. 특히, 전기화학계에서 자연대류의 유동양상과 Rayleigh수와와의 관계에 대한 실험이 Patrick과 Wragg[17]에 의하여 수행되었다.

본 연구에서는 열적으로 성층화되어 있는 유체층에서 유발되는 이온의 물질전달 상관식을 이론적으로 유도하고 이를 실험적으로 보완하였다. 전기화학계를 활용한 본 연구를 통하여 이중확산대류의 전달특성을 이해함과 이의 활용을 위한 열적성층화효과가 정량적으로 조사되었다. 본 연구의 결과들은 열전달이나 물질전달이 수반되는 각종 화학공정에서 자연대류의 강화 또는 억제에 의한 엄밀한 전달량의 예측과 제어에 필요한 공학적 자료로서 활용될 수 있을 것이다.

2. 이중확산대류

2-1. 이온의 물질전달

본 연구에서는 전해액으로 채워진 수평 구리전극계에서 유체층이

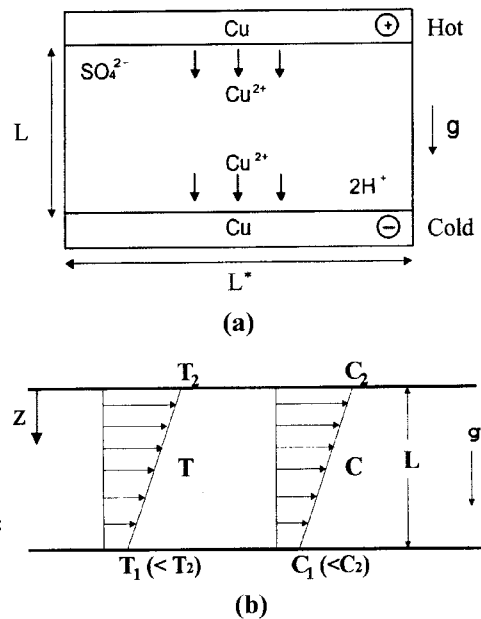
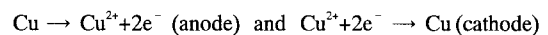


Fig. 1. Schematic diagram of double-diffusive electrolyte system.

(a) $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ electrolyte system

(b) Horizontal double-diffusive fluid layer with thermal stratification

열적으로 성층화되어 있을 때 유발되는 이중확산대류에 의한 이온의 물질전달계를 도입하였다. 본 연구에서 고려되는 계의 개략도가 Fig. 1에 나타나 있다. 그림(Fig. 1a)에 보이는 바와 같이 본 연구에서 사용된 수평 전기화학계는 두 전극면이 구리인 수평평판내에 황산구리-황산 수용액을 전해용액으로 사용하였다. 전극간의 거리와 전극의 폭은 각각 L 과 L^* 이고, 열적으로 성층화를 유지하기 위하여 상부와 하부의 구리전극간을 일정온도차로 유지한다고 가정하였다. Fig. 1a와 같이 전해용액으로 포화된 전극반응계의 마주보는 두 수평전극에 대해 전압을 가해 줄 경우 부여된 전위차로 인한 이온들의 이동이 있게 된다. 이들 이온들은 양극과 음극에서 각각 다음과 같은 산화·환원반응을 일으켜, 결과적으로 음극표면에서 구리이온들이 도금되는 물질전달을 일으킨다.



위의 전극반응에서 상온하에서 황산구리는 물에 대한 용해도가 높고, 구리이온이 전극표면에 도금되어 가용성 산물을 만들지 않는 것으로 알려져 있다[14-16]. 따라서 전자의 이동으로 인한 전류의 양으로부터 물질전달량을 환산할 수 있으며, 전극의 극성변화 또한 용이하게 설정할 수 있다. 즉, 유체층 상부의 전극이 음극으로 설정될 경우 초기의 전극반응에서는 확산에 의해 도금이 되지만, 구리이온들은 하부의 음극으로 도금되기 때문에 점차 농도차가 생기고, 역밀도구배가 생성되어 자연대류가 발생된다. 그림에 나타나 있는 자연대류가 발생하는 경우에는 일정한 농도범위에서 전위차를 주었을 때 구리이온의 이동에 의해 전극표면과 벌크용액 사이에 농도구배에 의한 밀도차가 커서 자연대류를 발생시키는 추진력이 크다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 상부에 온도를 가하여 열적으로 성층화되는 조건을 부여하였으며, 이로 인해 부력에 의한 자연대류의 억제효과를 보고자 하였다. 그러나 확산과 대류 외에도 전극과 이온들간의 정전기적 인력에 의한 전기영동효과가 전달현상에 참여하게 된다. 전기영동은 과량의 고정 전해액을 첨가해 전달수를 줄이므로 해서 억제가 가능하며, 그로 인해 확산 또는 확산과 대류에 의한 물질전달현상을 제어할 수 있다. 전기화학계에서 물질전달의 추진력

환산을 용이하게 하기 위한 한계전류법칙의 도입은 일반적이다[13]. 본 실험에서의 구리이온들의 반응경로를 간단하게 표현하면, 모액에서 전극표면으로의 구리이온들의 물질전달과 구리이온의 전극표면 도금반응으로 각각 나타낼 수 있다. 이때의 물질전달량을 각각 N_1 과 N_2 라고 한다면 이들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_1 = k(C_b - C_e), \quad N_2 = k_e C_e \quad (1)$$

여기서 C 는 농도를 나타내며, 하첨자 b 와 e 는 벌크용액과 전극표면을 각각 나타낸다. 또한 k 는 물질전달계수이며, k_e 는 1차로 가정된 반응속도상수이다. 정상상태에서 물질전달속도와 표면반응속도는 같다고 볼 수 있으므로, 전극표면의 농도는 다음과 같이 구해진다.

$$C_e = \frac{kC_b}{k + k_e} \quad (2)$$

여기서 두 전극사이의 전위차를 증가시키게 되면 국부물질전달계수의 변화는 미미하나, 반응속도상수는 전위차에 따라 급격하게 증가된다. 따라서 $k \ll k_e$ 인 경우에 이르면 표면농도는 거의 0이 된다. 이때의 전류를 한계전류라 하는데, 전위차가 증가함에도 불구하고 더 이상 전류의 상승이 없는 고원형태의 영역을 지칭한다. 이는 실험에서 쉽게 확인된다. 이때 확산에 의해 전극근처에서는 물질전달이 가속되게 되며 모액과 전극면사이의 농도차이가 커지게 되고, 결과적으로 물질전달이 최대로 이루어지게 된다. 이와같은 한계전류법칙을 사용하게 되면 물질전달계수 k 는 다음과 같이 모액의 농도와 한계전류밀도만으로 나타낼 수 있다.

$$k = \frac{I_L}{nFC_b} \quad (3)$$

여기서 I_L , n 과 F 는 한계전류밀도, 전달이온수와 Faraday상수를 각각 나타낸다. 이 수식은 물질전달량을 환산하기 위한 Sherwood 수의 계산식에 활용되어진다. 본 연구와 관련된 이온의 전달현상에 대하여는 Yeager 등[13]에 의하여 잘 정리되어 있다.

2-2. 이중확산계와 지배방정식

본 연구에서 설정한 열적으로 성층화되어 있는 전기화학계에서의 물질전달현상은 열과 물질이 동시에 전달되는 이중확산계로 고려할 수 있다. 즉, 앞에서 언급한 바와 같이 전해액층은 열적으로 안정한 상태를 유지하고 있으므로 선형의 온도분포하에서 상부면에서 열이 유입되어 하부로 유출되고 있다. 이때 대류발생을 야기시키는 이온의 물질전달 메커니즘에 의하여 전형적인 이중확산대류가 발생되어진다. 정상상태의 열 및 물질전달을 고려하여, Fig. 1a에서 보여진 전기화학계에 대한 온도분포와 농도분포에 대한 개략적인 분포를 Fig. 1b에 나타내었다. 그림에서 T 와 g 는 온도와 중력가속도를 각각 나타낸다. 본 연구에서는 Fig. 1a의 전해액 셀의 중횡비(L/L')가 2이상이므로, 그림에 보이는 바와 같이 1차원계로 가정하여 나타낼 수 있다. 물론 z 축은 대류유동에 대한 주흐름방향인 연직방향의 중력방향과 일치하며 기준점은 상부면을 가정하였다. 그림에서 상부면의 온도와 이보다 낮은 하부면의 온도는 일정하게 유지되고 있으며, 이중확산대류의 발생을 위한 농도분포는 상부면이 하부면보다 높은 선형을 보여주고 있다. 즉, 그림의 열 및 물질전달 상황하에서는 농도분포로 인하여 대류발생이 추진력을 갖게 되나, 온도분포는 대류발생을 억제하게 될 것이라는 것을 쉽게 짐작할 수 있다. 이와 같은 이중확산대류의 발생은 부력의 변화에 기인하므로, 부력을 야기시키는 유체층의 밀도변화에 대한 상태방정식을 도입하면 다음과 같다[1].

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta(T - T_0) + \beta_s(C - C_0)] \quad (4)$$

여기서 ρ , β 와 β_s 는 유체의 밀도, 열팽창계수와 용질팽창계수를 각각 나타내며, 하첨자 0은 기준 상태를 나타낸다. 위의 상태방정식은 온도가 증가할수록 그리고 농도가 감소할수록 밀도가 감소함을 보여준다. Fig. 1b에 나타난 본 연구의 계에서는 온도분포가 밀도분포를 성층화시키는 반면에 농도분포는 중력방향에 대하여 역밀도분포를 보이므로 부력의 크기가 유체층의 안정화요인을 넘는 상황에서 이중확산대류가 발생하게 될 것이다. 이와 같은 이중확산대류에 의한 유체의 유동은 다음과 같은 운동방정식의 지배를 받게 된다[1].

$$\rho_0 \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \right) \vec{u} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} \quad (5)$$

여기서 t , P 와 \vec{u} 는 시간, 압력과 속도벡터를 각각 나타낸다. 위의 식은 비정상상태를 포함하는 일반적인 식으로 설정되어 있다. 식에서 보듯이 모든 물성은 일정하다고 가정하고 대류발생시에 중력장에서 밀도변화에 대한 상태방정식을 도입하는 Boussinesq 가정이 도입된다. 즉, 상태방정식인 식 (4)에서 유발된 부력의 변화요인이 식 (5)의 운동방정식에 적용되어 속도장이 결정되어진다. 그러나 온도분포와 농도분포가 이중확산대류의 속도장을 결정시키는데 중요한 역할을 하므로, 온도와 농도에 대한 지배방정식들은 각각 다음과 같이 가정할 수 있다[1].

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \right) T = \alpha \nabla^2 T \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \right) C = \alpha_s \nabla^2 C \quad (7)$$

여기서 α 와 α_s 는 유체의 열확산계수와 물질확산계수를 각각 나타낸다. 본 연구는 정상상태에서 이중확산대류에 의한 물질전달상관식의 도출에 주안점을 두고 있으므로, 식 (5)-(7)에서 시간의존성 항들은 적절히 제거될 수 있다. 두 수평경계면이 고정되어 있는 경우 열적으로 성층화되어 있는 수평계에서 이중확산대류의 발생조건은 다음과 같은 무차원수들의 관계식으로 알려져 있다[1, 19].

$$Rs - LeRa = 1708 \quad (8)$$

여기서 Rs , Ra 와 Le 는 용질 Rayleigh 수, Rayleigh 수와 Lewis 수를 각각 나타낸다. 한편, 식 (8)에 대하여 상하부면의 온도가 서로 같은 경우에는 $Ra=0$ 으로 계산되므로, 이때 자연대류가 발생되기 위한 조건이 $Rs=1708$ 로 구해지게 된다. 이는 Rayleigh 경에 의하여 계산된 수치이다. 한편 상하부면의 온도차가 있게 되면 $Ra \neq 0$ 이며, 본 연구의 계에서는 열적 성층화효과를 위하여 상부면이 가열되고 있으므로 이는 Ra 로 하여금 이중확산대류의 발생을 위한 Rs 의 값이 커지게 됨을 보여주게 된다. 즉, 본 연구에서는 상부면이 가열되고 있으므로, Ra 의 값이 음으로 정의되지만, 본 논문에서는 편의상 Ra 를 양의 값으로 나타내고 수식에서 음의 부호를 적용하였다. 한편, 식 (8)에서 Rs 와 Ra 는 각기 부력의 크기를 가늠할 수 있는 무차원수들이지만 농도와 온도차원으로 각각 척도화되어 있으므로, Le 의 곱으로서 수식이 동일한 물리적 차원으로 척도화되어 있음이 흥미롭다. 이와 같이 주요한 무차원 수인 Rs , Ra , Le 와 함께 본 연구의 이중확산계에서 적용되는 무차원수들은 다음과 같이 정의된다[1].

$$Rs = \frac{g\beta_s ACL^3}{\alpha_s \nu}, \quad Ra = \frac{g\beta ATL^3}{\alpha \nu}, \quad Sh = \frac{kL}{\alpha_s}$$

$$Sc = \frac{\nu}{\alpha_s}, \quad Pr = \frac{\nu}{\alpha}, \quad Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\alpha}{\alpha_s}$$

여기서 Sh , Sc 와 Pr 은 Sherwood 수, Schmidt 수와 Prandtl 수를 각각 나타낸다. 또한, k 는 식 (3)에서 구해지는 전달계수이고, ν 는 유체의

동점도를, 그리고 ΔC 와 ΔT 는 유체층의 농도차와 온도차를 각각 나타낸다. 이와 같은 무차원수들은 본 연구의 계에서 효과적으로 환산되어질 수 있다. 본 연구는 위와 같이 정의되는 무차원수들로서 이중확산대류계에서 유발되는 물질전달량을 예측할 수 있는 전달상관식을 해석적으로 도출하는데 그 목적이 있다.

2-3. 물질전달 상관식

이제부터는 열적으로 성층화되어 있는 이중확산계에서 물질전달 상관식을 이론적으로 유도하기로 한다. 이중확산계에 대한 전달상관식은 체계적으로 제시되어 있지 못하지만, 열전달과 물질전달의 유사성이 비추어 Long과 Cheung에 의하여 제의된 열전달계에서의 모델이 본 연구의 이중확산계에 확장될 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1에 나타나 있는 기본계에 대하여, Long[8]과 Cheung[9]에 의하여 시도된 바 있는 난류성 열대류의 전달모델을 물질전달계에 도입하기로 한다. 이 방법에서는 난류성 이중확산대류계에서 유동장 내의 농도 및 속도의 양들을 통계적인 정상상태하의 기본량과 교란량의 합으로 표시하고, 수직방향으로의 변화만으로 가정되어진다. 한편, 물질전달상관식의 유도를 위한 대상계는 성층화된 온도분포를 보이고 있으므로(Fig. 1b), 온도교란의 변화는 고려하지 않게 된다. 따라서 농도와 속도는 다음과 같이 통계적인 평균치인 기본량과 교란량(fluctuation)의 합으로 나누어 나타낸다.

$$C = \bar{C}(z) + \theta, \quad \vec{u} = \bar{\vec{u}} + \vec{u}' \quad (9)$$

위의 식에서 $\bar{(\quad)}$ 는 통계적인 평균치를 나타내고, θ 와 \vec{u}' 는 농도교란과 속도교란을 각각 나타낸다. 농도교란과 속도교란에 대한 각각의 통계적인 평균치들은 위의 식에서 보이듯이 0으로 가정된다. 정상상태에 대하여 식 (9)의 가정을 앞절에서 소개된 식 (4)-(7)의 지배방정식에 대입하면, 시간의존성 항들이 소거되며 Cheung에 의하여 소개된 바 있는 열전달계와 유사하게 물질전달계에 대한 다음과 같은 방정식들이 유도된다.

$$\alpha_s \frac{d\bar{C}}{dz} = \bar{w}\theta + \alpha_s \left. \frac{d\bar{C}}{dz} \right|_{z=0} \quad (10)$$

$$\alpha_s \nabla^2 \theta = w \frac{dC}{dz} - [(\vec{u}' \cdot \nabla) \theta - (\vec{u}' \cdot \nabla) \theta] \quad (11)$$

$$v \nabla^2 \vec{u}' = (\vec{u}' \cdot \nabla) \vec{u}' + \frac{1}{\rho_0} \nabla p - k g \beta_s \theta (1 - \beta \Delta T / \beta_s \Delta C) \quad (12)$$

여기서 w 는 수직속도성분의 교란량을 나타내고 있다. 식 (10)과 (12)는 Cheung의 모델과 본 연구에 의한 모델간의 근본적인 차이를 보여주는 식이다. 즉, Cheung의 경우에는 내부열발생계이므로 Fig. 1에 나타나 있는 본 연구의 이중확산계에 대한 식 (10)의 마지막항이 벽면물속량으로 표현되어야함이 Cheung의 모델과는 차이가 있다. 또한 본 연구에서 성층화된 온도분포가 가정되어 있으므로, 식 (6)에서 선형분포의 밀도변화에 대한 상태방정식이 식 (12)에서와 같이 나타나고 있음을 주목하자. 즉 농도교란의 항으로 척도화되어 있으므로 부력효과 역시 이중확산계에 적합하게 보정되어야 한다. 또한 거리인자 역시 Fig. 2에 보이는 바와 같이 벽면을 기준으로함이 Cheung과는 차이를 보이게 된다. 본 연구의 이중확산계에서는 유체층의 농도분포에 대한 근사치를 구분된 영역별로 구할 수 있다. 즉, 전기화학계에서는 Schmidt 수가 1보다 매우 크기 때문에, 이중확산에 의한 물질전달계에 대한 유체층은 확산경계층(diffusion boundary layer: $0 < Z < \delta_d$)과 점성경계층(viscous boundary layer: $0 < Z < \delta_v$, $\delta_d < \delta_v$)과 난류 중심부(turbulent core region: $\delta_v < Z < L$)의 세 영역으로 구분되어질 수 있다. 여기서 δ_d 는 확산경계층깊이, δ_v 는 점성층깊이, 그리고 L 은 전체유체층의 깊이를 각각 의미하며, 이를 Fig. 2에 도식적으로 나타

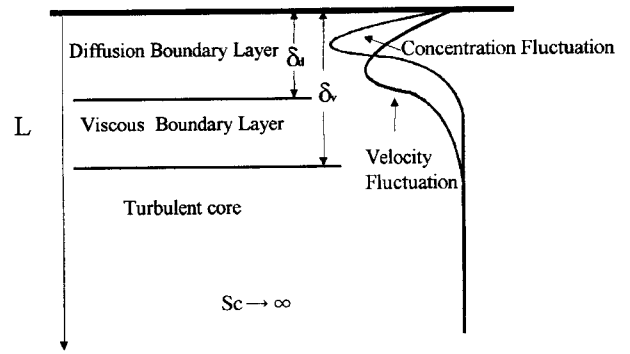


Fig. 2. Conceptual regions of boundary layers in turbulent models.

내었다. 본 연구에서 물질전달 상관식 유도의 기본방법은 Cheung 방법과 유사하게 위의 세 영역에서 농도분포의 근사치를 구하여 이를 연속화시키는데 특징이 있다.

우선 확산경계층 영역에서는 분자전달이 에디(eddy)전달보다 지배적일 것이라는 가정하에 식 (10)으로부터 다음의 관계를 유추할 수 있다.

$$\alpha_s \frac{d\bar{C}}{dz} \approx q_w \Rightarrow \alpha_s \frac{\Delta C_d}{\delta_d} \approx q_w \quad (13)$$

여기서 ΔC_d 는 확산경계층에 대한 농도차이며, q_w 는 벽면에서의 물속(mass flux)이다. 또한 하첨자 d 는 확산경계층을 의미한다. 위에 나타나 있는 척도해석법(scale analysis)은 매우 효과적임을 쉽게 이해할 수 있게 될 것이다. 즉, 물질전달식인 식 (11)에서 척도해석을 하면 다음과 같이 근사되어진다.

$$|\alpha_s \nabla^2 \theta| \approx \left| w \frac{d\bar{C}}{dz} \right| \Rightarrow \alpha_s \frac{\langle \theta \rangle_d}{\delta_d^2} \approx \langle w \rangle_d \frac{\Delta C_d}{\delta_d} \quad (14)$$

여기서 $\langle \cdot \rangle$ 는 rms(root mean square) 값을 나타낸다. 또한 식 (12)에서 점성항이 부력항과 비슷한 크기를 갖는다고 가정하면 다음과 같다.

$$|v \nabla^2 \vec{u}'| \approx g \beta_s \theta \lambda \Rightarrow v \frac{\langle w \rangle_d}{\delta_d^2} \approx g \beta_s \lambda \langle \theta \rangle_d \quad (15)$$

여기서 λ 는 부력보정항으로서 식 (12)에서 밀도의 상태방정식의 변화항으로 $(1 - \beta \Delta T / \beta_s \Delta C)$ 을 나타내고 있으며, 분자와 분모항이 온도 및 농도 척도하의 부력의 크기들을 각각 나타내고 있으므로 이를 적절한 무차원 수로서 나타내면 $\lambda = (1 - \text{LeRa}/\text{Rs})$ 와 같다. 즉, 운동방정식에서 부력의 변화크기는 이중확산대류의 영향을 고려하여 적절한 무차원 수들이 도입될 수 있음을 짐작할 수 있다. 상부면이 가열되고 있는 경우인 본 연구의 계에서 Ra 의 값이 양으로 설정되어 있음을 주목하자. 따라서 식 (14)와 (15)로부터 확산경계층간의 농도차인 ΔC_d 는 다음과 같이 구해진다.

$$\Delta C_d \approx (g \beta_s \lambda)^{-1/4} v^{-1/4} (q_w)^{3/4} \text{Sc}^{1/2} \quad (16)$$

또한 확산경계층의 깊이를 근사치로 나타내면 다음과 같다.

$$\delta_d \approx (g \beta_s \lambda)^{-1/4} v^{3/4} (q_w)^{-1/4} \text{Sc}^{-1/2} \\ \Rightarrow \delta_d / L \approx (g \beta_s q_w L^4 / \alpha_s^2 v)^{-1/4} \lambda^{-1/4} \equiv \text{Rs}_q^{-1/4} \lambda^{-1/4} \quad (17)$$

여기서 Rs_q 는 일정한 물속을 근거로 정의된 Rayleigh 수이다. 위의 식으로부터 $\text{Rs}_q \lambda$ 가 매우 클 때 $\delta_d / L \ll 1$ 으로 주어짐을 알 수 있으며, 식 (17)에서 δ_d / L 의 크기가 $\text{Rs}_q \lambda$ 의 $-1/4$ 승에 비례함이 매우 흥미롭

다. 한편, 부여된 벌크용액과 고정경계면간의 농도차 ΔC 로서 식 (16)에서 도출한 확산경계면과 고정경계면간의 농도차를 보정하면 확산경계층 깊이에서의 농도가 다음과 같이 나타난다.

$$\bar{C}_d = b_1 (g\beta_s \lambda)^{-1/4} v^{-1/4} q_w^{3/4} Sc^{1/2} - \Delta C \quad \text{at } Z = \delta_d \quad (18)$$

여기서 $b_i(i=1,2,3,\dots)$ 들은 임의의 상수로서 앞으로 수식의 전개에 있어 적절히 사용될 것이다.

점성경계층내에서는 분자점성전달과 에디확산전달이 지배적인 것이라 가정된다. 따라서 $\delta_d \ll \delta_v$ 의 영역에 대하여 식 (10)으로부터 다음과 같은 관계를 나타낼 수 있다.

$$\overline{w\theta} \approx q_w \Rightarrow \langle w \rangle_v, \langle \theta \rangle_v \approx q_w \quad (19)$$

여기서 하첨자 v 는 점성경계층을 나타낸다. 식 (12)에서 점성향과 부력향이 평형을 유지한다는 가정을 하고, 식 (11)에서 관성의 항을 고려하면 다음의 식들이 구해진다.

$$|v\nabla^2 u| \approx |g\beta_s \theta \lambda| \Rightarrow \frac{v \langle w \rangle_v}{\delta_v^2} \approx g\beta_s \lambda \langle \theta \rangle_v \quad (20)$$

$$\left| w \frac{d\bar{C}}{dZ} \right| \approx |u \cdot \nabla \theta| \Rightarrow \Delta C_v \approx \langle \theta \rangle_v \quad (21)$$

여기서 ΔC_v 는 확산경계층깊이 지점으로부터 점성층깊이간의 농도차를 의미한다. 또한 점성층내에서는 점성소산에 의한 에너지손실이 발생할 수 있으므로, Tennekes와 Lumley[18]에 근거한 난류에너지 손실항을 도입하면 다음과 같다.

$$|g\beta_s \overline{w\theta}| \approx |\varepsilon| \Rightarrow g\beta_s q_w = \frac{\langle w \rangle_v^3}{\delta_v} \quad (22)$$

여기서 $\varepsilon = v\nabla^2 u^2$ 는 에너지 손실을 의미한다. 식 (19)-(22)로부터 ΔC_v 를 구하고, 확산경계층깊이에 대한 농도인 식 (18)을 활용하여 점성경계층깊이에서의 농도를 근사하면 다음과 같다.

$$\Delta C_v \approx (g\beta_s \lambda)^{-1/4} v^{-1/4} q_w^{3/4} \quad \text{and} \quad C_v = \bar{C}_d + \Delta C_v \\ \Rightarrow \bar{C}_v = b_1 (g\beta_s \lambda)^{-1/4} v^{-1/4} q_w^{3/4} Sc^{1/2} - \Delta C + (g\beta_s \lambda)^{-1/4} v^{-1/4} q_w^{3/4} f(\eta, Sc) \quad (23)$$

여기서 함수 f 는 하부면에서 상부로 방향으로 Z' 를 도입한 새로운 길이척도인 $\eta \equiv (L - Z')/\delta_d$ 와 Sc 의 함수로 정의되어지며, Sc 가 클 때 f 는 η 만의 함수가 된다. 이때 δ_d 에 대하여 정리하면, 식 (19)-(22)와 식 (17)로부터 다음과 같은 관계를 구할 수 있다.

$$\delta_d/L \approx (g\beta_s L^4 \lambda)^{-1/4} v^{3/4} q_w^{-1/4} = Rs_q^{-1/4} \lambda^{-1/4} Sc^{1/2} \quad \text{and} \quad \frac{\delta_d}{\delta_v} \approx Sc^{-1/2} \quad (24)$$

식 (17)과 (24)에서 보면 확산경계층의 깊이와 점성경계층의 깊이는 서로 같이 이중확산대류의 추진력인 $Rs_q \lambda$ 의 $-1/4$ 승에 비례하며, 두 경계층의 깊이의 비가 $Sc^{-1/2}$ 로 나타남이 매우 흥미롭다. 즉, 확산경계층과 점성경계층은 서로의 비가 $Sc^{-1/2}$ 로서 상사성이 있게 되며, 본 연구의 대상계는 Sc 의 값이 1보다 매우 크므로 $\delta_d \ll \delta_v$ 임을 쉽게 짐작할 수 있다.

한편 난류중심부에서는 에디전달이 분자전달을 지배할 것으로 기대된다. 이와 같은 경우에 식 (10)은 다음과 같이 근사된다.

$$\overline{w\theta} \approx q_w \Rightarrow \langle w \rangle_c, \langle \theta \rangle_c \approx q_w \quad (25)$$

여기서 하첨자 c 는 난류중심부를 의미한다. 또한 식 (12)에서 관성향과 부력향이 균형을 이룬다는 가정을 적용하고, 식 (12)에서 관성향을 고려하면 다음의 관계들을 얻을 수 있다.

$$|(u \cdot \nabla) u| \approx |g\beta_s \theta \lambda| \Rightarrow \frac{\langle w \rangle_c^2}{(L - Z')} \approx g\beta_s \lambda \langle \theta \rangle_c \quad (26)$$

$$\left| w \frac{d\bar{C}}{dZ} \right| \approx |u \cdot \nabla \theta| \Rightarrow \bar{C}_v \approx \langle \theta \rangle_c + b_2 \quad (27)$$

여기서 \bar{C}_c 는 난류중심영역에서 온도분포이고, 점성경계층에서와 같이 $L - Z'$ 가 효과적으로 길이척도인자로 사용되고 있다. 따라서 앞서 정의된 η 와 $\xi (= \delta_v/L)$ 를 사용하여, 식 (25)-(27)로부터 난류영역에서 온도분포를 유도하면 다음과 같다.

$$\bar{C}_c \approx (g\beta_s \lambda)^{-1/3} q_w^{2/3} L^{-1/3} \left[b_2 + \left(\frac{Z'}{L} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{Z'}{L} \right)^{-1/3} \right] \\ \Rightarrow \bar{C}_c = b_3 (g\beta_s \lambda)^{-1/3} q_w^{2/3} L^{-1/3} [b_2 + (\eta \xi)^{-1/3} (1 - \eta \xi)^{2/3}] \quad (28)$$

여기서 이중확산대류의 추진력으로 고려되는 $Rs_q \lambda$ 가 매우 크면 난류영역이 상대적으로 커져서 $\xi \ll 1$ 로 나타나므로 위의 식은 적절하게 ξ 의 식으로 전개할 수 있다. 이와 같은 관계는 다음의 전개에서 활용되어진다.

이제까지 식 (23), (28)과 같이 점성경계층과 난류중심영역에 대한 온도분포를 각각 구하였다. 점성경계층은 난류영역과 접하고 있으며 이 경계영역에서 분자점성과 에디전도도가 같은 차수를 갖는다는 근거로부터 점성 경계층 즉 $\eta=1$ 근처에서 $\bar{C}_v = \bar{C}_c$ 인 영역이 존재하게 될 것이다. 따라서 식 (23), (24)와 (28)로부터 다음의 관계식을 유도할 수 있다.

$$b_1 Sc^{1/2} - \Psi + f = b_4 \xi^{1/3} + b_5 \eta^{-1/3} \quad (29)$$

여기서 b_4 와 b_5 는 Sc 에 의존하는 상수들이며, $\Psi \equiv (g\beta_s \lambda)^{1/4} v^{1/4} q_w^{-3/4} \Delta C$ 로 정의된다. 한편 $\Psi = \Psi(\xi, Sc)$ 이므로, 위의 식을 η 와 ξ 의 함수로서 변수분리를 하면 다음과 같다.

$$f - b_5 \eta^{-1/3} = \Psi - b_1 Sc^{1/2} + b_4 \xi^{1/3} = b_6 \quad (30)$$

여기서 b_6 는 임의의 상수이다. 식 (30)의 우변항에 대하여 식 (24)와 앞서 정의된 Ψ 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$(q_w g\beta_s \lambda)^{1/4} v^{1/4} q_w^{-1} \Delta C = b_6 + b_1 Sc^{1/2} - b_4 Sc^{1/6} (Rs_q \lambda)^{-1/12} \quad (31)$$

위의 식에 대하여 Sherwood 수인 $Sh \equiv q_w / (\alpha \Delta C/L)$ 를 도입하여 적절히 변형하면 다음과 같은 무차원수들의 식이 도출되어진다.

$$Sh = \frac{(Rs_q \lambda)^{1/4} Sc^{1/2}}{b_6 + b_1 Sc^{1/2} - b_4 (Rs_q \lambda)^{-1/12} Sc^{1/6}} \quad (32)$$

한편 정의에 의하면 $Rs_q = Sh \cdot Rs$ 이고 $\lambda = (1 - LeRa/Rs)$ 이므로, 이들을 위의 식에 적용하여 정리하면 다음과 같은 물질전달 상관식이 유도되어진다.

$$Sh = \frac{a_1 (Rs - LeRa)^{1/3}}{[1 - a_2 \{Sh(Rs - LeRa)\}^{-1/12}]^{4/3}} \quad (33)$$

여기서 a_1 과 a_2 는 Sc 매우 큰 경우에 대한 임의의 상수들을 나타낸다. 이상과 같이 Fig. 1에 나타나 있는 이중확산대류에 대한 물질전달 상관식을 상세히 유도하였다. 이 식은 이중확산대류의 추진력이 매우 큰 경우에 해당되는 난류성대류에 관한 모델식으로서 분자의 지수가 1/3임은 전형적인 경계층모델[6-9, 11, 12]에 국한된다는 가정을 내포하고 있는 것이다. 다만 Cheung[9]에 비하여 벽면전달량을 근거로 하여 유도되어져 있으며, 이로부터 본 연구에서 채택하고 있는

벽면의 온도와 농도가 일정한 이중확산계로 확장되어짐이 특징이라고 말할 수 있다. 위의 식은 Schmidt 수가 상당히 큰 경우에 대하여 국한되어 있지만, 이 식은 이중확산계에서 처음으로 해석적으로 유도된 물질전달상관식이다. 현재까지 이중확산계에 대하여는 이론적인 전달상관식이 제의된 바 없고 이중확산대류계에 대한 연구들이 현재 매우 활발히 진행되고 있음을 감안한다면 본 연구의 의의를 쉽게 짐작할 수 있을 것이다. 한편, 상관식의 전개과정에서 암시하고 있듯이, 이중확산대류에 대한 상대적인 온도분포효과 및 농도분포효과에 의하여 R_s 또는 R_a 의 부호가 적절히 사용될 수 있다. 즉, 온도분포의 성층화대신에 역전효과는 $-R_a$ 대신에 $+R_a$ 를 적용함으로써 물질전달량의 정량적인 향상효과를 예측할 수 있을 것이다. 물질전달계는 Sc 의 값이 비교적 크기 때문에 본 연구에서 유도된 식은 수평면에 위치한 이중확산계에서 다양하게 응용될 수 있을 것이다. 식에서 a_1 과 a_2 는 이론적 또는 실험적으로 결정될 수 있는 임의의 상수로서 이중확산계는 다성분유체중에서 유발될 수 있으므로 위의 상수들은 매우 다양하게 나타날 가능성이 많다. 본 연구에서는 전기화학계를 도입하여 실험적으로 상수들을 결정하기로 한다.

3. 실험

3-1. 시료

본 실험에서는 99% 순도의 황산구리($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)와 황산(H_2SO_4)을 시료로 사용했으며, 물은 순수한 증류수를 이온수지에 통과시킨 이온교환수를 사용하였다. 전기도금을 위한 모액인 황산구리는 0.05-0.1 M 범위의 농도에서 실험하였으며, 여기에 전기영동을 억제하기 위해 비활성 전해질로 황산 1.5 gmole/l을 혼합용액으로 사용하였다. 황산구리-황산 수용액의 물성치들은 Fenech와 Tobias[15]에 의해 농도에 관하여 먹금수 형태로 얻어진 실험상관식을 사용하여 환산하였다. 이 식들은 22°C에서 $\pm 0.5\%$ 이내의 오차로 잘 적용된다고 알려져 있다. 본 연구에서는 이식을 근거로 22°C에서 물성치들을 계산하고, 다양한 온도범위에 대한 물성치들은 Chiang과 Goldstein[20]에 의하여 제시된 상관식을 사용해서 온도의 효과를 고려하였다. 본 실험에서 사용된 시료용액의 온도범위는 20-40°C의 범위내이다. 한편 이중확산실험에서는 열전달로 인한 Soret 효과를 억제하기 위하여 본 실험에서 농도의 범위를 0.1 M 이하의 묽은 용액과 작은 온도차로 제한하였다.

3-2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 수행한 전기화학계 실험장치도는 셀로서 도입된 Fig. 1a를 고려하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 전체의 구성은 위판이 일정한 온도로 가열되는 수평의 구리전극셀 양쪽 전극이 컴퓨터 제어용 Potentiostat에 연결되어 있는 형태이다. 구리 전

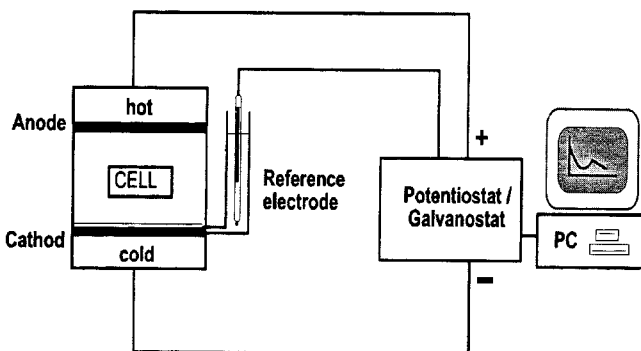


Fig. 3. Experimental setup of electric circuits.

극반응계인 셀은 상하의 두 수평면에 구리판이 전극으로 사용될 수 있도록 하였으며, 나머지 면은 일정두께의 아크릴로 밀봉하여 셀 내부공간이 밀폐된 육각면체를 구성하도록 제작하였다. 양 수평전극 간의 거리는 1-5 cm의 범위에서 1 cm간격으로 제작하여 전극의 길이 변화를 고려하였으며, 전극의 면적은 정사각형의 5×5 cm로 고정하였다. 전극으로 사용되는 구리판은 전극반응이 일어나는 면을 No. 1500/2000 사포를 이용해 잘 연마한 후 아세톤과 증류수를 이용해 세척하여 유기물을 비롯한 불순물을 제거하였다. 전극셀의 상하부 전극면 근처에 아크릴면에는 각각 지름 2 mm의 작은 구멍을 천공하여 용액을 주입할 수 있도록 하였으며 하부에는 기준전극장치를 연결하고 상부에는 실린지를 설치하여 용액 주입시에 생기는 기포를 제거하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 용액을 채운 Caromel 전극을 사용하였다. 상부 전극면에 열을 가하기 위한 가열 장치는 직경 15 cm의 원형 열판을 온도제어기에 연결하여 일정온도를 유지시켰으며, 열판과 상부구리면의 온도차가 일어나지 않도록 밀착시켜 실험하였다. 한편 하부면은 20°C로 조절된 물을 순환시켜서 일정온도를 유지하였다. 구리는 열전도도가 높고, 전극의 두께는 0.2 mm로 매우 작으므로 가열 또는 냉각면의 온도를 전극면의 온도와 같다고 가정하였다. 따라서 가열후 일정시간이 흐르면 셀 내부의 온도분포는 선형을 보이게 되므로, 열적으로 안정한 계가 유지될 수 있다. 상부면의 온도는 20-40°C의 범위에서 변화를 주었다. 전원공급과 전류측정을 위해 사용된 Potentiostat/Galvanostat(EG&G Parc. Model 263A, 94 option)는 컴퓨터 제어용으로 전위차를 비롯한 실험조건의 설정 및 특성치 측정이 컴퓨터에 의해 제어된다. 그러므로 실험의 진행과 조건의 제어나 연속적인 실험 데이터의 저장과 관리 등을 효과적으로 수행할 수 있었다. 이와 같은 실험장치의 준비가 완료되면 한계전류 측정, 확산 및 대류의 물질전달 순서로 실험을 진행하였다. 일정 조건의 전극계에 대해 한계전류가 측정되면, 한계전류에 해당되는 전위차하에서의 물질전달 실험을 수행할 수 있었다. 즉, Fig. 1a에 나타나 있듯이 상부면을 양극으로하여 대류에 의한 물질전달 실험을 수행하였다. 한편, 이중확산대류에 부가하여 확산실험을 병행하였다. 확산실험은 이중확산대류 실험과 같은 순서이나 음극이 상부면에 위치하도록 전극을 배열하여 구리이온의 역밀도 구배의 생성을 방지하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 한계전류와 자연대류

한계전류하에서는 전극면에서의 농도를 쉽게 결정할 수 있으므로 물질전달과 관련된 실험에서 한계전류기법이 자주 사용된다. 본 연구에서는 우선 한계전류에 대한 실험결과로서 황산구리-황산용액이 포화된 구리전극 도금계에서 전위차와 전류와의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 x축은 전극간의 전위차량을, 그리고 y축은 부여된 전위차하에서 흐르는 전류밀도를 나타내고 있다. 전류밀도는 전류량을 전극면적으로 나눈 값이다. 이 값들은 Potentiostat로부터 측정된 아날로그 값들을 컴퓨터를 통해 on-line으로 저장하여 출력한 결과이다. 한계전류그래프는 크게 세부분으로 나눌 수 있는데, 초기에는 전위차가 증가할수록 두 전극에서 흐르는 전류량이 급격히 증가하다가 전위차가 어느 한도를 넘게 되면 전류량이 일정하게 유지되는 과정을 거쳐 다시 전류량의 급격한 증가가 나타난다. 이때에는 음극에서 수소가 발생하게 된다. 전류량이 일정하게 유지되는 전위차영역에서 이중확산대류에 의한 물질전달 실험을 수행하게 되며, 앞에서 설명한 바와 같이 한계전류값을 이용하여 물질전달 계수를 구할 수 있다. 이는 전기화학계에서 물질전달량을 측정하는 척도가 된다. 이 한계전류는 전해용액의 농도, 전극길이, 온도효과, 전달성

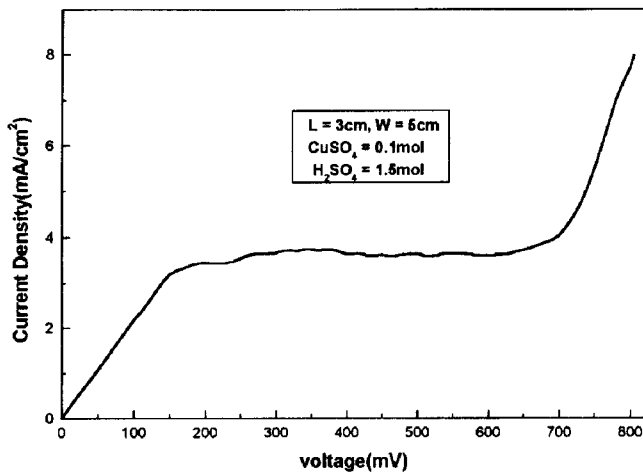


Fig. 4. Experimental results of limiting currents.

질과 전극표면에서의 유체역학적 성질 등에 따라 달라지게 된다. 본 연구에서 측정된 한계전류밀도들을 Table 1에 나타내었다. Table에서 보면 한계전류는 농도의 영향을 가장 크게 받고 있으며, 농도에 비례하여 한계전류가 발생하는 전류밀도가 커짐을 알 수 있다. 이는 모액의 농도가 높을수록 용액내에 차지하는 이온의 양이 증가하기

때문이다. 황산구리용액의 농도가 0.05 M의 경우에는 한계전류에 해당되는 전위차의 범위가 0.2-0.55 mV로 측정되었으며, 0.1 M의 경우에는 0.25-0.6 mV로 나타났다. 농도가 커짐에 따라 한계전류의 값이 커지고 이에 따라 전위차 영역이 점차 큰 쪽으로 이동하는 경향을 보여준다. 한계전류의 값은 Sherwood 수로 환산되어 나타나게 되므로, 다음절에서 무차원수의 관계를 통하여 한계전류에 대하여 열적 안정화 효과 등을 설명하기로 한다.

확산, 대류 및 이중확산대류에 대한 물질전달 실험시에는 이와 같은 한계전류에 해당되는 전위차를 일정하게 부여하고 흐르는 전류의 양을 측정한다. 전극면과 용액의 온도차가 없는 경우에 농도의 변화에 대하여 물질전달실험의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 시간에 따른 전류밀도의 값은 이온의 물질전달량에 대한 정보를 알려준다. 그림은 높이가 3 cm인 전극셀내에 같은 한계전류범위내의 동일한 전위차에 대하여 용액의 농도를 변화시켜 농도별로 확산과 자연대류에 의한 물질전달량을 보여주고 있다. 그림은 자연대류발생의 전반적인 특성을 요약하여 설명하여 주고 있다. 점선들은 확산만에 의한 물질전달특성을 보여주며, 실선은 자연대류가 발생되었을 경우이다. 이와 같은 실험의 결과는 상하부 전극의 극성을 바꿈으로써 쉽게 구할 수 있다. 확산실험의 경우에는 상부와 하부가 각각 음극과 양극으로 고정되어 있으며, 시간-전류의 곡선은 전반적으로 시간이 흐를수록 일정한 값으로 흐르는 전류의 양이 수렴하게 된다. 이 때의 수렴치는 주어진 조건에 대한 한계전류에 해당되며, 이 값들은

Table 1. Dimensionless parameters form experimental results

CuSO ₄ conc'n (mole/l)	Electrode depth(cm)	Upper surface temperature(°C)	I _L (mA/cm ²)	Sc	Sh	Ra	Rs
0.05	1	20	1.92	2.11×10 ³	3.40×10 ¹	0	8.10×10 ⁷
0.05	1	30	1.87	1.94×10 ³	3.37×10 ¹	1.56×10 ⁵	8.62×10 ⁷
0.05	1	40	1.86	1.59×10 ³	3.36×10 ¹	4.33×10 ⁵	1.01×10 ⁸
0.05	2	20	1.86	2.11×10 ³	6.61×10 ¹	0	6.48×10 ⁸
0.05	2	30	1.73	1.94×10 ³	6.25×10 ¹	1.25×10 ⁶	6.89×10 ⁸
0.05	2	40	1.67	1.59×10 ³	6.11×10 ¹	3.46×10 ⁶	8.11×10 ⁸
0.05	3	20	1.82	2.11×10 ³	9.70×10 ¹	0	2.19×10 ⁹
0.05	3	30	1.78	1.94×10 ³	9.65×10 ¹	4.20×10 ⁶	2.33×10 ⁹
0.05	3	40	1.65	1.59×10 ³	9.04×10 ¹	1.17×10 ⁷	2.74×10 ⁹
0.05	4	20	1.72	2.11×10 ³	1.22×10 ²	0	5.18×10 ⁹
0.05	4	30	1.63	1.94×10 ³	1.18×10 ²	9.96×10 ⁶	5.52×10 ⁹
0.05	4	40	1.56	1.59×10 ³	1.14×10 ²	2.77×10 ⁷	6.49×10 ⁹
0.05	5	20	1.88	2.11×10 ³	1.67×10 ²	0	1.01×10 ¹⁰
0.05	5	30	1.83	1.94×10 ³	1.65×10 ²	1.95×10 ⁷	1.08×10 ¹⁰
0.05	5	40	1.76	1.59×10 ³	1.60×10 ²	5.41×10 ⁷	1.27×10 ¹⁰
0.1	1	20	4.63	2.19×10 ³	4.20×10 ¹	0	1.61×10 ⁸
0.1	1	30	4.45	2.02×10 ⁴	4.11×10 ¹	1.53×10 ⁴	1.71×10 ⁸
0.1	1	40	4.39	1.67×10 ³	4.10×10 ¹	4.23×10 ⁵	2.00×10 ⁸
0.1	2	20	4.41	2.19×10 ³	8.10×10 ¹	0	1.29×10 ⁹
0.1	2	30	4.34	2.02×10 ⁴	8.01×10 ¹	1.22×10 ⁵	1.37×10 ⁹
0.1	2	40	4.23	1.67×10 ³	7.89×10 ¹	3.38×10 ⁶	1.60×10 ⁹
0.1	3	20	4.51	2.19×10 ³	1.23×10 ²	0	4.34×10 ⁹
0.1	3	30	4.32	2.02×10 ⁴	1.20×10 ²	4.13×10 ⁵	4.62×10 ⁹
0.1	3	40	4.08	1.67×10 ³	1.14×10 ²	1.14×10 ⁷	5.41×10 ⁹
0.1	4	20	4.41	2.19×10 ³	1.60×10 ²	0	1.03×10 ¹⁰
0.1	4	30	4.25	2.02×10 ⁴	1.57×10 ²	9.78×10 ⁵	1.09×10 ¹⁰
0.1	4	40	4.21	1.67×10 ³	1.57×10 ²	2.71×10 ⁷	1.28×10 ¹⁰
0.1	5	20	4.54	2.19×10 ³	2.06×10 ²	0	2.01×10 ¹⁰
0.1	5	30	4.36	2.02×10 ⁴	2.01×10 ²	1.91×10 ⁶	2.14×10 ¹⁰
0.1	5	40	4.14	1.67×10 ³	1.93×10 ²	5.29×10 ⁷	2.50×10 ¹⁰

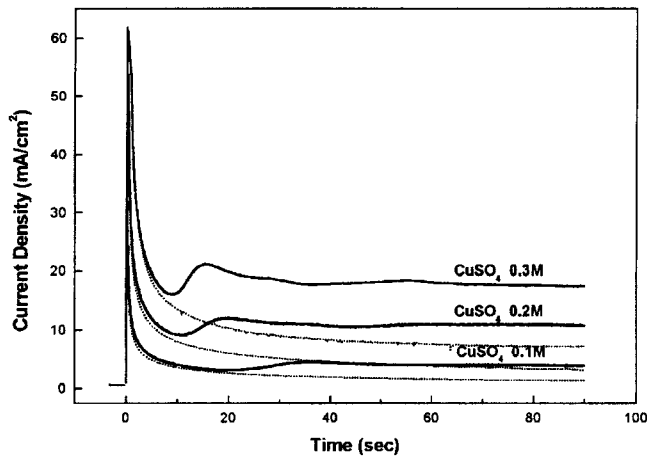
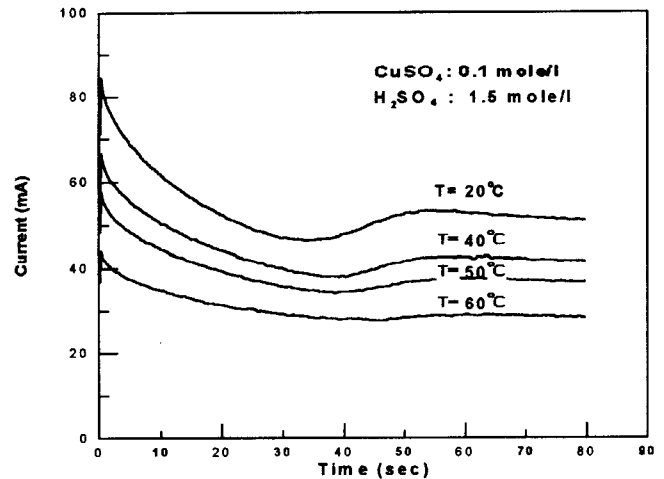


Fig. 5. Transient variations of currents for both diffusional and convective fluxes.

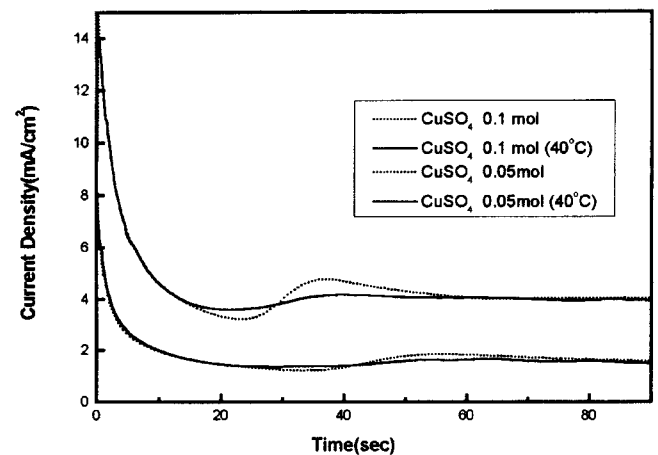
전해액의 농도가 높을수록 증가된다. 반면 음극이 상부에 위치하게 되는 대류실험에서는 시간-전류곡선이 초기에 확산의 곡선을 따라가는 경향을 보이다가 어느 최저점 이후에 다시 증가하여 일정한 값으로 수렴해감을 볼 수 있다. 초기에 전류가 급속하게 감소하며 시간-전류의 곡선이 확산실험에서의 곡선과 거의 같음은 초기에는 부력의 발생량이 미미하여 확산이 지배적으로 물질전달에 관여하기 때문이다. 그러나, 점차 시간이 지남에 따라 부력의 양이 증가하여 어느 시점에서 전류량은 확산곡선에서 분기되게 된다. 분기 후 최저시점(undershoot time)을 보인 후 곧바로 전류량은 다시 증가하여 최대인 지점(overshoot time)에 이른다. 이는 유동이 개시되어 확산만의 전달량에 비하여 하부방향으로의 전달량이 증가됨에 기인한다. 최저시점에서는 유동에 필요한 잠재력이 최대인 시점임으로 보여지며, 실제로 자연대류 가시화에 필요한 추진력은 이 시점에서 갖춰지게 될 것이다. 그후 유동이 전체 셀 내부에서 진행되어지면 점차 정상상태로 이르게 된다. 따라서 두 곡선을 중첩시켰을 때의 분기점을 자연대류가 발생하는 시점(onset time)인 것으로 고려할 수 있다. 이와 같은 자연대류의 전달 특성은 그림에서 보이는 바와 같이 농도가 커짐에 따라 정상상태의 물질전달량이 증가하고 대류발생시점도 점차 빨라짐을 알 수 있다. 점선의 확산실험의 경우보다 대류실험에서 물질전달량이 증가되어 전달량 향상의 효과를 기대할 수 있으나, 대류 발생시 셀내의 벌크유동으로 인하여 전극면에서의 균일한 전착면을 기대하기는 어렵다. 이와 같이 물질전달량의 증가 또는 감소 등은 미세한 전기화학공정에서 오류로서 작용할 수 있으므로 자연대류의 효과적인 제어가 필요하게 된다. 따라서 본 연구에서는 상부면에 온도를 가하여 열적 안정화 조건을 부여함으로써 자연대류의 발생을 억제하고자 하였다.

4-2. 이중확산대류

자연대류에 필수적인 부력의 발생요인은 수평면상의 역밀도 구배를 보이는 물질의 농도차에 기인하게 되므로, 이의 억제를 위하여 수평유체층의 열적 성층화를 모색하였다[19]. 전극의 하부면을 20 °C로 고정하고 상부면을 가열하는 방법으로 유체층의 열적 성층화를 유지하고, 앞절에서 설명한 확산실험 또는 대류실험을 수행하였다. 황산구리의 농도가 0.1M인 경우에 대하여, 상부면의 온도변화에 대한 대류실험의 결과를 Fig. 6a에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 상하부의 온도차가 커서 열적 성층화가 강하게 부여될수록, 대류의 발생과 관련이 있는 최저점(undershoot time)이 점차 늦어짐을 볼 수 있다. 그림에서와 같이 온도를 가할 경우 열적 성층화의 영향으로 전



(a)



(b)

Fig. 6. Effects of thermal stratification on the double-diffusive convection.

(a) Temperature effect, (b) Concentration effect

류량의 최저점과 최고점의 차가 줄어든 완만한 형태의 전류분포를 보임을 관찰할 수 있었다. 이는 역밀도 구배의 농도분포에 의한 불안정성 요인으로 생긴 대류유동이 밀도분포의 열적 안정화요인에 의해 유체층이 안정화되는 모습을 나타내고 있다. 즉, 이는 자연대류의 발생이 열적 안정화로 인하여 억제되고 있음을 보여주는 자료이다. 결국 대류의 발생이 억제되면 동시에 벌크유동이 억제되므로 이에 상응하는 물질전달량이 감소하게 되며, 이로 인하여 시간-전류 곡선의 형태가 완만해짐을 그림에서 볼 수 있다. 열적성층화로 인한 대류발생이 억제되고 있는 것에 대한 전반적인 경향이 그림에서 나타나고 있다. 이때에는 열과 물질이 동시에 전달되고 있으므로, 대류를 이중확산대류로 나타내기로 한다. 한편 전기화학계에서 이온의 열적 움직임은 Soret 효과[13]로서 나타낼 수 있으므로 본 연구에서는 이의 억제를 위하여 황산구리의 농도를 0.1M 이하로 제한하였으며, 온도차를 20 °C 이내로 하였다. 이때 최대의 온도차에 대하여 농도의 효과를 조사하여 Fig. 6b에 나타내었다. 전반적으로 농도가 증가하면 전달량은 증대되어 있으나, 최대의 온도차로 가열하여 유체층을 성층화시킬 경우, 과도상태에서는 자연대류의 발생이 억제되고 있으며 정상상태에 도달하면 물질전달량이 확산에 의한 경우와

거의 유사해짐을 볼 수 있다. 이는 열적 성층화 효과가 유체층을 안정화시키고 이 때에는 이중확산대류의 발생이 거의 소멸됨을 짐작할 수 있다. 황산구리용액의 농도가 0.05 M 이하로 되면 부력의 발생에 필수적인 이온의 양들이 절대적으로 줄어들기 때문에 이중확산효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과와 전기화학계에서 Soret 효과의 영향을 배제하기 위해 농도의 범위가 한정되어 있고 모액의 양이 적은 한정된 공간내에서 일어나는 이중확산계라는 본 연구의 제한이 있지만, 본 실험결과는 전기도금계에서 대류로 인한 물질 전달량의 증가를 제어하는데 열전달이 효과적임을 보여 주고 있다. 본 연구를 근거로하여 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것이다.

이중확산대류계에서 안정화효과는 Fig. 6과 Table 1에 나타나 있는 한계전류밀도와 Sherwood 수의 변화로서 그 경향을 알 수 있다. 그러나 온도 영향으로 물성치들의 환산이 필요하므로 전체적으로 실측치만으로는 비교는 용이하지가 않다. 농도조건, 온도조건, 물성치 및 기하학적 구조에 대한 동적유사성(dynamic similarity)이 확보되면, 적절한 무차원수를 설정하여 이중확산대류에 대한 해석이 이론적으로 가능하다. 이에 대한 논의는 이론부분에 충분히 나타나 있으며, 결국 본 연구에서는 이중확산대류의 발생에 대한 효과적인 전달상관식의 도출이 매우 중요함을 인식할 수 있다. 일반적인 차원해석에서는 전달상관식의 구성에 있어서 주요한 Sherwood 수가 대류발생구동력을 암시하는 무차원수와 물성을 포함하는 무차원수들의 함수로 구성된다. 본 연구에서는 Schmidt 수가 매우 큰 경우이며, 이중확산대류의 구동력은 용질 Rayleigh 수와 Rayleigh 수가 Lewis 수로 보정되어 결합된 형태를 보여준다. 한편 식 (17)과 (24)에서 보듯이 난류성 이중확산대류에 대하여 물질전달이 주로 일어나는 확산경계층(δ_d)과 점성경계층(δ_v)의 깊이는 이중확산대류의 구동력인 Rayleigh 수들로서 나타낼 수가 있다. 또한 Sherwood 수는 경계층깊이이내의 실제전달량과 전체유체층에서 확산에 의하여 전달량의 비로로서 나타낼 수 있다. 이들의 관계로부터 다음의 관계식을 유추할 수 있다.

$$Sh = \frac{\Delta C_s \delta}{\Delta C / L} \approx \frac{L}{\delta} = b' Rs^{1/4} \lambda^{1/4} \Rightarrow Sh = b' (Rs - LeRa)^{1/3} \quad (34)$$

여기서 b' 는 임의의 상수이다. 또한 본 연구에서 도입된 전극셀의 형태는 크기가 서로 같은 두 구리면이 수평면에 평행하게 서로 마주보고 있으므로, 이는 거리방향인 연직방향이 주요한 거리차원이 된다고 볼 수 있다. 이와 같은 근거로부터 이중확산대류에 대한 Sherwood 수의 실험적인 상관식은 위의 오른쪽 수식의 형태를 보이게 된다. 이때 추진력과 관련된 우변의 지수항은 식 (33)에서 우변 분자항의 지수와 서로 같게 1/3으로 결정되어지며, 이는 난류성대류일 경우 대류의 형태는 깊이차원에 상사성으로 인하여 깊이에 무관해진다는 Howard[6]의 경계층모델에서와 유사한 결과이다. 또한 자연대류의 일종인 이중확산대류에서는 추진력은 대류의 추진력과 유사하며 그 크기는 적절한 무차원수들의 결합으로 구성될 수 있음을 암시한다. 즉, 앞의 전체적인 상관식의 유도과정에서 보듯이 본 연구에서 열적으로 성층화되어 있는 유체층에서 이중확산대류가 발생되기 위한 정량적인 구동력은 $Rs - LeRa$ 로 구성된다. 이와 같은 관계를 조사하기 위하여 Fig. 7에 Sh 와 $Rs - LeRa$ 간의 관계를 그림으로 나타내었다. 그림에서 x축을 $Rs - LeRa$ 로 표시한 것은 전술한 바와 같이 Ra 가 온도에 의한 안정화효과를 나타내고 있으므로 음의 부호로 이를 표시한 것이다. 식 (8)과 관련하여 그림을 보면 x 축에 표시된 이중확산대류의 추진력($Rs - LeRa$)이 증가할수록 물질전달(Sh)이 증가되며, 열적 안정화효과($-LeRa$)는 이중확산대류에 의한 물질전달을 억제하고 있음을 유추할 수 있다. 그림에서 실험치(\square)가 뚜렷한 선형의 경향을 보이고 있으므로, 최소자승법을 이용하여 실험치들의 실험상관관계식을 구하면 다음과 같다.

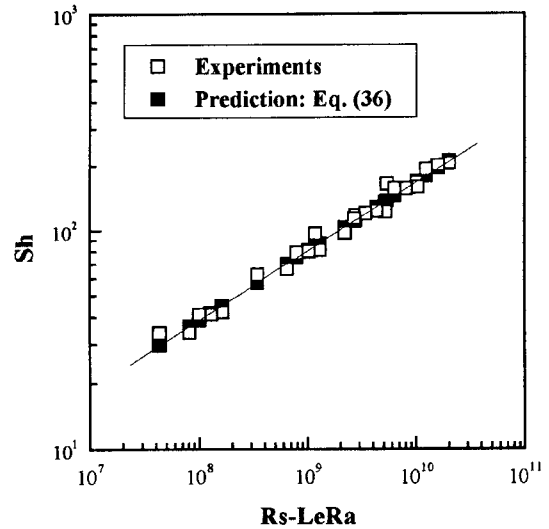


Fig. 7. Experimental and predictive results in the double-diffusive convection.

$$Sh = 0.116(Rs - LeRa)^{0.317} \quad (35)$$

여기서 오차범위 $\pm 5\%$ 이내이며, 실험조건으로는 Table 1에 나타나 있듯이 각각 $1,590 < Sc < 2,190$ 와 $5 \times 10^7 < Rs - LeRa < 5 \times 10^{10}$ 이었다. 식 (35)에 나타나 있는 계수와 지수는 유동영역별로 다르게 나타나게 될 것이다. 식에서 지수값(0.317)이 완전 난류성대류의 경우인 1/3에 미치지 못하는 대류의 세기가 충분히 난류에 도달하고 있지 못하기 때문인 것으로 고려된다. 즉, 이는 열적으로 성층화되어 있는 유체층이 물질전달로 인한 자연대류의 구동력을 억제하는 열적 안정화 요인에 기인하는 것으로 고려된다. 이와 같은 실험적 결과들을 활용하여 이론에서 유도한 이중확산대류의 물질전달상관식을 구성할 수 있다. 따라서 Table 1의 실험결과로부터 식 (33)에서의 계수 a_1 과 a_2 를 최소자승법을 이용하여 구하면 본 연구의 대상계에 대한 정량적인 물질전달상관식이 다음과 같다.

$$Sh = \frac{0.0711 (Rs - LeRa)^{1/3}}{[1 - 0.721 \{Sh(Rs - LeRa)\}^{-1/12}]^{4/3}} \quad (36)$$

이때의 실험범위는 식 (35)의 범위와 서로 같다. 이 식은 관련계에서 처음으로 제의된 모델식이다. Fig. 7에서 볼 때 실험치(\square)에 비하여 식 (36)으로부터 구해진 예측치(\blacksquare)들이 훨씬 더 직선에 근접해 있음을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 제의된 물질전달상관식이 이중확산대류의 완전난류영역보다 훨씬 작은 영역에서도 효과적으로 사용될 수 있음을 보여주는 자료이기도 하다. 즉, 이중확산대류가 발생되기 위한 추진력이 매우 작은 층류에서의 이중확산대류에서의 안정성조건과 본 난류성모델과의 연관성이 구체적으로 설정되어질 수 있다면 식 (36)의 계수들이 이론적으로 구해질 가능성은 매우 높다. 본 연구에서 제의된 모델식을 검증하기 위하여, Table 1과 식 (36)을 이용하여 실험과 예측에 의한 Sherwood 수들의 분산성을 고려할 때 본 연구에서 측정된 실험값들이 제의된 모델상관식에 효과적으로 적용될 수 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과로부터 본 연구에서 제의된 식 (33)은 이중확산대류계에 대한 기본적인 물질전달상관식으로 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

본 연구에서는 열적으로 안정한 전기화학계에서 유발되어지는 물

질전달계에서 이중확산대류의 효과를 이론적으로 또한 실험적으로 조사하였다. 이론적으로 경계층 전달모델을 근거로 하여 열적으로 성층화되어 있는 수평유체층에서 이중확산대류에 의한 물질전달상관식을 유도하였다. 이중확산대류에 대한 해석적인 전달상관식의 유도는 본 연구에서 처음으로 시도되었으며, 간편한 전기화학계에서의 실험을 통하여 본 연구에서 제의된 전달상관식의 유효성을 보일 수가 있었다. 이론적모델과 실험의 결과를 통하여 이중확산계에서는 열적 성층화효과를 활용하여 자연대류에 의한 물질전달을 정량적으로 억제할 수 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구는 제한된 Schmidt 수 영역과 Soret 효과를 방지하기 위한 묶은 농도와 낮은 온도차의 이중확산계로 구성되어 있지만, 본 연구에서 제의된 전달상관식과의 유도방법들은 관련 이중확산계에서 효과적으로 사용될 것으로 기대된다. 즉, 엄밀한 제어가 요구되는 고품위 소재프로세싱, 전기화학계 등 미세한 공정에서 대류의 영향을 정량적으로 제어할 수 있는 기술 및 관련 연구의 확장과 진작에 있어 본 연구는 기초자료로서 활용될 수 있을 것이다. 보다 엄밀한 전달상관모델식의 개발 및 확장을 위한 지속적인 연구가 계속 진행되어야 할 것이다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 1996년 핵심전문과제(KOSEF 961-1110-059-1)의 연구지원으로 이루어졌습니다. 한국과학재단의 지원에 감사드립니다.

사용기호

a_i	: arbitrary constants($i=1,2$)
b_i	: arbitrary constants($i=1-6$)
C	: concentration [gmol/m ³]
g	: gravitational acceleration [m ² /s]
I_L	: limiting current density [A/m ²]
k	: mass transfer coefficient [m/s]
L	: depth of electrode [m]
L'	: width of electrode [m]
M	: molarity of solute in solution [gmol/m ³]
n	: number of electrons in charge transfer reaction [-]
P	: pressure [N/m ²]
Pr	: Prandtl number, ν/α
q_w	: wall mass flux [gmol/m ² s]
Rs	: solutal Rayleigh number, $g\beta_s\Delta CL^3/(\alpha_s\nu)$
Ra	: thermal Rayleigh number, $g\beta\Delta TL^3/(\alpha\nu)$
Rs_q	: solutal Rayleigh number based on mass flux, $g\beta_s q_w L^4/(\alpha_s^2\nu)$
Sc	: Schmidt number, ν/α_s
Sh	: Sherwood number, kL/α_s
T	: temperature [K]
t	: time [s]
V	: voltage [Volt]
w	: vertical velocity [m/s]
Z	: vertical coordinate from top [m]

Z' : vertical coordinate from bottom [m]

그리스 문자

α	: thermal diffusivity [m ² /s]
α_s	: solutal diffusivity [m ² /s]
β	: thermal volumetric expansion coefficient [1/K]
β_s	: solutal volumetric expansion coefficient [m ³ /gmole]
δ	: layer thickness [m]
θ	: concentration fluctuations [gmole/m ³]
μ	: dynamic viscosity [kg/ms]
ν	: kinematic viscosity [m ² /s]
ρ	: density [kg/m ³]

하첨자

c	: turbulent core region
d	: diffusion boundary region
v	: viscous boundary region

참고문헌

1. Tuner, J. S.: "Buoyancy Effects in Fluids", Cambridge Univ. Press (1973).
2. Ostrach, S.: *J. Fluid Eng.*, **105**, 405(1983).
3. Chen, C. F. and Johnson, D. H.: *J. Fluid Mech.*, **138**, 405(1984).
4. Kaviany, M. and Vogel, M.: *J. Heat Transfer*, **108**, 776(1986).
5. Yoon, D. Y., Choi, C. K., Lee, C. G., Kim, M. C. and Choi, U.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 15(1996).
6. Howard, L. N.: Proc. 11th Int. Congress Applied Mechanics, Munich, 1109(1964).
7. Busse, F. H.: *J. Math. Phys.*, **46**, 140(1967).
8. Long, R. R.: *J. Fluid Mech.*, **73**, 445(1976).
9. Cheung, F. B.: *J. Fluid Mech.*, **97**, 743(1980).
10. Yoon, D. Y.: PhD Thesis, Seoul National University(1990).
11. Arpaci, V. S.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **29**, 1071(1986).
12. Bejan, A.: 2nd ASME-JSME Joint Thermal Engineering Conf., Honolulu, 22(1987).
13. Yeager, E., Bockris, J. O. M., Conway, B. E. and Sarangapani, S.: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 6(1983).
14. Agar, J. N.: *Disc. Faraday Soc.*, **95**, 161(1949).
15. Fenech, E. J. and Tobias, C. W.: *Electrochimica Acta*, **2**, 311(1960).
16. Selman, J. R. and Newman, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1070(1971).
17. Patrick, M. A. and Wragg A. A.: *Int. J. Mass Transfer*, **18**, 1397(1975).
18. Tennekes, H. and Lumley, J. L.: "A First Course in Turbulence", MIT Press(1972).
19. Antar, B. N. and Nuotio-Antar, V. S.: "Fundamentals of Low Gravity Fluid Dynamics and Heat Transfer", CRC Press(1993).
20. Chiang, H. D. and Goldstein, R. J.: Proc. 4th Int. Symp. Transport Phenomena in Heat & Mass Transfer, Sydney, 1(1991).