

수평다공성 매질내에서 자연대류에 의한 구리이온의 물질전달에 관한 연구

윤도영[†] · 김민찬* · 최창균**

광운대학교 공과대학 화학공학과

*제주대학교 공과대학 화학공학과

**서울대학교 응용화학부

(1999년 3월 29일 접수, 1999년 7월 30일 채택)

A Study on the Mass Transport of Copper Ions Induced by Natural Convection in a Horizontal Porous Layer

Do-Young Yoon, Min Chan Kim* and Chang Kyun Choi**

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

*Department of Chemical Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

**School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 29 March 1999; accepted 30 July 1999)

요 약

본 연구에서는 수평다공성 유체층에서 유발되는 자연대류에 의한 물질전달 상관식을 이론적으로 유도하고, 실험을 통하여 이론식에서 도출된 계수들을 결정하였다. 이를 위하여 실험에서는 다공성 매질에 포화된 황산구리-황산용액내의 구리이온에 대하여 전기화학적 방법을 통하여 확산 또는 자연대류에 의한 물질전달실험을 수행하였다. 한편 다공성 유체층에 대한 Forchheimer 유동식에 대하여 미세난류모델을 적용하여 물질전달상관식을 이론적으로 유도하였으며, 그 결과 부력에 의한 추진력이 커질수록 전달상관식은 Darcy-Rayleigh 수의 1/2승에 비례하는 것으로 나타났다. 전기화학실험을 통해 산출된 계수들을 적용하면 다공성 매질내에서 구리이온의 자연대류 물질전달 상관식은 다음과 같다.

$$Sh = \frac{0.000101(Sc_p \cdot Ra_D)^{1/2}}{1 - 9.013(Sc_p \cdot Ra_D)^{-1/10}}$$

본 연구의 결과는 실험치와 잘 부합되었으며, 모델식의 원형은 물질전달계는 물론 열전달계에서도 효과적으로 활용될 수 있을 것이다.

Abstract – In the present study, the correlation of mass transport induced by natural convection in a horizontal porous layer has been derived theoretically. The coefficients appearing in the theoretical correlation were determined by experimental data. In the experiment, the mass transport of copper ions in $CuSO_4-H_2SO_4$ solution was conducted by the electrochemical technique controlling diffusion and natural convection. The theoretical correlation for mass transport in a horizontal porous layer satisfying Forchheimer's flow equation was based on the microturbulence model. The resulting equation was proportional to the 1/2 power of Darcy-Rayleigh number as the magnitude of buoyancy forces increases. For the electrochemical system of copper ions, the mass transport correlation induced by natural convection is proposed as

$$Sh = \frac{0.000101(Sc_p \cdot Ra_D)^{1/2}}{1 - 9.013(Sc_p \cdot Ra_D)^{-1/10}}$$

The present correlation looks fairly reasonable by comparing experimental results, and very promising for the applications of its prototype into various systems involving heat transfer as well as mass transfer, effectively.

Key words: Mass Transport, Natural Convection, Copper Ions, Forchheimer's Flow Equation, Microturbulence Model

1. 서 론

전기화학공정은 반도체가공공정, 표면처리공정과 같은 미세공정을

비롯하여 수용액의 전기분해공정 또는 폐수처리공정 등과 같은 다양한 화학공정에서 활용되고 있다[1, 2]. 따라서 이온의 이동을 포함하는 다양한 전기화학계에서 엄밀한 전류 전달량의 예측과 제어에 필요한 공학적 자료들의 확보가 요구되고 있다. 그러나 단순한 물질전달 현상이라 하더라도 중력장하에서는 확산과 더불어 부력에 의한 자

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

연대류가 물질전달에 관여하므로 관련된 전달현상의 해석은 그리 쉽지가 않다. 이와같은 배경하에 전기화학계에서 이온의 물질전달 현상을 정량적으로 해석하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.

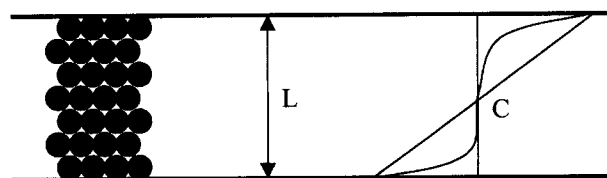
전기화학계에서 전극의 반응을 진행하기 위하여는 이온의 물질전달이 필수적이고, 이와 동시에 중력장에서는 생성되는 부력의 크기가 분자의 확산력과 점성력을 극복함으로써 자연대류가 발생한다. 부력의 요인은 밀도의 변화가 온도 또는 농도의 상태방정식에 의하여 결정되며, 전기화학계에서도 국부적인 이온의 농도분포에 의하여 자연대류가 발생할 가능성은 충분하다. 한편 다공성 매질층에서의 자연대류는 매질내에 포화되어 있는 혼합액체의 밀도변화요인에 의하여 발생되며, 균질유체층에서와 유사하게 중력장에서 포화액체의 역밀도 구배의 조건에서 발생된다. 다공성 매질에서 유발되는 대류유동은 충전탑에서의 물질전달, 농산물 저장계, 지하에서의 오염물질의 이동, 원자로의 냉각 등이 있으며, 다공성 전극 또는 충전물이 포화되어 있는 전기분해공정과 막을 통한 이온의 이동공정 등은 전기화학계에서 활용도가 매우 높은 공정으로 고려될 수 있다. 특히 중력장하에서 유발되는 다공성 매질내의 자연대류에 관한 연구는 Benard-Rayleigh 문제의 일환으로 최근 주목받고 있는 연구대상이다[3]. 주어진 온도차 또는 농도차에 의하여 유발되는 자연대류에 관한 관련 연구들은 비정상상태의 문제로서 발생시점을 예측하려는 연구들[4, 5]과 정상상태에 대한 열 또는 물질전달량을 정확히 예측할 수 있는 모델상관식의 개발에 주안점을 두고 있다. 특히 전달상관식들은 열전달계를 중심으로 하여 Long[6], Cheung[7]과 Arpaci[8]에 의하여 체계적으로 연구되었고, Yoon[9, 10]과 Kim 등[11]은 이들의 연구를 다공성 매질의 열전달계에 적용한 바 있다. 그러나 열전달계에서는 온도측정과 자연대류 발생시점의 측정에 필요한 장비의 설정이 어렵지만, 전기화학계와 물질전달계에서는 측정 및 환산에서의 어려움을 어느정도 극복할 수 있다. 전기화학기법을 활용하여 수행된 자연대류에 대한 연구는 균질유체층을 중심으로 하여 진행되어 왔으며, 주로 실험적인 방법을 통하여 물질전달의 상관식이 제시되고 있다. 전기화학계에 대해 Patrick과 Wragg[12]은 광학적인 방법을 이용하여 자연대류 유발시점을 측정하였으며, 물질전달의 상관관계를 Rayleigh 수의 함수로 보고한 바 있다. 이와같은 전기화학기법 및 전해액에서 이온의 물질전달 사례들은 Mizushima[13]에 의하여 잘 정리되어 있음에도 불구하고, 응용성이 높은 다공성 매질내에 포화된 전해용액에 대한 자연대류의 효과를 규명하기 위한 기초적인 실험자료조차 거의 보고되지 못하고 있다.

본 연구에서는 전기화학계에서 자연대류에 의한 이온의 물질전달 상관관계를 구성하여 이를 전기화학공정의 설계 및 해석에 필요한 공학적 자료로서 제공하고자 한다. 본 연구의 결과들은 열전달과 물질전달의 유사성에 비추어 열전달계에서 활용될 수 있을 뿐 아니라, 실험 및 이론에 의한 전달상관식의 자료들은 엄밀한 전기화학공정의 제어에 직접적으로 활용될 수 있을 것이다.

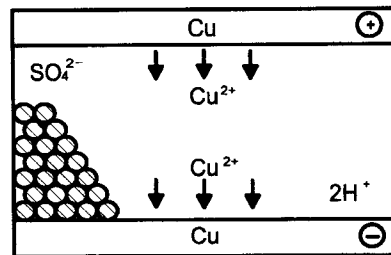
2. 이온의 물질전달

2-1. 전기화학계에서의 물질전달

본 연구에서는 전해액으로 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 용액을 사용하여 전기장내에서 전극반응에 의해 양극에서 생성된 Cu^{2+} 이온이 음극으로 이동하여 음극표면에 도금되는 수평 구리전극 반응계를 기본계로 설정하였다. 이를 Fig. 1에 도시하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 두 구리전극 간에는 고형물이 균일한 배열로 채워져 있으며, 고형물사이로 본 연구에서 고려하고 있는 전해용액이 포화되어 있다. 황산구리는 높은 용해도로 인하여 그 수용액은 화학적 안정성이 높고, 물성치가 잘 알려져 있다. 또한 전해반응시에 구리이온들이 전극표면에 도금되므로 가용성 산물을 만들지 않고, 도금이 진행될 때 벌크 용액과 전극표면



(a) horizontal porous layer saturated with electrolyte

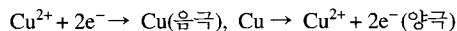


(b) transport of copper ions in electrostatic fields

Fig. 1. Schematic diagram of a porous layer saturated with $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution.

간의 농도차가 커서 물질전달을 유발시키는 추진력이 크다. 본 연구에서 전극면이 수평면과 같은 방향이므로, 양쪽의 전극주변에서 이온의 이동방향은 중력방향과 일치하거나 이와는 반대방향임을 주목하자.

구리도금계의 음극에서는 양극의 역반응인 환원반응이 일어나 용액 중의 구리이온이 음극표면에 전착되며, 동시에 양극의 구리전극에서는 산화반응으로 인하여 구리이온 용액중으로 보충되어진다. 따라서 벌크용액에서 구리이온의 평균농도는 일정한 것으로 가정된다. 전극에서 발생하는 전기화학반응식은 다음과 같다.



이때 수평면에 위치한 두 전극의 극성을 임의로 조정할 수 있으므로, 이온의 이동방향이 중력의 방향 또는 이와는 반대로 설정되어질 수 있다. 하부의 전극이 양극으로 설정되면 녹아나온 구리이온이 하부에 많이 위치하게 되므로, 음극면으로의 전착반응시 구리이온의 물질전달은 확산에 의해서만 진행되어진다. 반면에 상부와 하부의 전극이 각각 양극과 음극으로 설정되면, 구리이온의 농도분포는 역밀도구배를 야기하므로 이 경우에는 부력에 의한 자연대류가 수평전해액층에서 발생되게 된다. 자연대류는 무거운 유체층을 중력방향으로의 이동을 야기하므로, 이온의 이동량이 확산만의 경우에 비하여 증가되며 이온의 전달량에 비례하여 전류의 양이 증가되어진다. 이와같이 전극의 극성위치에 따라 전해액층에서 이온의 전달특성은 구분되어진다. 확산 또는 대류에 의한 이온의 물질전달시에 전극간의 정전기적 인력에 의하여 이온들간의 전기영동효과가 전달현상에 참여하게 된다. 전극과 매우 인접한 영역에서는 계면의 마찰력 때문에 대류가 발생되지 않으므로 확산이 지배적이며 전극으로부터 거리가 멀어질수록 확산에 비해 대류의 영향은 점점 커진다. 또한 전위차에 의해서 생겨나는 전기영동에 의한 물질전달은 확산 경계층 내부와 외부에서 모두 일어나며, 전달되는 양은 전위차와 용액의 조성 등에 의해 좌우된다. 이온의 전착 전극면에서 물질전달은 Faraday 법칙하에서 모액과 전극표면의 농도와 밀접한 관련이 있으며, 총괄 물질전달 플럭스와 전기영동, 확산, 대류에 의한 물질전달 플럭스에 관한 식들은 Ibl[14]에 의하여 잘 정리되어 있다. 본 연구에서는 과량의 황산용액을 고정 전해액으로 사용함으로써, 전기영동의 효과를 무시하고 확산과 대류만의 물질전달만을 고려하기로 한다. 평형전위차 이상으로 전위차를 높여줄때 따라 구리이온의 환원속도는 증가하여 전극표면에서의 구리이온 농도가 감소하게 되며 모액과의 농도차가 생겨난다. 어느 한 전

위차에서 구리에 의해 운반되는 전류비율은 일정하기 때문에 전극표면에서 구리이온 농도는 일정하게 유지되며, 모액과의 농도차이에 의해 확산이 일어나고 정상상태에서 일정 두께의 확산층이 생성된다. 따라서 정상상태 자연대류의 물질전달에 대한 주요 저항은 전극주위에 위치하는 상대적으로 매우 작은 이 유체영역과 관련되어진다.

본 연구에서 채택한 두 구리 전극사이에 전위차가 부여되면 양극에서는 구리이온이 생성되는 산화반응, 음극에서는 구리로 석출되는 환원반응이 일어난다. 반응경로를 간략히 나타내면 모액에서 전극표면으로의 Cu^{2+} 이온의 전달단계와 전달된 Cu^{2+} 이온의 전극표면반응단계의 두 단계로 나누어 볼 수 있다. 이온의 전달단계에서의 대류물질전달 플럭스는 다음과 같다.

$$N = k_c(C_b - C_s) \quad (1)$$

여기서 N , k_c , C_b 와 C_s 는 물질전달속도, 대류물질전달계수, 이온의 모액농도 그리고 전극표면에서 이온의 농도를 각각 나타내고 있다. 전극을 통해서 측정되는 전류의 양을 Faraday 법칙을 이용하여 물질전달속도로 환산하면, 본 연구에서 중요한 물리량인 대류물질전달계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_c = \frac{I}{2F(C_b - C_s)} \quad (2)$$

여기서 I 와 F 는 전류 밀도와 Faraday 상수를 각각 나타낸다. 정상상태에서 표면반응이 1차 반응이라고 가정했을 때, 전극표면에서 이온의 표면농도는 다음과 같이 표시되어 진다.

$$C_s = \frac{k_c}{k_c + k_p} C_b \quad (3)$$

여기서 k_p 는 전극반응속도를 나타내고 있다. 물질전달계수 k_c 는 전위차에 무관하므로 전위차를 증가시키에 따라 k_c 값은 변화가 없지만, k_p 는 전위차가 증가함에 따라 현저히 증가한다. 따라서 위의 식에서 $k_p \gg k_c$ 인 영역에서 표면농도 C_s 값이 거의 0이 되어 물질전달은 최대가 되며, 더이상 전위차를 증가시켜도 두 전극사이에 흐르는 전류는 거의 변하지 않는다. 이때의 전류영역을 한계전류영역이라 한다. 이러한 한계전류이론의 도입으로 이전까지 명확히 표현될 수 없었던 표면농도값을 해결할 수 있고, 수식 또한 간결하게 될 수 있다는 장점 때문에 Levich[15]의 연구 이후로 물질전달 연구에 많이 이용되어져 왔다. 따라서 식 (5)는 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$k_c = \frac{I_{lim}}{2FC_b} \quad (4)$$

여기서 I_{lim} 은 한계전류 밀도를 나타낸다. 한계전류는 실험을 통하여 용이하게 측정할 수 있으므로, 정상상태에 대한 대류물질전달계수는 한계전류와 모액의 농도로부터 환산될 수 있음을 쉽게 짐작할 수 있다.

2-2. 지배방정식과 주요 무차원수

본 연구에서는 Fig.1에서 보는 것처럼 모든 면이 고정경계면으로 둘러싸인 정지된 수평유체층을 기본계로 채택하고 있다. 전해액으로서 유체는 비압축성 Newton 유체이며, Boussinesq 가정을 적용하여 중력장에서 농도에 따른 밀도변화만을 고려한다. 전술한 바와 같이 수평전극간의 전기장으로 인하여 유발된 농도분포로부터 밀도구배가 나타나게 된다. 중력장에서는 역밀도구배로 인하여 부력이 발생하고 이로 인한 자연대류에 의하여 모액의 벌크이동이 수반되므로, 전극내부에서는 유체의 유동이 나타나고 물질전달에 의한 전류의 양이 변화하게 된다. 이와같이 가정된 수력학적 변화는 다공성 매질내에서도 동일하게 나타나므로, 본 연구에서는 다공성 매질계에서 다음과 같이

일반적으로 사용되는 지배방정식들을 도입하기로 한다[3].

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\mu}{K} \vec{u} + b \rho_0 |\vec{u}| \vec{u} = -\nabla P + \rho \vec{g} \quad (6)$$

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta(C - C_0)] \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \right) C = D \nabla^2 C \quad (8)$$

여기서 \vec{u} 와 P 는 속도벡터와 압력을 나타내며, 다공성 매질에 대하여 속도, 농도, 압력의 물리량들은 국부부피평균값으로 가정된다. 식 (6)에 나타나 있는 운동방정식은 Forchheimer의 모델이며[3], K 와 b 는 다공성 매질의 투과도와 관성계수를 나타낸다. 이 방정식은 관성의 요인이 크게 나타날 수 있는 추진력이 크게 주어질 때 유효하게 사용되며, $b \rightarrow 0$ 일 때 이 방정식은 Darcy의 모델로 전환되는 특징이 있다. 실제로 유속이 작은 경우에는 다공성 매질층에 포화된 유체의 유동 지배방정식은 $b \rightarrow 0$ 인 Darcy 방정식에서 유속의 추진력이 크기가 커짐에 따라 Forchheimer 방정식으로 전이되어진다. μ 와 β 는 유체의 점도와 부피 팽창계수를 각각 나타낸다. \vec{g} 로 표시된 중력가속도로부터 유발되는 부력을 설명하기 위하여, 식 (7)의 밀도변화에 대한 상태방정식은 선형의 관계식으로 가정한다. 식 (8)의 물질전달식에서 D 는 다공성 매질내의 유효확산계수를 나타내며, 이 유효특성은 다공성 매질의 공극률에 의한 함수로 가정한다. 한편, 다공성 매질의 투과도와 관성계수도 공극률과 밀접한 관계가 있으며, 실험적으로 제의되고 있는 이들 물성치들은 다음과 같다[3].

$$D = D_m \varepsilon^{2/3}, \quad K = \frac{\varepsilon^3}{150(1 - \varepsilon^2)^2} d_p^2, \quad b = \frac{1.75(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \quad (9)$$

여기서 D_m , ε 와 d_p 는 분자확산계수, 다공성 매질의 공극률 그리고 다공성 매질로 사용되는 구형입자의 직경을 각각 나타낸다. 식 (5)-(8)에 나타나 있는 지배방정식들을 적절히 차원해석을 하면, 다음과 같은 무차원수들이 본 연구에서 채택한 계에서 중요한 역할을 하게 된다.

$$Sh = \frac{k_c L}{D}, \quad Ra_D = \frac{K g \beta \Delta C}{D v} = \frac{K g L}{D v} \frac{\rho_b - \rho_s}{\rho_b}, \quad Sc_p = \frac{v}{D} \cdot \frac{L}{b K} \quad (10)$$

여기서 Sh , Ra_D 와 Sc_p 는 Sherwood 수, Darcy-Rayleigh 수 그리고 다공성 매질 Schmidt 수를 각각 나타낸다. 따라서 본 연구는 대류에 의한 이온의 물질전달량을 가늠할 수 있는 Sherwood 수가 어떤 형태로 Ra_D 와 Sc_p 의 함수로 구성될 수 있는가에 대한 방법론과 그 모델을 제의하는 것이 핵심을 이루고 있다. 본 연구에서 처음 소개되고 있는 다공성 매질의 Schmidt 수는 일반적인 Schmidt 수의 항에 다공성 매질의 구조적인 특성치들이 적절히 무차원화 되어 있는 특징이 있다. 따라서 주어진 Sc_p 에 대하여 Ra_D 는 자연대류의 추진력을, 그리고 Sh 는 이로 인한 물질전달을 나타내고 있음이 흥미롭다. 이들 무차원수들은 다음절에서 소개되고 있는 전달상관식의 유도에 대한 방법론에서 유효하게 사용되어진다.

2-3. 물질전달 상관식

2-3-1. 층류영역

본 연구에서는 수평 다공성 매질층에서의 유동현상을 해석하기 위하여 Forchheimer 모델을 유동 방정식으로 채택하고 있다. 이는 외력의 크기를 유효적절히 가늠할 수 있는 척도로 사용하기 위함이며, 외력의 크기에 의존하여 자연대류는 층류형과 난류형으로 나타날 수 있으므로 이 두 영역을 구분하기로 한다. 앞절의 운동량 수지식과 물질

수지식을 적절히 차원해석을 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{v}{K}u + bu^2 \approx g\beta\Delta C \quad (11)$$

$$u \frac{\Delta C}{L} \approx D \frac{\Delta C}{\delta_c^2} \quad (12)$$

여기서 v 는 동점도, ΔC 는 농도차, 그리고 δ_c 는 농도 경계층 깊이이다. 위의 두 식을 정리하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{L}{\delta_c}\right)^2 + \frac{1}{Sc_p} \left(\frac{L}{\delta_c}\right)^4 \approx Ra_D \quad (13)$$

한편 층류 영역에서의 물질전달 상관식은 $Sh \approx L/\delta_c$ 로 나타나므로, 위의 식 (13)에서 극한의 경우를 고려하면 물질전달 상관관계는 다음과 같이 표시된다.

$$Sh \approx \begin{cases} Ra_D^{1/2} & \text{for } Sc_p \gg Ra_D \\ Sc_p^{1/4} Ra_D^{1/4} & \text{for } Sc_p \ll Ra_D \end{cases} \quad (14)$$

2.3-2. 난류영역

난류의 열전달 계에서는 전술한 바와 같이 경계층이론에서 파생된 다양한 전달상관식이 제의되고 있는데, 본 연구에서는 난류의 micro-scale을 고려하는 Arpaci의 모델[8]을 원형으로 사용하기로 한다. 그 근거로는 Yoon 등[16, 17]은 Arpaci의 모델에 기초하여 다공성 매질층의 이중확산계에 대하여 전달상관식을 유도하여 그 유효성을 검토한 바 있다. 따라서 이 해석방법을 본 연구의 계로 적용하기로 한다. 미세난류(micro-scale turbulence)에 의하면 속도 요동의 평균 운동에너지의 수지식 및 엔트로피 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_\beta \sim E_i + (-\epsilon), \quad E_\theta \sim \epsilon_\theta \quad (15)$$

부피 평균 점성 소산 속도를 vortex tube에서의 국지 소산 속도 v (u^2/η^2)과 직경 η 의 vortex tube가 차지하는 부피분율 $(\eta/\lambda)^2$ 의 곱으로 다음과 같이 나타낼 수 있다[8].

$$\epsilon \sim v \frac{u^2}{\eta^2} \left(\frac{\eta^2}{\lambda^2}\right) \quad (16)$$

여기서 λ 는 Taylor 척도 그리고 η 는 Kolmogorov 척도를 각각 나타낸다. 다공성 매질층에서 와류도 관(vortex tube)에서의 국지 소산 속도를 $v(u^2/K)$ 라 가정하면 다음과 같은 관계를 얻게 된다.

$$\epsilon \sim v \frac{u^2}{K} \left(\frac{\eta^2}{\lambda^2}\right) \quad (17)$$

또한 크기가 λ 인 eddy에서 국지 관성 생성항을 u^3/λ 로 한 부피 평균 관성 생성항을 다음과 같이 나타내었다.

$$E_i \sim \frac{u^3}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\eta}\right) \quad (18)$$

따라서 다공성 매질층에서는 국지 관성 생성항이 bu^3 이므로 부피 평균 관성 생성항을 고려한 수지식은 다음과 같이 된다.

$$v \frac{u^2}{K} \left(\frac{\eta^2}{\lambda^2}\right)^2 + bu^3 \frac{\lambda}{L} \sim E_\beta \quad (19)$$

한편 엔트로피 수지식으로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$u \frac{c^2}{L} \sim D \frac{c^2}{\lambda_c^2} \quad (20)$$

여기서 u 와 c 는 속도와 농도 요동의 rms값이고, 난류는 등방성이라 가정하였다. 난류 상태에서 속도 경계층 깊이와 농도 경계층 깊이가

같다고 가정하고, λ 와 η 를 λ_c 와 η_c 로 대체하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\lambda_c \sim L^{1/3} \left\{ \eta_c^2 + bK \frac{D}{v} \lambda_c \right\}^{1/6} \left(\frac{D^2 v}{KE_\beta} \right)^{1/6} \quad (21)$$

또한 L 과 λ_c 는 각기 다른 척도이지만 η_c 와 같다고 가정하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\eta_c \sim \left\{ \eta_c^2 + bK \frac{D}{v} \eta_c \right\}^{1/4} \left(\frac{D^2 v}{KE_\beta} \right)^{1/4} \quad (22)$$

등방형 속도인 $w = D/\eta_c$ 라 두면 부력 생성항 E_β 는 다음과 같이 된다.

$$E_\beta = (g\beta c)w = (g\beta c) \frac{D}{\eta_c} \quad (23)$$

위의 결과들을 종합하면 다음과 같은 전달상관식에 대한 기초식들이 유도된다.

$$\frac{\eta_c}{L} = A \left\{ \frac{\eta_c}{L} + BSc_p^{-1} \right\}^{-1/2} Ra_D^{-1/2} \quad (24)$$

$$\left(\frac{\lambda_c}{L}\right)^2 = C_1 \left(\frac{\eta_c}{L}\right)^{3/4} \frac{\{\eta_c/L + Sc_p^{-1}(L/\eta_c)(\lambda_c/L)\}^{1/3}}{\{(\eta_c/L) + DSc_p^{-1}\}^{1/3}} \quad (25)$$

미세난류에 대하여 Sherwood 수의 모델은 다음과 같이 나타낼 수 있으므로, 위의 식 (25)와 (26)의 정보를 활용하면 Sherwood 수가 계산되어진다.

$$Sh \sim \frac{L/\eta_c}{1 - (L/\eta_c)(L/\lambda_c)^{-2}} \quad (26)$$

위의 식 (26)에 대하여 일반적인 전기화학계에서는 $Ra_D \gg Sc_p$ 이므로, 이에 대한 극한의 경우를 식 (24)와 (25)에서 고려하면 식 (26)은 다음과 같이 간결히 나타낼 수 있다.

$$Sh = \frac{C_3 (Sc_p \cdot Ra_D)^{1/2}}{1 - C_4 (Sc_p \cdot Ra_D)^{-1/10}} \quad (27)$$

여기서 C_3 와 C_4 는 임의의 계수이며, 실험결과를 이용하여 결정할 수 있다. 이제 실험을 통하여 이를 결정하기로 한다.

3. 실험

3-1. 시료의 물성치

실험에서 사용된 시료는 99% 순도의 황산구리($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)와 황산(H_2SO_4)이며, 증류수는 2차 이온교환수지에 통과시킨 이온교환수로써 그 비저항값은 1,000 $K\Omega cm$ 이상이었다. 황산구리-황산 수용액에 대하여 밀도, 점도, 확산계수와 같은 물성치는 Fenech와 Tobias[18]에 의해 모액의 농도에 대한 역곱수 형태로 제의된 관계식들을 사용하여 환산할 수 있다. 또한 전기영동을 억제시키기 위해 비활성 전해질로 황산 1.5 mol/l을 혼합용액으로 사용하였다. 한계전류하에서는 음극 근처에서 구리이온의 농도는 0에 가깝게 되지만, 전기영동에 의해 도금면 가까이에서 황산이 전기적 중화에 의해 축적되므로 황산 축적에 따른 밀도변화를 고려해야 한다. Selman과 Newman[19]은 전극에 축적되는 황산의 정도를 오차범위 0.3% 이내의 다항식 형태로 다음과 같이 제시하였다.

$$\frac{\Delta C_{H_2SO_4}}{\Delta C_{CuSO_4}} = -0.000215 + 0.113075\gamma^{1/3} + 0.85576\gamma^{2/3} - 0.5049\gamma \quad (28)$$

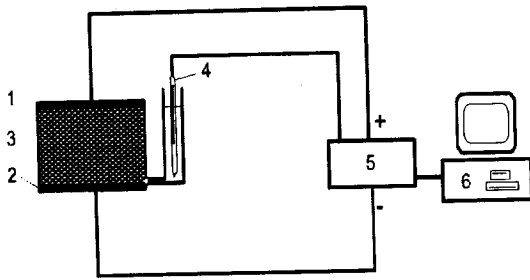


Fig. 2. Experimental setup for electric circuit.

1. Anode(copper)
2. Cathode(copper)
3. Porous media with electrolyte
4. Reference electrode
5. Potentiostat/Galvanostat
6. PC

여기서 γ 는 황산과 황산구리의 총 몰수에 대한 황산구리의 몰수에 대한 비율이다. 따라서 위의 식을 전기영동효과를 고려한 밀도관련식을 적용하기로 한다.

3-2. 실험장치와 실험방법

실험장치의 구성은 Fig. 2에 나타나 있다. 그림에서 전원공급과 전류측정을 위해 사용된 Potentiostat/Galvanostat(EG&G Model 263A, 94option)는 컴퓨터제어용으로 전위차를 비롯한 실험조건의 설정 및 특성치 측정이 컴퓨터에 의하여 제어되었다. 또한, 비교전압을 측정하기 위해 비교전극으로 Caromel 전극을 사용하였다. 전극간 거리(L)는 2, 3, 4, 5, 6 cm로 하였으며, 전극 폭이 5 cm인 정사각형 전극 셀의 내부를 전해용액으로 포화시켰다. 전극셀을 구성하기 위하여 우선 구리판의 표면을 매끄럽게 연마하고 세척한 후, 직육면체의 전극 셀에 대하여 개방된 상하면을 이용하여 일정규격의 유리구를 채우고 상하면은 세척된 구리판으로 밀봉시켰다. 이때 상부와 하부면의 구리판은 전극으로 사용되어지며, 이 전극들은 Fig. 1에서 보이듯이 수평면에 위치하고 있다. 비교전압을 측정하기 위하여 미리 마련된 전극면 근처의 미세구멍을 통하여 지정된 농도의 황산구리-황산용액을 다공성 매질내로 포화시키도록 한다. 이와같은 방법으로 전극의 깊이, 전해액의 농도 및 다공성 매질의 크기 등을 다양하게 조정할 수 있다.

전극셀이 준비되면 한계전류를 측정하고, 이때 구해진 정보를 이용하여 한계전류에 해당하는 전위차를 확산 및 대류에 의한 물질전달 실험에 적용하도록 한다. 한계전류 측정시에는 Potentiostat, 컴퓨터와 전극의 회로를 Fig. 2에 보이듯이 연결하고, 비교전극을 설치한 후 평형전위차에 도달할 때까지 충분히 방치하였다. Potentiostat의 초기전위차를 평형전위차로 조정한 후, 전극간의 전위차가 시간에 따라 서서히 증가하도록 증가율을 조정하였다. 증가되는 전위차로 인하여 음극 표면에서 수소가 발생하면 한계전류 측정실험을 마쳤다. 확산 및 자연대류에 의해 이루어지는 물질전달 실험시에는 주어진 전극셀에 대한 한계전류에 해당하는 전위차를 고정하고, 이 전위차를 전극면에 순간적으로 부여한 후 흐르는 전류의 양을 시간에 따라서 측정하였다. 이때 자연대류는 역밀도 구배가 생성될 때 발생하기 때문에 음극이 하부에 위치하도록 하였다. 시간의 흐름에 따른 전류의 변화를 추적하여 시간이 충분히 경과하여 전류량이 일정한 정상상태에 도달하면 실험을 마쳤다. 확산만의 물질전달 실험을 위하여는 음극이 상부 그리고 양극이 하부면에 위치하도록 하여 구리이온의 역밀도 구배 생성을 방지하였다. 모든 실험과정은 컴퓨터로 제어되며, 측정된 전위차, 전류 그리고 측정시간과 같은 자료들은 컴퓨터에 저장하였다.

4. 결과 및 검토

4-1. 한계전류의 측정

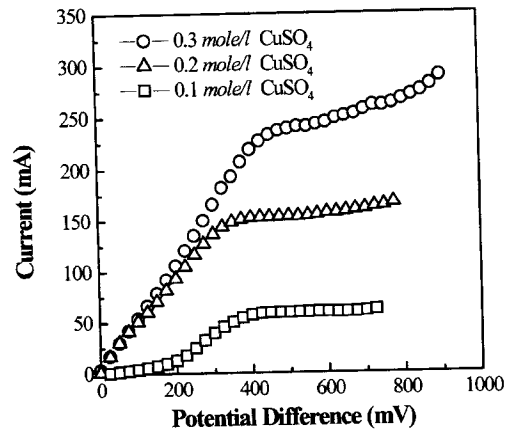


Fig. 3. Limiting current curves.

주어진 다공성 전극에 대한 한계전류를 결정하기 위하여, Fig. 3에 전위차와 전류밀도 관계를 도시하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 초기의 기준전위차로부터 시간에 따라 선형으로 전극셀에 전위차를 증가시킬 때, 전위차가 증가할수록 전류밀도는 점차 증가하다가 일정한 전류밀도값을 보인후 최종적으로 급격히 상승하게 된다. 이와같은 양상은 다공성 매질이 없는 계인 균질 전해액중에서의 전기화학실험의 결과와 유사하다. 결국 한계전류이후에는 전극표면에서 물이 전기분해되어 수소가 발생되고, 수소의 발생은 전극면에서 기포로 가시화되어진다. 일정한 전류밀도값을 보이는 영역이 한계전류영역이 되며, 한계전류에 해당하는 전위차의 영역중에서 중간값을 택하여 일련의 실험이 수행되어진다. 이때에는 전술한 바와 같이 하부면의 전극의 표면농도가 0으로 가정된다.

Fig. 3의 결과는 일정한 규격의 셀에 대하여 모액의 농도만을 변화시키면서 측정한 전류의 변화곡선이다. 그림에 보이는 바와 같이 모액의 농도가 증가할수록 한계전류의 값이 증가됨을 볼 수 있다. 한계전류의 값에 대한 전극간 거리 또는 전극면적의 영향은 Fenech와 Tobias[18]의 보고와 유사하게 전극간 거리 또는 전극면적에 거의 무관하게 나타났다. 특히 본 실험에서 전극면의 면적이 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 이므로 Fenech와 Tobias[18]이 지적한 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 이상의 전극면적에 대하여 면적의 영향이 무시된다고 보고한 내용과도 부합된다. 이와같은 한계전류의 특성이 다공성 매질이 없는 균질 전해액에 대한 기존의 자연대류 실험과 매우 유사한 경향을 보여주고 있다. 이를 근거로 본 연구에서는 무차원수 확산수 사용되는 길이척도를 전극간의 거리인 유체층 깊이로 사용하기로 한다.

4-2. 자연대류 발생

한계전류 측정실험에서 얻어진 일정 전위차를 두 전극사이에 순간적으로 부여하고 시간에 따른 전류량의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 이때에는 한계전류에 해당하는 전위차를 부여하고 있으므로, 수평전극에서 하부면의 농도가 0으로 유지되는 일정농도차의 조건에 해당된다. 그림은 농도별로 확산만에 의한 물질전달과 여기에 자연대류에 의한 물질전달이 포함된 시간대 전류변화특성을 체계적으로 보여주고 있다. 수평전극에 대하여 상부가 음극이고 하부가 양극일 때에는 전술한 바와 같이 확산만에 의하여 물질전달이 진행되므로, 시간대 전류곡선이 초기에는 전류의 변화가 급속히 감소하여 일정한 값인 한계전류값으로 수렴해감을 볼 수 있다. 이와 같은 경향은 일반적인 확산방정식의 해에서 도출되는 시간별 물속의 함수와 거의 일치하게 된다. 반면 음극이 하부에 위치하게 되면 물질전달은 확산에 자연대류의 영향이 추가되어진다. 즉, 초기에는 확산만에 의하여 물질전달이

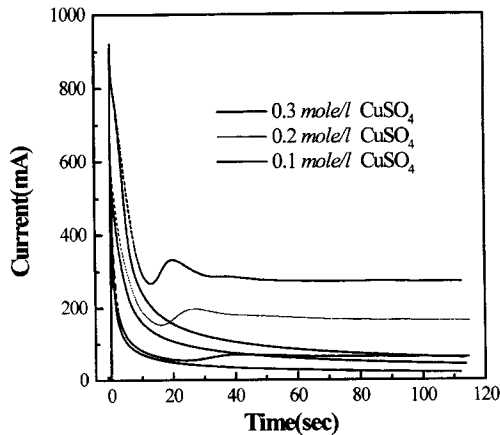


Fig. 4. Evolution of current with time for diffusion and natural convection.

진행되나 시간이 점차 경과되면 부력에 의한 자연대류가 발생된다. 자연대류는 벌크유동을 유발시키므로 이에 따른 물질전달량은 증가하게 되고 따라서 측정되는 전류의 값도 증가하게 된다. 이와같은 경향은 시간-전류곡선에서 자세히 나타나고 있다. 초기의 최대전류량으로부터 전류량이 급속히 감소하는 경향은 확산만에 의한 물질전달의 경향과 유사하나, 부력의 발생으로 인한 자연대류의 영향은 물질전달량을 증가시키므로 전체적인 전류곡선은 최저값을 보이고 다시 증가하게 된다. 이 경우 초기에 전류가 급속하게 감소하는 이유는 초기의 짧은 시간에 대하여는 확산이 지배적으로 물질전달에 관여하기 때문이며, 시간-전류의 곡선 역시 확산조건의 곡선과 거의 일치하게 된다. 그러나, 점차 시간이 지남에 따라 부력의 양이 증가하여 어느 시점에서 전류량은 확산곡선에서 분기되게 된다. 분기후 최저점을 보인 후 곧바로 전류량은 다시 증가하게 된다. 이는 유동이 개시되어 확산만의 전달량에 비하여 하부방향으로의 전달량이 증가됨에 기인한다. 최저점에서는 유동에 필요한 잠재력이 최대인 시점으로 고려되며, 실제로 자연대류 가시화에 필요한 추진력은 이 시점에서 갖춰지게 될 것이다. 그후 유동이 전체 셀내부에서 진행되어지면 점차 정상상태로 이르게 된다. 이와같은 경향은 Fig. 4에서 확인할 수 있다.

한편 확산 또는 자연대류에 의한 물질전달특성은 구리전극면에서 구리이온의 결정성장에 있어서 큰 차이점을 보여준다. 이를 확인하기 위하여 주사현미경(SEM)을 통해 도금면의 상태를 비교하여 확산과 자연대류에 의한 물질전달특성을 비교하여 보았다. Fig. 5는 누적시간 별로 확산 그리고 확산과 자연대류 동시에 발생하는 과정에 대한 도금면을 각각 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 확산만에 의한 도금면은 비교적 고르게 진행되고 있으며, 상대적으로 얇은 도금층이 이루어졌다. 반면 확산과 자연대류가 동시에 물질전달에 관여할 경우 도금면의 상태는 거칠어지며, 도금층이 두터워지는 것을 볼 수 있다. 특히 이 경우에는 개개의 결정화된 도금입자들이 모체로 작용해 도금입자들이 판상 형태로 성장해감을 볼 수 있었다. 따라서 적용되는 해당공정에 따라 자연대류를 억제 또는 촉진시켜 원하는 제품을 얻을 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 다공성 매질층에서 자연대류의 발생으로 인한 구리이온의 물질전달량을 예측하기 위한 모델식을 구성하기로 한다.

4.3. 구리이온의 물질전달 상관관계

자연대류가 발생하는 제에서 정상상태에 대한 전달상관식의 도출은 공정의 효율적인 구성 및 제어에 있어서 중요한 의미를 갖는다. 자연대류가 발생하는 다공성 매질계에서는 전술한 바와 같이 Sherwood 수가 다공성 Schmidt 수와 Darcy-Rayleigh 수로서 구성된다. 이들

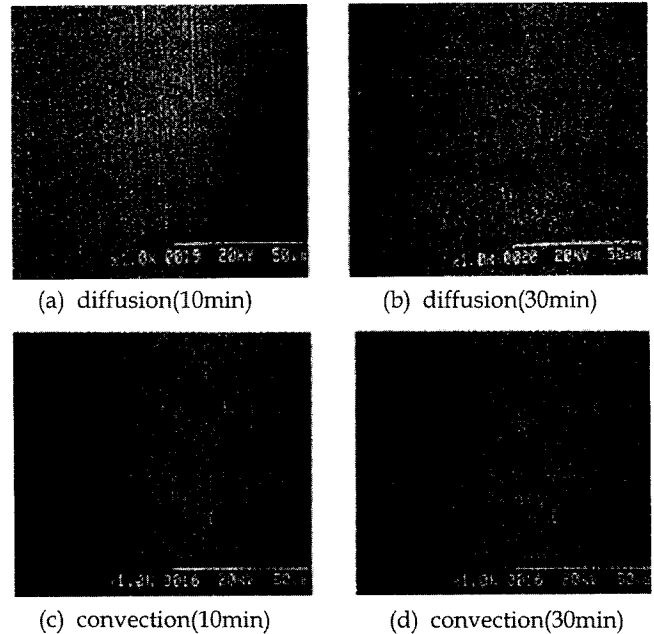


Fig. 5. Photograph of copper-deposited surface by SEM.

무차원수들은 앞서 정의된 형태로서 각각의 실험조건, 결과 및 이에 상응하는 물성들을 대입하여 산출할 수 있다. 본 연구의 전기화학계에서는 일반적으로 Schmidt 수가 매우 크므로 Sherwood 수는 Darcy-Rayleigh 수의 함수만으로 구성된다. 따라서 Sherwood 수와 Darcy-Rayleigh 수간의 관계를 그림에 나타내었다. 그림에서 □로 표시되어 있는 자료는 실험의 결과이고, ■과 선으로 연결된 자료는 상관관계를 나타내고 있다. 우선 실험의 자료를 단순한 상관관계로 나타내면 다음의 식과 같다.

$$Sh = 0.000831 (Sc_p \cdot Ra_D)^{0.455} \quad (29)$$

위의 관계식에서 지수승이 0.5에 가까운 값으로 결정됨을 주목하자. 이는 Darcy-Rayleigh 수 역시 전기화학계에서는 비교적 크게 결정되므로, Forchheimer의 유동모델을 통하여 자연대류현상이 지배받고 있음을 간접적으로 보여주는 자료라고 말할 수 있다. 따라서 Forchheimer의 유동모델이 어느정도 유효하면, 본 연구에서 이론적으로 유도한 물질전달의 상관식을 원형으로하여 본 다공성 매질에 포화되어 있는 황산구리용액에 대한 물질전달 상관식을 구성할 수 있다. 식 (27)의 계수들을 최소자승법으로 구하면, 다음과 같은 물질전달 상관식이 도출된다.

$$Sh = \frac{0.000101 (Sc_p \cdot Ra_D)^{1/2}}{1 - 9.013 (Sc_p \cdot Ra_D)^{-1/10}} \quad (30)$$

본 연구에서 도출된 상관식을 이용하여 실험값들과 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 $Sc_p \cdot Ra_D$ 의 값이 클수록 본 연구에서 제의된 상관식이 실험값을 보다 잘 설명해주고 있다. 이는 Forchheimer의 모델의 제한성인 외력이 매우 큰 경우에 적합하게 본 상관식이 유도되었기 때문인 것으로 고려된다. 따라서 $Sc_p \cdot Ra_D$ 이 작은 영역에서는 모델식에서 다소간 이탈이 발생하는 것으로 보인다. 이 영역에서는 농도가 매우 묽은 영역에서 실험된 자료이므로 외력이 작은 경우에 해당되는 Darcy 유동모델을 통하여 적합한 모델식의 유도가 필요할 것이다. 이에 대한 유도방법은 거의 유사하므로 여기서는 실험값과의 비교가 용이한 Forchheimer의 유동모델에 국한하기로 한다. 비록 본 모델식이 외력이 큰 경우에만 유효한 제한점이 있

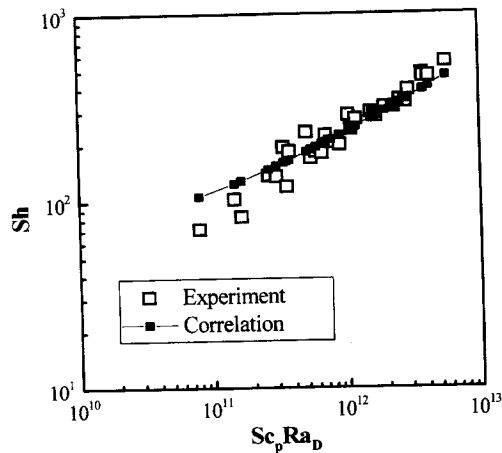


Fig. 6. Variation of Sherwood number with respect to Darcy-Rayleigh number.

지만, 본 연구를 통해 유도된 식들이 실험치들을 비교적 잘 설명하고 있는 점을 감안하면 본 연구를 통해 처음으로 유도된 다공성 매질계에 대한 물질전달 상관식의 활용도는 매우 높을 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 다공성 매질층에 대한 물질전달 상관식을 이론적으로 유도하고, 전기화학적 방법을 통한 실험을 통해 이론의 결과를 보완하였다. 전달상관식은 Forchheimer 모델을 만족하는 수평다공성 유체층에 대하여, 자연대류에 의한 물질전달상관식이 미세난류모델하에서 다공성 Schmidt 수와 Darcy-Rayleigh 수의 함수로 구성되었다. 이온의 물질전달 실험에서는 황산구리-황산용액의 전기화학계에 대하여 한계전류기법하의 구리전극에 구리이온의 전착시 확산과 자연대류의 영향을 정량적으로 조사하였다. 실험에 의한 결과는 Forchheimer의 유동식에 근거한 모델식을 완성하는데 있어 매우 유효함을 알 수 있었다. 본 연구에서 도출된 물질전달 상관식의 원형은 외력이 큰 수평다공성 유체층에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 물질전달상관식의 유도기법은 관련 연구에 널리 적용될 수 있으므로, 앞으로 다양한 다공성 유체층에 대한 전달상관식의 도출이 가능할 것으로 보인다. 따라서 본 연구의 결과들은 열전달 또는 물질전달이 수반되는 각종 화학공정에서 자연대류에 의한 전달량 예측 및 공정의 제어에 있어서 널리 활용될 수 있을 것이다.

사용기호

- C : concentration [mole/cm³]
 D : mass diffusivity [cm²/s]
 d_p : diameter of a porous medium [cm]
 F : Faraday constant, 96485 [C/mol]
 g : gravitational constant [cm/s²]
 I : current density [A/cm²]

- k_c : individual mass transfer coefficient [cm/s]
 L : characteristic length, or cell depth [cm]
 P : pressure [dyne/cm²]
 r : mole fraction
 Ra_D : Darcy-Rayleigh number, KgβΔCL/(Dv)
 Sc_p : porous medium Schmidt number, vL/(bKD)
 Sh : Sherwood number, k_cL/D
 t : time [s]
 x, y, z : Cartesian coordinates [cm]

그리스 문자

- β : volume expansion coefficient [cm³/mole]
 δ : diffusion boundary-layer thickness [cm]
 ε : porosity
 η : Kolmogorov length scale [cm]
 λ : Taylor length scale [cm]
 ν : kinematic viscosity [cm²/s]
 ρ : density [g/cm³]

참고문헌

- Brett, C. M. A. and Brett, A. M. O.: "Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications," Oxford Univ. Press, Oxford(1993).
- McHardy, J. and Ludwig, F.: "Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices," Noyes Publications, New Jersey (1992).
- Nield, D. A. and Bejan, A.: "Convection in Porous Media," Springer Verlag, New York(1992).
- Foster, T. D.: *Physics of Fluids*, **8**, 1249(1965).
- Choi, C. K., Shin, C. B. and Hwang, S. T.: *Proc. 8th Int. Heat Transfer Conf.*, **3**, 1389(1986).
- Long, R. R.: *J. Fluid Mech.*, **73**, 445(1976).
- Cheung, F. B.: *J. Fluid Mech.*, **97**, 734(1980).
- Arpaci, V. S.: *Advances in Heat Transfer*, **30**, 1(1997).
- Yoon, D. Y. and Choi, C. K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **6**, 144(1989).
- Yoon, D. Y.: PhD Thesis, Seoul National University(1990).
- Kim, M. C., Baik, J. S., Hwang, I. G., Yoon, D. Y. and Choi, C. K.: *Chemical Engineering Science*, **54**, 619(1999).
- Patrick, M. A. and Wragg, A. A.: *Int. J. Mass Transfer*, **18**, 1397(1975).
- Mizushima, T.: *Advances in Heat Transfer*, **7**, 87(1971).
- Ibl, N.: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, **6**, 1(1983).
- Levich, V. G.: "Physicochemical Hydrodynamics," Prentice-Hall, New Jersey(1962).
- Yoon, D. Y., Kim, M. C. and Choi, C. K.: 11th International Heat Transfer Conf., paper no. NC37(1998).
- Yoon, D. Y., Kim, M. C. and Choi, C. K.: *J. Korean Electrochem. Soc.*, **2**, 98(1999).
- Fenech, E. J. and Tobias, C. W.: *Electrochimica Acta*, **2**, 311(1960).
- Selman, J. R. and Newman, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1070(1971).