

博士學位論文

이중확산 대류계에서의 부력효과에
관한 연구



濟州大學校 大學院

機械工學科

洪 南 湖

2004年 6月

이중확산 대류계에서의 부력효과에 관한 연구

指導教授 玄 明 澤
洪 南 湖

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함



2004年 6월
제주대학교중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

洪南湖의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長	許 鍾 哲	
委 員	김 민 칸	
委 員	박 운 철	
委 員	손 영 석	
委 員	권 매 엠	

濟州大學校 大學院

2004年 6月

A Study of Buoyancy Effects in Double-Diffusive Convection System

Nam-Ho Hong

(Supervised by professor Myung-Taek Hyun)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF
ENGINEERING

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2004. 6

목 차

NOMENCLATURE	iii
LIST OF FIGURES AND TABLE	vii
ABSTRACT	x
I. 서 론	1
1. 연구 배경	1
2. 연구 목적	6
2.1 이론적 연구	6
2.2 실험적 연구	6
II. 유체 안정성 해석	8
1. 기본계와 기본 방정식	8
2. 선형 안정성 해석	10
3. 전파이론	15
4. 수치적 해법	19
III. 이론해석 결과 및 고찰	23

IV. 난류 물질전달 상관식 유도	41
V. 실험적 해석	46
1. 실험장치	46
2. 실험방법	48
3. 전기화학이론	50
VI. 실험결과 및 고찰	60
1. 한계전류의 측정과 물질전달	60
2. 자연대류 발생에 관한 연구	61
3. 물질전달 상관식	64
VII. 결 론	74
VIII. 참고문헌	76
감사의 글	83



NOMENCLATURE

- a : 파수
- a^* : 무차원 파수 ($= a/\sqrt{z}$)
- C : 농도 (concentration) [M]
- C_b : 이온의 모액농도 [M]
- C_p : 정압비열 [J/kg·K]
- C_s : 전극표면에서의 이온농도 [M]
- C_l : 농도 교란 [M]
- C : 용매의 농도 [M]
- \bar{C} : 유체층의 평균 농도 [M]
- c : 무차원 농도 교란 또는 농도 요동
- c_t : 난류 중심부에서의 농도 요동
- D : $d/d\zeta$
- D : Dufour 계수 ($= \alpha_s S_p$)
- d : 유체층의 깊이 [m]
- F : Faraday 상수 (9.6485×10^4) [C/M]
- g : 중력가속도 (gravity) [m/s^2]
- h : 물질 전달 계수 [m^2/s]
- I : 전류 밀도 (current density) [A/m^2]
- I_{lim} : 한계전류밀도 (limiting current density) [A/m^2]

- J_C : 물질속(mass flux) [M/m^2]
 J_Q : 열속(heat flux) [J/m^2]
 k : 열전도도(conductivity) [$J/m \cdot s \cdot k$]
 k_r : 반응속도상수 [s^{-1}]
 Le : Lewis 수(= a/α_s) [-]
 l : integral scale [m]
 N_c : 대류에 의한 물질전달 플럭스 [$M/s \cdot m^2$]
 N_d : 확산에 의한 물질전달 플럭스 [$M/s \cdot m^2$]
 N_m : 전기영동에 의한 물질전달 플럭스 [$M/s \cdot m^2$]
 N : 전체 물질 전달 플럭스 [$M/s \cdot m^2$]
 N_i : 구리이온의 물질 전달 속도 [M/s]
 N_r : 구리이온의 도금 반응 속도 [M/s]
 n : 이온의 원자가
 P : 압력(pressure) [Pa]
 Pe : 난류 Peclet 수(= ud/α_s) [-]
 P_i : 관성생성속도(inertia production rate) [m^2/s^2]
 P_β : 부력생성속도(solubility buoyant production rate) [m^2/s^2]
 Ra : 열적 Rayleigh 수(= $g\beta\Delta T/\alpha\nu$) [-]
 R_s : 물질 Rayleigh 수(= $g\gamma\Delta C/\alpha_s\nu$) [-]
 Sh : Sherwood 수 [-]

- S_T : Soret 계수 [-]
 T : 온도(temperature) [K]
 T_0 : 기본온도 [K]
 T_1 : 온도 교란 [K]
 t_c : 자연대류 발생 임계시간 [s]
 t_n : 전달수 [-]
 U : 속도(velocity) [m/s]
 u : 속도요동 또는 무차원 속도 교란
 (U_1, V_1, W_1) : 속도 교란 [m/s]
 (u_i, v_i, w_i) : 제 무차원 속도교란 [-]
 (X, Y, Z) : Cartesian 좌표계 [m]
 (x, y, z) : 무차원 Cartesian 좌표계 [-]

Greek Symbols

- α : 열확산계수(thermal diffusivity) [m^2/s]
 α_s : 물질확산계수(mass diffusivity) [m^2/s]
 β : 온도에 의한 부피팽창계수 [K^{-1}]
 γ : 농도차에 의한 체적팽창계수 [M^{-1}]
 ΔC : 농도차 [M]
 ΔT : 온도차 [K]
 Δ_c : 농도 경계층 깊이 [m]

- σ : Soret 효과계수 [-]
- η : Kolmogorov 길이 차원 [m]
- θ : 온도 요동 [K]
- θ_0 : 무차원 기본 온도 [-]
- θ_1 : 무차원 온도 섭동량 [-]
- λ : Taylor 길이 차원 [m]
- μ : 점도(viscosity) [Pa·s]
- ν : 동점도(kinetic viscosity) [m²/s]
- ρ : 밀도(density) [kg/m³]
- $\bar{\rho}$: 무차원 밀도 [-]
- τ : 무차원 시간 [-]
- τ_c : 무차원 임계시간 [-]
- ϕ_0 : 무차원 농도 [-]
- ϕ_1 : 무차원 농도 교란 [-]
- ζ : 유사변수 (= z/\sqrt{t})

LIST OF FIGURES AND TABLE

Fig. 1 Schematic diagram of double-diffusive electrochemical system 21

Fig. 2 Base density profiles with respect Ra for $Rs=10^7$, $Le=300$ and $\bar{\tau}=0.001$. $\bar{\rho}$ and z represent the dimensionless density and the dimensionless vertical distance, respectively 22

Fig. 3 Neutral stability curves for $S_c=2100$, $Le=300$ and $\beta=0$... 27

Fig. 4 Critical conditions for $S_c=2100$, $Le=300$ and various β , Ra_c^* and Rs_c^* represent the critical conditions of the modified thermal and solutal Rayleigh number 28

Fig. 5 Critical time with respect to Rs_c for various Ra and β . (a) $\beta=1$, (b) $\beta=0$, (c) $\beta=-1$, and (d) $\beta=-2$, τ_c is critical time of onset double-diffusive convection 29

Fig. 6 Critical time of $Ra=10^6$ with respect to Rs for various 33

Fig. 7 Distribution of amplitude function at $Ra^*=10$ and its corresponding critical conditions 34

Fig. 8 Distribution of normalized quantities at $Ra^*=10$ 37

Fig. 9 Schematic diagram of concentration field	45
Fig. 10 Experimental equipment of test section	56
Fig. 11 Experimental set-up	59
Fig. 12 Limiting current curve with temperature difference(H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.05M)	65
Fig. 13 Current-time behavior under condition of both convection and diffusion(H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.03M)	66
Fig. 14 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.03M)	67
Fig. 15 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.05M)	68
Fig. 16 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.07M)	69
Fig. 17 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference(H_2SO_4 : 1.5M, $\Delta T=10^\circ\text{C}$) ...	70
Fig. 18 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference(H_2SO_4 : 1.5M, $\Delta T=20^\circ\text{C}$) ...	71

Fig. 19 Current–time behavior depending on concentration difference
for temperature difference($\text{H}_2\text{SO}_4 : 1.5\text{M}$, $\Delta T=30^\circ\text{C}$) ... 72

Fig. 20 Comparison of correlation with experiments 73

Table 1 Critical condition for $\text{Sc}=2100$ and $\text{Le}=300$ 26




ABSTRACT

Double-diffusive convection with vertical temperature and concentration gradients in thermally stratified fluids has been investigated theoretically and experimentally. The initially quiescent horizontal fluid layer with a uniform temperature gradient experiences a sudden concentration change from below, but its stable thermal stratification affects concentration effect in such way to invoke convective motion.

For the theoretical study, the stability analysis, include Soret effect, is conducted on the basis of the propagation theory. Under the linear stability theory, the concentration the propagation depth is used as a length scaling factor and the similarity transfer for the linearized perturbation equation. The newly obtained stability equations are solved numerically. The critical time to mark the onset of regular cells are obtained as a function of the thermal Rayleigh number, the solute Rayleigh number and the Soret effect coefficient. For the experiment study, cupric sulfate-sulfuric acid solution confined between two horizontal copper electrode was used. The change of thermal and solutal buoyance has no influence on the range of voltage for limiting current. Due to Soret effect,

the onset time of natural convection is delayed as the stabilizing thermal buoyance decreases. Also, it is found that the shrinkage of the unstabilizing solutal buoyance makes the onset of natural convection retard.

From the results of this study, the stable thermal gradient promote double-diffusive convection motion for a certain value of the Soret effect coefficient. And there is represented to the newly following sherwood number for a double-diffusive convection system.



제주대학교 중앙도서관

$$Sh = \frac{0.0714(Rs - Le \cdot Ra)^{1/3}}{1 - 1.491(Rs - Le \cdot Ra)^{-1/9}}$$

I. 서론

1. 연구 배경

수평면에 위치한 유체층의 밑면을 가열하거나 윗면을 냉각시키면 온도차에 의한 밀도의 변화로 부력이 발생하게 되고 이는 유체의 유동을 유발시키는 자연대류로 나타나게 된다. 부력의 발생요인은 매우 다양한데 온도차, 농도차와 같이 두 부력인자의 복합에 의해 유발되는 대류 불안정성 문제를 이중확산대류(double-diffusive convection)라 한다. 이러한 이중확산에 의한 자연대류는 고전적인 Benard 문제보다 훨씬 다양한 유형의 유동이 생기게 된다[1].

Turner [2]는 이중확산 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. 이때의 이중확산대류는 온도에 대한 Rayleigh 수, 농도에 대한 Rayleigh 수와 Lewis 수에 의존하게 되며 이러한 무차원 수들이 이중확산대류 발생요인을 규명하는데 있어서 중요한 역할을 하게 된다.

자연대류는 맨틀의 대류, 대기 및 해수의 유동현상 및 난류의 근원을 밝히려는 학문적인 면 뿐 아니라 기술의 발달에 따라 제품의 균질화, 순수화

를 위해서 엄밀한 유동 환경의 제어가 필요한 결정 성장 및 화학 증착 반응기 등의 전자소재 가공, 전산기 내부에서의 냉각, 핵 반응기의 안정성, 태양 연못(solar pond), 정교한 열교환 장치의 설계 등 실용적인 면에서 그 중요성이 강조되고 있다. 이와 같은 배경으로 자연대류의 발생요건 및 자연대류가 전달현상에 미치는 영향에 대한 연구가 계속 진행되고 있다.

자연대류에 관한 이론적 연구는 1916년 Rayleigh[3]가 선형 안정성이론을 사용하여 자유경계면에 대한 계를 해석하였으며 이 후 많은 학자들에 의해 자연대류에 관한 문제들이 이론적으로 연구되어 왔다.

Chandrasekhar [4]는 선형 안정성이론을 토대로 한 안정성 문제를 잘 정리하였다. 그러나 실제 상황에서는 유체층을 급격히 가열하는 경우가 많으며, 이러한 계에 대해서는 Lick[5]이나 Currie[6]에 의하여 연구되기 시작하였다. 그들은 교란량들의 시간 의존성을 무시하고 기본 온도 분포의 시간 의존성만을 고려하는 동결시간 모델(frozen time model)을 사용하여 안정성을 해석하였다. 그러나 이 모델은 Davenport와 King[7] 등이 보여준 실험 결과와 같이 안정성 해석에 영향을 미치는 Prandtl 수의 효과를 보여주지 못한다는 단점이 있다.

이러한 단점을 해결하기 위하여 Foster[8-10]가 교란량에 시간에 따른 변화를 고려하는 증폭이론(amplification theory)을 사용하였다. 이 방법을 사용하여 Gresho와 Sani[11]가 동결시간 모델과 비교하여 안정성 해석을 하였다. 그리고 Kaviany[12, 13]는 윗면이 급격히 냉각되는 계와 밑면이 급격히 가열되는 경우에 대하여 연구하였고, Ueda 등[14]은 일정 온도로 가열되는 경우에 대해 실험치와 비교하였다. 이러한 방법은 최근의

Hamouda와 Mlendorf[15]에 이르기까지 오늘날까지 계속 사용되고 있는 방법이다. 그러나 증폭이론은 교란들의 진폭이 일정 배수만큼 성장하였을 때 자연대류 발생 시점으로 정하는 임의성을 내포하고 있다. 실제 Davenport와 King[7]의 실험결과와의 비교에서도 알 수 있듯이 교란량의 증폭률이 $10\sim 10^8$ 배까지 차이를 보이고 있다.

이를 해결하기 위해 Wankat와 Homsy[16]는 에너지법(energy method)을 이용하여 안정성의 하한치를 제시하였고, Jhaveri와 Homsy[17]는 증폭이론에서의 초기 조건의 임의성을 해결하기 위하여 열역학적 요동(fluctuation)의 추계적 표현을 초기 조건으로 하고 전도만 있을 때의 Nusselt 수보다 1% 커질 때를 자연대류 발생 시점으로 하는 추계모델(stochastic model)을 제시하였다. Yoo와 Choi[18]는 열 침투 깊이를 새로운 길이 차원으로 하고 교란의 시간 의존성을 고려하는 전파이론(propagating theory)을 사용하여 윗면이 급격히 냉각되는 경우에 대해 Prandtl 수가 무한히 큰 경우와 0에 가까운 경우에 대하여 안정성 해석을 하였다. 열 침투 깊이 또는 농도 경계층 깊이를 새로운 길이차원으로 하여 선형화된 교란방정식을 유사 변환하는 전파이론은 어떠한 임의성도 내포하지 않는 결정론적 방법으로 경계층 특성을 가지는 많은 계에서 자연대류 발생 임계조건을 성공적으로 예측하여 왔다.

자연대류를 연구하는데 있어서 발생시점에 관한 실험적 연구가 또한 중요하다. 이를 위해서는 수평방향 온도 혹은 농도차를 가해 주어야 하는데 열전달계에서는 온도측정과 자연대류 발생시점의 측정에 필요한 장비의 설정이 어려운데 반하여 전기도금계에서는 이와 같은 어려움을 쉽게 극복할

수 있다. 또한 전기 반응계에서는 Schmidt 수가 주로 2000 이상의 값을 갖기 때문에 농도차에 의한 Rayleigh 수가 큰 경우에 대해서도 쉽게 실험을 할 수 있다. 따라서 열전달 실험에서는 실험하기가 까다로운 영역에서의 실험을 전기도금 실험으로 대체하여 많은 실험들이 진행되고 있다. 또한 전기도금 실험에서는 열전달 실험에서 부수적인 효과, 예를 들면 복사 옆면을 통한 전도 등의 영향을 제거할 수 있다는 장점도 있다.

전기분해를 이용한 자연대류는 Levich[19]가 한계전류기법을 도입하여 처음으로 수직전극에 대해 전달현상을 연구했으며, Agar[20]는 경계층 이론을 도입하고 무차원군을 이용하여 이론적 관계식을 제시하였다. Eisenberg 등[21], Fench와 Tobias[22]와 Wragg와 Nasiruddin[23]은 물질전달의 공업적 응용에 직면하여 수평 전극구조에서 실험을 하였다. 그러나 그 당시 연구는 주로 자연대류의 영향을 무시한 채 전극반응 등에 대해서만 이루어져 왔다. 그 후 Patrick과 Wragg[24]는 광학적인 방법을 이용하여 자연대류 조건하에서 Rayleigh 수와 유동양상과의 관계 그리고 자연대류 발생시점에 대해서 처음으로 연구했다. 그 후 자연대류 발생시점과 이의 영향에 관한 많은 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

이중확산대류에 관한 연구를 살펴보면 성층화된 용액내의 수평방향 온도 구배에 의한 유동현상에 대한 연구가 이중확산대류의 가장 큰 특징인 대류층의 생성과 소멸 현상을 관찰할 수 있다는 점에서 많은 관심을 끌어들였다. Thrope 등[25]이 이 분야에 대한 연구를 시작한 이래 Bergman과 Ungan[26], Lee 등[27], Kamakura와 Ozoe[28] 그리고 Hyun 등[29]이 실험 혹은 수치적 방법을 이용하여 밀폐 용기내에서 여러 개의 대류층

이 생성되고 시간이 지나면서 소멸되는 메카니즘을 밝혔고 각 유동형태에 따른 온도 및 농도분포 특성을 규명하였다.

특히 최근에는 새로운 실험방법을 이용하여 수평방향 온도 및 농도구배에 의한 이중확산대류에 관한 연구가 활발하다. Lee와 Hyun[30]과 Hyun과 Lee[31]는 삼투막을 이용하여 수평방향 농도 구배를 가해주는 방법으로 이러한 유형에 관한 실험을 이행한 이 후 Han과 Kuehn[32] 및 Jiang[33]은 전기분해법을 이용하여 수평방향 부력 인자에 대한 연구를 수행하였으며, Hyun 등[34]은 spectral method를 이용하여 수치해석하여 다양한 유동형태에 대해 분석하였다.

이중확산대류의 또 다른 유형으로는 중력과 평행한 방향으로 밀도에 영향을 미치는 각 부력 인자가 작용하는 경우이다. 일반적으로 농도가 성층화된 유체의 밀면을 가열하는 문제에 대해 Shirteliffe[35], Huppert와 Linden[36], Lewis 등[37] 그리고 Bergman 등[38]에 의해 연구가 진행되었는데 시간이 경과하여 가해진 열량이 많아질수록 연차적으로 새로운 층이 생성되는 반면 하부층에서부터 인접한 층들이 서서히 합쳐지는 현상이 관찰되었다.

이러한 많은 연구에도 불구하고 지금까지의 이중확산계에 대한 대부분의 해석은 Soret 효과를 무시하고 진행되었다. 그러나 온도 구배가 크지 않은 계에서도 Soret 효과는 자연대류 현상에 중요한 역할을 할 수 있음이 밝혀지고 있다. 본 연구에서는 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 용액에서 온도 및 농도분포에 따른 이중확산유동 현상에 있어서 Soret 효과를 고려하여 이론 해석을 하는 한편 전기분해법을 이용한 실험을 통하여 난류 물질전달 모델을 이용한

물질전달 상관관계식을 구하고자 한다.

2. 연구 목적

본 연구에서는 '1. 연구 배경'에서 언급한 바와 같이 결정성장, 핵 반응기의 안정성, 컴퓨터 내부의 냉각 등 다양한 공정에서 중요한 역할을 할 수 있는 이중확산유동 현상을 실험 및 이론적으로 연구하는데 그 목적이 있다. 이를 세부적으로 살펴보면 다음과 같다.



2.1 이론적 연구

실험계에서 사용된 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 용액에서 열 및 구리이온에 확산에 의한 이중확산유동에서 Soret 효과를 고려한 이론적 해석을 수행하고자 한다. 이 때 선형안정성 이론을 적용하여 Soret 효과가 고려된 보존방정식을 구한다. 자연대류 발생은 온도차만에 의한 자연대류 해석 시 많이 이용되는 전파 이론을 사용한다. 또한, Arpaci[39]가 제시한 미소 크기의 난류전달 모델을 이용하여 물질전달 상관관계식을 유도한다.

2.2 실험적 연구

본 연구에서는 반응계의 상부를 고온, 하부를 저온으로 유지시켜 자연대류의 발생 시점이 온도차와 농도차에 의해서 어떻게 발생하는지에 관하여

실험을 수행한다. 즉, 열적으로 안정되게 성층화되어 있는 수평유체층에서 급격한 농도 경계조건의 변화로 발생하는 이중확산대류의 발생조건 및 대류 특성들을 실험적으로 규명하고자 한다.

본 실험의 기본계는 양극에서 구리이온이 생성되어 음극에서 도금되는 구리-구리 전극반응계를 기본계로 한다. 반응이온의 물질 이동속도가 도금의 속도를 결정하는 한계전류기법을 이용하여 비선형 농도 분포일 때 이중확산대류의 발생조건 및 특성들을 실험적으로 조사하여 난류 물질전달 모델의 이론적 연구에서 유도한 물질전달 상관관계식의 계수를 추정하고자 한다.



Ⅱ. 유체 안정성 해석

1. 기본계와 기본 방정식

본 연구에서 고려되고 있는 계는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 깊이가 “d”인 두 평판 사이에 놓인 수평 유체층이다. 유체층은 초기에는 정지상태에 있고 일정한 농도 C_0 로 유지되며 상부층이 고온, 하부층이 저온으로 균일한 온도 구배로 안정하게 성층화되어 있다. 시간 $t=0$ 으로부터 밑면에는 농도가 감소하게 되며 시간에 따라 일정하게 유지된다.

시간이 경과하면서 농도확산이 일어나게 되면 유체층의 농도분포는 비선형적으로 변하게 된다. 유체층 밑면의 농도가 저농도로 일정하게 유지되기 때문에 유체층은 하부에는 저농도, 상부에는 고농도가 형성되어 일정시간이 지난 후 부력에 의한 자연대류가 발생하게 된다.

이러한 이중확산대류계의 유체 안정성 해석을 위해 본 연구를 수행하는데 사용한 가정은 다음과 같다.

(1) 유체는 비압축 뉴턴 유체이며 점성에 의한 에너지 소산은 무시된다.

(2) 중력장하의 밀도 변화를 제외하고는 모든 물성치들이 일정하다는 Boussinesq 가정을 도입한다.

(3) 두 경계면은 완전 열전도체이며, 경계면에서는 고정 경계 조건(no slip condition)을 적용하였다.

- (4) 유체층의 폭의 옆면 영향(edge effect)은 무시할 만큼 넓다.
- (5) 밀도가 온도와 농도에 대해 선형인 상태 방정식을 도입하였다.

위의 가정하에서 본 연구에서 사용되는 기본적인 지배방정식을 살펴보면 다음과 같다.

- (1) 연속 방정식

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \tag{1}$$

- (2) 운동 방정식

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \right) \mathbf{U} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{U} + \rho \vec{g} \tag{2}$$

- (3) 에너지 방정식

$$\rho C_p \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \right) T = -\nabla J_Q \tag{3}$$

- (4) 물질 보전 방정식

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \right) C = -\nabla J_C \tag{4}$$

- (5) 상태 방정식

$$\rho = \rho_i [1 - \beta(T - T_i) + \gamma(C - C_0)] \tag{5}$$

여기에서 ρ , μ , C_p , J_Q , J_C , β , γ , g 는 각각 밀도, 점도, 정압비열, 열속 (heat flux), 물질속 (mass flux), 물질확산계수, 온도차에 의한 체적팽창 계수, 그리고 중력을 나타낸다. 또한 하첨자 “i”는 기준 상태를 나타낸다.

열속 (J_Q)과 용질 확산속 (J_C)을 온도 및 농도와 연관짓는 현상학적 모델은 다음과 같이 주어진다.

$$J_Q = -k_T \nabla T - T C \left(\frac{\partial \mu}{\partial C} \right) D' \nabla C \quad (6)$$

$$J_C = -a_s [\nabla C - S_T C C' \nabla T] \quad (7)$$

여기서 k , μ , D , α_s , S_T 와 C 는 각각 열전도도, 화학 포텐셜, Dufour계수, 물질확산계수, Soret계수와 용매의 농도이다. Onsager의 상관법칙에 의하여 $D' = \alpha_s S_T$ 로 주어지며, 액체에서 Dufour계수는 Soret계수 보다 몇 크기 위수 작은 값을 가진다. 따라서 Dufour 효과는 액체에서는 보통 무시된다.

2. 선형 안정성 해석

자연대류 발생 시점에서의 온도 (T), 농도 (C), 속도 (U), 압력 (P) 등의 교란량은 매우 작을 것이다. 따라서 선형 안정성 이론에서의 적용되는 교란되지 않는 성분에 극히 작은 교란량을 더하는 방법을 적용하면 아래와

같이 표시될 수 있다.

$$U = U_1(t, X, Y, Z) \quad (8)$$

$$P = P_0(t, Z) + P_1(t, X, Y, Z) \quad (9)$$

$$T = T_0(t, Z) + T_1(t, X, Y, Z) \quad (10)$$

$$C = C_0(t, Z) + C_1(t, X, Y, Z) \quad (11)$$

여기서 하첨자 “0”는 기본량을, 하첨자 “1”은 교란량을 나타낸다. 식(8) ~ (11)을 지배방정식에 대입하고 자연대류가 발생하는 경우에 교란이 극히 미소하다고 가정하여 교란의 2차 이상의 누승을 무시하면, 식(1) ~ (4)는 다음과 같이 선형화된 교란식으로 변환된다.

$$\rho_i \frac{\partial U_1}{\partial t} = -\nabla P + \mu \nabla^2 U_1 + \rho \vec{g} \quad (12)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + W_1 \frac{\partial T_0}{\partial z} = \alpha \nabla^2 T \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + W_1 \frac{\partial C_0}{\partial z} = \alpha_s \nabla^2 C \quad (14)$$

이 때 W_1 은 z 방향의 속도 교란량이다.

아래의 무차원 변수를 사용하여 식(12) ~ (14)를 무차원시킨다.

$$(x,y,z) = \frac{1}{d}(X,Y,Z) \quad (15)$$

$$(u_1,v_1,w_1) = \frac{d}{a}(U_1,V_1,W_1) \quad (16)$$

$$\tau = \frac{at}{d^2} \quad (17)$$

$$\theta_0 = \frac{gd^3\Delta T}{\alpha\nu} \quad (18)$$

$$\theta_1 = \frac{gd^3\Delta T_1}{\alpha\nu} \quad (19)$$

$$\phi_0 = \frac{gd^3\mathcal{C}}{\alpha_s\nu} \quad (20)$$

$$\phi_1 = \frac{gd^3\mathcal{C}_1}{\alpha_s\nu} \quad (21)$$

위의 무차원화 과정을 통하여 본 연구에서 고려되는 계에서 이중확산대류에 영향을 주는 중요한 인자들은 다음과 같다.

$$R_s = \frac{g\gamma\mathcal{C}d^3}{\alpha_s\nu}, \quad Ra = \frac{g\beta\Delta Td^3}{\alpha\nu}, \quad Sc = \frac{\nu}{\alpha_s}, \quad (22)$$

$$Le = \frac{\alpha}{\alpha_s} \quad \text{and} \quad = S_T \overline{CC'} \frac{\gamma}{\beta}$$

즉, 용질 Rayleigh 수 R_s 온도 Rayleigh 수 Ra Schmidt 수 Sc Lewis

수 Le 와 무차원 Soret 효과 계수 들은 중요한 무차원수가 됨을 알 수 있다.

식(22)에서 $g, \alpha, \nu, \Delta T, \Delta C$ 와 \bar{C} 는 각각 중력가속도, 열확산계수, 동점도, 온도차, 농도차 및 유체층의 평균 농도를 나타낸다. 본 연구에 의하여 실험적으로 연구된 황산구리 용액에서는 $O(\gamma/\beta) = 100(M/\ell)^{-1}K$ 이다. 따라서 S_T 가 작은 값을 갖는다 하더라도 을 무시할 수 없다.

선형 안정성이론을 사용하면 Soret 효과를 고려하는 보존 방정식은 다음과 같은 무차원화된 형태로 주어진다[15-18]. 이 때 식(12)에서 압력 항을 제거하기 위해 “double curl”을 취한 후 연속방정식을 적용해 준다.



$$\left(\frac{1}{Sc} \frac{\partial}{\partial \tau} - \nabla^2\right) \nabla^2 w = -\nabla_1^2 \phi_1 + Le \nabla_1^2 \theta_1 \quad (23)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \tau} + Rs \frac{\partial \phi_1}{\partial z} w = \nabla^2 (\phi_1 + Le \cdot \theta_1) \quad (24)$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} + Ra \frac{\partial \theta_1}{\partial z} w = Le \nabla^2 \theta_1 \quad (25)$$

여기서 ∇^2 는 삼차원 Laplace 연산자이고, $\nabla_1^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ 의 x 와 y 에 대한 2차원 수평 Laplace 연산자이다. $z, \tau, \theta, \theta_1, \phi_1$ 와 ϕ_1 은 각각 수직 방향의 무차원 길이, 시간, 기본온도, 온도 섭동량, 기본농도 및 농도 섭동량을 나타낸다.

한편 무차원 교란식들에 대한 경계조건은 밑면이 저농도로 일정하게 유

지되는 조건과 양고정경계면에서 점성(no-slip) 조건 그리고 연속방정식으로부터 추가의 경계조건을 얻어 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$w_1 = \frac{\partial w_1}{\partial z} = \phi_1 = \theta_1 = 0 \quad \text{for } z=1 \quad (26)$$

$$\phi_0 = \theta_0 + 1 = 0 \quad \text{at } z=0 \quad (27)$$

$$\phi_0 = \theta_0 + 1 = 1 \quad \text{at } z=1 \quad (28)$$

물질확산방정식에서 변수분리법을 이용한 해는 식(29)와 같다.

$$\phi_0 = z - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n} \pi \sin(n\pi z) \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (29)$$

초기 안정하게 선형으로 유지되는 정지상태에 있는 유체를 밑면의 농도가 급격하게 저농도로 유지되면 자연대류가 발생하는데 자연대류가 일어나기 전에는 순수하게 물질확산에 의해서 물질이 전달된다. 이 때 급격히 밑면의 농도가 작아지는 경우 농도침투 깊이는 전체 유체층의 깊이에 비해 매우 작을 것이다. 이러한 경우 “deep pool”이라 할 수 있으며[8], 기본 농도장을 다음과 같은 Leveque형의 해로 나타낼 수 있다.

$$\phi_0 = \text{erf}\left(\frac{z}{4\sqrt{\tau}}\right) \quad (30)$$

열적으로 안정되게 성층화된 유체층의 경우, 식(27)와 식(28)을 만족하는 기본 온도장은 Fig. 1에서와 같이 선형으로 주어진다. 따라서 상태방정식을 만족하는 기본 밀도장은 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$\bar{\rho} = -1 + \phi_0 - \frac{RaLe}{Rs} \theta_0 \quad (31)$$

여기서 $\bar{\rho}$ 는 $(\rho - \rho_0)\Delta C\gamma/\rho_0$ 로 무차원화된 밀도이다. 위의 기본 농도장 및 온도장을 만족하는 밀도분포는 Fig. 2에 주어져 있다. 이 때 본 연구의 실험에서 수행한 $CuSO_4 + H_2SO_4$ 용액에 적용하기 위해 $Le = 300$ 으로 하였다. 일반 자연대류의 경우 경계면 상부에 최대 밀도점이 존재하나 본 연구에서 해석한 이중확산유동의 경우 Fig. 2에서 보듯이 밀도의 최대값이 유체층 내에 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 $Rs = 10^7$ 이므로 Ra 수가 증가함에 따라 밀도 구배가 커지고 최고 밀도점은 상승하게 된다. 이와 같은 농도 분포는 Ueda 등[14]의 계와 비슷한 분포이다.

3. 전파이론

Rs , Sc , Ra , Le 및 ϕ_0 이 주어진 경우에 대류발생 임계시점은 안정성 교환의 원리(the principle of exchange of stabilities)하에서 식(23) ~ (25)와 경계조건 식(26) ~ (28)에 의하여 결정된다. 안정하에 성층화된 밀도장

에 의하여 초기에는 교란량들의 크기가 감폭될 수도 있지만, 교란들은 연속적으로 생성되고 성장한다. 따라서 열확산 및 수용액에서의 이온들의 확산에 의한 농도 분포는 시간 의존형이 된다. 그러므로 이중 확산계에서 자연대류 발생 임계시점에 대한 정량적인 결과를 얻는 것은 쉬운 일이 아니다.

동결시간 모델(frozen time model)에서는 시간에 대한 도함수를 포함하는 항들을 무시하여 계를 시간에 무관한 형태로 전환하여 해석한다. 증폭 이론과 추계모델에서는 $\tau=0$ 에서의 적절한 초기조건들이 요구된다. 증폭 이론이 여러 모델들 중에서 가장 많이 쓰이고 있으나 자연대류 발생을 나타내는 증폭율을 실험적으로 결정해야 한다. 하지만 다음에 설명되는 전파이론은 어떠한 임의성을 포함하지 않는 결정론적인 방법으로 deep-pool계에서의 자연대류 발생 임계시점을 성공적으로 예측하여 왔다. 따라서 본 연구에서는 이중확산 대류계에서의 자연대류 발생을 전파이론을 사용하여 예측할 것이다.

정규 해석(normal mode analysis)에 의하면, 대류 유동은 수평면에서 주기성을 가진다고 가정한다[14]. 따라서 섭동량들은 무차원 파수 a_x 와 a_y 를 사용하여 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} & [w_1(\tau, x, y, z), \theta_1(\tau, x, y, z), \phi_1(\tau, x, y, z)] \\ & = [w_1^*(\tau, z), \theta_1^*(\tau, z), \phi_1^*(\tau, z) \exp[i(a_x x + a_y y)]] \end{aligned} \quad (32)$$

여기서 “i”는 허수 단위이다. 식(32)을 식(23)~(25)에 대입하면 무차원 수평과수 $a=(a_x^2+a_y^2)^{1/2}$ 의 항으로 진폭함수들을 나타낼 수 있다. 자연대류 발생 임계시점 t_c 를 찾기 위한 전파이론은 교란량들이 주로 농도 경계층 깊이 Δ_c 내에 한정되고 식(23)~(25)에서의 교란량들이 $\Delta_c(\alpha^{1/2})$ 의 항으로 나타내어지는 다음의 위수 해석을 만족한다는 가정에 근거한다.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} \sim W_1 \frac{\partial C_0}{\partial Z} \sim a_s \nabla^2 C_1 \sim a_s \frac{C_1}{\Delta_c^2} \quad (33)$$

$$g \gamma C_1 \sim \nu \frac{W_1}{\Delta_c^2} \quad (34)$$

$$W_1 \sim \frac{g \gamma \Delta_c^2}{\nu} C_1 \quad (35)$$

따라서 위의 관계식으로부터 다음과 같은 상관관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C_0}{\partial Z} \sim \frac{a_s \nu}{g \gamma \Delta_c^2} = \frac{\Delta_c}{\Delta_c} \left(\frac{g \gamma \Delta_c^3}{a_s \nu} \right)^{-1} = \frac{\Delta_c}{\Delta_c} \mathbb{R}_\Delta^{-1} \quad (36)$$

여기서 \mathbb{R}_Δ 는 길이 차원이 Δ_c 이고, 농도차가 Δ_c 인 용질 Rayleigh 수이다.

\mathbb{R}_Δ 를 증가시킴에 따라 무차원 임계시간 t_c 와 그 때의 Δ_c 는 작아지게 될 것이다. 식(36)에서 $|\partial C_0 / \partial Z| \sim \Delta_c / \Delta_c^2$ 의 관계가 성립하므로 시간 t_c 가 작은

경우에 $Rs_{\Delta_c}(\propto Rst^{1/2})$ 의 특성치가 일정하다고 가정할 수 있다. 이와 같은 경향은 Foster[8], Wankat와 Homsy[16], Jhavary와 Himsy[17] 및 Yoo와 Choi[18]에 의하여 예측되었다.

본 연구에서는 자연대류는 주로 농도차에 의하여 지배된다고 가정하였다. 즉, $g\beta C_1 \gg g\beta T_1$ 의 관계가 성립한다고 가정하였다. 이러한 사실에 기초하여 교란량들의 무차원 진폭함수는 다음과 같은 형태를 갖는다고 가정한다.

$$[w_1^*(\tau, z), \theta_1^*(\tau, z), \phi_1^*(\tau, z)] = [\tau w^*(\zeta), \theta^*(\zeta), \phi^*(\zeta)] \quad (37)$$

여기서 $\zeta = z/\sqrt{\tau}$ 이다.

유사변수 ζ 는 교란량의 시간 및 공간상에서의 변화를 고려하기 위하여 도입하였다. 식(32)와 식(37)의 관계를 이용하면 다음과 같은 무차원화된 형태의 안정성방정식을 유도할 수 있다.

$$(D^2 - a^{*2})^2 w^* = \frac{1}{Sc} \left(-\frac{1}{2} \zeta D^3 + \frac{1}{2} a^{*2} \right) w^* - a^{*2} (\phi^* - Le \theta^*) \quad (38)$$

$$\left(D^2 + \frac{1}{2} \zeta D - a^{*2} \right) \phi^* = Ra^* w^* D \phi_0 - Le \cdot (D^2 - a^{*2}) \theta^* \quad (39)$$

$$\left(D^2 + \frac{1}{2Le} \zeta D - a^{*2} \right) \theta^* = \frac{Ra^*}{Le} w^* \quad (40)$$

경계조건은 다음과 같다.

$$w^* = Dw^* = \phi^* = 0 \quad \text{for } \zeta = 0 \quad \text{and} \quad \zeta \rightarrow \infty \quad (41)$$

여기서 $a^* = a\sqrt{\tau}$, $Rs^* = Rs\tau^{3/2}$, $Ra^* = Ra\tau^2$ 그리고 $D = d/d\zeta$ 이다.

이 방정식들은 시간 의존성을 내포하고 있다. a^* , Ra^* 및 Rs^* 는 고유치들이고 안정성 교환의 원리가 성립된다고 가정한다. 이것이 전파이론의 주된 내용이다. Sc 및 Le a^* 및 Ra^* 가 주어진 경우에 Rs^* 의 최소값을 수식적으로 찾아 자연대류 발생 임계조건을 결정하게 된다.



4. 수치적 해법

식(38) ~ (40)의 안정성 방정식을 적분하기 위해서는 주어진 Sc 및 Le a^* 및 Ra^* 값에 대하여 고유치 Rs^* 와 $\zeta=0$ 에서 D^3w^* , $D\phi^*$ 와 $D\theta^*$ 의 값을 가정하여야 한다.

본 연구에서는 $CuSO_4 + H_2SO_4$ 용액에서 열 및 구리 이온의 확산을 고려하기 위하여 Sc 와 Le 를 각각 2100과 300으로 고정하였다. 또한 식(41)로 주어진 경계조건들은 모두 제차적(homogeneous)이므로 $\zeta=0$ 에서 D^2w^* 은 임의로 고정할 수 있다. 이 과정을 거치면서 경계치 문제를 초기치 문제로 전환하는 shooting법을 사용하여 적분할 수 있다[40].

ξ_0 에서의 4개의 경계조건 앞에서 가정된 값들이면 수치적으로 적분할 수 있는 모든 조건들이 만족된다. 적분은 4차 Runge-Kutta법을 사용하여 ξ_0 에서 무한대의 경계조건을 만족시킬 수 있는 충분히 큰 값이 진행된다. Newton-Raphson 반복법을 사용하여 무한대에서의 경계조건이 최대 오차범위에서 수렴이 되면 적분 상한을 증가시켜 위의 계산을 반복하고 외삽법을 사용하여 무한대의 경계조건을 만족하는 R_s^* 값을 구한다.



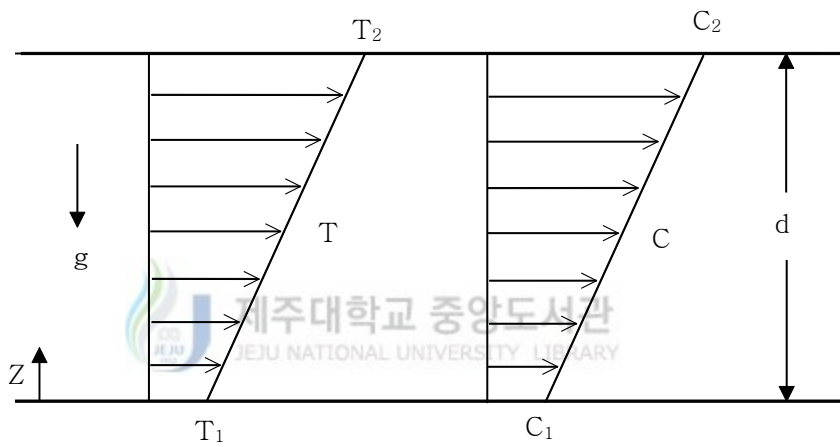


Fig. 1 Schematic diagram of double-diffusive electrochemical system

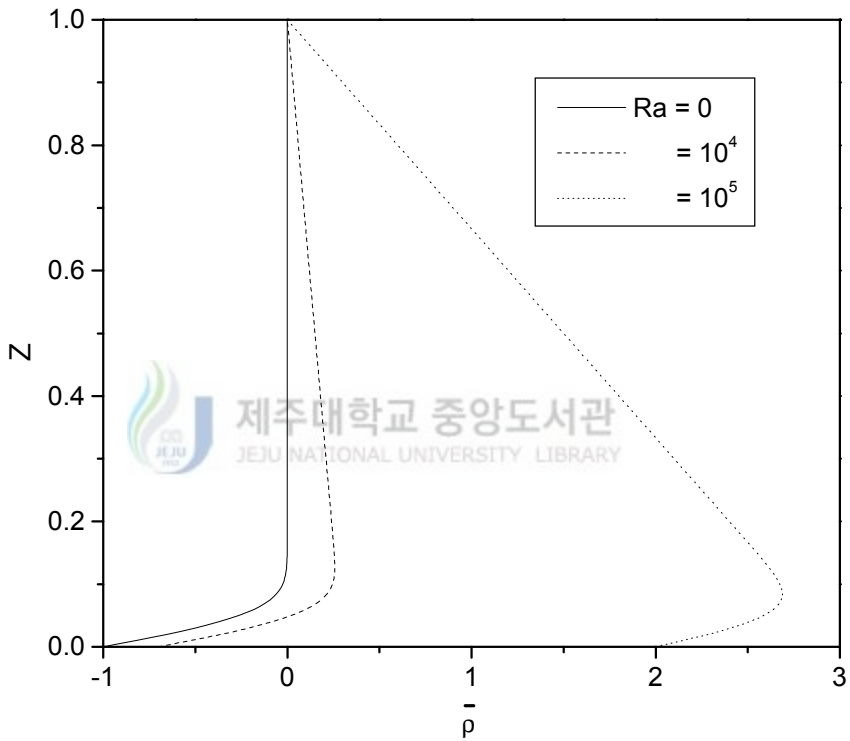


Fig. 2 Base density profiles with respect Ra for $Rs=10^7$, $Le=300$ and $\bar{\tau}=0.001$. $\bar{\rho}$ and z represent the dimensionless density and the dimensionless vertical distance, respectively

Ⅲ. 이론해석 결과 및 고찰

a^* 와 Ra^* 를 변화시켜 가면서 $Le=300$, $Sc=2100$ 에 대한 중립 안정성 곡선을 구하여 대표적인 결과($=0$)를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 중립 안정성 곡선을 제시한 것으로 임의의 Ra^* 에 대해 Rs^* 의 최소값과 그에 해당하는 a^* 의 값이 자연대류 발생 임계조건을 나타낸다. 또한 다양한 무차원 Soret 계수 S_c 에 따른 무차원 임계조건들을 Table 1에 제시하였다.

Fig. 4에는 무차원 Soret 효과계수 S_c 에 따른 임계조건들을 제시하였다. $S_c = -1, 0, 1$ 인 경우 온도 안정화가 클수록(Rs^* 값이 증가 할수록) 대류가 발생하는 데 필요한 농도 불안정성의 크기가 커져야(Ra^* 값이 증가)함을 알 수 있다. 그러나 $-1 > S_c > -2$ 사이에서부터는 Soret 효과 때문에 온도의 안정화가 오히려 자연대류를 부추기는 현상을 관찰할 수 있다.

Fig. 5에는 $Rs_c^* = Rs \sqrt{\tau_c^3}$ 및 $Ra_c^* = Ra \tau_c^2$ 의 관계를 이용하여 주어진 Rs_c 와 Ra 에 대한 임계시간 τ_c 를 구하여 제시하였다. 그림에서 보면 $S_c \geq -1$ 의 경우(Fig. 5(a)~5(c))에는 주어진 Sc , Le 및 Rs 값에 대하여 Ra 가 증가할수록 자연대류 발생시간은 지연된다. 하지만 이와 같은 경향은 $S_c = 2$ 인 영역(Fig. 5(d))에서는 반대가 되어 Ra 가 증가할수록 대류발생 시간이 빨라짐을 알 수 있다. 또한 $\tau_c \leq 0.01$ 영역에서는 온도 구배의 효과는 대략 $Ra > 10^5$ 인 영역에서 현저히 나타난다. 온도구배가 없는 경우 즉 $Ra=0$ 인 경우에 해당하는 임계시간 $\tau_{c0} = 7.53 Rs^{-2/3}$ 는 $S_c \geq -1$ 인 경우에는 최소 한계를

≤ -2 인 경우에는 최대 한계가 나타남을 알 수 있다.

Fig. 6에는 $Ra=10^6$ 인 경우의 임계시간이 요약되어 있다. Fig. 6에서 보듯이 ≤ -2 인 영역에서는 곡선의 볼록한 방향이 ≥ -1 인 경우와 다르다. $Ra=0$ 인 극한의 경우에는 Lewis 수와 Soret 계수 은 안정성 조건에 영향을 주지 못하며, 본 연구에서 구한 임계시간은 Ueda 등[14]이 증폭이론을 사용하여 구한 값의 1/4정도가 된다.

이와 같은 차이는 ζ 에서 성장하기 시작한 가장 불안한 교란이 4ζ 정도에 가시화 될 수 있을 정도로 성장하기 때문으로 여겨진다. Deep pool계에서 4ζ 는 실험적인 자연대류의 발생 시점을 나타낸다[41].

이와 같은 열 침투 깊이를 길이 차원으로 하여 자연대류 발생 시점을 예측하였을 때, 대류 발생 시점은 4배 정도 빨리 예측된다는 Foster [9]의 견해와 일치하는 결과이다.

이상의 모든 결과는 대류 발생시의 정규 셀(regular cell) 형태를 가지는 경우에 대하여 적용된다. 대류 발생 시점 이후의 유동은 시간에 따라 진동하는 형태를 보이므로, 위의 결과는 대류 발생 시점 근처에서만 적용된다고 할 수 있다[2, 42].

기본 농도 분포가 선형일 경우, 즉 시간이 아주 큰 영역에서의 안정성 조건은 다음과 같이 주어진다.

$$Rs_c = (1 +)Ra + 1708 \quad \text{for large } \tau \quad (42)$$

위의 결과는 안정성 한계를 나타낸다[43]. 만일 Soret 효과를 무시하면,

즉 $\beta = 0$ 인 경우 위의 안정성 한계는 잘 알려진 $Rs_c = Ra + 1708$ 형태를 갖는다[2].

위에서 보듯이 $\beta = -1$ 인 경우에는 온도 분포가 임계조건에 아무런 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있다. Fig. 5에서 주어진 결과와 위의 결과를 종합하면, 본 연구에서 고려되는 계에 대한 불안정성 발생 조건을 전 영역에 걸쳐서 예측하였다고 할 수 있다.

$Ra^* = 10$ 과 이에 해당하는 임계조건에서 교란량들의 분포를 각각의 최대값으로 정규화한 형태로 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 w , C , θ 등 각 교란량들은 농도 경계층 깊이, $\delta_c \approx 3.65$ 내에 한정됨을 알 수 있다. 따라서 농도 경계층 깊이가 deep pool계의 적절한 길이 차원임을 유추할 수 있다. 다만 Fig. 7(a)에서와 같이 경계층 외부에서의 역류는 이중 셀(double cell) 형태의 유동이 경계층 외부 근처에 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Soret 효과에 따른 임계조건에서 속도, 농도, 온도 교란량들의 분포를 각각의 최대값으로 정규화하여 나타낸 것이다. $\beta = -2$ 인 경우 다른 Soret 효과($\beta = -1, 0, 1$)에 비해 각 경계층의 두께가 커지고 있음을 알 수 있다. 그러나 Soret 효과의 크기에 관계없이 농도, 속도, 온도 경계층 순으로 그 두께가 증가하고 있음을 알 수 있다.

Table 1 Critical condition for $S_c=2100$ and $L_e=300$

	Ra^*	a_c^*	Re_c^*		Ra^*	a_c^*	Re_c^*
1	0	0.53	20.65	0	0	0.53	20.65
	1	0.81	43.32		1	0.79	36.76
	5	0.97	88.27		5	0.95	66.46
	10	1.06	130.97		10	1.04	93.34
	50	1.31	391.51		50	1.25	248.01
	100	1.45	668.79		100	1.40	406.09
-1	0	0.53	20.65	-2	0	0.53	20.65
	1	0.77	29.56		1	0.77	21.51
	5	0.96	42.78		5	0.87	20.61
	10	1.07	54.40		10	1.04	15.97
	50	1.39	97.34		50	1.14	13.10
	100	1.57	132.91		100	1.25	7.91

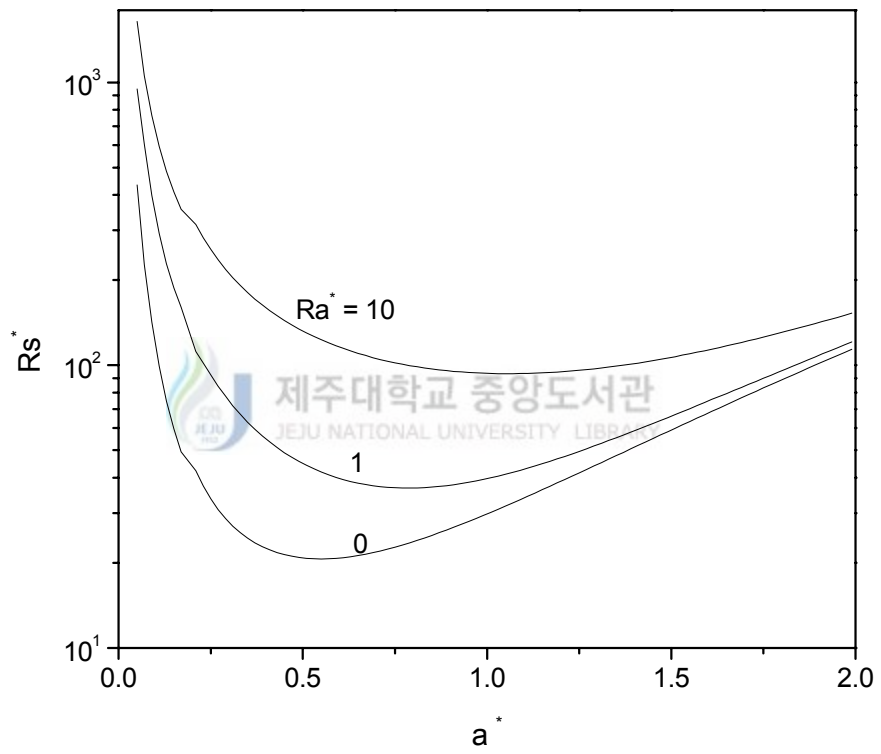


Fig. 3 Neutral stability curves for $Sc=2100$, $Le=300$ and $\beta=0$

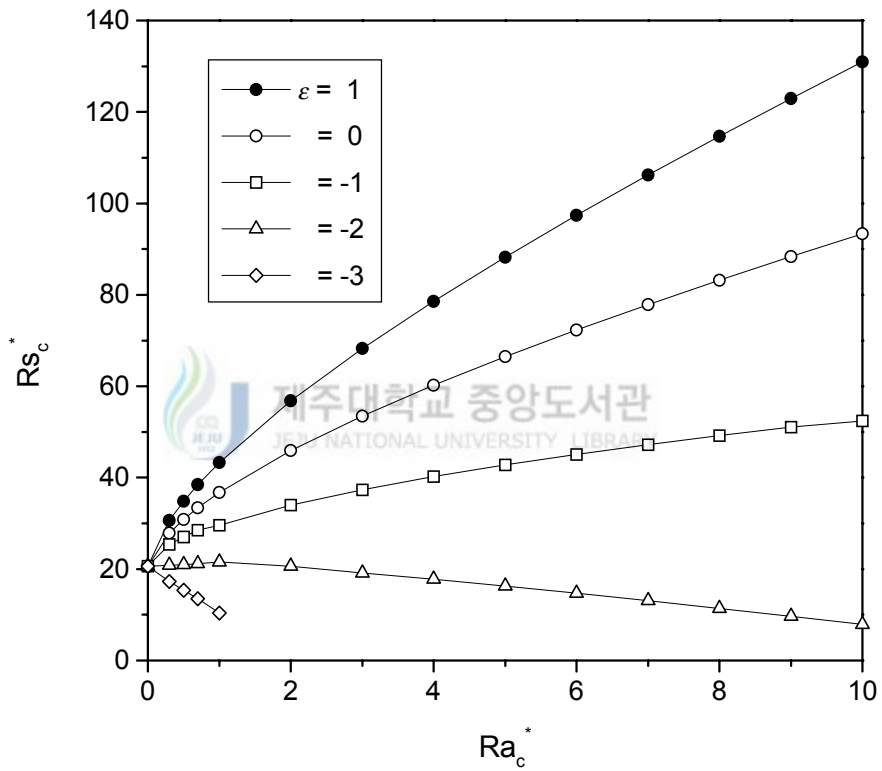
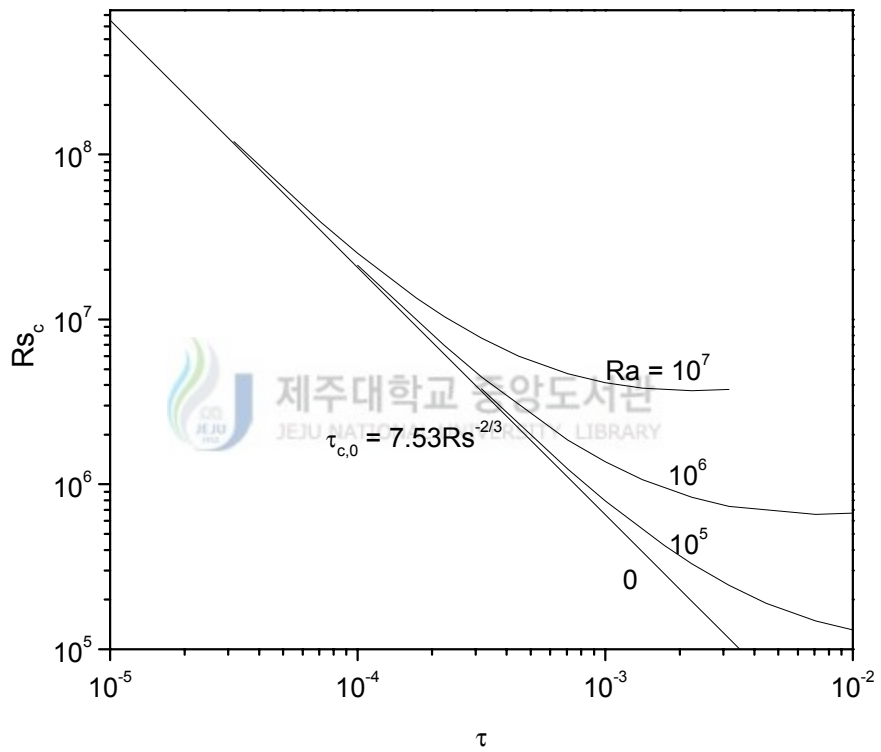
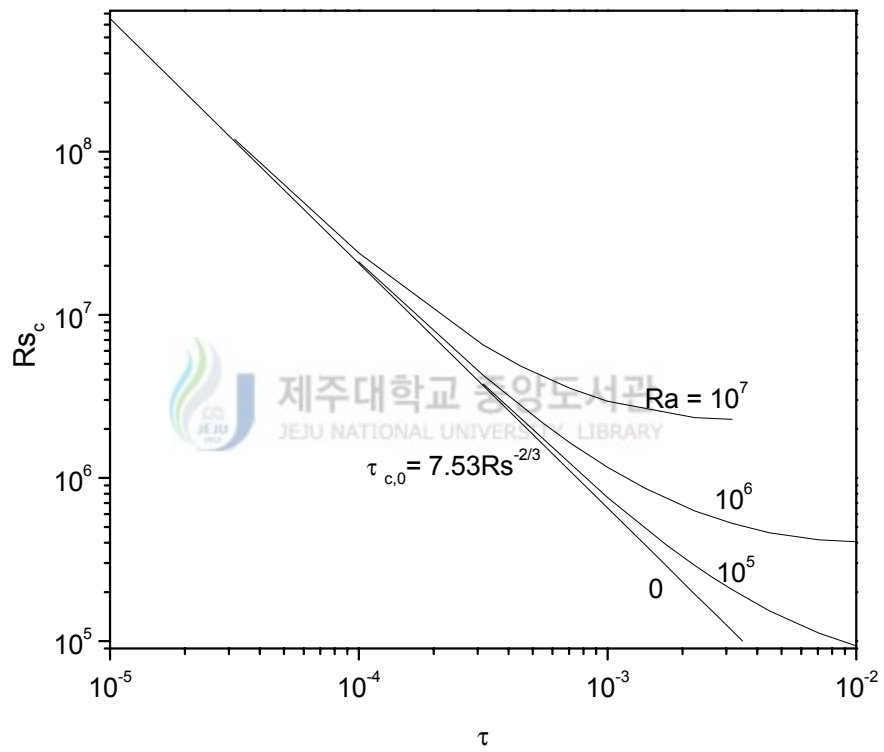


Fig. 4 Critical conditions for $S_c=2100$, $Le=300$ and various ϵ , Ra_c^* and Rs_c^* represent the critical conditions of the modified thermal and solutal Rayleigh number



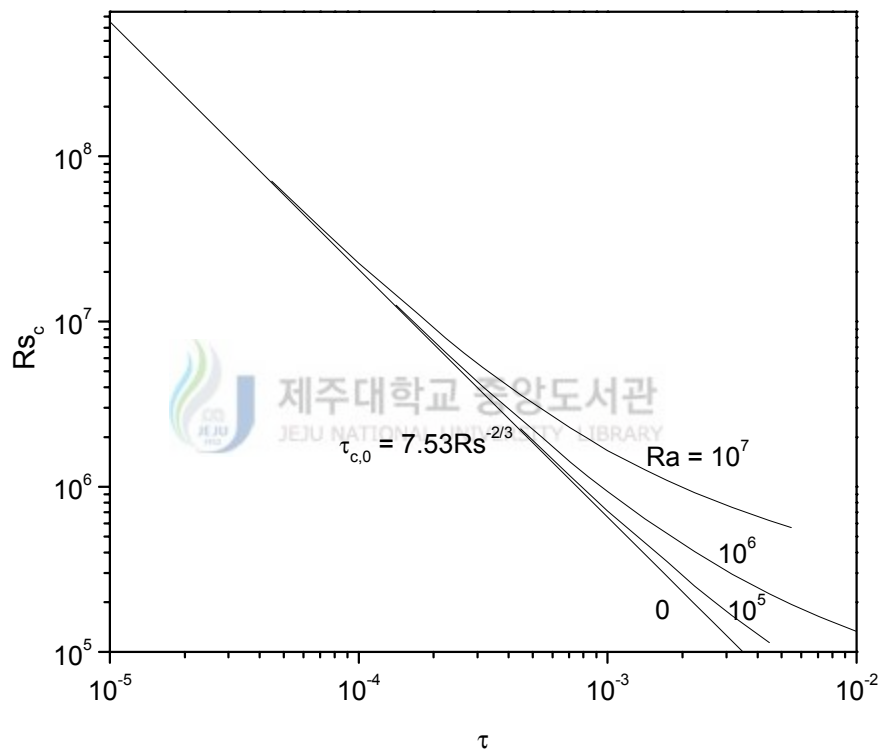
(a) $\beta = 1$

Fig. 5 Critical time with respect to Rs_c for various Ra and β . (a) $\beta = 1$, (b) $\beta = 0$, (c) $\beta = -1$, and (d) $\beta = -2$, τ_c is critical time of onset double-diffusive convection



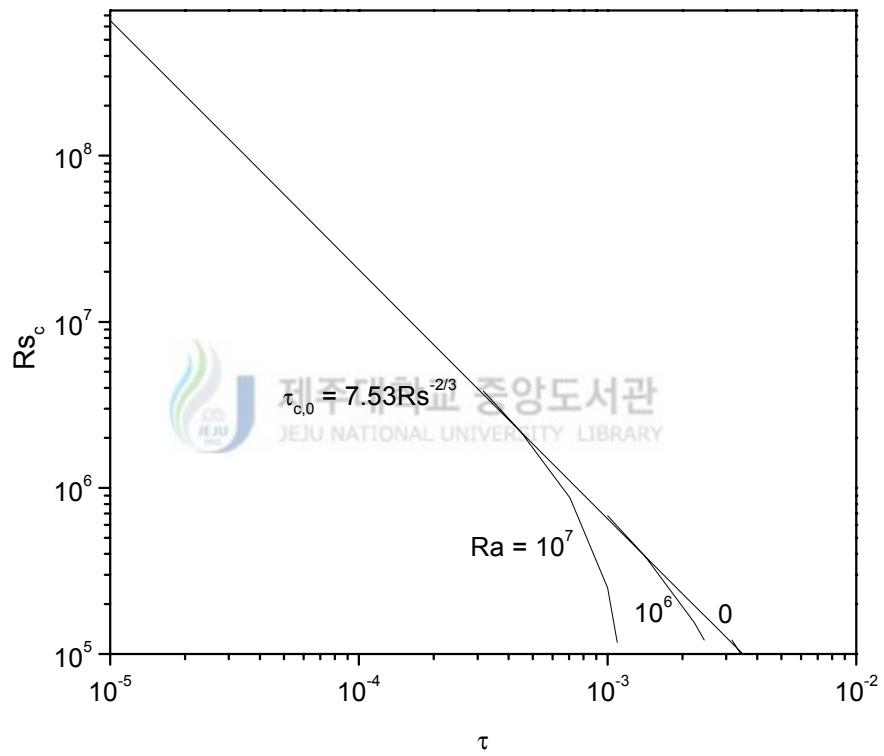
(b) = 0

Fig. 5 (continued)



(c) = -1

Fig. 5 (continued)



(d) $= -2$

Fig. 5 (continued)

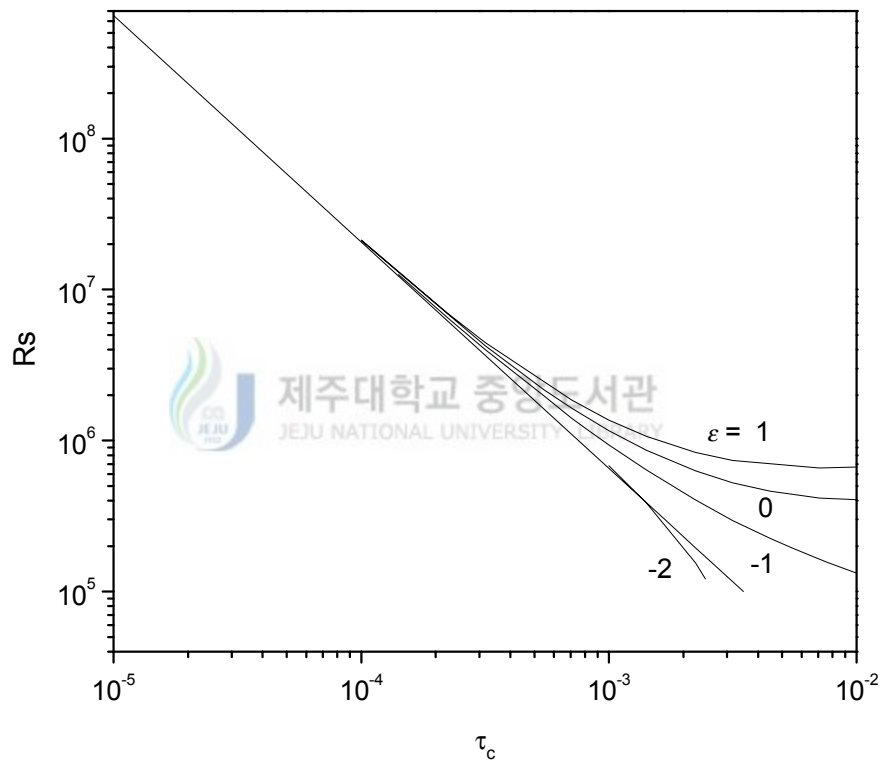
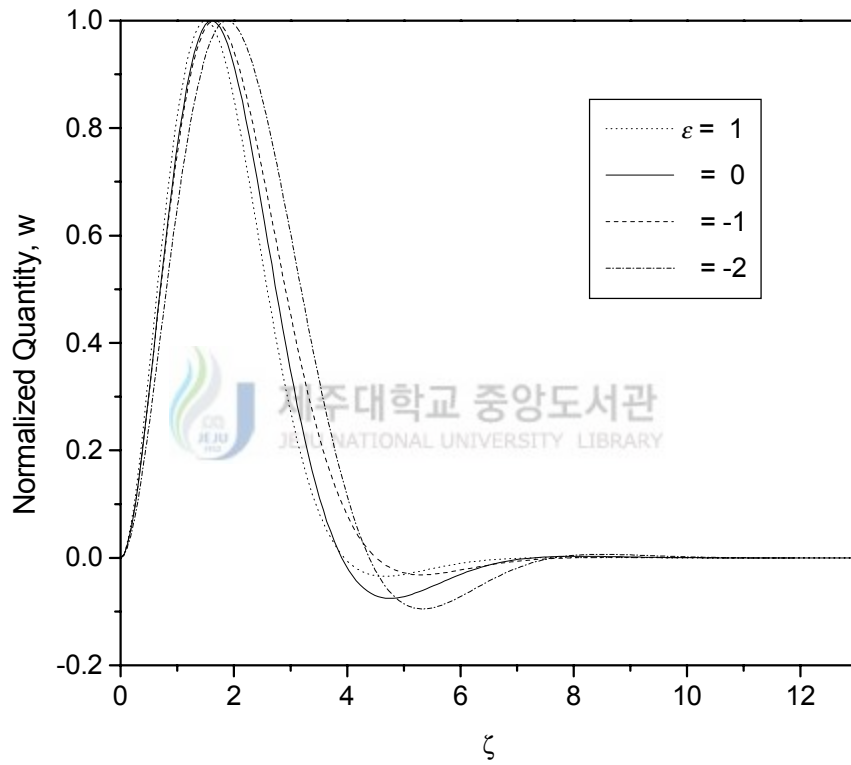
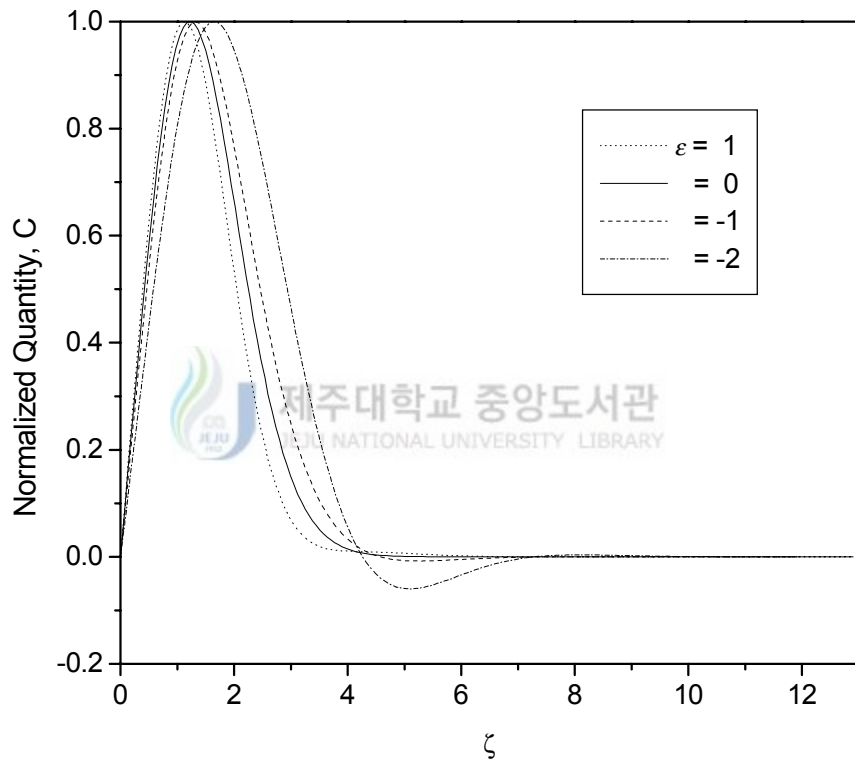


Fig. 6 Critical time of $\mathcal{R}_a=10^6$ with respect to \mathcal{R}_s for various



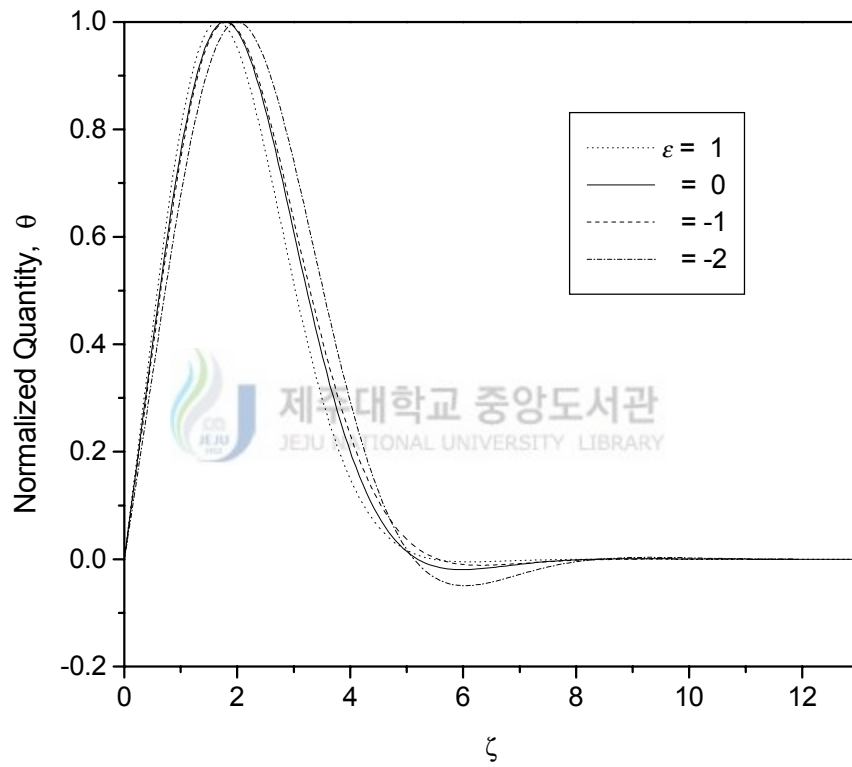
(a) Velocity

Fig. 7 Distribution of amplitude function at $Ra^*=10$ and its corresponding critical conditions



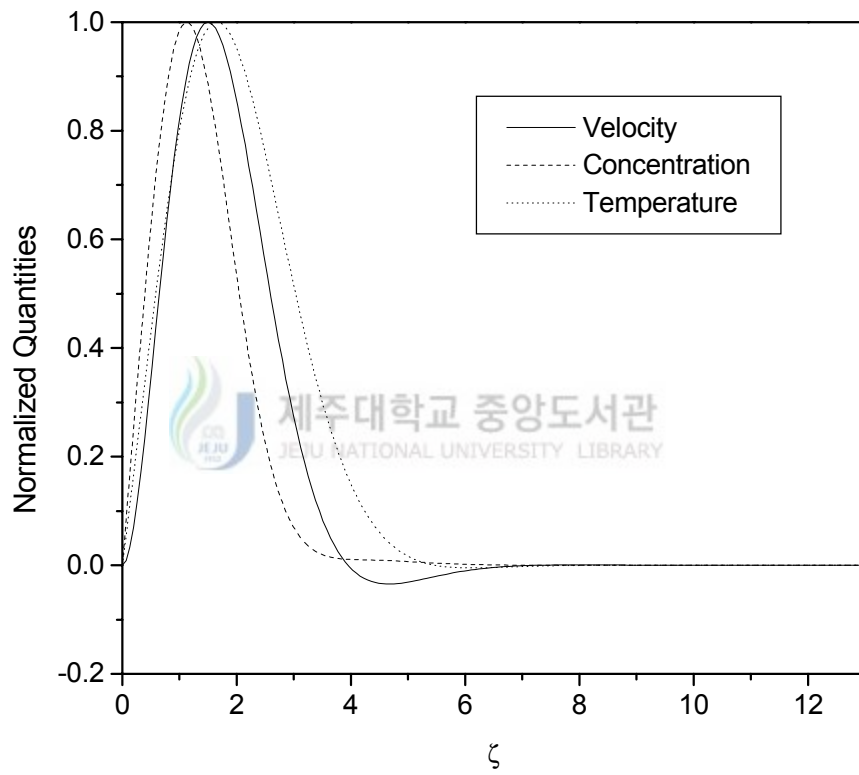
(b) Concentration

Fig. 7 (continued)



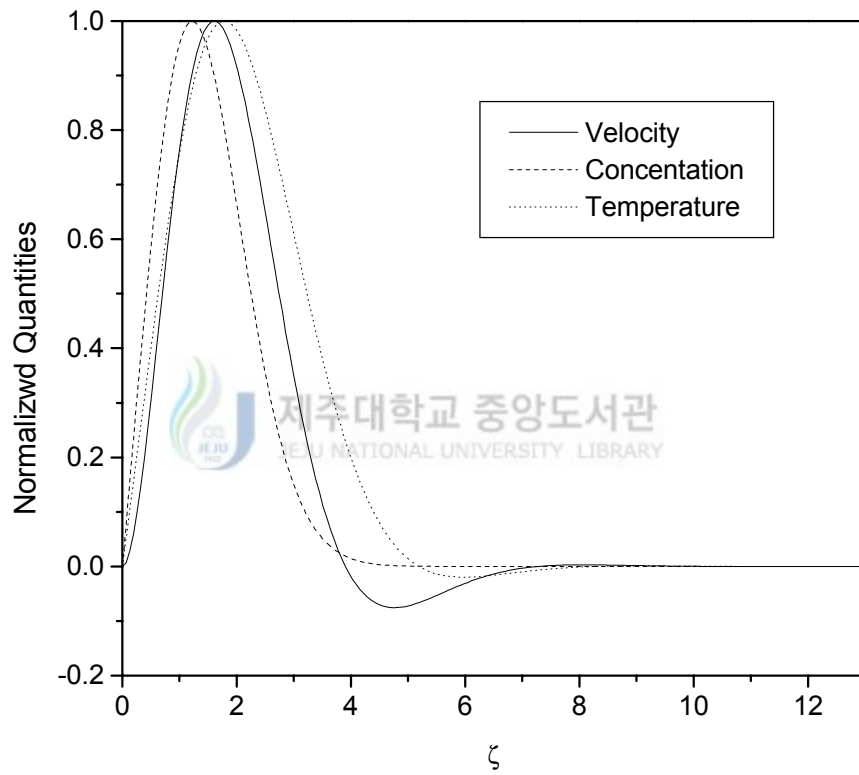
(c) Temperature

Fig. 7 (continued)



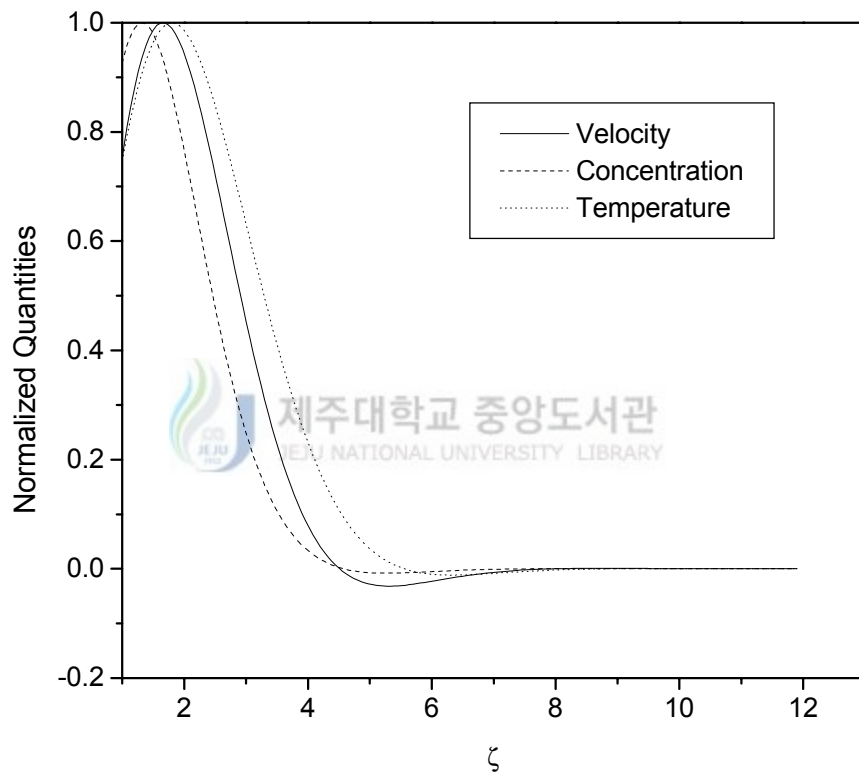
(a) $\beta = 1$

Fig. 8 Distribution of normalized quantities at $Ra^* = 10$



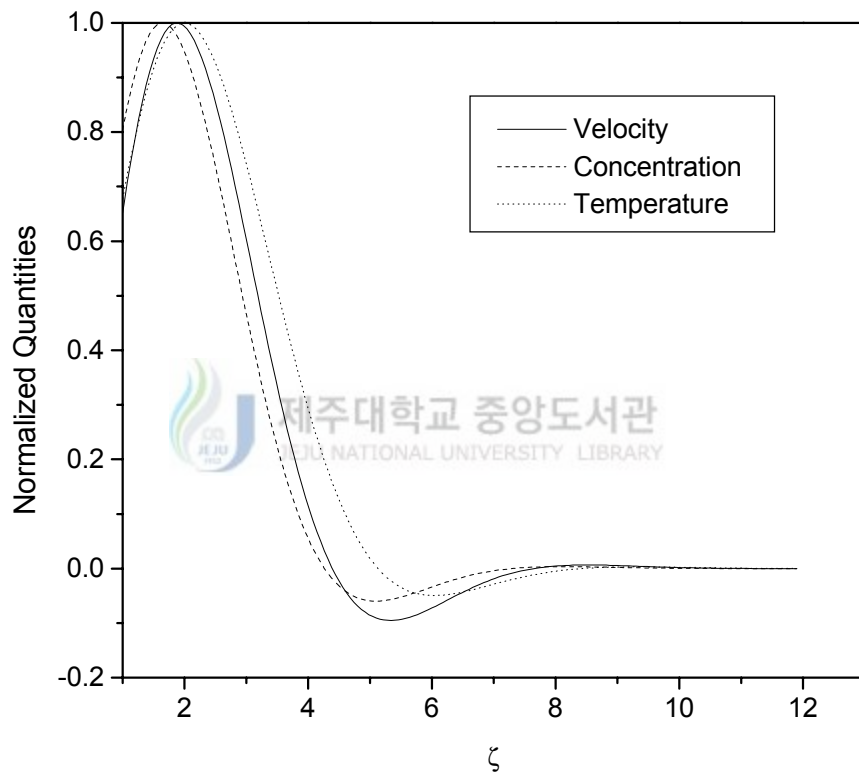
(b) = 0

Fig. 8 (continued)



(c) $\beta = -1$

Fig. 8 (continued)



(d) $\alpha = -2$

Fig. 8 (continued)

IV. 난류 물질전달 상관식 유도

완전히 발달한 난류 자연대류영역에서는 부력에 의한 대류현상을 2개의 경계층 모델로 묘사할 수 있다. 물질 전달을 방해하는 것을 주로 각 평판에 인접한 저층 내에서만 이루어진다. 따라서 유동의 난류 물성치는 저층 사이의 중앙 영역에 속하게 된다. 저층의 두께는 Kolmogorov 길이 차원으로 가정할 수 있으며 중앙 영역에서의 확산은 Taylor 길이 차원으로 나타낼 수 있다. 이 모델의 모형은 Fig. 9에 주어져 있다.

저층에서의 평균 물질속은 식(43)으로 표시된다.

$$m \sim \alpha_s \frac{c}{\eta_c} \sim uc \quad (43)$$

여기서 η_c 는 농도 Kolmogorov 스케일이다. 식(43)은 확산에 의한 물질속이나 대류에 의한 물질속의 크기가 비슷하다는 것을 의미한다. 중앙부에서는 확산에 의한 물질속을 대류에 의한 물질속보다 훨씬 적기 때문에 무시할 수 있어서 물질속을 식(44)와 같이 나타낼 수 있다.

$$m_t \sim u_t c_t \quad (44)$$

여기서 하첨자 “t”는 난류 중앙부를 의미한다.

2개의 경계층 인접면에서 물질속은 연속이어야 하므로 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$m \sim m_t \quad (45)$$

Arpaci의 난류모델[39]에 따르면 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$c - c_t = \mathcal{L}C \quad (46)$$

위의 관계식을 정리하면 Sh 수에 관한 식(47)을 얻을 수 있다.

$$Sh = \frac{m d}{a_s \mathcal{L}C} \sim \frac{d / \eta_c}{1 - (d / \eta_c) \cdot Pe^{-1}} \quad (47)$$

여기서 $Pe = u_t d / a_s$ 로 난류 Pe 수이다.

미소 규모의 난류모델[44]에 따르면 수평 유체층에서의 이중확산유동에 관한 모델을 유도할 수 있다. 속도교란의 평균 운동에너지의 균형으로부터 식(48)을 얻을 수 있다.

$$P_\beta \sim P_1 + (-\nu) \quad (48)$$

여기서 P_β , P_1 그리고 ν 는 각각 물질부력생성, 관성생성 그리고 점성소산

항을 나타낸다.

이 관계식은 부력생성이 일부는 관성생성으로 일부는 점성소산으로 전환되는 것을 의미한다. 농도교란에 대해 평균이중근(rms) 형태의 균형을 취하면 다음과 같다.

$$P_c \sim c \quad (49)$$

열적으로 안정되게 성층화된 본 이중확산계에서는 균형을 다음과 같이 취할 수 있다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$$(g\beta_c c - g\beta\Delta T)u \sim \frac{u^3}{l} + \nu \frac{u^2}{\lambda^2} \quad (50)$$

$$u \frac{c^2}{l} \sim a_s \frac{c^2}{\lambda^2} \quad (51)$$

여기서 λ 는 Taylor 크기를 나타낸다. u , c , θ 그리고 l 은 rms의 속도요동, 농도요동, 온도요동과 적분크기를 의미한다.

Squire 가정에 따라 $\lambda \sim \lambda_c$ 로 볼 수 있으므로 식(52)를 유도할 수 있다.

$$Pe \sim \left(\frac{l}{\lambda_c} \right) \sim \left(\frac{1}{1+Sc} \right) \left(\frac{g\beta_c \Delta C - g\beta \Delta T}{a_s^2} \right)^{1/2} \quad (52)$$

역학적 소산과 농도소산의 등방성 물성치를 갖는다는 가정하에 길이, 크기 λ_c 와 λ_s 은 Kolmogorov 크기의 η 로 대치할 수 있으므로

$$\eta_c \sim (1 + Sc)^{1/3} \left(\frac{\alpha_s^2}{g\beta_c \Delta C - g\beta \Delta T} \right)^{1/3} \quad (53)$$

여기서 농도교란의 rms 값은 농도차 ($C - \Delta C$)에 비례한다고 가정하였다.

식(47), 식(52)과 식(53)을 결합시키면 이중확산유동을 나타내는 Sh 수는 식(54)와 같다.



$$Sh \sim \frac{A (Rs - Le \cdot Ra)^{1/3}}{1 - B (Rs - Le \cdot Ra)^{-1/9}} \quad (54)$$

여기서 A와 B는 Sh 수와 관계되는 상수로 실험 결과로부터 유도할 수 있다.

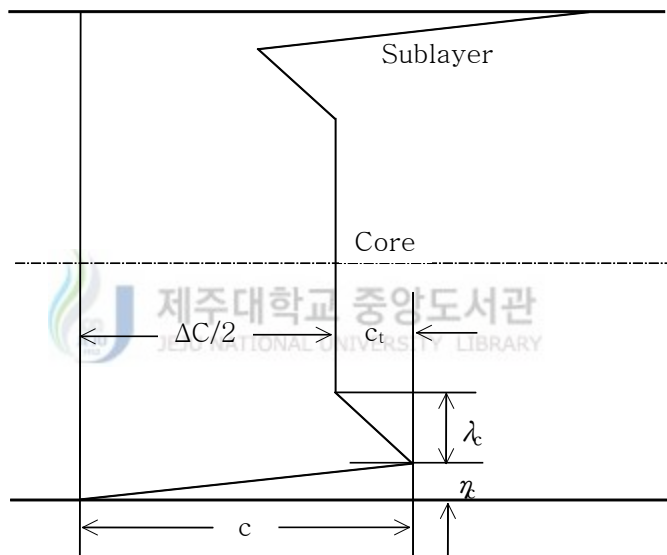


Fig. 9 Schematic diagram of concentration field

V. 실험적 해석

본 전기 도금계 물질전달 실험에서는 화학적 안정성이 높고 물성치가 잘 알려져 있으며 높은 용해도를 갖는 구리 도금계를 채택하였다. Fig. 10에서 보듯이 모든 면이 고정 경계면으로 둘러싸인 정지된 수평 유체층이며 전해질 용액은 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 용액을 사용하였다. 전기장 내에서 전극반응에 의해 양극에서 생성된 Cu^{2+} 이온이 음극으로 이동하여 음극표면에 도금이 되는 구리 전극반응 물질전달계를 기본계로 설정하였다.

구리 도금 반응계는 도금이 진행됨에 따라 표면 거침효과로 전극면적을 정확히 결정할 수 없다는 단점은 있지만 구리이온이 전극표면에 도금되므로 인하여 가용성 물질을 만들지 않고 일반적인 농도 범위에서 구리의 도금이 진행될 때 벌크(bulk)상과 전극표면 사이의 밀도차가 커서 자연대류를 발생시키는 추진력이 크다는 장점으로 인해 여러 관련 연구들에서 구리 이온의 산화·환원 반응계를 기본계로 채택하고 있다.

1. 실험장치

Fig. 10는 본 연구에서 사용된 실험장치를 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 10(a)의 실험부위(test section)를 살펴보면 수직방향으로 온도 및 농도

구배를 가해주기 위해서 상·하 경계면을 두께 10mm(가로 70mm×세로 70mm)인 구리판을 사용하였다. 온도구배를 일정하게 유지시켜 주기 위해 구리판에 깊이 8mm, 폭 10mm의 홈을 'ㄷ'자 형태로 가공하여 베이클라이트판에 부착시켜 상·하 수평면을 제작하였다. 이때 실험조건에 맞는 계를 설정하기 위하여 항온조(constant temperature bath, CTB)를 이용하여 반응계의 상부는 고온, 하부는 저온으로 유지시켰다.

또한 농도구배를 가해주기 위해서 전기분해 방법을 이용하였는데 이를 위해 전해질 용액은 황산구리용액(CuSO_4)을 실험조건에 따라 농도를 적절히 제조하여 주었으며(0.03, 0.05, 0.07, 0.10M) 전기영동에 의한 효과를 제거하기 위해 다량의 황산(H_2SO_4 , 1.5M)을 섞어 사용하였다. 이를 통해 전기장 내에서 전극반응에 의해 양극에서 생성된 Cu^{2+} 이온이 음극으로 이동하여 음극표면에 도금이 되는 Fig. 10(b)와 같은 구리 전극 반응 물질 전달계를 설정할 수 있었다.

Fig. 10(c)는 실험장치를 나타낸다. 상·하 벽면을 제외한 실험부위의 다른 부분은 두께 10mm의 투명한 아크릴판을 사용하여 제작하였는데 상·하부 구리판과 접촉시켜 밀폐용기를 만들기 때문에 실제로 전기분해가 일어나는 구리판의 전극면은 50mm×50mm이다. 아크릴로 제작된 밀폐용기와 구리판 사이에서 전해질이 새는 것을 방지하기 위해 개스킷(두께 0.3mm)을 그 사이에 집어 넣었고 Fig. 10(c)에서와 같이 베이클라이트판과 판 사이에 긴 볼트를 끼울 수 있도록 하여 단단히 체결하여 누수를 방지하였다. 이 때 전극간 거리는 50mm로 하였다.

열적으로 성층화시키기 위해서는 항온조로부터 상부 챔버에는 일정한 고

온의 물을 순환 공급시켜 줘야 하고 하부 챔버에는 일정한 저온의 물을 순환·공급시켜 줘야 한다. 또한 농도구배를 가해주기 위해 상부는 양극, 하부는 음극으로 설정하였으므로 실험장치내에 형성되는 온도 및 농도구배는 Fig. 1과 같다. 즉 온도차에 의한 부력의 경우 유체를 안정시키지만 농도차에 의한 부력이 불안정하기 때문에 이들의 상관관계에 따라 유동이 발생할 수 있다.

Fig. 11은 본 실험장치의 전체적인 구성도이다. 수직방향 온도구배를 가해주기 위해 상·하 수평면에 다른 온도의 물을 공급하기 위한 2개의 항온조와 농도차를 유발시킬 전위차를 주기 위한 potentiostat(VersaStat Co.) 그리고 실험조건 설정 및 측정 데이터의 저장을 위한 컴퓨터로 이루어져 있다.



2. 실험방법

실험은 우선 한계전류(limiting current)를 측정한 후, 확산(diffusion) 및 대류(convection)에 의한 물질전달 실험의 순서로 진행하였다. 한계전류는 실험조건에 맞는 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 용액을 실험부위에 채운 다음 본 실험에서 의도한 바와 같이 열적으로 안정된 온도분포를 위해 상부 구리판에는 고온의 물을 하부 구리판에는 저온의 물을 항온조로부터 순환시켜 준다. 온도분포가 선형화될 때까지 1시간 정도 기다린 다음 컴퓨터상에서

potentiostat을 조작하여 전위차를 계속 증가시켜 음극 표면에서 수소기체가 발생할 때까지 측정하였다.

임의의 농도하에서의 한계전류가 측정되면 한계전류에 해당되는 전위차하에서의 물질전달 실험을 수행할 수가 있다. 확산 및 자연대류에 의해서 이루어지는 물질전달 실험은 한계전류 측정에 의해 얻어진 한계전류를 전위차로 채택하여 컴퓨터상에서 일정 전위차(한계전류)를 부여한 후 전류를 측정하면 되는데 확산실험을 위해서는 상부면을 음극으로 하부면을 양극으로 설정해주고, 자연대류 실험을 위해서는 상부면을 양극으로 하부면을 음극이 되도록 전극을 형성해 주어야 한다(Fig. 10).

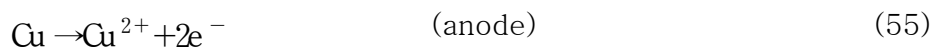
이 때 유체층 상부의 전극이 음극으로 설정되면 농도분포가 안정되어 확산에 의한 물질전달이 발생하나 상부의 전극이 양극으로 설정되면 녹아나온 무거운 구리이온이 상부에 위치하게 되어 불안정한 농도분포를 띤다. 따라서 초기의 전극반응에서는 확산에 의하여 도금되기 때문에 점차 농도차가 생기고 역밀도 구배가 생성되어 어느 시점에서 자연대류가 발생하게 된다.

본 실험에서 전극간 거리는 전술한 바와 같이 50mm이며 전극면은 50mm × 50mm로 하였다. 셀의 내부에 채워질 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 용액은 농도변화에 따른 특성을 조사하기 위해서 CuSO_4 의 농도를 농도별(0.03, 0.05, 0.07, 0.10M)로 제조하여 사용하였다. 다만 전기영동에 의한 영향을 없애기 위해 H_2SO_4 의 농도를 CuSO_4 의 농도보다 훨씬 높게 1.5M로 유지하였다. 또한 온도의 경우 저온벽면(하부면)의 온도를 15°C로 일정하게 유지시키고

고온벽면의 온도를 상승시켜 온도차가 0, 10, 20, 30℃가 되도록 하여 온도차에 의한 부력에 따른 영향도 조사하였다. 하나의 실험이 끝날 때마다 전극면적을 일정하게 유지시키기 위해 구리판 전극은 No. 1500 사포로 닦은 후 증류수로 세척하였고, 아크릴로 제작된 밀폐용기 내부는 아세톤으로 세척하였다.

3. 전기화학이론

본 실험에서는 Fig. 10(b)와 같이 양극에서는 다음과 같은 산화반응을 거쳐 구리이온이 용액중으로 녹아 나온다.



한편, 음극에서는 양극의 역반응인 다음과 같은 환원반응이 일어나 구리이온이 음극표면에 도금된다.



이 때 유체층 상부의 전극이 양극으로 설정되면 녹아나온 무거운 구리이온이 위치하게 된다. 초기의 전극반응에서는 확산에 의하여 도금이 되지만

구리이온들은 하부의 음극으로 도금되기 때문에 점차 농도차가 생기고, 역 밀도 구배가 생성되어 어느 시점에서 자연대류가 발생하게 된다. 또한 전극간의 전위차에 의하여 부여되는 전기장에서의 전기영동효과가 전달현상에 참여하게 된다. 따라서 본 수평전극 반응계에서의 물질전달은 전위차에 의한 전기영동, 농도차에 의한 확산 그리고 유체의 유동에 의한 대류로 구성되어진다. 그러므로 전체 물질전달량은 식(57)과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_t = N_m + N_d + N_c = \frac{I}{nF} \quad (57)$$

여기서 N_t , N_m , N_d 그리고 N_c 는 각각 전체 물질전달 플럭스와 전기영동, 확산, 대류에 의한 물질전달 플럭스를 나타낸다. 전극과 아주 인접한 영역에서는 계면의 마찰력 때문에 대류가 발생되지 않으므로 확산이 지배적이거나 전극으로부터의 거리가 멀어질수록 확산에 비해 대류의 영향은 점점 커진다. 반면에 전위차에 의해 생겨나는 전기영동에 의한 물질전달은 확산 경계층 내부와 외부에서 모두 일어나며 전달되는 양은 전위차와 용액의 조성 등에 의하여 좌우되게 된다. N_m 으로 표시되는 전기영동에 의한 물질전달은 열전달에서는 볼 수 없는 현상으로 물질전달 현상을 열전달계로 전환하기 위해서는 이에 대한 정확한 이해가 필요하다. 따라서 전극반응계 물질전달 실험에서의 큰 장애 요인 중의 하나는 전위차에 의한 전기영동의 발생이다. 정상상태에서 전기영동에 의한 플럭스 N_m 은 Faraday 법칙에 의해 식(58)과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_m = \frac{t_n I}{nF} \quad (58)$$

여기서 t_n , I , n 그리고 F 는 각각 전달수, 전류밀도, 전극반응에서 교환되는 전자수, Faraday 상수를 나타낸다.

t_n 은 전기영동에 의해 전달되는 이온의 농도중에 전극반응에 참여하는 이온의 농도 비율로써 보통 모액의 이온농도 비율에 비례한다고 알려져 있다. 전기영동의 물질전달에 대한 영향은 전극반응에서 전체 구리이온 이동수를 10이라 보았을 때, 전기영동에 의해 이동되는 구리 이온수는 2정도이다[6]. 따라서 확산과 대류만의 영향을 주로 고려하기 위해서는 전기영동에 의한 물질전달 효과를 최소화시켜야만 된다. 전기영동에 의한 물질전달 효과를 최소화 하는 방법으로는 황산, 염산 또는 수산화나트륨과 같은 고정전해액을 과량 첨가함으로써 전극반응에 참여하는 이온의 농도비율 (t_n)을 줄이면 된다.

본 실험에서는 황산구리 전해용액에서 사용되어온 H_2SO_4 , 1.5M을 고정 전해액으로 사용하였다. 이는 실험에 사용한 $CuSO_4$ 의 용액의 농도(0.03M ~ 0.1M)보다 훨씬 높으므로 전기영동에 의한 물질전달 효과를 무시할 수 있고 열전달에서와 같이 확산과 대류만으로 전체 물질전달을 나타낼 수 있다.

$$N_t - N_m = \frac{(1-t_n)I}{nF} \quad (59)$$

따라서 본 실험의 구리-구리 전극 반응계에서 t_n 의 영향을 무시할 수 있으며, 이 때 n 의 값은 2이다.

평형 전위차 이상으로 전위차를 높여줌에 따라 구리이온의 환원속도는 증가하여 전극표면에서의 구리이온 농도가 감소하게 되며 모액과의 농도차가 생긴다. 어느 한 전위차에서 구리에 의해 운반되는 전류비율은 일정하기 때문에 전극표면에서 구리이온 농도는 일정하게 유지되며 모액과의 농도차이에 의해 확산이 일어나고 정상상태에서 일정 두께의 확산층이 생성된다. 정상상태 자연대류의 물질전달에 대한 주요 저항은 전극 주위에 위치하는 상대적으로 매우 작은 이 유체영역과 관련되어진다. 그러므로 전극 표면상의 임의의 지점과 모액간의 전달속도를 식(60)과 같이 자연대류 물질전달계수에 관해 나타낼 수 있다.

$$N_t - N_m = h(C_b - C_s) \quad (60)$$

여기서 C_b 는 이온의 모액농도이며 C_s 는 전극표면에서의 이온농도를 각각 나타낸다.

식(59)와 식(60)에서 물질전달계수 h 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h = \frac{(1-t_n)I}{nF(C_b - C_s)} \quad (61)$$

위에서 구해진 물질전달계수 h 는 전기도금에 의한 물질전달과 열전달에서 동시에 일어나는 확산 및 대류에 의한 물질전달계수이므로 열전달계에서 열전달계수와 같은 의미를 갖는다. 따라서 물질전달 실험을 열전달계로 전환시킬 수 있다.

한편 전극표면에서의 구리이온 농도 C_s 를 결정하기 위하여 새로운 관계식이 요구된다. 모액에서 전극표면으로의 Cu^{2+} 이온의 물질전달 속도 N_1 은 식(62)과 같다.



$$N_1 = h(C_b - C_s) \quad (62)$$

전극표면에서의 Cu^{2+} 이온의 도금반응을 식(63)와 같다.

$$N_2 = k_r C_s \quad (63)$$

정상상태 전극반응에서 $N_1 = N_2$ 이므로, 표면농도 C_s 는 식(64)과 같이 표현할 수 있다.

$$C_s = \frac{hC_b}{h + k_r} \quad (64)$$

여기서 물질전달계수 h 는 전위차에 무관하다고 가정할 수 있다. 그러므로 전위차를 증가시키에 따라 h 의 값은 변화가 없지만 반응속도 상수 k_f 은 현저히 증가한다. 따라서 $k_f \gg h$ 인 영역에서 표면농도 C_s 는 거의 0이 되어 물질전달은 최대가 되며 더 이상 전위차를 증가시켜도 두 전극사이에 흐르는 전류는 거의 변하지 않는다. 이러한 영역을 한계전류영역(limiting current zone)이라 하며 이 때 표면농도 C_s 는 0에 가까운 수치를 갖게 된다. 따라서 식(61)은 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$h = \frac{(1-t_n)I_{lim}}{nFC_b} \quad (65)$$

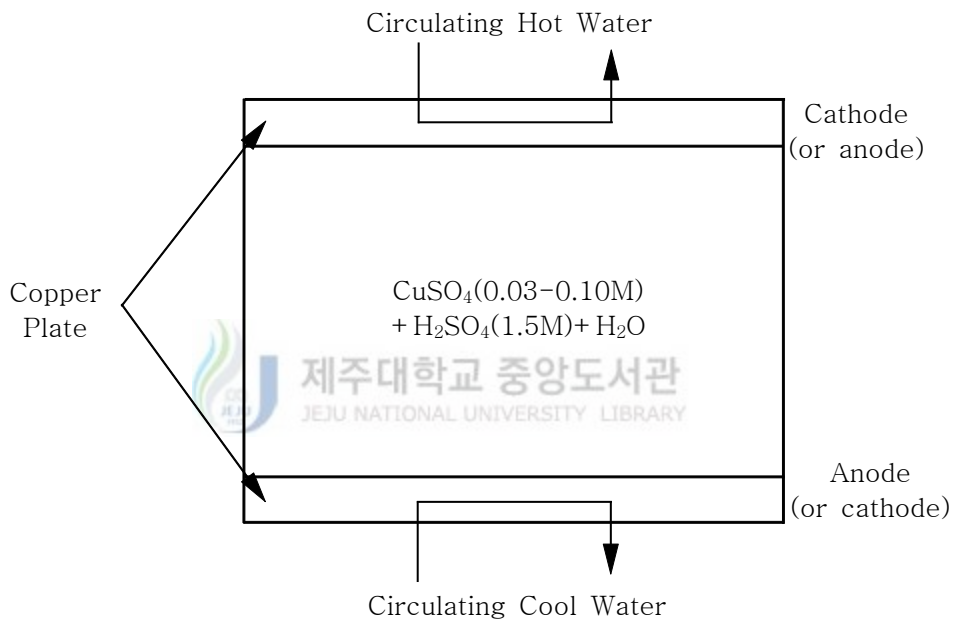


이상의 한계전류 이론의 도입으로 이전까지 명확히 표현할 수 없었던 표면 농도값을 해결할 수 있으며, 또한 물질전달 계수를 정의하는 수식을 간단히 나타낼 수 있다는 장점 때문에 Levich[19]의 연구 이래 물질전달 연구에 많이 이용되어 왔다.

식(65)를 이용하면 Sherwood 수, Sh 는 식(66)으로 표시된다.

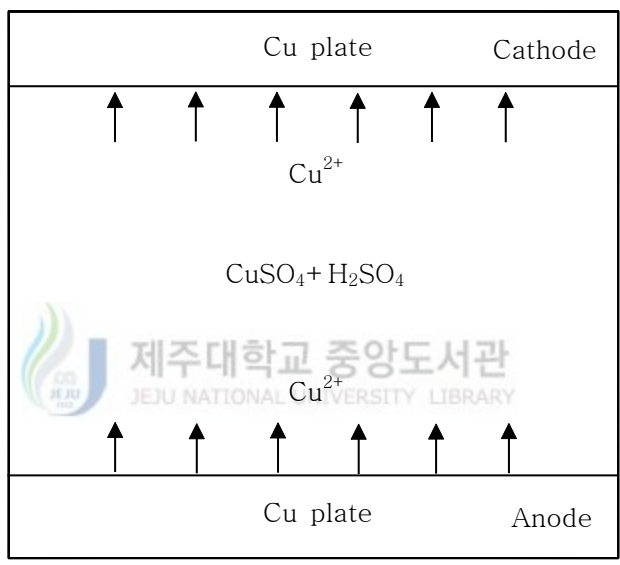
$$Sh = \frac{hd}{\alpha_s} = \frac{I_{lim}(1-t_n)d}{2C_b \alpha_s nF} \quad (66)$$

전극표면이 평평하고, 구리이온의 농도가 희박하다면 경계층 이론에 근거한 무차원 관계식을 본 논문의 이중확산대류에 적용시킬 수 있다[45].



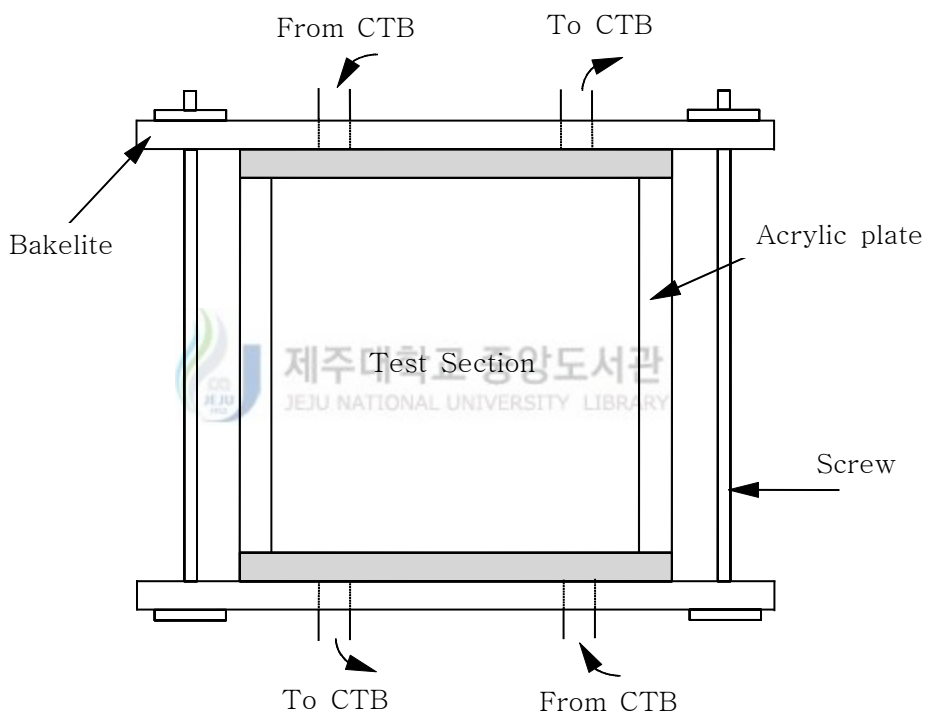
(a) Test section

Fig. 10 Experimental equipment of test section



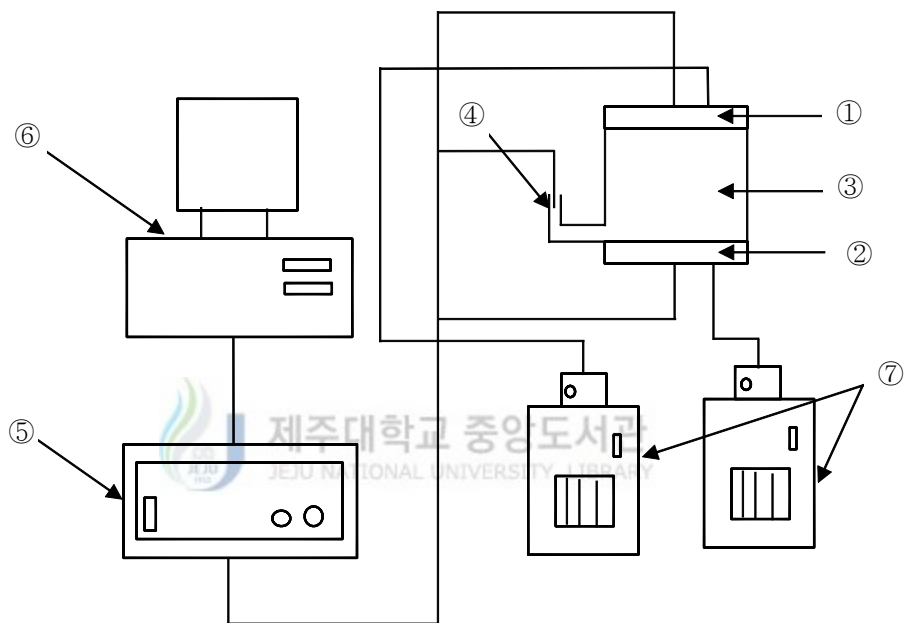
(b) Cu^{2+} transfer system in test section

Fig. 10 (continued)



(c) Experimental equipment

Fig. 10 (continued)



- | | |
|-----------------------------------|------------------------|
| 1. Anode(or cathode) | 2. Cathode(or anode) |
| 3. Electrolyte Solution | 4. Reference Electrode |
| 5. Potentiostat(VersaStat Co.) | 6. Computer |
| 7. Constant Temperature Bath(CTB) | |

Fig. 11 Experimental set-up

VI. 실험결과 및 고찰

1. 한계전류의 측정과 물질전달

전기도금을 이용한 자연대류 실험은 한계전류하에서 실험이 이루어져야 한다. 이를 위해 실험방법 및 절차에서 언급한 순서에 의해 전해질 용액으로 H_2SO_4 1.5M, 상·하부의 온도차가 $0\sim 30^\circ\text{C}$ (상부가 고온, 하부가 저온) 그리고 CuSO_4 의 농도가 $0.03\sim 0.10\text{M}$ 일 때의 구리 전극 도금계에서의 전위차와 전류와의 관계를 0.1초 간격으로 측정하였다.

그 중 대표적으로 H_2SO_4 의 농도가 1.5M, CuSO_4 의 농도가 0.05M인 경우에 있어서 상·하 수평면의 온도차에 따른 전류밀도와 전위차를 조사하여 Fig. 12에 제시하였다. 이 그림에서 살펴보면 전위차가 증가할수록 두 전극간에 흐르는 전류는 초기에 빠르게 증가하다가 전위차가 어느 한도를 넘게 되면 전류의 변화가 거의 없는 영역이 생겨난다.

이러한 영역을 한계전류영역이라 하며 이 후 한계전류밀도는 급격히 상승하게 된다. 이 영역에서는 그 동안 불활성물질로 고려되어 왔던 수소이온이 충분한 활성화 에너지를 얻어 반응에 참가하여 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ 용액에서 전극표면 근처에 있는 물이 전기분해 되면서 수소와 산소가 발생되기 때문이다.

Fig. 12에서 살펴보면 본 실험 영역에서의 한계전류는 온도차에 관계없

이 전위차가 400~700mV임을 알 수 있다. 또한 이 영역은 CuSO_4 의 농도가 0.03, 0.07, 0.10M일 때 농도가 높을수록 전류량이 증가할 뿐 거의 유사하게 나타났다.

2. 자연대류 발생에 관한 연구

본 실험에서는 열적으로 안정된 유체층에 농도구배가 가해지는 경우 이 중화산대류의 특성을 살펴보기 위해 상부 수평경계면이 고온이고 하부 수평경계면이 저온인 상태로 실험장치를 오랜 시간 동안 유지시켜 열적으로 안정화시킨 다음 전기화학 기법을 도입하여 확산(상부 수평경계면이 음극, 하부 수평경계면이 양극) 또는 대류(상부 수평경계면이 양극, 하부 수평경계면이 음극) 조건을 만들어 주었다. 이 때 전압차는 수소가 발생하지 않고 음극의 표면농도가 0에 가까운 한계전류 영역인 400~700mV 하에서 실험을 수행하였다.

온도변화와 농도변화에 따른 특성을 조사하기 위해 상·하 경계면의 온도차를 10℃, 20℃, 30℃로 변화시켜 실험하는 한편 황산구리 용액의 농도를 0.03M, 0.05M, 0.07M, 0.10M로 다양화 시켰다. 이 때 전기영동효과를 무시하기 위해 H_2SO_4 의 농도를 1.5M로 하였다.

Fig. 13는 전기분해기법을 이용한 전형적인 확산과 자연대류현상을 조사하여 제시한 것으로서 CuSO_4 의 농도 0.03M이고 상·하 수평면간의 온도차

는 없는 경우이다. 우선 전극셀 상부가 음극, 하부가 양극인 확산조건일 때를 살펴보면 초기에는 전류가 거의 무한대였다가 급속히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 열전달에서 열전도에 의한 전달현상과 같은 특성을 보인다. 반면에 전극셀 상부가 양극, 하부가 음극인 자연대류 조건일 때에는 초기에는 확산만에 의한 물질전달 특성과 마찬가지로 급격히 감소하다가 그 후 부력증가에 의한 오우버슈트(over-shoot)가 발생한 후 정상상태에 이르는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 온도차에 의한 자연대류와 같은 현상이며 CuSO_4 용액의 농도가 높을수록 전류량도 크게 증가함을 알 수 있었다.

자연대류의 발생시점은 두 가지 관점에서 고려되는데 Fig. 13에서 보듯이 확산특성곡선과 대류특성곡선이 분리되는 시점으로 고려하는 방법과 분리 후 전류밀도 값이 최저값을 나타내는 시점으로 해석하는 방법이다. 이에 대해 Patrick과 Wragg[24]는 분리점보다는 최저값을 나타내는 시점이 유동에 필요한 추진력을 고려할 때 더 물리적으로 의미가 있다고 설명하고 있다.

Figs. 14~16는 H_2SO_4 의 농도 1.5M, CuSO_4 의 농도가 각각 0.03M, 0.05M, 0.07M일 때 온도차에 따른 전류량-시간 관계를 도시한 것이다. 온도차에 관계없이 Fig. 13의 대류현상과 같은 특성을 보여 자연대류 초기에는 급격히 전류량이 감소하다가 대류가 유발되면서 증가하고 있는 특성을 볼 수 있다. 또한 온도차가 증가할수록 자연대류 발생시점이 다소 빨라지고 전류량은 증가하고 있다. 이러한 현상은 CuSO_4 의 농도차가 클수록

분명하게 관찰되고 있음을 Fig. 15와 16에서 알 수 있다.

일반적으로 상·하 수평면간의 온도차가 커 열적으로 성층화된 정도가 증가할수록 안정되어 같은 불안정한 농도조건하에서는 대류가 지연될 것으로 생각되나 온도차에 의한 성층화가 클수록 대류발생시간이 빨라지는 것은 Soret 효과에 의한 현상이라고 볼 수 있다.

농도차의 변화에 의한 영향을 살펴보기 위해 H_2SO_4 의 농도 1.5M, 온도차가 10°C, 20°C, 30°C일 때 CuSO_4 의 농도변화에 따른 전류량-시간 관계의 결과를 Figs. 17~19에 제시하였다. 여기서 살펴보면 CuSO_4 의 농도가 증가할수록 실험계의 밀도분포가 불안정해지기 때문에 대류발생 시간이 빨라지고 정상상태에서의 전류량이 현격히 증가함을 알 수 있다.

일반적인 이중확산대류의 유동형태는 여러 개의 층을 이룬 유동의 생성과 소멸과정으로 특징 지워진다. 특히 본 실험에서와 유사한 형태인 농도가 안정되게 성층화된 유체 내의 하부 가열로 인한 유동 특성에서는 밀폐용기 하부에서 유동층이 생성되고 인접면에서 연속적으로 새로운 층이 형성되는 한편 하부 경계면에서부터 소멸되는 특성이 일반적으로 보고되고 있다. 그러나 본 실험에서는 이러한 층을 이룬 유동형태가 전혀 관찰되지 않고 있는데 이는 CuSO_4 용액-열 확산계에서의 확산률의 차가 크고 (Lewis 수가 약 300) 확산율이 큰 온도에 의해 열적으로 성층화되어 있기 때문에 유체층 사이에서의 밀도차가 형성되기 어렵기 때문으로 사료된다.

3. 물질전달 상관식

본 연구에서는 Cu^{2+} 이온의 농도차를 이용한 전기화학적 방법으로 수직 방향 농도구배를 가하고, 항온조를 이용하여 여러 가지 온도차에 의한 이중확산대류에 관한 실험을 수행하였다. 전술한 바와 같이 음·양극의 위치에 따라 온도차에 의해 생성화된 수평유체층에 농도차에 의한 대류를 유발시킬 수 있다.

이러한 실험결과를 토대로 식(66)을 적용하여 $(\text{Rs} - \text{LeRa})$ 을 구하여 좌표에 실험결과 Fig. 20에 제시하였으며 이들을 curve fitting한 결과에서 식(54)에서의 계수 A와 B를 결정하였다. 따라서 본 실험영역에서 식(67)과 같은 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ 용액 이중확산계의 새로운 Sh 수 상관식을 제시할 수 있다.

$$\text{Sh} = \frac{0.0714(\text{Rs} - \text{Le} \cdot \text{Ra})^{1/3}}{1 - 1.491(\text{Rs} - \text{Le} \cdot \text{Ra})^{-1/9}} \quad (67)$$

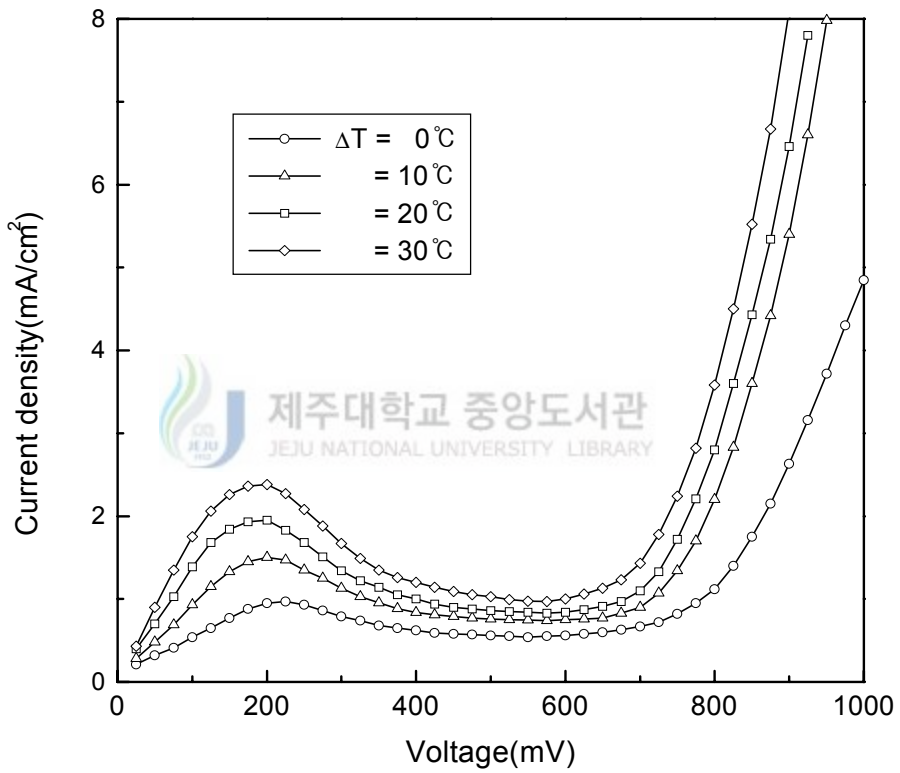


Fig. 12 Limiting current curve with temperature difference (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.05M)

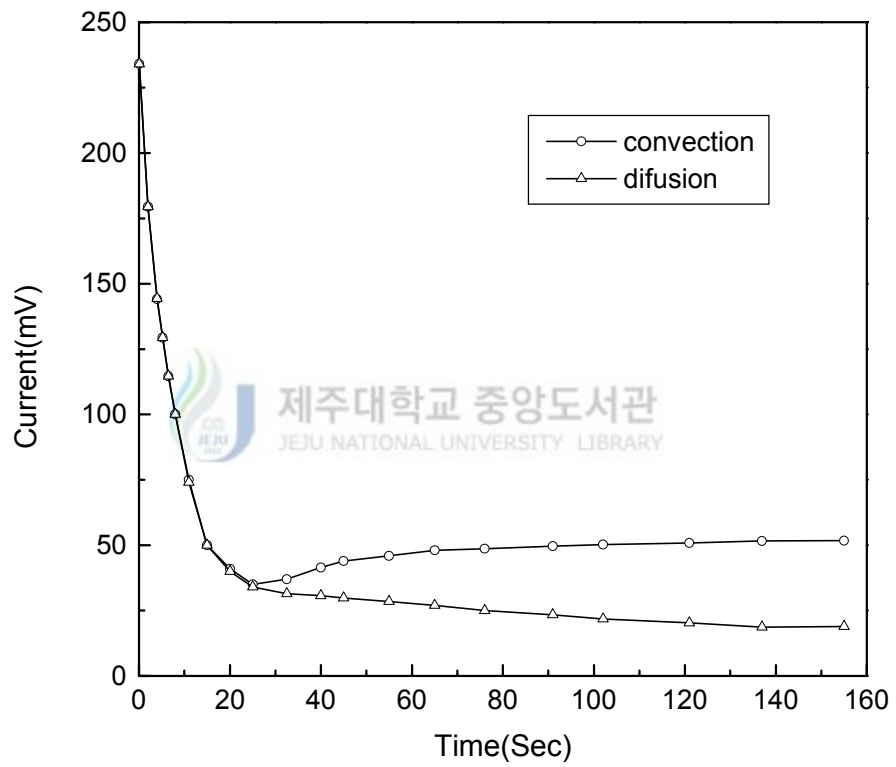


Fig. 13 Current-time behavior under condition of both and diffusion (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.03M)

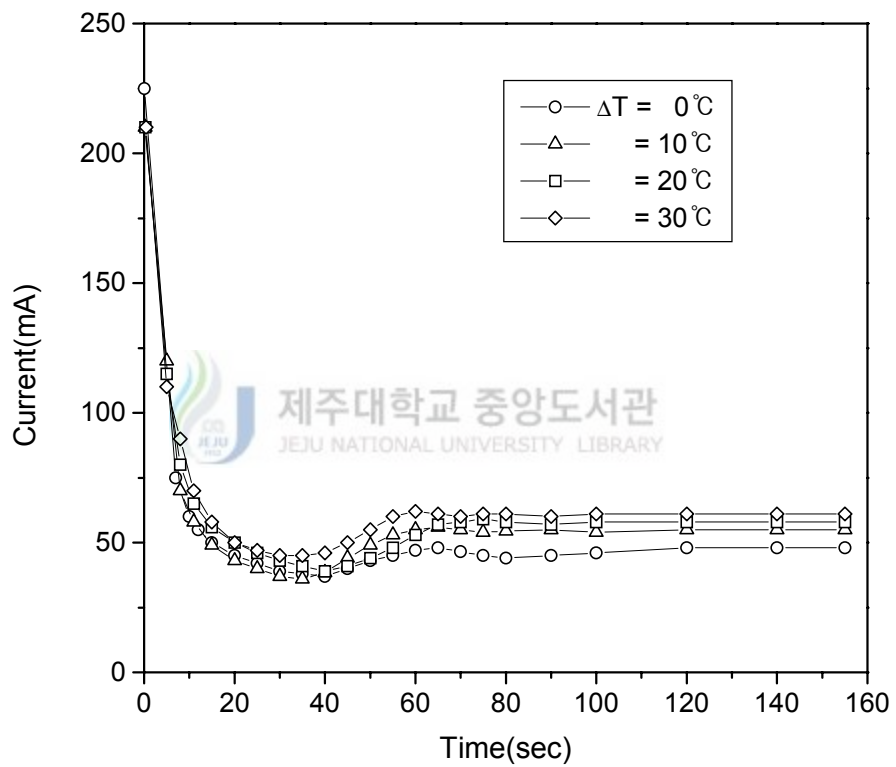


Fig. 14 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.03M)

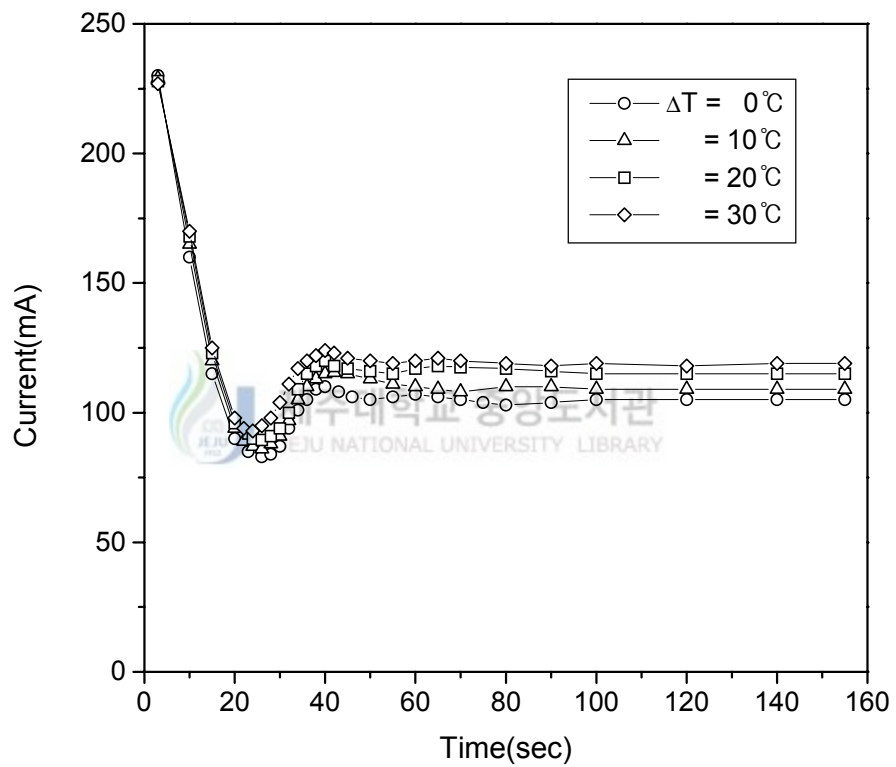


Fig. 15 Current-time behavior depending on temperature for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5M, CuSO_4 : 0.05M)

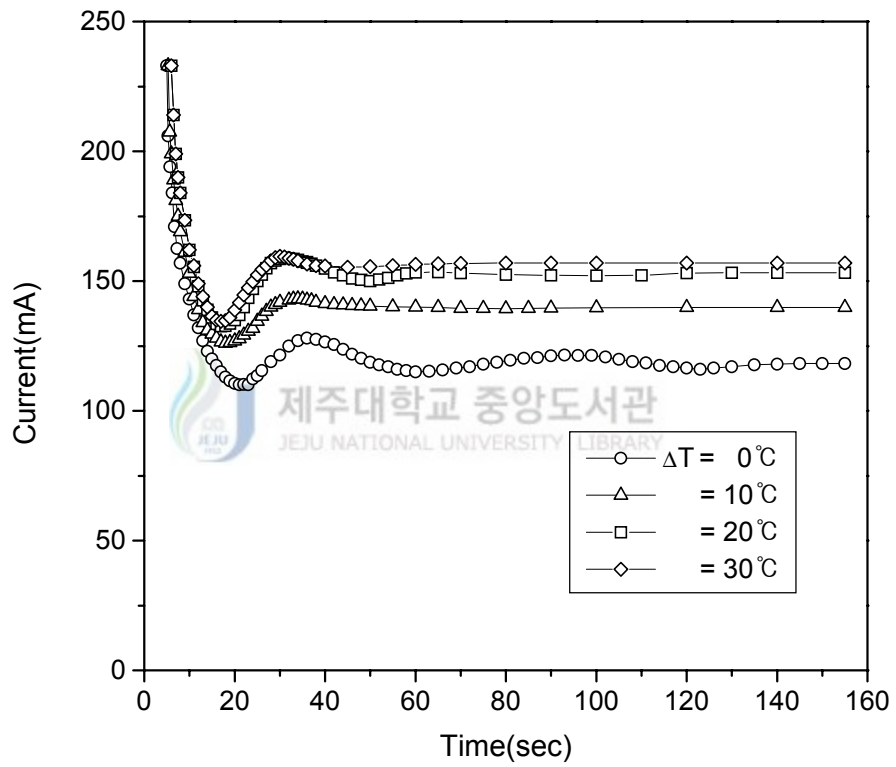


Fig. 16 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4 : 1.5\text{M}, \text{CuSO}_4 : 0.07\text{M})$

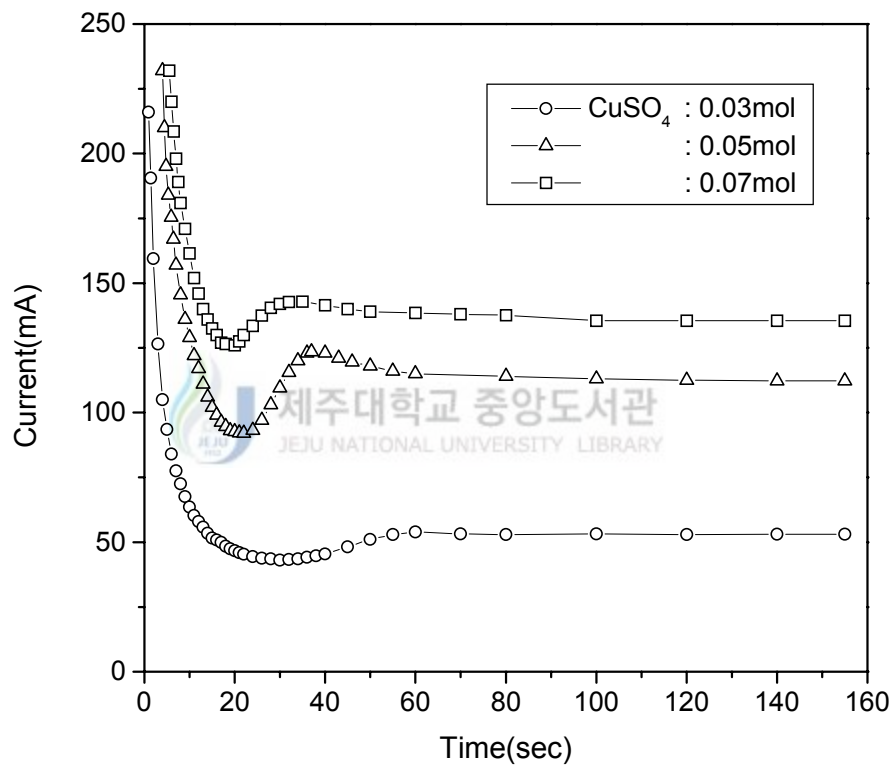


Fig. 17 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference (H_2SO_4 : 1.5M, $\Delta T = 10^\circ C$)

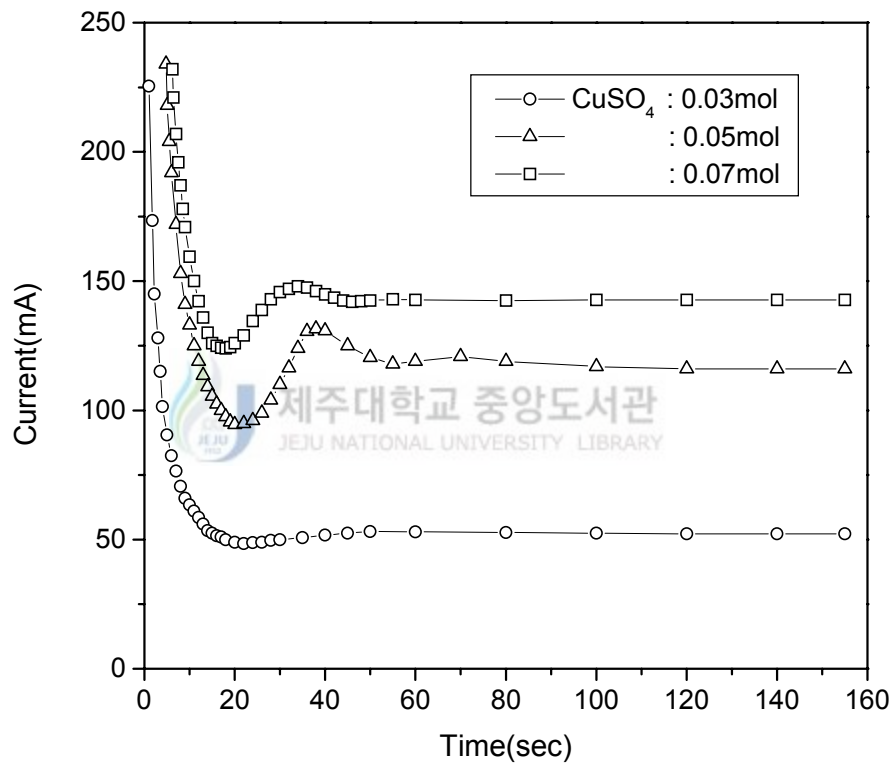


Fig. 18 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference ($H_2SO_4 : 1.5M$, $\Delta T = 20^\circ C$)

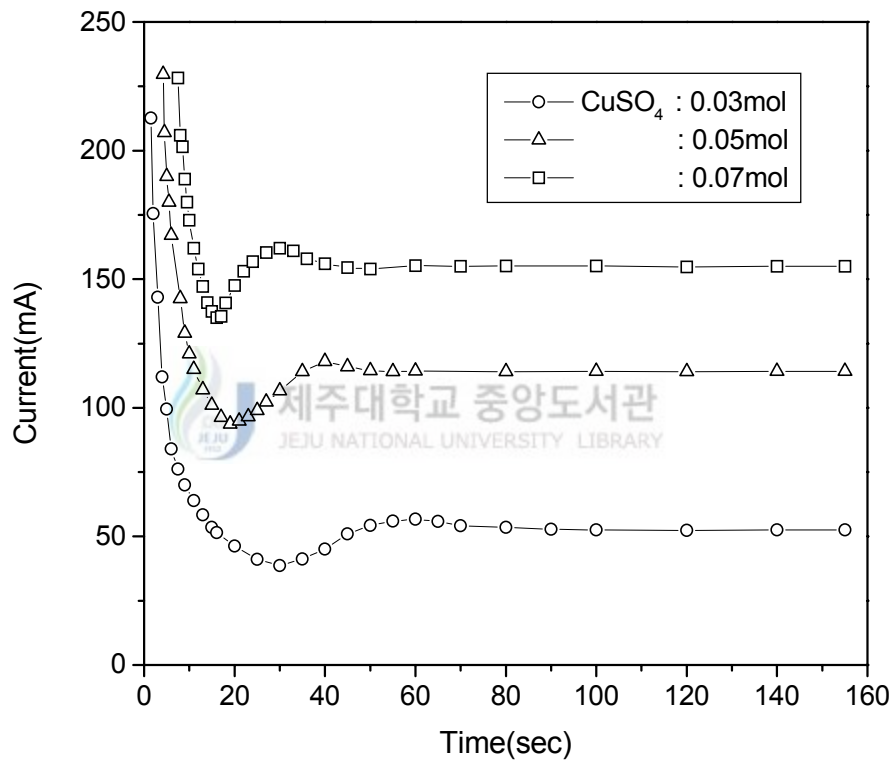


Fig. 19 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference ($H_2SO_4 : 1.5M, \Delta T = 30^\circ C$)

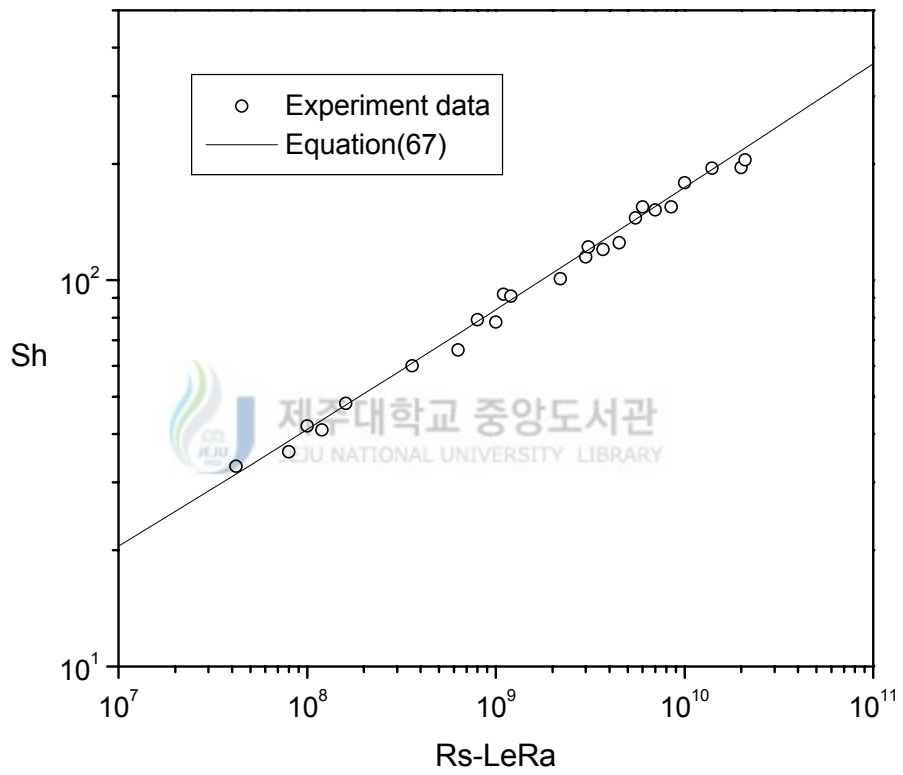


Fig 20. Comparison of correlation with experiments

VI. 결 론

본 논문에서는 열적으로 안정하게 성층화된 유체 내에서 수직방향 불안정한 농도차에 의하여 발생하는 이중확산대류에 대한 이론 및 실험적 연구를 수행하였다.

이중확산에 의한 자연대류 발생 임계조건을 전파이론을 사용하여 해석하여 전기화학계에 대해 해석하였다. 안정성 해석결과에 의하면, 온도구배에 의한 물질전달의 효과를 나타내는 Soret 효과계수가 $=1, 0, -1$ 인 경우에는 Ra_c^* 값이 증가할수록 Rs_c^* 가 증가하나 $=-2$ 인 경우 Soret 효과 때문에 온도의 안정화가 오히려 자연대류의 발생을 촉진시키는 결과를 얻었다. 이와 같은 특성은 Soret 효과가 이중확산계에서는 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다.

$H_2SO_4 + CuSO_4$ 용액을 이용한 전기도금 실험을 통하여 이론적 해석을 검증하였다. 상·하 수평면의 온도차는 $0^\circ C \sim 30^\circ C$ 이고, $CuSO_4$ 용액의 농도차는 $0.03M \sim 0.10M$ 이다. 또한 전기영동에 의한 효과를 무시할 수 있게 하기 위해 H_2SO_4 의 농도는 $1.5M$ 로 하였다.

열적으로 성층화된 정도가 증가할수록 Soret 효과에 의하여 이론적 안정성 해석에서와 같이 대류발생 시점이 빨라지고 정상상태의 전류량은 증가하였다. 불안정한 밀도분포를 위해 $CuSO_4$ 의 농도차를 증가시킬수록 대류가 빨리 발생하고 정상상태의 전류량은 크게 증가하였다. 또한 난류 물

질전달 상관관계식을 유도하여 실험결과를 적용한 결과 본 실험영역에서 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ 용액 이중확산계의 새로운 Sh 수 상관식을 아래와 같이 얻을 수 있었다.

$$\text{Sh} = \frac{0.0714(\text{Rs} - \text{Le} \cdot \text{Ra})^{1/3}}{1 - 1.491(\text{Rs} - \text{Le} \cdot \text{Ra})^{-1/9}}$$



VII. 참고 문헌

1. Ostrash, S., 1980, Natural Convection with Combined Driving Forces, Physico Chemical Hydrodynamics, Vol. 1, pp. 233~247.
2. Turner, J. S., 1973, Buoyancy Effects in Fluids, Cambridge University Press, Cambridge.
3. Lord Rayleigh, 1916, On Convection Current in a Horizontal Layer of Fluid When the Higher Temperature is on the Under Side, Phils. Mag., Vol. 32, pp. 529~546.
4. Chandradekhar, S., 1961, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Oxford University Press, London.
5. Lick, W., 1965, The Instability of a Fluid Layer with Time-Dependent Heating, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 21, pp. 565~576.
6. Currie, I. G., 1967, The Effect of Heating Rate on the Stability of Stationary Fluids, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 29, pp. 337~347.
7. Davenport, I. F. and King, C. J., 1974, The Onset of Natural Convection from Time-Dependent Profiles, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 17, pp. 69~76.

8. Foster, T. D., 1965, Stability of a Homogeneous Fluid Cooled Uniformly from Above, *Physics of Fluid*, Vol. 8, pp. 1,249~1,257.
9. Foster, T. D., 1969, Onset of Manifest Convection in a Layer of Fluid with a Time-Dependent Surface Temperature, *Physics of Fluid*, Vol. 12, pp. 2,483~2,487.
10. Foster, T. D., Effect of Boundary Condition on the Onset of Convection, *Physics of Fluid*, Vol. 11, pp. 1,257~1,262.
11. Grsho, P. M. and Sani. R. L., 1971, The Stability of Fluid Layer Subjected to a Step Change in Temperature : Transition vs. Frozen Time Analysis, *International Journal of Heat Transfer*, Vol. 14, pp. 207~221.
12. Kaviany, M., 1984, The Onset of Thermal Convection in a Fluid Layer with Time-Dependent Temperature Distribution, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 27, pp. 375~381.
13. Kaviany, M., 1984, The Onset of Thermal Convection in a Fluid Layer Subjected to Transient Heating from Below, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 106, pp. 817~823.
14. Ueda, H., Komori, S. and Miyazaki, T., 1984, Time-Dependent Thermal Convection in a Stably Stratified Fluid Layer Heated

from Below, Physics of fluid, Vol. 27, pp. 2,617~2,621.

15. Hamouda, H. and Mollendorf, J. C., 1991, Stability Analysis of a Growing Horizontal Thermal Layer Subject to a Sudden Bottom Heating, International Journal of Heat and Mass transfer, Vol. 34, pp. 505~512.
16. Wankat, P. C. and Homsy, G. M., 1977, Lower Bounds for the Onset Time of Instability in Heated Layers, Physics of fluid, Vol. 20, pp. 1,200~1,201.
17. Jhaveri, B. S. and Homsy, G. M., 1982, The Onset of Convection in Fluid Layers Heated Rapidly in a Time-Dependent Manner, Journal of fluid Mechanics, Vol. 114, pp. 251~260.
18. Yoo, J. S. and Choi, C. K., 1987, Thermal Instability in Fluid Layer Subjected to Transient Cooling from Above, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 4, pp. 128~134.
19. Levich, V. G., 1962, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood.
20. Agar, J. N., 1947, Diffusion and Convection at Electrodes, Discussion of Faraday Society, Vol. 1, pp. 27~37.
21. Eisenberg, M., Todias, C. W. and Wilke, C. R., 1953. Correlation of Limiting Currents under Free Convection, Journal of

- Electrochemics, Vol. 100, pp. 513~528.
22. Fenech, E. J. and Tobias, C. W., 1960, Mass Transfer by Free Convection at Horizontal Electrodes, *Electrochemical Acta.*, Vol. 2, pp. 311~325.
23. Wragg, A. A. and Nasiruddin, A. K., 1973, Ionic Mass Transfer by Free Convection with Simultaneous Heat Transfer, *Electrochim. Acta.*, Vol. 18, pp. 619~638.
24. Patric, M. A., and Wragg, A. A., 1975, Optical and Electrochemical Studies of Transient Free Convection Mass Transfer at Horizontal Surface, *International Journal of Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 1,397~1,415.
25. Thorpe, S. A., Hutt, P. L. and Soulsby, R., 1969, The Effect of Horizontal Gradients on Thermohaline Convection, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 38, pp. 375~400.
26. Bergman, T. L. and Ungan, A., 1988, A Note on Lateral Heating in a Double-Diffusive System, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 194, pp. 343~351.
27. Lee, J., Hyun, M. T. and Moh, J. H., 1990, Numerical Experiments on Natural Convection in a Stably Stratified Fluid Due to Side-Wall Heating, *Numerical Heat Transfer*, Vol. 18, pp. 343~355.

28. Kamakura, K. and Ozoe, H., 1993, Numerical Analysis of Transient Formation and Degradation Process of Multilayered Roll Cells with Double-Diffusive Natural Convection in an Enclosure, Numerical Heat Transfer, Vol. 23, pp. 61~68.
29. Hyun, M. T. and Bergman, T. L., 1995, Direct Simulation of Double-Diffusive Layered Convection, Journal of Heat Transfer, Vol. 117, pp. 334~339.
30. Lee, J. and Hyun, M. T., 1998, Experiments on Thermosolutal Convection in a Shallow Rectangular Enclosure, Experimental Thermal and Fluid Science, Vol.1, pp. 259~265.
31. Hyun, J. M. and Lee, J. W., 1990, Double-Diffusive Convection in a Rectangle with Cooperating Gradients of Temperature and Concentration, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 33, pp. 449~455.
32. Han, H. and Kuehn, T. H., 1991, Double-Diffusive Natural Convection in a Vertical Rectangular Enclosure I Experimental Study, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 34, pp. 449~453.
33. Jiang, H. D., Ostrach, S. and Kamotani, Y., 1991, Unsteady Thermosolutal Transport Phenomena Due to Opposed Buoyancy Force in Shallow Enclosures, Journal of Heat Transfer, Vol.

- 113, pp. 125~140.
34. Hyun, M. T., Kuo, D. C., Bergman, T. L. and Ball, K. S., 1995, Direct Simulation of Double Diffusion in Low Prandtl Number Liquids, Numerical Heat Transfer, Vol. 27, pp. 639~650.
35. Shirtcliffe, T. G. L., 1973, Transport of the Diffusive Interface in Double-Diffusive Convection with a Similar Diffusivity, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 57, pp. 27~43.
36. Huppert, H. E. and Linden, P. F., 1979, On Heating a Salinity Gradient from Below, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 95, pp. 431~445.
37. Lewis, W. T., Incropera, F. P. and Viskanta, R., 1982, Interferometric Study of Mixing Layer Development in a Laboratory Simulation of Solar Pond Conditions, Solar Energy, Vol. 28, pp. 389~410.
38. Bergman, T. L., Incropera, F. P. and Viskanta, R., 1987, Interaction of External and Double-Diffusive Convection in a Linearly Salt-Stratified System, Experimental Fluids, Vol. 5, pp. 49~68.
39. Arpaci, V. S., 1991, Microscales of Turbulent Heat and Mass Transfer Correlation, Advances in Heat transfer, Vol. 30, pp. 1~91.

40. Kim, M. C., Baik J. S., Yoon D. Y., Hwang I. G. and Choi C. K., 1997, Buoyancy-Driven Convection in Plan Poiseuille Flow, Chemical Engineering Science, Vol.54, pp. 619~632.
41. Lee, J. D. Choi C. K., and Shin C. B., 1988, The Analysis of Thermal Instability in a Horizontal Fluid Layer Heated from Below with a Uniform, Constant Heat Flux, International Chemical Engineering, Vol. 30, pp. 761~766.
42. Gershuni, G. Z., Kolesnilov A. K., Legros I. C., and Myznikova B. I., 1998, On the Vibrational Convection Instability of a Horizontal, Binary-Mixture Soret Effect, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 330 pp. 251~269.
43. Hurl, D. T. J. and Jakemann E., 1971, Soret-Driven Thermosolutal Convection, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 47, pp. 667~687.
44. Arpaci, V. S., 1994, Microscales of Turbulence-Heat Transfer Correlations, Proceedings of the 10th International Heat Transfer Conference, Brighton, UK, pp. 129~139.
45. Mizushina, T., 1971, The Electrochemical Method in Transport Phenomena, Advances in Heat Transfer, Vol. 7, pp. 87~161.

감사의 글

부족함이 없지 않지만 자그마한 결실을 맺으며 그 동안 도움을 주신 많은 분들을 생각합니다. 저의 석·박사 과정 동안 자상한 지도와 함께 여러 가지 도움을 아끼지 않으셨으며, 이 논문의 시작에서부터 완성되기까지 끊임없이 지도와 격려로 부족한 저를 지금 이 자리까지 이끌어 주신 현명택 교수님께 머리 숙여 진심으로 감사드립니다.

또한 심사를 통해 면밀한 검토와 지도 및 조언을 하여 주신 허종철, 김민찬, 박운철 교수님과 동의대학교 손영석 교수님께도 감사드립니다. 그리고 대학원 과정동안 저를 지도하여 주신 권기린, 김귀식, 임종환, 정동원 교수님들의 은혜도 잊지 못할 것입니다.

힘들고 어려운 상황이 많았지만 변함없는 격려로 도와주신 탐라교육원 정명수 원장님을 비롯하여 모든 선생님께 감사의 말씀을 드립니다. 오랜 기간 동안 한 팀으로 고생을 함께 하면서 연구해 왔던 김성만, 이동원, 김석우, 양원호, 김광일 등 열전달실험실의 선배들과의 즐거웠던 기억들을 소중히 간직하겠습니다. 그리고 바쁜 중에도 본 연구에 많은 관심과 도움을 준 양상기, 오맹중, 현창해, 김성익, 박경석, 고경남, 강승균, 이승훈, 양경조 선생님들을 비롯한 기계공학과 대학원생들에게도 감사드리며, 앞날에 무궁한 발전과 행운이 함께 하길 바랍니다.

오늘이 있기까지 늘 정성으로 돌봐 주신 장인과 장모님의 은혜에 깊이 감사드리며 항상 건강하시기를 바랍니다. 지하에 계신 부모님께도 이 기쁨을 안겨드리고 싶습니다. 어려운 여건 하에서도 내조와 사랑으로 묵묵히 가정을 이끌어 온 사랑하는 아내와 착하고 귀여운 아들 승환, 승용과 함께 오늘들의 조그마한 성취의 기쁨을 나누고자 합니다. 2004년 6월 홍 남 호