

碩士學位論文

이중확산대류계에서의
부력효과에 관한 실험적 연구

110.453



濟州大學校 大學院
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

機械工學科

金 良 勳

2000年 12月

이중확산대류계에서의 부력효과에 관한 실험적 연구

指導教授 玄明澤

金良勳

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



金良勳의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 鐘 哲 印

委 員 권 기 인 印

委 員 김은진 印

濟州大學校 大學院

2000年 12月

A Study on Buoyancy Effects in Double-Diffusive Convecting System

Yang-Hun Kim

(Supervised by Professor Myung-Taek Hyun)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

December 2000

목 차

SUMMARY	i
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	5
2.1 물질전달 구조	5
2.2 한계전류	10
III. 실험장치 및 실험방법	12
3.1 실험장치	12
3.2 실험방법	17
IV. 결과 및 고찰	19
4.1 한계전류의 측정과 물질전달	19
4.2 자연대류에 관한 연구	21
V. 결 론	31
VI. 참 고 문 헌	32

SUMMARY

Double-diffusive convection with vertical temperature and concentration gradients in thermally stratified fluids has been investigated experimentally using an electrochemical technique. Cupric sulfate-sulfuric acid solution confined between two horizontal copper electrodes was used.

From the results of this work, the following conclusions are obtained.

- 1) The change of thermal and solutal buoyance has no influence on the range of voltage for the limiting current. In the present experiments the limiting current appears at the range of 400~700mV.
- 2) Due to Soret effect, the onset time of natural convection is delayed as the stabilizing thermal buoyancy decreases.
- 3) The shrinkage of the unstabilizing solutal buoyancy makes the onset of natural convection retard.
- 4) Multi-layered convective phenomena do not appear because cupric sulfate-sulfuric acid solution is thermally stratified, and heat diffuses faster than cupric sulfate solution.

I. 서 론

수평면에 위치한 유체층의 밑면을 가열하거나 윗면을 냉각할 때 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 두가지 조건을 제시하였는데, 첫째는 밀도변화를 일으키기 위해서는 확산계수가 다른 두가지 이상의 성분이 있어야 한다는 것이고, 둘째는 그 성분들이 수직 밀도구배에 서로 반대되는 영향을 일으켜야 한다는 것이다. 이 때의 이중확산대류는 온도에 대한 Rayleigh 수, 농도에 대한 Rayleigh 수와 Lewis 수에 의존하게 되며, 이러한 무차원수들이 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, 순수화를 위해서 엄밀한 유동 환경의 제어가 필요한 결정 성장 및 화학증착 반응기 등의 전자소재 가공, 전산기 내부에서의 냉각, 핵 반응기의 안정성, 태양열 연못(solar pond), 정교한 열교환 장치의 설계 등 실용적인 면에서 그 중요성이 강조되고 있다. 이와 같은 배경에서 자연대류의 발생 요건 및 자연대류가 전달 현상에 미치는 영향에 대한 연구가 계속 진행되고 있다.

이중확산유동에 관한 연구를 살펴보면 성층화된 용액내의 수평방향 온도구배에 의한 유동현상에 대한 연구는 이중확산대류의 가장 큰 특성인 대류층의 생성과 소멸 현

상을 살필 수 있어서 많은 연구가 진행되어 왔다[3-7]. 특히 최근에는 실험방법의 발달로 수평방향 온도 및 농도구배에 의한 자연대류에 관한 연구가 활발하다[8-12].

이중확산대류의 또 다른 유형으로는 중력과 평행한 방향으로 밀도에 영향을 미치는 각 인자가 작용하는 경우이다. 일반적으로 농도가 성층화된 유체의 밑면을 가열하는 문제에 대해 많은 연구[13-16]가 진행되었는데 시간이 경과하여 가해진 열량이 많아질수록 연차적으로 새로운 층이 생성되는 반면 하부층에서부터 인접한 층들이 서서히 합쳐지는 현상이 관찰된다.

자연대류를 일으키기 위해서는 수평방향 온도 혹은 농도차를 가해주어야 한다. 그러나 자연대류 발생시점을 연구하는데 있어서 열전달계에서는 온도측정과 자연대류 발생시점의 측정에 필요한 장비의 설정이 어려운데 반하여 전기도금계에서는 이와같은 어려움을 쉽게 극복할 수 있다. 또한 전극 반응계에서는 Schmidt 수가 주로 2000이상의 값을 갖기 때문에 Rayleigh 수가 큰 경우에 대해서도 쉽게 실험을 할 수가 있다. 따라서 열전달 실험에서는 실험하기가 까다로운 영역에서의 실험을 전기도금 실험으로 대체하여 많은 실험들이 진행되고 있다. 또한 전기도금 실험에서는 열전달 실험에서의 부수적인 효과, 예를 들어 복사 옆면을 통한 전도 등의 영향을 제거할 수 있다는 장점도 있다.

Levich[17]는 한계전류기법을 도입하여 처음으로 전달현상을 수직전극에 대해 연구했으며, Agar[18]와 Ibl[19]은 물질전달 경계층이론을 도입하고 무차원군을 이용하여 이론적 관계식을 제시하였다. Wike, Eisenberg와 Tobias[19]는 고정전해액내에서 수직형태의 전극구조를 사용하여 구리이온의 한계 도금속도를 측정하였으며, 전기도금계의 물질전달 관계식을 체계적으로 확립하였다. 또한 Fenech와 Tobias[20]는 물질전달의 공업적 응용에 직면하여 수평 전극구조에서 실험을 하였으며, Wragg와 Nasiruddin[21]은 Fenech와 Tobias의 실험을 보충하였다. 그러나 그 당시 연구는 주

로 자연대류의 영향을 무시한 채 전극반응등에 대해서만 이루어져 왔다. 그 후 Patrick과 Wragg[22]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.

전극 반응계 물질전달 실험은 주로 구리 전극반응계를 많이 사용해 왔는데, 이전의 연구에서는 양극에서 발생하는 구리이온의 영향을 배제하기 위해 막을 설치하여 전해질 용액내의 구리 이온들만이 음극에 도금되게 하는 계를 기본계로 하였다. 그러나 이 도금계는 전해질 용액의 양이 적을 때 그리고 용액의 농도가 낮을 경우에는 실험이 제대로 이루어지지 않는 단점이 있다. 이는 용액내의 이온이 전극표면으로 계속 도금됨에 따라 제한된 용액내의 양이온의 농도가 시간이 경과함에 따라 일정한 값을 갖지 못하기 때문이다. 따라서 용액내의 이온 농도를 일정하게 유지하기 위해 과량의 전해용액을 사용해야 하기 때문에 용액 깊이, 즉 전극간의 거리에 따른 전달량의 정확한 예측이 불가능했다.

일반적으로 전해액 전극반응계에서의 물질전달은 대류, 확산 그리고 전기영동에 의해서 이루어지는데 전기영동의 영향을 효과적으로 제어한다면 물질전달은 대류와 확산에 의해서만 이루어지게 된다. 또한 양극에서 생성된 구리이온을 전극반응에 포함시킴으로써 용액내의 구리이온 농도는 거의 일정하다고 가정하면 물질전달량과 자연대류의 발생시점에 대한 전극간 거리의 영향에 대한 엄밀한 검토가 가능하게 될 것이다.

본 연구에서는 기존의 연구에는 없었던 반응계의 상부를 고온, 하부를 저온으로 유지시켜 자연대류의 발생시점이 온도차와 농도차에 의해서 어떻게 발생되는지에 관하여 실험을 수행하였다. 기존의 이중확산대류에 관한 연구는 농도가 성층화된 유체에 수직방향으로 온도구배에 가해지는 경우이고, 온도가 안정되게 성층화하고 농도가 불안정하게 작용하는 경우에 대한 연구결과는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 열적으

로 안정되게 성층화되어 있는 수평유체층에서 급격한 농도 경계조건의 변화로 발생되는 이중확산대류의 발생조건 및 특성들을 실험적으로 구명하고자 한다. 본 실험의 기본계는 양극에서 구리온이 생성되어 음극에서 도금이 되는 구리-구리 전극반응계를 기본계로 하여 반응이온의 물질이동속도가 도금의 속도를 결정하는 한계전류기법을 이용하여 비선형 농도 분포일 때 이중확산대류의 발생조건 및 특성들을 실험적으로 구명하고자 한다. 이러한 연구는 해양, 기상, 지각내의 맨틀 등에서 관찰되는 특이한 자연현상을 이해하고, 열 및 물질전달이 수반된 각종 공정과 기술에 있어서 전달량을 예측하는 등 널리 활용될 수 있을 것으로 본다.



II. 이론적 배경

1. 물질전달 구조

본 연구에서는 Fig. 1에서 보듯이 모든 면이 고정경계면으로 둘러싸인 정지된 수평 유체층 그리고 전해질 용액으로 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 용액을 사용하였고 전기장 내에서 전극반응에 의해 양극에서 생성된 Cu^{2+} 이온이 음극으로 이동하여 음극표면에 도금이 되는 구리 전극반응 물질전달계를 기본계로 설정하였다. 또한 항온조(constant temperature bath, CTB)를 이용하여 반응계의 상부는 고온, 하부는 저온으로 유지시켰다. 구리 도금 반응계는 도금이 진행됨에 따라 표면 거침효과로 전극면적을 정확히 결정할 수 없다는 단점은 있지만 구리이온이 전극표면에 도금되므로 인하여 가용성 산물을 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 구리이온의 산화·환원 반응계를 기본계로 채택하고 있다.

본 실험에서는 Fig. 1과 같이 양극에서는 다음과 같은 산화반응을 거쳐 구리이온이 용액중으로 녹아 나온다.



한편, 음극에서는 양극의 역반응인 다음과 같은 환원반응이 일어나 구리 이온이 음극 표면에 도금된다.



이때 유체층 상부의 전극이 양극으로 설정되면 녹아나온 무거운 구리이온이 위치하게 된다. 초기의 전극반응에서는 확산에 의하여 도금이 되지만 구리이온들은 하부의 음극으로 도금되기 때문에 점차 농도차가 생기고, 역밀도 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 전체물질전달량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_t = N_m + N_d + N_c = \frac{I}{nF} \quad (1)$$

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 조성등에 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 요인중의 하나는 전위차에 의한 전기영동의 발생이다. 정상상태에서 전기

영동에 의한 플럭스 N_m 은 Faraday 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_m = \frac{t_n I}{nF} \quad (2)$$

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 분율으로써 보통 모액의 이온농도 분율에 비례한다고 알려져 있다. 전기영동의 물질전달에 대한 영향은 Selman과 Newman의 연구에 의하면 전극반응에서 전체 구리이온 이동수를 10이라 보았을 때, 전기영동에 의해 이동되는 구리 이온수는 2 정도이다.

따라서 확산과 대류만의 영향을 주로 고려하기 위해서는 전기영동에 의한 물질전달 효과를 최소화 시켜야만 된다. 전기영동에 의한 물질전달 효과를 최소화 하는 방법으로는 황산, 염산 또는 수산화나트륨과 같은 고정전해액을 과량 첨가함으로써 전극반응에 참여하는 이온의 농도분율(t_n)을 줄이면 된다.

본 실험에서는 황산구리 전해용액에서 사용되어온 H_2SO_4 1.5mol을 고정 전해액으로 사용하였다. 따라서 전기영동에 의한 물질전달 효과를 이 고정전해액을 사용함으로써 무시할 수 있고 열전달에서와 같이 확산과 대류만으로 전체 물질전달을 나타낼 수 있다.

즉,

$$N_t - N_m = \frac{(1 - t_n)I}{nF} \quad (3)$$

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

평형 전위차 이상으로 전위차를 높여줌에 따라 구리이온의 환원속도는 증가하여 전극표면에서의 구리이온 농도가 감소하게 되며 모액과의 농도차가 생겨난다. 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 다음식과 같이 자연대류 물질 전달계수에 관해 나타낼 수 있다.

$$N_t - N_m = k(C_b - C_s) \quad (4)$$

여기서 C_b 는 이온의 모액농도, C_s 는 전극표면에서의 이온농도를 각각 나타낸다.

위의 두 식으로부터 물질전달계수 k 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = \frac{(1 - t_n)I}{nF(C_b - C_s)} \quad (5)$$

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

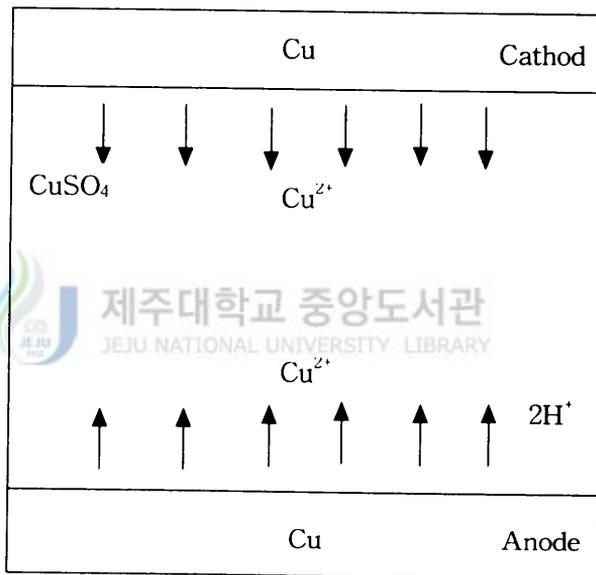
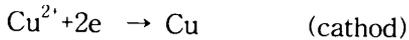
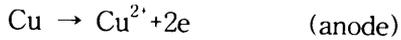


Fig. 1 Schematics of electrical reaction

2. 한계전류

전해용액으로 황산구리 용액을 이용한 본 실험에서 두 전극사이에 전위차를 걸어주면 양극에서는 구리이온이 생성되는 산화반응, 음극에서는 구리로 석출되는 환원반응이 일어난다. 이 전극반응은 아래와 같이 요약할 수 있다.



이와 같은 반응의 경로를 간략하게 표현하면 다음과 같다.

- 
- (1) 모액에서 전극표면으로의 Cu^{2+} 이온의 물질전달
 - (2) Cu^{2+} 이온의 전극표면 도금반응

(1)단계에서의 물질전달속도는 다음과 같다.

$$N_1 = k(C_b - C_s) \quad (6)$$

한편 (2)단계의 표면반응을 1차반응이라 가정하면 이때의 물질전달 속도는 다음과 같다.

$$N_2 = k_r C_s N_s = k_r C_s \quad (7)$$

정상상태 전극반응에서 $N_1=N_2$ 이므로, 표면농도 C_s 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_s = \frac{kC_b}{k+k_r} \quad (8)$$

여기서 물질전달계수 k 는 전위차에 무관하다고 가정할 수 있다. 그러므로 전위차를 증가시키면 따라 k 의 값은 변화가 없지만 반응속도 상수 k_r 은 현저히 증가한다. 따라서 $k_r \gg k$ 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(5)는 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$k = \frac{(1-t_n)I_{lim}}{nFC_b} \quad (9)$$

이 한계전류 이론의 도입으로 이전까지 명확히 표현할 수 없었던 표면농도값을 해결할 수 있고 수식 또한 간단하게 할 수 있다는 장점 때문에 Levich[17]의 연구 이래 물질전달 연구에 많이 이용되어 왔다.

Ⅲ. 실험장치 및 실험방법

본 전기도금계 물질전달 실험에서는 화학적 안정성이 높고 물성치가 잘 알려져 있으며 높은 용해도를 갖는 구리도금계를 채택하였다.

1. 실험장치

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 실험장치 중 측정부위를 나타낸 것이다. 먼저 실험부위(test section)를 살펴보면 수직방향으로 온도 및 농도구배를 가해주기 위해서 상·하 경계면을 두께 10mm(가로 7cm × 세로 7cm)인 구리판을 사용하였다. 온도구배를 일정하게 유지시켜 주기 위해 구리판에 깊이 8mm, 폭 10mm의 홈을 'ㄷ'자 형태로 가공하여 베이클라이트판에 부착시켜 상하 수평면을 제작하였다.

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, 0.10mol) 전기영동에 의한 효과를 제거하기 위해 다량의 황산(1.5mol H_2SO_4)을 섞어 사용하였다.(Fig. 2) 이를 통해 전기장 내에서 전극반응에 의해 양극에서 생성된 Cu^{2+} 이온이 음극으로 이동하여 음극표면에 도금이 되는 구리 전극 반응 물질전달계를 설정할 수 있었다.

Fig. 3은 실험장치를 나타낸다. 상·하 벽면을 제외한 실험부위의 다른 부분은 두께 1cm의 투명한 아크릴판을 사용하여 제작하였는데 상·하부 구리판과 접촉시켜 밀폐 용기를 만들기 때문에 실제로 전기분해가 일어나는 구리판의 전극면은 5cm × 5cm

이다. 아크릴로 제작된 밀폐용기와 구리판 사이에서 전해질이 새는 것을 방지하기 위해 가스킷(두께 0.3mm)을 그 사이에 집어넣었고 그림 2(b)에서와 같이 베이클라이트 판과 판 사이에 긴 볼트를 끼울 수 있도록 하여 단단히 체결하여 누수를 방지하였다. 이때 전극간 거리는 5cm로 하였다.

Fig. 4는 본 실험장치의 전체적인 구성도이다. 수직방향 온도구배를 가해주기 위해 상·하 수평면에 다른 온도의 물을 공급하기 위한 2개의 항온조와 농도차를 유발시킬 전위차를 걸어주기 위한 potentiostat(VersaStat사 제품) 그리고 실험조건 설정 및 측정 데이터의 저장을 위한 컴퓨터로 이루어져 있다.

열적으로 성층화시키기 위해서는 항온조로부터 상부 챔버에는 일정한 고온의 물을 순환 공급시켜 줘야 하고 하부 챔버에는 일정한 저온의 물을 순환 공급시켜 줘야 한다.



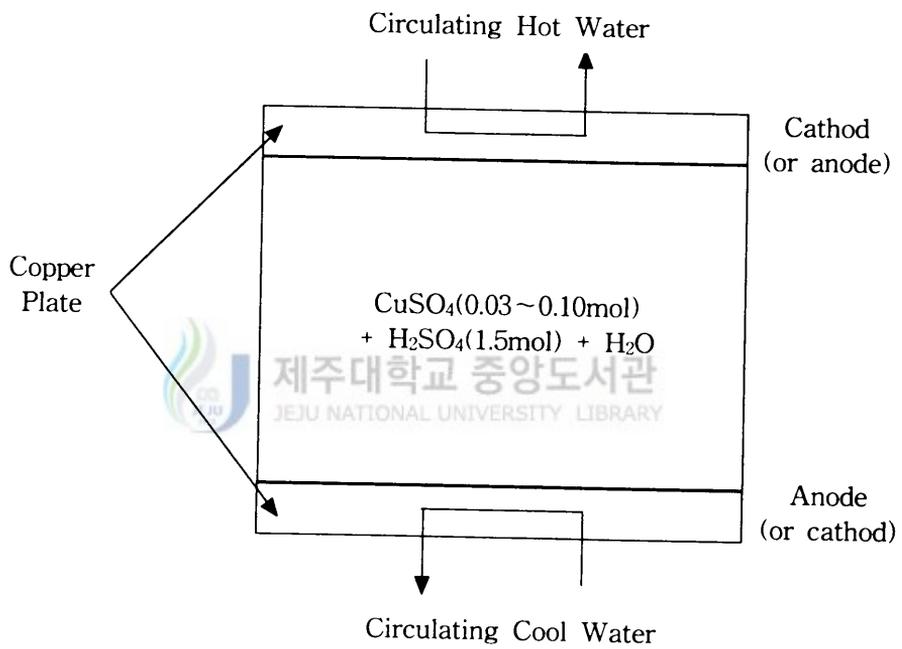


Fig. 2 Test section

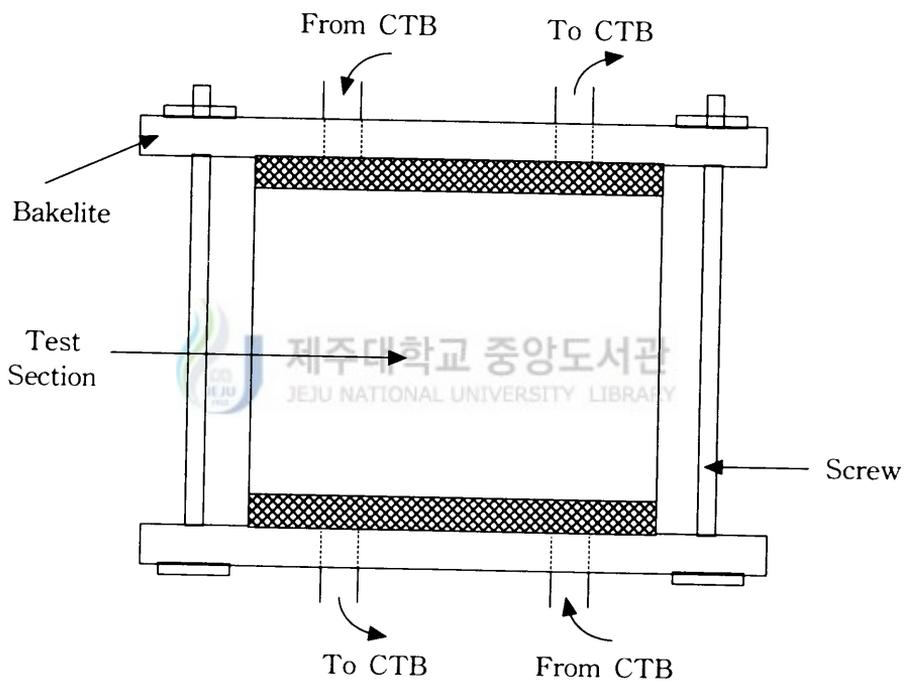
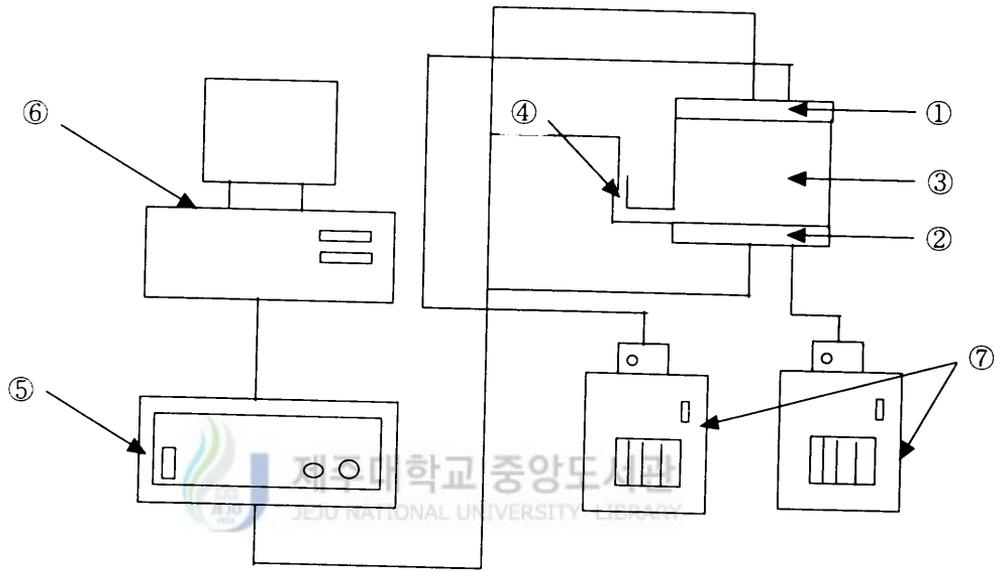


Fig. 3 Experimental equipment of test section



- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1. Anode(or cathod) | 2. Cathod(or anode) |
| 3. Electrolyte Solution | 4. Reference Electrode(AgCl-Ag) |
| 5. Potentiostat(EG&G, VersaStat사) | 6. Computer |
| 7. Constant Temperature Bath(CTB) | |

Fig. 4 Experimental set-up

2. 실험방법

실험은 우선 한계전류(limiting current)를 측정 한 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 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 컴퓨터 상에서 potentiostat을 조작하여 전위차를 계속 증가시켜 음극 표면에서 수소기체가 발생할 때까지 측정하였다.

임의의 농도하에서의 한계전류가 측정되면 한계전류에 해당되는 전위차 하에서의 물질전달 실험을 수행할 수가 있다. 확산 및 자연대류에 의해서 이루어지는 물질전달 실험은 한계전류 측정에 의해 얻어진 한계전류를 전위차로 채택하여, 컴퓨터 상에서 일정 전위차(한계전류)를 부여한 후 전류를 측정하면 되는데 확산실험을 위해서는 상부면을 음극으로 하부면을 양극으로 설정해 주고, 자연대류 실험을 위해서는 상부면을 양극으로 하부면을 음극이 되도록 전극을 형성해 주어야 한다.(Fig. 2)

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 5cm이며 전극면은 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 로 하였다. 셀의 내부에 채워질 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 용액은 H_2SO_4 의 농도를 1.5mol로 고정시켜 전기영동에 의한 영향을 없애주었다. 농도변화에 따른 특성을 조사하기 위해서 CuSO_4

의 농도를 농도별(0.03, 0.05, 0.07, 0.10mol)로 제조하여 사용하였다. 또한 온도의 경우 저온벽면(하부면)의 온도를 15℃로 일정하게 유지시키고 고온벽면의 온도를 상승시켜 온도차(ΔT)가 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.



IV. 결과 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 1.5mol, 상·하부의 온도차가 $0\sim 30^\circ\text{C}$ (상부가 고온, 하부가 저온) 그리고 CuSO_4 의 농도가 0.03 ~ 0.10mol일 때의 구리 전극 도금계에서의 전위차와 전류와의 관계를 0.1초 간격으로 측정하였다. 그 중 대표적으로 H_2SO_4 의 농도가 1.5mol, CuSO_4 의 농도가 0.05mol인 경우에 있어서 상하 수평면의 온도차에 따른 전류밀도와 전위차를 조사하여 Fig. 5에 제시하였다. 이 그림에서 살펴보면 전위차가 증가할수록 두 전극간에 흐르는 전류는 초기에 빠르게 증가하다가 전위차가 어느 한도를 넘게되면 전류의 변화가 거의 없는 영역이 생겨난다. 이러한 영역을 한계전류영역이라 하며 이 이후 한계전류밀도는 급격히 상승하게 된다. 이 영역에서는 그동안 불활성물질로 고려되어 왔던 수소이온이 충분한 활성화에너지를 얻어 반응에 참가하여 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ 수용액에서 전극표면 근처에 있는 물이 전기분해되면서 수소와 산소가 발생되기 때문이다. Fig. 5에서 살펴보면 본 실험 영역에서의 한계전류는 온도차에 관계없이 전위차가 400~700mV임을 알 수 있다. 또한 이 영역은 CuSO_4 의 농도가 0.03, 0.07, 0.10mol일 때 농도가 높을수록 전류량이 증가할 뿐 거의 유사하게 나타났다.

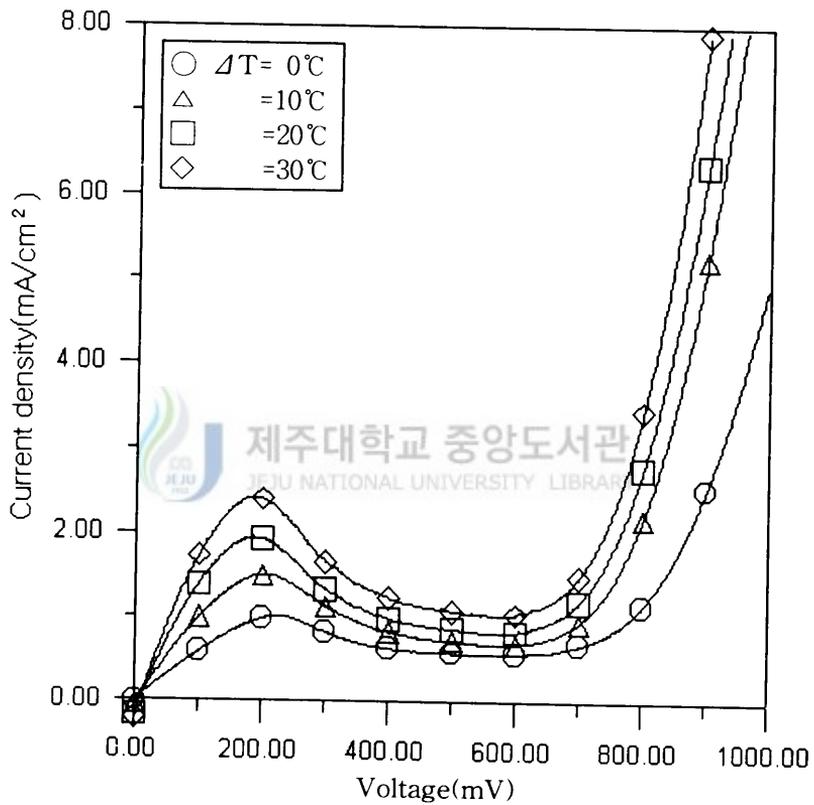


Fig. 5 Limiting current curve with temperature difference

(H₂SO₄ : 1.5mol, CuSO₄ : 0.05mol)

2. 자연대류에 관한 연구

본 실험에서는 열적으로 안정된 유체층에 농도구배가 가해지는 경우 이중확산대류의 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°C, 20°C, 30°C로 변화시켜 실험하는 한편 황산구리 용액의 농도도 0.03mol, 0.05mol, 0.07mol, 0.10mol로 다양화시켰다. 이 때 전기영동효과를 무시하기 위해 H₂SO₄의 농도를 1.5mol로 하였다.

Fig. 6은 전기분해기법을 이용한 전형적인 확산과 자연대류현상을 조사하여 제시한 것으로서 CuSO₄의 농도 0.03mol이고 상·하 수평면간의 온도차는 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 CuSO₄ 용액의 농도가 높을수록 전류량도 크게 증가함을 알 수 있었다.

자연대류의 발생시점은 두 가지 관점에서 고려되는데 Fig. 6에서 보듯이 확산특성

곡선과 대류특성곡선이 분리되는 시점으로 고려하는 방법과 분리 후 전류밀도값이 최저값을 나타내는 시점으로 해석하는 방법이다. 이에 대해 Patrick과 Wragg[22]는 분리점보다는 최저값을 나타내는 시점이 유동에 필요한 추진력을 고려할 때 더 물리적으로 의미가 있다고 설명하고 있다.

Figs. 7-9는 H_2SO_4 의 농도 1.5mol, $CuSO_4$ 의 농도가 각각 0.03mol, 0.05mol, 0.07mol 일 때 온도차에 따른 전류량-시간 관계를 도시한 것이다. 온도차에 관계없이 Fig. 6의 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. 8과 9에서 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 1.5mol, 온도차가 $10^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$ 일 때 $CuSO_4$ 의 농도변화에 따른 전류량-시간 관계의 결과를 Figs. 10-12에 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 여러개의 층을 이룬 유동의 생성과 소멸과정으로 특징지어진다. 특히 본 실험에서와 유사한 형태인 농도가 안정되게 성층화된 유체내의 하부가열로 인한 유동 특성에서는 밀폐용기 하부에서 유동층이 생성되고 인접면에서 연속적으로 새로운 층이 형성되는 한편 하부경계면에서부터 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) 확산률이 큰 온도에 의해 열적으로 성층화되어 있기 때문에 유체층 사이에서의 밀도차가 형성되기 어렵기 때문으로 사료된다.



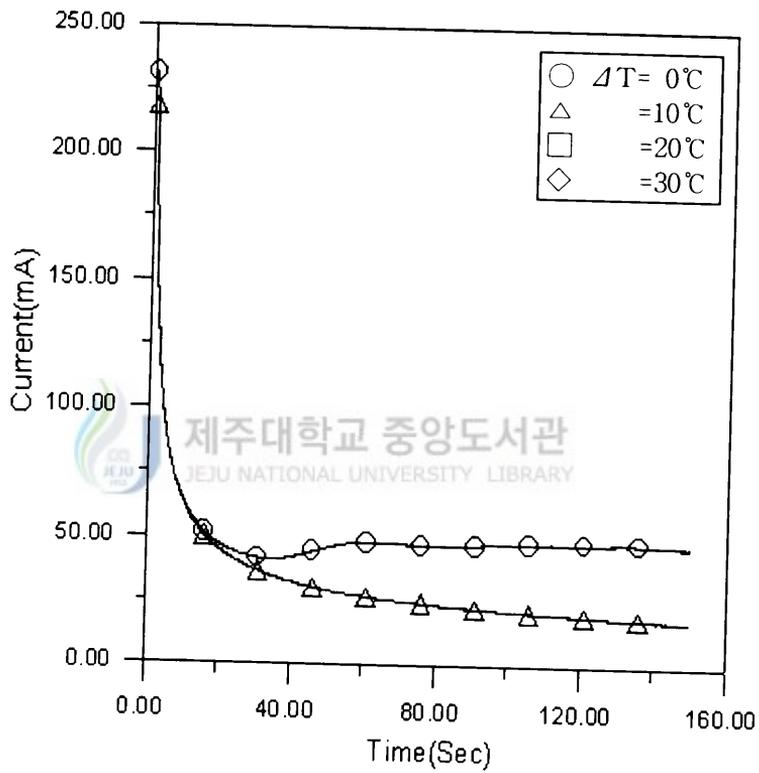


Fig. 6 Current-time behavior under condition of both convection and diffusion
 (H_2SO_4 : 1.5mol, CuSO_4 : 0.03mol)

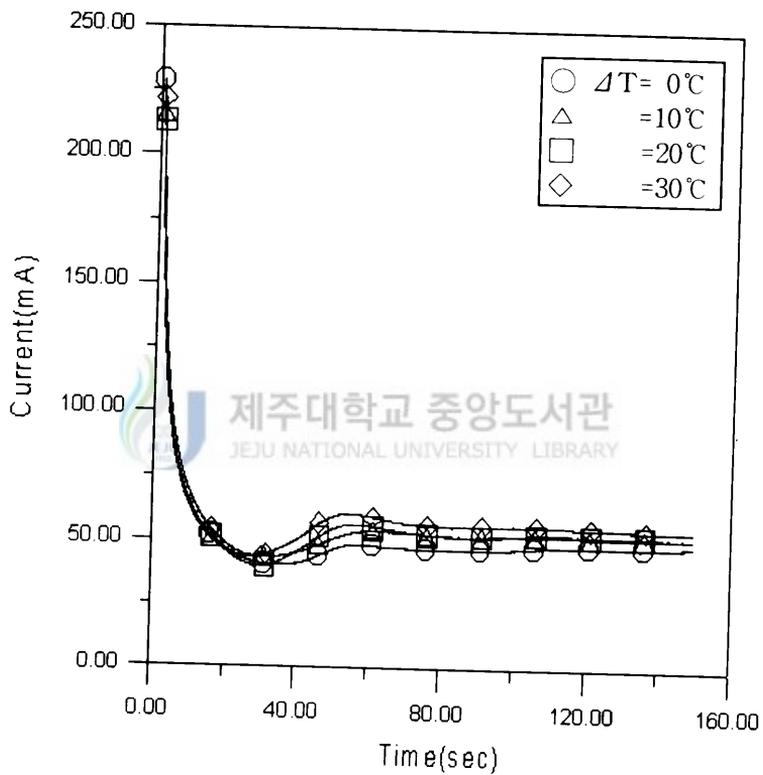


Fig. 7 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5mol, CuSO_4 : 0.03mol)

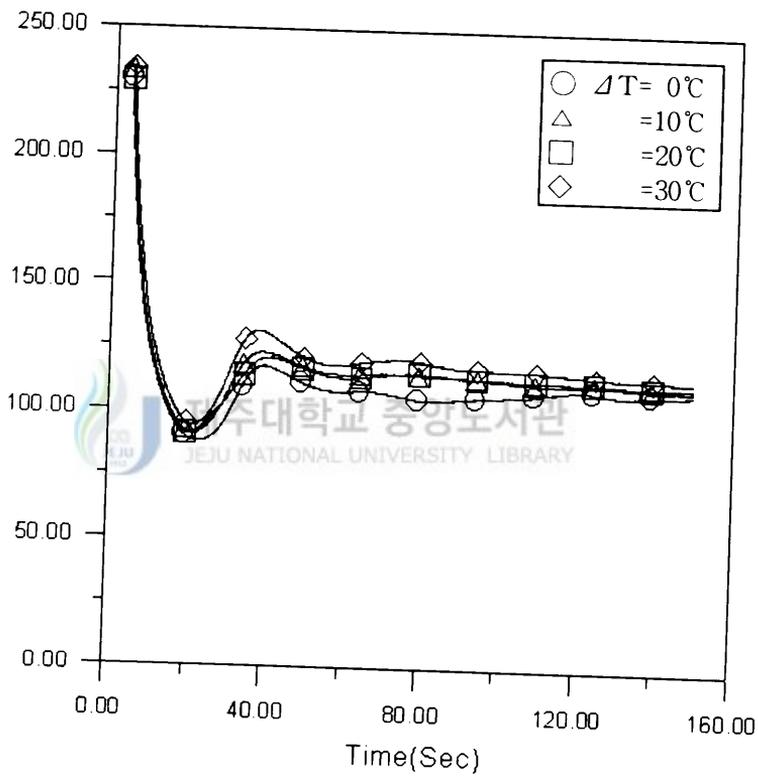


Fig. 8 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5mol, CuSO_4 : 0.05mol)

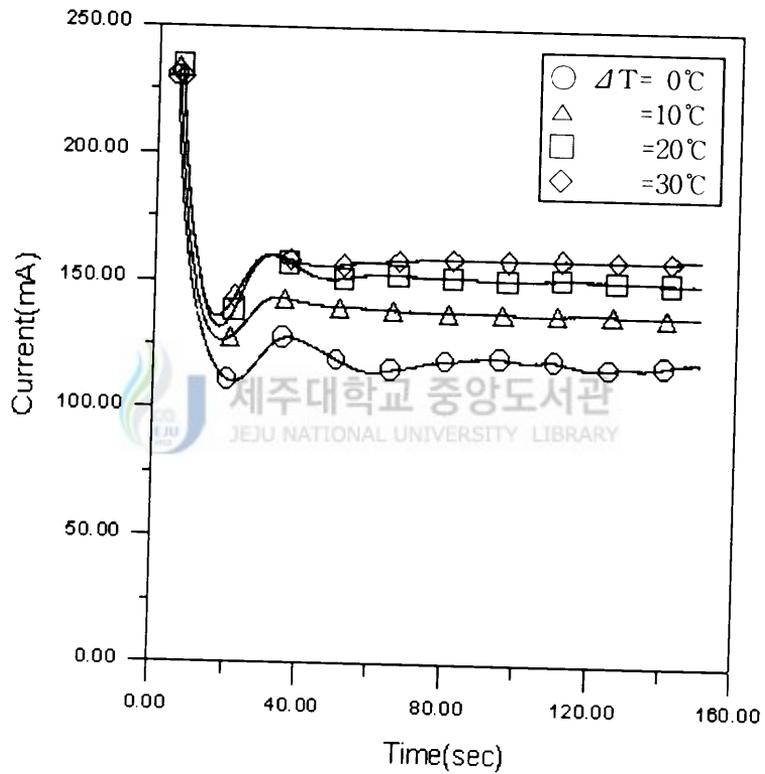


Fig. 9 Current-time behavior depending on temperature difference for concentration of CuSO_4 (H_2SO_4 : 1.5mol, CuSO_4 : 0.07mol)

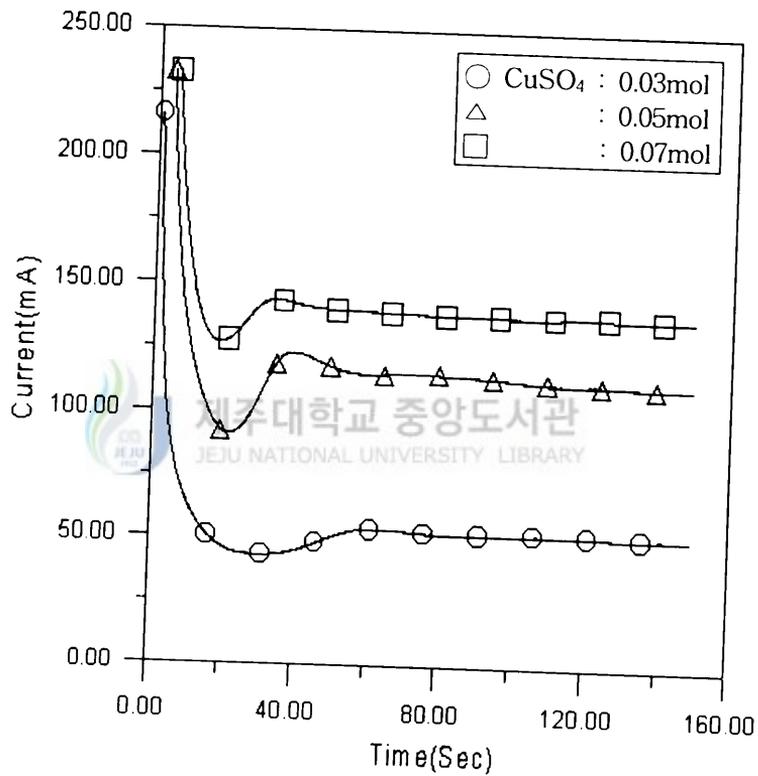


Fig. 10 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference (H_2SO_4 : 1.5mol, $\Delta T=10^\circ\text{C}$)

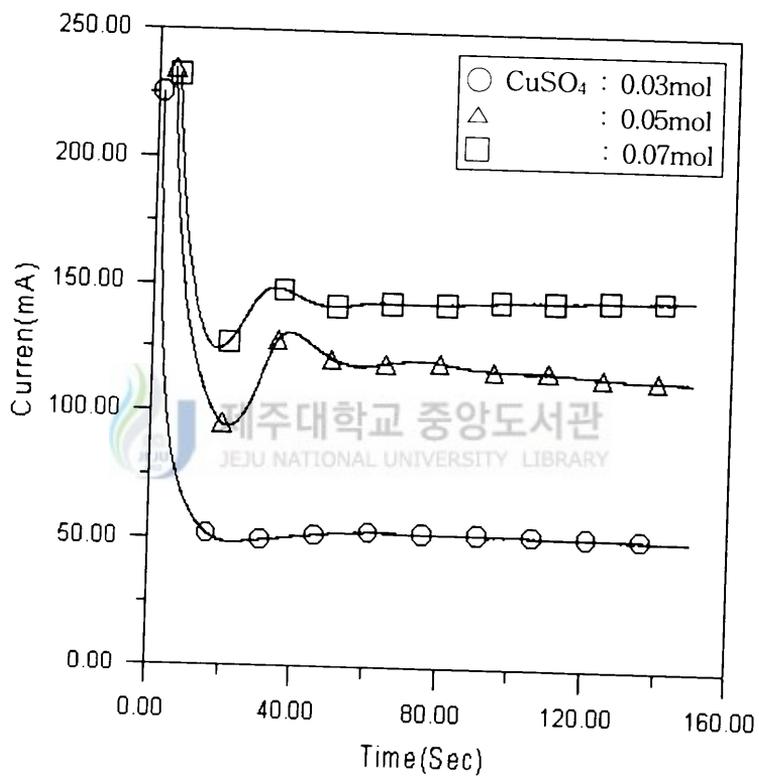


Fig. 11 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference (H_2SO_4 : 1.5mol, $\Delta T=20^\circ\text{C}$)

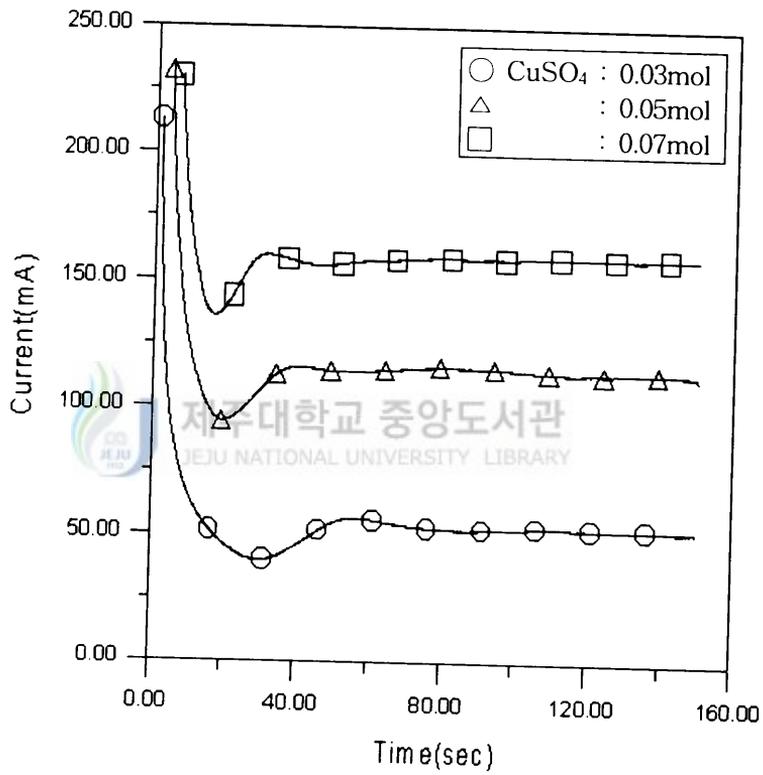


Fig. 12 Current-time behavior depending on concentration difference for temperature difference ($\text{H}_2\text{SO}_4 : 1.5\text{mol}$, $\Delta T=30^\circ\text{C}$)

V. 결 론

본 논문에서는 열적으로 안정된 유체내에서 수직방향 농도가 불안정하게 작용할 때 발생하는 이중확산대류에 대한 연구로 $H_2SO_4 + CuSO_4$ 용액을 사용한 전기분해법을 이용하였다. 본 연구의 실험범위는 전극면의 크기가 $5cm \times 5cm$, 전극간 거리는 $5cm$ 이며 상·하 수평면의 온도차는 $0^\circ C \sim 30^\circ C$ 이고, $CuSO_4$ 용액의 농도차는 $0.03mol \sim 0.10mol$ 이다. 또한 전기영동에 의한 효과를 무시할 수 있게 하기 위해 H_2SO_4 의 농도는 $1.5mol$ 로 하였다.

본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 온도차나 농도차가 증가할수록 전류밀도는 증가하지만 한계전류를 얻을 수 있는 전압의 범위는 거의 일정하였으며 본 실험범위에서는 $400 \sim 700mV$ 로 나타났다.
- 2) 열적으로 성층화된 정도가 증가할수록 Soret 효과의 발생으로 대류발생시점이 빨라지고 정상상태의 전류량은 증가하였다.
- 3) 불안정한 밀도분포를 위해 $CuSO_4$ 의 농도차를 증가시킬수록 대류가 빨리 발생하고 정상상태의 전류량은 크게 증가하였다.
- 4) $CuSO_4$ 용액-열 이중확산계에서 확산율이 큰 온도에 의해 열적으로 성층화되어 있고 확산율이 작은 $CuSO_4$ 에 의해 밀도분포가 불안정하게 분포되기 때문에 층을 이룬 유동형태는 형성되지 않는다.

VI. 참고 문헌

1. Ostrach, S., "Natural Convection with combined Driving Forces", PhysicoChemical Hydrodynamics, Vol. 1, p. 233, 1980
2. Turner, J. S., "Buoyancy Effects in Fluids", Cambridge University Press, Cambridge, 1973
3. Thorpe, S. A., Hutt, P. L. and Soulsby, R., "The Effect of Horizontal Gradients on Thermohaline Convection", Journal of Fluid Mechanics, Vol. 38, p. 375, 1960
4. Bergman, T. L. and Ungan, A., "A Note on Lateral Heating in a Double-Diffusive System", Journal of Fluid Mechanics, Vol. 194, p. 343, 1988
5. Lee, J., Hyun, M. T. and Moh, J. H., "Numerical Experiments on Natural Convection in a Stably Stratified Fluid Due to Side-Wall Heating", Numerical Heat Transfer, Vol. 18, p. 343, 1990
6. Kamakura, K. and Ozoe, H., "Numerical Analysis of Transient Formation and Degradation Process of Multilayered Roll Cells with Double-Diffusive Natural Convection in an Enclose", Numerical Heat Transfer, Vol. 23, p. 61, 1993
7. Hyun, M. T. and Bergman, T. L., "Direct Simulation of Double-Diffusive Layered Convection", Journal of Heat Transfer, Vol. 117, p. 334, 1995
8. Lee, J. and Hyun, M. T., "Experiments on Thermosolutal Convection in a Shallow Rectangular Enclosure", Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 1, p. 259, 1988
9. Hyun, J. M. and Lee, J. W., "Double-Diffusive Convection in a Rectangle with

- Cooperating Gradients of Temperature and Concentration", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 33, p. 449, 1990
10. Han, H. and Kuehn, T. H., "Double-Diffusive Natural Convection in a Vertical Rectangular Enclosure- I. Experimental Study", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 34, p. 449, 1991
 11. Jiang, H. D., Ostrach, S. and Kamotani, Y., "Unsteady Thermosolutal Transport Phenomena Due to Opposed Buoyancy Forces in Shallow Enclosures", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 113, p. 135, 1991
 12. Hyun, M. T., Kuo, D. C., Bergman, T. L. and Ball, K. S., "Direct Simulation of Double Diffusion in Low Prandtl Number Liquids", *Numerical Heat Transfer*, Vol. 27, p. 639, 1995
 13. Shirtcliffe, T. G. L., "Transport of the Diffusive Interface in Double-Diffusive Convection with Similar Diffusivity", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 57, p. 27, 1973
 14. Huppert, H. E. and Linden, P. F., "On Heating a Salinity Gradient from Below", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 95, p. 431, 1979
 15. Lewis, W. T., Incropera, F. P. and Viskanta, R., "Interferometric Study of Mixing Layer Development in a Laboratory Simulation of Solar Pond Conditions", *Solar Energy*, Vol. 28, p. 389, 1982
 16. Bergman, T. L., Incropera, F. P. and Viskanta, R., "Interaction of External and Double-Diffusive Convection in a Linearly Salt-Stratified System", *Experimental Fluids*, Vol. 5, p. 49, 1987
 17. Levich, V. G., "Acta Physicochim", URSS, Vol. 17, p. 252, 1942

18. Agar, J. N., "Disc. Faraday Soc", Vol. 95, p. 161, 1949
19. Eisenberg, M., Tobias, C. W. and Wilke, C. R., "Correlation of Limiting Currents under Free Convection Condition", Journal of Electrochem, Vol. 100, p.513, 1953
20. Fenech, E. J. and Tobias, C. W., "Mass Transfer by Free Convection at Horizontal Electrodes", Electrochemica Acta, Vol. 2, p. 311, 1960
21. Wragg, A. A. and Nasiruddin, A. K., "Ionic Mass Transfer by Free Convection with Simultaneous Heat Transfer", Electrochim. Acta, Vol. 18, p. 6199, 1973
22. Patric, M. A., and Wragg, A. A., "Optical and Electrochemical Studies of Transient Free Convection Mass Transfer at Horizontal Surface", International Journal of Mass Transfer, Vol. 18, p. 1397, 1975



감 사 의 글

먼저 이 논문이 나오기까지 부족함이 많은 저를 정겨운 격려와 날카로운 지적으로 좌절감을 극복하게 하여주신 현명택 교수님, 논문심사를 통하여 좀 더 나은 논문이 되도록 세심한 검토와 많은 조언을 주신 권기린 교수님, 허종철 교수님, 화학공학과 김민찬 교수님께 감사드립니다. 또한 대학 4년과 대학원 과정에 있어서 전문지식과 많은 삶의 지혜를 가르쳐 주신 김귀식 교수님, 조경호 교수님, 임중환 교수님, 정동원 교수님, 최경현 교수님께 진심으로 감사드립니다.

대학원 생활동안 열전달 및 열시스템 설계 실험실에서 고락을 같이한 김성만 선생님, 이동원 선생님, 조혁진, 강동연, 김석우, 강은철, 강창모, 허성력, 이승철 님께도 감사드립니다. 실험실 생활동안 쌓은 끈끈한 정은 평생 잊지 못할 것입니다. 그리고 삶의 방황속에 고민하고 있을 때 저에게 항상 힘이 되어준 홍상필, 오명범, 양경부, 이창수, 홍용의, 양형일, 홍훈기, 강병수, 양윤석, 최민호, 김상철, 정승현, 강남훈 대학원 선배, 동료 및 후배님께도 진심으로 감사드립니다. 또한 이분들께 앞날에 항상 좋은 일만 함께하기를 바랍니다.

끝으로 그동안 사랑으로 보살펴 주신 부모님과 누님, 형님께도 감사드리며 그동안의 작은 결실인 이 논문을 바칩니다.